

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Dimensionamento e Análise Termoeconômica de um Gaseificador
de Leito Fixo para Produção de *Syngas* de Pneus Usados**

Autora: **Rebecca Pinto da Silva Godoy**

Orientador: **Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

Co-Orientadora: **Profa. Dra. Ivonete Ávila**

Itajubá, Outubro de 2018

MG – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Dimensionamento e Análise Termoeconômica de um Gaseificador
de Leito Fixo para Produção de *Syngas* de Pneus Usados**

Autora: **Rebecca Pinto da Silva Godoy**

Orientador: **Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

Co-Orientadora: **Profa. Dra. Ivonete Ávila**

Curso: Mestrado em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: **Térmica, fluidos e máquinas de fluxo**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Itajubá, Outubro de 2018

MG – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Dimensionamento e Análise Termoeconômica de um Gaseificador
de Leito Fixo para Produção de *Syngas* de Pneus Usados**

Autora: **Rebecca Pinto da Silva Godoy**

Orientador: **Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez**

Co-Orientadora: **Profa. Dra. Ivonete Ávila**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez – IEM/UNIFEI

Profa. Dra. Ivonete Ávila – FEG/UNESP

Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna – FEG/UNIFEI

Prof. Dr. Fagner Luis Goulart Dias – IEM/UNIFEI

Dedicatória

Aos meus pais, por toda educação, incentivo e apoio em todos os momentos, e por acreditarem tanto em mim e na minha jornada. Aos meus amigos, por sempre estarem presente mesmo com toda a distância e às pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e durante essa longa caminhada.

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo amor, dedicação, incentivo, suporte e ensinamentos quanto a tolerância, caridade, respeito, humildade e caráter.

À toda minha família, pela torcida e confiança.

Aos colegas e amigos por todo apoio nesta caminhada.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Christian Jeremi Coronado Rodriguez e Profa. Dra. Ivonete Ávila, pela orientação, dedicação, ajuda e compreensão.

Aos professores e funcionários do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá, pela assistência, ensinamentos.

À CAPES e FAPEMIG pelo apoio e suporte financeiro que permitiram a realização deste trabalho.

“Agir, eis a inteligência verdadeira. Serei o que quiser. Mas tenho que querer o que for. O êxito está em ter êxito, e não em ter condições de êxito. Condições de palácio tem qualquer terra larga, mas onde estará o palácio se não o fizerem ali?”

Fernando Pessoa

Resumo

Godoy, R.P.S. (2018). *Dimensionamento e Análise Termoeconômica de um Gaseificador de Leito Fixo para Produção de Syngas de Pneus Usados*. Itajubá, 152p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica, Área Térmica – Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá

O descarte de pneus usados de forma incorreta tem sido uma problemática no cenário ambiental e energético atual. Classificado como resíduo perigoso e de difícil eliminação devido a sua resistência biológica e química, os pneus usados tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para os principais processos termoquímicos de conversão de energia como a pirólise e a gaseificação, a fim de reduzir o impacto causado e desenvolver produtos de relevante valor energético agregado. Esta dissertação de mestrado visa o estudo da gaseificação de pneus usados, por meio da aplicação de modelos de equilíbrio químico para predição da composição do *syngas* produzido e da temperatura ótima de reação para diferentes razões de equivalência. Com tais dados, é feito o dimensionamento do sistema de gaseificação que envolve o gaseificador de leito fixo, do tipo *downdraft* com garganta e um sistema de limpeza e condicionamento do *syngas*, com equipamentos como ciclone, trocadores de calor, filtro de mangas, lavador de gás e um condensador. Por fim, é realizada uma análise exérgica do processo com todos seus fluxos, além de uma análise termoeconômica a partir das frações de incremento exérgico visando a determinação do custo de produção do *syngas* de pneus usados e o custo de manufatura exérgico. Uma análise de sensibilidade também é desenvolvida, variando alguns parâmetros como as horas de operação de uma planta por ano, custo do pneu e investimento nos equipamentos, para determinar como estes parâmetros interferem no custo de produção do *syngas* e no custo de manufatura exérgico. A eficiência a frio do gaseificador é dada por 35,6% e a eficiência a quente é dada por 62,22%, um pouco abaixo do esperado. Contudo essa queda na eficiência pode ser devido ao fato de o PCI do pneu usado ser mais elevado que o PCI de biomassas lenhosas, com as quais elevadas eficiências podem ser obtidas. Por fim, foi calculado um custo de produção médio do *syngas* entre 0,05 e 0,06 US\$/kWh, e entre 32 e 42 US\$/h para o custo de manufatura exérgico, a depender da taxa de juros e do período de amortização, para a taxa de alimentação de 200 kg/h. A variação no custo de aquisição do pneu foi o parâmetro que mais interferiu no custo de produção do *syngas*.

Abstract

Godoy, R.P.S. (2018). *Design and Thermoeconomic Analysis of a Fixed Bed Gasifier for the Production of Syngas of Waste Tires.* Itajubá, 152p. MSc. Dissertation – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The disposal of used tires incorrectly has been a problem in the current international environmental and energy scene. Classified as hazardous waste and difficult to discard due to its biological and chemical resistance, used tires have been the object of study by researchers for the main thermo-chemical processes of energy conversion such as pyrolysis and gasification in order to reduce the impact caused and development of products with relevant energy value products. This dissertation aims the study of waste tires gasification, through the application of chemical equilibrium models to predict the composition of the syngas produced and the optimum reaction temperature for different ratios of equivalence. With such data it is developed the design of the gasification system involving the downdraft fixed bed gasifier with throat and a cleaning and conditioning system of the syngas with equipment such as cyclone, heat exchangers, bag filter, gas scrubber and a condenser. Finally, an exergetic analysis of the process with all its flows is performed, as well as a thermoeconomic analysis from exergetic increment fractions to determine the cost of production of the waste tire syngas and the exergy cost of manufacture. A sensitivity analysis is also developed, varying parameters such as plant operating hours per year, tire cost and investment in equipment, to determine how these parameters interfere in syngas production cost and exergy manufacturing cost. Cold efficiency of the gasifier is given by 35,6% and the hot efficiency is given by 62,22%, slightly below expected. However, this drop in efficiency may be due to the fact that the waste tire LHV is higher than the LHV of woody biomass, with which high efficiencies can be obtained. An average syngas production cost was found between 0,05 and 0,06 US\$/kWh, and between 32 and 42 US\$/h for the exergy cost of manufacturing, depending on the interest rate and the period of amortization, for a feeding rate of 200 kg/h. The variation in the cost of the tire was the parameter that most interfered in the cost of production of the syngas.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	25
1.1.1	Objetivo geral	25
1.1.2	Objetivos específicos	25
1.2	JUSTIFICATIVAS	26
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	PNEUS	30
2.1.1	Composição química dos pneus	30
2.1.2	Estrutura de um pneu	32
2.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PNEUS	33
2.2.1	Matérias-Primas	34
2.2.2	Manufatura do tecido	35
2.2.3	Mistura de borrachas e demais elementos	35
2.3	PNEUS USADOS	36
2.3.1	Fração de biomassa nos pneus	38
2.4	O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	39
2.4.1	Zona de secagem	41
2.4.2	Zona de pirólise (volatilização)	41
2.4.3	Zona de oxidação (combustão)	42
2.4.4	Zona de redução	42
2.5	REAÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO	43
2.6	GASEIFICADORES DE LEITO FIXO	43
2.7	PARÂMETROS OPERACIONAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NO GÁS PRODUZIDO	47
2.7.1	Agente de gaseificação	47
2.7.2	Temperatura do leito	48
2.7.3	Razão de Equivalência	48
2.8	GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS	50
2.9	MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO	53

2.10	MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS	55
2.11	PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS	56
2.12	EXERGIA	58
2.12.1	Tipos de exergia.....	59
2.12.2	Irreversibilidade	61
2.13	ANÁLISE EXERGÉTICA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS	62
2.14	ANÁLISE TERMOECONÔMICA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS	63
3	METODOLOGIA	65
3.1	MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DA GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS	65
3.1.1	Modelo de equilíbrio proposto por Zainal <i>et al.</i> (2001)	65
3.1.2	Modelo de equilíbrio proposto por Babu e Sheth (2005)	69
3.1.3	Modelo de equilíbrio proposto por Jarungthammachote e Dutta (2007)	70
3.1.4	Modelo de equilíbrio proposto por Mendiburu <i>et al.</i> (2014).....	73
3.2	DIMENSIONAMENTO DO GASEIFICADOR	75
3.3	BALANÇO DE MASSA NO GASEIFICADOR	76
3.4	BALANÇO DE ENERGIA NO GASEIFICADOR	77
3.4.1	Cálculo do PCI do <i>syngas</i>	78
3.4.2	Cálculo da entalpia do gás de biomassa	78
3.4.3	Cálculo da entalpia da biomassa e do ar.....	79
3.4.4	Perda de calor	80
3.4.5	Eficiência a frio	80
3.4.6	Eficiência a quente.....	80
3.5	SISTEMA DE LIMPEZA DO SYNGAS	81
3.5.1	Dimensionamento do ciclone	81
3.5.2	Trocadores de calor	83
3.5.3	Filtro de mangas	84
3.5.4	Lavador de gás (<i>wet scrubber</i>)	85
3.5.5	Equipamento eliminador de umidade (condensador)	86
3.6	EQUIPAMENTOS ADICIONAIS	86
3.6.1	Soprador (<i>blower</i>).....	87
3.6.2	Compressor.....	87

3.7	DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	87
3.7.1	Diagrama físico da planta.....	89
3.8	ANÁLISE EXERGÉTICA	91
3.9	ANÁLISE TERMOECONÔMICA	91
3.9.1	Diagrama funcional termoeconômico	91
3.9.2	Expressões para as funções exergéticas do sistema de gaseificação	93
3.10	DETERMINAÇÃO DO CUSTO EXERGÉTICO DE MANUFATURA	95
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	97
4.1	RESULTADOS DA MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO.....	97
4.1.1	Modelo Zainal <i>et al.</i> (2001).....	97
4.1.2	Modelo Babu e Sheth (2005).....	99
4.1.3	Modelo Jarunghammachote e Dutta (2007)	101
4.1.4	Modelo Mendiburu <i>et al.</i> (2014)	102
4.1.5	Comparação dos resultados entre os modelos	103
4.2	RESULTADOS DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO ...	105
4.2.1	Cálculos para o gaseificador.....	105
4.2.2	Cálculo para o sistema de limpeza e acondicionamento do <i>syngas</i>	107
4.3	RESULTADOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA	114
4.3.1	Análise exergética.....	114
4.3.2	Análise termoeconômica	117
4.3.3	Análise de sensibilidade	120
4.3.4	Payback.....	124
5	CONCLUSÃO	126
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
	APÊNDICE A – Rotina para cálculo da entalpia do <i>syngas</i>	136
	APÊNDICE B – Rotinas do matlab para os modelos de equilíbrio químico	138
	APÊNDICE C – Custo do <i>syngas</i> e Custo de manufatura exergético.....	152

Lista de Figuras

Figura 2.1 Estrutura química da borracha vulcanizada (CTBORRACHA, 2014)	31
Figura 2.2 Partições de um pneu (BRAZIL TIRES, 2017)	33
Figura 2.3 Esquema de produção de pneus (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2017).....	34
Figura 2.4 Construção do tecido com fibras têxteis (BRASIL, 2016)	35
Figura 2.5 Zonas do processo de gaseificação	40
Figura 2.6 Gaseificadores de leito fixo (BELGIORNO <i>et al.</i> , 2003).....	44
Figura 2.7 Representação de um gaseificador de concorrente <i>downdraft</i> e o perfil de temperaturas (MCKENDRY, 2002).....	45
Figura 2.8 Esquema da gaseificação concorrente, com detalhe para as zonas de gaseificação, o perfil de temperatura e a composição do gás produzido (SANTOS, 2006).	46
Figura 3.1 Fluxo de ar necessário e fluxo de gás produzido em função da quantidade de biomassa processada em um gaseificador tipo <i>downdraft</i> tipo garganta (CORONADO, 2007).	77
Figura 3.2 Dimensionamento de um ciclone (REED e DASS, 1988).....	82
Figura 3.3 Correção da Diferença de Temperatura Média Logarítmica - Correntes Cruzadas (CENGEL, 2011).....	84
Figura 3.4 Principais dimensões do Venturi – Reither. (PLASTOQUIMICA S.A).	86
Figura 3.5 Fluxograma proposto para a instalação do sistema de gaseificação de pneus usados (adaptado CORONADO, 2007)	89
Figura 3.6 Diagrama físico da planta de produção de <i>syngas</i> de pneus usados	90
Figura 3.7 Diagrama funcional termoeconômico da planta de gaseificação de pneus usados ..	92
Figura 4.1 Efeito da variação da temperatura sobre a composição do gás produto	97
Figura 4.2 Comportamento y_{tdo} poder calorífico com a variação de temperatura de reação ..	98
Figura 4.3 Comportamento da razão de equivalência (ER) com a variação da temperatura de reação.....	99
Figura 4.4 Comportamento do PCI do gás com a variação da razão de equivalência.....	99
Figura 4.5 Composição do <i>syngas</i> para as temperaturas de 806 K e 1316 K.....	100
Figura 4.6 PCI do <i>syngas</i> para as temperaturas de 806 K e 1316 K	100
Figura 4.7 Composição do <i>syngas</i> para as temperaturas de 752 K e 1256 K.....	101
Figura 4.8 Variação do PCI do <i>syngas</i> para as temperaturas de 752 K e 1256 K.....	102

Figura 4.9 Composição do <i>syngas</i> para as temperaturas de 806 K e 1316 K.....	102
Figura 4.10 Variação do PCI do <i>syngas</i> para as temperaturas de 806 K e 1316 K.....	103
Figura 4.11 Curva das cotações do investimento em gaseificadores	118
Figura 4.12 Custo de <i>syngas</i> com variação da taxa de juros	119
Figura 4.13 Custo exerético de manufatura com variação da taxa de juros	120
Figura 4.14 Custo de produção do <i>syngas</i> variando as horas de operação.....	121
Figura 4.15 Custo exerético de manufatura variando as horas de operação.....	121
Figura 4.16 Custo de produção do <i>syngas</i> variando o custo do pneu usado	122
Figura 4.17 Custo exerético de manufatura variando o custo do pneu	122
Figura 4.18 Custo de produção do <i>syngas</i> variando o custo do investimento no sistema de gaseificação	123
Figura 4.19 Custo exerético de manufatura variando o custo do investimento no sistema de gaseificação	123
Figura 4.20 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,0524 US\$/kWh	124
Figura 4.21 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,055 US\$/kWh	125
Figura 4.22 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,063 US\$/kWh	125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Composição generalista de pneus de carro de passeio, caminhões e OTR (EVANS e EVANS, 2006).....	31
Tabela 2.2 Polímeros utilizados para a fabricação dos pneus de automóveis e carga (DATTA, 2005).....	32
Tabela 2.3 Vida útil média de diversos tipos de pneus (LAGARINHOS, 2011).....	37
Tabela 2.4 Caracterização de pneus usados (ALIAPUR, 2009).....	38
Tabela 2.5 Influência do de agente oxidante e da pressão de operação na qualidade do gás obtido (NOGUEIRA e LORA, 2003).....	47
Tabela 2.6 Exergia química das principais substâncias do processo de gaseificação de pneus usados (SZARGUT, 1988).	62
Tabela 3.1 Constante para cálculo de capacidade térmica de diversos compostos químicos (ROBERT, 1984).....	68
Tabela 3.2 Valores de entalpia padrão hf_0 (kJ/mol) e coeficientes para a equação empírica $\Delta gf, T_0$ (kJ/mol)	71
Tabela 3.3 Coeficientes do calor específico à pressão constante para as espécies gasosas que compõe o produto da gaseificação.....	72
Tabela 3.4 Composição molar do <i>syngas</i> a 806 K	79
Tabela 3.5 Diâmetro de uma partícula capturada no ciclone com diferentes eficiências.....	83
Tabela 4.1 Resultados dos modelos para uma faixa de razão de equivalência variando de 0,3394 a 0,35	103
Tabela 4.2 Resultados dos modelos para uma faixa de razão de equivalência variando de 0,5 a 0,51	104
Tabela 4.3 Principais dimensões do gaseificador de pneus usados.....	105
Tabela 4.4 Dimensões do ciclone	108
Tabela 4.5 Principais dimensões e características dos trocadores de calor 1 e 2	110
Tabela 4.6 Principais dimensões e parâmetros do <i>wet scrubber</i>	111
Tabela 4.7 Variação da perda de carga em função da dimensão da fenda (S) e a velocidade na garganta	112
Tabela 4.8 Principais dimensões e características do condensador.....	113
Tabela 4.9 Dados termodinâmicos obtidos para cada fluxo com o programa HYSYS.....	114
Tabela 4.10 Exergias dos fluxos do processo de gaseificação de pneus usados.	115

Tabela 4.11 Valores das funções de incremento exergético associadas ao sistema	116
Tabela 4.12 Irreversibilidades do sistema de gaseificação	116
Tabela 4.13 Orçamentos para gaseificadores de diferentes potências.....	117

Simbologia

Caracteres latinos

A	Área
A	Cinzas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
C	Concentração
C	Custo
C	Elemento carbono
C_2H_6	Etano
Cd	Concentração de pó no gás
CH_4	Metano
<i>char</i>	Carvão
C_nH_m	Hidrocarbonetos leves
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
C_p	Calor específico
D	Diâmetro
d	Diâmetro
E	Energia
ER	Razão de equivalência
<i>Ex</i>	Exergia
$\bar{e}x_i$	Exergia química padrão
F	Fator de correção
F	Fator de ponderação
<i>f</i>	Fator de anuidade
G	Função de Gibbs
H	Elemento hidrogênio
H	Entalpia
H	Horas de operação

H ₂	Molécula de hidrogênio
H ₂ O	Água
H _{min}	Avanço do pistão
H ^o	Entalpia de formação
I	Investimento
I	Irreversibilidade
In	Polegadas
K	Constante de equilíbrio
K	Período de amortização
Kd	Coefficiente de resistência da camada de pó
L	Fluxo do líquido de limpeza
m	Quantidade de oxigênio
<i>m</i>	Fluxo mássico
N	Número de voltas feitas pelo gás no interior do ciclone
N	Elemento nitrogênio
n	Número de mols
N ₂	Molécula de nitrogênio
Ni	Níquel
O	Elemento oxigênio
O.M.	Operação e manutenção
O ₂	Molécula de oxigênio
P	Pressão
Q	Calor
q	Taxa de juros sobre o total
R	Constante universal dos gases
<i>r</i>	Taxa de juros
S	Elemento enxofre
S	Entropia
S	Fenda
S	Superfície

SO ₂	Dióxido de enxofre
T	Temperatura
t _m	Tempo de filtragem
U	Coefficiente de troca térmica
V	Velocidade
Vd	Velocidade do gás na entrada do Venturi
w	Quantidade de água
x ₁	Coefficiente molar H ₂
x ₂	Coefficiente molar CO
x ₃	Coefficiente molar CO ₂
x ₄	Coefficiente molar H ₂ O
x ₅	Coefficiente molar CH ₄
Y	Fração molar
Y	Função exergética
Z	Altura

Caracteres gregos

α	Ângulo
μ	Viscosidade
β	coeficiente molar
γ	coeficiente molar
δ	coeficiente molar
ν	Número estequiométrico
ω	coeficiente molar
θ	Nm ³ do gás por kg de biomassa
η	Eficiência
ρ	Massa específica
τ	kg do gás por kg de biomassa
φ	relação da exergia química com o PCI

Subscritos

esteq	Estequiométrico
real	Condição real de processo
pneu	Pneu usado
f	Formação
<i>f</i>	Filtragem
vap	Vaporização
sol	Sólido
g	Gás
l	Líquido
am	Médio
max	Máximo
0	Estado de referência
T	Total
ar	Ar
<i>syngas</i>	Syngas
b	Biomassa
cinzas	Cinzas
elem	Elemento
pc	Partícula
e	Entrada
s	Saída

Abreviaturas

ASTM American Society for Testing and Materials

BR Borracha polibutadieno

CF Carbono Fixo

CFD Fluidodinâmica computacional

CM Custo exergético de manufatura

DTML Método da diferença de temperatura média logarítmica

GPT Grupo de processos termoquímicos

IIR Borracha butílica

MC Teor de umidade

MM Massa molar

MV Material volátil

NR Borracha natural

OTR Off-the-road

PCI Poder calorífico inferior

PCS Poder calorífico superior

PR Modelo Peng-Robinson

PRSV Modelo Peng-Robinson modificado

SBR Borracha estireno-butadieno

TWI Tread Wear Indicator

Sobrescritos

0 Estado de referência

Ch Química

Tm Termomecânica

1 INTRODUÇÃO

Preocupações econômicas, geopolíticas e ambientais motivam o uso sustentável de recursos energéticos, a redução de poluição ambiental e o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de combustíveis renováveis.

Entre os resíduos sólidos produzidos, os pneus usados ocupam papel de destaque em discussões sobre impactos sanitários e ambientais, já que este é um material de difícil descarte devido a sua resistência biológica e química. Mundialmente, foi estimado que cerca de 2,9 bilhões de unidades de pneus foram produzidas em 2017 e 1 bilhão de unidades, sem tratamento. Estimativas sobre o número de resíduos de pneus gerados anualmente no Brasil variam entre 17 e 20 milhões de unidades, dos quais 6 milhões são relativos apenas ao estado de São Paulo. Pelo menos 100 milhões de unidades estão acumuladas dentro depósitos inadequados (WORLD TIRES, 2014).

A eliminação de pneus usados ocorre por incineração, na maior parte das vezes, já que é o procedimento de descarte mais rápido e fácil. A incineração de pneus usados produz um grande número de emissões, incluindo um amplo conjunto de hidrocarbonetos, e compostos clorados com halogênio. Estudos afirmam que a poluição da água causada pelo escoamento dos resíduos da incineração de pneus pode durar até 100 anos (MATTOS, 2006).

A degradação nos aterros também é um problema, além da liberação de gases leves durante sua permanência nos aterros, os pneus devem ser desintegrados, o que incide no custo dessa operação. Quando compactados inteiros, os pneus tendem a voltar à sua forma original e retornam à superfície, causando uma movimentação no solo e ruptura nas camadas de cobertura, pois são materiais manufaturados com tendências à durabilidade e superação dos constantes impactos.

Os pneus inservíveis também são difíceis de serem armazenados, por ocuparem muito espaço e quando descartados em pilhas, podem levar ao acúmulo de água da chuva, criando condições favoráveis para a propagação de pragas e doenças, além da possibilidade de ocorrência de autoignição.

No Brasil, os procedimentos de descarte mais comuns para pneus usados é o uso como combustível alternativo para a produção de cimento, a granulação e pulverização da borracha para uso em produtos compostos de borracha ou asfalto e a laminação para posterior uso na fabricação de sola de sapato e interior de oleodutos.

De forma geral, atualmente, as formas preferidas para o descarte de resíduos de pneus são basicamente: a reconstrução do pneu, referente ao recapamento do pneu para reutilização (recomendada apenas para pneus em que as características estruturais ainda estão intactas); a recuperação de material, que envolve a trituração dos pneus para produzir aparas de borracha para aplicações em barreiras de ruído, materiais para telhados, pisos esportivos, asfalto; e recuperação de energia por valorização térmica, sendo as tecnologias energéticas mais difundidas: pirólise, combustão e gaseificação.

Este trabalho apresenta um estudo sobre a gaseificação de pneus usados, utilizando ar aquecido como agente de gaseificação. Genericamente, a gaseificação de pneus é um processo no qual o ar, oxigênio ou vapor de água reagem com os pneus em uma reação endotérmica e exotérmica para produzir principalmente gás de síntese (*syngas*), composto por CO, H₂, CO₂ e hidrocarbonetos leves, como o CH₄; e *char* (carvão). O *syngas* pode ser limpo e acondicionado para uso como combustível em motores de combustão interna, turbinas a gás ou células combustíveis, além de poder ser empregado em caldeiras ou incineradores, sem a necessidade prévia de ser limpo e acondicionado para tanto.

Nesta dissertação, a gaseificação de pneus usados foi estudada de forma inteiramente matemática. Dividida em três etapas, inicialmente, foi aplicada a modelagem de equilíbrio químico ao processo, considerando um gaseificador *downdraft* do tipo garganta, seguida do dimensionamento da unidade de gaseificação com equipamentos de limpeza e acondicionamento do gás (trocadores de calor, filtros, lavadores de gás, condensadores). Por fim, foi desenvolvida uma análise exérgica e termoeconômica da gaseificação de pneus usados, acrescida de uma análise de sensibilidade para o cálculo do preço do *syngas* em US\$/kWh.

Poucos trabalhos (Elbaba e Williams (2012), Wu *et al.* (2017)) foram encontrados na literatura a respeito da gaseificação de pneus usados em leito fixo, bem como não foram encontradas análises similares às desenvolvidas nessa dissertação, utilizando pneus usados na literatura.

De toda forma, a relevância desta pesquisa está no dimensionamento e análise exergética e termoeconômica de um processo de conversão de energia que aproveita o pneu usado, resíduo de difícil manejo, para a obtenção de um combustível com poder calorífico médio para diversos equipamentos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Analisar técnica e economicamente, por meio de análise exergética, o processo de gaseificação de pneus usados. A composição do gás será determinada por modelos de equilíbrio químico e o sistema de gaseificação, dimensionado como um gaseificador do tipo garganta, de pequeno porte, leito fixo e um sistema de limpeza e acondicionamento do *syngas*,

1.1.2 Objetivos específicos

- a. Estudar e compreender com abordagem quantitativa e fundamentada:
 - i. O processo de produção de pneus;
 - ii. O impacto econômico e ambiental do descarte inadequado dos pneus usados, como resíduo de alto poder calorífico;
 - iii. O processo termoquímico de gaseificação como aproveitamento do potencial energético de pneus usados;
 - iv. Modelos de equilíbrio químico para o processo de gaseificação;
 - v. O *syngas* de pneus usados e suas aplicabilidades;
 - vi. Dimensionamento de equipamentos;
 - vii. Análise exergética e termoeconômica de plantas de processo de conversão de energia
- b. Determinar por meio de modelagem de equilíbrio químico aplicada por diferentes abordagens e autores, a composição do *syngas* e temperatura do processo, comparando os resultados entre si e com dados experimentais de trabalhos prévios;
- c. Projetar uma unidade de gaseificação de pneus usados;
- d. Analisar o sistema exergeticamente e desenvolver uma análise termoeconômica da planta de gaseificação de pneus usados dimensionada, incorporada a uma análise de sensibilidade.

1.2 JUSTIFICATIVAS

A necessidade de gerenciamento, tratamento e recuperação energética dos resíduos é proporcional ao desenvolvimento humano e crescimento de suas economias. O aumento contínuo no número de veículos em todo o mundo faz com que os pneus usados sejam considerados um dos resíduos de grande impacto ambiental, já que, por ano, pelo menos um pneu de carro é descartado por pessoa (MARTÍNEZ *et al.*, 2013).

A cada ano são produzidos no mundo entre 1 e 1,4 bilhões de pneus, correspondentes a 17 milhões de toneladas. Paralelamente, após o tempo de vida útil, quase a mesma quantidade é disposta como resíduo (FRIGO *et al.*, 2014). Só no Brasil, a parcela de pneus produzidos de 2006 a 2015 apresentou um considerável incremento de 14,3 milhões (ANIP, 2015).

Atualmente, estima-se que 4 bilhões de unidades de pneus usados se encontram dispostos em aterros (MARTÍNEZ *et al.*, 2013). De acordo com Miranda *et al.* (2013), aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de resíduos de pneus, por ano, são produzidos na União Europeia, a mesma quantidade nos Estados Unidos, e em torno de 1 milhão no Japão. No Brasil, em 2014, foram produzidos 68,8 milhões de pneus, contudo foram coletados 89 milhões de pneus, advindos da indústria de pneus e também de importações.

Estatísticas como as anteriores mostram que o descarte de pneus usados tem gerado cenários preocupantes, de forma que muitos países desenvolvidos tem promovido diversas campanhas e estudos com propostas de proteção ambiental e recuperação energética dos pneus inservíveis (RECICLANIP, 2015).

A gestão de pneus usados considera: a minimização de resíduos, a reutilização, a reciclagem, a recuperação de energia e o aterro. A eliminação de pneus usados em aterros é um dos métodos mais indesejáveis e em alguns países, até proibido. Além da ocupação de muito espaço, a forma e impermeabilidade dos pneus podem armazenar água e gerar a criação de larvas de mosquitos que são vetores de doenças como a dengue e malária; e também constituem ameaças de incêndios, que podem ser difíceis de controlar (RAMARAD *et al.*, 2015).

A minimização e reutilização são opções com aplicabilidade limitada. A reciclagem não pode mitigar o problema por si só, devido a natureza química dos pneus, compostos principalmente por um polímero reticulado, não fundível nem solúvel e, que não pode ser remodelado em outras formas sem degradação grave (ABDUL-RAOUF, 2010). Por esses

motivos, se considera a recuperação de energia através da combustão, pirólise e gaseificação, como processos de potencial mais promissor para o tratamento de pneus usados.

O pneu é uma mistura composta de muitos componentes químicos, incluindo borracha natural, polipropileno, poliéster, antioxidantes, estabilizador inorgânico, negro de fumo, silicato, tecido, *nylon*, aramida e aço, além do enxofre vulcanizado. Os pneus apresentam poder calorífico em torno de 32,6 MJ/kg, valor superior quando comparado ao carvão, que apresenta poder calorífico de 18,6 - 27,9 MJ/kg, e assim enquadram-se como propostas para a geração de produtos com alto valor agregado e energético, por meio de tratamentos termoquímicos (RAMARAD *et al.*, 2015).

Alternativamente, pneus descartados e tantos outros materiais carbonáceos podem ser convertidos em combustível de alto valor usando o processo de gaseificação. A gaseificação é conduzida a temperaturas mais elevadas que a pirólise e produz uma única corrente gasosa, composta idealmente de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, o gás de síntese (*syngas*). O processo de gaseificação utiliza a combustão parcial da matéria-prima controlando cuidadosamente a quantidade de oxidante, e devido à maior temperatura e menor tempo de residência, é mais vantajoso por seguir o quase-equilíbrio e ser preditivo. A quantidade de oxidante também controla a temperatura do processo de gaseificação que é o parâmetro mais importante do gaseificador (ABDUL-RAOUF, 2010).

Os fenômenos químicos e físicos que ocorrem durante a gaseificação de pneus incluem a secagem, desvolatilização (liberação de gases inflamáveis voláteis, combustão flamejante dos voláteis e combustão incandescente de carbono fixo), condução de calor, fissuras, encolhimento e fragmentação de partículas sólidas (KUMAR *et al.*, 2006).

A gaseificação de resíduos de pneus é uma utilização atrativa já que os produtos gasosos podem ser armazenados, transportados e alimentados facilmente em aquecedores e caldeiras com poucas modificações (BELGIORNO *et al.*, 2003).

O dimensionamento preciso do gaseificador escolhido é imprescindível para a obtenção do gás com as características desejadas, bem como influencia diretamente nos equipamentos existentes em todo o sistema de gaseificação. Os pesquisadores ainda enfrentam dificuldades para determinação do equilíbrio químico e cinética química da pirólise devido a complexidade das suas reações e inúmeros produtos, tornando sua modelagem muito mais difícil.

A análise exergética emprega, simultaneamente, a primeira e segunda lei da termodinâmica a fim de avaliar o desempenho de processos de conversão de energia, provendo a efetiva avaliação termodinâmica dos processos, quantificando as irreversibilidades que ocorrem durante o desenvolvimento dos processos. A análise termoeconômica destaca os custos monetários dos principais fluxos da planta de acordo com o preço dos insumos e os custos exergéticos unitários dos mesmos.

O presente trabalho contribuirá com o acréscimo de dados na literatura quanto a gaseificação de pneus usados, além da disponibilização da análise exergética e termoeconômica do mesmo processo sob condições específicas.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

A presente dissertação está estruturada em cinco capítulos. O capítulo 1 é introdutório e apresenta uma introdução ao tema estudado e às análises desenvolvidas, evidenciando a relevância do estudo realizado nessa dissertação, objetivos, justificativas e toda estratificação do trabalho.

No Capítulo 2 desenvolve-se uma revisão bibliográfica detalhada e estratificada. O capítulo aborda os aspectos mais gerais sobre pneus, desde os materiais e principais etapas para sua fabricação, composição detalhada, porção classificada como biomassa até o descarte como pneus usados e toda a problemática inerente a essa questão. Apresenta também, a teoria da gaseificação, abordando as quatro zonas do processo, as reações químicas envolvidas, enfoque no gaseificador *downdraft* do tipo garganta de leito fixo e os principais parâmetros operacionais, culminando com a gaseificação de pneus usados. Além dos dois temas anteriores, é apresentada a modelagem do processo de gaseificação, fazendo um paralelo entre a modelagem cinética e modelagem de equilíbrio químico, além de uma abordagem sobre dimensionamento da planta de gaseificação e análise exergética e termoeconômica do processo de gaseificação de pneus usados.

O Capítulo 3 abrange as metodologias usadas para desenvolver a modelagem de equilíbrio da gaseificação de pneus usados com a aplicação de quatro modelos de diferentes autores, com a composição de pneu escolhida. Exemplifica-se também como foi desenvolvido o projeto e dimensionamento do gaseificador de leito fixo do tipo garganta e de todos os equipamentos do sistema de limpeza e acondicionamento do *syngas*, como ciclone, trocadores

de calor, filtro de mangas, lavador de gás (*wet scrubber*) e condensador. Além disso, é apresentada a metodologia da análise exérgica e termoeconômica.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das análises desenvolvidas no capítulo anterior.

Finalmente, no Capítulo 5 apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo decorre sobre todos os assuntos que o tema desse trabalho compreende, assim, é abordado os aspectos gerais sobre os pneus, com respeito à sua composição, estrutura, principais etapas de fabricação e classificação. Detalhes sobre pneus usados são abordados combinados à descrição de processos termoquímicos que podem fazer uso desse material para recuperação energética. Logo, o processo de gaseificação, o gaseificador de leito fixo do tipo garganta e a gaseificação de pneus usados são bastante discutidos. Apresentam-se, ainda, as abordagens utilizadas para a modelagem matemática de sistemas de gaseificação a partir de modelos cinéticos e de equilíbrio químico, mas com enfoque neste último. Técnicas de dimensionamento da planta de gaseificação também fazem parte deste capítulo, sendo este concluído com o discorrimento sobre análise exérgica e termoeconômica do processo de gaseificação de pneus usados.

2.1 PNEUS

Os pneus são elementos da engenharia produzidos para lidar com o suporte de cargas, variações de temperatura e velocidade, irregularidades nas estradas, diferentes desempenhos na direção e transmissão, e tantas outras condições abrasivas, e garantir que com o percorrer de milhares de quilômetros, essas suas propriedades essenciais, sejam preservadas por longos períodos.

2.1.1 Composição química dos pneus

Os pneus foram inventados em 1845, quando o norte-americano Charles Goodyear descobriu casualmente o processo de vulcanização da borracha, como mostra Figura 2.1, ao perceber que a adição de enxofre à borracha tornava-a mais resistente (CTBORRACHA, 2014).

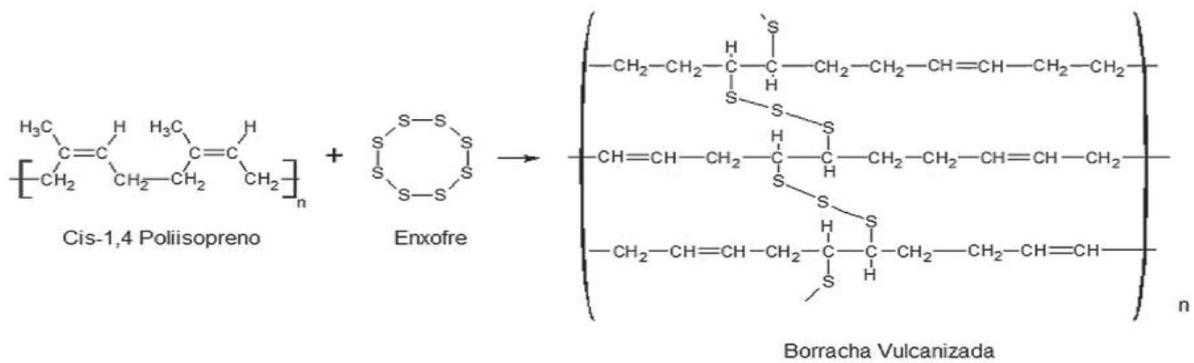


Figura 2.1 Estrutura química da borracha vulcanizada (CTBORRACHA, 2014)

A composição típica, em porcentagem, de pneus de carro de passeio, de caminhões e off-the-road (OTR) é mostrada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição generalista de pneus de carro de passeio, caminhões e OTR (EVANS e EVANS, 2006)

Componente	Pneus de carro de passeio	Pneus de caminhões	Pneus off-the-road (OTR)
Polímeros (Borracha/Elastômeros)	47%	45%	47%
Negro de fumo	21,5%	22%	22%
Metal	16,5%	25%	12%
Têxtil (nylon, rayon, poliéster)	5,5%	--	10%
Óxido de zinco	1%	2%	2%
Componente	Pneus de carro de passeio	Pneus de caminhões	Pneus off-the-road (OTR)
Enxofre	1%	1%	1%
Aditivos	7,5%	5%	6%
Materiais à base de carbono (total)	74%	67%	76%

Os polímeros utilizados na construção dos pneus são:

- Borracha natural (NR - *natural rubber*)
- Borracha de estireno-butadieno (SBR - *styrene-butadiene rubber*)
- Borracha de polibutadieno (BR - *butadiene rubber*),
- Borracha butílica (IIR - *isobutylene-isoprene Rubber/Butyl Rubber*).

A Tabela 2.2 apresenta os polímeros utilizados na fabricação dos pneus de automóveis, ônibus e caminhões (DATTA, 2005).

Tabela 2.2 Polímeros utilizados para a fabricação dos pneus de automóveis e carga (DATTA, 2005)

Componente	Pneus de Automóveis	Pneus de Carga (*)
Banda de Rodagem	SBR - BR	NR - BR ou SBR - BR
Cintas	NR	NR
Carcaça	NR - SBR + NR	NR - BR
Parede Lateral (Flanco)	NR - BR ou NR - SBR	NR - BR
Liner	NR - SBR - IIR	NR - IIR

(*) Pneus de ônibus e caminhões

O negro de fumo é um termo genérico usado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos produzidos através da pirólise de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. É usado para reforçar a borracha e ajudar com a resistência à abrasão. O teor de carbono pode variar de 83% a 99%, enquanto que os outros componentes mais comumente encontrados são o oxigênio e o hidrogênio. A argila ou sílica, classificadas como aditivos no processo, podem substituir parcialmente o negro de fumo (GOULART, 1999).

Metais são usados nas correias e cordões de aço para conferir força. Os tecidos têxteis são usados como reforço. O óxido de zinco, juntamente com o ácido esteárico, é usado no controle do processo de vulcanização e melhoria das propriedades físicas da borracha. O enxofre é usado para ligar as cadeias de polímeros dentro da borracha e também endurecer e prevenir deformação excessiva a elevadas temperaturas (WILLIAMS, 2013).

2.1.2 Estrutura de um pneu

Um pneu pode ser dividido, fisicamente, em oito partições, como mostra a Figura 2.2. A camada mais externa e a parte do pneu que fica em contato direto com o solo é a banda de rodagem, responsável por proporcionar aderência, estabilidade, tração, frenagem, dirigibilidade, capacidade de dispersão de água e quilometragem satisfatória ao pneu, devido aos seus desenhos possuírem partes cheias chamadas de biscoitos ou blocos e partes vazias conhecidas como sulcos. A parede lateral, ou flanco, amortece parcialmente os impactos e fricções sofridos pela banda de rodagem e carcaça lateralmente. São revestidos por uma mistura de borracha com alto grau de flexibilidade e alta resistência à fadiga. Os talões, bases rígidas do pneu, constituem-se internamente de arames de aço de grande resistência, ancoram o pneu ao aro da roda e evitam seu deslizamento longitudinal. A carcaça é a parte resistente do pneu, de fabrico têxtil (poliéster, nylon), suporta a carga e a pressão interna do pneu, além de receber

e transmitir a força propulsora do motor do veículo ao solo. As cintas (lonas) estabilizadoras de aço estabilizam a configuração ou forma do pneu, permitindo um melhor contato do pneu com o solo, são também dimensionadas para suportar cargas em movimento e proteger a carcaça contra impactos, cortes e perfurações. O ombro é o apoio do pneu nas curvas e a nervura central proporciona um contato circunferencial do pneu com o solo (THE GOODYEAR TIRE&RUBBER COMPANY, 2017; BRAZILTIRES, 2017).

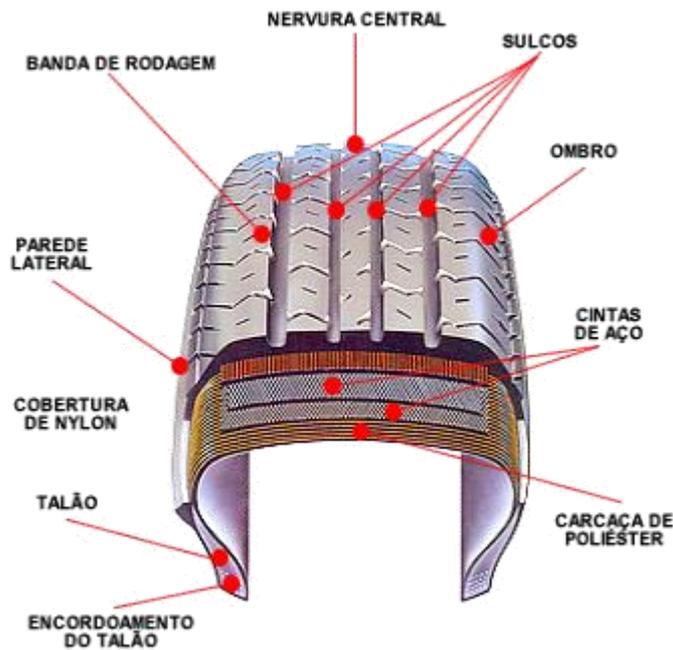


Figura 2.2 Partições de um pneu (BRAZIL TIRES, 2017)

2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PNEUS

A fabricação de pneus, de forma simplista, requer numerosos compostos, desde diferentes tipos de borracha, negro de fumo, produtos químicos e minerais, até vários tipos de tecido para reforço e vários tipos e tamanhos de aço (EVANS e EVANS, 2006).

De forma geral, a produção de pneus é realizada em seis etapas. Basicamente, a primeira etapa consiste na mistura de polímeros (borracha), negro de fumo e outros componentes químicos utilizado na formulação do composto, na segunda etapa, ocorre a construção de tecidos de engenharia e arames de aço com cobertura de borracha, na terceira etapa, a extrusão de bandas de rodagem, costados e outros componentes de borracha, na quarta, a montagem dos componentes na máquina de construção de pneus, na quinta, a vulcanização dos pneus sob

temperatura e pressão, e então na sexta e última etapa a produção é finalizada com inspeção final, testes, estocagem e o embarque dos pneus (LAGARINHOS, 2011).

A Figura 2.3 representa o esquema de produção detalhada de pneus, com descrição de etapas que vão desde a obtenção de matérias-primas, seguido do processo de construção e vulcanização até a inspeção final do produto.

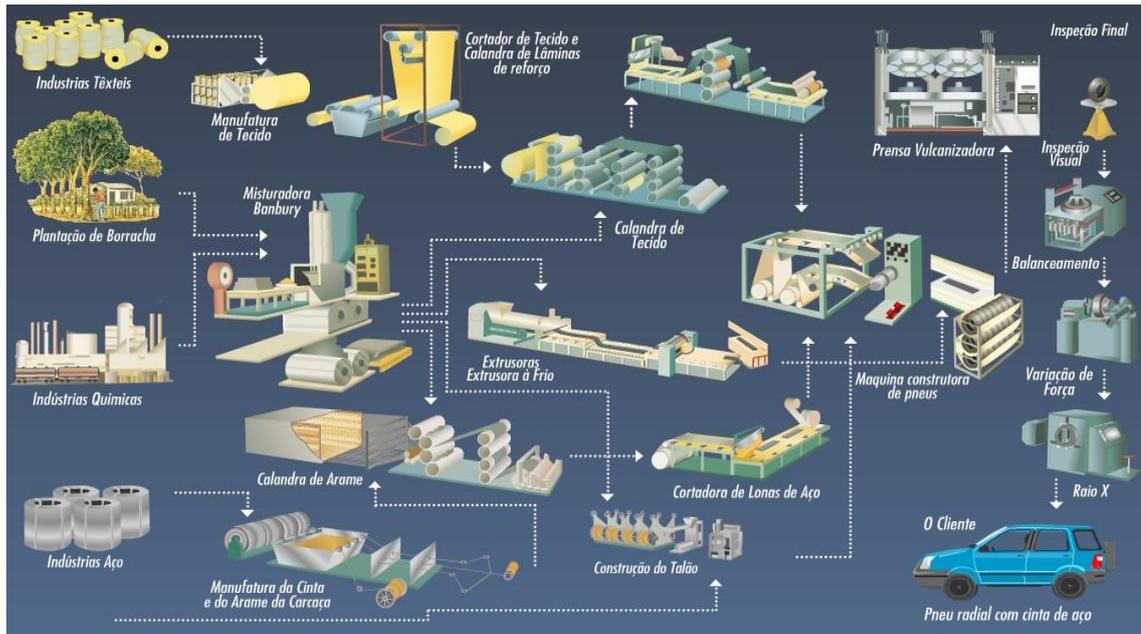


Figura 2.3 Esquema de produção de pneus (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2017)

2.2.1 Matérias-Primas

Nas indústrias têxteis são produzidas fibras de *nylon*, *rayon*, poliéster e de vidro para o fabrico da carcaça do pneu. As fibras têxteis são agrupadas em cordonéis, que formam o tecido. A borracha natural, na forma de látex, é obtida da plantação das árvores *Hevea brasiliensis*, as quais são sangradas por um corte na casca mais externa. O látex líquido é coletado em pequenos recipientes e coagulado a fim de obter a borracha sólida. As indústrias químicas fornecem produtos químicos, como antioxidantes, borracha sintética derivada do petróleo e o negro de fumo usado para conferir resistência, obtido principalmente da queima do petróleo em fornos especiais. Produzidos nas indústrias de aço, os cordonéis de aço são usados nos pneus radiais, tanto nos materiais da cinta quanto nos da carcaça. Os arames de aço altamente elásticos são usados na construção do talão (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2016).

2.2.2 Manufatura do tecido

As fibras têxteis são agrupadas em cordonéis, que formam o urdume, primeiro componente do tecido. O tear coloca os fios leves transversais ou tramas, segundo componente, construindo o tecido, conforme a Figura 2.4 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2016).

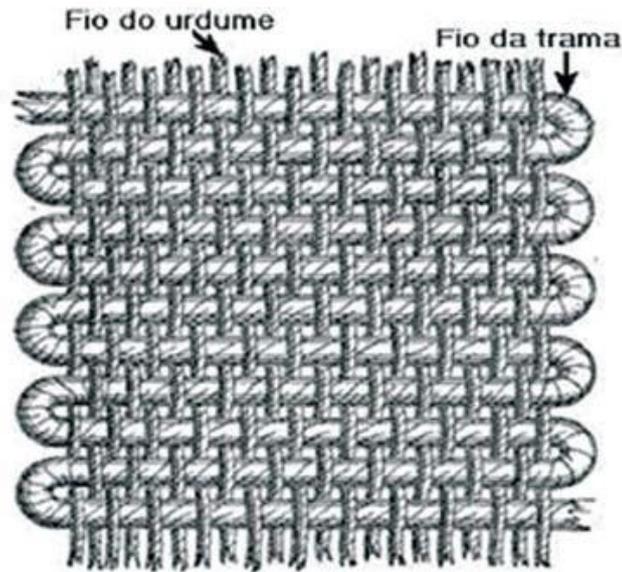


Figura 2.4 Construção do tecido com fibras têxteis (BRASIL, 2016)

Em seguida, o tecido é submetido ao processo de dipagem de tecidos ou impregnação por imersão, o qual consiste na impregnação do tecido com um adesivo (solução) para facilitar a adesão à borracha. A solução de RFL (Resorcinol, Formaldeído e Látex) usada no material a ser dipado, tende a estabilizar o tecido para operações subsequentes, equalizar as diferenças entre os diversos fornecedores de fios e melhorar a adesão e as características físicas dos cordonéis, tais como: encolhimento, resistência à ruptura, alongamento, rigidez, alongamento a 5% da tensão, entre outras (LAGARINHOS, 2011).

2.2.3 Mistura de borrachas e demais elementos

A borracha natural e sintética são misturadas em um misturador interno, do tipo banbury, junto com as partículas de reforço (negro de fumo), os aditivos e os componentes de estabilização e vulcanização. A quebra e a mistura do composto ocorrem em temperaturas superiores a 180°C (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2016).

Os misturadores internos são constituídos de dois rolos que giram em rotações contrárias nos quais são adicionados os polímeros, aditivos e os outros elementos. A mistura é feita em três ou quatro etapas para incorporar os ingredientes na ordem desejada. A operação de mistura é projetada para obter a dispersão uniforme de todos os materiais utilizados na formulação do composto. A sequência típica é: polímeros, plastificantes, negro de fumo ou sílica e óleos são adicionados após o início da quebra; estabilizantes e componentes do sistema de vulcanização (LAGARINHOS, 2011).

Depois da mistura, a carga de borracha cai em um misturador aberto no qual são formadas as mantas de borracha, que passam na sequência por um sistema de resfriamento chamado de “*batch-off*”, cuja função é resfriar o composto e evitar sua aderência entre as mantas posicionadas nos *skids* ou *pallets* metálicos. As lâminas de borracha são identificadas com o código do composto e delas são retiradas amostras para a realização de testes, conforme a especificação do composto (LAGARINHOS, 2011).

2.3 PNEUS USADOS

O tempo de vida de um pneu é medido por sua quilometragem, tendo isso como base é importante considerar que o tipo de pneu e piso, modo de condução, calibragem correta, temperatura, acompanhamento técnico (alinhamento/balanceamentos/rodízios), serão fatores determinantes para um melhor rendimento quilométrico. Contudo, por norma, o tempo de garantia de um pneu é de 5 anos tendo início na data da emissão da nota fiscal de compra (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2017)

Os indicadores de desgaste, marcados com símbolo ou as letras TWI (Tread Wear Indicator), são ressaltos de borracha que ficam nos sulcos dos pneus e possuem 1,6 milímetros de profundidade, podem ser adotados como principal indicativo de desgaste do pneu. Quando chegam ao seu limite, sinalizam que o pneu deve ser imediatamente substituído, conforme determinação do Código de Trânsito Brasileiro, pois comprometem a segurança do veículo. (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 2017)

A vida útil média de pneus de automóveis, de carga, industriais, aviões e OTR, considerando a primeira vida do pneu, com utilização do pneu em condições normais e com a manutenção devida, são dispostas na Tabela 2.3. De toda forma, é impossível definir um valor exato para a vida útil de um pneu de qualquer tipo e finalidade, como exemplo, para os pneus OTR, existe uma grande diversidade quanto a vida útil, pois depende majoritariamente

do tamanho do pneu e severidade do serviço prestado, do que da quantidade de anos em uso. Da mesma forma, para os aviões, depende da frequência de uso dos aviões e número de escalas (LAGARINHOS, 2011).

Tabela 2.3 Vida útil média de diversos tipos de pneus (LAGARINHOS, 2011)

Tipo de Pneu	Vida Útil
Trator	10 a 12 anos
Transbordo Canavieiro	4 a 5 anos
Empilhadeiras	4000 a 5000 horas
Automóveis	até 80000 km
Ônibus e Caminhões	até 200000 km
Motos	30000 km
Aviões	200 pousos e decolagens
Agrícolas	10000 horas

O pneu pode ser classificado de acordo com seu estado de vida útil. No Brasil, definições mencionadas na resolução CONAMA 416/09 afirmam que (MMA, 2011):

I – Pneu ou pneumático: componente de um sistema de rodagem, constituído de elastômeros, produtos têxteis, aço e outros materiais que quando montado em uma roda de veículo e contendo fluido(s) sobre pressão, transmite tração dada a sua aderência ao solo, sustenta elasticamente a carga do veículo e resiste à pressão provocada pela reação do solo.

II – Pneu novo: pneu, de qualquer origem, que não sofreu qualquer uso, nem foi submetido a qualquer tipo de reforma e não apresenta sinais de envelhecimento nem deteriorações.

III - Pneu usado: pneu que foi submetido a qualquer tipo de uso e/ou desgaste, englobando os pneus reformados e os inservíveis.

IV - Pneu reformado: pneu usado que foi submetido a processo de reutilização da carcaça com o fim específico de aumentar sua vida útil, como:

- a) recapagem: processo pelo qual um pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem;
- b) recauchutagem: processo pelo qual um pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem e dos ombros;

c) remoldagem: processo pelo qual um pneu usado é reformado pela substituição de sua banda de rodagem, ombros e toda a superfície de sua parede lateral (flancos).

V - pneu inservível: pneu usado que apresente danos irreparáveis em sua estrutura não se prestando mais à rodagem ou à reforma.

Os pneus de automóveis podem ser reformados uma única vez. Os pneus de carga (ônibus e caminhões) podem ser reformados de duas a três vezes (LAGARINHOS, 2011).

O pneu automobilístico é classificado com Resíduos Classe II-não inertes. Classificam-se assim quando não se enquadram nas classificações de resíduos classe I-perigosos ou classe III-inertes, nos termos da NBR 10004. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água (ABETRE, 2006).

2.3.1 Fração de biomassa nos pneus

Os pneus usados têm um elevado poder calorífico com menos impacto ambiental do que os combustíveis fósseis tradicionais. Quando comparado ao carvão e coque de petróleo, os pneus usados quando queimados produzem reduzidas emissões de CO₂ devido aos seus componentes orgânicos, como a borracha natural, *rayon* e ácido esteárico. Logo, quando queimados emitem menos dióxido de carbono fóssil devido aos seus componentes considerados como “biomassa”. Dependendo de seu tipo e tamanho, os pneus usados podem ter até 30% de biomassa, constatados pelo método ASTM D6866, que é um método padrão baseado em técnicas de datação por radiocarbono, como mostra a Tabela 2.4 (ALIAPUR, 2009)

Tabela 2.4 Caracterização de pneus usados (ALIAPUR, 2009)

Parâmetro	Pneus usados de carros passeio	Pneus usados de caminhões
Biomassa	17 - 20.3% (18.3% em média)	28.6 - 29.7% (29.1 %)
Carbono	67.5 - 70.1% (69.0% em média)	59.7 - 62.6% (61.1%)
PCI (MJ/kg)	29.5 - 30.6	26.1 - 26.7

A definição de pneus como biomassa ainda não foi definitivamente estabelecida. Contudo, os pneus usados são considerados como biomassa por muitos pesquisadores. Dentre seus inúmeros componentes, os pneus são constituídos de borracha natural e borracha sintética,

e, portanto, nessas frações, podem ser classificados como resíduo orgânico de natureza industrial, uma vez que a borracha natural é formada durante a fotossíntese direta e a borracha sintética (feita de óleo, gás ou carvão) - durante a fotossíntese indireta, que ocorreu milhões de anos antes.

2.4 O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

A conversão termoquímica modifica a estrutura química da biomassa por meio da alta temperatura. De forma geral, o termo gaseificação é entendido como o processo de conversão de qualquer combustível carbonáceo para um produto gasoso com um poder calorífico aproveitável. Esta definição abrange as tecnologias de pirólise, oxidação parcial e hidrogenação, mas exclui a combustão, já que o gás de combustão não apresenta poder calorífico utilizável. A tecnologia dominante é a oxidação parcial, e é em seu sentido que a palavra gaseificação é comumente interpretada (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2003).

Na gaseificação é produzido um gás energético, chamado de gás de síntese, através da oxidação parcial a temperaturas ligeiramente elevadas da biomassa. Este gás de síntese, *syngas*, constitui uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos leves (C_nH_m), dióxido de carbono (CO₂), e vapor de água (H₂O), além do nitrogênio (N₂) presente no ar fornecido para a reação. Devido ao processo, também resultam quantidades variáveis de carbono, ácidos pirolenhosos e alcatrão (LORA e ANDRADE, 2012).

A gaseificação pode ser aplicada a matérias-primas sólidas, líquidas e gasosas, como carvões, óleos residuais e gás natural. A composição gasosa obtida da transformação de biomassa é fortemente dependente das condições de gaseificação, do agente de gaseificação (oxigênio, ar e/ou vapor de água) e da composição da matéria-prima utilizada, e pode acontecer sob condições de temperatura que variam de 800°C a 1800°C (BALAT *et al.*, 2009).

O combustível produzido pode ser empregado na geração de calor, quando queimado diretamente, ou na produção de energia elétrica, quando injetado em motores do ciclo Otto e/ou turbinas a gás. Também tem empregabilidade na indústria química como gás de síntese para produção de combustíveis líquidos (VALLIYAPPAN *et al.*, 2008).

O agente de gaseificação possibilita que a corrente de alimentação seja rapidamente convertida a gás por meio de diferentes reações heterogêneas. O gás assim produzido contém

CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, traços de hidrocarbonetos, gases inertes presentes no agente de gaseificação, vários contaminantes, tais como pequenas partículas de material carbonoso, cinzas e alcatrões (BELGIORNO *et al.*, 2003). O gás combustível produzido pode ser usado para a produção de energia em turbinas a gás, motores ou, ainda, em caldeiras, enquanto o gás de síntese pode ser utilizado para a produção de diversas substâncias, entre elas, amônia e metanol (GODINHO, 2006).

As razões práticas para se decidir pela gaseificação de biomassa são numerosas e dependentes das condições locais. Além da atratividade da biomassa como fonte de energia, sobressaem-se as vantagens que os combustíveis gasosos apresentam, em geral, sobre os sólidos: facilidade de distribuição, alta eficiência da combustão pelo fato de poder ser controlada, baixa emissão de poluentes e possibilidade da utilização em motores e turbinas para se produzir trabalho mecânico e energia elétrica (GÓMEZ, 1996).

Segundo Bruno, Puig-Arnavat e Coronas (2010) o processo de gaseificação se divide em quatro zonas teóricas, de cima para baixo: zona de secagem (> 150 °C), zona de pirólise (150 - 700°C), zona de oxidação (700 – 1500°C) e zona de redução (800 - 1100°C), conforme a Figura 2.5

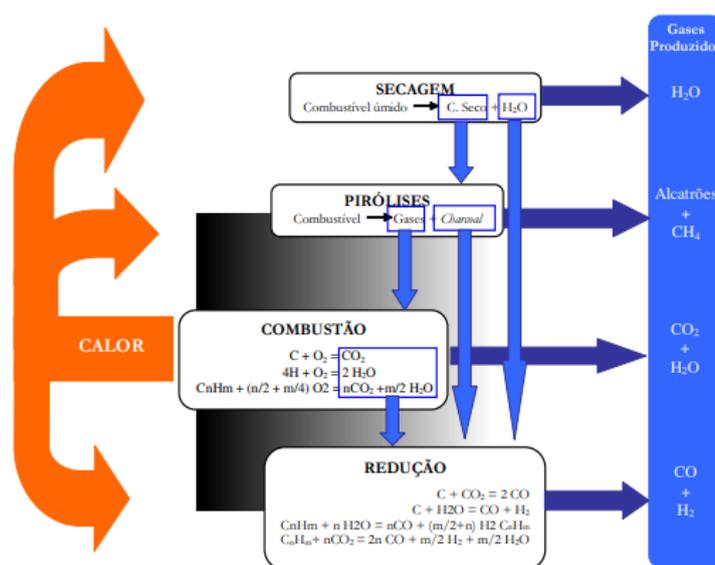


Figura 2.5 Zonas do processo de gaseificação

Na zona da secagem, a umidade do combustível é evaporada. A zona de pirólise separa o vapor de água, produtos orgânicos e gases não-condensáveis do carbono residual e cinzas do combustível. Com uma reação exotérmica, ocorre a oxidação parcial dos constituintes e os produtos são transformados em gases combustíveis em uma reação endotérmica, na zona de

redução. Os processos nas zonas de secagem, pirólise e redução absorvem calor do processo exotérmico de oxidação (BASU, 2006).

2.4.1 Zona de secagem

A zona de secagem se localiza no topo do gaseificador, onde o material a ser processado é alimentado e então aquecido pelos gases quentes que fluem ascendentemente, para remoção da umidade. A secagem de uma partícula sólida é uma combinação complexa de ocorrências e envolve diferentes fases, água líquida, vapor e poros da fase sólida por onde o líquido e o vapor migram. A secagem provoca uma redução no teor umidade da biomassa para $< 5\%$, numa faixa de temperatura entre 100 e 300°C. A quantidade de umidade, que se transfere para os gases, influencia diretamente no poder calorífico e na eficiência térmica global do gaseificador (PONTE FILHO, 1988).

Materiais com alto teor de umidade devem residir por maior tempo na zona de secagem, para que ocorram as transferências térmicas necessárias. Não obstante, pesquisadores como Ghosh *et al.* (2004) afirmam que para qualquer projeto de gaseificador, normalmente é impossível secar a biomassa até o grau necessário.

Segundo informações publicadas por Higman e Van der Burgt (2003), a implantação de um sistema externo de secagem, que não utilize um produto primário como combustível para gerar o calor, é aconselhado para a gaseificação de uma biomassa muito úmida, já que esta é uma operação instável que pode resultar na produção excessiva de fumaça e de um gás de baixa qualidade, pois a energia química do gás gerado é despendida na remoção da umidade durante o processo. O uso de fontes de calor residuais de um nível de temperatura apropriado é mais exergeticamente atrativo ao não reduzir a eficiência energética total do processo.

2.4.2 Zona de pirólise (volatilização)

Na zona de pirólise ocorre, na ausência total ou quase total de oxigênio, a degradação térmica rápida e irreversível do combustível proveniente da zona de secagem. Este fenômeno utiliza energia térmica gerada pela oxidação parcial dos produtos da pirólise. A temperatura nesta zona varia entre 350 e 600°C. Segundo Andrade (2007), nessa zona que ocorre a liberação de gases não-condensáveis ou voláteis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂), a produção de gases condensáveis (alcatrão) e de carvão residual (mistura porosa de carbono fixo e cinzas que não são volatilizados a temperaturas de gaseificação). As reações podem dar início em temperatura

de 225°C e o processo continua progressivamente até a temperatura de 400-500°C, sendo que os compostos gerados prosseguem a reagir expostos a altas temperaturas. Na zona de pirólise pode ainda acontecer quebra dos compostos em partes menores ou a condensação em compostos maiores, como hidrocarbonetos poliaromáticos, que podem constituir a maior parte do alcatrão condensado. A conversão gasosa pode chegar a 80%, a depender do tipo de biomassa e das condições do processo.

2.4.3 Zona de oxidação (combustão)

A injeção do agente gaseificante ocorre nessa zona. De acordo com Ghosh *et al.* (2004), não há precisão no que exatamente é queimado na zona de oxidação de um gaseificador, mas é correto assumir que grande parte dos gases da pirólise e uma pequena parte do carbono residual queimam na presença do oxigênio desta zona.

A oxidação é uma reação entre a biomassa sólida carbonizada e o oxigênio do ar, para formação de CO₂. O hidrogênio da biomassa também é oxidado e gera água. Uma grande quantidade de calor é liberada com a oxidação do carbono e hidrogênio. Se o oxigênio estiver presente em quantidades subestequiométricas, a oxidação parcial de carbono pode ocorrer, o que resulta na geração de monóxido de carbono.

2.4.4 Zona de redução

Na zona de redução ocorre a maioria das reações que formam os gases produzidos no gaseificador, os quais, juntamente com os gases de pirólise compõem o gás combustível (GHOSH *et al.*, 2004).

O processo de redução é um processo majoritariamente endotérmico, pois requer energia para que o átomo de oxigênio seja transferido de uma molécula para o carbono do carvão. As reações envolvidas são complexas e ocorrem na faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C, e podem ser simplificadas como: reação de Boudouard, reação gás-vapor (carbono-água), reação de *water shift* e reação de formação do metano (HIGMAN e BURGT, 2008).

As composições gasosa e sólida dependem da composição do material alimentado, gás de entrada e o tipo de reator utilizado. Esta diferença de composição interfere nas aplicações do produto e, por isso, cálculos de equilíbrio químico podem ser utilizados para fazer uma estimativa da composição gasosa esperada (BAIN e BROER, 2011).

2.5 REAÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

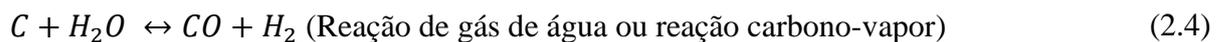
Segundo Nogueira e Lora (2003), as reações químicas mais importantes que ocorrem durante etapas descritas no tópico anterior são:

1. Gaseificação:

▪ Reações homogêneas:



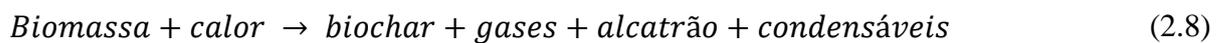
▪ Reações heterogêneas:



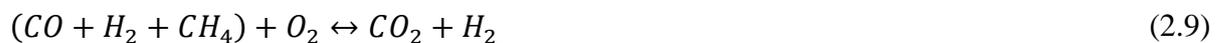
2. Oxidação do carbono



3. Pirólise



4. Oxidação parcial dos produtos da pirólise



5. Craqueamento do alcatrão



Entretanto, essas equações estão longe de retratar toda a complexidade do processo de gaseificação, através delas podem-se realizar importantes análises do processo.

2.6 GASEIFICADORES DE LEITO FIXO

Os gaseificadores de leito fixo são relativamente fáceis de projetar e operar, além de serem eficientes para combustíveis de alta massa específica e granulometria grosseira. São usados em plantas de energia de pequeno ou médio porte e para a recuperação de energia térmica. Em gaseificadores de leito fixo, o combustível é gaseificado em camadas de leito, de modo que diferentes zonas de reação estão presentes: secagem, pirólise, redução e oxidação, conforme a Figura 2.6 (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Nos gaseificadores de leito fixo o escoamento do combustível é feito por gravidade, com o leito movendo-se do topo para o fundo do reator à medida que a biomassa é consumida. É o tipo mais simples de gaseificador, e o único indicado para aplicações de pequeno porte, podendo ser usado na alimentação de motores em sistemas de 100 kW a 10 MW. Os gaseificadores de leito fixo são classificados, de acordo com o movimento da corrente gasosa através do leito de combustível, em gaseificadores de fluxo ascendente (*updraft*) ou de fluxo descendente (*downdraft*). Os gaseificadores de corrente descendente também são chamados de concorrentes, pois os fluxos da biomassa a ser gaseificada e do agente gaseificador têm direção e sentido iguais. Quando os fluxos têm a mesma direção e sentidos opostos, a gaseificação é chamada de contracorrente (REED e DAS, 1988).

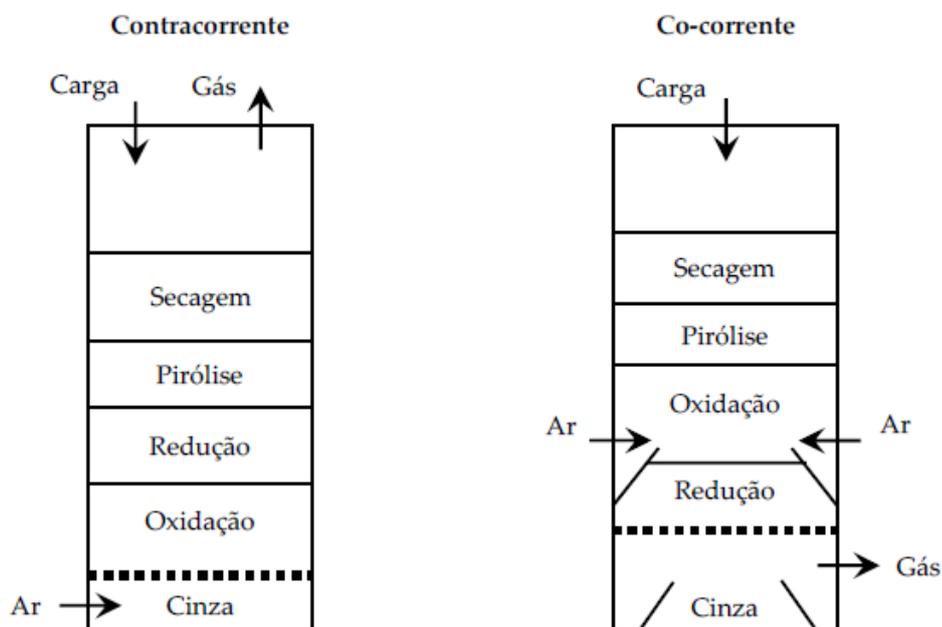


Figura 2.6 Gaseificadores de leito fixo (BELGIORNO *et al.*, 2003).

Nos gaseificadores do tipo *downdraft* a alimentação da biomassa ocorre na parte superior do equipamento, assim como nos gaseificadores do tipo contracorrente. Contudo, as

diferenças destes modelos em relação ao *updraft* estão na injeção de ar e na extração do gás de biomassa. Nos gaseificadores do tipo concorrente o ar é introduzido pela lateral ou pelo topo dos reatores, já a extração é realizada na parte inferior do reator, com temperatura próxima dos 700°C. É observada também a troca de posição das zonas de combustão e de redução se comparado com os gaseificadores do tipo contracorrente *updraft* (OLADE,1987). A geometria de um gaseificador *downdraft* é mostrado na Figura 2.7.

Neste tipo de gaseificador, a biomassa e o ar movem-se no mesmo sentido, como consequência, o gás produzido deixa o gaseificador após passar pela zona quente, o que permite quebra de até 99% do alcatrão formado durante a gaseificação (MARTINEZ, ANDRADE e LORA, 2008).

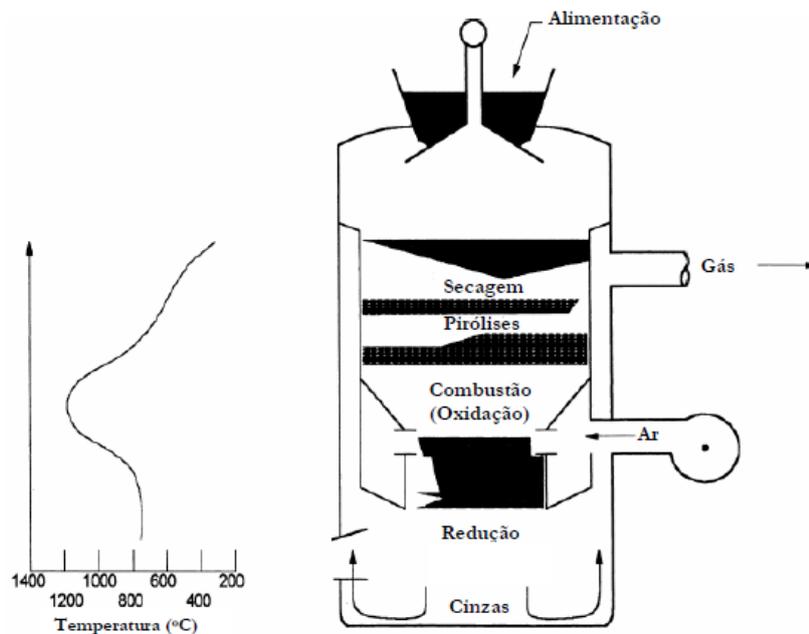


Figura 2.7 Representação de um gaseificador de concorrente *downdraft* e o perfil de temperaturas (MCKENDRY, 2002)

Quando introduzido no processo, o agente gaseificador entra em contato com a biomassa ainda não reagida. O material sólido e o agente sofrem processos de secagem e preaquecimento, principalmente por troca de calor por radiação com a região de pirólise. Nesta região, o agente aquecido reage com a biomassa, produzindo gases não condensáveis, carvão vegetal residual e alcatrões. Ao ser atingida a marca dos 200°C, ocorre a liberação dos combustíveis voláteis. Estes voláteis, ao entrarem em ignição com o ar descendente, formam uma chama no entorno das partículas, consumindo-as até o esgotamento de toda a matéria volátil, restando de 5% a 15% de carvão vegetal residual (SANTOS, 2006). O carvão residual entra em combustão (pela

presença de oxigênio no meio) e, por isso, a temperatura máxima do processo ocorre nesta região. Em seguida, os produtos da combustão reagem com o carvão vegetal na zona de redução, gerando mais CO e H₂. Como as principais reações que ocorrem nesta região são endotérmicas, a temperatura do gás cai abaixo de 800°C, temperatura na qual as reações de gaseificação ficam praticamente inexistentes. O gás produto escapa para a atmosfera a uma temperatura média de 700°C. As cinzas advindas deste processo possuem uma quantidade de carbono ainda não reagido (algo entre 4% e 8% da massa alimentada) e passa através da grelha para disposição (HENRIQUES, 2009).

Como os gases deixam o gaseificador a elevadas temperaturas, a eficiência global de energia de um gaseificador *downdraft* é baixa. Porém, o risco de entupimentos e incrustações diminui, uma vez que as substâncias voláteis contaminantes pouco se condensam, assim, sendo o teor de alcatrão baixo, o gás não precisa ser lavado e pode ser usado ainda quente (LORA, GÓMEZ e CORTEZ, 2009). A Figura 2.8 sumariza as zonas, o perfil de temperatura e a composição dos gases em um gaseificador *downdraft*.

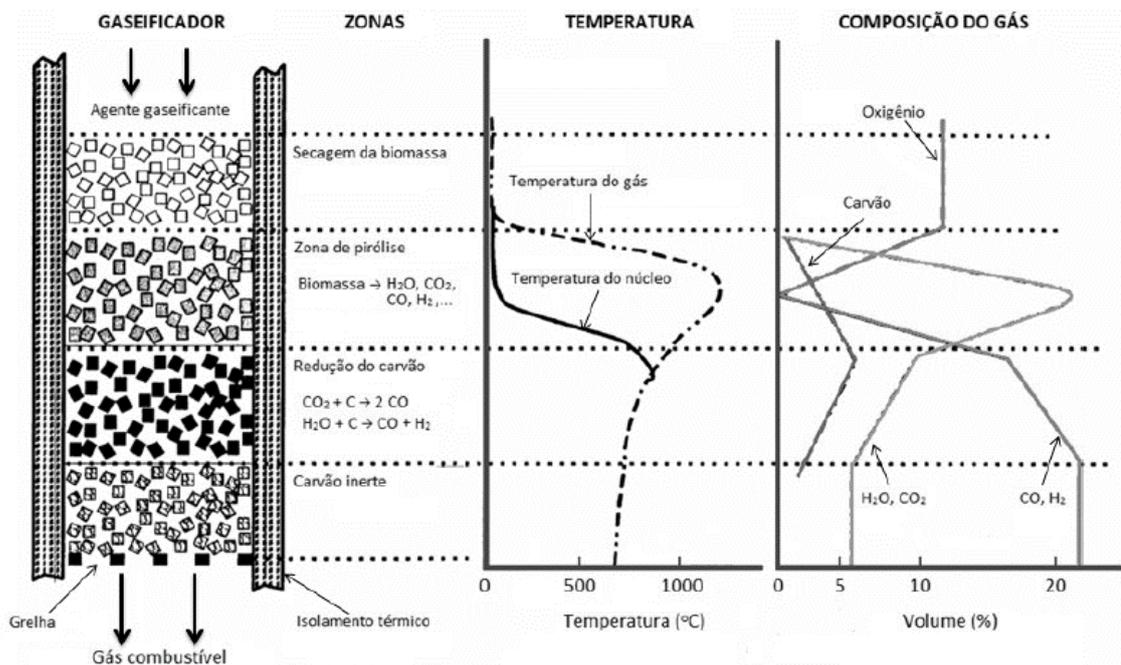


Figura 2.8 Esquema da gaseificação concorrente, com detalhe para as zonas de gaseificação, o perfil de temperatura e a composição do gás produzido (SANTOS, 2006).

De acordo com Reed e Dass (1988), um gaseificador *downdraft* apresenta uma distribuição uniforme da temperatura, baixo custo operacional e alta eficiência no craqueamento de alcatrão. A alta eficiência no craqueamento do alcatrão é consequência da redução da

garganta na zona de combustão, produzindo um gás de melhor qualidade, que pode ser utilizado em motores de combustão interna. As desvantagens desses equipamentos estão na capacidade limitada, cerca de 580 kW, devido à redução do diâmetro da garganta e produção de um gás com o alto teor de cinzas e fuligem. Outra desvantagem dessa tecnologia é a sensibilidade a umidade, que prejudica a eficiência térmica e o poder calorífico do gás gerado.

2.7 PARÂMETROS OPERACIONAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NO GÁS PRODUZIDO

Segundo Narváez (1996), há inúmeros parâmetros que influenciam diretamente na qualidade do gás produzido, contudo os principais parâmetros estudados no processo de gaseificação são: agente de gaseificação, temperatura do leito e razão de equivalência ou fator de ar.

2.7.1 Agente de gaseificação

Segundo Higman e Van der Burgt (2008), o agente gaseificador é responsável pelas reações que ocorrem no processo de gaseificação. Os principais agentes oxidantes utilizados nos gaseificadores são ar, o vapor ou o oxigênio puro ou uma mistura destes componentes. A utilização de oxigênio puro como agente gaseificador resulta em uma maior eficiência, se comparado com a utilização de ar. A grande quantidade de gás nitrogênio que compõe o ar, consome uma quantidade de energia considerável em seu aquecimento, diminuindo a eficiência do processo e diluindo o gás produzido.

A Tabela 2.5 mostra a influência do agente oxidante e da pressão do reator na qualidade final do gás produzido, em especial o poder calorífico do gás (PCI).

Tabela 2.5 Influência do de agente oxidante e da pressão de operação na qualidade do gás obtido (NOGUEIRA e LORA, 2003)

Agente de gaseificação	Ar	Vapor de água	Oxigênio
Pressão de operação	Atmosférico	Atmosférico	Pressurizado
Poder calorífico (MJ/Nm³)	4-6	10-18	8-14

Para Basu (2010), a gaseificação alotérmica, que é realizada a partir da utilização de vapor d'água como agente gaseificador é uma boa alternativa, pois a relação vapor/biomassa

na alimentação do reator tem influência importante na composição do gás produzido, já que uma maior relação leva a uma maior quantidade de gás hidrogênio e monóxido de carbono, aumentando a qualidade do gás. Contudo, a utilização de vapor só é possível a partir de uma adição externa de calor, por resistência elétrica ou através da recirculação do gás gerado no processo, tornando a alternativa menos viável economicamente.

Com esse cenário, estudos como Turn *et al.*(1998), Campoy (2009) e Chejne *et al.*(2011) usam como agente gaseificador uma mistura desses gases e buscam conciliar uma maior eficiência do processo de produção do gás de síntese juntamente com a diminuição do custo relativo à adição de energia no sistema.

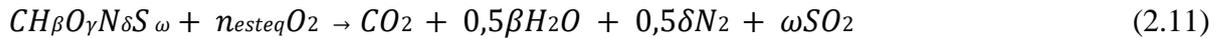
2.7.2 Temperatura do leito

A temperatura de operação do leito de um gaseificador é importante tanto para a qualidade do gás quanto para o perfeito funcionamento do reator, pois dependendo da temperatura de operação podem ocorrer fenômenos como aglomeração e/ou sinterização do leito o que pode levar ao colapso do mesmo. Etapas vitais para o processo de gaseificação, como a secagem e a pirólise, são também influenciados diretamente pela temperatura apresentada no leito. A temperatura também influencia na quantidade de alcatrão presente no gás. Temperaturas da ordem de 800 °C são adequadas para a redução da quantidade de alcatrão gerada. Para um maior controle da temperatura, alguns projetos utilizam resistências elétricas em volta do gaseificador, permitindo assim uma temperatura mais homogênea em todo o equipamento. Os pesquisadores também alertam para que se tenha taxa de alimentação do combustível sólido constante, já que uma flutuação dessa taxa acarreta em desvios significativos na temperatura do leito (MANIATIS *et al.*,1988).

2.7.3 Razão de Equivalência

Em Rodrigues (2008), a razão de equivalência (ER), também denominada de fator de ar, é definida como a razão da quantidade de oxigênio injetado no reator em relação à quantidade estequiométrica de oxigênio para a combustão completa do combustível sólido. A quantidade estequiométrica de oxigênio é a quantidade de oxigênio em mol necessária para a combustão completa de 1 mol de combustível.

Considerando a equação de combustão total da biomassa normalizada para um átomo de carbono, (2.11), tem-se:



Do balanço para o oxigênio, tem-se:

$$\gamma + 2n_{esteq}O_2 = 2 + 0,5\beta + 2\omega \quad (2.12)$$

Então,

$$n_{esteq}O_2 = 1 + 0,25\beta + 0,5\gamma + \omega \quad (2.13)$$

Por fim, a razão de equivalência é definida pelo quociente:

$$ER = \frac{n_{real}O_2}{n_{esteq}O_2} \quad (2.14)$$

Com este parâmetro também é possível delimitar os processos correlacionados de pirólise, gaseificação e combustão. Valores muito baixos ou iguais a zero de razão ($ER \leq 1$) indicam pirólise, valores maiores ou iguais a um ($ER \geq 1$) indicam combustão completa. O processo de gaseificação acontece com faixas intermediárias de razões de equivalência.

Segundo Souza-Santos (2010), a faixa entre 20% e 35% de razão de equivalência é a mais indicada para processos de gaseificação. Valores menores que 20%, impossibilitam o reator de manter reações auto térmicas, devido à falta de energia liberada no processo de combustão. Valores acima de 35% reduz significativamente a quantidade de gás de síntese produzido, e então, a eficiência do processo de gaseificação. O aumento na quantidade de oxigênio, acarreta maior combustão da biomassa, e também do gás de síntese produzido.

A razão de equivalência também consegue relacionar indiretamente a quantidade de oxigênio fornecido ao sistema com a quantidade de combustível alimentado. Turns (2000), define que a razão de equivalência é dada pela razão combustível-ar real em relação a razão combustível-ar ideal, ou estequiométrica, a partir da taxa de consume de biomassa e a vazão mássica de ar medida, como representada na equação apresentada, a seguir:

$$ER = \frac{(comb/ar)_{real}}{(comb/ar)_{estequiométrica}} \quad (2.15)$$

Outro importante efeito influenciado pelo fator de ar, é com relação à temperatura

atingida no leito. Quanto maior a presença de reações exotérmicas no leito, maior a temperatura atingida (CAMPOY, 2009).

2.8 GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS

A gasificação de pneus é um processo em que o agente gaseificante (ar, oxigênio e/ou vapor) interage com os componentes da estrutura dos pneus em uma reação endotérmica para produção, principalmente, de gás de síntese (CO e H₂) e outros subprodutos como CO₂, hidrocarbonetos leves e carvão. O gás de síntese produzido pode ser usado em MCI, turbinas a gás ou células a combustível (KARATAS *et al.*, 2013).

Raman *et al.*, em 1981, publicaram o primeiro estudo reportado sobre a gasificação de pneus usados. A gaseificação foi realizada em um reator de leito fluidizado em escala piloto, diâmetro interno do reator foi de 0,23 m, com uma borda livre expandida de 0,4 m e uma altura do leito de 0,6 m, com taxa de alimentação variando de 6 a 15 kg/h, temperaturas de 900-1100 K e vapor como agente de gaseificação. A máxima conversão de pneu em gás foi de 40% a 1100 K, com rendimento de 0,76 Nm³/kg e poder calorífico 39,6 MJ/Nm³ e a menor conversão em gás foi de 20% em 900 K.

A gaseificação de pneus tem sido realizada em três modos: gaseificação convencional, gaseificação plasmática ou gaseificação assistida por energia solar, sendo a maioria desses estudos sobre gasificação convencional. Apesar da maioria dos estudos de caráter experimental, de escala laboratorial ou piloto, sobre a gasificação de pneus, estar concentrada na produção de *syngas*, outros estão direcionados para a produção de gás hidrogênio com alta pureza, carvão ativado e nanotubos de carbono. Desses estudos, a maioria é realizada em um reatores de leito fluidizado. Reatores de forno rotativo, reatores de leito fixo e analisadores termogravimétricos (TGA), juntamente com um espectrômetro de massa para análise de gases, também são comumente utilizados (OBOIRIEN e NORTH, 2017).

Na gaseificação convencional, que é tema da presente dissertação, o calor utilizado para a decomposição da fração orgânica dos pneus é gerado pela oxidação parcial dos pneus usando ar ou oxigênio. Na gasificação à plasma, um plasma térmico é usado para decompor pneus em *syngas* e escórias vitrificadas. O plasma térmico é gerado pela transferência de uma alta corrente elétrica entre dois eletrodos e é feito na presença de um gás de trabalho que flui entre os dois eletrodos. A gasificação a plasma de pneus acontece sob temperaturas mais elevadas do que a

gasificação convencional de pneus. A maioria dos estudos relatam temperaturas abaixo de 1273K independentemente da configuração do reator para uma gaseificação convencional, enquanto a gaseificação a plasma é relatado sob temperaturas acima de 1273K (KANDASAMY e GOKALP, 2015; KUZNETSOV *et al.*, 2012; JANAJREH *et al.*, 2013; PIATKOWSKI e STEINFELD, 2011).

Na gaseificação de pneus, a relação de equivalência de ar, pressão, temperatura, taxa de alimentação de pneu, relação vapor/pneu e tipos de catalisadores são os principais parâmetros que podem afetar a recuperação de energia do processo. Raman *et al.* (1981) constataram que a recuperação de energia aumenta linearmente quando a temperatura do processo aumenta. No mesmo estudo, os pesquisadores informaram que o rendimento de produtos líquidos da gaseificação de pneus reduziu, de 55% a 15% quando a temperatura foi aumentada de 900 K para 1060 K. O rendimento do gás aumentou de 20% para 55% e o carvão permaneceu relativamente constante a 25-28% com o aumento da temperatura. Quanto a composição do gás produzido, os pesquisadores relataram que a 900 K, CH₄ apresentou a maior concentração seguida de H₂, C₂H₄, C₃H₆, CO₂, C₂H₆ e CO. Contudo, a 1060 K, o H₂ apresentou a concentração mais alta seguida de CH₄, CO₂, C₂H₄, CO, C₃H₆ e C₂H₆.

Leung e Wang (2003) avaliaram o efeito da razão de equivalência de 0,1 a 0,4 no rendimento do produto a três diferentes taxas de alimentação do pneu (2 kg/h, 3 kg/h e 4 kg/h). Os resultados obtidos mostraram que, com uma relação de equivalência maior do que 0,2, o produto gasoso teve o maior rendimento (70-80%) seguido do carvão (20-30%) e o produto líquido (0-5%) para as três taxas de alimentação dos pneus. No entanto, com uma razão de equivalência menor que 0,2, os resultados foram diferentes. Com a menor taxa de alimentação, os produtos sólidos e líquidos apresentaram o maior rendimento (40%) e o gás apresentou o menor rendimento (30%). Com a taxa de alimentação de valor intermediário, o carvão apresentou o maior rendimento (44%) e o gás e os produtos líquidos apresentaram rendimento semelhante (28%). Com a maior taxa de alimentação, o produto gasoso teve o maior rendimento (50%), seguido do carvão (30%) e o produto líquido, que apresentou o menor rendimento (20%). Os pesquisadores chegaram à conclusão que a taxa de alimentação do pneu teve um impacto maior no rendimento do produto com uma menor razão de equivalência.

Zhang *et al.* (2015) investigaram o efeito de diferentes catalisadores sobre o rendimento do produto. Os catalisadores utilizados foram Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃. Os resultados foram comparados com a areia. O rendimento de carvão foi mais elevado (36-39%),

seguido do rendimento de gás (22-34%) e o líquido apresentou o menor rendimento (11-20%) em todos os catalisadores e areia. Os produtos sólidos como os nanotubos formaram de 8 a 14% do carvão com uso de catalizadores. Não houve formação de nanotubos de carbono quando a areia foi utilizada.

Portofino *et al.* (2011) estudaram a gasificação de pneus em um reator de forno rotativo usando quatro catalisadores, dos quais dois eram catalisadores comerciais de níquel e os outros dois eram minerais naturais, a dolomita e olivina, relataram que o uso desses catalisadores diminui a recuperação de energia da gaseificação de pneus, em termos de *syngas*. Além disso, variando a temperatura, os pesquisadores afirmam que a uma temperatura de 823 K, CH₄ apresentou maior concentração (42%), seguido de H₂ (30%), C₂H₆ + C₂H_n (14%), CO (11%) e CO₂ (5%) e a uma temperatura mais alta de 1023 K, H₂ (57%) apresentaram a maior concentração seguida de CH₄ (21%), CO (9%), CO₂ (7%) e C₂H₆ + C₂H_n (7%).

Donatelli (2010) informou que o aumento da taxa de vapor/pneu provoca uma diminuição do poder calorífico total do gás produzido, resultando na diminuição da razão de recuperação de energia.

A qualidade do gás produzido é uma questão de grande importância na gaseificação de pneus usados. A gaseificação de pneus usados com vapor como agente gaseificante é relatada como aquela que fornece um produto de melhor qualidade, o qual é requerido em turbinas a gás e células de combustível para geração de calor e eletricidade. Contudo, a gaseificação a vapor produz com gás com maior teor de hidrogênio e em consequência um PCI maior quando comparado com a gaseificação a ar. (LANZINIA *et al.*, 2017; PORTOFINO *et al.*, 2013). O teor de gás hidrogênio na gaseificação do ar pode ser aumentado pelo uso do catalisador. Zhang *et al.* (2015) relataram que o uso de catalisador Ni/Al₂O₃ aumentou o teor de hidrogênio para 57% em comparação com o valor de 24% obtido quando a areia foi utilizada como catalisador em um reator de leito fixo.

Assim, com base nos experimentos relatados, para a presente dissertação será feita a modelagem de equilíbrio químico para determinação da composição de *syngas* e da temperatura de reação em um gaseificador de leito fixo com razões de equivalência de 0,35 e 0,5, com o resultado será dimensionado o sistema de gaseificação formado pelo gaseificador de leito fixo, do tipo *downdraft* e com garganta. Culminando em uma análise exergético do sistema por completo.

2.9 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA SISTEMAS DE GASEIFICAÇÃO

Segundo Basu (2006), a modelagem matemática para sistemas de gaseificação é uma importante etapa para o projeto de sistemas de diferentes portes, mas também para otimizar um sistema já existente com a extrapolação de condições e parâmetros para o alcance de melhores resultados. Um modelo adequado pode identificar o comportamento e a sensibilidade do desempenho de um gaseificador perante a variação de diferentes condições de operação e parâmetros de projeto, ou seja, os efeitos de muitos parâmetros são especulados com pouco ou nenhum dado experimental.

O uso de gaseificadores concorrentes (*downdraft*) para gaseificação de biomassa é abordado desde o século XIX, mas, apenas, a partir da década de 80, começaram as tentativas de descrever este processo através de modelos (CHERN, 1989).

Um sistema está em equilíbrio térmico e mecânico-, quando se encontra isolado de suas vizinhanças e não há ocorrência de variações observáveis macroscopicamente, sendo a temperatura uniforme em todo o sistema, assim como equilíbrio entre as forças. Contudo, mesmo em equilíbrio termodinâmico, o sistema pode envolver alguma reação química, transferência de massa entre as fases ou ambas (MORAN e SHAPIRO, 2002).

Há duas abordagens para modelos de equilíbrio: estequiométrica e não-estequiométrica. A abordagem estequiométrica é baseada em um mecanismo bem definido, composições químicas iniciais e determinação das constantes de equilíbrio de um conjunto de reações, através de dados de energia livre de Gibbs. A abordagem não-estequiométrica envolve a minimização da energia livre de Gibbs sujeito ao balanço de massa e restrições não-negativas das composições (MENDIBURU *et al*, 2014).

De acordo com Cousins (1978), existe um número considerável de reações possíveis entre os gases formados na zona de reação do gaseificador (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O e N_2), contudo, as reações heterogêneas de Boudouard, Shift e de formação de metano funcionam como uma boa representação do processo. Assim, com as reações heterogêneas de Boudouard, gás-água e formação de metano, juntamente com a análise elementar da biomassa, balanços de massa, e uma série de considerações iterativas, Cousins (1978) determinou as composições de CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e N_2 em função da temperatura de reação da gaseificação. Seguindo a mesma

metodologia estequiométrica de equilíbrio químico apresentada por Cousins (1978), Zainal *et al.* (2001), considerando apenas a interação da reação de formação de metano e a reação homogênea de gás-água ou reação de Shift (combinação das reações heterogêneas de gás-água e de Boudouard), conseguiram prever as concentrações do gás produto de um gaseificador concorrente para diferentes biomassas, em função da sua umidade e da temperatura de reação.

Babu e Chaurasia (2004) utilizaram a abordagem de Zainal *et al.* (2001) para simular o desempenho de um gaseificador concorrente, e incorporaram o estudo dos efeitos da fração do agente gaseificante injetado no sistema e do teor de umidade da biomassa sobre as variáveis de saída dadas pela composição do gás, temperatura da reação e valores caloríficos. Babu e Sheth (2005) usaram a mesma metodologia para estudar os efeitos do enriquecimento do ar com oxigênio, o aquecimento da corrente de ar e a fração de vapor de água no ar sobre as mesmas variáveis de saída.

Jarunghammachote e Dutta (2007) desenvolveram um modelo estequiométrico para predição da composição dos gases produzidos em um gaseificador concorrente de lixo doméstico na Tailândia. Os efeitos do teor de umidade do resíduo no desempenho do gaseificador foram estudados e o modelo foi validado e ajustado por meio de diversos dados experimentais de literatura. Os autores constataram que a temperatura reacional, o poder calorífico e a eficiência, diminuem com o aumento da umidade. Os resultados também mostraram que com o aumento da umidade as quantidades molares de CO₂, H₂ e CH₄ aumentam gradualmente, enquanto as de CO e N₂ diminuem.

Segundo Rodrigues (2008), a modelagem de equilíbrio com abordagem estequiométrica adota as seguintes considerações:

1. Biomassa seca composta por somente cinco elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (sistema CHONS);
2. Sistema adimensional e estacionário (modelo 0-D);
3. Sistema formado por um único volume de controle de forma que as variações de propriedades físicas internas (temperatura, pressão e concentração) e a presença de reações químicas intermediárias são negligenciadas;
4. Tempo de residência dos reagentes é suposto ser alto o suficiente para alcance do equilíbrio químico;

5. Todas as reações estão em equilíbrio químico, portanto, é considerado que os produtos da pirólise sejam consumidos e atinjam o equilíbrio na zona de redução antes que deixem o gaseificador.
6. Produto gasoso final da gaseificação constitui-se de somente 8 compostos químicos: H_2O , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e SO_2 ;
7. Todo o oxigênio é consumido e todo o carbono da biomassa é gaseificado no processo, e assim a formação de carbono residual pode ser negligenciada;
8. As cinzas não estão envolvidas em nenhuma reação química ou como catalisador, portanto, é considerada um material inerte, da mesma forma o nitrogênio presente na biomassa e no ar;
9. Todo o enxofre (S) da biomassa é convertido diretamente em dióxido de enxofre (SO_2);
10. O fluido comporta-se como gás ideal.

2.10 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS

Não há muitos estudos acerca da modelagem numérica da gaseificação de pneus, sendo encontrados na literatura científica apenas 4 trabalhos: Piatkowski e Steinfeld (2011), Kuznetsov *et al.* (2012), Janajreh *et al.* (2013) e Janajreh e Raza (2015).

Um modelo de equilíbrio é um tipo de modelo matemático usado para prever o comportamento do gaseificador. Geralmente, o modelo compreende conjuntos de equações lineares e não-lineares de conservação de espécies químicas, além das equações para o equilíbrio térmico das reações. Para esta dissertação, a modelagem do processo de gaseificação de pneus será fundamentada apenas em modelos de equilíbrio com abordagem estequiométrica e com base nas constantes de equilíbrio das reações. Portanto, serão usados os modelos para gaseificação de biomassa propostos por Zainal *et al.* (2001), Babu e Sheth (2005), Jarunghammachote e Dutta (2007) e Mendiburu *et al.* (2013). No final deste capítulo são apresentados os resultados de todos os modelos usados. A descrição minuciosa dos quatro modelos escolhidos, incluindo equacionamento matemático e todas as hipóteses consideradas, é feita no tópico 2.11.

2.11 PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS

A alimentação de pneus usados no gaseificador acontecerá por uma coifa em intervalos de tempo marcados por um medidor de nível. Duas válvulas delimitam a passagem da biomassa por um cilindro de alimentação, evitando a saída dos gases e asseguram a hermeticidade da região.

No gaseificador, a secagem é o primeiro processo, seguido da pirólise. Na região de oxidação (garganta) há a injeção de ar pré-aquecido, que oxida os gases produzidos na pirólise e gera o calor necessário para a gaseificação do *char*. No processo, há duas correntes de saída no gaseificador, a do gás gerado e a das cinzas com o *char* residual, sendo esta última retirada por meio de um parafuso sem fim.

O gás produzido passa por uma primeira etapa de limpeza num ciclone para eliminação da maior quantidade possível de partículas. O gás, uma vez limpo no ciclone, segue para um trocador de calor com o ar de gaseificação, o qual terá sua temperatura elevada (pré-aquecimento) aproveitando a energia do gás de saída. Devido à possibilidade de possíveis condensados, este trocador dispõe de uma saída de líquidos.

Segundo Stevens (2001), os ciclones são utilizados para remover partículas grandes e operam numa ampla faixa de temperaturas, limitadas pelo material de sua construção. Os ciclones também ajudam na remoção do alcatrão condensado e materiais alcalinos da corrente do gás, conseguindo remover mais de 90% de partículas acima de 5 μm de diâmetro com mínima perda de carga. A remoção parcial de material entre 1 a 5 μm é também possível, mas neste caso o sistema tem eficiência mais baixa.

Posteriormente, se utiliza um segundo trocador de calor para continuar o resfriamento do gás até uma temperatura entre 100 e 125 °C, utilizando água da rede para condensação de parte do alcatrão. Por fim, o gás entra num sistema de lavagem de gases (*wet scrubber*), onde através de um lavador de gás tipo Venturi também se retém parte do alcatrão (no caso de não usar um leito catalítico). Outra possibilidade é o uso de um leito catalítico para retenção do alcatrão arrastado em forma de vapor onde as temperaturas variam entre 500 e 600°C, o qual é craqueado e posteriormente resfriado para condensação. Contudo, a escolha por leitos catalíticos dependerá do conteúdo de alcatrão que se deseja obter no gás final e dos resultados finais dos testes que forem realizados.

No sistema de lavagem, os gases saem saturados. O gás é resfriado até temperaturas suficientemente baixas para condensar grande parte do líquido que foi arrastado, para evitar que um resfriamento posterior condense os líquidos ainda remanescentes no gás, antes de sua entrada em outros equipamentos. Finalizando esses processos, o gás estará disponível para a sua utilização em outros dispositivos ou para armazenamento.

O ciclone, posicionado na saída dos gases de exaustão do gaseificador, retira os resíduos sólido, principalmente de cinzas e algumas partículas de *char*, que foram arrastados pelo gás produzido.

O funcionamento deste equipamento baseia-se no uso da força centrífuga para separar os sólidos. Segundo a E.P.A (1998), uma das principais dificuldades enfrentadas está na separação das partículas de *char*, que apresentam uma típica massa específica de 200 kg/m^3 e as cinzas apresentam uma massa específica entre 600 a 1000 kg/m^3 . Para melhor funcionamento, é recomendada uma velocidade de saída dos gases de aproximadamente 15 m/s, temperatura do gás de saída em torno de 600°C e vazão de $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Objetivando o aproveitamento energético do gás de saída para o aquecimento do ar que é o agente de gaseificação do processo, bem como o resfriamento do *syngas* na saída do gaseificador antes de sua entrada num sistema de lavagem de gases, serão utilizados 2 trocadores de calor do tipo carcaça e tubo.

Trocadores de calor do tipo tubo e carcaça são muito comuns em aplicações industriais. Eles contêm um grande número de tubos (até centenas) embalados em uma concha com seus eixos paralelos ao da casca. A transferência de calor ocorre quando um fluido escoar nos tubos enquanto o outro flui para fora dos tubos através da casca. Esse tipo de trocador de calor é ainda classificado de acordo com o número de passagens de casco e tubo envolvidos (CENGEL, 2011).

Para dimensionar os dois trocadores de calor do tipo tubo e carcaça e o condensador para o sistema de limpeza e acondicionamento do *syngas* produzido por gaseificação de pneus usados desta dissertação, foi escolhido o método da diferença de temperatura média logarítmica (DTML) corrigida, tendo em vista que as mudanças de temperatura são especificadas e referentes a fluxos de fluidos de vazão mássica já conhecida.

Segundo Tieni (2005), a filtração em um filtro de mangas acontece com a passagem do gás carregado com as partículas através do elemento filtrante, as mangas. As partículas ficam então retidas na superfície do tecido e nos poros das fibras, formando assim a chamada torta de filtração responsável direta pela filtração. No momento em que se atinge o tempo de filtração

ou queda de pressão máxima determinada para o equipamento, a torta então deverá ser removida da manga.

Os lavadores de gás (*wet scrubbers*) são utilizados principalmente para a remoção de alcatrão. Amplas variedades de equipamentos estão disponíveis, como por exemplo, as torres de spray (*spray towers*), sistemas que usam líquidos depuradores (*impingement scrubber*), depuradores com defletores e os depuradores Venturi. De acordo com Baker *et al.* (1986), o mais comum é do tipo Venturi, que são depuradores nos quais se acelera o fluxo de gás contra uma pulverização aquosa de alta massa específica. As gotas aquosas impactam a uma grande velocidade relativa com os sólidos do fluxo de gás. As velocidades do gás são tipicamente entre 60 a 125 m/s na região de estreitamento, a eficiência na remoção de partículas é proporcional à queda de pressão no Venturi.

O lavador venturi tipo *Reither* foi escolhido para esta instalação. É um lavador tipo venturi com um pistão. O gás circula pelo interior do equipamento antes de encontrar um estrangulamento transversal formado por dois cilindros menores colocados horizontalmente. O líquido de lavagem é pulverizado axialmente por bocais. As características destes modelos são: o venturi perfeitamente acoplado transversalmente e o líquido de lavagem que se pulveriza por injeção axial ou transversal à baixa pressão. Devido ao grande efeito cortante da corrente do gás, as partículas do líquido se convertem em partículas muito finas. A elevada aceleração do gás na entrada do equipamento e a elevada velocidade relativa provocada entre as partículas e as gotículas é a razão da boa capacidade de separação deste tipo de lavador.

2.12 EXERGIA

O francês Nicolas L. Sadi Carnot (1796 – 1832), há dois séculos, desenvolveu o primeiro estudo que deu origem ao Segundo Princípio da Termodinâmica, ao introduzir a ideia de quantificar o trabalho máximo, a partir do qual, o conceito de exergia começou a ser esclarecido. Gibbs e Maxwell deram continuidade ao estudo de Carnot e deram forma ao conceito de “*available energy*”, definindo-a como a propriedade pela qual se mede a capacidade de causar mudanças, devido ao desequilíbrio com o meio ambiente da substância em análise. (KOTAS, 1985).

Segundo Palma (2007), diversos nomes diferentes foram dados para esta função termodinâmica, como: “*trabalho técnico máximo*”, denominado pelo alemão E. Schmidt, em 1953; “*energia não degradada em calor*”, pelo francês Gibert, em 1955; e “*ectalpia*”

(rendimento calórico), denominada pelo alemão U. Grigull, em 1945, até que em 1956, o engenheiro esloveno Zaron Rant propôs a palavra “*exergia*”.

Exergia é a parcela da energia que pode ser completamente convertida em qualquer outra forma de energia, calor e/ou trabalho. Exergia também é a essência da energia e/ou a disponibilidade (*availability*) da energia. A energia não pode ser criada nem destruída, só transformada e sempre se conserva, mas em cada transformação haverá sempre uma parte perdida, ao contrário da exergia, que é uma propriedade extensiva, que pode ser destruída e não é conservada. Quanto mais um sistema se aproxima do equilíbrio, a exergia se aproxima de zero (CORONADO, 2010).

Para calcular a exergia é necessário que se defina o estado de referência. O estado de referência condiz a um corpo (ou meio) muito grande no estado de equilíbrio termodinâmico perfeito, ou seja, não há nenhum gradiente ou diferenças que envolvam pressão, temperatura, energia química, energia cinética ou potencial magnético. Então, não há possibilidade de se produzir trabalho oriundo de qualquer forma de interação entre partes do ambiente. O estado de referência pode ser representado pela atmosfera, pelos mares, oceanos e pela crosta terrestre (TUNA, 1999).

Para processos reais, a exergia de entrada em um componente da planta é sempre maior que a exergia de saída, quando não se aplica uma força externa (trabalho) sobre ele. Essa falta de balanço se deve as irreversibilidades presentes no processo. Em sistemas térmicos produtores de potência, o trabalho real é sempre menor que o trabalho máximo, pois a cada transformação vão existir perdas e destruições, gerando perdas exergéticas ou irreversibilidades.

2.12.1 Tipos de exergia

De acordo com Kotas (1985) e Szargut (1988) a exergia total subdivide-se em exergia cinética, exergia potencial, exergia termomecânica e exergia química, conforme as equações 2.16 e 2.17.

$$Ex = Ex^{cinética} + Ex^{potencial} + Ex^{térmica} \quad (2.16)$$

$$Ex^{térmica} = Ex^{Tm} + Ex^{Ch} \quad (2.17)$$

A exergia cinética é equivalente à própria energia cinética quando a velocidade relativa considerada é a da superfície da terra, como mostra a equação 2.18.

$$Ex^{cinética} = \frac{mV^2}{2} \quad (2.18)$$

A exergia potencial também é equivalente à energia potencial quando o referencial é a superfície do local avaliado, por exemplo, a superfície da terra, como na equação 2.19.

$$Ex^{potencial} = mgZ_o \quad (2.19)$$

A energia cinética e potencial são formas de energia ordenada e, portanto totalmente conversíveis em trabalho, já a exergia térmica é uma forma de energia desordenada (KOTAS, 1985). De acordo com Szargut (1988), a exergia termomecânica ou física é definida como sendo o trabalho máximo obtido em processos reversíveis quando uma quantidade de matéria é levada do estado inicial (P e T) ao estado do equilíbrio de pressão e temperatura de referência (P₀ e T₀) do ambiente. Se uma região do espaço dispõe de pressão e temperatura maior que o ambiente, nesse caso existe um potencial com relação ao meio. Se a pressão e temperatura do sistema se igualam ao do meio, atingiu-se o estado inativo, restrito, e não se tem mais capacidade de gerar trabalho ou calor.

Segundo Andrade (2001), a exergia termomecânica específica pode ser descomposta em duas outras partes, uma referente à temperatura ($ex^{\Delta T}$), e a outra referente à pressão ($ex^{\Delta P}$), como mostrado na equação 2.20. Assim, para gases ideais:

$$ex^{Tm} = \left\{ C_p \left[(T - T_0) - T_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] \right\} + RT_0 \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.20)$$

A exergia física também pode ser calculada conhecendo as propriedades entalpia, entropia e a temperatura de referência, segundo a equação 2.21.

$$ex^{Tm} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (2.21)$$

Por outro lado, segundo Kotas (1985), exergia química é a máxima quantidade de trabalho obtido quando a substância é trazida desde o estado ambiental (T₀ e P₀) ao equilíbrio termodinâmico e químico completo com o meio de referência. Assim, o componente químico da exergia é a capacidade de um fluxo de produzir trabalho devido ao seu desequilíbrio químico com o meio ambiente ou estado de referência.

Para substâncias inorgânicas há valores padrão de exergia química, na temperatura e pressão de referência em 25 °C e 1 atm, respectivamente. Para o cálculo da exergia química de misturas de fluxos gasosos, assumindo que seja uma mistura de gases ideais, se aplica a seguinte equação 2.22:

$$Ex^{Ch} = \sum_i y_i \cdot \bar{e}x_i + \bar{R}T_0 \sum_i y_i \cdot \ln(y_i) \quad (2.22)$$

Sendo, $\bar{e}x_i$ a exergia química padrão de cada substância; Y_i a fração molar de cada substância; R a constante universal dos gases; T_0 , temperatura de referência.

Para combustíveis líquidos e sólidos, a determinação de algumas propriedades é muito difícil, pois esses combustíveis são soluções de numerosos compostos químicos. Kotas (1985) assume que a relação da exergia química com o poder calorífico inferior (PCI), para combustíveis industriais sólidos e líquidos, é similar a de substâncias químicas puras, tendo a mesma relação de componentes químicos. Essa relação é dada segundo a equação 2.23.

$$\varphi = \frac{ex^{Ch}}{PCI} \quad (2.23)$$

Para combustíveis fósseis sólidos, com relação de massa entre oxigênio e carbono de $2,67 > \frac{O}{C} > 0,667$, a relação φ , adimensional, é expressa segundo a formula experimental de acordo com a equação 2.24.

$$\varphi = \frac{1,4038 + 0,1882 \cdot \frac{H}{C} - 0,2509 \left(1 + 0,7256 \cdot \frac{H}{C}\right) + 0,0383 \cdot \frac{N}{C}}{1 - 0,3035 \cdot \frac{O}{C}} \quad (2.24)$$

Para combustíveis com uma relação de massa entre oxigênio e carbono menor que $\frac{O}{C} < 0,667$, a relação φ , é, então, expressa conforme a equação 2.25.

$$\varphi = 1,0437 + 0,1882 \cdot \frac{H}{C} + 0,0610 \cdot \frac{O}{C} + 0,0404 \cdot \frac{N}{C} \quad (2.25)$$

Para combustíveis fósseis líquidos, a relação é a dada pela equação 2.26.

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \cdot \frac{H}{C} + 0,0432 \cdot \frac{O}{C} + 0,2169 \cdot \frac{S}{C} \cdot \left(1 - 2,0628 \cdot \frac{H}{C}\right) \quad (2.26)$$

2.12.2 Irreversibilidade

A irreversibilidade (I), que corresponde a parcela degradada de trabalho útil disponível. Assim, processos irreversíveis, que são encontrados na natureza, podem ser identificados de três formas básicas: há sempre dissipações de energia durante as operações; são espontâneos e ocorrem numa única direção; para acontecerem no sentido inverso requerem a introdução de energia. Apenas no plano ideal são possíveis aqueles processos que não geram atrito ou transferência de calor (CORONADO, 2010).

A irreversibilidade é calculada pela equação 2.27.

$$I = \sum Ex_{i,entrada} - \sum Ex_{i,saida} \quad (2.27)$$

2.13 ANÁLISE EXERGÉTICA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS

A planta considerada para análise termoeconômica da gaseificação de pneus usados é composta pelos equipamentos descritos no item 2.11. Os dados de entalpia e entropia para cada ponto do processo são obtidos a partir do programa de simulação química HYSYS V7.0 desenvolvido pela ASPENTECH®.

O software HYSYS é um simulador que se oferece como ferramenta computacional para representar reações químicas, dispondo de grande flexibilidade e oferecendo uma base termodinâmica, operações unitárias industriais e reatores químicos (catalítico ou não). De forma geral, o programa Hysys tem a função de simular diversos processos químicos de acordo com a montagem do usuário, permitindo montar e simular plantas de processos nas condições desejadas, objetivando encontrar condições de operações com menor custo possível. O software Hysys pode simular no estado estacionário ou dinâmico. A variação tanto da entalpia como da entropia é fundamental para o cálculo da exergia, assim o resultado final, utilizando os dados do programa HYSYS serão os mesmos, quando do uso de tabelas termodinâmicas, apesar dos dados de entalpia e entropia obtidos com o programa serem diferentes daqueles achados nas tradicionais tabelas termodinâmicas. Finalmente, foi escolhido o modelo termodinâmico PRSV, por ser uma modificação do modelo de Peng-Robinson (PR), o qual além de possuir maior aplicabilidade em termos de pressão e temperatura, ainda estende a aplicabilidade do modelo PR original a sistemas moderadamente não-ideais.

A exergia química padrão (vide Tabela 2.6) foi usada para calcular a exergia química específica.

Tabela 2.6 Exergia química das principais substâncias do processo de gaseificação de pneus usados (SZARGUT, 1988).

Componente	Exergia padrão (kJ/kmol)
H ₂	236090
CO	274210
CO ₂	19480
H ₂ O (g)	9500
CH ₄	831200
N ₂	720
O ₂	3970
H ₂ O (l)	900

2.14 ANÁLISE TERMOECONÔMICA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE PNEUS

Na década de 1950, deu-se início ao desenvolvimento das bases da termoeconomia em dois grupos de pesquisa. O primeiro, formado por Robert Evans e Myron Tribus (UCLA) e o segundo grupo, por R. A. Gaggioli e E. F. Obert da Universidade de Wisconsin. O primeiro grupo avaliou processos de dessalinização através da análise exérgica, atribuindo custos aos fluxos exérgicos e balanço de custos para cada componente relacionado ao sistema. O segundo grupo aplicou a contabilidade de custos exérgicos na seleção de tubulações de vapor e seu isolamento. A metodologia de Evans e Tribus foi oficializada somente em 1970, num trabalho de El-Sayed e Evans, que marcou a introdução dos métodos de cálculo de otimização (TSATSARONIS, 1993).

Segundo Palma (2007), desde 1970 tem-se desenvolvido diversas metodologias de análise termoeconômica, objetivando a determinação de custos baseados na Segunda Lei. Atualmente, duas metodologias são consideradas as principais: o método de contabilidade de custos (teoria de custos exérgicos), que envolve os custos médios como uma base para a valoração racional de custos, e o método de otimização, que utiliza os custos marginais para minimizar os custos dos produtos de um sistema ou componentes.

Em 1985, G. Tsatsaronis propôs o uso da palavra *exergoeconomia* em lugar de *termoeconomia*, para uma mais clara caracterização da combinação das análises exérgicas e econômicas.

De acordo com Valero, Torres e Lozano (1989), a otimização mais completa é a Análise Funcional Termoeconômica, que tenta a otimização de um projeto de uma planta inexistente, minimizando uma função objetivo, desenvolvida por vários pesquisadores como Evans *et al* (1980), Frangopoulos (1984), Von Spakovsky (1986), usando como base o trabalho de Evans e Tribus (1965), comentado anteriormente.

No Brasil, Silveira aplicou o Método de Análise Funcional Termoeconômica de Frangopoulos para projeto de um sistema de cogeração aplicado a uma indústria de celulose, otimizando os valores de pressão e temperatura de vapor vivo. Além deste, Nogueira elaborou uma análise exérgica da degradação da estratificação térmica em tanques de armazenamento para estabelecer a estratégia ideal do consumo de energia (SILVEIRA e NOGUEIRA, 1992).

Silveira (1988) desenvolveu uma nova metodologia de otimização termoeconômica para o tratamento de sistemas energéticos abordando aspectos econômicos associados ao conceito de exergia para auxiliar nas decisões de seleção de equipamentos e escolha do modo de operação otimizando o projeto de plantas térmicas.

Silveira (1998), utilizando os conceitos da elaboração do Diagrama Funcional Termoeconômico de Frangopoulos, (1987), determinou os custos específicos de produção de calor, frio e potência e utilizou-os na equação do Custo Exergético da Manufatura, como sendo os custos de produção dos insumos relacionados à potência térmica e elétrica (comprada da rede ou produzida na cogeração). A mesma metodologia foi novamente aplicada em trabalhos de Coronado *et al.* (2013) e Coronado *et al.* (2014), para uma planta de produção de biodiesel.

A análise termoeconômica é baseada na utilização do diagrama funcional termoeconômico aplicado na alocação dos custos dos produtos produzidos na planta de gaseificação de pneus usados. Um método algébrico para a gaseificação de pneus usados é desenvolvido embasando-se na associação da análise de custos sugerida por Silveira (1998), combinado com a análise exérgica.

A metodologia é baseada na identificação das funções do sistema e, individualmente, de cada unidade, na construção do diagrama funcional termoeconômico e na formulação do problema de custo de produção do *syngas* e produtos associados. O parâmetro de decisão é denominado de Custo exérgico de manufatura – CME. Coronado (2010) utilizou a mesma metodologia para realizar uma análise termoeconômica na produção de biodiesel considerando o incremento exérgico no custo do biodiesel e do glicerol calculando também os créditos de carbono envolvidos.

3 METODOLOGIA

Este capítulo aborda toda a metodologia usada para desenvolvimento dos cálculos referentes à modelagem de equilíbrio químico do processo de gaseificação de pneus usados, bem como o dimensionamento da planta de gaseificação e toda a análise exergética e termoeconômica do processo em questão.

3.1 MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO DA GASEIFICAÇÃO DE PNEUS USADOS

De acordo com análises físico-químicas os pneus usados são compostos por nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S) e cinzas. Para esta dissertação, a composição dos pneus usados é 73,8%, 6,8%, 9%, 0,3%, 1,3% para C, H, O, N e S, respectivamente e o percentual de cinzas (A) no material dado como 8,8% (JANAJREH e RAZA, 2013).

3.1.1 Modelo de equilíbrio proposto por Zainal *et al.* (2001)

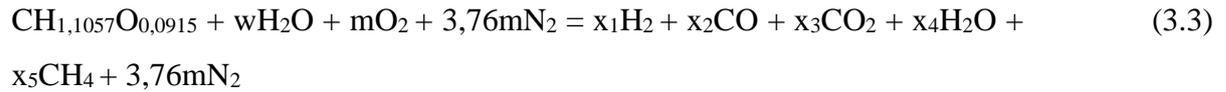
O estudo de Zainal *et al.* (2001) propõe um modelo de equilíbrio para um gaseificador *downdraft*, para diferentes tipos de biomassa, ao assumir que todas as reações estão em equilíbrio termodinâmico e que assim, o produto da pirólise queima e alcança o equilíbrio ainda na zona de redução, antes de sair do gaseificador. Assume-se ainda, como sistema adiabático, ou seja, não há perda de calor para o meio externo.

As reações consideradas são:



Na composição elementar do pneu escolhido, as proporções de nitrogênio e enxofre são consideravelmente pequenas. Assim, no modelo proposto por Zainal *et al.* (2001), a fórmula química típica do material, com base em um único átomo de carbono, deve ser expressa em termos de CHO, ou seja, $CH_{1,1057}O_{0,0915}$.

A reação global de gaseificação é dada por:



Sendo x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 os coeficientes das composições dos produtos e m a quantidade de oxigênio necessária por kmol de pneu usado. A partir do teor de umidade (MC%), a quantidade de água por kmol de pneu usado, dado por w , pode ser calculada:

$$w = \frac{(MM_{pneu})MC}{[(MM_{H_2O}(1 - MC))]} \quad (3.4)$$

Analisando a eq. (3.3), são necessárias seis equações para resolver as seis incógnitas ($x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, m$) do sistema. O sistema de seis equações lineares e não-lineares formado por três equações obtidas com a aplicação da lei de conservação para cada elemento da reação global de gaseificação (CHO), juntamente com duas equações a partir da constante de equilíbrio da formação de metano, além da constante de equilíbrio da reação de mudança e, uma última equação, obtida com o balanço de energia, foi utilizado para resolver as incógnitas.

- Balanço do carbono

$$1 - x_2 - x_3 - x_5 = 0 \quad (3.5)$$

- Balanço do hidrogênio

$$1,1057 + 2w - 2x_1 - 2x_4 - 4x_5 = 0 \quad (3.6)$$

- Balanço do oxigênio

$$0,0915 + w + 2m - x_2 - 2x_3 - x_4 = 0 \quad (3.7)$$

- Constante de equilíbrio para a formação do metano

$$K_1(x_1^2) - x_5 = 0 \quad (3.8)$$

- Constante de equilíbrio para a reação de shift

$$K_2(x_2x_4) = x_1x_3 \quad (3.9)$$

- Equação do balanço de energia

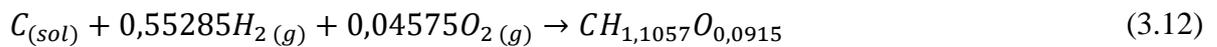
$$H_{fpneu}^o + w \left(H_{fH_2O(l)}^o + H_{(vap)} \right) + mH_{fO_2}^o + 3,76mH_{fN_2}^o = x_1H_{fH_2}^o + x_2H_{fCO}^o + x_3H_{fCO_2}^o + x_4H_{fH_2O(g)}^o + x_5H_{fCH_4}^o + (T_2 - T_1)(x_1Cp_{H_2} + x_2Cp_{CO} + x_3Cp_{CO_2} + x_4Cp_{H_2O} + x_5Cp_{CH_4} + 3,76mCp_{N_2}) \quad (3.10)$$

A equação (3.10) pode ser simplificada como:

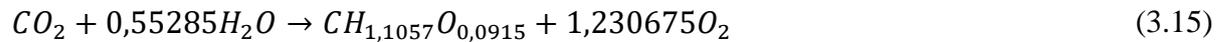
$$dH_{pneu} + wdH_{H_2O(l)} = x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} + x_4dH_{H_2O(g)} + x_5dH_{CH_4} + 3,76mdH_{N_2} \quad (3.11)$$

Na equação completa de balanço de energia (3.10), T_2 e T_1 representam a temperatura de gaseificação na zona de redução e a temperatura ambiente, respectivamente.

A equação de formação de 1 mol de pneu usado ($CH_{1,1057}O_{0,0915}$) a partir de carbono sólido, hidrogênio e oxigênio se dá pela seguinte equação:



Contudo, tal reação não pode ocorrer. Assim, a formação de $CH_{1,1057}O_{0,0915}$ se baseia nas seguintes equações:



O cálculo da entalpia de formação do pneu usado é dado por:

$$H_{f,pneu}^o = PCS + H_{f,CO_2}^o + \frac{1,1057}{2} H_{f,H_2O(l)}^o \quad (3.16)$$

O poder calorífico superior é calculado pelas porcentagens de massa dos componentes do pneu usado aplicadas na seguinte fórmula (CHANNIWALA e PARIKH, 2002):

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad (3.17)$$

O calor específico (C_p) depende da temperatura da substância e pode ser calculado usando a eq. (3.18):

$$C_p = R(A + BT_{am} + \frac{C}{3}(4T_{am}^2 - T_1T_2) + \frac{D}{T_1T_2}) \quad (3.18)$$

Sendo R a constante de universal dos gases, $8,314 \text{ kJ/kmol.K}$. A , B , C e D são os coeficientes de equação expressos na Tabela 3.1. T_{am} é o valor médio entre T_1 e T_2 .

Tabela 3.1 Constante para cálculo de capacidade térmica de diversos compostos químicos (ROBERT, 1984)

Espécie química	Fórmula	T _{max}	A	10 ³ B	10 ⁶ C	10 ⁻⁵ D
Metano	CH ₄	1500	1,702	9,081	-2,164	
Hidrogênio	H ₂	3000	3,249	0,422		0,083
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557		-0,031
Dióxido de carbono	CO ₂	2000	5,457	1,047		-1,157
Nitrogênio	N ₂	2000	3,28	0,593		0,04
Água	H ₂ O	2000	3,47	1,45		0,121
Carbono	C	2000	1,771	0,771		-0,867

A constante de equilíbrio K é função apenas da temperatura e é dada pela eq. (3.19) (Robert, 1984):

$$\ln K = - \frac{\Delta G^o}{RT} \quad (3.19)$$

Usando a função de formação padrão de Gibbs e algumas manipulações matemáticas, como estão mostradas em Zainal *et al.* (2001), as constantes de equilíbrio, K₁ e K₂, são funções da temperatura de gaseificação, e podem ser calculados usando as equações gerais:

$$\ln K_1 = \frac{7082,848}{T} + (-6,567) \ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} T + \frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{0,701 \cdot 10^{-5}}{2T^2} + 32,541 \quad (3.20)$$

$$\ln K_2 = \frac{5870,53}{T} + 1,86 \ln T + -2,7 \cdot 10^{-4} T + \frac{-58200}{T^2} - 18,007 \quad (3.21)$$

Fazendo m, x₄ e x₅ em função de x₁ x₂ x₃ e reorganizando a equação do balanço de energia, tem-se:

$$x_4 = w + 0,55285 - x_1 - 2x_5 \quad (3.22)$$

$$x_5 = 1 - x_2 - x_3 \quad (3.23)$$

Substituindo a equação (3.23) na equação (3.22):

$$x_4 = -x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w - 1,44715 \quad (3.24)$$

Do balanço do oxigênio na equação (3.7) e usando a equação (3.24):

$$m = \frac{1}{2} (-x_1 + 3x_2 + 4x_3 - 1,53865) \quad (3.25)$$

Simplificando a equação da energia (3.10), usando as equações (3.23), (3.24) e (3.25), tem-se:

$$Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dw + E = 0 \quad (3.26)$$

Sendo:

$$A = dH_{H_2} - dH_{H_2O(g)} - 1,88dH_{N_2}$$

$$B = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 5,64dH_{N_2}$$

$$C = dH_{CO_2} + 2dH_{H_2O(g)} - dH_{CH_4} + 7,52dH_{N_2}$$

$$D = dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O(l)}$$

$$E = -1,44715dH_{H_2O(g)} - 2,892662dH_{N_2} - dH_{pneu}$$

Substituindo a equação (3.23) na equação (3.8):

$$x_1^2 K_1 + x_2 + x_3 - 1 = 0 \quad (3.27)$$

Substituindo a equação (3.24) na equação (3.9):

$$-K_2(x_1 x_2) + (w - 1,44715)K_2 x_2 + 2K_2 x_2^2 - x_1 x_3 + 2K_2(x_2 x_3) = 0 \quad (3.28)$$

Assim, foi possível reduzir o sistema de seis equações e seis incógnitas para um sistema de três equações (3.26), (3.27) e (3.28), das quais duas são não-lineares e um linear, e três incógnitas, facilmente resolvidas usando o método de Newton-Raphson ou algum software matemático, sendo usado para tal problema a função *fsolve* do Matlab. Com o resultado, x_4 , x_5 e m são calculados pelas equações (3.22), (3.23) e (3.25), respectivamente.

3.1.2 Modelo de equilíbrio proposto por Babu e Sheth (2005)

O modelo de equilíbrio proposto por Babu e Sheth (2005) para prever o desempenho de um gaseificador downdraft é bastante similar ao de Zainal *et al.* (2001).

As abordagens de balanço para cada componente e as simplificações de x_4 e x_5 em função dos demais coeficientes (x_1 , x_2 , x_4), juntamente com as mesmas equações para cálculo das constantes das reações, são utilizadas para montar o sistema com o qual serão calculadas as proporções dos componentes no gás produto. Uma diferença nesse modelo é que juntamente

com o teor de água por kmol de pneu (w), a fração de oxigênio para o processo (m) é um dado de entrada e não mais calculado pelas frações do gás como na proposta de Zainal *et al.* (2001).

A partir da reação global de gaseificação (3.3), mostrada no modelo de Zainal *et al.* (2001), a solução para o modelo proposto por Babu e Sheth (2005) segue os passos:

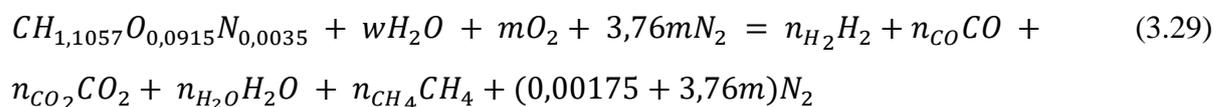
1. Calcular o valor de w usando a equação (3.4) segundo o modelo de Zainal *et al.* (2001);
2. Especificar o valor de m , calculado em função da razão de equivalência (ER) desejada (2.4);
3. Supor uma temperatura T_2 ;
4. Calcular K_1 e K_2 usando as equações (3.20) e (3.21) conforme o modelo de Zainal *et al.* (2001);
5. Calcular x_1 , x_2 e x_3 pelo sistema de equações: (3.25), (3.27) e (3.28);
6. Substituir os valores calculados em 5 nas equações (3.23) e (3.24), determinando x_5 e x_4 , respectivamente;
7. Calcular o novo valor de T_2 usando a equação (3.10);
8. Repetir os passos 4-7, mediante um processo iterativo, até que o valor de T_2 seja constante.

3.1.3 Modelo de equilíbrio proposto por Jarunthammachote e Dutta (2007)

Semelhante ao proposto em Babu e Sheth (2005), o modelo de Jarunthammachote e Dutta (2007) consegue prever a temperatura de reação a partir da quantidade de oxigênio. Em Zainal *et al.* (2001), a quantidade de oxigênio é definida em termos de alguns componentes do gás produzido.

Para a mesma composição elementar do pneu usado nos modelos anteriores, no modelo proposto por Jarunthammachote e Dutta (2007), a fórmula química típica do material, com base em um único átomo de carbono, deve ser expressa em termos de CHON, nesse caso como $CH_{1,1057}O_{0,0915}N_{0,0035}$. Deve-se notar que a diferença da proposta de Zainal, este autor considera nesta equação empírica o conteúdo de nitrogênio.

A reação global de gaseificação do pneu pode ser escrita como:



Através das equações de balanço de massa dos componentes e suas relações com as constantes de equilíbrio das reações, um sistema de cinco equações é montado para que as cinco incógnitas ($n_{H_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{H_2O}, n_{CH_4}$) sejam determinadas.

A constante de equilíbrio para a reação de formação de metano é calculada como:

$$K_1 = \prod_i (y_i)^{v_i} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\sum_i v_i} = \frac{n_{CH_4} n_{total}}{(n_{H_2})^2} \quad (3.30)$$

A constante de equilíbrio para a reação de shift é calculada como:

$$K_2 = \prod_i (y_i)^{v_i} \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\sum_i v_i} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \quad (3.31)$$

Sendo y a fração molar, v o número estequiométrico.

Para o cálculo das constantes de equilíbrio da equação (3.19), a energia de Gibbs padrão de formação deve ser calculado pelo seguinte polinômio

$$\Delta \bar{g}_{f,T}^0 = \bar{h}_f^0 - a'T \ln(T) - b'T^2 - \left(\frac{c'}{2}\right) T^3 - \left(\frac{d'}{3}\right) T^4 + \left(\frac{e'}{2T}\right) + f' + g'T \quad (3.32)$$

Os coeficientes $a' - g'$ e a entalpia de formação dos gases estão expressos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Valores de entalpia padrão \bar{h}_f^0 (kJ/mol) e coeficientes para a equação empírica $\Delta \bar{g}_{f,T}^0$ (kJ/mol)

	\bar{h}_f^0	a'	b'	c'	d'	e'	f'	g'
CO	-110,5	$5,619 \cdot 10^{-3}$	$-1,19 \cdot 10^{-5}$	$6,383 \cdot 10^{-9}$	$-1,846 \cdot 10^{-12}$	$-4,891 \cdot 10^2$	$8,684 \cdot 10^{-1}$	$-6,131 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	-393,5	$-1,949 \cdot 10^{-2}$	$3,122 \cdot 10^{-5}$	$-2,448 \cdot 10^{-8}$	$6,946 \cdot 10^{-12}$	$-4,891 \cdot 10^2$	5,270	$-1,207 \cdot 10^{-1}$
H ₂ O	-241,8	$-8,95 \cdot 10^{-3}$	$-3,672 \cdot 10^{-6}$	$5,209 \cdot 10^{-9}$	$-1,478 \cdot 10^{-12}$	0	2,868	$-1,722 \cdot 10^{-2}$
CH ₄	-74,8	$-4,620 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,319 \cdot 10^{-8}$	$-6,647 \cdot 10^{-12}$	$-4,891 \cdot 10^2$	$1,411 \cdot 10^1$	$-2,234 \cdot 10^{-1}$

O cálculo da a energia de Gibbs padrão de reação é dado por:

$$\Delta G_T^0 = \sum_i v_i \Delta \bar{g}_{f,T,i}^0 \quad (3.33)$$

O balanço de energia é usado para o recálculo da temperatura de gaseificação, e é matematicamente dado por:

$$\sum_{j=\text{reagentes}} h_{f,j}^0 = \sum_{i=\text{produtos}} n_i(h_{f,i}^0 + \Delta\bar{h}_{T,i}^0) \quad (3.34)$$

A variação de entalpia entre o estado de referência (298 K) e uma temperatura qualquer é calculado por:

$$\Delta\bar{h}_{T,i}^0 = \int_{298}^T \bar{C}_p(T) dT \quad (3.35)$$

$$\bar{C}_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.36)$$

$$\int_{298}^T \bar{C}_p(T) dT = aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 \quad (3.37)$$

Os coeficientes do calor específico à pressão constante estão mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Coeficientes do calor específico à pressão constante para as espécies gasosas que compõe o produto da gaseificação

Espécies gasosas	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Temperatura
H ₂	29,11	-0,1916.10 ⁻²	0,4003.10 ⁻⁵	-0,8704.10 ⁻⁹	273-1800
CO	28,16	0,1675.10 ⁻²	0,5372.10 ⁻⁵	-2,222.10 ⁻²	273-1800
CO ₂	22,26	5,981.10 ⁻²	-3,501.10 ⁻⁵	-7,469.10 ⁻⁹	273-1800
H ₂ O	32,24	0,1923.10 ⁻²	1,055.10 ⁻⁵	-3,595.10 ⁻⁹	273-1800
CH ₄	19,89	5,204.10 ⁻²	1,269.10 ⁻⁵	-11,01.10 ⁻⁹	273-1500
N ₂	28,9	-0,1571.10 ⁻²	0,8081.10 ⁻⁵	-2,873.10 ⁻⁹	273-1800

Assim, a equação (3.34) pode ser reescrita como:

$$\sum_{j=\text{reagentes}} h_{f,j}^0 = \sum_{i=\text{produtos}} n_i(h_{f,i}^0) + [\sum_i(n_i a_i)T + \sum_i(n_i b_i)T^2 + \sum_i(n_i c_i)T^3 + \sum_i(n_i d_i)T^4] \quad (3.38)$$

A solução para o modelo proposto segue os seguintes passos:

1. Calcular o valor de *w* usando a equação (3.4) segundo o modelo de Zainal *et al.*(2001);
2. Especificar o valor de *m*, calculado em função da razão de equivalência (ER) desejada (2.14);
3. Supor uma temperatura T₂;
4. Calcular K₁ e K₂ usando a equação (3.19);
5. Calcular as cinco incógnitas *n_i* através do sistema composto pelas equações (3.5),

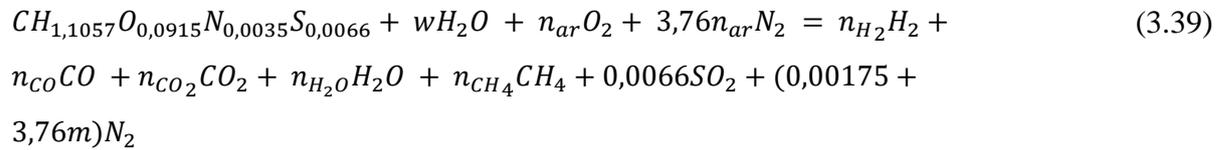
(3.6), (3.7), (3.30) e (3.31).

6. Calcular o novo valor de T_2 usando a equação (3.37);
7. Repetir os passos 4-6, como um processo iterativo, até que o valor de T_2 seja constante.

3.1.4 Modelo de equilíbrio proposto por Mendiburu *et al.* (2014)

O modelo de Mendiburu *et al.* (2014) considera a fórmula química do material expressa em termos de CHONS, ou seja, todos os componentes. Com a composição escolhida, a fórmula do pneu é dada por $CH_{1,1057}O_{0,0915}N_{0,0035}S_{0,0066}$.

Assim, a reação global de gaseificação do pneu pode ser escrita como:



Para esse modelo, a quantidade de água por kmol de pneu usado, dado por w , pode ser calculada em função do teor de umidade (MC%) e teor de cinzas (A%), conforme a equação (3.40):

$$w = \frac{(MM_{pneu})(1 + \frac{A}{100-A})}{(MM_{H_2O}(\frac{100}{MC} - \frac{A}{100-A} - 1))} \quad (3.40)$$

O balanço de massa aplicado à equação (3.39) leva às seguintes equações:

$$1 - n_{CO} - n_{CO_2} - n_{CH_4} = 0 \quad (3.41)$$

$$1,1057 + 2w - 2n_{H_2} - 2n_{H_2O} - 4n_{CH_4} = 0 \quad (3.42)$$

$$0,0783 + w + 2n_{ar} - n_{CO} - 2n_{CO_2} - n_{H_2O} = 0 \quad (3.43)$$

A constante de equilíbrio para a reação de formação de metano e a constante de equilíbrio para a reação de shift são relacionadas com as composições do gás pelas equações (3.30) e (3.31). Contudo, para a equação (3.30), o número total de mols do gás produzido é expresso através de manipulação algébrica das equações (3.41) – (3.43), resultando na equação (3.44):

$$n_{total} = 1 + \frac{1,1057}{2} + w + 0,066 + \frac{0,0035}{2} + 3,76n_{ar} - 2n_{CH_4} \quad (3.44)$$

Portanto, para esse modelo a equação (3.44) deve ser substituída na equação (3.30), resultando na equação (3.45):

$$K_1 = \prod_i (y_i)^{v_i} \left(\frac{P}{P_0 n_{total}} \right)^{\sum_i v_i} = \frac{n_{CH_4} \left(1 + \frac{1,1057}{2} + w + 0,066 + \frac{0,0035}{2} + 3,76n_{ar} - 2n_{CH_4} \right)}{(n_{H_2})^2} \quad (3.45)$$

Segundo o artigo de Mendiburu et al (2014), a energia de Gibbs de formação, \bar{g}_T^0 , e a entalpia total, \bar{h}_T^0 , devem ser calculados por polinômios de sexto grau, baseados em coeficientes obtidos pelas tabelas termodinâmicas de NIST-JANAF (2017). Contudo, ao entrar em contato com o autor para sanar algumas dúvidas, o mesmo aconselhou a usar os polinômios e coeficientes NASA-Glenn por serem mais precisos e assim, mostrarem melhores resultados com base em seus últimos estudos.

Sendo assim, com os coeficientes NASA-Glenn, os polinômios usados foram:

$$C_p = R (a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T) \text{ [J/mol K]} \quad (3.46)$$

$$\bar{h}_T^0 = RT(-a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln(T) + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T}) \text{ [J/mol]} \quad (3.47)$$

$$\bar{s} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln(T) + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2 \text{ [J/molK]} \quad (3.48)$$

As equações (3.47) e (3.48) foram usadas na equação (3.49) para obtenção das constantes de equilíbrio pela equação (3.19).

$$G = \bar{h}_T^0 - Ts \quad (3.49)$$

A equação (3.46) é usada para o balanço de energia, com o qual será possível calcular a temperatura de gaseificação T_2 , e pode ser simplificado como na equação (3.50).

$$\sum_{j=reaagentes} h_{f,j}^0 = \sum_{i=produtos} n_i (h_{f,i}^0) + R[\sum_i (n_i a_1) T^{-2} + \sum_i (n_i a_2) T^{-1} + \sum_i (n_i a_3) + \sum_i (n_i a_4) T + \sum_i (n_i a_5) T^2 + \sum_i (n_i a_6) T^3 + \sum_i (n_i a_7) T] \quad (3.50)$$

A solução para o modelo proposto segue os seguintes passos:

1. Calcular o valor de w usando a equação (3.40);
2. Especificar o valor de n_{ar} , calculado em função da razão de equivalência (ER) desejada (2.4);
3. Supor uma temperatura T_2 ;

4. Calcular K_1 e K_2 usando a equação (3.19);
5. Calcular as cinco incógnitas n_i através do sistema composto pelas equações (3.41), (3.42), (3.43), (3.45) e (3.31).
6. Calcular o novo valor de T_2 usando a equação (3.50);
7. Repetir os passos 4-6, como um processo iterativo até que o valor de T_2 seja constante.

Os resultados obtidos em cada modelo e uma comparação entre eles serão apresentados e discutidos no Capítulo 4.

3.2 DIMENSIONAMENTO DO GASEIFICADOR

O projeto da região de oxidação, zona em que se encontra a garganta, depende da quantidade no consumo de biomassa e da capacidade específica do sistema, e influencia diretamente no craqueamento do alcatrão e na formação de óleo na região da pirólise. Segundo, Kaupp e Goss (1981), a capacidade específica do sistema para um gaseificador de leito fixo downdraft tipo garganta pode variar de 180 a 3600 kg/h.m². Contudo, Coronado (2007) baseado nas experiências com projeto e construção do Grupo de Processos Termoquímicos da Universidade de Zaragoza, Espanha, recomenda capacidades específicas de processamento entre 1200 a 1300 kg/h.m² para obtenção de bons resultados.

Para o presente dimensionamento, o valor intermediário de 1250 kg/h.m² foi escolhido como capacidade específica de processamento. Dessa forma, a área da garganta (região de oxidação) pode ser calculada a partir do fluxo de alimentação estabelecido e da capacidade específica de processamento. A área da garganta é calculada pela equação 3.51.

$$\text{Área da garganta (m}^2\text{)} = \frac{\text{Alimentação } \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)}{\text{Capacidade especif. proc. } \frac{\text{kg}}{\text{h.m}^2}} \quad (3.51)$$

A partir da área da garganta, calcula-se o diâmetro dessa região circular.

A maioria dos autores considera uma inclinação em relação a vertical de 45° a 60° para a região da garganta, a partir da qual se faz possível delimitar a região de pirólise, de oxidação e de redução. Contudo, Coronado (2007), recomenda estabelecer 33° em relação à vertical para o projeto da garganta, de forma a melhorar o fluxo de alimentação e evitar a possível formação

de ar no leito. Para o presente dimensionamento, um ângulo de 30° em relação a vertical será tomado.

Segundo a Twenty University (1981), o volume da região de redução, deve ter aproximadamente 0,5 m³ por cada m² da região de oxidação (área da garganta). Ainda de acordo com o Coronado (2007), o volume da região de redução é recomendado que seja aproximadamente 30% do volume total.

Segundo Reed e Dass (1988), o diâmetro na região de pirólise corresponde ao dobro do diâmetro da região da garganta. Segundo recomendações de Coronado (2007), a altura do gaseificador deve corresponder a 2,5 vezes o diâmetro da região de pirólise.

3.3 BALANÇO DE MASSA NO GASEIFICADOR

Dados reais obtidos de gaseificadores de pequeno porte mostrados em Coronado (2007), quanto a condições de operação como fluxo de ar de entrada requerido e fluxo de gás produzido em relação à biomassa processada (entre 25 e 620 kg/h), estão dispostos no gráfico apresentado na Figura 3.1.

O gaseificador *downdraft* recebe duas correntes na entrada: a alimentação do material e de ar pré-aquecido (agente gaseificante). As correntes de saída são representadas pelo fluxo de gás gerado no processo de gaseificação e as cinzas acompanhadas do *char* residual, sendo estas últimas retiradas pelo sistema de eliminação de resíduos.

De acordo com Coronado (2007), a corrente do gás arrastará parte das cinzas e o carbono residual na grelha do gaseificador equivale a aproximada de 6 g de pó/Nm³ de gás, podendo variar segundo os ciclos de funcionamento da grelha. Quanto a quantidade de alcatrão, no pior dos casos, oscilará entre 1 a 3 g/Nm³ do gás de saída. Para a produção de sólidos, é previsto uma faixa de 30 a 40 kg/h de cinzas e *char* residual, mas que pode ser calculada por conservação de massa entre as entradas e saídas do sistema. Os restos de matéria são os condensados de alcatrão e possíveis perdas por fugas no reator.

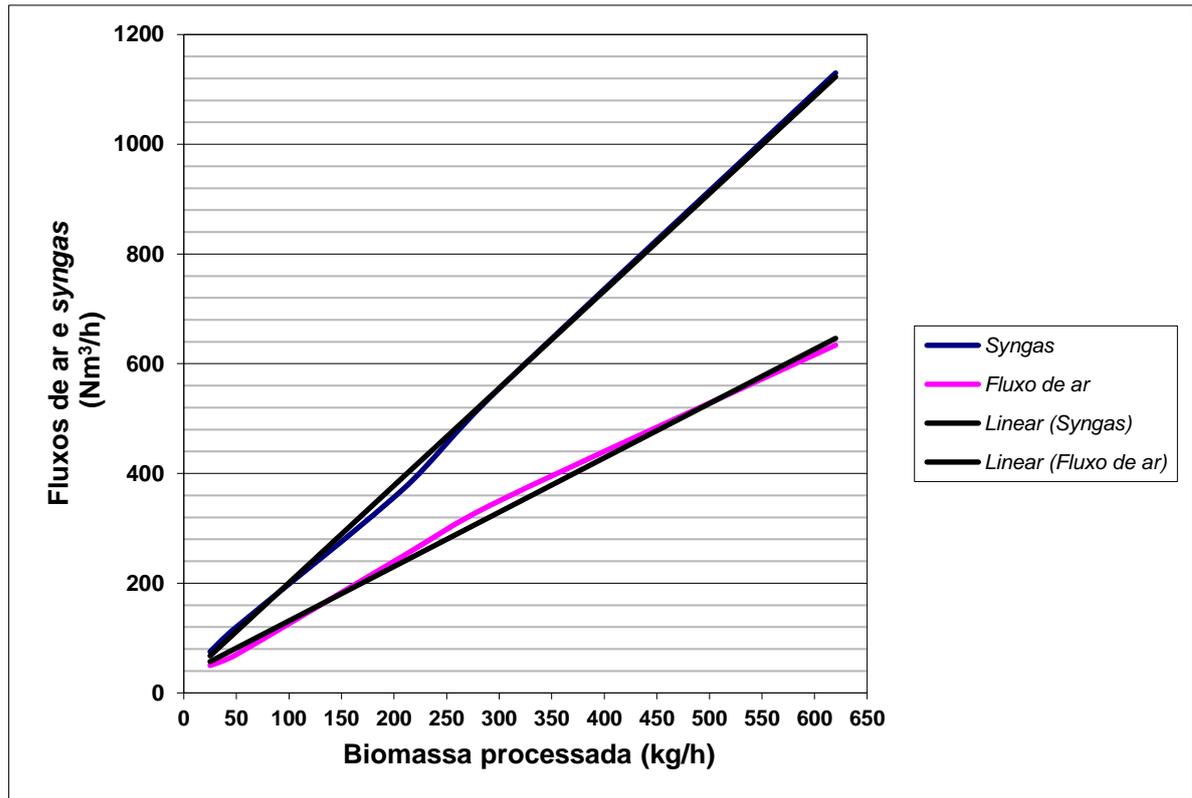


Figura 3.1 Fluxo de ar necessário e fluxo de gás produzido em função da quantidade de biomassa processada em um gaseificador tipo *downdraft* tipo garganta (CORONADO, 2007).

As equações linearizadas que regem as curvas são:

$$y_{syngas} = 1,774x + 23,27 \quad (3.52)$$

$$y_{ar} = 0,99x + 32,33 \quad (3.53)$$

3.4 BALANÇO DE ENERGIA NO GASEIFICADOR

O balanço energético do gaseificador pode ser apresentado segundo a equação (3.54):

$$m_b h_b + m_{ar} h_{ar} = m_g h_g + m_{cinzas} h_{cinzas} + Q_{ma} \quad (3.54)$$

Sendo:

m_b : Fluxo de biomassa que entra no gaseificador, kg/s

m_g : Fluxo de gás produzido na gaseificação, kg/s

m_{ar} : Fluxo de ar introduzido no gaseificador, kg/s

m_{cinzas} : Fluxo de cinzas, kg/s

Q_1 : Calor perdido para o meio ambiente, kW.

h_b : Entalpia da Biomassa, kJ/kg

h_g, h_a : Entalpia do gás e do ar, kJ/kg

h_{cinzas} : Entalpia das cinzas, kJ/kg

3.4.1 Cálculo do PCI do *syngas*

Segundo Nogueira e Lora, (2003), para o cálculo do poder calorífico inferior (PCI) se faz uso da seguinte equação 5.5:

$$PCI_g = 0,126C_{CO} + 0,358C_{CH_4} + 0,108C_{H_2} + 0,59C_{C_2H_4} + 0,637C_{C_2H_6} \text{ (MJ/Nm}^3\text{)} \quad (3.55)$$

3.4.2 Cálculo da entalpia do gás de biomassa

A entalpia do gás produzido, h_g , resulta do efeito dos vários gases que o compõem, como mostrado no item 3.3, em base úmida, como mostra a equação 3.56.

Portanto,

$$h_g = n_{CO_2}h_{CO_2} + n_{CH_4}h_{CH_4} + n_{H_2}h_{H_2} + n_{N_2}h_{N_2} + n_{O_2}h_{O_2} + n_{CO}h_{CO} + n_{H_2O}h_{H_2O} \quad (3.56)$$

Sendo:

n_{elem} : Concentrações molares do gás produzido, base úmida

h_{elem} : Entalpia dos elementos que compõem o gás.

A entalpia dos elementos que compõem o gás de saída pode ser calculada utilizando os polinômios e coeficientes NASA-Glenn (2017), apresentada na equação 3.57.

$$\bar{h}_T^0 = RT(-a_1T^{-2} + a_2T^{-1}\ln(T) + a_3 + a_4\frac{T}{2} + a_5\frac{T^2}{3} + a_6\frac{T^3}{4} + a_7\frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T}) [J/mol] \quad (3.57)$$

A entalpia total é dada pelo somatório do produto de cada entalpia determinada pelos coeficientes NASA-Glenn (2017) pelo número de mols referente a cada composto. A composição molar do *syngas* produzido é calculada a partir da composição obtida com a modelagem para uma razão de equivalência de 0,35 é apresentada na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 Composição molar do *syngas* a 806 K

Composto	Número de mols
CH ₄	0,1285
H ₂ O	0,0069
H ₂	0,2981
CO	0,7965
CO ₂	0,075
N ₂	1,63

3.4.3 Cálculo da entalpia da biomassa e do ar

Segundo Mendiburu *et al.* (2014), a entalpia de formação da biomassa, nesse caso, o pneu, é dada por:

$$H_{f\text{ pneu}}^0 = PCS + H_{f\text{ CO}_2}^0 + \frac{1,1057}{2} H_{f\text{ H}_2\text{O}_{(l)}}^0 \left[\frac{kJ}{kg} \right] \quad (3.58)$$

O poder calorífico superior pode ser calculado pela correlação Channiwala e Parikh (2002), como mostrado no item 3.1.1:

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad (3.59)$$

$$H_{f\text{ pneu}}^0 = PCS + 2,706H_{f\text{ CO}_2}^0 + 1,224H_{f\text{ H}_2\text{O}_{(l)}}^0 + 0,026H_{f\text{ SO}_2}^0 \quad (3.60)$$

Assim, considerando a umidade, tem-se, finalmente, que a entalpia do pneu é dada por:

$$H_{pneu}^0 = (0,912(H_{f\text{ pneu}}^0)) + 0,088(H_{f\text{ H}_2\text{O}_{(l)}}^0) \quad (3.61)$$

Na psicrometria, que é o estudo das propriedades termodinâmicas de misturas de ar seco e de vapor de água, a pressão de referência é a pressão atmosférica (101,325 kPa) e a temperatura de referência é 0 °C. A entalpia é calculada multiplicando o calor específico do ar seco pela diferença entre a temperatura do ar e a temperatura de referência. Como a

temperatura de referência é 0 °C e o C_p do ar seco é aproximadamente igual a 1, a entalpia do ar seco é sensivelmente equivalente à temperatura do ar (em °C), como na equação 3.62.

$$H_{ar\ seco} = c_p(T_{ar} - T_0) = 1,005T_{ar} \quad (3.62)$$

3.4.4 Perda de calor

O calor cedido ao meio ambiente pode ser calculado usando a equação 5.13, com a substituição das demais incógnitas calculadas neste item.

$$Q_1 = m_b h_b + m_a h_a - m_g h_g - m_{cinzas} h_{cinzas} \quad (3.63)$$

3.4.5 Eficiência a frio

Segundo Nogueira e Lora (2003), quanto a aplicações térmicas de gaseificação, quando o gás é queimado diretamente num forno, convém referir-se como eficiência a quente, pois há aproveitamento da energia térmica dos gases.

Em aplicações de potência, como é o caso dos motores de combustão interna e turbinas a gás onde o *syngas* pode ser usado resfriado após seu acondicionamento (limpeza e remoção de partículas e alcatrão), é válido referir-se como eficiência a frio.

Calculada pela equação (3.64)

$$\eta (frio) = \theta \frac{PCI_g}{PCI_{pneu}} \quad (3.64)$$

Sendo:

θ : Nm³ do gás por kg de biomassa

PCI_g Poder calorífico inferior do gás de saída (kJ/Nm³): 6085 kJ/Nm³

PCI_{pneu} : Poder calorífico inferior do pneu usado (kJ/kg): 32348,39 kJ/kg

3.4.6 Eficiência a quente

Calculada pela equação 3.65

$$\eta (quente) = \tau \frac{h_g}{h_{pneu}} \quad (3.65)$$

Sendo:

τ : kg do gás por kg de biomassa

h_g : Entalpia do gás de saída (kJ/kg): -3258,91 kJ/kg

h_{pneu} : Entalpia do pneu usado (kJ/kg): $-11403,87 \text{ kJ/kg}$

3.5 SISTEMA DE LIMPEZA DO SYNGAS

3.5.1 Dimensionamento do ciclone

Com o *syngas* a uma temperatura de 806 K (533 °C), e assumindo a velocidade de saída (V) de 15 m/s, calcula-se o fluxo de gás (m_g) em m³/h. E então, a área de entrada do gás do ciclone pode ser calculada pela relação da equação 3.66:

$$m_g = A.V \tag{3.66}$$

Seguindo a metodologia de Reed e Dass (1988), conforme a

Figura 3.2, é possível calcular todas as dimensões do ciclone.

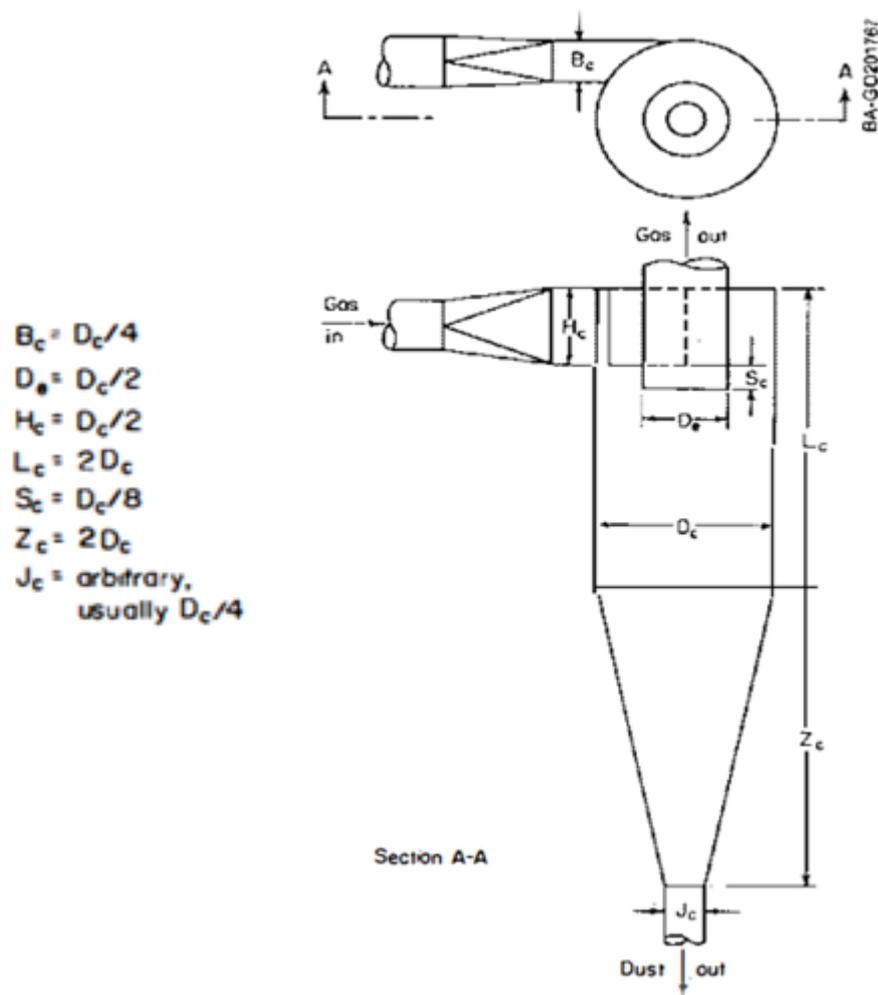


Figura 3.2 Dimensionamento de um ciclone (REED e DASS, 1988)

A equação 3.67 calcula o diâmetro de uma partícula, assumindo uma massa específica típica de 200 kg/m^3 para o *char* e uma massa específica de 2000 kg/m^3 para as cinzas (REED e DASS, 1988).

$$d_{pc} = \sqrt{\frac{9\mu_g}{2NV\pi(\rho_s - \rho_g)}} \quad (3.67)$$

Sendo,

d_{pc} : Diâmetro de partícula, μm

μ_g : Viscosidade típica do gás produzido, kg/m-s

N: Número de voltas feitas pelo gás no interior do ciclone (REED e DASS, 1988);

V: Velocidade de entrada do ciclone

ρ_{pc} : Massa específica de partícula kg/m³

ρ_g : Massa específica do gás produzido kg/m³

Conforme Reed e Dass (1988), o tamanho da partícula influencia diretamente no desempenho do ciclone. A nomenclatura dp_{50} significa o diâmetro de partícula capturado com 50% de eficiência, assim, a relação entre as eficiências na captura das partículas do material se dá pela equação 3.68:

$$dpc_{50}=1/2dpc_{80}=1/3dpc_{90}=1/4dpc_{95}. \quad (3.68)$$

Resolvendo a equação 5.18 com os dados calculados, para diferentes eficiências de captura se determina os respectivos diâmetros de partícula, conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Diâmetro de uma partícula capturada no ciclone com diferentes eficiências

	Diâmetro (μm)	
	<i>char</i>	Cinzas
dpc_{50}	18,09	5,72
dpc_{80}	36,18	11,43
dpc_{90}	54,27	17,15
dpc_{95}	72,37	22,86

A perda de carga no ciclone, calculada pela equação (3.69).

$$\Delta p = \frac{0,065\rho_g V^2 A}{D_e^3} \quad (3.69)$$

3.5.2 Trocadores de calor

O método da diferença de temperatura média logarítmica (DTML) corrigida é desenvolvido conforme as equações 3.70 – 3.73, com um passe pelo casco e um passe pelos tubos, e escoamento em contracorrente, utilizando o fator de correção conforme a Figura 3.3

$$Q_2 = \frac{m_g c_{p_g} \rho_g (T_{g,e} - T_{g,s})}{3600} \quad (3.70)$$

$$Q_2 = A \cdot U \cdot \Delta T_r \quad (3.71)$$

$$\Delta T_r = F \cdot \Delta T_{ml} \quad (3.72)$$

$$DTML = \Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} \quad (3.73)$$

Sendo:

Q_2 Calor requerido, kW

- A Área de troca de calor (m²)
 F Fator de correção (Figura 3.3)
 ΔT_{ml} Temperatura média logarítmica
 ΔT_r Temperatura corrigida

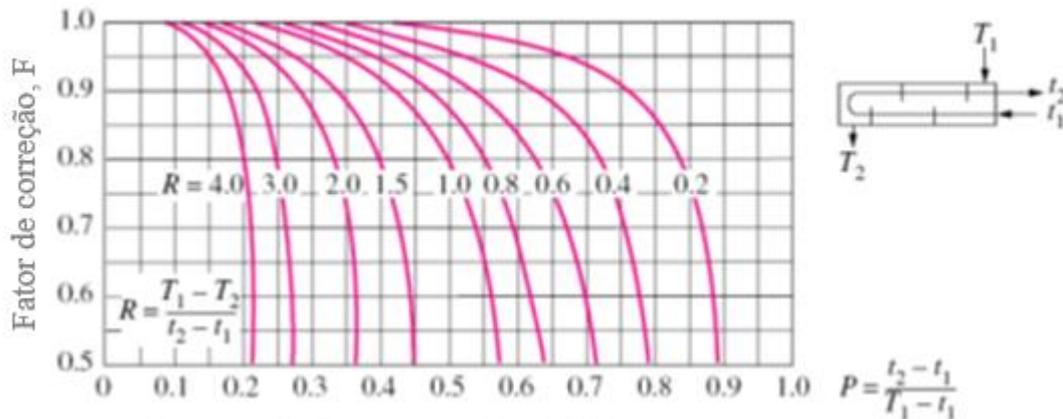


Figura 3.3 Correção da Diferença de Temperatura Média Logarítmica - Correntes Cruzadas (CENGEL, 2011)

3.5.3 Filtro de mangas

A empresa Prillwitz S.A., em seu catálogo de filtros de mangas, aborda que estes são é projetados e construídos em função da quantidade de ar, tipo de produto, tipo de concentração de grãos e umidade, e estabelece então que, para a escolha do modelo, deve-se, inicialmente, calcular a superfície de filtragem necessária, segundo a equação (3.74):

$$S_f = \frac{m_g}{i} \quad (3.74)$$

Sendo:

S_f Superfície de filtragem (m²)

m_g fluxo do gás (m³/min)

i 0 a 2,5 para produtos finos, pegajosos, de alta concentração;

2,5 a 4,0 para produtos intermediários;

4,0 a 7,0 para produtos grossos, secos e com baixa concentração.

De acordo com Perry (1986), a perda de carga pode ser expressa mediante a equação de Laplace, equação (3.75), que apresenta uma alternativa da equação de Billings e Wilder para a perda de carga em filtros de mangas.

$$\Delta P_i = Kd \cdot \mu \cdot Cd \cdot V^2 \cdot t_m \quad (3.75)$$

Sendo:

ΔP_i Perda de carga (polegada de H₂O)

Kd Coeficiente de resistência da camada de pó (in H₂O/(cp*ft/min*g/ft²))

μ Viscosidade (cp)

Cd Concentração de pó no gás (g/ft³)

V Velocidade do gás (ft/min)

t_m Tempo de filtragem (min)

3.5.4 Lavador de gás (*wet scrubber*)

O fluxo dos gases de saída é de 378,07 Nm³/h a uma temperatura estimada em 150 °C (na saída do segundo trocador de calor). Adotando uma sobre pressão de 0,6 atm e com a velocidade do gás no duto principal estimada em 10 m/s, o diâmetro do duto principal do venturi (D) é calculado pela equação da vazão que relaciona velocidade e área como 143,94 mm.

A perda de carga é calculada pela equação (3.76) de acordo com os parâmetros fixos da instalação, conforme a Figura 3.4.

$$\Delta P_v = [0,13 + \left(1 - \frac{2S}{d_2}\right)^2 + 0,036L] \frac{\rho_g}{2} \quad (3.76)$$

Sendo:

α Ângulo da fenda.

ρ_g Massa específica do gás (kg/m³)

ΔP_v Perda de carga (Pa)

D Diâmetro do tubo principal (mm)

d_1 0,5D- Diâmetro dos tubos transversais (mm)

d_2 0,25D- Diâmetro de tubo transversal (pistão) (mm)

H_{min} Avanço do pistão

- L Fluxo do líquido de limpeza (l/m^3 do gás)
- S Fenda (mm)
- Va Vazão dos gases à entrada do venturi (m^3/h)
- Vd Velocidade do gás na entrada do venturi (m/s)
- V_g Velocidade do gás na garganta (m/s)

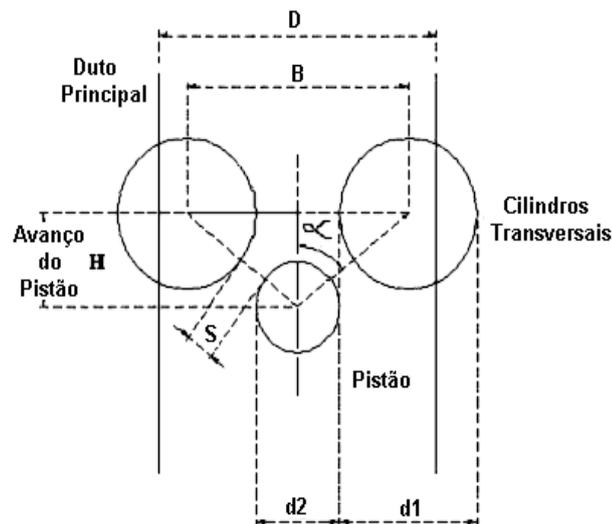


Figura 3.4 Principais dimensões do Venturi – Reither. (PLASTOQUIMICA S.A).

Segundo Schiffner e Hesketh (1996), a velocidade dos gases na região da garganta pode variar entre 27 e 121 m/s. Por outro lado, em lavadores venturi, é recomendado que a perda de carga não supere os 200 mbar e que o consumo de água deve estar entre 5 a 20 l/m^3 de gás de biomassa.

3.5.5 Equipamento eliminador de umidade (condensador)

Para eliminar a água contida no *syngas* após a lavagem, será utilizado um trocador de calor de casco e tubo, com a condensação feita no casco e água da rede de abastecimento como fluido de resfriamento. A água circulará em contracorrente com o *syngas* de pneus usados que vai ser resfriado. Esse equipamento é um trocador de calor do tipo tubo e carcaça e será dimensionado pelo mesmo método da diferença de temperatura média logarítmica (DTML) corrigida, como mostrado no item 3.5.2.

3.6 EQUIPAMENTOS ADICIONAIS

3.6.1 Soprador (*blower*)

É preciso dispor de um soprador capaz de fornecer a quantidade de ar consumida pelo gaseificador. A pressão de fornecimento necessária não é elevada já que o sistema opera a pressão atmosférica, neste caso, um soprador que forneça ar a 0,7 bar será suficiente.

3.6.2 Compressor

O compressor deverá operar a 10 bar de pressão, proporcionando a vazão de ar necessária para a manobra das válvulas pneumáticas do sistema de alimentação de pneus usados, além das demais válvulas ou dispositivos pneumáticos que forem necessários na instalação.

3.7 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

As principais etapas do processo geral consistem em geração do *syngas*, limpeza e acondicionamento. Estas serão descritas a seguir considerando os principais equipamentos e para melhor representação será montado um diagrama físico, o qual está no Capítulo 4.

Reator de gaseificação: A reação de gaseificação de pneus usados ocorre a uma temperatura de reação de 806 K e pressão de 1 atm. A vazão de pneus usados é de 200 kg/h, a vazão de ar requerida para o processo é de 297,77 kg/h, aquecido a 523 K, proveniente do trocador de calor 1. Estes fluxos são introduzidos no reator de leito fixo e circulam em direção concorrente. O fluxo de saída a uma pressão de 213,2 kPa escoar pela parte inferior do reator, segue para o primeiro equipamento do processo de limpeza do gás, o ciclone.

Ciclone: Na saída do equipamento de gaseificação, o *syngas* é encaminhado ao ciclone para a remoção de aproximadamente 90% das partículas arrastadas pelo gás na saída do gaseificador, principalmente de cinzas e algumas partículas de *char*. Há uma pequena perda de carga na saída deste equipamento e relativa diminuição na temperatura do gás devido ao seu funcionamento baseado na centrifugação.

Trocador de Calor 1: mesmo ocorrendo a passagem do gás pelo ciclone, ainda existe a possibilidade de partículas grandes não terem sido retidas. Portanto o gás é encaminhado para resfriamento em um trocador de calor de tubo e carcaça, sendo o ar, o fluido frio. Neste equipamento há uma purga para possível condensação de parte do alcatrão ainda presente no gás, e o ar será pré-aquecido para posterior entrada no gaseificador.

Trocador de Calor 2: Após a passagem do gás pelo primeiro trocador, o gás segue para um segundo trocador de calor do tipo tubo e carcaça, agora com água da rede como fluido frio, para um resfriamento ainda maior.

Filtro de Mangas: O gás segue o processo de limpeza passando por um filtro de mangas para retenção das partículas que não foram acolhidas pelos equipamentos anteriores do estágio de limpeza e acondicionamento. O fluxo de saída é enviado para o último equipamento da lavagem, o *wetscrubber*.

Lavagem (Wet Scrubber): Nesse equipamento é adicionado 1,25 litros de água por metro cúbico de gás, para remoção do alcatrão. Em seguida, o fluxo de saída é enviado para um condensador.

Eliminador de umidade (condensador): Nesse último equipamento, toda água adicionada na lavagem é condensada, juntamente com a fração de vapor de água presente no gás. Desse modo, o gás é considerado pronto para o uso em equipamentos, como por exemplo, motores de combustão interna, microturbinas a gás e caldeiras.

Uma fácil e rápida compreensão dos equipamentos que compõem o sistema de limpeza e condicionamento do *syngas* utilizados na instalação da planta de gaseificação proposta, é mostrada no diagrama de fluxo na Figura 3.5.

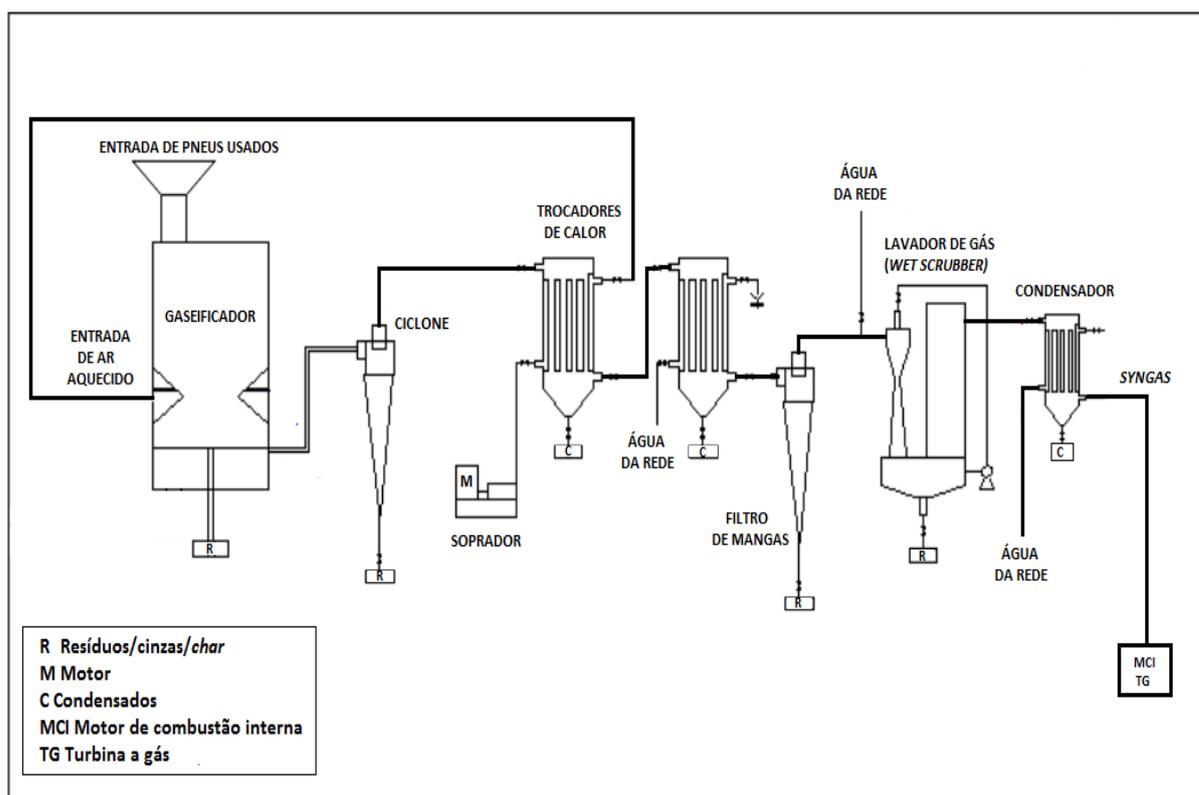


Figura 3.5 Fluxograma proposto para a instalação do sistema de gaseificação de pneus usados (adaptado CORONADO, 2007)

A partir do fluxograma da Figura 3.5 são montados o diagrama físico da planta e o diagrama funcional termoeconômico da planta, mostrados nos tópicos a seguir.

3.7.1 Diagrama físico da planta

A representação física da configuração da planta de gaseificação tem a finalidade de identificar as várias funções exergéticas do sistema, e assim, facilitar a determinação dos custos associados ao sistema e para uma melhor compreensão desta análise, além de estabelecer a função do sistema como um todo e de cada unidade individualmente. A planta em estudo trabalha com alimentação de 200 kg/h de pneus usados e assim, produzirá 3055 ton/ano de *syngas* com 7200 horas de operação.

Os principais fluxos e equipamentos do processo de gaseificação de pneus usados estão representados no diagrama físico da Figura 3.6.

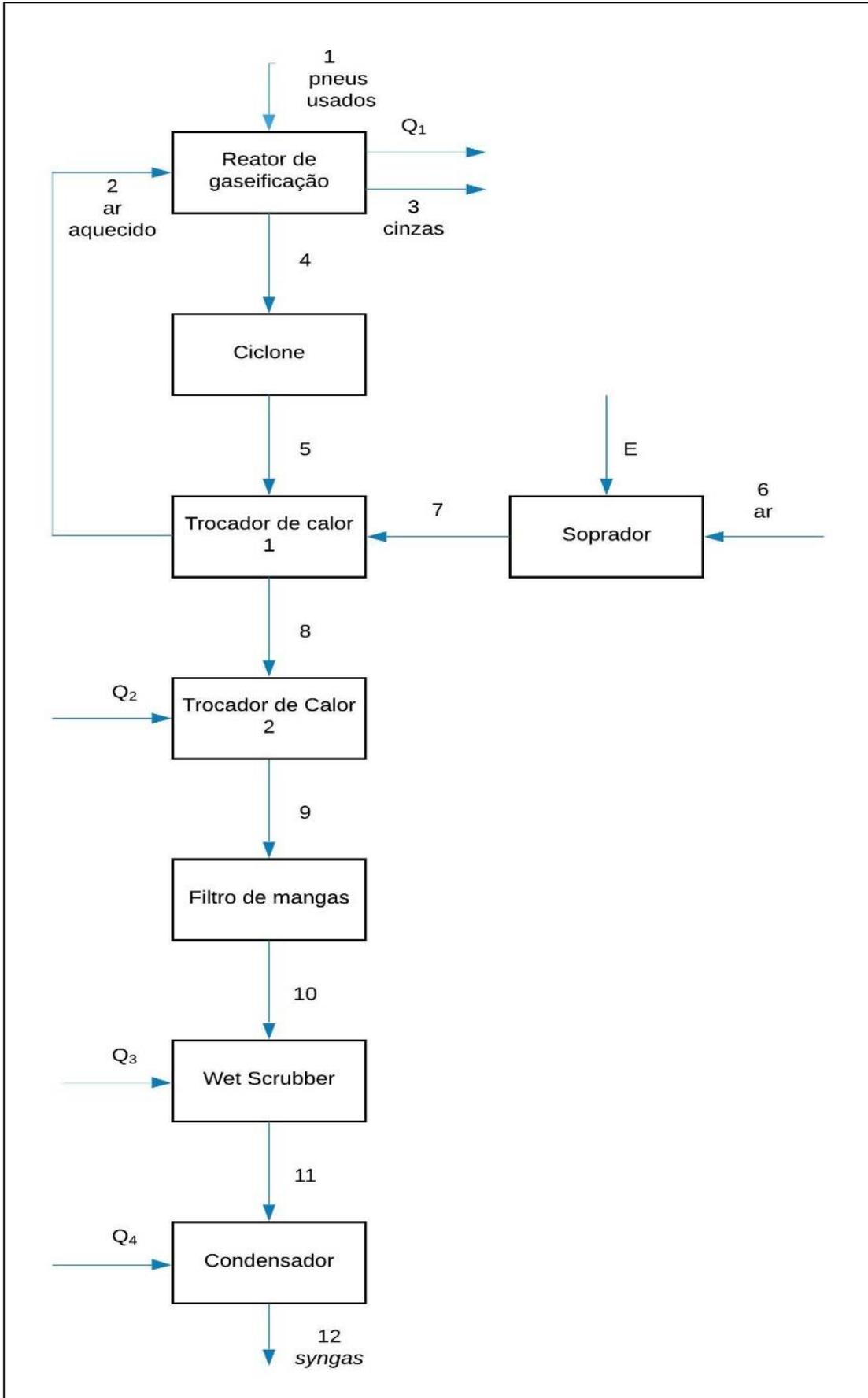


Figura 3.6 Diagrama físico da planta de produção de *syngas* de pneus usados

3.8 ANÁLISE EXERGÉTICA

A partir do diagrama físico da Figura 3.6 e das exergias física e química, calculadas a partir das equações 2.21 e 2.22, a exergia total dos fluxos é calculada pela equação 2.17.

A exergia química do pneu foi calculada conforme a equação 2.23 e 2.25. Foi usada esta última equação por causa da relação mássica entre oxigênio e carbono ser menor que 0,667, segundo a composição do pneu apresentada no item 3.1.

O procedimento para aquisição dos valores das entalpias e entropias no software HYSYS foi feito por equipamento e substância, ou seja, separadamente, sem a simulação da planta completa, e envolve a definição no programa dos principais componentes químicos utilizados na gaseificação, do modelo termodinâmico, da capacidade da planta, das unidades de operação e das principais propriedades termodinâmicas (vazão, temperatura, pressão e outras condições).

3.9 ANÁLISE TERMOECONÔMICA

3.9.1 Diagrama funcional termoeconômico

O diagrama funcional termoeconômico é composto pelas unidades constituintes da planta e os processos que interagem com essa planta, assim como uma rede de linhas que representam as funções unitárias em termos de incrementos exergéticos.

A anotação adotada neste diagrama funcional segue aquela sugerida por Frangopoulos (1987), Silveira (1998) e Coronado (2010):

Y: Funções exergéticas em base incremental;

$Y_{i,j}$: j-ésima entrada à i-ésima unidade;

$Y_{i,k}$: k-ésima saída da i-ésima unidade.

O diagrama funcional termoeconômico da planta de gaseificação proposta mostrado na Figura 3.7 é elaborado conforme o diagrama físico da Figura 3.6.

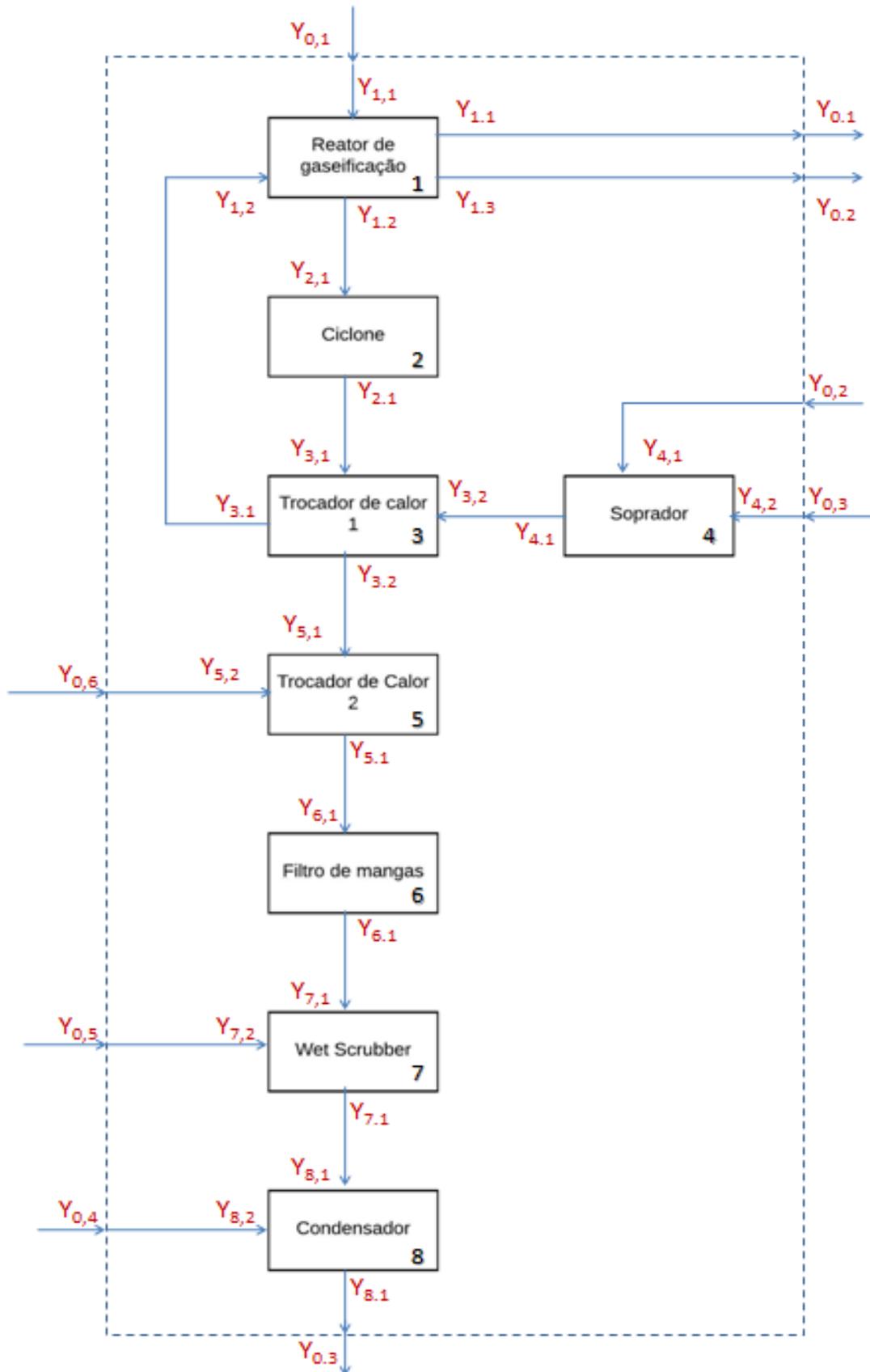


Figura 3.7 Diagrama funcional termoeconômico da planta de gaseificação de pneus usados

3.9.2 Expressões para as funções exergéticas do sistema de gaseificação

Para determinação das funções exergéticas associadas ao diagrama funcional termoeconômico, serão desprezadas as perdas nas tubulações. Considerando o diagrama físico e os valores das propriedades termodinâmicas de cada fluxo nas etapas do processo, se determina os valores dos fluxos exergéticos em forma de incrementos associados ao diagrama funcional termoeconômico e a exergia física, química e total associadas aos fluxos.

A seguir são discriminadas as expressões das funções exergéticas do sistema.

UNIDADE 1: Gaseificador

$$Y_{0,1} = Y_{1,1} = m_1 ex_1 \quad (3.77)$$

$$Y_{1,2} = m_2(ex_2 - ex_7) \quad (3.78)$$

$$F_3 = \frac{m_3}{m_1+m_2} \quad \text{cinzas} \quad (3.79)$$

$$F_4 = \frac{m_4}{m_1+m_2} \quad \text{syngas} \quad (3.80)$$

$$Y_{0,1} = Y_{1,1} = F_3 m_1(ex_1 - ex_3) + F_3 m_2(ex_3 - ex_2) \quad \text{cinzas} \quad (3.81)$$

$$Y_{1,2} = F_4 m_1(ex_1 - ex_4) + F_4 m_2(ex_4 - ex_2) \quad \text{syngas} \quad (3.82)$$

$$Y_{0,2} = Y_{1,3} = Q_1 \quad (\text{calor liberado pelo processo, vide item 5.3.4}) \quad (3.83)$$

UNIDADE 2: Ciclone

$$Y_{2,1} = Y_{1,2} \quad (3.84)$$

$$Y_{2,1} = m_5(ex_4 - ex_5) \quad (3.85)$$

UNIDADE 3: Trocador de calor 1

$$Y_{3,1} = Y_{2,1} \quad (3.86)$$

$$Y_{3,2} = m_7(ex_6 - ex_7) \quad (3.87)$$

$$Y_{3,1} = Y_{1,2} \quad (3.88)$$

$$Y_{3,2} = m_8(ex_5 - ex_8) \quad (3.89)$$

UNIDADE 4: Soprador

$$Y_{0,2} = Y_{4,1} = E \text{ (potência estimada soprador, vide item 5.6.1)} \quad (3.90)$$

$$Y_{0,3} = Y_{4,2} = m_6 ex_6 \quad (3.91)$$

$$Y_{4,1} = Y_{3,2} \quad (3.92)$$

UNIDADE 5: Trocador de calor 2

$$Y_{5,1} = Y_{3,2} \quad (3.93)$$

$$Y_{0,6} = Y_{5,2} = Q_2 = \frac{m_g c_{p,g} \rho_g (T_{g,e} - T_{g,s})}{3600} \text{ (energia necessária para resfriamento do } \textit{syngas}) \quad (3.94)$$

$$Y_{5,1} = m_8 (ex_8 - ex_9) \quad (3.95)$$

UNIDADE 6: Filtro de mangas

$$Y_{6,1} = Y_{5,1} \quad (3.96)$$

$$Y_{6,1} = m_{10} (ex_9 - ex_{10}) \quad (3.97)$$

UNIDADE 7: Wet Scrubber

$$Y_{7,1} = Y_{6,1} \quad (3.98)$$

$$Y_{0,5} = Y_{7,2} = Q_3 = \frac{m_g c_{p,g} \rho_g (T_{g,e} - T_{g,s})}{3600} \text{ (energia necessária para lavagem do } \textit{syngas}) \quad (3.99)$$

$$Y_{7,1} = m_{11} (ex_{10} - ex_{11}) \quad (3.100)$$

UNIDADE 8: Condensador

$$Y_{8,1} = Y_{7,2} \quad (3.101)$$

$$Y_{0,4} = Y_{8,2} = Q_4 = \frac{m_g c_{p,g} \rho_g (T_{g,e} - T_{g,s})}{3600} \text{ (energia necessária para condensação da } \textit{água do syngas}) \quad (3.102)$$

$$Y_{0,3} = Y_{8,1} = m_{12} ex_{12} \quad (3.103)$$

3.10 DETERMINAÇÃO DO CUSTO EXERGÉTICO DE MANUFATURA

O custo exergético de manufatura é calculado a partir do modelo estrutural baseado nos custos associados à manufatura em base exergética. Assim, é composto fundamentalmente pelos custos dos insumos da planta, custo de operação e manutenção, custo das utilidades (custo da eletricidade utilizada no processo) e investimento nos equipamentos.

Assim, para a planta dimensionada, os custos são referentes aos pneus usados, à eletricidade requerida pelo soprador, o investimento na planta de gaseificação e custo de operação e manutenção dos equipamentos.

O Custo exergético de manufatura (CM_{ex}) pode ser definido da seguinte maneira:

$$CM_{ex} = C_{syngas} \cdot Y_{i,k} \quad (3.103)$$

O *syngas* é o principal produto gerado na planta de gaseificação, cinzas e *char* são apenas resíduos do processo, e são componentes de baixo conteúdo exergético.

Calcula-se o custo do *syngas* e de manufatura exergético para uma produção base 3055 ton/ano de *syngas*, onde a planta em estudo trabalha com alimentação de 200 kg/h de pneus usados, com 7200 horas de operação anuais.

Quanto aos custos de produção, para o custo do *syngas*, aplica-se a fórmula 3.104.

$$C_{syngas} = \frac{I_{gas} \cdot f + C_{pneu} + C_{e.elétrica} + C_{O.M}}{HY_{i,k}} = \frac{I_{gas} \cdot f + C_{pneu} + C_{e.elétrica} + C_{O.M}}{HY_{8,1}} \quad (3.104)$$

Para o cálculo do fator de anuidade aplicam-se as equações 3.105 e 3.106.

$$f = \frac{q^k \cdot (q - 1)}{q^k - 1} \quad (3.105)$$

Onde,

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (3.106)$$

Pneus usados podem ser reduzidos, por trituração, e o aço e a fibra removidos por métodos de moagem mecânica. Técnicas altamente eficientes, como uso de moedores serrilhados, podem produzir fragmentos de borracha de 0,595 a 2 mm, que atualmente é vendido um preço médio de US\$ 0,15 a US\$ 0,44 por quilo. O custo do pneu usado poderia ser dado como nulo, já que este é um resíduo, contudo para não subestimar o custo de produção do *syngas*, será adotado o valor de US\$ 0,15. O custo de operação e manutenção da planta pode ser calculado como 10% do valor de investimento no reator de gaseificação. A tarifa de energia elétrica é disponibilizada pela ANEEL, como tarifa de consumo industrial. O investimento no sistema de gaseificação é obtido a partir de orçamentos de gaseificadores reais.

Ao final, é desenvolvida uma análise de variando sensibilidade para determinar o efeito da variação de horas de operação, custo do pneu, produção anual, tarifa de eletricidade para assim determinar a importância de cada variável sobre o resultado final, que é o custo do *syngas*.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises e os resultados obtidos com as metodologias do Capítulos 3, estão dispostos neste presente capítulo.

4.1 RESULTADOS DA MODELAGEM DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Os resultados obtidos com cada modelo de equilíbrio e uma comparação com dados obtidos na literatura são mostrados a seguir.

4.1.1 Modelo Zainal *et al.* (2001)

A Figura 4.1 mostra o efeito da variação da temperatura de operação no leito do reator sobre a composição do gás produzido. É possível observar a partir da Figura 4.1 que a quantidade do inerte nitrogênio aumenta com o aumento da temperatura. Este fator pode estar relacionado também com o aumento do fornecimento do agente oxidante (N_2). A parcela de gás carbônico (CO_2) na composição do gás também aumenta com o aumento da temperatura e com isso, a fração de monóxido de carbono (CO) diminui, como o esperado. Perfis de diminuição de composição também são observados para o gás hidrogênio (H_2).

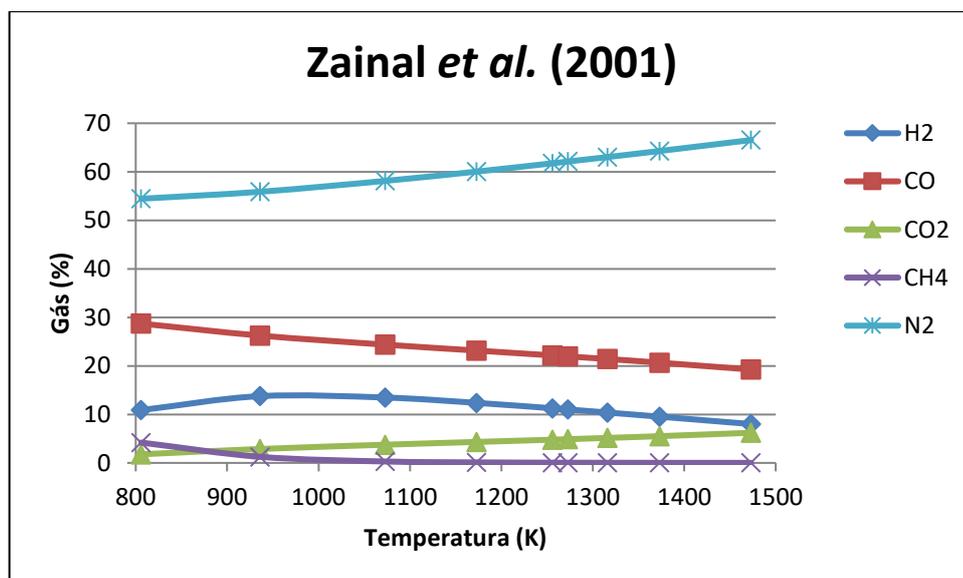


Figura 4.1 Efeito da variação da temperatura sobre a composição do gás produto

A Figura 4.2 mostra o comportamento do poder calorífico do gás com a variação da temperatura de operação no gaseificador. É possível observar que o poder calorífico inferior do gás produzido diminui com o aumento de temperatura.

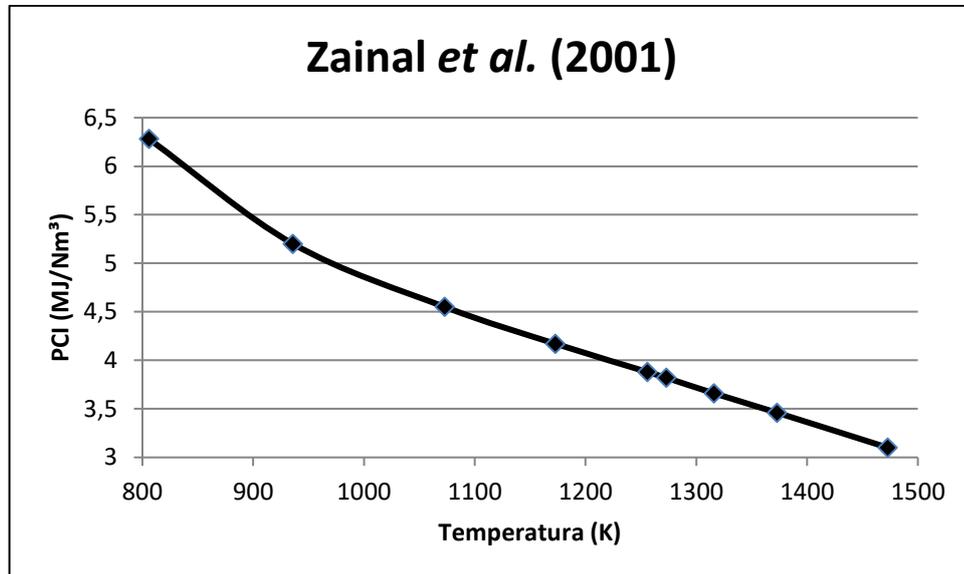


Figura 4.2 Comportamento do poder calorífico com a variação de temperatura de reação

A relação da razão de equivalência com a temperatura e o PCI do gás é observada na Figura 4.3 e Figura 4.4. No modelo de Zainal *et al.* (2001), a razão de equivalência é calculada em função dos componentes do gás produzido, os quais são obtidos com a temperatura, sendo esta um dado de entrada no modelo. Assim, com o aumento da temperatura pode ser observado um aumento na razão de equivalência ligeiramente linear. Na Figura 4.4 pode ser observado um decréscimo do PCI do gás com o aumento da ER, devido ao aumento da quantidade de nitrogênio no gás produzido.

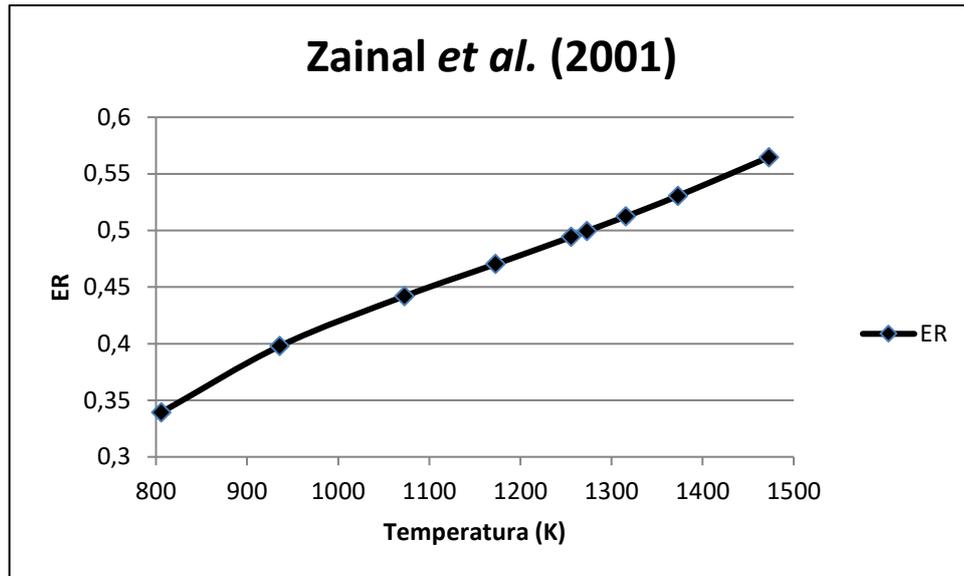


Figura 4.3 Comportamento da razão de equivalência (ER) com a variação da temperatura de reação

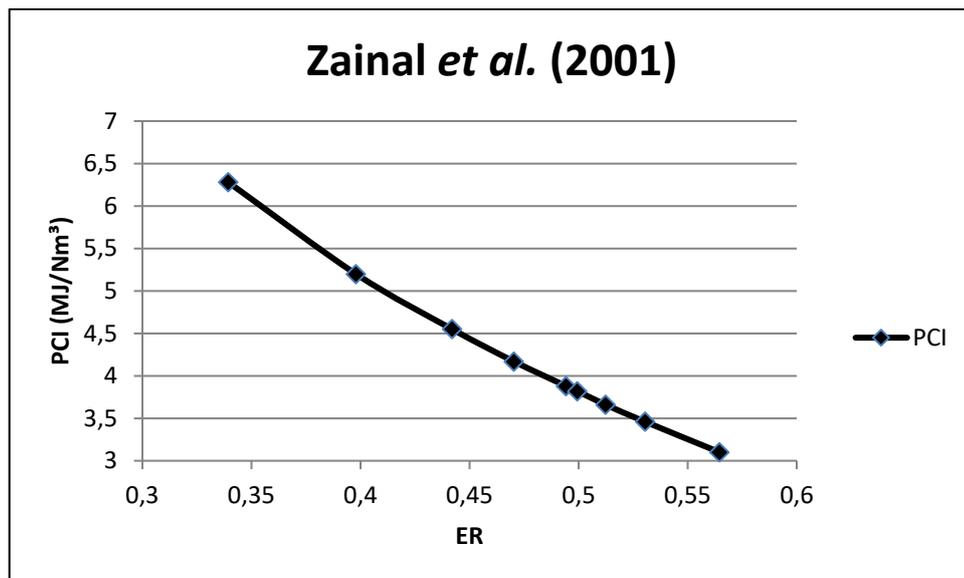


Figura 4.4 Comportamento do PCI do gás com a variação da razão de equivalência

4.1.2 Modelo Babu e Sheth (2005)

Para esse modelo foram especificados dois valores de ER (0,35 e 0,5) para que o valor da quantidade de oxigênio necessária para o processo (m) fosse determinado.

Assumindo uma temperatura inicial para cada valor de ER, e fazendo todo o procedimento iterativo do modelo, as temperaturas de reação foram encontradas. Para a razão

de equivalência de 0,35, a temperatura de reação tem um valor de 806 K. Em contrapartida, para a razão de equivalência de 0,5, a temperatura de reação tem um valor de 1316 K.

A Figura 4.5 mostra a composição do *syngas* produzido para cada temperatura e respectiva razão de equivalência.

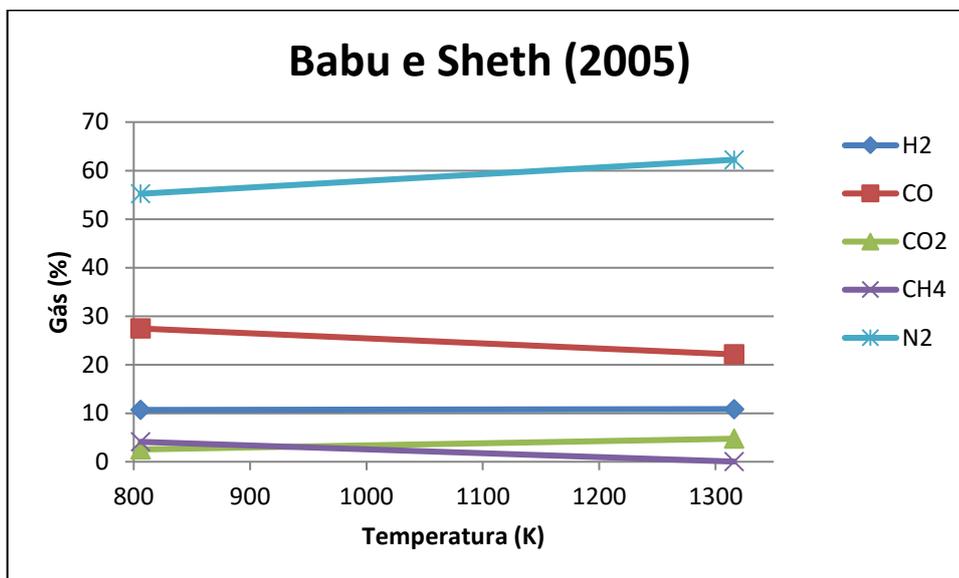


Figura 4.5 Composição do *syngas* para as temperaturas de 806 K e 1316 K

A Figura 4.6 mostra o comportamento do poder calorífico inferior (PCI) do gás para cada temperatura e razão de equivalência.

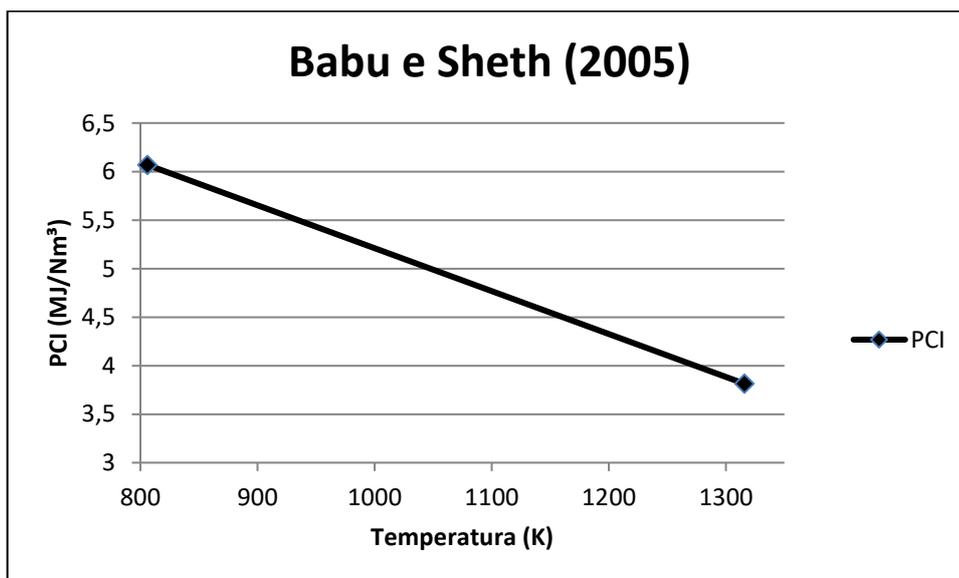


Figura 4.6 PCI do *syngas* para as temperaturas de 806 K e 1316 K

4.1.3 Modelo Jarunghammachote e Dutta (2007)

A mesma especificação de razão de equivalência para cálculo da quantidade de oxigênio necessária no processo, feita no item 4.1.2 foi repetida neste item.

O modelo de Jarunghammachote e Dutta (2007) também é desenvolvido por processo iterativo para determinação da temperatura da reação, assim como o modelo de Babu e Sheth (2005). Foram encontradas as temperaturas de 752 K e 1256 K, para ER de 0,35 e 0,5, respectivamente.

A Figura 4.7 evidencia a variação da composição do *syngas* para as duas condições.

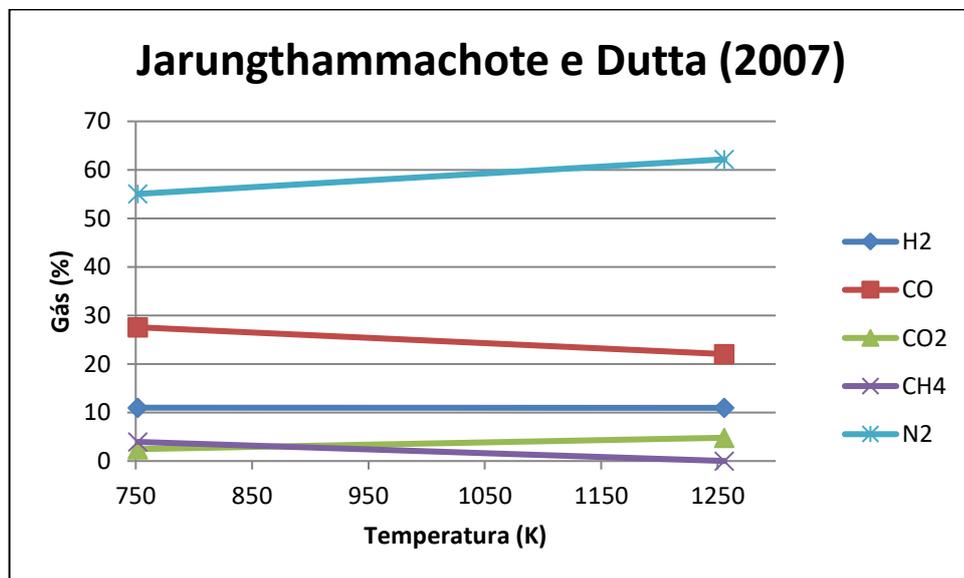


Figura 4.7 Composição do *syngas* para as temperaturas de 752 K e 1256 K

A Figura 4.8 revela o comportamento do poder calorífico inferior (PCI) do gás para cada temperatura, correspondente a cada razão de equivalência.

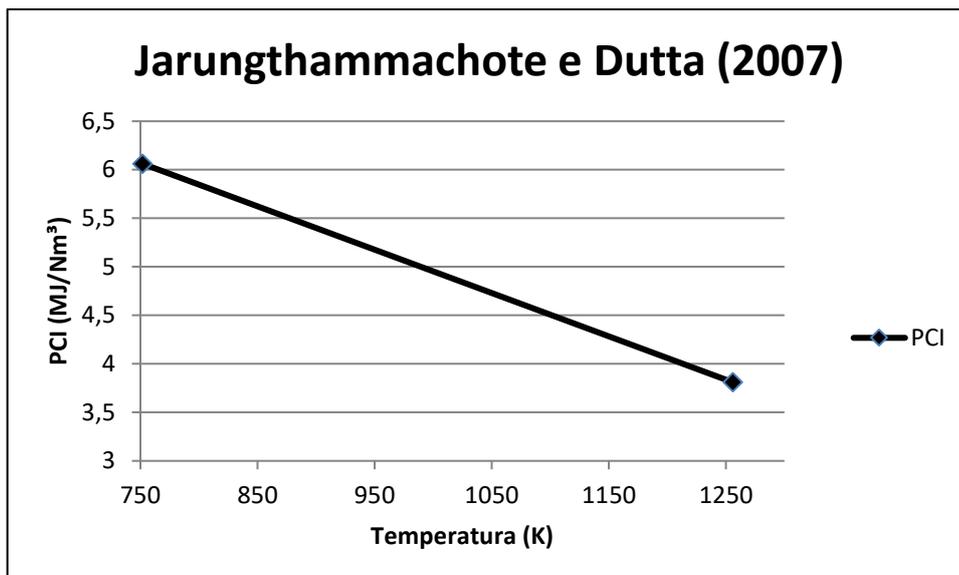


Figura 4.8 Variação do PCI do *syngas* para as temperaturas de 752 K e 1256 K

4.1.4 Modelo Mendiburu *et al.* (2014)

Com o modelo de Mendiburu *et al.* (2014), foram obtidas as temperaturas de 936 K e 1316 K. As composições do *syngas* e a variação do PCI estão mostradas na Figura 4.9 e Figura 4.10, respectivamente.

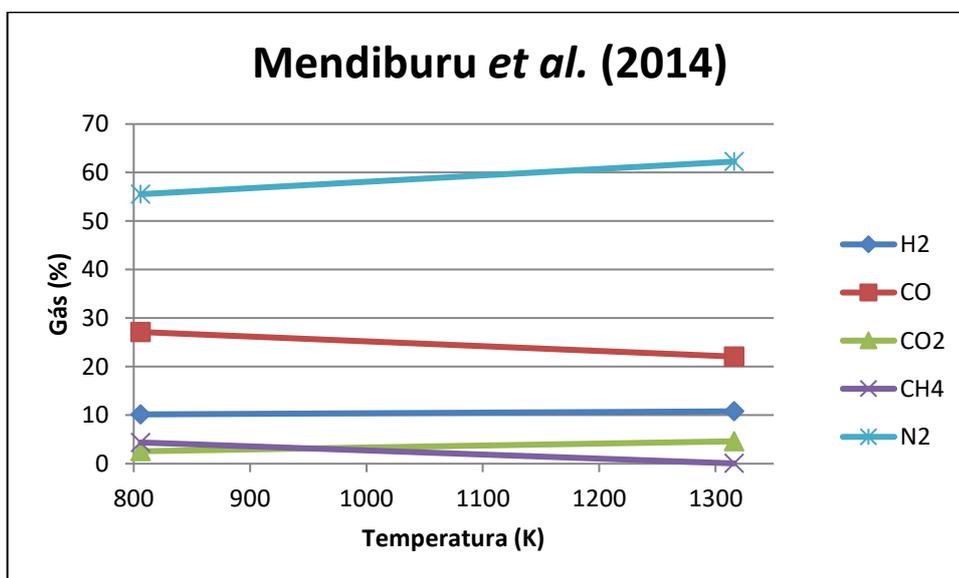


Figura 4.9 Composição do *syngas* para as temperaturas de 806 K e 1316 K

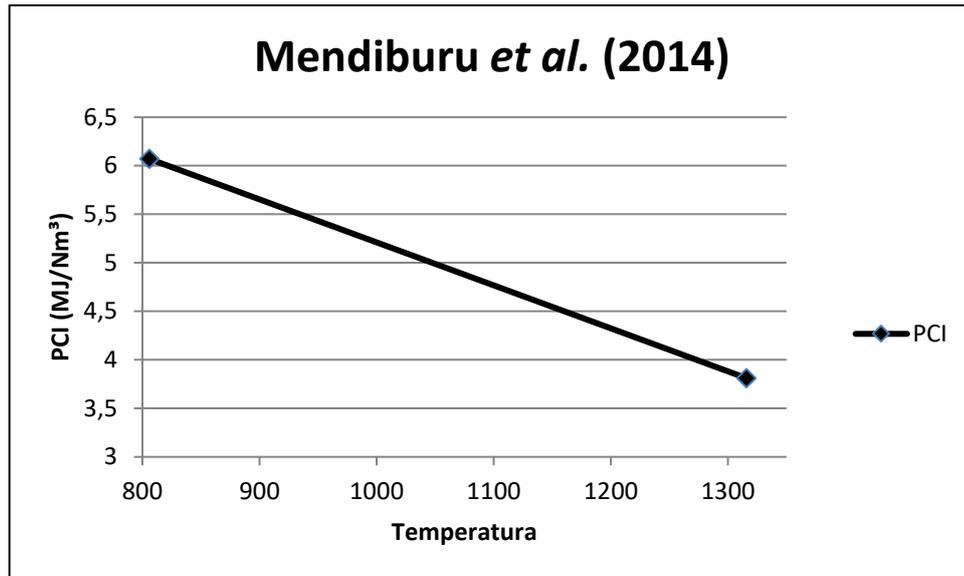


Figura 4.10 Variação do PCI do *syngas* para as temperaturas de 806 K e 1316 K

4.1.5 Comparação dos resultados entre os modelos

Na Tabela 4.1 e Tabela 4.2 é feita uma comparação entre as composições obtidas com os modelos para condições de razão de equivalência diferentes.

Para tanto:

Modelo I: Modelo Zainal *et al.* (2001)

Modelo II: Modelo Babu e Sheth (2005)

Modelo III: Modelo Jarungthammachote e Dutta (2007)

Modelo IV: Modelo Mendiburu *et al.* (2014)

Tabela 4.1 Resultados dos modelos para uma faixa de razão de equivalência variando de 0,3394 a 0,35

	Modelo I	Modelo II	Modelo III	Modelo IV
Temperatura (K)	806	806	752	806
ER	0,3394	0,35	0,35	0,35
H₂ (%)	10,89	10,68	13,6	10,16
CO (%)	28,71	27,46	29,59	27,14
CO₂ (%)	1,77	2,54	0,99	2,56
CH₄ (%)	4,19	4,11	2,39	4,38
N₂ (%)	54,44	55,22	53,44	55,54
PCI (MJ/Nm³)	6,28	6,07	6,04	6,07

Tabela 4.2 Resultados dos modelos para uma faixa de razão de equivalência variando de 0,5 a 0,51

	Modelo I	Modelo II	Modelo III	Modelo IV
Temperatura (K)	1316	1316	1256	1316
ER	0,51	0,5	0,5	0,5
H₂ (%)	10,38	10,86	10,96	10,79
CO (%)	21,41	22,12	22,04	22,08
CO₂ (%)	5,15	4,74	4,80	4,62
CH₄ (%)	0,03	0,03	0,01	0,06
N₂ (%)	63,03	62,24	62,18	62,27
PCI (MJ/Nm³)	3,67	3,81	3,81	3,8106

Os resultados obtidos com os quatro modelos convergem consideravelmente para resultados similares, logo há uma concordância entre eles. A composição escolhida para estudo e desenvolvimento dos demais capítulos foi a de Mendiburu *et al.*(2014) a 806 K, por ser um modelo mais completo que engloba toda a composição do pneu para os cálculos.

Como na literatura não foram encontrados resultados experimentais para gaseificação de pneus usados em leito fixo, não foi possível realizar a validação de resultados com os dados obtidos com os modelos.

4.2 RESULTADOS DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE GASEIFICAÇÃO

4.2.1 Cálculos para o gaseificador

As principais dimensões do gaseificador de pneus usados calculadas segundo especificações do item 3.2, estão dispostas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Principais dimensões do gaseificador de pneus usados

Área da garganta (m ²)	0,16
Diâmetro da garganta (m)	0,45
Volume da região de redução (m ³)	0,08
Volume total (m ³)	0,27
Diâmetro da região de pirólise (m)	0,9
Altura total (m)	2,26

Com as equações 3.52 e 3.53 que regem os dados apresentados na Figura 3.1, calcula-se que para os 200 kg/h de alimentação, o fluxo de ar necessário corresponde a 230,33 Nm³/h e o de gás gerado nestas condições equivale a 378,07 Nm³/h.

Como calculado, para uma alimentação de pneus usados de 200 kg/h, se faz necessário um fluxo de ar para a gaseificação de 230,33 Nm³/h, sendo a massa específica do ar dada como 1,2928 kg/m³, sendo equivalente a 297,77 kg/h. O poder calorífico inferior do pneu usado calculado pelo modelo de Mendiburu *et al.* (2010), no Capítulo 4, é dado por 32348,39 kJ/kg.

Sob tais condições, como calculado, o fluxo de gás combustível, possui composição em base úmida admitida como aquela calculada pelo modelo de Mendiburu *et al.* (2010), para uma temperatura de 806 K, dada por: 10,16% H₂, 27,14 CO, 2,56% CO₂, 4,38% CH₄, 55,54 N₂. A massa do gás de saída com tal composição dá-se por 25,22 g/mol. Com isso, essa produção de gás de 378,07 Nm³/h pode ser expressa como 424,33 kg/h.

Para o balanço de energia no gaseificador, substituindo as composições na equação 3.55 é obtido um valor de PCI para o *syngas* de 6,085 MJ/Nm³. Quanto à entalpia do *syngas*, para um processo a 806 K, com razão de equivalência 0,35 e segundo o calculado por rotina matemática no modelo de Mendiburu *et al.* (2014), de composição: 10,16% H₂, 27,14 CO, 2,56% CO₂, 4,38% CH₄, 55,54 N₂, a entalpia (h_g) é da ordem de -82,1896 kJ/mol. O gás possui massa molecular de 25,22 g.mol⁻¹ e fazendo a entalpia em função da massa, tem-se

$$h_g = -3258,91 \text{ kJ/kg} \quad (4.1)$$

Para a composição dos pneus usados adotada, Janajreh e Raza (2013), indicam 73,8%, 6,8%, 9%, 0,3%, 1,3% para C, H, O, N e S, respectivamente e o percentual de cinzas (A) no material dado como 8,8%. Assim, calcula-se que de 1 kg de biomassa obtém-se 2,706 kg de CO₂, 1,224 kg de H₂O e 0,026 kg de SO₂.

O PCS em kJ/kg e a entalpia de formação do pneu são dados por:

$$PCS = 32785,86 \text{ kJ/kg} \quad (4.2)$$

$$H_f^o \text{ pneu} = -10972,17 \text{ kJ/kg} \quad (4.3)$$

Assim, considerando a umidade de 8,8%, tem-se, finalmente, que a entalpia do pneu é dada por:

$$H_{pneu}^o = -11403,87 \frac{\text{kJ}}{\text{k}} \quad (4.4)$$

Para entrada no gaseificador, o ar é aquecido até 250 °C, sendo sua entalpia é calculada como:

$$H_{ar} = 1,005 \cdot (250) = 251,25 \text{ kJ/kg} \quad (4.5)$$

Assim, resolvendo o balanço de energia para determinação do calor perdido para o ambiente durante o processo de gaseificação, tem-se:

$$Q_1 = \frac{200 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot -11403,87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} + 297,77 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 251,25 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} - (424,33 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot -3258,91 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}) - (73,44 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot 788,83 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}})}{3600} \quad (4.6)$$

$$Q_1 = -244,73 \text{ kW} \quad (4.7)$$

Calculando a eficiência a frio do gaseificador, tem-se

$$\theta = 1,89 \frac{\text{Nm}^3 \text{ gás}}{\text{kg}_{\text{pneu}}} \quad (4.8)$$

Logo,

$$\eta (\text{frio}) = 35,6\% \quad (4.9)$$

Calculando a eficiência a quente do gaseificador, tem-se:

$$\tau = 2,12 \quad (4.10)$$

Logo,

$$\eta (\text{quente}) = 62,22\% \quad (4.11)$$

4.2.2 Cálculo para o sistema de limpeza e acondicionamento do *syngas*

- **Ciclone**

Com o *syngas* a uma temperatura de 806 K (533 °C), e assumindo a velocidade de saída (V) de 15 m/s, calcula-se o fluxo de gás (m_g) em m³/h.

$$m_g \left(\frac{m^3}{h} \right) = m_g \left(\frac{Nm^3}{h} \right) * \frac{806 K}{273,15 K} \quad (4.12)$$

Então,

$$378,07 \frac{Nm^3}{h} * \frac{806 K}{273,15 K} = 1116,21 \frac{m^3}{h} = 0,31 m^3/s \quad (4.13)$$

Assim, dividindo o fluxo de gás pela velocidade ótima de entrada de gás no ciclone escolhida (15 m/s), tem-se que a área do ciclone é calculada como 0,021 m².

A viscosidade do *syngas* foi calculada como 3,37 kg/m.s. O número de voltas feitas pelo gás no interior do ciclone foi estabelecido como 5 e a massa específica do gás calculada como 0,38 kg/m³. A perda de carga no ciclone foi calculada como 2,78 Pa. Assim, o ciclone dimensionado consegue alcançar a remoção de partículas desejada sem uma queda de pressão expressiva.

No entanto, ainda existe a possibilidade de partículas grandes passarem pelo ciclone. Por isso, não é aconselhável usar um ciclone como o único método de remoção de partículas. Além disso, qualquer alcatrão no fluxo de gás ainda deve ser removido por outros meios (REED e DASS, 1988).

A Tabela 4.4 mostra todas as dimensões do ciclone calculadas segundo a metodologia de Reed e Dass (1988), conforme a Figura 3.2.

Tabela 4.4 Dimensões do ciclone

Dimensão	Valor (m)
Dc	0,41
Hc	0,20
Bc	0,10
Lc	0,81
Zc	0,81
Altura total	1,62
De	0,20
Sc	0,05
Jc	0,10

▪ Trocadores de calor

Para o primeiro trocador, será utilizado o ar como fluido de resfriamento. Neste caso, o gás sairá do ciclone com uma temperatura de 500 °C, aproximadamente, e será resfriado até 387 °C. A troca de calor com o ar proveniente do soprador (*blower*), o aquecerá de 25 °C até aproximadamente 250°C antes de sua injeção no gaseificador. O ar ao aquecer circulará em contracorrente com o *syngas* de pneus usados que vai ser resfriado. O gás circulará pelo interior dos tubos e estes serão de diâmetro suficientemente grande para tornar possível a sua limpeza e manutenção, se utilizará neste caso tubos de aço inox de 1 in (25,4 mm) de diâmetro exterior e 0,67 in (17,02 mm) de diâmetro interior. O trocador será disposto verticalmente com o *syngas* entrando pela parte superior e descendo pelos dutos, facilitando a eliminação por gravidade dos condensados (alcatrão) caso existam nesta fase. Uma purga de líquidos será instalada caso haja condensação do alcatrão. Segundo o G.P.T (2005), o coeficiente de troca de calor nestas condições é de 15,7 W/m²K e a velocidade recomendada do fluxo de gás, para conseguir uma troca de calor ótima, é 25 m/s. Assim, o trocador de calor 1 será dimensionado segundo as especificações:

m_g : Fluxo do gás produzido a 500°C (378,07 Nm³/h = 1070,506 m³/h)

$C_{p_{gas}}$: Calor Específico a pressão constante do gás (1,29kJ/kg °K)

$\rho_{gás}$: Massa específica do gás (0,396 kg/m³)

$T_{g.e}$: Temperatura de entrada do gás (500°C)

$T_{g.s}$: Temperatura de saída do gás (387 °C)

$T_{a.e}$: Temperatura de entrada do ar (25 ° C)

$T_{a.s}$: Temperatura de saída do ar (250°C)

$$\Delta T_2 : T_{g,e} - T_{a,s} = (500 \text{ }^\circ\text{C} - 250 \text{ }^\circ\text{C} = 250 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta T_1 : T_{g,s} - T_{a,e} = (387 \text{ }^\circ\text{C} - 35 \text{ }^\circ\text{C} = 362 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$F : 0,97$$

$$\Delta T_{ml} : 575,55 \text{ K}$$

$$\Delta T_r : 558,28 \text{ K}$$

No trocador de calor 2, se resfriará o gás desde 387 °C (temperatura na saída do primeiro trocador) até 150 °C, com uso de água da rede, que agora será o fluido de resfriamento, será aquecida de 25 °C a 80°C. O gás também fluirá pelo interior dos tubos, e o coeficiente de transferência de calor, neste caso, será de 40 W/m²K. Tubos com as mesmas dimensões do trocador de calor 1 serão utilizados (25,4 mm diâmetro exterior/17,02 mm diâmetro interior).

O trocador de calor 2 será dimensionado segundo as especificações abaixo:

$$m_g : \text{Fluxo do gás produzido a } 500^\circ\text{C} \text{ (} 378,07 \text{ Nm}^3/\text{h} = 914,015 \text{ m}^3/\text{h})$$

$$c_{p_{\text{gas}}} : \text{Calor Especifico a pressão constante do gás (} 1,26 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{K})$$

$$\rho_{\text{gás}} : \text{Massa específica do gás (} 0,46 \text{ kg/m}^3)$$

$$T_{g,e} : \text{Temperatura de entrada do gás (} 400^\circ\text{C})$$

$$T_{g,s} : \text{Temperatura de saída do gás (} 150^\circ\text{C})$$

$$T_{a,e} : \text{Temperatura de entrada da água (} 20^\circ \text{ C})$$

$$T_{a,s} : \text{Temperatura de saída da água (} 80^\circ\text{C})$$

$$\Delta T_2 : T_{g,e} - T_{a,s} = (387 - 80 = 307)$$

$$\Delta T_1 : T_{g,s} - T_{a,e} = (150 - 25 = 125)$$

$$F : 0,9$$

$$\Delta T_{ml} : 475,55 \text{ K}$$

$$\Delta T_r : 427,99 \text{ K}$$

Os trocadores deverão ter um sensor de nível que acionará uma válvula de descarga inferior para a eliminação de possíveis condensados que possam inundar os equipamentos ou ser arrastados pela corrente gasosa.

Os coeficientes de transferência de calor foram obtidos de relatórios internos do Grupo de Processos Termoquímicos da Universidade de Zaragoza, Espanha, referenciados em Coronado (2007). Já o calor específico e a massa específica do gás de biomassa foram calculados a partir dos valores específicos de cada um dos gases que compõem o gás de biomassa, em função da pressão e da temperatura.

A Tabela 4.5 mostra as principais características dimensionais dos trocadores de calor do sistema de gaseificação de pneus usados.

Tabela 4.5 Principais dimensões e características dos trocadores de calor 1 e 2

Características	Trocador de calor 1 Ar – Gás	Trocador de calor 2 Água - Gás
Material dos Dutos	Aço Inox AISI 304	Aço Inox AISI 304
Troca de calor (kW)	19,12	39,18
DTML (K)	575,55	475,55
Área total de troca de calor (m²)	2,18	2,06
Comprimento total dos dutos (m)	27,34	25,82
Comprimento de cada duto (m)	0,46	0,56
Número de dutos	53	45

▪ **Filtro de mangas**

Com um fluxo dos gases de 378,07 Nm³/h (9,76 m³/min), na temperatura de 806 K, e considerando uma quantidade intermediária dos produtos do gás, será usado, $i = 3$ m/min (0,05 m/s). De acordo com Perry (1986), as velocidades recomendadas para filtros de manga devem variar de 0,005 a 0,05 m/s, bem como, uma superfície de filtração de 3,25 m². Consultando o catálogo da empresa Prillwitz S.A, tais especificações são atendidas pelo modelo HDFQ 8.

O filtro será equipado com 8 mangas de comprimento de 1,2 m. O diâmetro das mangas será de 120 mm de poliéster montadas dentro de um cesto galvanizado. As mangas são montadas verticalmente, com 120 mm de diâmetro, na câmara cilíndrica de ar e poeira (galvanizado). Em intervalos regulares sucessivos, as mangas são limpas com válvulas solenoides e bicos injetores, usando blastos muito curtos e repentinos de ar comprimido durante o estágio de filtração. A direção do fluxo é invertida durante aproximadamente 0,2 segundos. A manga expande-se muito, provocando o desprendimento do pó, que adere ao seu lado externo.

Segundo métodos estabelecidos por Perry (1986), Graham e Bain (1993), Neef *et al.* (1999) e Hasler e Nussbaumer (1999), a viscosidade do *syngas* foi calculada pela sua composição de saída como 0,03365 mNs/m², a velocidade do gás no interior da manga como 0,05 m/s, a concentração de pó no gás considerada como 0,04 g/ft³, e o coeficiente de resistência para a camada de pó foi tomado um valor máximo de 1 e um tempo de operação para estes filtros de 10 horas. Aplicando os valores citados, obtém-se, para este filtro uma queda de pressão 78,23 polegadas de coluna d'água, equivalente a 19,47 kPa.

▪ Lavador

As principais dimensões do *wet scrubber* constam na Tabela 4.6, perda de carga em função do avanço do pistão é calculada de acordo com a equação (3.76).

Tabela 4.6 Principais dimensões e parâmetros do *wet scrubber*

Temperatura (K)	418
V _d (m/s)	10
V _a (Nm ³ /h)	378,07
V _a (m ³ /s)	0,1608
D (mm)	143,09
d ₁ (mm)	71,54
d ₂ (mm)	35,77
V _g (m/s)	100
L (L/m ³)	15
ρ _g (kg/m ³)	0,746
H _{min}	15

A variação da perda de carga em função de variações na dimensão da fenda (S) e da velocidade na garganta é mostrada na Tabela 4.7. Para o adequado controle do funcionamento do Venturi, deve ser acoplado a este um medidor de pressão diferencial, que permitirá ajustar a posição da garganta regulável do Venturi e conseguir a separação das partículas.

Para a planta proposta foi escolhida uma fenda de 6 mm.

Tabela 4.7 Variação da perda de carga em função da dimensão da fenda (S) e a velocidade na garganta

S (mm)	Vg (m/s)	Ap (Pa)	cos alfa	alfa	H _{corrigido}	H _{real}	Ap,mbar
3,0	357,33	64901,57	0,95	17,56	35,61	20,61	649,02
3,5	306,28	46081,86	0,95	18,31	37,23	22,23	460,82
4,0	268,00	34097,58	0,95	19,02	38,79	23,79	340,98
4,5	238,22	26039,01	0,94	19,71	40,30	25,30	260,39
5,0	214,40	20387,54	0,94	20,36	41,76	26,76	203,88
5,5	194,91	16289,49	0,93	21,00	43,17	28,17	162,89
6,0	178,67	13235,99	0,93	21,60	44,55	29,55	132,36
6,5	164,92	10908,98	0,93	22,19	45,89	30,89	109,09
7,0	153,14	9101,69	0,92	22,76	47,20	32,20	91,02
7,5	142,93	7675,22	0,92	23,31	48,48	33,48	76,75
8,0	134,00	6533,59	0,91	23,85	49,73	34,73	65,34
8,5	126,12	5608,83	0,91	24,37	50,95	35,95	56,09
9,0	119,11	4851,81	0,91	24,87	52,15	37,15	48,52
9,5	112,84	4226,32	0,90	25,36	53,33	38,33	42,26
10,0	107,20	3705,23	0,90	25,84	54,49	39,49	37,05
10,5	102,09	3267,95	0,90	26,31	55,62	40,62	32,68
11,0	97,45	2898,60	0,89	26,77	56,74	41,74	28,99
11,5	93,22	2584,79	0,89	27,21	57,84	42,84	25,85
12,0	89,33	2316,78	0,89	27,65	58,93	43,93	23,17
12,5	85,76	2086,82	0,88	28,07	60,00	45,00	20,87
13,0	82,46	1888,66	0,88	28,49	61,06	46,06	18,89
13,5	79,41	1717,27	0,88	28,90	62,10	47,10	17,17
14,0	76,57	1568,52	0,87	29,30	63,12	48,12	15,69
14,5	73,93	1439,04	0,87	29,69	64,14	49,14	14,39
15,0	71,47	1326,03	0,87	30,07	65,14	50,14	13,26
15,5	69,16	1227,16	0,86	30,45	66,14	51,14	12,27
16,0	67,00	1140,48	0,86	30,82	67,12	52,12	11,40
16,5	64,97	1064,36	0,86	31,18	68,09	53,09	10,64
17,0	63,06	997,40	0,85	31,54	69,05	54,05	9,97
17,5	61,26	938,44	0,85	31,89	70,00	55,00	9,38
18,0	59,56	886,47	0,85	32,24	70,94	55,94	8,86
18,5	57,95	840,62	0,84	32,57	71,87	56,87	8,41
19,0	56,42	800,17	0,84	32,91	72,79938187	57,80	8,00

Condensador

O gás sairá do Venturi com uma temperatura de 110 °C, aproximadamente, e será resfriado até 70°C. O gás circulará pelo interior do casco e estes serão de diâmetro

suficientemente grande para tornar possível a sua limpeza e manutenção, se utilizará neste caso tubos de aço inox de 1 in (25,4 mm) de diâmetro exterior e 0,67 in (17,02 mm) de diâmetro interior. O trocador será disposto verticalmente com o *syngas* entrando pela parte superior e descendo pelos dutos, facilitando a eliminação por gravidade dos condensados (alcatrão) caso existam nesta fase. Uma purga de líquidos será instalada para condensação da água.

Assim, o condensador será dimensionado segundo as especificações abaixo:

m_g : Fluxo do gás produzido a 110°C (378,07 Nm³/h = 530,4 m³/h)

cp_{gas} : Calor Específico a pressão constante do gás (1,186 kJ/kg °K)

$\rho_{gás}$: Massa específica do gás (0,814 kg/m³)

$T_{g.e}$: Temperatura de entrada do gás (110°C)

$T_{g.s}$: Temperatura de saída do gás (70°C)

$T_{a.e}$: Temperatura de entrada da água (25° C)

$T_{a.s}$: Temperatura de saída da água (80°C)

ΔT_2 : $T_{g.e} - T_{a.s} = (110\text{ °C} - 80\text{ °C} = 30\text{ °C})$

ΔT_1 : $T_{g.s} - T_{a.e} = (70\text{ °C} - 25\text{ °C} = 45\text{ °C})$

F : 0,8

ΔT_{ml} : 312,15 K

ΔT_r : 249,72 K

A Tabela 4.8 mostra as principais características dimensionais dos trocadores de calor do sistema de gaseificação de pneus usados.

Tabela 4.8 Principais dimensões e características do condensador

Características	Condensador
Material dos Dutos	Aço Inox AISI 304
Troca de calor (kW)	6,32
DTML (K)	249,72
Área total de troca de calor (m ²)	0,51
Comprimento total dos tubos (m)	6,35
Comprimento de cada tubo (m)	0,14
Número de tubos	26

▪ Soprador

A vazão de ar, considerando a alimentação de biomassa no gaseificador, é de 230,33 Nm³/h de ar, aplicando um fator de segurança de 20%, o soprador deverá ter uma capacidade de 276,4 Nm³/h, com pressão de descarga de 0,5 bar e potência estimada de 5 kW, podendo ser do tipo com lóbulos e lubrificado a óleo.

4.3 RESULTADOS DA ANÁLISE EXERGÉTICA E TERMOECONÔMICA

4.3.1 Análise exergética

Os dados de entalpia e entropia para cada fluxo estão dispostos na Tabela 4.9. Assim, as exergias física, química e total de cada fluxo foram calculadas e mostradas na Tabela 4.10.

Tabela 4.9 Dados termodinâmicos obtidos para cada fluxo com o programa HYSYS

	Ponto	h ₀ (kJ/kg)	s ₀ (kJ/kg°C)	T (°C)	P (kPa)	m (kg/h)	m (kg/s)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg°C)
Pneu	1	-21,08	5,131	25	100	200	0,0556	-21,08	5,131
Ar	2	-0,279	4,086	250	103	297,77	0,0827	227,8	4,646
Cinzas	3	581,8	1,435	533	100	73,44	0,0204	1231	2,632
syngas	4	-1742	6,36	533	213,2	424,33	0,1179	-1108	7,34
syngas	5	-1742	6,36	500	213,197	424,33	0,1179	-1151	7,285
Ar	6	-0,279	4,086	25	100	297,77	0,0827	-0,279	4,086
Ar	7	-0,279	4,086	25	105	297,77	0,0827	-0,293	4,072
syngas	8	-1742	6,36	387	206,697	424,330	0,1179	-1298	7,089
syngas	9	-1742	6,36	150	200,197	424,330	0,1179	-1593	6,548
syngas	10	-1742	6,36	145	180,697	424,330	0,1179	-1599	6,567
syngas	11	-1742	6,36	110	167,461	424,330	0,1179	-1641	6,487
syngas	12	-1721	6,349	70	160,961	424,330	0,1179	-1688	6,358

Tabela 4.10 Exergias dos fluxos do processo de gaseificação de pneus usados.

	Ponto	m (kg/s)	Ex. Fis (kJ/kg)	Ex. Fis (kW)	Ex. Quim (kJ/kg)	Ex. Quim (kW)	Ex (kW)	ex (kJ/kg)
pneu	1	0,0556	0	0	34568,918	1920,495	1920,495	34568,918
ar	2	0,0827	61,115	5,055	4,437	0,367	5,422	65,552
cinzas	3	0,0204	292,314	5,963	26679,099	544,254	550,217	26971,413
syngas	4	0,1179	341,813	40,289	5271,260	621,320	661,610	5613,073
syngas	5	0,1179	315,211	37,2	5271,260	621,320	658,474	5586,471
ar	6	0,0827	0,000	0	4,437	0,367	0,367	4,437
ar	7	0,0827	-4,160	-0,344	4,437	0,367	0,023	0,277
syngas	8	0,1179	226,649	26,715	5271,260	621,320	648,035	5497,908
syngas	9	0,1179	92,948	10,956	5271,260	621,320	632,276	5364,208
syngas	10	0,1179	81,283	9,581	5271,260	621,320	630,901	5352,543
syngas	11	0,1179	63,135	7,442	5271,260	621,320	628,762	5334,395
syngas	12	0,1179	30,317	3,573	5271,260	621,320	624,894	5301,576

As energias do processo foram calculadas e são dadas como:

$$Q_1 = 244,73 \text{ kW}$$

$$Q_2 = 39,185 \text{ kW}$$

$$Q_3 = 5,455 \text{ kW}$$

$$Q_4 = 1,005 \text{ kW}$$

$$E = 5 \text{ kW}$$

Na Tabela 4.11 constam os valores das funções exergéticas associadas às unidades descritas no diagrama físico e funcional termoeconômico, obtidos nas equações anteriores.

Tabela 4.11 Valores das funções de incremento exergético associadas ao sistema

UNIDADE 1: Gaseificador		$Y_{4,2}$	0,367
$Y_{1,1}$	1920,495	$Y_{4,1}$	0,344
$Y_{1,2}$	5,399	UNIDADE 5: Trocador de calor 2	
$Y_{1,1}$	390,618	$Y_{5,1}$	15,759
$Y_{1,2}$	1762,665	$Y_{5,2}$	39,185
$Y_{1,3}$	244,73	$Y_{5,1}$	15,759
UNIDADE 2: Ciclone		UNIDADE 6: Filtro de mangas	
$Y_{2,1}$	1765,665	$Y_{6,1}$	15,759
$Y_{2,1}$	3,136	$Y_{6,1}$	1,375
UNIDADE 3: Trocador de calor 1		UNIDADE 7: Wet Scrubber	
$Y_{3,1}$	3,136	$Y_{7,1}$	1,375
$Y_{3,2}$	0,344	$Y_{7,2}$	5,455
$Y_{3,1}$	5,399	$Y_{7,1}$	2,139
$Y_{3,2}$	10,439	UNIDADE 8: Condensador	
UNIDADE 4: Soprador		$Y_{8,1}$	2,139
$Y_{4,1}$	5,000	$Y_{8,2}$	1,005
$Y_{4,2}$	0,367	$Y_{8,1}$	625,849
$Y_{4,1}$	0,344		

A Tabela 4.12, construída a partir da Tabela 4.10 referente à exergia do sistema, apresenta a somatória das irreversibilidades dos equipamentos que constituem a planta de gaseificação de pneus usados.

Tabela 4.12 Irreversibilidades do sistema de gaseificação

Unidade	I (kW)
Gaseificador	457,562
Ciclone	3,136
Soprador	0,344
Trocador de calor 1	5,040
Trocador de calor 2	54,944
Filtro de mangas	1,375
Wet Scrubber	7,594
Condensador	2,864
Total	532,857

Com a Tabela 4.12, observa-se que o maior nível de irreversibilidade da planta, como já esperado, ocorre no gaseificador, sendo este o principal equipamento da planta, funcionando como um reator de conversão química, que consome bastante energia elétrica e térmica. O soprador e os trocadores de calor são os equipamentos que apresentam as maiores irreversibilidades seguidas do gaseificador, sendo estes equipamentos com consumo médio de energia elétrica e grande consumo de energia térmica.

4.3.2 Análise termoeconômica

- **O investimento no sistema de gaseificação**

A partir dos orçamentos feitos pela empresa Termoquip S.A. para uma unidade de gaseificação (gaseificador e sistema de limpeza) de diferentes potências térmicas (Tabela 4.13), uma curva (Figura 4.11) foi traçada para determinação do investimento necessário para a presente planta.

Tabela 4.13 Orçamentos para gaseificadores de diferentes potências

Custo gaseificador	
kWt	Valor
55,6	R\$ 139.483,75
45	R\$135.371,67

Esses são valores atualizados para 2018 pela inflação, pois, a cotação do gaseificador de maior potência foi dada em 2008 como R\$ 81.500,00, a do gaseificador de menor potência estava com cotação de R\$ 98.500,00, em 2012.

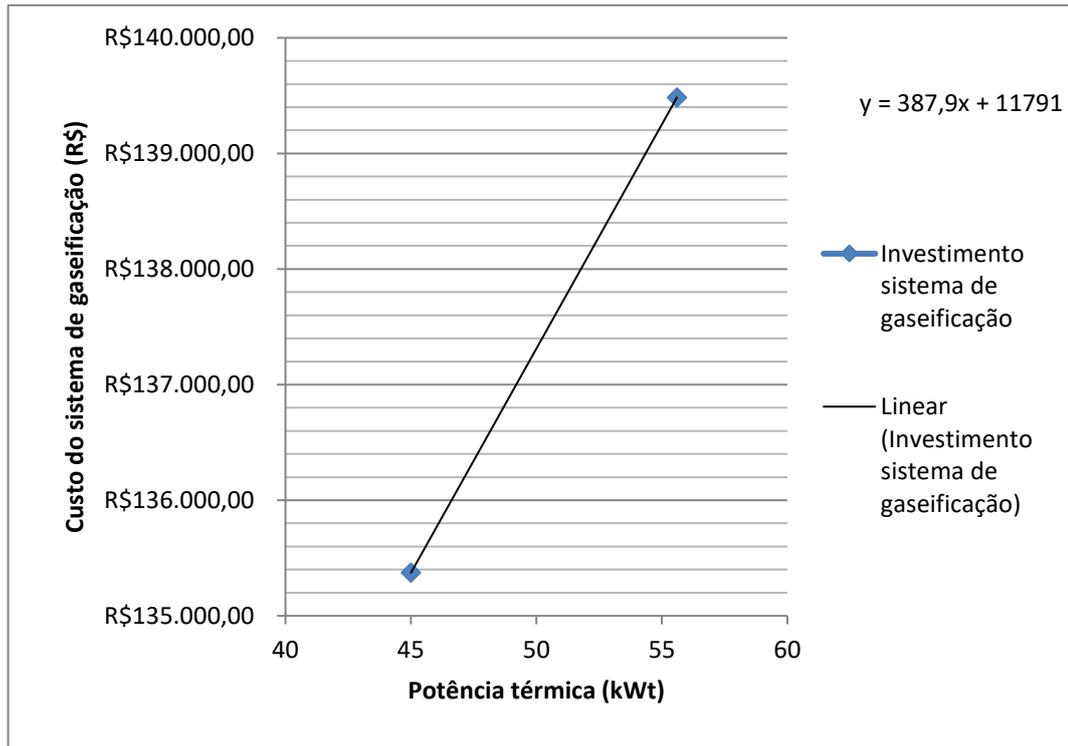


Figura 4.11 Curva das cotações do investimento em gaseificadores

O *syngas* produzido pela planta em estudo possui um PCI de 5.413,79 kJ/kg, o qual multiplicado pela vazão mássica de saída do gaseificador (424,33 kg/h), resulta em uma potência térmica de 638,12 kWt. Assim, aplicando esse valor na equação da curva do gráfico das cotações, é obtido um custo de R\$ 259317,91. Como a base do custo exergético é em US\$/kWh, usando a conversão 1 US\$ = 3,9 R\$, encontra-se um custo de US\$ 66.491,77 referente ao sistema de gaseificação. Encontrar o custo do gaseificador é o fator mais complicado. Foi usada esta técnica já que foi apenas esta que mostrou um custo mais coerente.

▪ Custo do pneu

Para uma alimentação de pneus usados de 200 kg/h para 7200 horas de produção anuais, determina-se então que a planta necessita de 1.440 toneladas de pneus por ano. Fazendo o custo do pneu a US\$ 0,15 para cada quilo, determina-se que o custo do pneu é da ordem de US\$ 216.000,00 anuais para as 7200 horas de produção.

▪ Custo da eletricidade

De acordo com o ranking das tarifas da ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), a tarifa média nacional de consumo industrial é de R\$ 408,7/MWh, o que equivale a 0,1048 US\$/kWh. O consumo de energia elétrica pela planta é dado pelos 5 kW consumidos nas 7200

horas de operação, o que representa um consumo anual de 36.000 kWh. Logo, o custo total de consumo de energia elétrica anual é dado por US\$ 3772,62.

▪ **Custo de operação e manutenção**

Esse custo é estabelecido como 10% do valor total do investimento no sistema de gaseificação. Assim, o custo de operação e manutenção é da ordem de US\$ 6.649,18 anuais.

Assim, para esse cenário, o custo do *syngas* produzido a partir da gaseificação de pneus usados, e em função do fator de anuidade, é dado por:

$$C_{syngas} = \frac{66.491,77 \cdot f + 216000 + 3772,62 + 6.649,18}{7200.625,849} \quad (7.43)$$

A Figura 4.12 representa a variação do custo do *syngas* em função da taxa de juros, em um período de tempo de amortização variando de 1 a 10 anos.

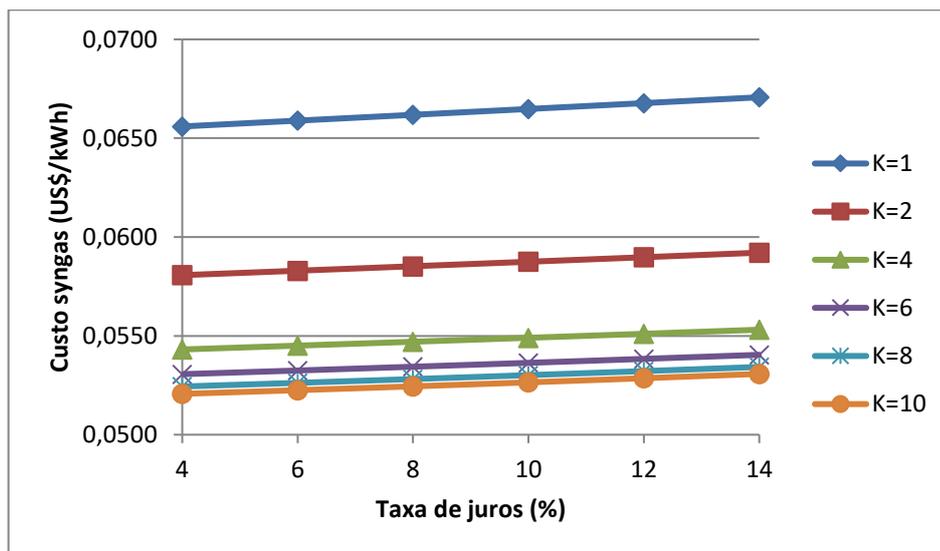


Figura 4.12 Custo de *syngas* com variação da taxa de juros

A Figura 4.13 representa a variação do Custo Exergético de Manufatura quanto a taxa de juros, em um período de tempo de amortização de 1 a 10 anos.

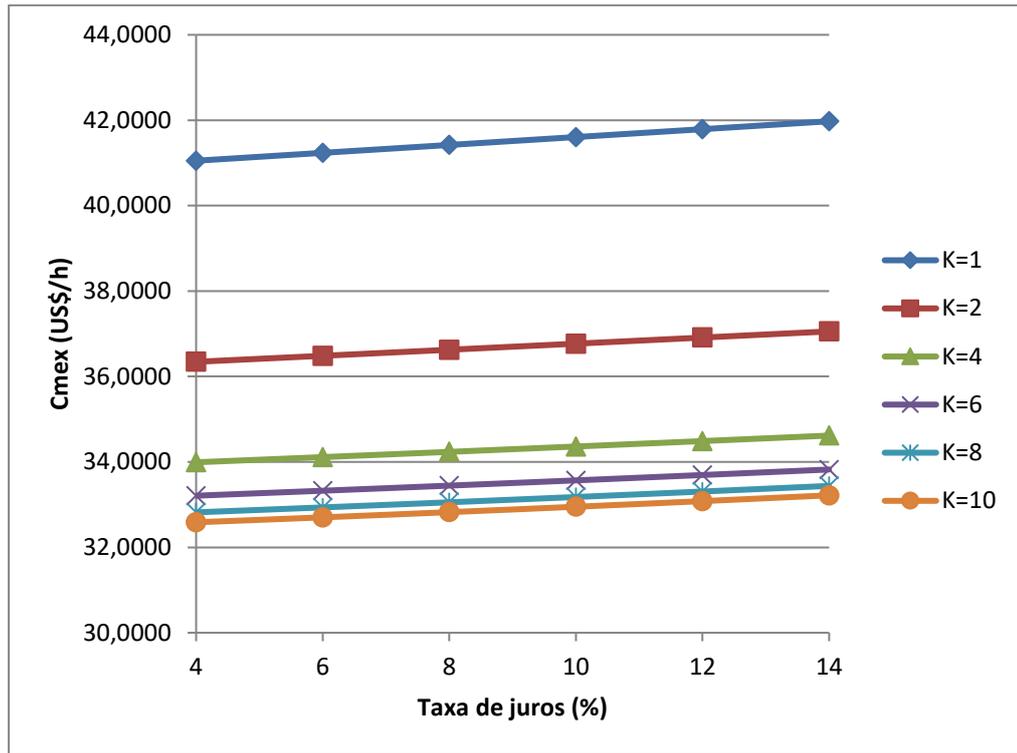


Figura 4.13 Custo exergético de manufatura com variação da taxa de juros

4.3.3 Análise de sensibilidade

A seguir será avaliada uma série de cenários com a finalidade de evidenciar como o custo de produção do *syngas* é afetado variando os seguintes parâmetros: horas de operação da planta, custo do pneu usado e investimento no sistema de gaseificação.

- **Variando as horas de operação**

Variáveis: 8000, 7200, 6000 e 5000 horas de operação no ano;

Constantes: taxa anual de juros de 4%; produção total ao ano de 3055 ton.

Período de amortização: 1 a 10 anos

A Figura 4.14 e a Figura 4.15 evidenciam a variação do custo de produção do *syngas* e do custo exergético de manufatura

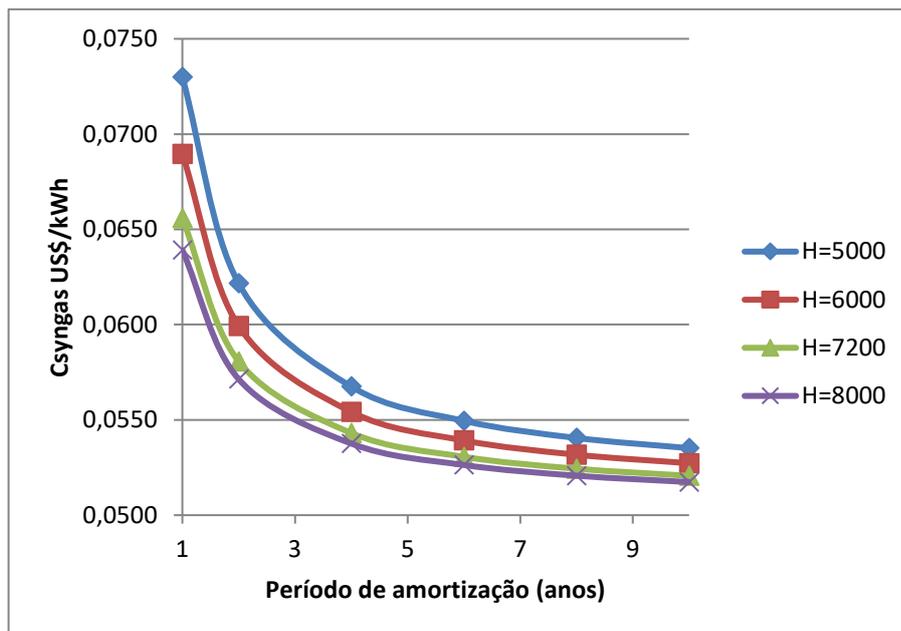


Figura 4.14 Custo de produção do *syngas* variando as horas de operação

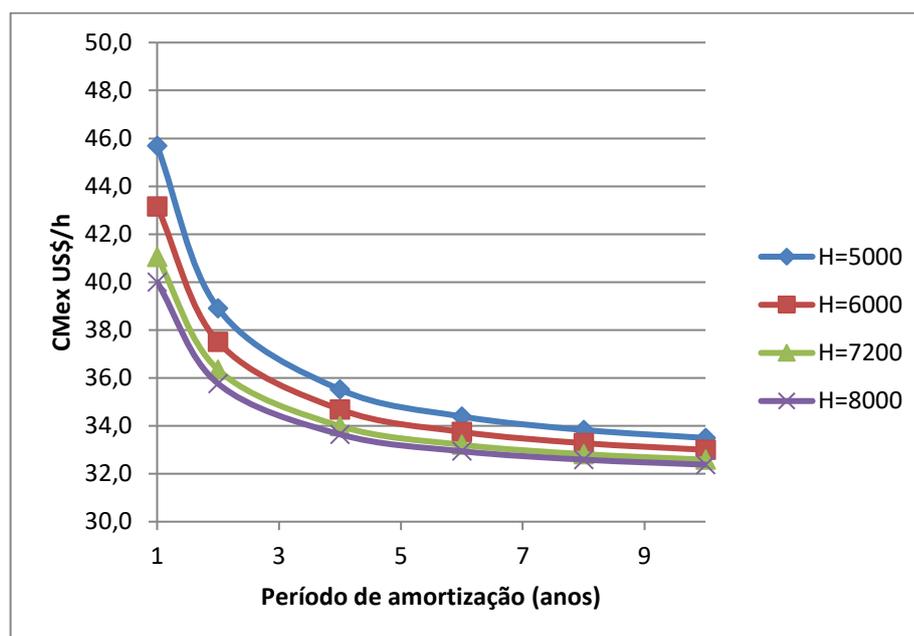


Figura 4.15 Custo exergético de manufatura variando as horas de operação

▪ **Variando o custo do pneu usado**

Variáveis: US\$ 0, US\$ 0,15, US\$ 0,30;

Constantes: taxa anual de juros de 4%; produção total ao ano de 3055 ton.

Período de amortização: 1 a 10 anos

A Figura 4.16 e a Figura 4.17 evidenciam a variação do custo de produção do syngas e do custo exergético de manufatura.

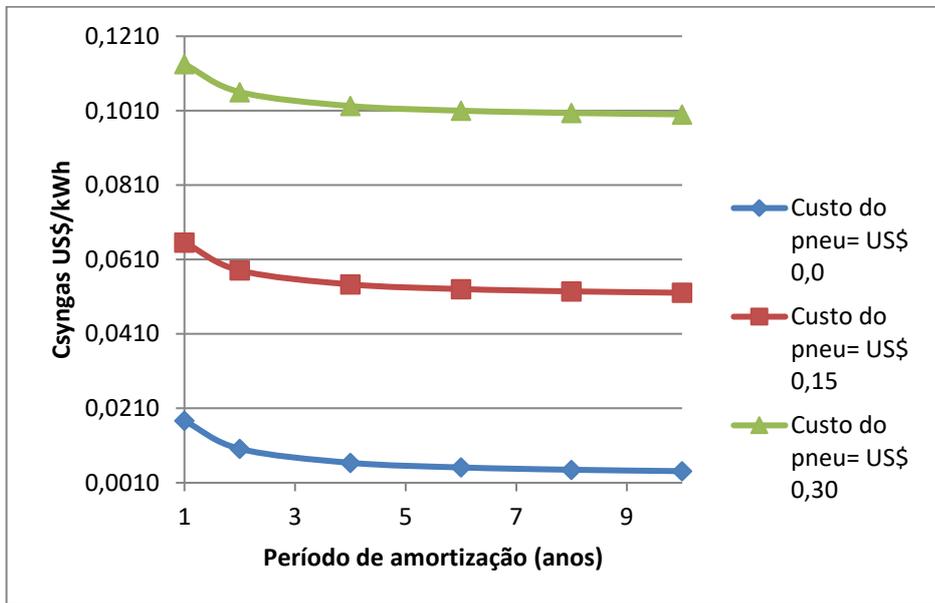


Figura 4.16 Custo de produção do *syngas* variando o custo do pneu usado

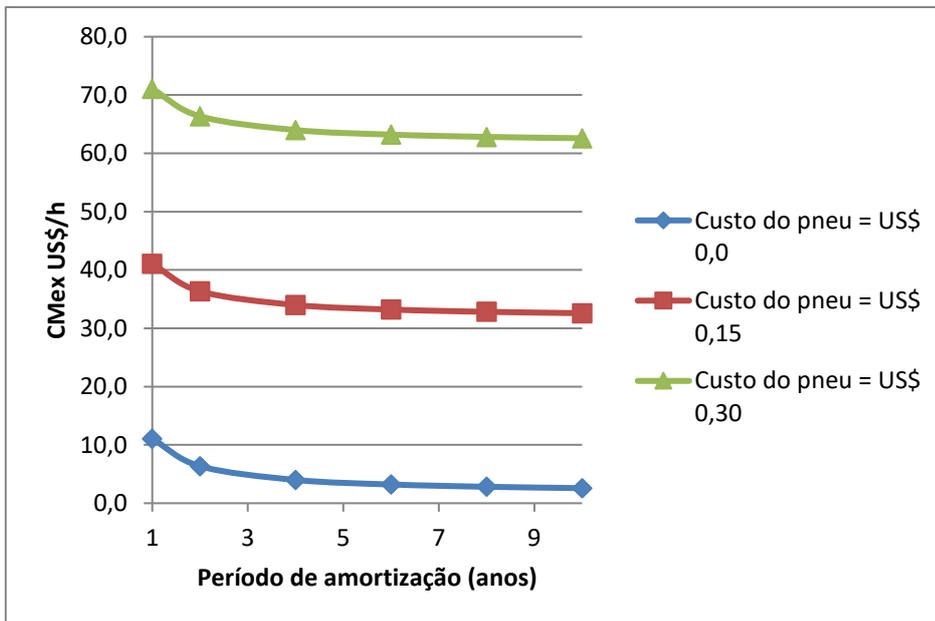


Figura 4.17 Custo exergético de manufatura variando o custo do pneu

▪ **Variando o custo do investimento no sistema de gaseificação**

Variáveis: US\$ 38.461,54, US\$ 66.491,77, US\$ 115.384,62, US\$ 153.846,15;

Constantes: taxa anual de juros de 4%; produção total ao ano de 3055 ton.

Período de amortização: 1 a 10 anos

A Figura 4.18 e a Figura 4.19 evidenciam a variação do custo de produção do syngas e do custo exerético de manufatura.

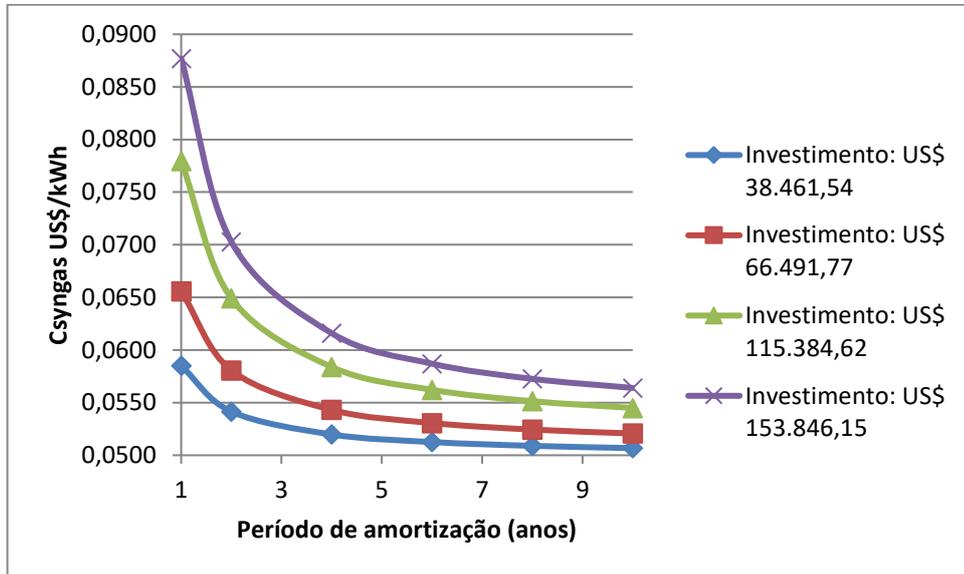


Figura 4.18 Custo de produção do syngas variando o custo do investimento no sistema de gaseificação

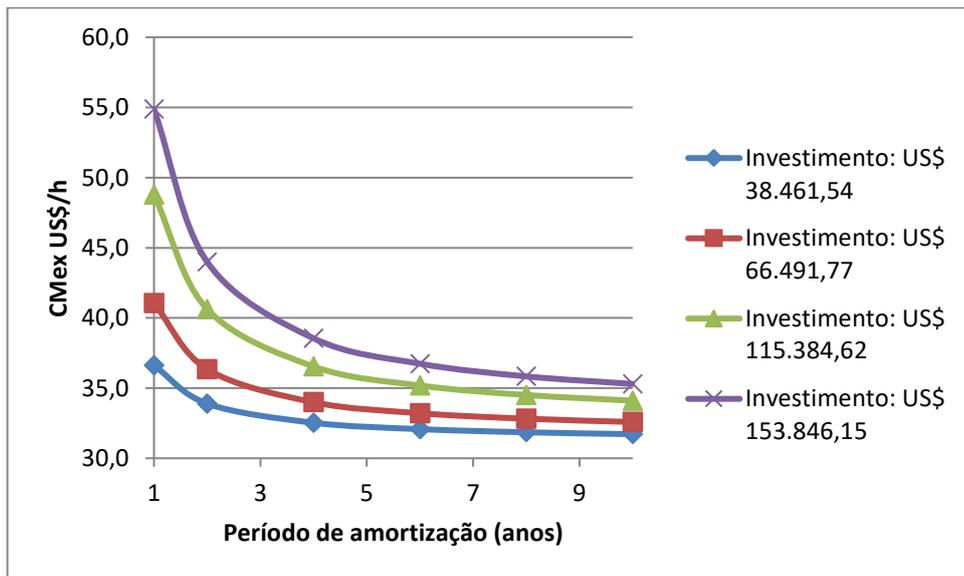


Figura 4.19 Custo exerético de manufatura variando o custo do investimento no sistema de gaseificação

▪ **Variando o custo da eletricidade**

Foi verificado que a variação nos custos do produto e do custo exerético de manufatura é bastante insignificante quando varia a tarifa de eletricidade, pois o consumo é muito baixo.

4.3.4 Payback

Segundo a Copergás, o preço de venda do gás natural varia entre 0,05243 US\$/kWh e 0,06168 US\$/kWh para um volume de consumo de até 300.000,00 m³/mês.

Fazendo o preço do *syngas* variar em três cenários compatíveis com o preço de mercado do gás natural, o *payback* varia entre o segundo e oitavo ano de produção, para o maior valor e menor valor, respectivamente, consoante à Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22

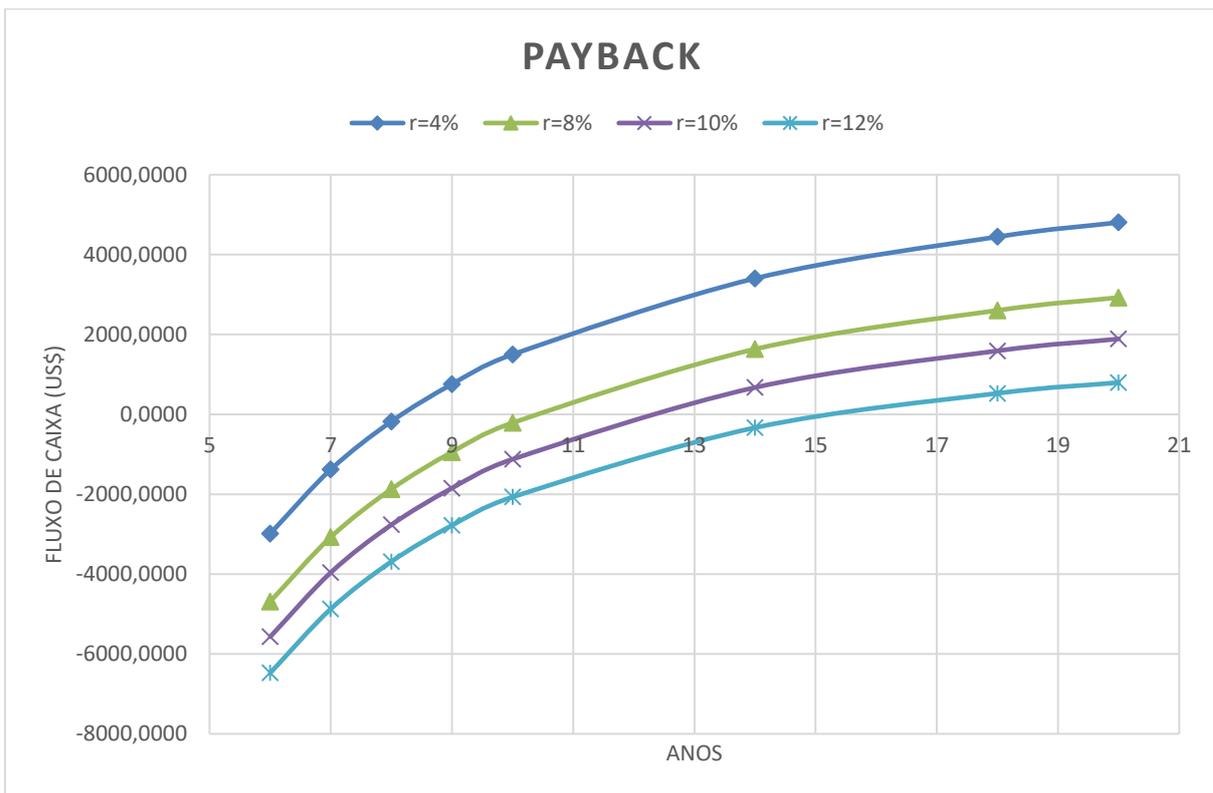


Figura 4.20 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,0524 US\$/kWh

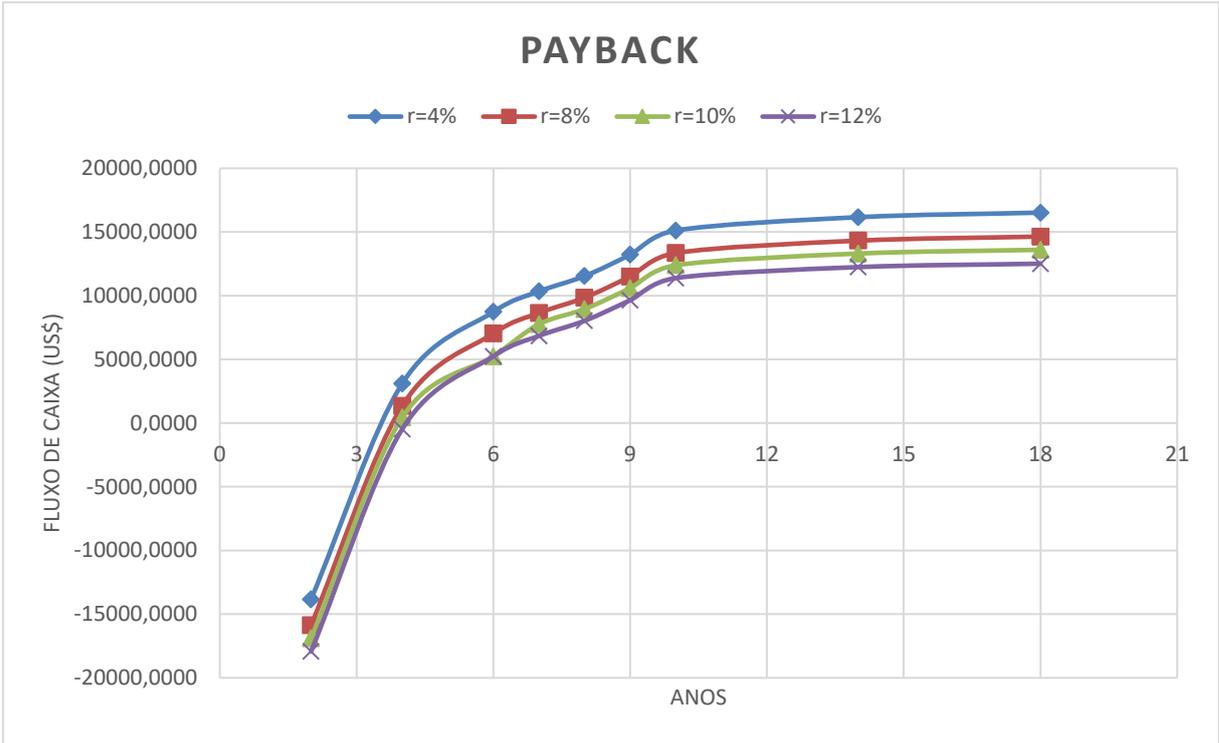


Figura 4.21 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,055 US\$/kWh

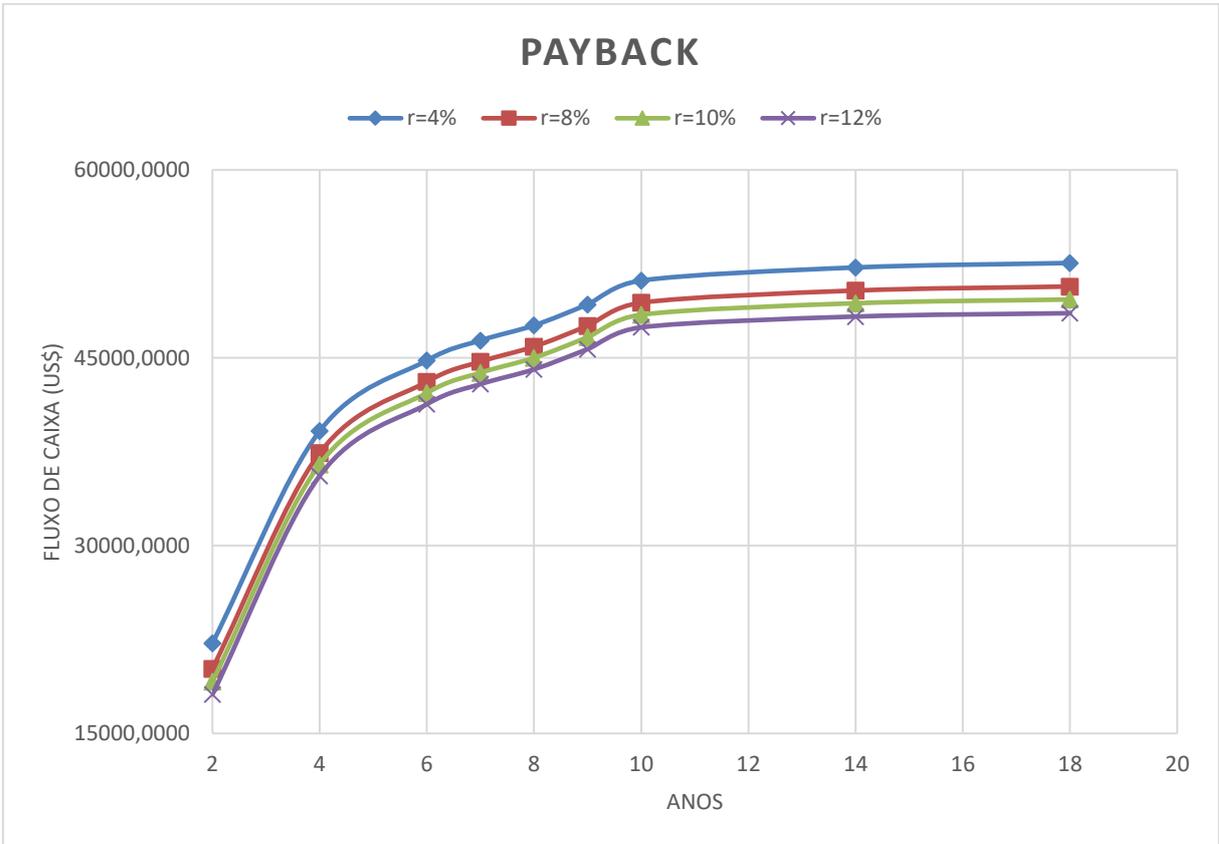


Figura 4.22 Retorno do custo do investimento (payback) com preço de venda de 0,063 US\$/kWh

5 CONCLUSÃO

Esta dissertação de mestrado visou o estudo da gaseificação de pneus para a produção de *syngas*, um gás combustível que pode ser usado em diversos equipamentos, desde caldeiras e incineradores a turbinas a gás e motores de combustão interna. O benefício que processos termoquímicos de conversão de energia podem oferecer à problemática da gestão de descarte de pneus são inúmeros e foi fator decisivo para a escolha desta biomassa para esse estudo. É esperado que quanto mais estudos se desenvolvam sobre o tema, mais próximo estará a solução definitiva para este passivo ambiental, o pneu.

O descarte de pneus usados de forma incorreta tem sido uma problemática no cenário ambiental e energético atual. Classificado como resíduo perigoso e de difícil eliminação devido a sua resistência biológica e química, os pneus usados tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para os principais processos termoquímicos de conversão de energia como a pirólise e a gaseificação, a fim de reduzir o impacto causado e desenvolver produtos de relevante valor energético agregado.

A predição da composição química do *syngas* produzido e da temperatura ótima de reação com base nos quatro modelos aplicados nesta dissertação, apresentou que o *syngas* com maior poder calorífico é aquele processo com razão de equivalência de 0,35 e a temperatura de 533 °C, sendo esse poder calorífico praticamente o dobro daquele obtido para um processo a 1043 °C e razão de equivalência de 0,5. A composição dada por 10,16% H₂, 27,14 CO, 2,56% CO₂, 4,38% CH₄, 55,54 N₂ e PCI de 6,085 MJ/Nm³ foi então usada para o dimensionamento e análise termoeconômica dos capítulos posteriores.

A metodologia de dimensionamento do gaseificador de leito fixo, tipo *downdraft*, e dos trocadores de calor é baseada principalmente em dados experimentais mostrados em Coronado (2007), referentes à construção de gaseificadores *downdraft* de grande e pequeno porte. De toda forma, metodologias encontradas na bibliografia também foram seguidas para o dimensionamento.

Do balanço energético desenvolvido para o estudo proposto, para a gaseificação de 200 kg/h de pneus usados, produzindo 424,33 kg/h de *syngas*, obteve-se uma eficiência a frio de 35,6% e uma eficiência a quente de 62,22%. Contudo, os resultados estão abaixo do esperado, e devem-se principalmente devido às características e poder calorífico dos pneus usados, o qual

por sua vez é mais elevado que as biomassas usualmente utilizadas e que fornecem maiores eficiências para o processo.

O estudo apresentou também uma proposta para o cálculo do custo de produção do *syngas* com base na análise termoeconômica incorporando custos de insumos como o investimento no sistema de gaseificação, custo do pneu, custo da eletricidade e custo de operação e manutenção para a planta de gaseificação de 3055 ton de produção anual de *syngas* e 7200 horas de operação. O estudo incluiu o cálculo das exergias específicas físicas e químicas dos fluxos em cada processo da planta, cálculo dos incrementos exergéticos e cálculo das irreversibilidades para cada equipamento e também para o sistema como todo.

Para o cálculo dos incrementos exergéticos e cálculo da exergia física dos determinados fluxos em cada etapa foi utilizado o software de simulação química HYSYS V7.0 da AspenTech®. Para o cálculo das exergias químicas foi utilizada a exergia química padrão de cada elemento, obtida na literatura científica termodinâmica. A maior irreversibilidade foi encontrada no gaseificador, como já esperado, e a menor irreversibilidade foi encontrada no soprador. Por outro lado, o custo de produção do *syngas*, por exemplo, com uma taxa anual de juros de 4% e período de amortização de 2 anos, foi de 0,0581 US\$/kWh, com custo exergético de manufatura de 36,34 US\$/kWh. De maneira geral, foi encontrado um custo de produção médio do *syngas* entre 0,05 e 0,06 US\$/kWh (0,195 e 0,234 R\$/kWh), e entre 32 e 42 US\$/h para o custo de manufatura exergético, a depender da taxa de juros e do período de amortização. A variação no custo do pneu foi o parâmetro que mais interferiu no custo de produção do *syngas*. A modo de comparação, segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), o preço de produção de gás natural para julho/2018 é de 1,986 R\$/m³, sendo o PCI do gás natural 10,4 kWh/m³, tem-se um custo de produção de 0,191 R\$/kWh. Assim, comparando ao custo de produção do *syngas* de pneus usados e o custo do gás natural observa-se uma similaridade nos preços, porem era de se esperar que o preço do *syngas* seja mais elevado. No entanto, devido ao fato do custo de aquisição dos pneus usados para o processo ser muito baixo e quase nulo, por ser um resíduo, este custo é próximo ao custo do gás natural.

Os resultados obtidos e mostrados nos capítulos desta dissertação são relevantes e significativos por evidenciar que é possível produzir um biocombustível a partir de pneus usados a um custo próximo ao custo de produção do gás natural. Para a produção de *syngas* a partir de pneus usados em uma planta de grande porte, talvez este custo seja menor que o próprio gás natural. Na atualidade, e levando em conta o cenário regional, este estudo se justifica com

a tentativa da instalação de uma indústria de gaseificação de pneus usados no Brasil para a produção de energia elétrica em Três Corações, MG pela empresa One Energy. S.A.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Construção de um protótipo experimental para produção de *syngas* de pneus usados para coleta e validação de dados, já que há uma carência na literatura de dados experimentais para esse tipo de gaseificação em leito fixo.
- Aplicação de modelos cinéticos do processo de gaseificação de pneus usados
- Simulação do processo completo no software AspenPlus da AspenTech®.
- Uso de outras metodologias de análise econômica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL-RAOUF, M. E., MAYSOUR N. E. .ABDUL-AZIM A. A., AMIN M. S. Thermochemical recycling of mixture of scrap tyres and waste lubricating oil into high caloric value products. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 6, p. 1304–1310, 2010.
- ABETRE. Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos. Classificação de Resíduos Sólidos. 2006.
- ALIAPUR. FILIÈRE DE VALORISATION DES PNEUS USAGÉS. Rapport d' activité 2009.
- ANDRADE, R. V. **Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental**. Tese de Doutorado. Itajubá, /MG: UNIFEI, 2007. 205p.
- ANDRADE. E.T. “Análise Exergética - Apostilla do Laboratorio de energia. Dpto de Engenharia Química, Universidade Federal de Bahia”. Agosto, 2001.
- ANIP. Associação Nacional de Indústria de Pneus. Produção e vendas 2014, mar. 2015
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2018. http://anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Por_Estado_Index.asp. Acesso Jul/2018
- BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Pyrolysis of biomass: Improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1297–1327, 2004.
- BABU, B. V.; SHETH, P. N. Modeling and simulation of biomass gasifier:. In: ChemCon'04 Mumbai. **Biochemical Engineering**. Pilani, India. 2005.
- BAIN, R. L; BROEN, K. Gasification. In: **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals, and power**, p. 47-77, John Wiley, 2011.
- BAKER, E.G., M.D. BROWN, R.H. MOORE, L.K. MUDGE, AND D.C. ELLIOTT, 1986. **Engineering Analysis of Biomass Gasifier Product Gas Cleaning Technology**. PNL-5534, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington. 86 pp.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. **Energy conversion and management**, v. 50, p. 3158–3168, 2009.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**, Academic Press, 2010.
- 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, n. 1, p. 1–15, 2003.
- BRAZIL TIRES. Etapas da produção de pneus. Disponível em: <http://www.geocities.ws/unicariguatu/CONHECAOSEUPNEU.htm>. Acesso em: fev 2017
- BRUNO, J. C.; PUIG-ARNAVAT, M.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.2841–285, 2010.
- CAMPOY, M. **Gasificación de biomasa y residuos en lecho fluidizado: Estudios en planta piloto**, 2009. Tesis de D. Sc, Sevilla, España: Universidad de Sevilla.

- CENGEL. Y. Thermodynamics An Engineering Approach. 2011
- CHANNIWALA S. A., PARIKH P. P. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels.** *Fuel* 2002; 81:1051e63.
- CHEJNE, F.; LOPERA, E.; LONDOÑO, C. A. Modelling and simulation of a coal gasification process in pressurized fluidized bed. *Fuel*, v. 90, n. 1, p. 399–411, 2011.
- CHERN, S. M. **Equilibrium and kinetic modeling of co-current (downdraft) moving-bed biomass gasifiers.** Tese (Doutorado) 220 p. — Department of Chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1989.
- CORONADO, C J. R. **Análise termoeconômica da produção de biodiesel: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) 171p – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2010.
- CORONADO, C. J. R.; TUNA, C. E. ; ZANZI, R. ; VANE, L. F. ; SILVEIRA, J. L. Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* , v. 23, p. 138-146, 2013.
- CORONADO, C. J. R.; TUNA, C. E. ; ZANZI, R. ; VANE, L. F. ; SILVEIRA, J. L. . Development of a thermoeconomic methodology for optimizing biodiesel production. Part II: Manufacture exergetic cost and biodiesel production cost incorporating carbon credits, a Brazilian case study. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* , v. 29, p. 565-572, 2014.
- CORONADO, C.J.R. **Análise técnica econômica de um gaseificador de biomassa de 100 kg/h para acionamento de um motor de combustão interna.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)195p. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, Brasil, 2007
- COUSINS, W. J., “A Theoretical Study of Wood Gasification Processes”, *New Zeland Journal of Science*, vol. 21, pp. 175-183. 1978
- CTBORRACHA. Acesso em Fevereiro de 2017, disponível em: <http://ctborracha.com>. 2014
- DATTA, S. Elastomer blends. *Academic Press*. 529-554, 2005
- DONATELLI A., IOVANE P., MOLINO A., High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant: experimental and numerical investigations, *Fuel* 89. 2721–2728, 2010
- ELBABA I., WILLIAMS P. Hydrogen from waste tires. *International Journal of Environmental and Ecological Engineering* Vol: 6, No: 6, 2012
- EPA. USA. Environmental Protection Agency. www.epa.gov. 1998
- EVANS, A., EVANS, R. The Composition of A Tyre: Typical Components. *Waste & Resources Action Programme*. Banbury Oxford, UK. 2006
- EVANS. R.B AND TRIBUS. M, **A contribution to the theory of Thermoeconomics**, UCLA Dept. of Engineering: Report N°. 62 – 63, Los Anageles, CA, 1962.
- EVANS. RB. Thermoeconomics Isolation and Energy Analysis. Energy: *The International Journal*, Vol. 5. pp 805 – 821, 1980
- FRANGOPULOS, C. A., EVANS. R. B, Thermoeconomics isolation and Optimization of Thermal System Components. Second law aspects of Thermal Design, *HDT* Vol, 33, ASME, NY. August 1984.

FRANGOPULOS, C.A. Thermo-economic functional analysis and optimization. **Energy**, v. 12, n. 7, p. 563-571, 1987

FRIGO, S., et al. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine. **Fuel**, v. 116, p. 399–408, 2014.

GHOSH, D.; SAGAR, A.; KISHORE, V. V. N. **Scaling up biomass gasifier use: Applications, barriers and interventions**. Washington, EUA: The World Bank, 2004. (Climate Change Series).

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista**. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GÓMEZ, E. O. **Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

GOULART, E. A. **Reciclagem energética de pneus automotivos em reator de leito fluidizado: uma proposta para a questão ambiental**. 1999. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de Campinas, Campinas, 1999.

GRAHAM, R.G., AND R. BAIN, 1993. Biomass Gasification: Hot Gas Clean-up. Report Submitted to IEA Biomass Gasification Working Group, Ensyn Technologies/NREL, 44 p

HASLER, P., NUSSBAUMER, T., 1999, “Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification”. **Biomass and Bioenergy**, vol 16, p 385 – 395.

HENRIQUES, R. M. **Potencial de geração de energia elétrica no Brasil com resíduos de biomassa para gaseificação**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro/RJ: COPPE, 2009.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. **Gasification**. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2003.

HIGMAN, C.; BURGT, M. **Gasification**. 2. ed. United Kingdom: Elsevier, 2008. 435p.

JANAJREH I., RAZA S. S., Numerical simulation of waste tyres gasification. **Waste Management & Research**. 2015. Vol. 33(5) 460–468

JANAJREH I., RAZA S.S., VALMUNDSSON A.S., Plasma gasification process: modeling, simulation and comparison with conventional air gasification, **Energy Convers. Manage.** 65 (2013) 801–809.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. **Energy**, v. 32, n. 9, p. 1660–1669, 2007.

KANDASAMY J., GOKALP I., Pyrolysis, combustion and steam gasification of various types of crap tires for energy recovery, **Energy Fuels** 29 (2015) 346–354.

KARATAS H., OLGUN H., AKGUN F., Experimental results of gasification of waste tire with air in a bubbling fluidized bed gasifier, **Fuel** 105 (2013) 566–571.

KAUPP, A., GOSS, J.R. **State of Art for small Scale (to 50 kW) Gas Producer – Engine Systems (Final reports)**, Department of Agriculture Engineering.. University of California, Davis, CA, USA. 1981

KOTAS. T.J, **The Thermal method of Thermal plants**, Krieguer Publishing Company,. Florida, USA. 1985

- KUMAR, RR, KOLAR AK and LECKNER B. Shrinkage characteristics of Casuarina wood during devolatilization in a fluidized bed combustor. **Biomass and Bioenergy** 30: 153–165. 2006
- KUZNETSOV V.A., KUMKOVA I.I., LERNER A.S., POPOV V.E., **Equilibrium analysis of hydrogen production using the steam-plasma gasification process of the used car tires**, J. Phys.: Conf. Ser. 406 (2012) 012023.
- LAGARINHOS, C. A. F. **Reciclagem de pneus: análise do impacto da legislação ambiental através da logística reversa** / C.A.F. Lagarinhos. -- ed.rev.-- São Paulo. 291 p. 2011
- LANZINIA A., MADIB H., CHIODOC V., PAPURELLOA P., MAISANOC S., SANTARELLIA M., VAN HERLE J., Dealing with fuel contaminants in biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) and molten carbonate fuel cell (MCFC) plants: degradation of catalytic and electro-catalytic active surfaces and related gas purification methods, Prog. **Energy Combust. Sci.** 61. 150–188. 2017
- LEUNG, C.L. WANG, Fluidised bed gasification of waste tire powders, **Fuel Process. Technol.** 84. 175–196. 2003
- LORA, E., ANDRADE, R. **Gaseificação e Pirólise para a Combustão da Biomassa em eletricidade e Biocombustíveis**. 2012
- LORA, Electo. E.; GÓMEZ, Edgardo. O.; CORTEZ, Luiz A. **Biomassa para energia**. 1. ed. São Paulo: Editora da Unicamp. 728p. 2009
- MANIATIS K, BRIGEWATER V., BUEKENS A, Fluidized Bed Gasification of Wood: Performance and Demonstration Plant. In: Research in Thermochemical Biomass Conversion, ed. By Bridgewater A. V. and Kuester J. L., **Elsevier App. Sc.**, pg 274-281, 1988.
- MARTÍNEZ, J. D., PUY, N., MURILLO, R., GARCÍA, T., NAVARRO, M. V., & MASTRAL, A. M. Waste tyre Pyrolysis- A review. **Renewable and Sustainable** (23), 179-213. 2013
- MARTINEZ, J. D.; ANDRADE, R. V.; LORA, E. E. **Gaseificação de biomassa em leito fixo tipo concorrente, aspectos teóricos e experimentais**. In: Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural, 7, 2008, Fortaleza, CE. **Anais...** Fortaleza, CE: AGRENER, 2008.
- MATTOS, M. União européia não poderá mais depositar pneus em aterros e quer exportá-los para o Brasil. Envolverde: **Revista digital de meio ambiente, educação e cidadania**, São Paulo, v. 8, n. 1, 2006.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v.83, p.55–63, 2002c.
- MENDIBURU A Z. A, CARVALHO Jr J A., CORONADO C J.R. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models. **Energy** 66 189e201. 2014
- MIRANDA, M.; PINTO, F.; GULYURTLU, I. & CABRITA, I. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. **Fuel**, v. 103, p. 542–552, 2013.
- MMA (Ministério do Meio Ambiente). Resolução CONAMA 416/09.2011 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=616>. Acessado em Fev. 2017
- MORAN M. J., SHAPIRO H. N., 2002, **Princípios da termodinâmica para engenharia**. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC
- NARVÁEZ, I.; ORÍO, A.; AZNAR, M. P.; CORELLA, J. Biomass Gasification with Air in an

Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 7, p. 2110–2120, 1996

NASA-GLENN – **ThermoBuild**,
<https://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>(acesso 06.11.17).

NEEFT, J.P.A., KNOEF, H.A.M., AND OMAJI, P., 1999. **Behavior of Tars in Biomass Gasification Systems**. NOVEM EWAB Program Report 9919. Available from MHP Management Services, P:O. box 127,3950 AC Maarn, Netherlands. 75 pp.

NIST-JANAF **Thermochemical Tables**, <http://kinetics.nist.gov/janaf/>, (acesso 02.10.17).

NOGUEIRA, L. A. H, LORA E.E.S (2003), “**Dendroenergia Fundamentos e Aplicações**”. Rio de Janeiro.

OBOIRIEN B.O., NORTHB.C. A review of waste tyre gasification. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 5 (2017) 5169–5178

OLADE - Organizacion Latinoamericana de Energia – UNESCO (1987). **Manuel de Gaseificacion: empleo de gaseificadores y gasógenos en las areas rurales de America Latina**. Quito, Ecuador.

PALMA, S. R. **Análise exergética, termoeconômica e ambiental de um sistema de geração de energia. Estudo de caso: usina termoeletrica ute - rio madeira**. Dissertação de mestrado. Publicação DM-109, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF. 176p. 2007

PERRY, *Chemical Engineer Handbook*, 6ta ed. McGraw-Hill, New York, 1984

PIATKOWSKI N., STEINFELD A., Solar gasification of carbonaceous waste feedstocks in a packed-bed reactor-dynamic modeling and experimental validation, **AIChE J.** 57 (12) (2011) 3522–3533

PLASTOQUIMICA S.A www.plastoquimica.com. Acessado em Fev. 2018

PONTE FILHO, F. **Gaseificadores de leito fixo: Análise e modelo para otimização de projetos e pesquisas**. Brasília: Editora do Centro Gráfico do Senado Federal, 1988. 165 p.

PORTOFINO S., CASU S., IOVANE P., RUSSO A., MARTINO M., DONATELLI A., et al., Optimizing H₂ production from waste tires via combined steam gasification and catalytic reforming, **Energy Fuels** 25 (5). 2232–2241. 2011

PORTOFINO S., DONATELLI A., IOVANE P., INNELLA C., CIVITA R., MARTINO M. et al., Steam gasification of waste tyre: influence of process temperature on yield and product composition, **Waste Manage.** 33 (3) 672–678. 2013

PRILLWITZ S.A. <http://www.prillwitz.com.ar> Acessado em Fev. 2018

RAMAN K.P., WALAWENDER W.P., Fan L.T., Gasification of waste tires in a fluid bed reactor, **Conserv. Recycl.** 4 (2) (1981) 79–88. [11] D.Y.C.

RAMARAD, S., *et al.* Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future. **Progress in Materials Science**, v. 72, p. 100–140, 2015.

RECICLANIP. Entidades Internacionais, 2015.

REED, T B.; DAS, A. **Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems**. 1. ed. Colorado, USA: The Biomass Energy Foundation Press, 1988. 140p.

RODRIGUES R., **Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o**

tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista. Dissertação de mestrado, UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil, 2008

SANTOS, S M. **Geração de eletricidade em comunidades isoladas na região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa.** Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2006.

SCHIFFTNER E HESKETH, 1996. **Wet Scrubbers**, Second edition, Technomic Publishing Company, Inc. pp 206,. Pennsylvania USA . 1996.

SILVEIRA, J. L., NOGUEIRA, L. H. N., **Thermoeconomic Functional Analysis Applied in Cogenerations Systems Associated to Cellulose Plants.** Proceedings of the International Symposium On Efficiency, Costs, Optimization and Simulation of Energy Systems – ASME ECO'92. p.381-386, Zaragoza, Spain, 1992.

SILVEIRA. J.L. **Uma contribuição para a modelagem termoeconômica: otimização da operação e do projeto de sistemas energéticos.** 60 f. Tese (Livre Decência em Termodinâmica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1998.

SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation, and equipment operations.** 2nd ed ed. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis, 2010.

STEVENS, D.J., 2001. **Hot Gas Conditioning** – Recent progress with larger – scale biomass gasification system. Pacific Northwest National Laboratory. Richland, Washington. pp 88.

SZARGUT. J, DAVID R. MORRIS, FRANK R. STEWARD., **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**, Universidade de Michigan, 332p. ISBN 0891165746, 9780891165743, USA, 1988.

THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY. (2017). Acesso em fevereiro de 2017, disponível em <http://www.goodyear.com.br/pneus-carro/conservando-pneu/lendo-pneu/>

TIENI, R. F.; **Filtração de Gases: Estudo do Fenômeno da Limpeza por Blocos.** Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, 2005.

TSATSARONIS. G, TAWFIK. T.A., Thermoeconomics analysis and optimization of energy systems”. **Progress Energy Combustion and Sciences**, vol 19, pp 227 – 257, 1993.

TUNA, C. E. **Um método de análise termoeconômica para otimização de sistemas energéticos. Guaratinguetá.** 145p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 1999

TURN, S.; KINOSHITA, C.; ZHANG, Z.; ISHIMURA, D.; ZHOU, J. An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 8, p. 641–648, 1998..

URNS, S. R., **An Introduction to combustion: Concepts and Applications**, McGraw-Hill, 2000.

TWENTY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Laboratory of Chemical Reaction Engineering, **Energy Recovery by Gasification of Agricultural and Forestry Wastes in a Concurrent Moving Bed Reactor**, Commission of the European Communities Luxembourg, Final Report, Contract 662-72-IESN, (1981).

VALERO. A, TORRES. C, LOZANO. M.A, **On the unification of thermoeconomics theories.** ASME. HTD, Vol 124 Simulation of Thermal Energy System. Eds. RF Boehm and Y.M El-Sayed, ASME Book N° H00527, pp 63 –74. NY 1989.

- VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N. DALAI, K. Production of hydrogen and *syngas* via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Top Catal**, v.49, p.59-67, 2008.
- VON SPAKOVSKY. M.R, **A practical Generalized Analysis Approach for the Optimal Thermoconomics Design and Improvement of real** – world Thermal System, School of mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, Ph. D. Dissertation. 1986.
- WILLIAMS, P. (2013). Pyrolysis of waste tyres: A review. **Waste management** (33), 1714-1728.
- WORLD TIRES, Industry Study 3105. The Freedonia Group; 2014.
- WU K., RENA T., CHEN H., ZHU Y. Experimental investigation of whole tires and biomass mixed firing in reverse burning fixed-bed gasifier. **Energy procedia**. 583 – 589. 2017
- ZAINAL, Z. A., ALI, R., LEAN, C. H., SEETHARAMU, K. N. (2001), “Prediction of Performance of a Downdraft Gasifiers Using Equilibrium Modeling for Different Biomass Materials”, **Energy Conversion and Management**, vol. 42, pp.1499–1515.
- ZHANG Y., WU C., NAHIL M.A., WILLIAMS P., Pyrolysis-catalytic reforming/gasification of waste tires for production of carbon nanotubes and hydrogen, **Energy Fuels** 29 (5) (2015) 3328–3334.

APÊNDICE A – Rotina para cálculo da entalpia do *syngas*

```

T=806;
Ru=8.314; %J/molK
if T<=1000

A=[-1.766850998E+05 2.786181020E+03 -1.202577850E+01 3.917619290E-02 -
3.619054430E-05 2.026853043E-08 -4.976705490E-12 -2.331314360E+04 -
8.904322750E+01 %CH4
-3.947960830E+04 5.755731020E+02 9.317826530E-01 7.222712860E-03 -
7.342557370E-06 4.955043490E-09 -1.336933246E-12 -3.303974310E+04
1.724205775E+01 %H2O
4.078323210E+04 -8.009186040E+02 8.214702010E+00 -1.269714457E-02
1.753605076E-05 -1.202860270E-08 3.368093490E-12 2.682484665E+03 -
3.043788844E+01 %H2
1.489045326E+04 -2.922285939E+02 5.724527170E+00 -8.176235030E-03
1.456903469E-05 -1.087746302E-08 3.027941827E-12 -1.303131878E+04 -
7.859241350E+00 %CO
4.943650540E+04 -6.264116010E+02 5.301725240E+00 2.503813816E-03 -
2.127308728E-07 -7.689988780E-10 2.849677801E-13 -4.528198460E+04 -
7.048279440E+00 %CO2
2.210371497E+04 -3.818461820E+02 6.082738360E+00 -8.530914410E-03
1.384646189E-05 -9.625793620E-09 2.519705809E-12 7.108460860E+02 -
1.076003744E+01]; %N2

end
if T>1000
A=[3.730042760E+06 -1.383501485E+04 2.049107091E+01 -1.961974759E-03
4.727313040E-07 -3.728814690E-11 1.623737207E-15 7.532066910E+04 -
1.219124889E+02
1.034972096E+06 -2.412698562E+03 4.646110780E+00 2.291998307E-03 -
6.836830480E-07 9.426468930E-11 -4.822380530E-15 -1.384286509E+04 -
7.978148510E+00
5.608128010E+05 -8.371504740E+02 2.975364532E+00 1.252249124E-03 -
3.740716190E-07 5.936625200E-11 -3.606994100E-15 5.339824410E+03 -
2.202774769E+00
4.619197250E+05 -1.944704863E+03 5.916714180E+00 -5.664282830E-04
1.398814540E-07 -1.787680361E-11 9.620935570E-16 -2.466261084E+03 -
1.387413108E+01
1.176962419E+05 -1.788791477E+03 8.291523190E+00 -9.223156780E-05
4.863676880E-09 -1.891053312E-12 6.330036590E-16 -3.908350590E+04 -
2.652669281E+01
5.877124060E+05 -2.239249073E+03 6.066949220E+00 -6.139685500E-04
1.491806679E-07 -1.923105485E-11 1.061954386E-15 1.283210415E+04 -
1.586640027E+01];
end
H1=(Ru*T)*((-1*A(1,1)*T^-2)+((A(1,2)*(T^-
1)*log(T))+A(1,3)+A(1,4)*(T/2)+A(1,5)*((T^2)/3)+A(1,6)*((T^3)/4)+A(1,7)*((
T^4)/5)+A(1,8)/T));
H2=(Ru*T)*((-1*A(2,1)*T^-2)+((A(2,2)*(T^-
1)*log(T))+A(2,3)+A(2,4)*(T/2)+A(2,5)*((T^2)/3)+A(2,6)*((T^3)/4)+A(2,7)*((
T^4)/5)+A(2,8)/T));
H3=(Ru*T)*((-1*A(3,1)*T^-2)+((A(3,2)*(T^-
1)*log(T))+A(3,3)+A(3,4)*(T/2)+A(3,5)*((T^2)/3)+A(3,6)*((T^3)/4)+A(3,7)*((
T^4)/5)+A(3,8)/T));
H4=(Ru*T)*((-1*A(4,1)*T^-2)+((A(4,2)*(T^-
1)*log(T))+A(4,3)+A(4,4)*(T/2)+A(4,5)*((T^2)/3)+A(4,6)*((T^3)/4)+A(4,7)*((
T^4)/5)+A(4,8)/T));

```

```
H5=(Ru*T)*((-1*A(5,1)*T^-2)+(A(5,2)*(T^-
1)*log(T))+A(5,3)+A(5,4)*(T/2)+A(5,5)*((T^2)/3)+A(5,6)*((T^3)/4)+A(5,7)*((
T^4)/5)+(A(5,8)/T));
H6=(Ru*T)*((-1*A(6,1)*T^-2)+(A(6,2)*(T^-
1)*log(T))+A(6,3)+A(6,4)*(T/2)+A(6,5)*((T^2)/3)+A(6,6)*((T^3)/4)+A(6,7)*((
T^4)/5)+(A(6,8)/T));
HH=[H1 H2 H3 H4 H5 H6];
n=[0.1285 0.0069 0.2981 0.7965 0.0750 1.63];
H=n*HH';
Hf=(H/1000);
disp(Hf)
```

APÊNDICE B – Rotinas do matlab para os modelos de equilíbrio químico

▪ Modelo Zainal et al. (2001)

```

function S=zainal_806K(x)
T1=298; %K
T2=806; %K
R=8.314; %kJ/kmolK
%heat capacity (kJ/kmoK)
Tam=(T1+T2)/2;
Coeff=[1.702 9.081 -2.164 0           %CH4
        3.249 0.422 0 0.083          %H2
        3.376 0.557 0 -0.031         %CO
        5.457 1.047 0 -1.157         %CO2
        3.280 0.593 0 0.040          %N2
        3.47 1.45 0 0.121            %H2O
        1.771 0.771 0 -0.867]; %C
Cp=[R*(Coeff(1,1)+(Coeff(1,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(1,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(1,4)*10^5)/(T1*T2)), %CH4
    R*(Coeff(2,1)+(Coeff(2,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(2,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(2,4)*10^5)/(T1*T2)), %H2
    R*(Coeff(3,1)+(Coeff(3,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(3,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(3,4)*10^5)/(T1*T2)), %CO
    R*(Coeff(4,1)+(Coeff(4,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(4,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(4,4)*10^5)/(T1*T2)), %CO2
    R*(Coeff(5,1)+(Coeff(5,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(5,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(5,4)*10^5)/(T1*T2)), %N2
    R*(Coeff(6,1)+(Coeff(6,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(6,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(6,4)*10^5)/(T1*T2))]; %H2O

%enthalpy of formation (kJ/kmol)
Hf=[-74520 0 -110525 -393509 0 -241818 -285830 0]; %[CH4 H2 CO CO2 N2
H2O(g) H2O(l) C]
dH=[Hf(1,1)+Cp(1,1)*(T2-T1) Hf(1,2)+Cp(2,1)*(T2-T1) Hf(1,3)+Cp(3,1)*(T2-T1)
Hf(1,4)+Cp(4,1)*(T2-T1) Hf(1,5)+Cp(5,1)*(T2-T1) Hf(1,6)+Cp(6,1)*(T2-T1)];

%Gibbs functions of formation
Gf=[-50460 0 -137169 -394359 0 -228572 -237129 0]; %[CH4 H2 CO CO2 N2
H2O(g) H2O(l) C]

UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));

CHONS=[xC xH xO];
MWb=CHONS*MW';
HHV=1000*(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH)*MWb;
Hfb=HHV+Hf(1,4)+(xH/2)*Hf(1,7);
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));

```

```

% 1: C + 2H2 -> CH4/ 2:CO + H2O -> CO2 + H2
VCoeff=[(Coeff(1,1)-Coeff(7,1)-2*Coeff(2,1)) 10^-3*(Coeff(1,2)-Coeff(7,2)-
2*Coeff(2,2)) 10^-6*(Coeff(1,3)-Coeff(7,3)-2*Coeff(2,3)) 10^5*(Coeff(1,4)-
Coeff(7,4)-2*Coeff(2,4))
(Coeff(4,1)+Coeff(2,1)-Coeff(3,1)-Coeff(6,1)) 10^-
3*(Coeff(4,2)+Coeff(2,2)-Coeff(3,2)-Coeff(6,2)) 10^-
6*(Coeff(4,3)+Coeff(2,3)-Coeff(3,3)-Coeff(6,3))
10^5*(Coeff(4,4)+Coeff(2,4)-Coeff(3,4)-Coeff(6,4))];
VHf=[(Hf(1,1)-Hf(1,8)-2*Hf(1,2)) (Hf(1,4)+Hf(1,2)-Hf(1,3)-Hf(1,6))];
VGf=[(Gf(1,1)-Gf(1,8)-2*Gf(1,2)) (Gf(1,4)+Gf(1,2)-Gf(1,3)-Gf(1,6))];
J=[(R*(VHf(1,1)/R)-VCoeff(1,1)*T1-((VCoeff(1,2)/2)*T1^2)-
((VCoeff(1,3)/3)*T1^3)+(VCoeff(1,4)/T1)) (R*(VHf(1,2)/R)-VCoeff(2,1)*T1-
((VCoeff(2,2)/2)*T1^2)-((VCoeff(2,3)/3)*T1^3)+(VCoeff(2,4)/T1))];
I=[(VGf(1,1))-
J(1,1)+R*T1*(VCoeff(1,1)*log(T1)+(VCoeff(1,2)/2)*T1+(VCoeff(1,3)/6)*T1^2)+
(VCoeff(1,4)/(2*T1^2)))/(-R*T1)) ((VGf(1,2)-
J(1,2)+R*T1*(VCoeff(2,1)*log(T1)+(VCoeff(2,2)/2)*T1+(VCoeff(2,3)/6)*T1^2)+
(VCoeff(2,4)/(2*T1^2)))/(-R*T1)];
lnK=[(-
J(1,1)/(R*T2)+VCoeff(1,1)*log(T2)+(VCoeff(1,2)/2)*T2+(VCoeff(1,3)/6)*T2^2)
+(VCoeff(1,4)/(2*T2^2))+I(1,1)) (-
J(1,2)/(R*T2)+VCoeff(2,1)*log(T2)+(VCoeff(2,2)/2)*T2+(VCoeff(2,3)/6)*T2^2)
+(VCoeff(2,4)/(2*T2^2))+I(1,2))];
K=[exp(lnK)];

%reaction balance
%x(2)+x(3)+x(5)-xC=0;
%2*x(1)+2*x(4)+4*x(5)-2*w-xH=0;
%x(2)+2*x(3)+x(4)-w-xO-2*m=0;
%K(1,1)*x(1)^2-x(5)=0;
%K(1,2)*x(2)*x(4)-x(1)*x(3)=0;

s1=xC-x(2)-x(3)-K(1,1)*x(1)^2;
s2=(K(1,2)*x(2))* (w+(xH/2)-x(1)-2*xC+2*x(2)+2*x(3))-x(1)*x(3);
s3=(dH(1,2)-dH(1,6)-(1.88)*dH(1,5))*x(1)+(dH(1,3)-
dH(1,1)+2*dH(1,6)+(5.64*dH(1,5)))*x(2)+(dH(1,4)+2*dH(1,6)-
dH(1,1)+(7.52*dH(1,5)))*x(3)+(dH(1,6)-(Hf(1,7)+44000))*w+((xH/2-
2*xC)*dH(1,6)+xC*dH(1,1)+(-3.76*xC-1.88*xO+0.94*xH)*dH(1,5)-Hfb);
S=[s1;s2;s3];
end

```

▪ Solução Zainal et al. (2001)

```

x0 = [1 1 1];
options=optimset('Display','iter');
x = fsolve(@zainal_806K,x0,options);
disp(x(1))
disp(x(2))
disp(x(3))

```

▪ Composição do syngas Zainal et al. (2001)

```

UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;

```

```

MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
CHONS=[xC xH xO];
MWb=CHONS*MW';
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));

x1=0.3141;           %H2
x2=0.8280;           %CO
x3=0.0510;           %CO2

x5=1-x2-x3;
x4=-x1-2*x5+w+xH/2;
m=(x2+2*x3+x4-w-xO)/2;
x6=3.76*m;
x=[x1 x2 x3 x4 x5 x6];
ntotal=x1+x2+x3+x4+x5+x6;

bu=[(x/ntotal)*100];
bs=[((bu(1,1)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,2)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,3)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,5)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,6)*100)/(100-bu(1,4)))]; %H2 CO CO2 CH4 N2
LHV=0.126*bu(1,2)+0.358*bu(1,5)+0.108*bu(1,1);
no2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;
ER=m/no2stoich;
bs
LHV
ER

```

▪ Modelo Babu e Sheth (2005)

```

function S=babu_ER035(x)
T1=298; %K
T2=806; %K
R=8.314; %kJ/kmolK
%heat capacity (kJ/kmoK)
Tam=(T1+T2)/2;
Coeff=[1.702 9.081 -2.164 0           %CH4
        3.249 0.422 0 0.083           %H2
        3.376 0.557 0 -0.031          %CO
        5.457 1.047 0 -1.157          %CO2
        3.280 0.593 0 0.040           %N2
        3.47 1.45 0 0.121             %H2O
        1.771 0.771 0 -0.867]; %C
Cp=[R*(Coeff(1,1)+(Coeff(1,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(1,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(1,4)*10^5)/(T1*T2)), %CH4
    R*(Coeff(2,1)+(Coeff(2,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(2,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(2,4)*10^5)/(T1*T2)), %H2
    R*(Coeff(3,1)+(Coeff(3,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(3,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(3,4)*10^5)/(T1*T2)), %CO
    R*(Coeff(4,1)+(Coeff(4,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(4,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(4,4)*10^5)/(T1*T2)), %CO2
    R*(Coeff(5,1)+(Coeff(5,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(5,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(5,4)*10^5)/(T1*T2)), %N2
    R*(Coeff(6,1)+(Coeff(6,2)*10^-3)*Tam+((Coeff(6,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(6,4)*10^5)/(T1*T2))]; %H2O

```

```

%enthalpy of formation (kJ/kmol)
Hf=[-74520 0 -110525 -393509 0 -241818 -285830 0]; %[CH4 H2 CO CO2 N2
H2O(g) H2O(l) C]
dH=[Hf(1,1)+Cp(1,1)*(T2-T1) Hf(1,2)+Cp(2,1)*(T2-T1) Hf(1,3)+Cp(3,1)*(T2-T1)
Hf(1,4)+Cp(4,1)*(T2-T1) Hf(1,5)+Cp(5,1)*(T2-T1) Hf(1,6)+Cp(6,1)*(T2-T1)];

%Gibbs functions of formation
Gf=[-50460 0 -137169 -394359 0 -228572 -237129 0]; %[CH4 H2 CO CO2 N2
H2O(g) H2O(l) C]

UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));

CHONS=[xC xH xO];
MWb=CHONS*MW';
HHV=1000*(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH)*MWb;
Hfb=HHV+Hf(1,4)+(xH/2)*Hf(1,7);
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));

% 1: C + 2H2 -> CH4/ 2:CO + H2O -> CO2 + H2
VCoeff=[(Coeff(1,1)-Coeff(7,1)-2*Coeff(2,1)) 10^-3*(Coeff(1,2)-Coeff(7,2)-
2*Coeff(2,2)) 10^-6*(Coeff(1,3)-Coeff(7,3)-2*Coeff(2,3)) 10^5*(Coeff(1,4)-
Coeff(7,4)-2*Coeff(2,4))
(Coeff(4,1)+Coeff(2,1)-Coeff(3,1)-Coeff(6,1)) 10^-
3*(Coeff(4,2)+Coeff(2,2)-Coeff(3,2)-Coeff(6,2)) 10^-
6*(Coeff(4,3)+Coeff(2,3)-Coeff(3,3)-Coeff(6,3))
10^5*(Coeff(4,4)+Coeff(2,4)-Coeff(3,4)-Coeff(6,4))];
VHf=[(Hf(1,1)-Hf(1,8)-2*Hf(1,2)) (Hf(1,4)+Hf(1,2)-Hf(1,3)-Hf(1,6))];
VGf=[(Gf(1,1)-Gf(1,8)-2*Gf(1,2)) (Gf(1,4)+Gf(1,2)-Gf(1,3)-Gf(1,6))];
J=[(R*((VHf(1,1)/R)-VCoeff(1,1)*T1-(VCoeff(1,2)/2)*T1^2)-
((VCoeff(1,3)/3)*T1^3+(VCoeff(1,4)/T1)) (R*((VHf(1,2)/R)-VCoeff(2,1)*T1-
((VCoeff(2,2)/2)*T1^2)-((VCoeff(2,3)/3)*T1^3+(VCoeff(2,4)/T1)))]];
I=[((VGf(1,1)-
J(1,1)+R*T1*(VCoeff(1,1)*log(T1)+(VCoeff(1,2)/2)*T1+(VCoeff(1,3)/6)*T1^2)+
(VCoeff(1,4)/(2*T1^2)))/(-R*T1)) ((VGf(1,2)-
J(1,2)+R*T1*(VCoeff(2,1)*log(T1)+(VCoeff(2,2)/2)*T1+(VCoeff(2,3)/6)*T1^2)+
(VCoeff(2,4)/(2*T1^2)))/(-R*T1))];
lnK=[(-
J(1,1)/(R*T2)+VCoeff(1,1)*log(T2)+(VCoeff(1,2)/2)*T2+(VCoeff(1,3)/6)*T2^2)
+(VCoeff(1,4)/(2*T2^2))+I(1,1)) (-
J(1,2)/(R*T2)+VCoeff(2,1)*log(T2)+(VCoeff(2,2)/2)*T2+(VCoeff(2,3)/6)*T2^2)
+(VCoeff(2,4)/(2*T2^2))+I(1,2))];
K=[exp(lnK)];

%reaction balance
%x(2)+x(3)+x(5)-xC=0;
%2*x(1)+2*x(4)+4*x(5)-2*w-xH=0;
%x(2)+2*x(3)+x(4)-w-xO-2*m=0;
%K(1,1)*x(1)^2-x(5)=0;
%K(1,2)*x(2)*x(4)-x(1)*x(3)=0;
ER=0.35;
nO2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;

```

```

m=ER*nO2stoich;

s1=xC-x(2)-x(3)-K(1,1)*x(1)^2;
s2=xO+2*m-3*x(2)-4*x(3)-xH/2+x(1)+2;
s3=(K(1,2)*x(2))*(w+(xH/2)-x(1)-2*xC+2*x(2)+2*x(3))-x(1)*x(3);
S=[s1;s2;s3];
end

```

▪ Solução Babu e Sheth (2005)

```

x0 = [1 1 1];
options=optimset('Display','iter');
x = fsolve(@babu_ER035,x0,options);
disp(x(1))
disp(x(2))
disp(x(3))

```

▪ Composição do syngas Babu e Sheth (2005)

```

UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
CHONS=[xC xH xO];
MWb=CHONS*MW';
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));
ER=0.35;
nO2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;
m=ER*nO2stoich;

x1=0.3132; %H2
x2=0.8052; %CO
x3=0.0744; %CO2

x5=1-x2-x3;
x4=-x1-2*x5+w+xH/2;
x6=3.76*m;
x=[x1 x2 x3 x4 x5 x6];
ntotal=x1+x2+x3+x4+x5+x6;

bu=(x/ntotal)*100;
bs=[((bu(1,1)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,2)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,3)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,5)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,6)*100)/(100-bu(1,4)))]; %H2 CO CO2 CH4 N2
LHV=0.126*bu(1,2)+0.358*bu(1,5)+0.108*bu(1,1);
m
x
bs
LHV

```

▪ Processo Iterativo Babu e Sheth (2005)

```

T1=298; %K
T2=806; %K

```

```

R=8.314; %kJ/kmolK
UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));

CHONS=[xC xH xO];
MWb=CHONS*MW';
HHV=1000*(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH)*MWb;
Hf=[-74520 0 -110525 -393509 0 -241818 -285830 0]; %[CH4 H2 CO CO2 N2
H2O(g) H2O(l) C]
Hfb=HHV+Hf(1,4)+(xH/2)*Hf(1,7);
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));
%heat capacity (kJ/kmolK)
Tam=(T1+T2)/2;
Coeff=[1.702 9.081 -2.164 0 %CH4
3.249 0.422 0 0.083 %H2
3.376 0.557 0 -0.031 %CO
5.457 1.047 0 -1.157 %CO2
3.280 0.593 0 0.040 %N2
3.47 1.45 0 0.121 %H2O
1.771 0.771 0 -0.867]; %C
Cp=[R*(Coeff(1,1)+(Coeff(1,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(1,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(1,4)*10^5)/(T1*T2), %CH4
R*(Coeff(2,1)+(Coeff(2,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(2,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(2,4)*10^5)/(T1*T2), %H2
R*(Coeff(3,1)+(Coeff(3,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(3,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(3,4)*10^5)/(T1*T2), %CO
R*(Coeff(4,1)+(Coeff(4,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(4,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(4,4)*10^5)/(T1*T2), %CO2
R*(Coeff(5,1)+(Coeff(5,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(5,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(5,4)*10^5)/(T1*T2), %N2
R*(Coeff(6,1)+(Coeff(6,2)*10^-3)*Tam+(Coeff(6,3)*10^-6)/3)*(4*(Tam^2)-
T1*T2)+(Coeff(6,4)*10^5)/(T1*T2)]; %H2O

%enthalpy of formation (kJ/kmol)

dH=[Hf(1,1)+Cp(1,1)*(T2-T1) Hf(1,2)+Cp(2,1)*(T2-T1) Hf(1,3)+Cp(3,1)*(T2-T1)
Hf(1,4)+Cp(4,1)*(T2-T1) Hf(1,5)+Cp(5,1)*(T2-T1) Hf(1,6)+Cp(6,1)*(T2-T1)];

ER=0.35;
nO2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;
m=ER*nO2stoich;

x1=0.3132;
x2=0.8052;
x3=0.0744;
x5=1-x2-x3;
x4=w+0.55285-x1-2*x5;
x6=3.76*m;

Tnew=T1+((Hfb+w*(Hf(1,7)+44000)-
(x2*Hf(1,3)+x3*Hf(1,4)+x4*Hf(1,6)+x5*Hf(1,1)))/(x1*Cp(2,1)+x2*Cp(3,1)+x3*Cp
(4,1)+x4*Cp(6,1)+x5*Cp(1,1)+x6*Cp(5,1)));

```

Tnew

▪ **Modelo Jarungthammachote e Dutta (2007)**

```
function S=dutta_ER035(n)
T1=298;
T2=806;
R=8.314; %kJ/kmolK
UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16 14]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
xN=(UA(4)/UA(1))*(MW(1)/MW(4));

CHONS=[xC xH xO xN];
MWb=CHONS*MW';
HHV=1000*(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH)*MWb;
LHV=HHV-2440*(9*(UA(2)/100)+MC/100);

Hf=[-110.5 -393.5 -241.8 -74.8 0 0 -285.83 0]; % [CO CO2 H2O(g) CH4 H2 N2
H2O(l) C] kJ/mol
Hfb=LHV+1000*Hf(1,2)+xH/2*Hf(1,7);
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));
ER=0.35;
nO2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;
m=ER*nO2stoich;
%coefficients of the empirical equation for gibbs energy (kJ/mol)
Gcoeff=[0.005619 -0.0000119 6.383E-09 -1.846E-12 -489.1 0.8684 -
0.06131 %CO
-0.01949 0.00003122 -2.448E-08 6.946E-12 -489.1 5.27 -
0.1207 %CO2
-0.00895 -0.000003672 5.209E-09 -1.478E-12 0 2.868 -
0.01722 %H2O
-0.0462 0.0000113 1.319E-08 -6.647E-12 -489.1 14.11 -
0.2234]; %CH4

G=[Hf(1,1)-Gcoeff(1,1)*T2*log(T2)-Gcoeff(1,2)*T2^2-(Gcoeff(1,3)/2)*T2^3-
(Gcoeff(1,4)/3)*T2^4+(Gcoeff(1,5)/(2*T2))+Gcoeff(1,6)+Gcoeff(1,7)*T2; %CO
Hf(1,2)-Gcoeff(2,1)*T2*log(T2)-Gcoeff(2,2)*T2^2-(Gcoeff(2,3)/2)*T2^3-
(Gcoeff(2,4)/3)*T2^4+(Gcoeff(2,5)/(2*T2))+Gcoeff(2,6)+Gcoeff(2,7)*T2; %CO2
Hf(1,3)-Gcoeff(3,1)*T2*log(T2)-Gcoeff(3,2)*T2^2-(Gcoeff(3,3)/2)*T2^3-
(Gcoeff(3,4)/3)*T2^4+(Gcoeff(3,5)/(2*T2))+Gcoeff(3,6)+Gcoeff(3,7)*T2; %H2O
Hf(1,4)-Gcoeff(4,1)*T2*log(T2)-Gcoeff(4,2)*T2^2-(Gcoeff(4,3)/2)*T2^3-
(Gcoeff(4,4)/3)*T2^4+(Gcoeff(4,5)/(2*T2))+Gcoeff(4,6)+Gcoeff(4,7)*T2]; %CH4

% 1:CO + H2O -> CO2 + H2/ 2: C + 2H2 -> CH4
dG=[(G(2,1)-G(1,1)-G(3,1)) G(4,1)]; %kJ/mol
K=[exp(-dG/((R/1000)*T2))];

%reaction balance
%x(2)+x(3)+x(5)-xC=0;
%2*x(1)+2*x(4)+4*x(5)-2*w-xH=0;
```

```

%x(2)+2*x(3)+x(4)-w-xO-2*m=0;
%K(1,1)*x(1)^2-x(5)=0;
%K(1,2)*x(2)*x(4)-x(1)*x(3)=0;

s1=n(2)+n(3)+n(5)-xC;
s2=2*n(1)+2*n(4)+4*n(5)-2*w-xH;
s3=n(2)+2*n(3)+n(4)-w-xO-2*m;
s4=K(1,1)*n(2)*n(4)-n(1)*n(3);
s5=K(1,2)*n(1)^2-n(5)*(xC+xH/2+w+xN/2+3.76*m-2*n(5));
S=[s1;s2;s3;s4;s5];
end

```

- **Solução Jarunthammachote e Dutta (2007)**

```

n0 = [1 1 1 1 1]; % [H2 CO CO2 H2O CH4]
options=optimset('Display','iter');
n = fsolve(@dutta_ER035,n0,options);
disp(n)

```

- **Composição do syngas Jarunthammachote e Dutta (2007)**

```

UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16 14]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
xN=(UA(4)/UA(1))*(MW(1)/MW(4));

CHONS=[xC xH xO xN];
MWb=CHONS*MW';
w=(MWb*(MC/100))/(MWwater*(1-MC/100));
ER=0.35;
nO2stoich=1+0.25*xH-0.5*xO;
m=ER*nO2stoich;

x1=0.4126;
x2=0.8977;
x3=0.0299;
x4=0.0036;
x5=0.0724;
x6=xN/2+3.76*m;
x=[x1 x2 x3 x4 x5 x6];
ntotal=x1+x2+x3+x4+x5+x6;

bu=[(x/ntotal)*100];
bs=[((bu(1,1)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,2)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,3)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,5)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,6)*100)/(100-bu(1,4)))]; %H2 CO CO2 CH4 N2
LHV=0.126*bu(1,2)+0.358*bu(1,5)+0.108*bu(1,1);
m
x
bs
LHV

```

- **Proceso Iterativo Jarunthammachote e Dutta (2007)**

```
T0 = [806]; % [H2 CO CO2 H2O CH4]
options=optimset('Display','iter');
T = fsolve(@tempdutta_ER035,T0,options);
Tnew=T+298;
Tnew
```

- **Modelo Mendiburu *et al.* (2001)**

Coefficientes NASA-Glenn para o metano

```
function [G] = ch4_(T)
T=806;
Ru=8.314; %J/molK
if T<=1000
a1=-1.766850998E+05;
a2=2.786181020E+03;
a3=-1.202577850E+01;
a4=3.917619290E-02;
a5=-3.619054430E-05;
a6=2.026853043E-08;
a7=-4.976705490E-12;
b1=-2.331314360E+04;
b2=8.904322750E+01;
end
if T>1000
a1=3.730042760E+06;
a2=-1.383501485E+04;
a3=2.049107091E+01;
a4=-1.961974759E-03;
a5=4.727313040E-07;
a6=-3.728814690E-11;
a7=1.623737207E-15;
b1=7.532066910E+04;
b2=-1.219124889E+02;
end

deltah = (Ru*T) * ((-1*a1*T^-2) + ((a2*(T^-
1)*log(T)) + a3+a4*(T/2) + a5*((T^2)/3) + a6*((T^3)/4) + a7*((T^4)/5) + (b1/T));
s = Ru*((-1*(a1/2)*T^-2) + (-1*a2*T^-1) + a3*log(T) + a4*T +
a5*((T^2)/2) + (a6*(T^3)/3) + (a7*(T^4)/4) + b2);
G = deltah - (T*s);

end
```

Coefficientes NASA-Glenn para o monóxido de carbono

```
function [G] = co_(T)
T=806;
Ru=8.314; %kJ/molK
if T<=1000 %200<T<1000
a1=1.489045326E+04;
a2=-2.922285939E+02;
a3=5.724527170E+00;
a4=-8.176235030E-03;
```

```

a5=1.456903469E-05;
a6=-1.087746302E-08;
a7=3.027941827E-12;
b1=-1.303131878E+04;
b2=-7.859241350E+00;
end
if (1000<T) && (T<=6000)

%1000<T<6000
a1=4.619197250E+05;
a2=-1.944704863E+03;
a3=5.916714180E+00;
a4=-5.664282830E-04;
a5=1.398814540E-07;
a6=-1.787680361E-11;
a7=9.620935570E-16;
b1=-2.466261084E+03;
b2=-1.387413108E+01;
end
deltah = (Ru*T) * ((-1*a1*T^-2) + ((a2*(T^-
1)*log(T)) + a3+a4*(T/2) + a5*((T^2)/3) + a6*((T^3)/4) + a7*((T^4)/5) + (b1/T));
s = Ru*((-1*(a1/2)*T^-2) + (-1*a2*T^-1) + a3*log(T) + a4*T +
a5*((T^2)/2) + (a6*(T^3)/3) + (a7*(T^4)/4) + b2);
G = deltah - (T*s);

end

```

Coefficientes NASA-Glenn para o dióxido de carbono

```

function [G] = co2_(T)
T=806;
Ru=8.314; %kJ/molK
if T<=1000
a1=4.943650540E+04;
a2=-6.264116010E+02;
a3=5.301725240E+00;
a4=2.503813816E-03;
a5=-2.127308728E-07;
a6=-7.689988780E-10;
a7=2.849677801E-13;
b1=-4.528198460E+04;
b2=-7.048279440E+00;
end
if (T>1000 && T<=6000)
a1=1.176962419E+05;
a2=-1.788791477E+03;
a3=8.291523190E+00;
a4=-9.223156780E-05;
a5=4.863676880E-09;
a6=-1.891053312E-12;
a7= 6.330036590E-16;
b1=-3.908350590E+04;
b2=-2.652669281E+01;
end
deltah = (Ru*T) * ((-1*a1*T^-2) + ((a2*(T^-
1)*log(T)) + a3+a4*(T/2) + a5*((T^2)/3) + a6*((T^3)/4) + a7*((T^4)/5) + (b1/T));
s = Ru*((-1*(a1/2)*T^-2) + (-1*a2*T^-1) + a3*log(T) + a4*T +
a5*((T^2)/2) + (a6*(T^3)/3) + (a7*(T^4)/4) + b2);
G = deltah - (T*s);

```

end

Coefficientes NASA-Glenn para o hidrogênio

```
function [G] = h2_(T)
T=806;
Ru=8.314; %kJ/molK
if (T>0)&& (T<=1000)
a1=4.078323210E+04;
    a2=-8.009186040E+02;
    a3=8.214702010E+00;
    a4=-1.269714457E-02;
    a5=1.753605076E-05;
    a6=-1.202860270E-08;
    a7=3.368093490E-12;
    b1=2.682484665E+03;
    b2=-3.043788844E+01;
end

if (T>1000 && T<=6000)
    a1=5.608128010E+05;
    a2=-8.371504740E+02;
    a3=2.975364532E+00 ;
    a4=1.252249124E-03;
    a5=-3.740716190E-07;
    a6=5.936625200E-11;
    a7=-3.606994100E-15;
    b1=5.339824410E+03;
    b2=-2.202774769E+00;
end

    deltah = (Ru*T) * ((-1*a1*T^-2)+((a2*(T^-
1)*log(T)))+a3+a4*(T/2)+a5*((T^2)/3)+a6*((T^3)/4)+a7*((T^4)/5)+(b1/T));
    s = Ru*((-1*(a1/2)*T^-2)+(-1*a2*T^-1)+a3*log(T)+ a4*T +
a5*((T^2)/2)+(a6*(T^3)/3)+(a7*(T^4)/4)+b2);
    G = deltah - (T*s);

end
```

Coefficientes NASA-Glenn para a água

```
function [G] = h2o_(T)
T=806;
Ru=8.314; %kJ/molK
if T<=1000
a1=-3.947960830E+04;
    a2= 5.755731020E+02;
    a3= 9.317826530E-01;
    a4=7.222712860E-03;
    a5=-7.342557370E-06;
    a6=4.955043490E-09;
    a7=-1.336933246E-12;
    b1=-3.303974310E+04;
    b2=1.724205775E+01;
end
if T>1000
```

```

a1=1.034972096E+06;
a2=-2.412698562E+03;
a3=4.646110780E+00;
a4=2.291998307E-03;
a5=-6.836830480E-07;
a6=9.426468930E-11;
a7=-4.822380530E-15;
b1=-1.384286509E+04;
b2=-7.978148510E+00;

end

deltah = (Ru*T) * ((-1*a1*T^-2) + (a2*(T^-
1)*log(T))) + a3 + a4*(T/2) + a5*((T^2)/3) + a6*((T^3)/4) + a7*((T^4)/5) + (b1/T));
s = Ru*((-1*(a1/2)*T^-2) + (-1*a2*T^-1) + a3*log(T) + a4*T +
a5*((T^2)/2) + (a6*(T^3)/3) + (a7*(T^4)/4) + b2);
G = deltah - (T*s);

end

```

Modelo

```

function C=mendiburu(n)
T=806;
K1=kp1(T);
K2=kp2(T);
UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16 14 32]; %molecular weight
ASH=8.8;
MWash=60; %SiO2
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
xN=(UA(4)/UA(1))*(MW(1)/MW(4));
xS=(UA(5)/UA(1))*(MW(1)/MW(5));

CHONS=[xC xH xO xN xS];
MWb=CHONS*MW';
HHV=(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH)*MWb;
Hfb=HHV-393510+xN/2*(-241826);

xH2O=(MWb*(1+(ASH/(100-ASH))))/(MWwater*(100/MC-(ASH/(100-ASH))-1));
xA=(ASH*(MWb+MWwater*xH2O))/(MWash*(100-ASH));
nO2stoich=1+0.25*xH+xS-0.5*xO;
ER=0.35;
nO2=nO2stoich*ER;
P=101.3;
Po=101.3;
%Equações balanço

c1=xC-n(1)-n(2)-n(3);
c2=xH+2*xH2O-2*n(4)-2*n(5)-4*n(3);
c3=xO+xH2O+2*nO2-n(1)-2*n(2)-n(4)-2*xS;
c4=K1*n(1)*n(4)-n(2)*n(5);
c5=(n(3)*(xC+0.5*xH+xH2O+xS+0.5*xN+3.76*nO2-2*n(3)))-K2*n(5)^2;

```

```
C=[c1;c2;c3;c4;c5];
end
```

▪ **Solução Mendiburu *et al.* (2001)**

```
function h=H(T)
    n0 = [1 1 1 1 1];
    options=optimset('Display','iter');
    n = fsolve(@mendiburu,n0,options);
    disp(n)
end
```

▪ **Composição do syngas Mendiburu *et al.* (2001)**

```
UA=[73.8 6.8 9 0.3 1.3]; %proximate analysis [C H O N S]
MW=[12 1 16 14 32];      %molecular weight
ASH=8.8;
MWash=60; %SiO2
MWwater=18;
MC=1;
%unit mole formula
xC=1;
xH=(UA(2)/UA(1))*(MW(1)/MW(2));
xO=(UA(3)/UA(1))*(MW(1)/MW(3));
xN=(UA(4)/UA(1))*(MW(1)/MW(4));
xS=(UA(5)/UA(1))*(MW(1)/MW(5));

CHONS=[xC xH xO xN xS];
MWb=CHONS*MW';
HHV=1000*(0.3491*UA(1)+1.1783*UA(2)-0.1034*UA(3)-0.0151*UA(4)+0.1005*UA(5)-
0.0211*ASH);
LHV1=HHV-(2442.28*(9*UA(2)/100));
Hfb=HHV-393510+xH/2*(-285830);
disp(HHV);
disp(LHV1);
disp(Hfb);

xH2O=(MWb*(1+(ASH/(100-ASH))))/(MWwater*(100/MC-(ASH/(100-ASH))-1));
xA=(ASH*(MWb+MWwater*xH2O))/(MWash*(100-ASH));
nO2stoich=1+0.25*xH+xS-0.5*xO;
ER=0.35;
nO2=nO2stoich*ER;

x1=0.2981;          %H2
x2=0.7965;          %CO
x3=0.0750;          %CO2
x4=0.0069;          %H2O
x5=0.1285;          %CH4
x6=xN/2+3.76*nO2;   %N2
x=[x1 x2 x3 x4 x5 x6];
ntotal=xC+0.5*xH+xH2O+xS+0.5*xN+3.76*nO2-2*x5;

bu=[(x/ntotal)*100];
bs=[((bu(1,1)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,2)*100)/(100-bu(1,4)))
((bu(1,3)*100)/(100-bu(1,4))) ((bu(1,5)*100)/(100-bu(1,4)))
(bu(1,6)*100)/(100-bu(1,4))]; %H2 CO CO2 CH4 N2
```

```
LHV=0.126*bu(1,2)+0.358*bu(1,5)+0.108*bu(1,1);  
x6  
bu  
bs  
LHV
```

- **Processo Iterativo Mendiburu *et al.* (2001)**

```
T0 = [806]; % [H2 CO CO2 H2O CH4]  
options=optimset('Display','iter');  
T = fsolve(@mendiburu_ER035,T0,options);  
Tnew=T+298;  
Tnew
```

APÊNDICE C – Custo do *syngas* e Custo de manufatura exergético

A Tabela evidencia a variação no custo do *syngas* e no Custo exergético de manufatura para uma variação de 1 ano a 20 anos, para diferentes taxas de juros

Tabela Custo do *syngas* produzido

K = 1 ano							
r (%)	q	F	C _{syngas} US\$/kWh	C _{syngas} R\$/kWh	CM _{ex} US\$/h	CM _{ex} R\$/h	
4	1,04	1,04	0,0656	0,2558	41,0518	160,1022	
6	1,06	1,06	0,0659	0,2570	41,2365	160,8225	
8	1,08	1,08	0,0662	0,2581	41,4212	161,5428	
10	1,1	1,1	0,0665	0,2593	41,6059	162,2632	
12	1,12	1,12	0,0668	0,2604	41,7906	162,9835	
14	1,14	1,14	0,0671	0,2616	41,9753	163,7038	
K = 2 anos							
r (%)	q	F	C _{syngas} US\$/kWh	C _{syngas} R\$/kWh	CM _{ex} US\$/h	CM _{ex} R\$/h	
4	1,04	0,5302	0,0581	0,2265	36,3438	141,7409	
6	1,06	0,5454	0,0583	0,2274	36,4846	142,2898	
8	1,08	0,5608	0,0585	0,2282	36,6262	142,8420	
10	1,1	0,5762	0,0587	0,2291	36,7686	143,3974	
12	1,12	0,5917	0,0590	0,2300	36,9118	143,9560	
14	1,14	0,6073	0,0592	0,2309	37,0558	144,5175	
K = 3 anos							
r (%)	q	f	C _{syngas} US\$/kWh	C _{syngas} R\$/kWh	CM _{ex} US\$/h	CM _{ex} R\$/h	
4	1,04	0,3603	0,0556	0,2167	34,7753	135,6236	
6	1,06	0,3741	0,0558	0,2175	34,9024	136,1192	
8	1,08	0,3880	0,0560	0,2183	35,0309	136,6207	
10	1,1	0,4021	0,0562	0,2191	35,1610	137,1279	
12	1,12	0,4163	0,0564	0,2199	35,2924	137,6405	
14	1,14	0,4307	0,0566	0,2208	35,4253	138,1585	
K = 4 anos							
r (%)	q	f	C _{syngas} US\$/kWh	C _{syngas} R\$/kWh	CM _{ex} US\$/h	CM _{ex} R\$/h	
4	1,04	0,2755	0,0543	0,2118	33,9916	132,5673	
6	1,06	0,2886	0,0545	0,2126	34,1126	133,0392	
8	1,08	0,3019	0,0547	0,2133	34,2357	133,5192	

10	1,1	0,3155	0,0549	0,2141	34,3608	134,0073	
12	1,12	0,3292	0,0551	0,2149	34,4879	134,5030	
14	1,14	0,3432	0,0553	0,2157	34,6170	135,0061	
K = 5 anos							
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h	
4	1,04	0,2246	0,0536	0,2089	33,5219	130,7354	
6	1,06	0,2374	0,0538	0,2096	33,6398	131,1953	
8	1,08	0,2505	0,0539	0,2104	33,7604	131,6657	
10	1,1	0,2638	0,0541	0,2111	33,8836	132,1462	
12	1,12	0,2774	0,0543	0,2119	34,0093	132,6364	
14	1,14	0,2913	0,0545	0,2127	34,1375	133,1361	
K = 6 anos							
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h	
4	1,04	0,1908	0,0531	0,2069	33,2092	129,5157	
6	1,06	0,2034	0,0532	0,2077	33,3255	129,9695	
8	1,08	0,2163	0,0534	0,2084	33,4451	130,4360	
10	1,1	0,2296	0,0536	0,2092	33,5679	130,9148	
12	1,12	0,2432	0,0538	0,2100	33,6937	131,4052	
14	1,14	0,2572	0,0540	0,2108	33,8223	131,9070	
K = 7 anos							
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h	
4	1,04	0,1666	0,0527	0,2056	32,9861	128,6458	
6	1,06	0,1791	0,0529	0,2063	33,1018	129,0969	
8	1,08	0,1921	0,0531	0,2070	33,2213	129,5629	
10	1,1	0,2054	0,0533	0,2078	33,3444	130,0431	
12	1,12	0,2191	0,0535	0,2086	33,4710	130,5370	
14	1,14	0,2332	0,0537	0,2094	33,6010	131,0439	
K = 8 anos							
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h	
4	1,04	0,1485	0,0524	0,2045	32,8191	127,9946	
6	1,06	0,1610	0,0526	0,2052	32,9346	128,4451	
8	1,08	0,1740	0,0528	0,2060	33,0545	128,9125	
10	1,1	0,1874	0,0530	0,2068	33,1785	129,3962	
12	1,12	0,2013	0,0532	0,2076	33,3065	129,8953	
14	1,14	0,2156	0,0534	0,2084	33,4383	130,4092	
K = 9 anos							

r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h
4	1,04	0,1345	0,0522	0,2037	32,6895	127,4891
6	1,06	0,1470	0,0524	0,2044	32,8052	127,9403
8	1,08	0,1601	0,0526	0,2052	32,9258	128,4106
10	1,1	0,1736	0,0528	0,2060	33,0510	128,8990
12	1,12	0,1877	0,0530	0,2068	33,1807	129,4047
14	1,14	0,2022	0,0532	0,2076	33,3145	129,9265
K = 10 anos						
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h
4	1,04	0,1233	0,0521	0,2031	32,5861	127,0856
6	1,06	0,1359	0,0523	0,2038	32,7022	127,5386
8	1,08	0,1490	0,0524	0,2045	32,8238	128,0126
10	1,1	0,1627	0,0526	0,2053	32,9504	128,5066
12	1,12	0,177	0,0529	0,2062	33,0819	129,0195
14	1,14	0,1917	0,0531	0,2070	33,2179	129,5500
K = 14 anos						
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h
4	1,04	0,0947	0,0516	0,2014	32,3217	126,0548
6	1,06	0,1076	0,0518	0,2022	32,4410	126,5200
8	1,08	0,1213	0,0520	0,2029	32,5676	127,0138
10	1,1	0,1357	0,0523	0,2038	32,7011	127,5342
12	1,12	0,1509	0,0525	0,2046	32,8408	128,0790
14	1,14	0,1666	0,0527	0,2056	32,9861	128,6458
K = 18 anos						
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h
4	1,04	0,079	0,0514	0,2005	32,1770	125,4902
6	1,06	0,0923	0,0516	0,2013	32,3004	125,9715
8	1,08	0,1067	0,0518	0,2021	32,4329	126,4882
10	1,1	0,1219	0,0520	0,2030	32,5735	127,0366
12	1,12	0,1379	0,0523	0,2039	32,7213	127,6131
14	1,14	0,1546	0,0525	0,2049	32,8754	128,2140
K = 20 anos						
r (%)	q	f	C_{syngas} US\$/kWh	C_{syngas} R\$/kWh	CM_{ex} US\$/h	CM_{ex} R\$/h
4	1,04	0,0736	0,0513	0,2002	32,1270	125,2953
6	1,06	0,0872	0,0515	0,2010	32,2526	125,7852

8	1,08	0,1018	0,0518	0,2018	32,3881	126,3135
10	1,1	0,1175	0,0520	0,2027	32,5322	126,8756
12	1,12	0,1339	0,0522	0,2037	32,6838	127,4670
14	1,14	0,151	0,0525	0,2047	32,8418	128,0831
