

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Obtenção de Amônia a partir de rotas termoquímicas utilizando biomassa animal: Conversão, Disponibilidade e Modelagem do processo

Fernando Léo Bueno de Oliveira e Silva

Outubro de 2023

Itajubá – MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Fernando Léo Bueno de Oliveira e Silva

Obtenção de Amônia a partir de rotas termoquímicas utilizando biomassa animal: Conversão, Disponibilidade e Modelagem do processo

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

Área de concentração: Sistemas energéticos

Orientador: Rubenildo Vieira Andrade

Co-orientador: Electo Eduardo Silva Lora

Outubro de 2023

Itajubá – MG

Dedico este trabalho aos meus pais, que se sacrificaram pela minha educação.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela vida e experiências destinadas a mim.

Agradeço minha mãe, por ter proporcionado todos os meios para meu desenvolvimento pessoal e profissional. Agradeço ao meu pai, pelas experiências, histórias, dificuldades e superações compartilhadas comigo. Espero que ele esteja sempre ao meu lado, me guiando e protegendo.

Agradeço ao meu orientador, pelo auxílio e incentivo. Sem eles este trabalho não seria possível. Agradeço meu co-orientador, pelas ideias e instruções. Sem elas, este trabalho não teria importância.

Agradeço minha amada Amanda, por estar ao meu lado e me apoiar durante os momentos mais difíceis. Sem você minha vida seria muito difícil e monótona.

Agradeço meus amigos Diego e Letícia, pelas ideias, ensinamentos e ajuda, as quais precisei diversas vezes.

À Isabel, Javier e os membros do Grupo de Processos Termoquímicos da Universidade de Zaragoza, agradeço pela confiança, disponibilidade e hospitalidade.

Aos meus amigos, agradeço pela convivência e risadas ao longo deste caminho.

“O universo não parece ser nem benevolente nem hostil, apenas indiferente.”

- Carl Sagan

Resumo

A pesquisa foi desenvolvida para estudar a conversão de nitrogênio em seus subprodutos, com foco especial na formação de Amônia (NH_3). O estudo envolveu experimentos de pirólise e gaseificação usando resíduos animais ricos em nitrogênio como biomassa, juntamente com uma avaliação da integração desse processo no cenário brasileiro para avaliar o aumento potencial na produção de amônia. Além disso, foi desenvolvido um modelo preliminar de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) para analisar as características do leito inerte em condições frias e quentes, comparando o gás resultante com dados experimentais. A metodologia experimental envolveu a segmentação do processo de gaseificação em subprocessos sequenciais de pirólise e gaseificação. A pirólise foi realizada em reatores de leito fixo e fluidizado usando biomassa crua, enquanto os experimentos de gaseificação usaram o carvão originado do experimento de pirólise e somente o reator de leito fluidizado foi usado com diferentes misturas de agentes de gaseificação, incluindo vapor. Os resultados mostraram taxas de conversão de nitrogênio em NH_3 distintas nos diferentes estágios de gaseificação, com o estágio de pirólise contribuindo com aproximadamente 49,3% para a conversão direta de NH_3 , enquanto a gaseificação do carvão nitrogenado foi responsável por 4,5% da conversão total. A aplicabilidade do estudo no contexto brasileiro considerou-se duas análises: a demanda de consumo de fertilizantes no país, que depende muito de importações, e o uso potencial de carcaças de animais (26 milhões de toneladas por ano) para produzir farinha de carne e ossos (FCO) para a produção de NH_3 . A utilização de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas de nitrogênio da farinha de carne e ossos poderia gerar cerca de 1,5 milhões de toneladas de amônia por ano, o que representaria uma redução substancial de custos (7 a 7,5 bilhões de reais) e atenderia a quase 80% da meta de produção de fertilizantes nitrogenados do Plano Nacional de Fertilizantes. O desenvolvimento do modelo CFD ocorreu em três etapas: adaptação da geometria do reator de leito fluidizado, configuração do modelo hidrodinâmico (leito frio) e implementação do modelo reativo (leito quente) com transporte de espécies e reações químicas. O modelo demonstrou bom desempenho na previsão da produção de NH_3 , mas são necessários aprimoramentos para considerar reações químicas adicionais e modelos reativos para o transporte de espécies. A validação experimental mostrou resultados promissores para a previsão de NH_3 , mas foram observadas discrepâncias para o CO, atribuídas principalmente à diluição do agente de gaseificação. Em geral, o estudo fornece informações valiosas sobre a conversão de biomassa rica em nitrogênio em NH_3 e as possíveis implicações para a produção de amônia no contexto brasileiro. O modelo CFD mostra-se promissor, mas requer mais refinamento para uma previsão precisa da composição do gás.

Palavras-chave: Conversão do nitrogênio, Formação de NH_3 , Pirólise de biomassa animal, Gaseificação de carvão nitrogenado, Biomassa animal, CFD.

Abstract

The investigation was developed to study the conversion of nitrogen into its byproducts, particularly focusing on NH_3 formation. The study involved pyrolysis and gasification experiments using nitrogen-rich animal residues as biomass, along with an assessment of integrating this process into the Brazilian scenario to evaluate the potential increase in ammonia production. Additionally, a preliminary Computational Fluid Dynamics (CFD) model was developed to analyze the inert bed's characteristics under both cold and hot conditions, comparing the resulting gas with experimental data. The experimental methodology involved segmenting the thermochemical gasification process into sequential subprocesses of pyrolysis and gasification. Pyrolysis was conducted in fixed and fluidized bed reactors using raw biomass, while gasification experiments used the char originated from the pyrolysis experiment and only the fluidized bed reactor was used with different gasification agent mixtures, including steam. The results showed distinct nitrogen-to- NH_3 conversion rates in the different stages of gasification, with the pyrolysis stage contributing approximately 49.3% to the direct NH_3 conversion, while gasification of nitrogenated char accounted for 4.5% of the total conversion. The study's applicability to the Brazilian context involved two analyses: the country's fertilizer consumption demand, heavily reliant on imports, and the potential use of animal carcasses (26 million tons annually) to produce meat and bone meal (MBM) for NH_3 production. Utilizing approximately 2,2 million tons of nitrogen from MBM could generate around 1,5 million tons of ammonia annually, representing a substantial reduction in costs (7 to 7,5 billion reais) and meeting nearly 80% of the National Fertilizer Plan's nitrogen fertilizer production goal. The CFD model's development occurred in three stages: adapting the fluidized bed reactor's geometry, configuring the hydrodynamics model (cold bed), and implementing the reactive model (hot bed) with species transport and chemical reactions. The model demonstrated good performance in predicting NH_3 production, but improvements are necessary to consider additional chemical reactions and reactive models for species transport. Experimental validation showed promising results for NH_3 prediction, but discrepancies were observed for CO, mainly attributed to gasification agent dilution. Overall, the study provides valuable insights into the conversion of nitrogen-rich biomass into NH_3 and the potential implications for ammonia production in the Brazilian context. The CFD model shows promise but requires further refinement for accurate prediction of gas composition.

Keywords: Nitrogen conversion, NH_3 formation, Pyrolysis of animal biomass, Nitrogen coal gasification, Animal biomass, CFD.

Lista de figuras

Figura 1 - Reator de pirólise em leito fluidizado	18
Figura 2 - Diagrama dos processos de conversão do gás de síntese	25
Figura 3 - Tipos de reatores de leito fixo.....	27
Figura 4 - Transição do leito fixo ao transporte pneumático	28
Figura 5 – a) reator de leito fluidizado borbulhante e b) Reator de leito fluidizado circulante	29
Figura 6 - Reator de leito arrastado	30
Figura 7 - Fritz Harber.....	38
Figura 8 - Carl Bosch	39
Figura 9 - Distribuição do uso da amônia.....	40
Figura 10 - Consumo global de fertilizantes NPK na última década.....	44
Figura 11 - Produção global de fertilizantes.....	45
Figura 12 - Produção global de fertilizantes nitrogenados	46
Figura 13 - Dependência de externa de fertilizantes.....	47
Figura 14 - Importação brasileira de fertilizantes	47
Figura 15 - Etapas do processo de produção de amônia.....	53
Figura 16 - Amostra da FCO utilizada nos experimentos	54
Figura 17 – Calorímetro	55
Figura 18 – Curva de análise dos gases CO, CH ₄ , N ₂ , H ₂ gerados pelo cromatógrafo	56
Figura 19 – Curva de análise dos gases CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ e H ₂ S gerados pelo cromatógrafo	56
Figura 20 - Analisador elementar CHNS.....	57
Figura 21 – Exemplo de análise gerada pelo CHNS	57
Figura 22 - Cromatógrafo Iônico de gás e massa	58
Figura 23 - Picos de componentes do alcatrão analisados.....	58
Figura 24 - Impingers para quantificação de NH ₃ e HCN	59
Figura 25 - Reator de leito fixo alimentado com a FCO	60
Figura 26 - Diagrama do experimento de pirólise em Leito Fixo.....	61
Figura 27 - Disposição dos equipamentos para pirólise de leito fixo	62
Figura 28 - Diagrama do gaseificador de leito fluidizado	63
Figura 29 - Estrutura e resistências do reator	64
Figura 30 - Painel de segurança e controles de temperatura.....	65
Figura 31 - Estrutura móvel do reator	65
Figura 32 - Diagrama do experimento de pirólise em leito fluidizado	66
Figura 33 - Amostras de carvão da biomassa pirolisada	67
Figura 34 - Material do leito.....	67
Figura 35 - Diagrama do reator e sistema de limpeza	69
Figura 36 - Economia circular do processo	70
Figura 37 - Etapas da análise do processo de produção de NH ₃ utilizando biomassa animal	71
Figura 38 - Produção de carcaças nos últimos anos	73

Figura 39 – Geometria simplificada do reator	75
Figura 40 - Geometria construída pelo Fluent	76
Figura 41 – Definição dos componentes da geometria	76
Figura 42 - Malha gerada a partir da geometria e do valor de Y^+	78
Figura 43 - Configuração do desenvolvimento do modelo hidrodinâmico.....	79
Figura 44 - Configuração do desenvolvimento do modelo reativo.....	82
Figura 45 - Possíveis rotas de desaminação do grupo amina do carvão na presença de vapor.....	90
Figura 46 - Conversão do N em NH_3 nos experimentos.....	93
Figura 47 - Contorno da expansão do leito ao longo do tempo	95
Figura 48 - Contorno da expansão do leito com baixa vel. de fluidização	96
Figura 49 – Contorno da expansão do leito com alta vel. de fluidização. Em (a) expansão ao longo do tempo. Em (b) vista ampliada da elutriação.....	97
Figura 50 - Contorno da velocidade da injeção ao longo do tempo	98
Figura 51 - Comparativo de quedas de pressão no interior do leito fluidizado	99
Figura 52 - Comparação entre o gás gerado nas simulações e o experimental.....	100
Figura 53 - Concentração molar dos componentes de H_2 e N_2	102
Figura 54 - Taxa de reação de NH_3 e sua concentração	103

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características dos principais tipos de pirólise.....	21
Tabela 2 - Propriedades da Amônia	39
Tabela 3 - Composição da FCO	55
Tabela 4 - Parâmetros do Y+.....	78
Tabela 5 - Modelo e parâmetros de operação utilizados na seção da hidrodinâmica	80
Tabela 6 - Reações químicas utilizadas no modelo	85
Tabela 7 - Modelo e parâmetros de operação utilizados na seção reativa	86
Tabela 8 - Distribuição dos produtos e compostos nitrogenados gerados nos experimentos de pirólise.....	87
Tabela 9 - Distribuição dos produtos nitrogenados gerados nos experimentos de gaseificação.....	89
Tabela 10 - Resultado da expansão do leito	97

Lista de abreviaturas e siglas

AISI 310	American Iron and Steel Institute 310
Alcatrão-N	Alcatrão Nitrogenado
ANFO	<i>Ammonium Nitrate/Fuel Oil</i>
ATM	Atmosfera
Ba(CN) ₂	Cianeto de Bário
C ₂ H ₂	Acetileno
C ₂ H ₄	Etileno
C ₂ H ₆	Etano
CaC ₂	Carbeto de Cálcio
CaCN ₂	Cianeto de Cálcio
Carvão-N	Carvão Nitrogenado
CFD	Fluidodinâmica computacional
CH ₄	Metano
CN	Compostos Nitrogenados
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
DEM	Método dos elementos discretos
DFB	<i>Dual fluidized bed</i>
ER	<i>Equivalence ratio</i>
FCO	Farinha de Carnes e Ossos
GEE	Gases de efeito estufa
Glu	Glutamina
Gly	Glicina
GPT-Unizar	Grupo de processos termoquímicos da Universidade de Zaragoza
H/C	Hidrogênio/Carbono
H ₂	Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
HCN	Ácido Cianídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
K	Potássio
K-w SST	Modelo de turbulência K-w com tensão de cisalhamento
MP-PIC	multiphase particle-in-cell method
MTD	Melhores técnicas disponíveis
N	Nitrogênio
N ₂	Gás Nitrogênio
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH ₃	Amônia
NO	Óxido Nítrico
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃ ⁻	Íon Nitrato
N ₂ O	Óxido Nitroso
NO _x	Óxidos Nitrosos

P	Fósforo
PCI	Poder Calorífico Inferior
Phe	Fenilalanina
Pir600Fixo	Pirólise a 600 °C em leito fixo
Pir800Flu	Pirólise a 800 °C em leito fluidizado
PM _{2,5}	Material particulado fino
PNF	Plano Nacional de Fertilizantes
S/C	<i>Steam/Carbon</i>
SiO ₂	Dióxido de Silício
T _{aquecimento}	Temperatura de Aquecimento
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i>
T _r	Temperatura de reação
X _{max}	Distância máxima no eixo X
X _{min}	Distância mínima no eixo X
Y _{max}	Distância máxima no eixo Y
Y _{min}	Distância mínima no eixo Y
SO	Segunda Ordem

Lista de símbolos

°C	Graus Celsius
°C/s	Graus Celsius por segundo
µm	Micrometros
EJ	Exajoule
Gc	Gramas de Carbono
GJ	Giga joule
Gv	Gramas de Vapor
Mt	Toneladas métricas
kJ/mol	quilo joule por mol
kWh	quilo Watt por hora
MJ/kg	Megajoule por quilograma
MJ/m ³	Megajoule por metros cúbicos
MMBTU	Milhão de BTU
MPa	Mega Pascal

Sumário

1	Introdução	14
2	Objetivo	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	Revisão Bibliográfica.....	18
3.1	Pirólise.....	18
3.1.1	Produtos da pirólise	19
3.1.1.1	Líquidos	19
3.1.1.2	Sólidos	20
3.1.1.3	Gases	20
3.1.2	Tipos de pirólise.....	20
3.1.2.1	Pirólise lenta	21
3.1.2.2	Pirólise rápida	21
3.1.2.3	Flash pirólise.....	22
3.1.2.4	Pirólise ultrarrápida.....	22
3.1.3	Principais parâmetros de operação da pirólise.....	22
3.1.3.1	Efeitos da composição da biomassa.....	23
3.1.3.2	Temperatura de pirólise	23
3.1.3.3	Taxa de aquecimento	24
3.2	Gaseificação	24
3.2.1	Tipos de gaseificadores.....	26
3.2.1.1	Gaseificadores de leito fixo	26
3.2.1.2	Gaseificadores de Leito fluidizado	27
3.2.1.3	Gaseificadores de leito arrastado	30
3.2.2	Parâmetros	31

3.2.2.1	Razão de Equivalência (ER)	31
3.2.2.2	Temperatura	31
3.2.2.3	Agentes de gaseificação	31
3.2.2.4	Umidade	32
3.2.2.5	Granulometria	32
3.3	Modelagem	32
3.3.1	Tipos de modelos	33
3.3.1.1	Modelos de equilíbrio	33
3.3.1.2	Modelos cinéticos	33
3.3.1.3	Dinâmica de fluidos computacional (CFD)	33
3.4	Amônia (NH ₃)	35
3.4.1	Contexto histórico	35
3.4.2	Propriedades da amônia	39
3.4.3	Usos da amônia	40
3.4.4	Problemas com a produção de amônia	41
3.4.5	Produção de amônia sustentável	42
3.5	Fertilizantes	43
3.5.1	Mercado Mundial	43
3.5.1.1	Consumo global de fertilizantes	43
3.5.1.2	Produção global de fertilizantes	45
3.5.2	Cenário Brasileiro	46
3.6	Trabalhos anteriores	48
4	Materiais e Métodos	52
4.1	Metodologia experimental	52
4.1.1	Equipamentos de análise	56
4.1.2	Agentes de gaseificação	59

4.1.3	Pirólise da biomassa nitrogenada (FCO)	60
4.1.4	Gaseificação do carvão de FCO.....	68
4.2	Metodologia do processo no cenário Brasileiro.....	69
4.2.1	Consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil	71
4.2.2	Produção de carcaças bovinas, suínas e aves.....	72
4.3	Metodologia da Simulação.....	73
4.3.1	Criação da geometria e desenvolvimento da malha.....	75
4.3.2	Configurações para simulações da hidrodinâmica do leito	79
4.3.3	Configurações da modelagem reativa.....	81
4.3.3.1	Fase continua	83
4.3.3.2	Fase discreta.....	84
4.3.3.3	Configurações do modelo e métodos de solução.....	84
5	Resultados e discussões	87
5.1	Resultados experimentais.....	87
5.1.1	Compostos nitrogenados produzidos na pirólise	87
5.1.2	Compostos nitrogenados produzidos na gaseificação	88
5.1.3	Contribuição de cada estágio na composição total	92
5.2	Contribuição do processo no cenário brasileiro	94
5.3	Resultados da simulação	94
5.3.1	Hidrodinâmica do leito	95
5.3.1.1	Expansão do leito.....	95
5.3.1.2	Queda de pressão	98
5.3.2	Seção reativa.....	100
5.3.2.1	Comparação do modelo com dados experimentais.....	100
5.3.2.2	Acompanhamento da formação de NH ₃ no modelo	101
6	Conclusão	104

7	Recomendações para trabalhos futuros	107
	Referências Bibliográficas	108

1 Introdução

Devido ao seu uso intensivo para a formulação de fertilizantes sintéticos, a amônia (NH_3) é atualmente um dos produtos químicos mais produzidos no mundo, com a produção ultrapassando 185 Mt por ano (IEA ENERGY ATLAS, 2020; PATTABATHULA; RICHARDSON, 2016) e estima-se que sua produção possa se multiplicar para mais de 900 Mt por ano em 2050 (MENG *et al.*, 2022). A amônia é sintetizada industrialmente pelo processo Haber-Bosch, que se baseia em uma reação química reversível na qual o N_2 atmosférico estável reage com o H_2 , produzido principalmente a partir da reforma a vapor do gás natural, em um leito catalítico a elevada pressão (150 – 300 atm) e temperatura (400 – 450 °C) originando a amônia ($\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(g)} + \text{calor}$) (MAZZA, 2015).

Apesar de ser uma reação exotérmica, o processo de maneira global é um dos processos químicos industriais mais intensos em função de energia, exigindo 28 GJ (7,8 MWh) para cada tonelada de NH_3 produzida quando se usam as melhores técnicas disponíveis (MTD) (RAFIQUL *et al.*, 2005), que corresponde a cerca de 2% (8,6 EJ) do consumo final total de energia em processos industriais (ENERGY AGENCY, 2020). Ao utilizar o gás natural como fonte de H_2 sem captação de CO_2 , este elevado consumo energético se traduz também em emissões que variam entre 1,8 e 2,2 toneladas de CO_2 para cada tonelada de NH_3 produzida (BRIGHTLING, 2018), o que significa um total de cerca de 500 milhões toneladas de CO_2 (cerca de 1,8% das emissões globais de CO_2) (THE ROYAL SOCIETY, 2020a). Conseqüentemente, há grande interesse em desenvolver processos sustentáveis que não requeiram o uso de combustíveis fósseis para a síntese de NH_3 . Com isso, propor um processo utilizando de rotas termoquímicas e biomassa rica em Nitrogênio pode ser uma metodologia para sua produção mais sustentável, além de produzir um gás de síntese que poderá ter outras utilidades como produção de energia (geração de calor e/ou eletricidade) e biocombustíveis (biodiesel).

Os experimentos realizados para o desenvolvimento deste trabalho é a continuação de um estudo realizado pela Universidade de Zaragoza, onde foi proposto uma estratégia na qual o NH_3 poderia ser produzido pela gaseificação de um resíduo animal rico em nitrogênio, a farinha de carnes e ossos (FCO) (9,9%-N wt.), enquanto o resíduo era valorizado energeticamente (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021). Neste estudo, foi obtido uma conversão de 67% do Nitrogênio do resíduo para NH_3 e uma produção de energia potencial de até 102 GJ/ton de NH_3 através da combustão do gás de síntese produzido, tornando a síntese de NH_3 em um

processo gerador de energia. A conversão máxima obtida naquele trabalho permitiria que 10% da produção anual de NH_3 na Europa fosse produzida a partir do processo proposto (GILLALAGUNA *et al.*, 2021). Com base nestes resultados, concluiu-se que a produção conjunta de NH_3 e gás de síntese pela gaseificação desse resíduo poderiam trazer benefícios ambientais que ajudariam a mitigar os problemas associados à alteração dos ciclos biogeoquímicos do Carbono e Nitrogênio (GROSS, 2012). Este efeito positivo ainda poderia ser otimizado, aumentando a conversão de biomassas nitrogenadas para NH_3 . No entanto, otimizar as condições operacionais de gaseificação para que a conversão de NH_3 possa ser aumentada ou maximizada é complicada, devido ao grande número de reações envolvendo NH_3 como reativo ou como produto no processo de gaseificação (LIU; GIBBS, 2003).

A distribuição final de compostos nitrogenados obtida a partir de um processo de gaseificação pode ser entendida como a contribuição conjunta das reações envolvendo Nitrogênio que ocorrem nas etapas de pirólise, gaseificação do carvão nitrogenado, craqueamento do alcatrão nitrogenado, reforma do alcatrão e as reações de fase gasosa. A transformação dos compostos nitrogenados em processos termoquímicos, como pirólise, gaseificação e combustão, tem sido um tema de pesquisa de interesse na última década (SIDDIQUE *et al.*, 2017; WILK; HOFBAUER, 2013; YUAN *et al.*, 2010). Atualmente, a maioria desses estudos se concentram na redução da quantidade de compostos poluentes contendo Nitrogênio que são emitidos na combustão de combustíveis nitrogenados, como NO_x ou N_2O , ou na redução da produção de seus precursores, como NH_3 e HCN , em processos de pirólise e gaseificação (CAO *et al.*, 2014; MIN *et al.*, 2014; TAN; LI, 2000).

Neste cenário, compreender a distribuição de compostos nitrogenados, particularmente a formação de NH_3 , durante os processos de pirólise e gaseificação é crucial para otimizar essas tecnologias e atender à crescente demanda pela produção de NH_3 . Esse material possui um potencial significativo como um composto químico versátil com várias aplicações, incluindo a produção de fertilizantes, em processos industriais e na forma de armazenamento de energia. Conseqüentemente, a realização de um levantamento de dados pode fornecer informações importantes sobre a integração deste processo de produção de NH_3 no cenário brasileiro, visando aumentar a produção nacional e reduzir os custos de importação. A avaliação de fatores como disponibilidade de recursos e demanda de mercado permitirá a exploração de oportunidades para aumentar a produção de NH_3 no Brasil. Além disso, o desenvolvimento de um modelo preliminar utilizando fluidodinâmica computacional (CFD) para o processo de gaseificação, com foco na formação de NH_3 , pode servir como uma ferramenta importante para

prever e otimizar as taxas de produção de NH_3 . Esses esforços de modelagem permitem o projeto e a operação de processos eficientes, auxiliando na realização da produção sustentável de NH_3 e reduzir a necessidade de realizar experimentos demorados e custosos.

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

- Apresentar um estudo sobre a formação de NH_3 a partir da sequência dos processos de Pirólise e Gaseificação de biomassa animal, incluindo um estudo sobre o potencial da geração de NH_3 a partir deste processo no cenário brasileiro e o desenvolvimento de um modelo preliminar CFD do processo de gaseificação.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar os dados gerados a partir dos experimentos de pirólise e gaseificação de biomassa nitrogenada em leito fixo e fluidizado, avaliando a formação de compostos nitrogenados;
- Quantificar a conversão de Nitrogênio em NH_3 e discutir qual estágio proporciona a maior parcela de formação do composto;
- Levantar dados, no cenário brasileiro, sobre a possibilidade e ganhos na inclusão do processo estudado para produção de NH_3 e apresentar os benefícios econômicos para o Brasil;
- Desenvolver um modelo CFD preliminar do processo de gaseificação em leito fluidizado, capaz de acompanhar a formação de NH_3 nesta etapa do processo.

3 Revisão Bibliográfica

O presente capítulo tem como objetivo apresentar a base dos principais tópicos que serão abordados neste trabalho como uma revisão geral dos processos termoquímicos de pirólise e gaseificação, suas definições e tipos, abordar a importância, histórico, propriedades e produção da amônia, comentar sobre a produção e consumo de fertilizantes no mundo e no Brasil, descrever a funcionalidade e tipos de modelagens disponíveis para o desenvolvimento de modelos e por fim, citar alguns trabalhos já publicados onde abordam os temas citados anteriormente.

3.1 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que converte a biomassa em uma variedade de produtos valiosos, seja na ausência total de agentes oxidantes ou com um suprimento limitado que impede a gaseificação extensiva. No processo de pirólise, as complexas e importantes moléculas de hidrocarbonetos encontradas na biomassa sofrem uma quebra, transformando-se em moléculas menores e mais simples na forma de gases, líquidos e carvão. (BASU, 2006). Este processo pode ser representado pela seguinte reação geral:

Carvão ou biomassa + calor

→ Carvão devolatilizado + Gases (H_2, CH_4, C_nH_m) + Líquidos(Alcatrão, HPA)

A pirólise é a etapa prévia essencial no processo de gaseificação. Esta etapa é relativamente rápida, especialmente em reatores com mistura rápida (leitos fluidizados). A Figura 1 mostra o diagrama de uma planta de pirólise em leito fluidizado.

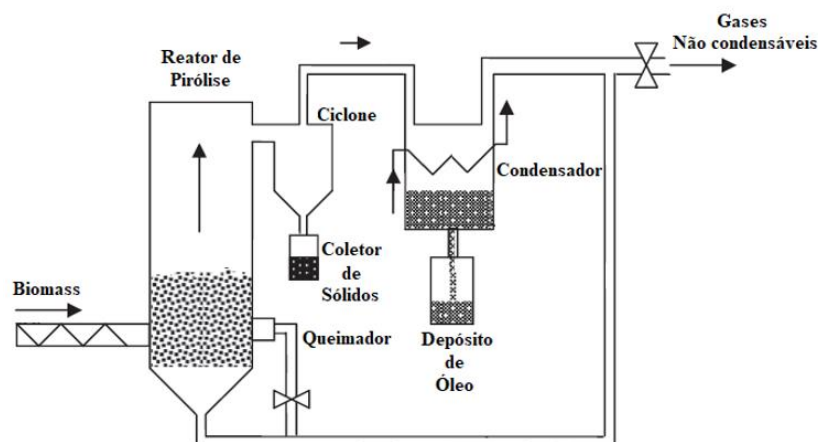


Figura 1 - Reator de pirólise em leito fluidizado

Fonte: Adaptado de (BASU, 2013b)

O combustível é introduzido no reator de pirólise contendo um leito de partículas aquecidas que levam o combustível a alcançar a temperatura da pirólise, na qual começa sua decomposição. Os vapores condensáveis e não condensáveis liberados deixam o reator e são direcionados para o sistema de limpeza e resfriamento, juntamente de uma parte do carvão sólido produzido. O gás é separado do carvão e resfriado no condensador do sistema. O carvão sólido ainda pode ser coletado como um produto comercial ou queimado em uma câmara separada para produzir o calor necessário para a pirólise. Em seguida, o vapor condensável condensa-se como bio-óleo ou óleo de pirólise. Por fim, os gases não condensáveis deixam o condensador como um dos principais produtos de interesse do processo. Como esses gases não condensáveis são livres de oxigênio, parte dele pode ser reciclado na câmara de pirólise como um transportador de calor ou agente de fluidização (BASU, 2013a).

O produto líquido vaporizado contém alcatrão e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). O alcatrão, por ser altamente viscoso, pode afetar equipamentos como gaseificadores, tubulações, trocadores de calor, resfriadores de gás de síntese e sistemas de filtragem. Isso pode causar incrustações, redução da eficiência e problemas de manutenção. Se o produto da pirólise pudesse ser feito para passar por uma zona de alta temperatura (1100 a 1200 °C), uma grande fração do alcatrão se decomporia em hidrocarbonetos menores (BASU, 2006).

3.1.1 Produtos da pirólise

A pirólise geralmente produz os três componentes principais a seguir:

1. Produtos gasosos: Incluem gases como metano (CH_4), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e vários hidrocarbonetos;
2. Produtos líquidos (alcatrão, bio-óleo ou biocrude): Esses produtos contêm uma mistura de compostos orgânicos e hidrocarbonetos.
3. Produtos sólidos (carvão): É um material rico em carbono com uma estrutura porosa.

A produção desses componentes depende de diversos parâmetros, incluindo a taxa de aquecimento e a temperatura final alcançada pelo combustível.

3.1.1.1 Líquidos

O rendimento do líquido, conhecido como alcatrão, bio-óleo ou *biocrude*, é um fluido viscoso preto que contém até 20% de água. O bio-óleo é uma mistura de hidrocarbonetos complexos com grandes quantidades de oxigênio e água. Enquanto a biomassa primária tem

um poder calorífico superior (PCS) na faixa de 19,5 - 21 MJ/kg de base seca (SANTOS *et al.*, 2019), seu rendimento líquido tem um poder calorífico inferior (PCI) mais baixo, na faixa de 15 - 16 MJ/kg de base úmida (CHEN, 2015).

3.1.1.2 Sólidos

Carvão é o produto sólido da pirólise. É principalmente carbono (~85%), mas também pode conter um pouco de oxigênio e hidrogênio. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa contém muito poucas cinzas inorgânicas. O PCI do carvão de biomassa é de cerca de 32 MJ/kg, que é substancialmente maior do que a de a biomassa primária ou seu produto líquido. Ele se caracteriza por possuir uma grande porosidade em sua superfície.

3.1.1.3 Gases

A decomposição primária da biomassa produz tanto gases condensáveis (vapor) e gases não condensáveis (gases primários). Os vapores, que são feitos de moléculas mais pesadas, onde condensam no resfriamento, aumentando o rendimento de líquidos na pirólise. A mistura de gases não condensáveis contém gases com pesos moleculares inferiores como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e etileno.

3.1.2 Tipos de pirólise

Com base na taxa de aquecimento, a pirólise pode ser geralmente classificada como lenta e rápida. É considerado lento se o tempo necessário para aquecer o combustível ($t_{\text{aquecimento}}$) para a temperatura de pirólise é muito maior do que o tempo de reação da pirólise (t_r), isto é:

- Pirólise lenta: $t_{\text{aquecimento}} \gg t_r$
- Pirólise rápida: $t_{\text{aquecimento}} \ll t_r$

A pirólise pode variar de acordo com o meio e a pressão utilizados. Cada processo tem seu próprio conjunto único de características e aplicações com base nas condições específicas da operação. A pirólise lenta envolve um tempo de residência do vapor na zona de pirólise que pode levar minutos ou mais. Ao contrário da pirólise tradicional, o objetivo da pirólise lenta é produzir carvão em vez de líquidos. Existem dois tipos de pirólise lenta: a carbonização e a torrefação. A torrefação ocorre a uma faixa de temperatura baixa e estreita de 200-300 °C, enquanto a carbonização ocorre a uma faixa de temperatura muito mais alta e ampla (BASU, 2013b).

A pirólise rápida, por outro lado, envolve um tempo de residência do vapor de segundos ou milissegundos. Este tipo de pirólise é utilizado principalmente para a produção de bio-óleo e gás e existem dois tipos principais: *flash* e ultrarrápida.

A Tabela 1 fornece uma comparação dos diferentes processos de decomposição térmica, sendo a carbonização a mais lenta e a ultrarrápida a mais rápida. A carbonização produz principalmente carvão vegetal, enquanto os processos de pirólise rápida são focados na produção de líquidos ou gases.

Tabela 1 - Características dos principais tipos de pirólise

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (°C)	Produtos
Torrefação	10 - 60 min	Muito Pequena	280	Biomassa torrefada
Carbonização	Dias	Baixa	> 400	Carvão
Rápida	< 2 s	Muito alta	~ 500	Bio-óleo
Flash	< 1 s	Alta	< 650	Bio-óleo, químicos e gases
Ultrarrápida	< 0,5 s	Muito alta	~ 1000	Químicos e gases
Vácuo	2 - 30 s	médio	400	Bio-óleo

Fonte: Adaptado de (BASU, 2013b)

3.1.2.1 Pirólise lenta

A carbonização é o processo de pirólise lenta, no qual a produção de carvão ou carvão vegetal é o objetivo principal. É a forma mais antiga de pirólise, que está em uso há milhares de anos. A biomassa é aquecida lentamente na ausência de oxigênio a uma temperatura relativamente baixa (~400 °C) durante um longo período de tempo, que em tempos antigos funcionavam por vários dias para maximizar a formação do carvão.

3.1.2.2 Pirólise rápida

O principal objetivo da pirólise rápida é maximizar a produção de líquidos ou bio-óleo. A biomassa é aquecida tão rapidamente que atinge a temperatura máxima de pirólise antes de se decompor. A taxa de aquecimento nos processos de pirólise rápida normalmente varia de

várias centenas a milhares de graus celsius por segundo ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$), mas a temperatura de pico deve ser inferior a 650°C se o bio-óleo for o produto de interesse. Entretanto, a temperatura de pico pode ser de até 1000°C se a produção de gás for de interesse primário. Leitos fluidizados similares ao mostrado na Figura 1 podem ser usados para pirólise rápida.

3.1.2.3 Flash pirólise

Na flash pirólise, a biomassa é aquecida rapidamente na ausência de oxigênio a uma faixa de temperatura média de $450\text{-}600^{\circ}\text{C}$. O produto, contendo gás condensável e não condensável, deixa o reator de pirólise após um curto tempo de residência de $30\text{-}1500$ ms. Após o resfriamento, o vapor condensável é então condensado em um combustível líquido, o bio-óleo. Tal operação aumenta o rendimento líquido enquanto reduz a produção de carvão. Um rendimento típico de bio-óleo na flash pirólise é de $70\text{-}75\%$ do produto total.

3.1.2.4 Pirólise ultrarrápida

A pirólise ultrarrápida envolve o aquecimento extremamente rápido da biomassa. Em um método, os sólidos portadores de calor (material do leito ou sólidos realimentados) afetam o vapor de biomassa, resultando em uma taxa de aquecimento muito alta. Um sistema de resfriamento rápido do produto primário é acoplado em seguida da pirólise, ocorrendo em seu reator. Um separador gás-sólido separa os sólidos quentes, portadores de calor, dos gases não condensáveis e dos vapores do produto primário, devolvendo os sólidos ao misturador. Os gases são então aquecidos em um incinerador separado. Em seguida, um gás não oxidante transporta os sólidos quentes para o misturador. Um curto tempo de residência uniforme e precisamente controlado é uma característica importante da pirólise ultrarrápida. Para maximizar o rendimento do produto de gás, a temperatura de pirólise fica em torno de 1000°C para o gás e em torno de 650°C para o líquido.

3.1.3 Principais parâmetros de operação da pirólise

Os produtos da pirólise dependem do reator utilizado, das propriedades físico-químicas da biomassa e de alguns importantes parâmetros de operação como taxa de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo de residência na zona de reação.

Alterando algum desses parâmetros, como a temperatura final ou a taxa de aquecimento, pode-se alterar relativamente à distribuição dos produtos da pirólise. Uma taxa de aquecimento alta, produz uma quantidade mais alta de voláteis e carvão mais reativo do que o produzido por um processo de aquecimento mais lento. Já com uma taxa de aquecimento mais lenta e um

tempo de residência mais longo resultam em carvão secundário produzido a partir de reações entre o carvão primário e os voláteis.

3.1.3.1 Efeitos da composição da biomassa

A composição da biomassa, especialmente a sua relação de hidrogênio-carbono (H/C) tem uma influência importante sobre o rendimento da pirólise. Cada uma das três principais constituintes de uma biomassa lignocelulósica (hemicelulose, celulose e lignina) tem sua faixa de temperatura de decomposição. KUMAR e PRATT (1996) fizeram um extenso estudo através de análise termogravimétrica (TGA) sobre as temperaturas iniciais de pirólise que acontece em cada uma dessas três constituintes de algumas biomassas. Esse estudo indicou que as temperaturas de pirólise para cada uma são:

- Hemicelulose: 150 – 350 °C
- Celulose: 275 – 350 °C
- Lignina: 250 – 500 °C

Essas constituintes individuais passam pelo processo de pirólise de forma diferente, variando suas contribuições para a produção dos produtos da pirólise.

Outras propriedades da biomassa, tais como sua composição, tamanho, forma e estrutura física, podem impactar significativamente os produtos de pirólise. O tamanho de partículas, por exemplo, pode afetar significativamente o processo, principalmente se analisada em conjunto da taxa de aquecimento. Quando as partículas de biomassa são mais finas, elas oferecem menor resistência à fuga de gases condensáveis, permitindo que escapem mais facilmente para o ambiente sem sofrerem craqueamentos secundários. Conseqüentemente, a produção de líquidos tende a ser maior. Por outro lado, partículas maiores de biomassa facilitam esse craqueamento secundário, pois oferecem maior resistência à fuga do produto da pirólise primária. É por isso que os métodos mais antigos de produção de carvão vegetal muitas vezes utilizavam pilhas de grandes peças de madeira em uma câmara selada (BASU, 2013b).

3.1.3.2 Temperatura de pirólise

Durante a pirólise, uma partícula de combustível é aquecida a uma taxa definida desde o ambiente até uma temperatura máxima, conhecida como temperatura de pirólise. O combustível é mantido nesta temperatura até a conclusão do processo, afetando a composição e rendimento dos produtos. A quantidade de carvão produzido também depende da temperatura da pirólise, onde baixas temperaturas resultam em mais carbonização.

3.1.3.3 Taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento das partículas de biomassa tem uma influência importante sobre o rendimento e composição dos produtos da pirólise. O aquecimento rápido a uma temperatura moderada (400 – 600 °C) produz quantidades maiores de voláteis e, portanto, mais líquidos, enquanto aquecimentos mais lentos nessa faixa de temperatura produzem mais carvão.

A taxa de aquecimento, porém, não define sozinha os produtos. O tempo de residência do produto no reator também é importante. Durante o aquecimento lento, uma remoção lenta ou gradual de voláteis do reator permite que reações secundárias entre partículas de carvão e voláteis aconteçam, levando à formação de um carvão secundário.

3.2 Gaseificação

O processo de gaseificação consiste em uma série de reações que ocorrem sob elevadas temperaturas que transformam um combustível sólido (carvão, biomassa, coque) e um agente de gaseificação (Ar, O₂, Vapor e suas misturas) em uma mistura gasosa, que após sua passagem por um sistema de limpeza, é chamada gás de síntese (POHJAKALLIO; VUORINEN; OASMAA, 2020). Este processo depende de uma série de requisitos, tais como as características da matéria-prima utilizada, o tipo de gaseificador empregado e as condições de operação do processo, como pressão, razão de equivalência, temperatura e tempo de residência (SILVA *et al.*, 2012).

O gás de síntese é composto principalmente por H₂ e CO, os quais são obtidos, entre outras rotas, no processo de gaseificação (SIKARWAR *et al.*, 2016). Esse gás também pode conter em sua composição outros componentes como CH₄ e CO₂. O gás de síntese pode ser purificado e refinado em combustíveis, produtos químicos, ilustrados na Figura 2, ou ainda queimado para geração de calor e eletricidade (TSIAMIS; CASTALDI, 2018).

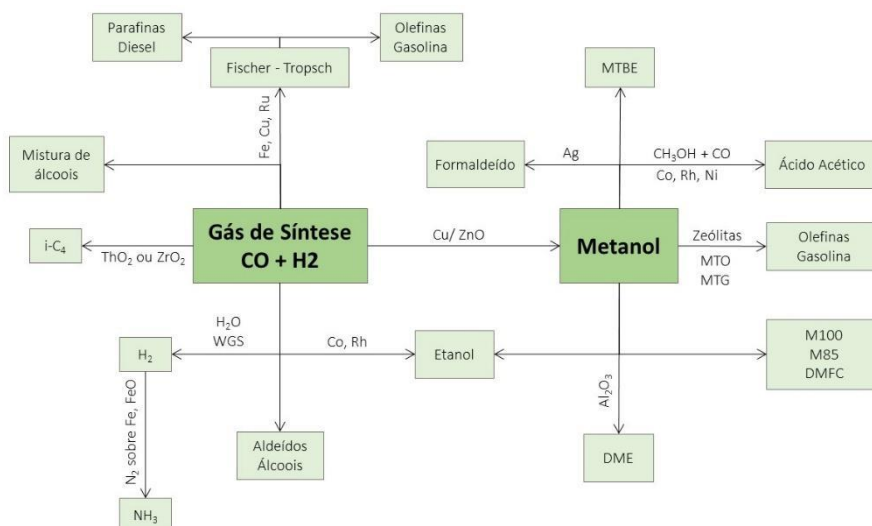


Figura 2 - Diagrama dos processos de conversão do gás de síntese

Fonte: Adaptado de (SPATH; DAYTON, 2003)

Além dos gases principais, o gás de síntese pode conter também Nitrogênio, cinzas, alcatrão, particulados, compostos de sódio, potássio, halogênios, gás sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3), dependendo do tipo de gaseificador, combustível e do agente de gaseificação (GERBASI DA SILVA, 2013).

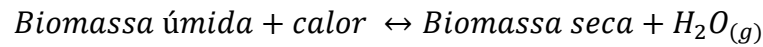
A gaseificação possui quatro processos físico-químicos que ocorrem sob elevadas temperaturas (BASU, 2006).

1. Secagem ($< 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)
2. Pirólise ($150 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)
3. Combustão ($700 - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)
4. Redução ($800 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

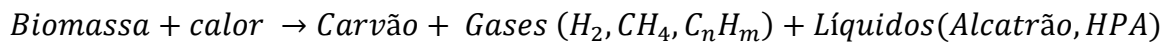
Cada uma dessas etapas possuem uma função diferente. O processo de secagem é onde a umidade da biomassa é removida através da evaporação. O processo de pirólise realiza a separação dos líquidos orgânicos, gases não condensáveis e do vapor provenientes do carvão ou carbono sólido do combustível. A combustão oxida os componentes do combustível (C e H_2) (BASU, 2013a), gerando calor devido a sua característica exotérmica. Por fim, a redução é onde são formados os gases combustíveis como CH_4 , H_2 e CO através das reações de metanação, deslocamento da água, reforma a vapor e Boudouard (ROCHA, 2016).

As principais reações de cada etapa são listadas abaixo:

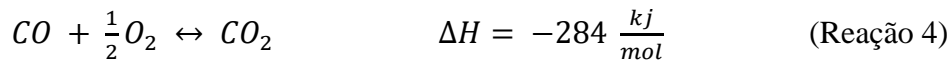
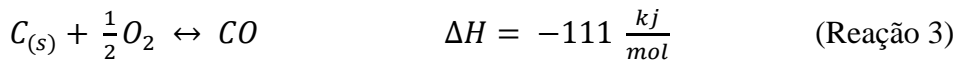
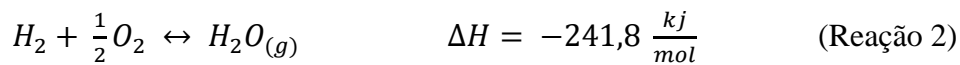
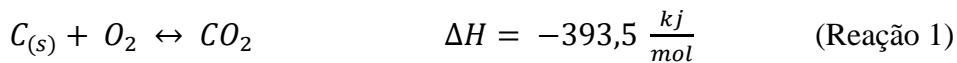
Secagem:



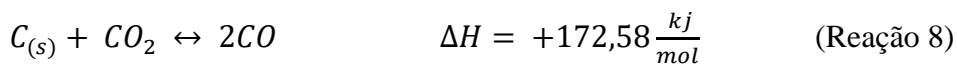
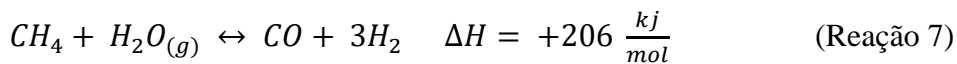
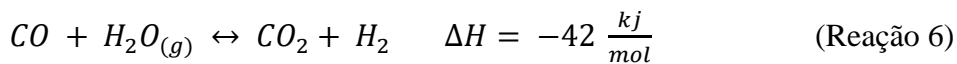
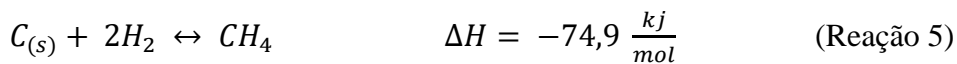
Pirólise:



Combustão:



Redução:



3.2.1 Tipos de gaseificadores

Existem três diferentes configurações da tecnologia de gaseificação segundo o tipo de leito utilizado. As principais características desses tipos serão apresentadas a seguir (LIU, 2014; RACHEL MARTINS HENRIQUES, 2009; ROCHA, 2016).

3.2.1.1 Gaseificadores de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo são geralmente adequados para a produção de gás de síntese em pequena escala. Entretanto, devido à mistura pobre de ar e partículas sólidas, a transferência de massa e calor em tais gaseificadores é menos eficiente do que outros tipos de gaseificadores, e é necessário um tempo de residência e de reação mais longo para obter a conversão total dos combustíveis carbonáceos.

Existem dois tipos de gaseificadores de leito fixo, os de leito fixo contracorrente e os de leito fixo co-corrente. Nos gaseificadores que operam em contracorrente, o agente de gaseificação é introduzido pela parte inferior, enquanto o combustível sólido entra pela parte superior, fluindo em sentido contrário ao do agente de gaseificação, conforme ilustrado na Figura 3.

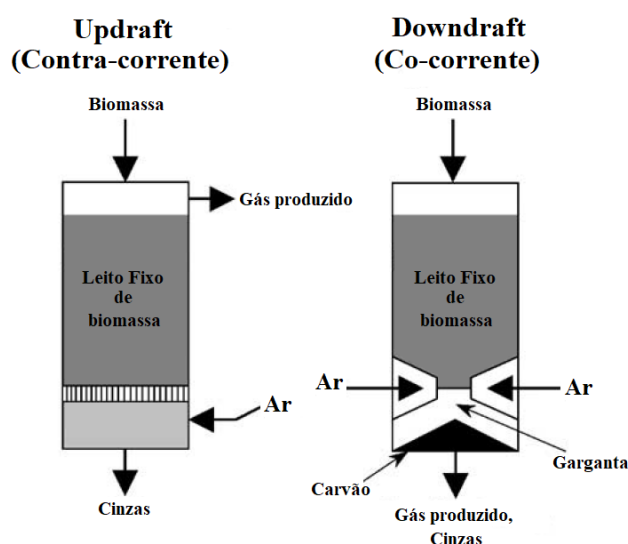


Figura 3 - Tipos de reatores de leito fixo

Fonte: Adaptado de (A.V. BRIDGWATER, D. MEIER, 1999)

Já em gaseificadores que operam em fluxo co-corrente, o combustível sólido é introduzido pela parte superior, como mostrado na Figura 3, e flui no mesmo sentido do agente gaseificante, alimentado de forma descendente, passando pelas zonas de combustão e redução, que nesse caso estão posicionadas de forma diferente à encontrada nos gaseificadores contracorrentes.

3.2.1.2 Gaseificadores de Leito fluidizado

Em um gaseificador de leito fluidizado, partículas sólidas de combustível são geralmente alimentadas ao lado do gaseificador enquanto os agentes de gaseificação são injetados na parte inferior do gaseificador. As partículas sólidas de combustível são suspensas ou se movem para cima no gaseificador devido à força de arraste do fluxo de gás ascendente, atuando como um fluido. Como as partículas sólidas de combustível são fluidizadas pelos agentes de gaseificação, a mistura de gás e sólido em gaseificadores fluidizados são então mais completos do que os gaseificadores de leito fixo. Conseqüentemente, a transferência de massa e energia no gaseificador fluidizado torna-se altamente eficiente.

A Figura 4 demonstra a transição hidrodinâmica de um leito fixo para um leito de transporte pneumático. Em um reator de leito fixo, partículas sólidas residem na grade por onde o ar percola. Como a velocidade do gás é muito lenta, as partículas sólidas não podem se mover e o leito permanece em um estado estacionário.

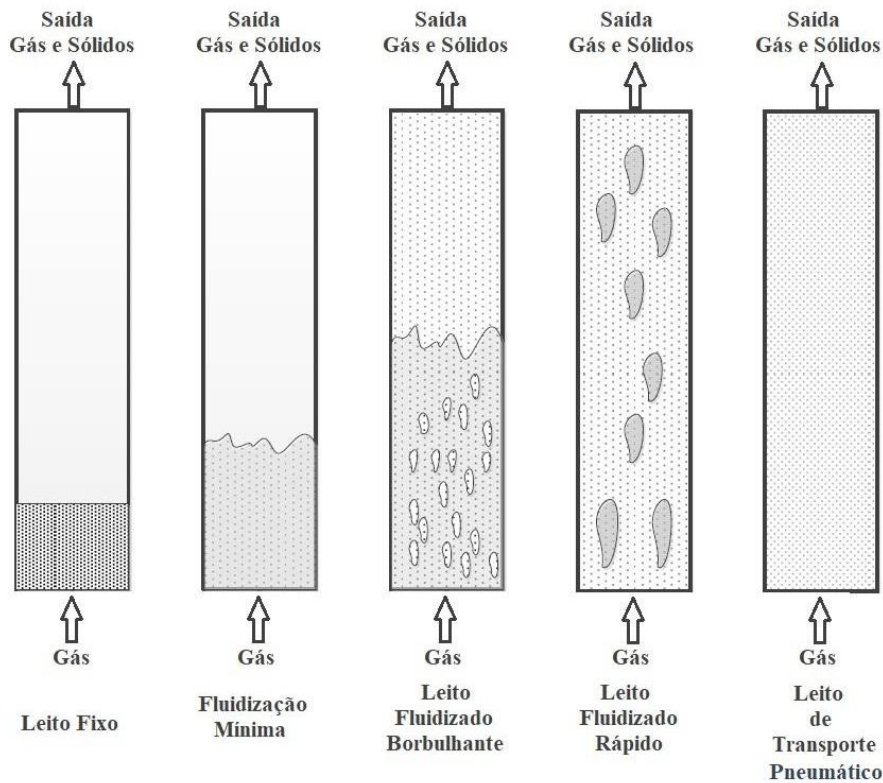


Figura 4 - Transição do leito fixo ao transporte pneumático

Fonte: Adaptado de (LIU, 2014)

Entretanto, uma vez que a velocidade do gás aumenta e alcança a "velocidade mínima de fluidização", o leito começa a se expandir. Com o aumento da velocidade do gás, aparece então a hidrodinâmica do leito fluidizado borbulhante. As bolhas são formadas quando o gás flui através do leito. Algumas partículas sólidas são arrastadas nas bolhas ascendentes, mas a maioria delas será desvinculada do fluxo de gás e eventualmente cairá no leito quando as bolhas estourarem na superfície do leito sólido.

Quando a velocidade do gás aumenta ainda mais, um regime de leito fluidizado rápido começa então a se formar. O leito sólido não existe mais e todas as partículas sólidas estão suspensas no gás devido à alta velocidade superficial do gás (3,5 – 5,5 m/s). Na indústria, um gaseificador com um leito fluidizado rápido é geralmente chamado de leito fluidizado circulante e o termo "circulante" significa que as partículas transportadas do gaseificador pelos gases do produto podem ser capturadas em um ciclone externo e circuladas de volta para o gaseificador.

A região de transporte pneumático evolui de um leito fluidizado rápido quando a velocidade do gás continua aumentando. Como mostrado na Figura 4, todas as partículas são levantadas pelo fluxo de gás. Uma grande migração de partículas ocorre devido à maior velocidade do gás, e a distribuição das partículas se torna mais uniforme do que os gaseificadores de leito fluidizados circulantes.

Os dois principais tipos de gaseificadores de leito fluidizado são os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e os de leito fluidizado circulante, exemplificados na Figura 5, em seguida suas diferenças são apresentadas.

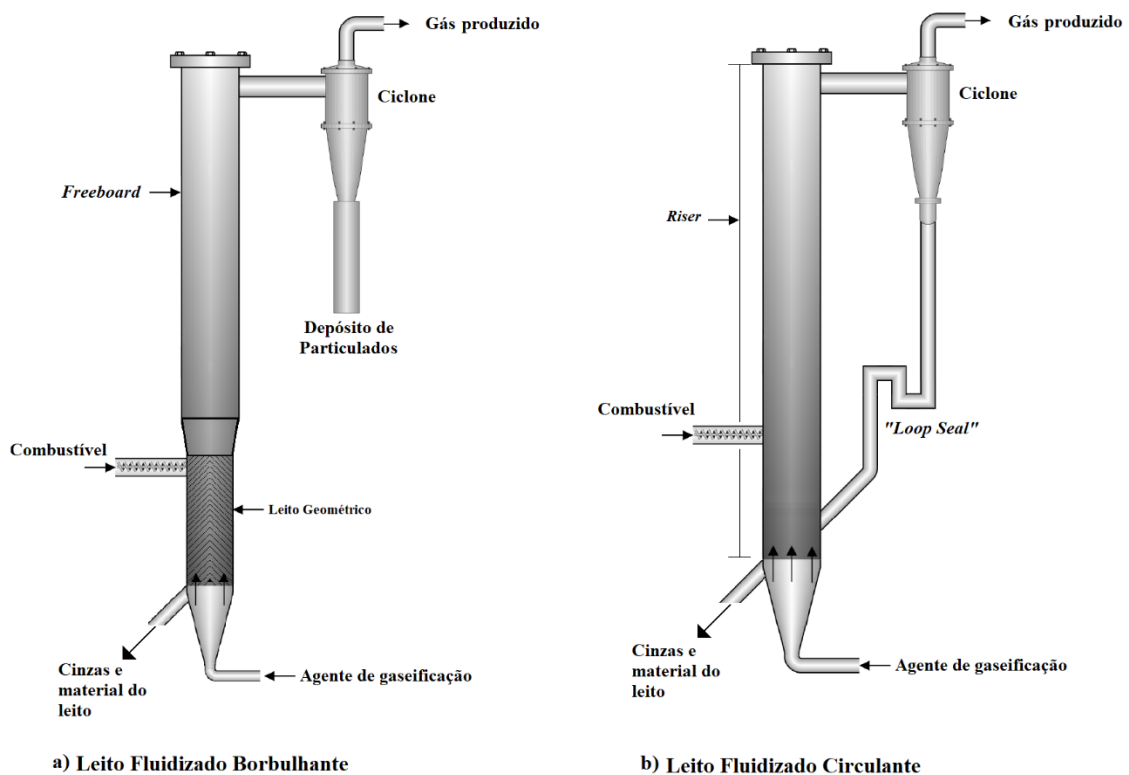


Figura 5 – a) reator de leito fluidizado borbulhante e b) Reator de leito fluidizado circulante

Fonte: Adaptado de (SIEDLECKI; DE JONG; VERKOOIJEN, 2011)

Nos gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, a biomassa é inserida lateralmente no reator, e a velocidade do agente de gaseificação é controlada para que seja apenas maior do que a velocidade mínima de fluidificação do material do leito. O gás produzido sai da parte superior do gaseificador e as cinzas são removidas no fundo ou do gás usando um ciclone (SIKARWAR *et al.*, 2017).

Nos gaseificadores de leito fluidizado circulante são utilizados dois sistemas integrados unidades. Na primeira unidade, chamada “riser”, o material do leito é mantido fluidizado pelo agente de gaseificação, com uma velocidade maior do que aquela encontrado em um leito

fluidizado borbulhante. Isto permite que o material do leito seja fluidizado com uma intensidade maior e tenha um tempo de residência total maior, devido à circulação, que é feita passando o gás produzido e o material do leito através de um ciclone que separa o gás do material do leito que é re-circulado de volta para o “riser” (SIKARWAR *et al.*, 2016).

3.2.1.3 Gaseificadores de leito arrastado

Existem também os gaseificadores de leito arrastado, onde partículas pequenas ($< 75 \mu\text{m}$) são alimentadas pela parte superior do reator, em co-corrente com o gás oxidante que é injetado a alta velocidade. Estes gaseificadores são mais complexos e caros e só são utilizados em unidades de alta capacidade (HOFFMANN, 2010). Este é o tipo de gaseificador é normalmente escolhido para plantas de gaseificação integradas a ciclos combinados (IGCC). A temperatura de operação é de cerca de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão de operação varia de 2 a 7 MPa (RUIZ *et al.*, 2013). Seu diagrama mais comum é mostrado na Figura 6.

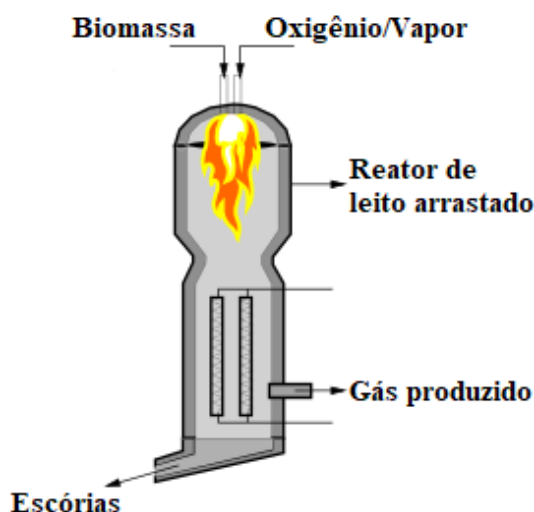


Figura 6 - Reator de leito arrastado

Fonte: Adaptado de (DERAMAN *et al.*, 2019)

Os gaseificadores ainda podem ser classificados de acordo com o poder calorífico do gás gerado, com os agentes de gaseificação e em relação a sua pressão de operação (BRIDGWATER, 2003; RUIZ *et al.*, 2013).

Os gaseificadores podem, também, ser divididos de acordo com a sua fonte de calor, em (RUIZ *et al.*, 2013):

- Autotérmicos: O calor necessário para as reações de gaseificação vem da combustão parcial da própria carga;

– Alotérmicos: O calor necessário para as reações de gaseificação vem de uma fonte externa.

3.2.2 Parâmetros

Além das etapas da gaseificação e tipos de gaseificadores, existem alguns parâmetros que afetam diretamente a gaseificação de biomassa. Esses principais parâmetros, que são abordados de maneira extensa por CARDOSO (2020), serão rapidamente comentados a seguir.

3.2.2.1 Razão de Equivalência (ER)

A Razão de Equivalência ou Fator de Ar é um dos parâmetros mais importantes do processo de gaseificação, pois representa o efeito combinado de outras condições operacionais, como fluxos de ar, consumo de combustível e tempo total de operação (SINGH; KALIA, 2017). A variável refere-se ao valor da relação ar-combustível real utilizada no processo dividida pela relação ar-combustível teórica (estequiométrica)(LORA *et al.*, 2012).

3.2.2.2 Temperatura

Este é o parâmetro que tem efeito mais significativo no desempenho do gaseificador, uma vez que as principais reações de gaseificação são endotérmicas. À medida que a temperatura aumenta, as concentrações de H₂ e CO aumentam enquanto a de CH₄ diminui. Além disso, a temperatura deve ser adequada para que o carbono presente no combustível seja completamente transformado e não se acumule nas cinzas, que é a maior fonte de perda de energia no sistema (LORA *et al.*, 2012).

3.2.2.3 Agentes de gaseificação

Os agentes de gaseificação usados para gaseificar o material carbonáceo desempenham um papel importante no processo. Isso ocorre porque as propriedades e a quantidade desse componente ativo conferem certas propriedades ao gás de síntese e, assim, selecionam sua aplicação. Essas substâncias podem ser ar, O₂ puro, vapor de água ou CO₂. O ar produz um gás com alta concentração de N₂ e baixo poder calorífico. Por outro lado, a gaseificação com O₂ puro pode produzir gás de alta qualidade, mas apresenta custos elevados. A gaseificação com vapor produz gás rico em H₂ e alto poder calorífico, mas devido à sua baixa reatividade deve receber calor de uma fonte externa (LORA *et al.*, 2012). Além disso, pode ser utilizado também uma parte do gás de síntese produzido, que pode ser recirculado e usado como agente de gaseificação.

3.2.2.4 Umidade

Se houver uma quantidade excessiva de umidade (>50%) na alimentação pode afetar negativamente o desempenho do gaseificador, uma vez que grande parte da energia administrada ao sistema será consumida na evaporação da água na etapa de secagem (SINGH; KALIA, 2017). Quanto mais seco for o combustível, melhor será a eficiência de gaseificação.

3.2.2.5 Granulometria

Partículas menores possuem áreas de superfície e porosidade elevadas, que se convertem em condições mais eficientes de transferência de calor e gaseificação. Por conta disso, matérias-primas de menor granulometria resultam em maiores rendimentos de produção de gás (SIKARWAR *et al.*, 2016).

Neste estudo, dois tipos de gaseificadores foram utilizados para os experimentos, para os experimentos de pirólise foram escolhidos os dois principais tipos de gaseificadores (leito fixo e fluidizado) e para a gaseificação foi escolhido somente o de leito fluidizado borbulhante, para avaliar a formação dos compostos nitrogenados a partir da FCO e de seu carvão. Ambos reatores possuem aquecimento indireto e a utilização de Argônio, O₂ e Vapor como agentes de gaseificação, discutidos na metodologia experimental a seguir.

3.3 Modelagem

A modelagem matemática de processos compreende um conjunto de equações que descreve o comportamento de um sistema físico (SCHERVISH; LAW; KELTON, 2014-). Essa descrição se dá a partir das equações de conservação de massa, energia e movimento; e das relações constitutivas baseadas em conceitos de cinética química, fenômenos de transporte e termodinâmica. Portanto, a simulação de processos consiste na solução das equações que compõe o modelo matemático para as condições pré-determinadas a serem estudadas, adquirindo-se os valores das variáveis de interesse. A simulação pode ser apresentada como uma condução de experimentos computacionais, permitindo indicar o desempenho do sistema sob diversas condições, obtendo um maior entendimento do processo. Através da prática de simulações computacionais é possível realizar inúmeros testes e propor alterações em processos industriais de forma simples e eficiente, reduzindo custos e o tempo utilizados no projeto, análise e otimização de processos (ROCHA, 2016).

O objetivo mais importante da modelagem e simulação de processos termoquímicos (combustão, pirólise e gaseificação) é a avaliação do desempenho do processo como conversão

e rendimentos, com diversas variações nas condições operacionais, tais como temperatura, pressão, razão de equivalência e agente de gaseificação para diferentes matérias primas. Existem vários tipos de abordagens de modelagem utilizadas para processos termoquímicos, dependendo do sistema específico e dos requisitos (PISTIKOPOULOS *et al.*, 2021).

3.3.1 Tipos de modelos

3.3.1.1 Modelos de equilíbrio

Os modelos de equilíbrio assumem que o sistema está em equilíbrio termodinâmico o tempo todo. Esse modelo independe do projeto do gaseificador e, portanto, é conveniente para estudar a influência dos parâmetros do combustível e do processo (BASU, 2013a). Esses modelos são frequentemente baseados na minimização da energia livre de Gibbs e são adequados para processos que operam em condições ideais, sem limitações cinéticas (IBRAHIM; VEREMIEIEV; GASKELL, 2022). Alguns usos incluem modelagem de equilíbrio químico para sistemas reativos, como combustão ou gaseificação.

3.3.1.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos levam em consideração as taxas de reações químicas e são usados quando o sistema não está em equilíbrio termodinâmico ou quando as taxas de reação são importantes. Esses modelos envolvem representações matemáticas de mecanismos de reação, equações de taxa e transporte de espécies (RODRIGUES, 2015). Eles são frequentemente baseados em dados empíricos e podem ser usados para simular processos como pirólise, reações catalíticas ou redes de reações complexas.

3.3.1.3 Dinâmica de fluidos computacional (CFD)

A dinâmica de fluidos computacional envolve a simulação numérica de processos de fluxo de fluidos e outros fenômenos acoplados, como processos de transferência de calor e massa e reações químicas. Através do método de discretização, aproximam-se equações diferenciais parciais para gerar equações algébricas, que são solucionáveis computacionalmente, permitindo que os valores das variáveis de interesse sejam obtidos em pontos discretos do sistema. Além de permitir a previsão das variáveis de composição dos gases de saída, conversão e rendimentos, também permite informações mais detalhadas sobre o processo, incluindo condições de mistura, perfis de temperatura e perfis de concentração. A partir dessas informações, possíveis limitações do processo podem ser identificadas e são

recomendadas alterações nas condições de operação e/ou detalhes construtivos, com o objetivo de otimizar o processo do ponto de vista técnico, econômico e ambiental (ROCHA, 2016).

Simulações em CFD compreendem uma série de etapas. Na etapa de pré-processamento é feita a definição do domínio computacional, geração da malha, definição das condições iniciais e de contorno, seleção dos modelos a serem empregados e escolha de parâmetros relativos ao método numérico. Definido o problema, parte-se para a etapa de processamento, no qual o sistema de equações discretizadas é efetivamente resolvido até a convergência. De posse da solução (valores discretos das variáveis em diferentes nós/volumes), conduz-se a etapa de pós-processamento, onde os resultados são tratados para fins de análise e visualização, assim como se conduz cálculos de propriedades auxiliares (linhas de corrente, campos vetoriais, vazões, médias, etc.) (TU; YEOH; LIU, 2018).

Segundo Bortoli (2000), as simulações em CFD são aplicadas a uma região do espaço do sistema físico onde ocorrem os principais fenômenos de interesse. Esse espaço, no qual as equações de conservação e transporte são resolvidas, é denominado de domínio computacional, que é discretizado por meio da construção de uma malha computacional. A malha consiste na subdivisão do domínio em nós discretos, que pode ser de natureza estruturada ou não estruturada. Em malhas não estruturadas não existe nenhuma lei regular de formação, podendo ocorrer fácil adaptação a geometrias complexas. No espaço tridimensional é tipicamente constituída por tetraedros, prismas, hexaedros e pirâmides. Malhas estruturadas são geradas de formas mais simples, sendo a conexão entre os pontos facilmente estabelecida por uma regra e a solução de sistemas lineares facilitada devido à natureza das matrizes resultantes. Porém, sua aplicação a geometrias mais complexas é dificultada.

Baseado na malha gerada, as equações diferenciais parciais governantes são então discretizadas e aplicadas a cada nó, gerando um sistema de equações algébricas, que ao serem resolvidas, resultam nos valores das variáveis associadas a cada um desses nós. A discretização das equações diferenciais governantes pode ser realizada a partir de diversos métodos, destacando-se o método dos volumes finitos, o método das diferenças finitas e o método dos elementos finitos (ROCHA, 2016).

Simulações de CFD podem ser consideradas um dos procedimentos mais apropriados para a predição de parâmetros críticos requeridos para o controle eficiente das operações em instalações como as de leito fluidizado. É esperado que técnicas em CFD substituam modelos empíricos ou semi-empíricos de projeto de processos em leito fluidizado em larga escala a curto prazo (SINGH; BRINK; HUPA, 2013).

A modelagem da gaseificação, onde o processo é caracterizado por escoamento reativo e multifásico, leva em consideração as equações de conservação de massa, energia e momento, relações constitutivas (transporte de espécies, modelos de turbulência, cinética química), além de dados termodinâmicos, essenciais para estimar as propriedades e produtos das reações em condições de equilíbrio (WANG; LUO; FAN, 2020).

3.4 Amônia (NH₃)

A Amônia é um gás incolor resultante da combinação direta de Nitrogênio com o Hidrogênio sob temperatura e pressão elevadas e é comercializado como solução aquosa. A produção de amônia para posterior transformação em fertilizantes nitrogenados constitui atualmente, em escala industrial, o principal processo de fixar o nitrogênio atmosférico em uma forma capaz de ser absorvido pelos vegetais.

Sua síntese é considerada como uma das descobertas mais importantes da catálise industrial. Hoje, os fertilizantes artificiais produzidos pelo processo Haber-bosch são responsáveis por sustentar, em termos alimentares, aproximadamente 45 % da população mundial (HANNAH RITCHIE, 2017). Neste tópico serão abordados o histórico da produção de amônia, suas propriedades físicas, áreas de utilização, problemas de seu processo produtivo e os desafios futuros para uma produção mais renovável e menos poluente deste composto importante.

3.4.1 Contexto histórico

Desde o período neolítico (RUSSEL; WILUAMS, 1977), o homem fertiliza o solo com dejetos e organismos em decomposição, que devolviam ao solo o Nitrogênio que fora retirado anteriormente. Com o aumento da população humana nos últimos séculos, foi exigido a prática de uma agricultura em larga escala, diversificada e com a maior eficiência de produção possível. Tornou-se essencial a utilização de grandes quantidades de fertilizantes que restituísse ao solo os nutrientes, pois os adubos tradicionais tornaram-se ineficazes.

A humanidade descobriu minerais contendo nitratos e passou a misturá-los com as terras a serem cultivadas já no século 19. O principal desses minerais é o salitre (Nitrato de sódio, NaNO₃) (JOSÉ-IGNACIO MARTÍNEZ RUIZ, 2018). O salitre foi a fonte mais importante de nitrato para o uso do homem até as primeiras décadas do século 20. Além de ser utilizado como fertilizante, era também utilizado como matéria-prima da indústria de explosivos. Assim como

a pólvora, que é uma mistura de salitre, enxofre e carvão, outros explosivos requerem nitratos na sua fabricação (MEYERS; SHANLEY, 1990).

No início do século 20, o modelo econômico vigente na Europa exigia dos países europeus a ampliação de territórios e mercados consumidores para seus produtos. O espaço restrito na Europa exigia que plantações rendessem o máximo possível. Altas quantidades de salitre eram importadas de sua principal fonte natural, as minas de salitre localizadas no Chile. Entretanto, para os países europeus era indispensável acabar com a dependência dessa fonte externa, pois em caso de conflitos ou guerra, o abastecimento poderia ser interrompido. Com isso, o interesse em se descobrir fontes alternativas de nitratos atingia seu ápice.

No século 19, era sabido que a destilação do carvão mineral fornecia, como subproduto, a amônia. Inicialmente esse subproduto era considerado indesejável. Após o reconhecimento de sua importância para produção de fertilizantes, passou a se tornar um dos produtos mais valorizados da destilação do carvão. Esse método de produção mostrou-se insatisfatório, já que a quantidade de Nitrogênio presente no carvão era pequena. Conseqüentemente, a amônia produzida dessa forma não conseguiria atender à crescente demanda do mercado (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2003).

Esse fato gerou um importante problema para a comunidade científica, observou-se que o consumo mundial de fertilizantes nitrogenados iria se elevar rapidamente para milhões de toneladas anuais devido ao aumento populacional. A única fonte capaz de fornecer um suprimento quase inesgotável de Nitrogênio é a atmosfera. Com isso, a comunidade científica concentrou seus esforços na criação de um processo que permitisse transformar, a baixo custo e em larga escala, o Nitrogênio do ar em nitratos e amônia assimiláveis pelas plantas. Porém, como o Nitrogênio atmosférico é estável e inerte, houve um grande obstáculo em reagir-lo com outras substâncias em condições normais.

Diversos cientistas tentaram técnicas diferentes para produzir amônia. Margueritte e Sourdeval, no final do século 19, utilizaram Cianeto de Bário ($Ba(CN)_2$) que reagindo com vapor de água fornecia a amônia. Tal processo mostrou-se economicamente inviável, pois necessitava de um consumo de energia muito alto. Já os químicos Frank e Caro optaram por outra rota, reagindo carboneto de cálcio (CaC_2) com Nitrogênio e produzindo Cianamida de cálcio ($CaCN_2$). Esse produto podia ser lançado diretamente ao solo como fertilizante, pois uma de suas características é se interagido com água e produz amônia (DE; ROQUE, 2008).

Esse processo indireto de produção de amônia foi bastante utilizado, mas a comunidade continuou sua busca por métodos diretos que utilizassem matérias-primas mais abundantes tornando o processo mais barato (PEREIRA CHAGAS, 2007).

Buscando esse objetivo, no início do século 20, a comunidade científica tentou realizar, em larga escala, a reação do Nitrogênio com o oxigênio do ar. Notaram-se que esses gases somente sofrem alguma reação durante as tempestades, quando a energia de um relâmpago atua sobre eles, produzindo os óxidos de nitrogênio. A partir dessa observação, diversas tentativas foram realizadas para replicar esse fenômeno em escala de laboratório e em escala industrial. Em 1905, o engenheiro Samuel Eyde e o físico Kristian Birkeland implantaram uma fábrica operando o processo que criaram (Processo Birkeland-Eyde). O processo consiste em passar o ar atmosférico através de um arco voltaico a uma temperatura superior a 3000 °C, dando origem ao Óxido Nítrico (NO), que ao reagir com oxigênio formava o Dióxido de Nitrogênio (NO₂). Este, ao ser absorvido pela água, forma uma mistura dos ácidos Nitroso (HNO₂) e nítrico (HNO₃). O ácido nítrico é uma importante fonte de íons nitrato (NO₃⁻), fundamental para a produção de fertilizantes (JOHN DAINTITH, 2008).

Embora recebido com esperanças, o processo Birkeland-Eyde apresentava, no entanto, alguns problemas. Somente 2 % da mistura gasosa inicial se transformava efetivamente em NO. Além disso, o consumo de energia elétrica era grande (60 kWh por ton. de N₂) e poucos países possuíam fontes de energia baratas (FISHER; NEWTON, 2002). Essas dificuldades levaram a um abandono progressivo desse método, à medida que outro processo mais vantajoso para a fixação do nitrogênio foi sendo desenvolvido. Em 1940 foi encerrada a última planta industrial que realizava o processo Birkeland-Eyde (DE; ROQUE, 2008).

Na primeira década de 1900, o químico Fritz Haber, figura 7, deu início aos estudos da síntese de amônia. Em 1905, Haber notou que a reação de N₂ com H₂ em pressão ambiente a produção de amônia era muito baixa. Com isso, suas tentativas concentraram-se em realizar a síntese em pressões elevadas. Porém, a construção de equipamentos que possibilitaram os experimentos era complexa e custosa, ocasionando o atraso dos trabalhos (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2003).



Figura 7 - Fritz Harber

Fonte: (THE NOBEL FOUNDATION, 2023b)

Haber concluiu através de suas observações, que quanto maior a pressão dos gases, maior seria o rendimento de amônia. Os compressores disponíveis permitiam a obtenção de pressões até 200 atmosferas.

Foram testados ainda, por Haber e seus colaboradores, inúmeros metais (catalisadores) para descobrir quais deles a reação ocorria mais rapidamente. Procuraram também definir o melhor intervalo de temperatura para se trabalhar. Todos os parâmetros de operação deveriam ser bem controlados para se obter o maior rendimento e velocidade na síntese, tornando o processo viável economicamente (THE NOBEL FOUNDATION, 2023b).

Uma indústria alemã, BASF, interessou-se pelo processo de Haber e construiu instalações que permitiram a produção de amônia em escala industrial. Alguns problemas técnicos surgiram durante o funcionamento da fábrica, os quais foram resolvidos pelo químico Carl Bosch, figura 8. A partir daí, o processo da síntese de amônia foi intitulado Processo Haber-Bosch, cujos fundamentos são utilizados até hoje nas indústrias.

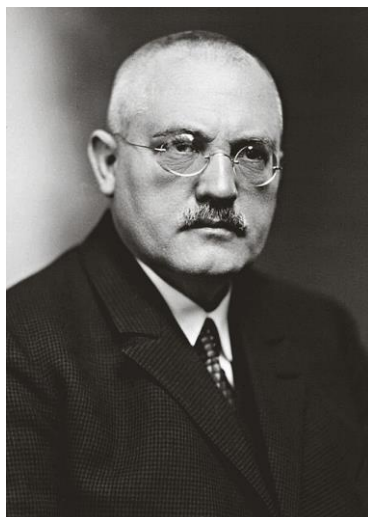


Figura 8 - Carl Bosch

Fonte: (THE NOBEL FOUNDATION, 2023a)

Por essa invenção, Haber foi agraciado com o prêmio Nobel de química em 1918. Bosch recebeu a mesma honraria em 1931, por seu trabalho de transformações químicas sob altas pressões (The Nobel Foundation, 2023a).

Atualmente a amônia é extremamente importante para a indústria química, pois é matéria-prima para diversos produtos, como ácido nítrico, fertilizantes e explosivos. Em 2020, a capacidade mundial de produção de amônia superou 185 Mt (ENERGY AGENCY, 2020).

3.4.2 Propriedades da amônia

A amônia é um gás incolor, de odor característico e desagradável, que quando submetido a pressão torna-se um líquido. É inflamável, tóxico e corrosivo (DE; ROQUE, 2008).

A tabela 2 apresenta uma lista das propriedades físicas mais importantes da amônia (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2004).

Tabela 2 - Propriedades da Amônia

Símbolo químico:	NH ₃	
Massa molar:	17,03 g/mol	
Ponto de ebulição a 1bar:	Temperatura:	239,75 K (-33,4 °C)
	Calor latente de ebulição:	1371,2 kJ/kg
Ponto crítico:	Temperatura:	405,55 K (132,4 °C)
	Pressão:	114,8 bar
	Densidade:	235,0 g/L

Estado gasoso a 1 bar e 15 °C:	Densidade relativa ao ar:	0,597
Índice de inflamabilidade (% de gás no ar)	LII:	15,5
	LSI:	26,6
Temperatura de ignição	651 °C	

Fonte: Adaptado de (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2004)

A amônia é pungente quando sua concentração no ar atinge valores entre 15,5 e 26,6 % e se torna inflamável quando alcança a temperatura de 651 °C (CETESB, [s. d.]). Os limites de inflamabilidade de um combustível gasoso definem a faixa de diluição do gás (NH₃) no ar para que a combustão ocorra. Abaixo do limite inferior de inflamabilidade (LII) a mistura não queimará sem a presença contínua de uma fonte de calor externa. Acima do limite superior de inflamabilidade (LSI) a mistura do gás age como diluente e a chama não se propaga (KAREL LAMBERT, 2016). Estes dois valores mostram que o risco de inflamação do amoníaco é muito limitado. São estas características que fazem do NH₃ uma substância muito útil na área da refrigeração.

3.4.3 Usos da amônia

A Amônia é um produto que possui um amplo espectro de utilizações. O gráfico apresentado pela Figura 9 mostra a divisão desse espectro (HATFIELD, 2020).

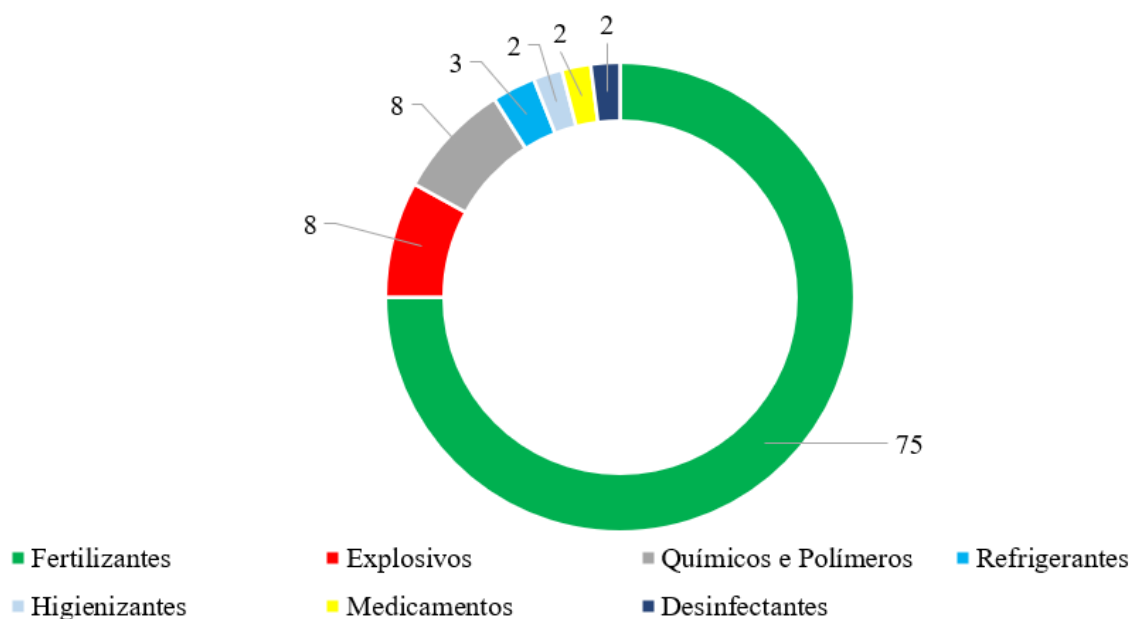


Figura 9 - Distribuição do uso da amônia

Fonte: Adaptado de (HATFIELD, 2020)

A produção de fertilizantes representa a maior porcentagem do uso de amônia, estimada em cerca de 70 – 80 % da produção global de amônia. Dentre os fertilizantes, a produção de ureia detém a maior participação, representando aproximadamente 50 % do consumo de amônia (BLANCO *et al.*, 2022).

A produção de explosivos, principalmente explosivos à base de nitrato de amônio, como o óleo combustível de nitrato de amônio (“*Ammonium Nitrate / Fuel Oil*” - ANFO), representa uma porcentagem relativamente menor do uso de amônia, estimada em cerca de 8 % (AMHAMED *et al.*, 2022).

A produção de produtos químicos e polímeros também utiliza a amônia como matéria-prima. Esta categoria inclui vários compostos contendo nitrogênio, como aminas (cafeína e morfina), nitrilas (cianetos) e nitritos (conservantes de alimentos) (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 2002; JOHN MCMURRY, 2008). Embora seja uma porcentagem baixa em comparação com a produção de fertilizantes, ainda representa uma parcela importante, estimada entre 5 – 10 %.

O uso de amônia como gás refrigerante é predominantemente observado em sistemas de refrigeração industrial de grande escala (CSS, 2023). A porcentagem pode variar, mas geralmente é estimada em cerca de 5 % do consumo de amônia.

A porcentagem de amônia usada em produtos de limpeza é relativamente menor em comparação com outras aplicações. Estima-se que seja em torno de 3 %, dependendo da região e da demanda do mercado (SYED NAQVI, 2019).

O uso de amônia na indústria farmacêutica tem como finalidade a produção de medicamentos, como alguns antibióticos e anti-histamínicos (AVALOS *et al.*, 2020). Representa uma fração menor do consumo de amônia, normalmente menos de 3 %.

A amônia pode ser utilizada em processos de tratamento de água, principalmente para ajuste de pH e desinfecção (HACH, 2020). Sua porcentagem de uso em aplicações de tratamento de água é relativamente baixa, inferior a 3 %.

3.4.4 Problemas com a produção de amônia

Mesmo sendo um dos processos industriais mais importantes existentes, a produção de amônia possui algumas desvantagens discutidas abaixo.

Em média, para cada tonelada de amônia (NH₃) produzida pelo processo Haber-Bosch, são emitidos cerca de 1,8 a 2,2 toneladas de CO₂ (BRIGHTLING, 2018; THE ROYAL

SOCIETY, 2020a). Isso inclui as emissões diretas da combustão de combustíveis fósseis usados para gerar o calor e a energia necessários para o processo, bem como as emissões indiretas associadas à produção de gás hidrogênio (H_2) a partir de combustíveis fósseis.

A produção de amônia é altamente intensiva na utilização de energia, principalmente devido à necessidade de altas temperaturas e pressões no processo Haber-Bosch (FOSTER *et al.*, 2018). Essa alta demanda de energia geralmente leva ao uso de combustíveis fósseis, comentado anteriormente, o que não apenas contribui para as emissões de gases de efeito estufa, mas também agrava o esgotamento dos recursos energéticos não renováveis devido a utilização de gás natural. O consumo de energia primária na produção de amônia vem de duas fontes principais, produção de Hidrogênio e da compressão e síntese da amônia.

A produção de gás hidrogênio (H_2) é uma etapa crucial no processo Haber-Bosch. O método mais comum para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano, onde o gás natural reage com o vapor para produzir hidrogênio. Em média, produzir uma tonelada de amônia requer aproximadamente 28-30 Giga joules (GJ) de energia, sendo que cerca de 70-75% dessa energia é consumida nesta etapa de produção do hidrogênio (IEA ENERGY ATLAS, 2020).

Uma vez produzido o hidrogênio, ele é combinado com o nitrogênio sob alta temperatura e pressão. Esta etapa requer energia adicional para compressão e manutenção das condições necessárias do processo. O consumo de energia na etapa de compressão e síntese representa cerca de 25-30% da energia total utilizada na produção de amônia (PEREIRA; HU; METCALFE, 2022).

A liberação de amônia na atmosfera, seja como emissões acidentais ou durante o processo de aplicação como fertilizante ou em ambientes industriais, pode contribuir para a poluição do ar. A amônia é um precursor do material particulado fino (PM_{2,5}) e pode reagir com outros poluentes para formar material particulado secundário, que tem efeitos adversos na qualidade do ar e na saúde humana (WYER *et al.*, 2022).

3.4.5 Produção de amônia sustentável

Considerando as desvantagens citadas anteriormente, a busca por métodos sustentáveis de síntese de NH_3 que reduzam a dependência de combustíveis fósseis ganhou relevância para a comunidade científica e industrial. Buscando novas alternativas para mitigar esses efeitos negativos existem algumas alternativas que estão sendo estudadas, como a Síntese Eletroquímica de Amônia (GIDDEY; BADWAL; KULKARNI, 2013; WANG *et al.*, 2020;

WU *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2021), o processo Haber-Bosch utilizando Hidrogênio renovável (Hidrogênio verde) (GHAVAM *et al.*, 2021; SAYGIN *et al.*, 2023; THE ROYAL SOCIETY, 2020b) e conversão termoquímica de biomassas nitrogenadas (ANDERSSON; LUNDGREN, 2014; AZIZ, 2019; NIU; SHEN, 2022; PAIXÃO; SECCHI; MELO, 2018; WANG *et al.*, 2022a).

3.5 Fertilizantes

3.5.1 Mercado Mundial

3.5.1.1 Consumo global de fertilizantes

O consumo mundial dos três maiores fertilizantes minerais, baseados em Nitrogênio, Fósforo e Potássio, teve um crescimento exponencial: Em 1900 o consumo mundial era de quatro milhões de toneladas, enquanto em 1950 ultrapassou 17 milhões de toneladas e no final dos anos de 1980 o consumo foi de 130 milhões de toneladas (OLIVEIRA; AUGUSTO; CELLA, 2019; THULYANI D. SANTOS, 2021). Atualmente, a demanda de fertilizantes no mundo já é superior a 185 milhões de toneladas (IEA ENERGY ATLAS, 2020).

A causa desse aumento exponencial no consumo de fertilizantes foi a chamada revolução verde que ocorreu na década de 60. A revolução verde foi a introdução de novas tecnologias e políticas implementadas nas nações em desenvolvimento com ajuda de nações industrializadas entre as décadas de 1940 e 1960 para aumentar a produção e o rendimento das culturas alimentares (ELIAZER NELSON; RAVICHANDRAN; ANTONY, 2019). As novas técnicas da revolução verde geraram um cenário de maior lucratividade em regiões que possuíam solo fértil e com isso foi ampliado o escopo produtivo de países que até o momento não haviam alcançado níveis de produtividade eficiente (THULYANI D. SANTOS, 2021).

Os fertilizantes nitrogenados são os mais consumidos no mundo todo. É possível observar através da Figura 10, que ao longo dos anos o nitrogênio foi o nutriente que sempre representou a maioria do consumo global de fertilizantes.

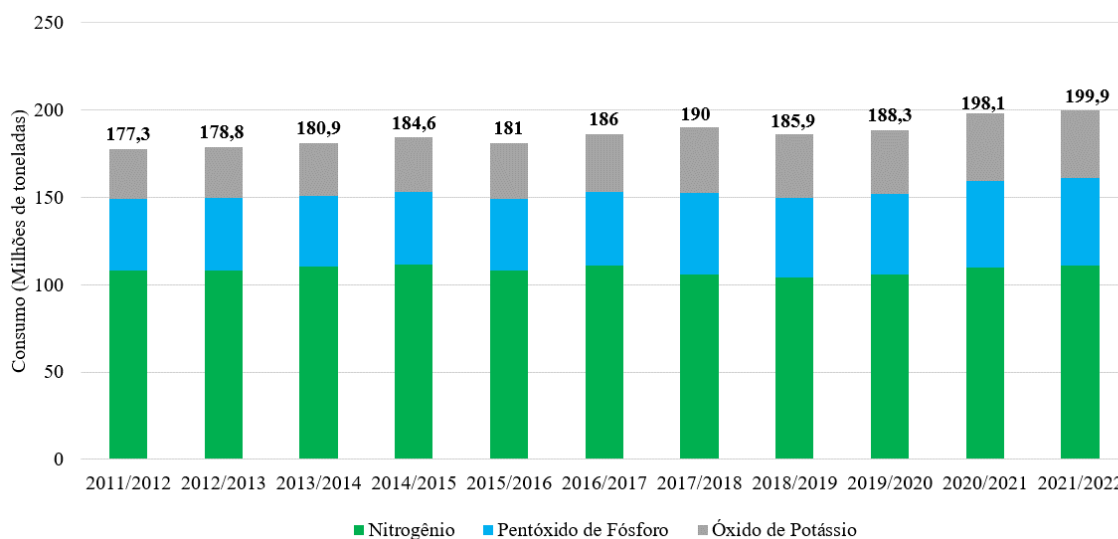


Figura 10 - Consumo global de fertilizantes NPK na última década

Fonte: Adaptado de (STATISTA, 2021)

Na figura 10, os valores de consumo até 2020/2021 representam a quantidade real consumida, enquanto que no período de 2021/2022 representam uma estimativa. Ainda não há, até o momento da apresentação deste trabalho, uma previsão para o ano de 2022/2023 publicada nas principais organizações de estatísticas internacionais como “*statista*” ou “*Our World in Data*”.

Os maiores consumidores de fertilizantes minerais do mundo são, por ordem de consumo a China, Índia, EUA e Brasil. Esses países em conjunto corresponderam a mais de 70 % do consumo global no ano de 2020, sendo a china responsável por mais que 25 % do consumo mundial (THULYANI D. SANTOS, 2021).

Os principais fertilizantes nitrogenados são: Ureia, Nitrato de amônio e Sulfato de amônio (MARIANA C. S. FERNANDES, 2022). Em 2020, o consumo global de Ureia ultrapassou a marca, em toneladas, de 50 milhões, o Nitrato quase alcançou 7 milhões e o Sulfato ultrapassou a marca de 4 milhões (IFA, 2020).

Os fertilizantes nitrogenados são produzidos a partir da amônia e ácido nítrico, obtidos a partir da indústria de base do petróleo e do gás natural. O Sulfato é um resíduo do processo produtivo da Caprolactama, utilizada para produção de Nylon. Consequentemente, a oferta de caprolactama também é um direcionador de custo para o Sulfato de Amônio (GLOBALFERT, 2023).

Ao longo de 2022, os preços dos fertilizantes nitrogenados foram fortemente afetados pelas dificuldades de mercado, principalmente em sua indústria de base, quando as questões

geopolíticas entre a Rússia e a Ucrânia desencadearam problemas de fornecimento de gás natural. Os preços da matéria-prima (gás natural) ultrapassaram suas máximas históricas, com um aumento médio de 104 % no fechamento de 2022 (8,8 USD / MMBTU), quando comparados a 2021 (4,3 USD / MMBTU) (GLOBALFERT, 2023).

3.5.1.2 Produção global de fertilizantes

Como os fertilizantes nitrogenados são os mais consumidos no mundo, consequentemente, também são os mais produzidos. No ano de 2020, a produção de fertilizantes nitrogenados ultrapassou 123 milhões de toneladas, enquanto a produção de Pentóxido de Fósforo e Óxido de Potássio quase alcançaram 45 milhões de toneladas. A Figura 11 ilustra a quantidade produzida dos três tipos de fertilizantes ao longo da última década.

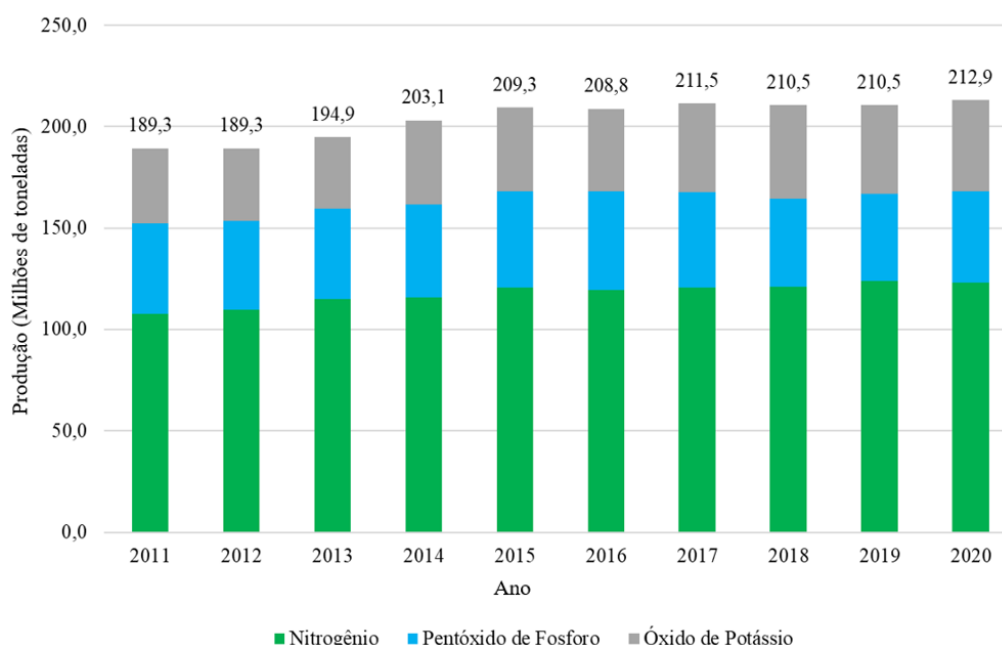


Figura 11 - Produção global de fertilizantes

Fonte: Adaptado de (RITCHIE; ROSER; ROSADO, 2023)

Os países que mais produzem fertilizantes minerais são: China, Rússia, EUA, Marrocos, Canadá e Bielorrússia. Entretanto, os países que mais produzem os fertilizantes nitrogenados são: China, Índia, EUA e Rússia, correspondendo em mais de 50 % da produção global (GLOBALFERT, 2023).

A produção mundial dos fertilizantes nitrogenados na última década é mostrada na figura 12. É possível observar que a quantidade produzida de Ureia ultrapassa 180 milhões de toneladas, isso acontece devido à produção também ser destinada a mistura do produto com

outros tipos de fertilizantes para formulação de fertilizantes complexos (MARIANA C. S. FERNANDES, 2022).

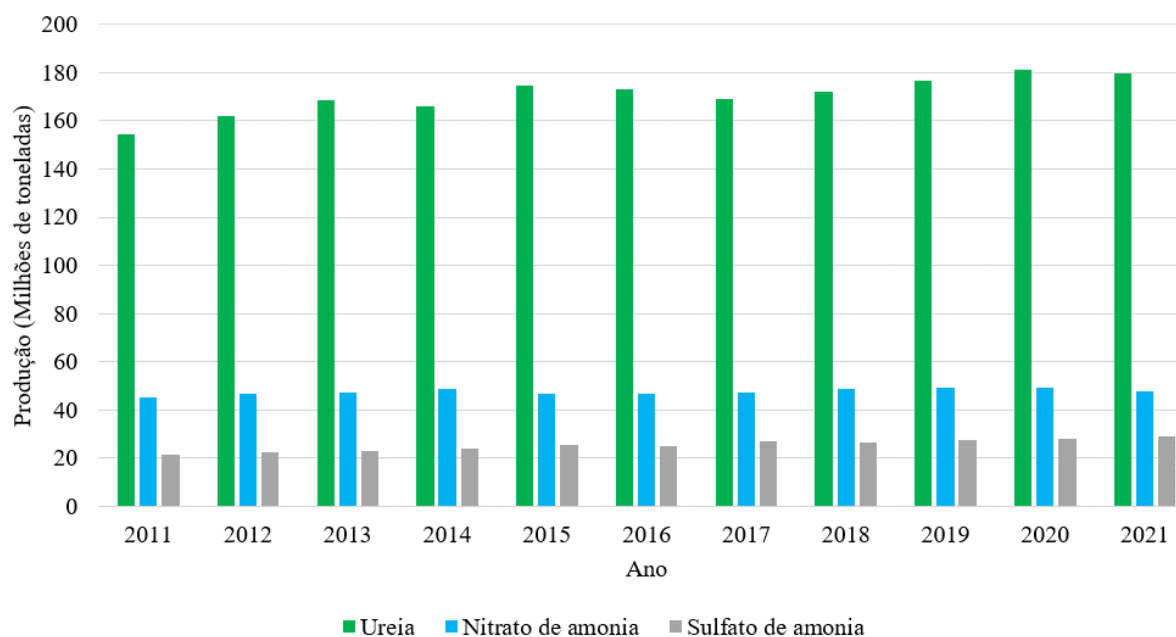


Figura 12 - Produção global de fertilizantes nitrogenados

Fonte: Adaptado de (STATISTA, 2023a, 2023b, 2023c)

3.5.2 Cenário Brasileiro

Atualmente, o Brasil é responsável por aproximadamente 25 % do consumo global de fertilizantes (52,5 milhões de toneladas/ano) (ANDA, 2023; CONAB, 2022). A demanda brasileira supera a quantidade ofertada de fertilizantes, por isso o país é dependente das importações. O país chega a importar mais de 80 % dos fertilizantes consumidos (MARIANA C. S. FERNANDES, 2022). Na figura 13, são apresentadas as porcentagens de dependência externa dos principais tipos de fertilizante (N, P e K).

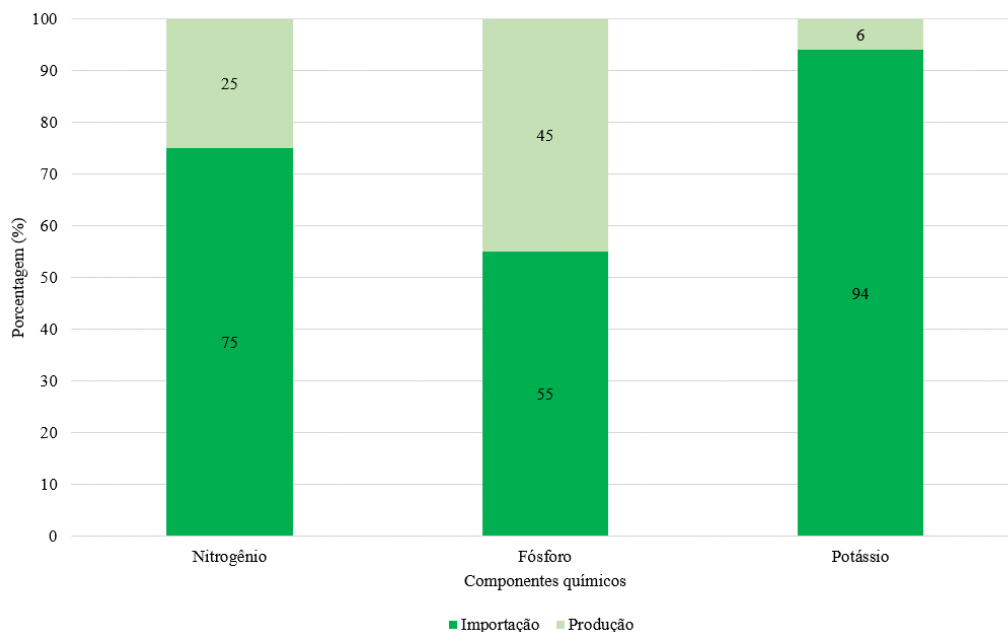


Figura 13 - Dependência de externa de fertilizantes

Fonte: Adaptado de (ALMEIDA; VOLOTÃO, 2020)

Em 2021, o volume de importação de fertilizantes no Brasil foi de 41,5 Milhões de toneladas, com aumento de aproximadamente 21 % em relação ao ano de 2020 (CONAB, 2022). A figura 14 mostra as quantidades de fertilizantes importadas entre os anos de 2018 e 2021.

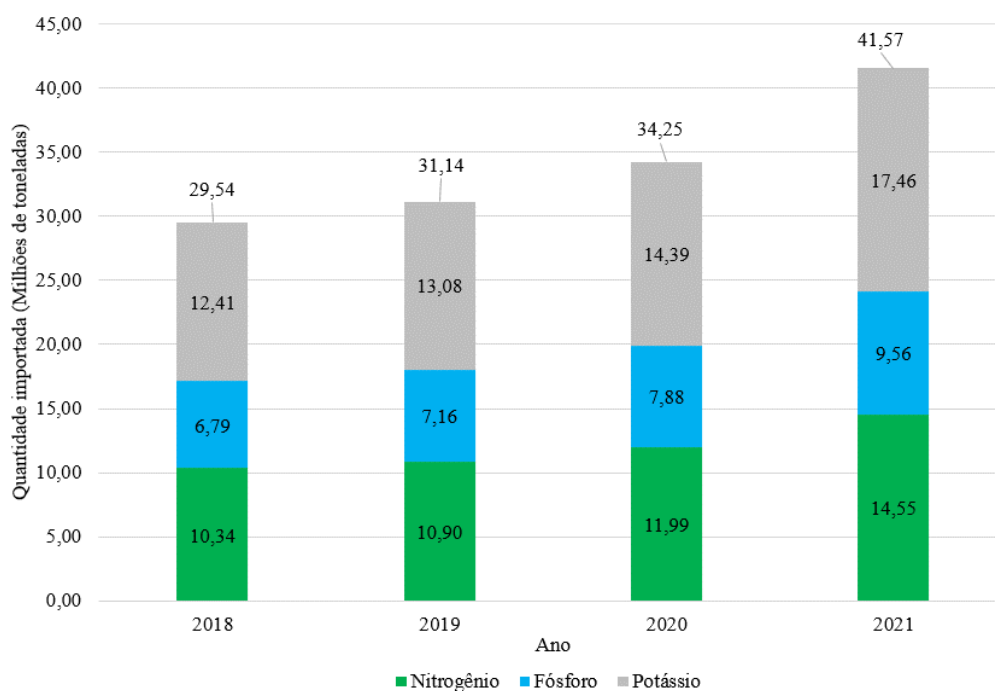


Figura 14 - Importação brasileira de fertilizantes

Fonte: Adaptado de (CONAB, 2022)

Os fertilizantes nitrogenados representaram 35 % do volume total, com 14,5 Milhões de toneladas, os fosfatados representaram 23 % do volume total, com 9,5 milhões de toneladas e os potássicos representaram 42 % do volume total, com 17,5 milhões de toneladas (JULIA P. ALMEIDA; ROMILSON A. VOLOTÃO, 2020). Esses dados são muito relevantes para este estudo, pois serão utilizados como a base na metodologia de avaliação do processo para o cenário brasileiro.

3.6 Trabalhos anteriores

A seguir, serão apresentados alguns trabalhos já publicados que abordam estudos sobre processos termoquímicos utilizando biomassa animal, biomassas ricas em Nitrogênio e a produção de NH_3 de maneira sustentável através desses processos.

O trabalho de GIL-LALAGUNA et al. (2021), apresenta uma proposta de reciclagem de nitrogênio (N) e hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos biológicos ricos em nitrogênio como um processo adequado para a produção sustentável de amônia (NH_3). Dois resíduos biológicos ricos em N, lodo de esgoto e farinha de carnes e ossos (FCO), foram utilizados e analisados no trabalho. Foi utilizado como referência de combustível nitrogenado o ácido glutâmico. Experimentos de gaseificação com ácido glutâmico foram realizados a fim de estudar o efeito da temperatura (800-900 °C) e da relação vapor/carbono (S/C) (0,5 - 1,0 gv/gC) na conversão do N presente no combustível em produtos nitrogenados (NH_3 , nitrogênio molecular (N_2), cianeto de hidrogênio (HCN), monóxido de nitrogênio (NO), alcatrão nitrogenado e carvão nitrogenado). Lodo de esgoto e farinha de carnes e ossos também foram gaseificados sob condições operacionais selecionadas com o objetivo principal de avaliar a produção de NH_3 . Os compostos contendo N mais abundantes obtidos na gaseificação do ácido glutâmico foram NH_3 (35 – 51 %) e N_2 (45 – 63 %). A maior conversão de N para NH_3 foi obtida nos experimentos de gaseificação do ácido glutâmico (51 %) com a menor temperatura (800 °C) e a menor relação S/C (0,5 gv/gC). Notou-se que o aumento da temperatura causou uma diminuição no rendimento de NH_3 , como consequência de sua decomposição em N_2 . Uma distribuição similar de N foi encontrada quando lodo de esgoto e farinha de carnes e ossos foram gaseificados, obtendo-se rendimentos conjuntos de HCN, NO, alcatrão nitrogenado e carvão nitrogenado inferiores a 5 %, sendo NH_3 (30 – 67 %) e N_2 (28 – 68 %) os produtos majoritários. Em resumo, a gaseificação de lodo de esgoto e farinha de carnes e ossos mostrou que pode ser capaz de produzir cerca de 10 % do NH_3 produzido anualmente na Europa.

Wang et. al (2022) discute a ideia que a amônia (NH_3) está sendo explorada atualmente como um portador de energia sustentável. Sua produção a partir da gaseificação de biomassa rica em nitrogênio proporciona um processo sustentável, distribuído e flexível para o armazenamento e conversão eficiente de energia renovável. Os autores identificaram que o nitrogênio está principalmente na forma de proteínas (aminoácidos) na biomassa. Os experimentos foram realizados utilizando três aminoácidos com estruturas diferentes. O ácido glutâmico (Glu), a glicina (Gly) e a fenilalanina (Phe) foram usados como compostos nitrogenados para avaliar os efeitos da temperatura e relação vapor/carbono sobre a transformação química do nitrogênio em seus principais subprodutos (NH_3 e HCN). Os resultados indicam que a estrutura química do componente tem um impacto significativo na decomposição térmica e na seletividade dos aminoácidos para a conversão do Nitrogênio. Gly possui o maior rendimento de NH_3 (~56,4 %), porque a estrutura de aminoácidos simples se separa facilmente como NH_3 . No entanto, Phe, como representante dos aminoácidos aromáticos, tem a menor relação NH_3/HCN . Os autores comprovaram, assim como outros trabalhos da literatura, que a introdução do vapor aumenta a hidrogenação do carvão nitrogenado, a quebra térmica do alcatrão nitrogenado e a hidrólise do HCN, promovendo assim a seletividade do NH_3 . O rendimento do NH_3 aumenta inicialmente e depois suprime entre 700 – 900 °C, o que é impactado pela extensão da reação de decomposição do NH_3 . O alto teor de vapor pode contribuir para o aumento da disponibilidade de radicais H, resultando consequentemente em liberação significativa de NH_3 .

GHAVAM et al. (2021) observaram que devido ao importante papel da amônia como fertilizante na indústria agrícola e suas perspectivas promissoras como portadora de energia, muitos estudos recentes tentaram encontrar o processo de produção mais ambientalmente favorável, energeticamente eficiente e economicamente viável para a síntese de amônia. Discutiram sobre o atual método de produção de amônia, já citado no trabalho, que é o processo Haber-Bosch. Abordaram as desvantagens energéticas e de emissões de poluentes principalmente devido às rígidas condições operacionais em alta temperatura e pressão. Os autores avaliaram uma das tecnologias mais adotadas para a produção sustentável de hidrogênio usada para a síntese de amônia, a eletrólise da água. Notaram que um eletrolisador de água requer um fornecimento contínuo de água pré-tratada com altos níveis de pureza para sua operação. Além disso, observaram que para a produção de 1 tonelada de hidrogênio, são necessárias 9 toneladas de água. Partindo desses dados, calcularam que para a produção da mesma quantidade de amônia por meio da eletrólise da água, são necessários aproximadamente

233 milhões de toneladas/ano de água. Além disso, realizaram uma revisão crítica de diferentes processos sustentáveis de produção de hidrogênio e tecnologias emergentes para a síntese sustentável de amônia, juntamente com uma avaliação comparativa do ciclo de vida de vários métodos de produção de amônia. Descobriram que, por meio da revisão de cada uma das tecnologias estudadas, grandes quantidades de emissões de gases de efeito estufa (GEE) são produzidas ou grandes volumes de água pré-tratada são necessários ou ocorre uma combinação de ambos os fatores se utilizado a eletrólise da água para produção de NH_3 .

XIE et al. (2021) desenvolveram um modelo tridimensional usando uma abordagem de partículas multifásicas em células (MP-PIC) para simular o processo de gaseificação conjunta de carvão e madeira em um sistema de leito fluidizado duplo (DFB). Eles integraram vários aspectos, como pirólise, formação e conversão de alcatrão e poluentes gasosos, gaseificação, reações de combustão, fluxo de gás-sólido e transferência de calor no modelo. O modelo foi capaz de prever com precisão os perfis de pressão e temperatura, bem como o rendimento e os componentes do gás do produto. O estudo também explorou a distribuição da composição do gás, a alocação da massa de partículas e o tempo de residência do sólido dentro dos reatores. Foram investigados os efeitos de diferentes proporções de mistura de combustível e tamanhos de partículas no desempenho da gaseificação. As descobertas revelaram que o aumento da proporção de carvão na mistura de combustível levou à aceleração da gaseificação a vapor devido a um maior teor de carvão, resultando em concentrações maiores de H_2 e CO no gás do produto. O teor de alcatrão no produto gasoso diminuiu, enquanto as emissões de NH_3 e H_2S aumentaram. No entanto, a variação no tamanho das partículas da matéria-prima teve um impacto mínimo sobre os componentes do gás do produto. Tamanhos menores de partículas apresentaram um ligeiro aumento no teor de alcatrão e no rendimento do gás produto. As concentrações de NH_3 e H_2S foram correlacionadas com as mudanças na temperatura do leito.

DU et al. (2023) realizaram uma simulação usando um método de elementos discretos (DEM) para investigar o processo de gaseificação conjunta de carvão e biomassa em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Eles analisaram os efeitos da distribuição do tamanho das partículas e da pressão operacional na hidrodinâmica, na transferência de calor e no desempenho da co-gaseificação. Os resultados revelaram que o aumento da distribuição do tamanho das partículas de areia teve apenas um pequeno impacto na distribuição da concentração de partículas, na distribuição do tempo de residência das partículas e no desempenho da co-gaseificação. A taxa de transferência de calor por convecção foi significativamente maior do que por condução e radiação. O aumento da pressão operacional

resultou em uma diminuição notável da temperatura do leito. Os autores também descobriram que a variação na taxa de transferência de calor por convecção desempenhou um papel dominante na eficiência da transferência de calor à medida que a pressão operacional foi alterada. A pressão operacional elevada foi considerada benéfica para a conversão termoquímica da mistura de combustível, pois acelerou a reação de conversão do carvão.

4 Materiais e Métodos

Nesta seção a organização da metodologia e sua organização serão discutidas. A metodologia consiste em três tópicos distintos. O primeiro será investigar a distribuição dos produtos nitrogenados durante os experimentos de pirólise e gaseificação da biomassa animal rica em Nitrogênio, a farinha de carnes e ossos (FCO), focando na produção de amônia como o resultado de maior interesse dessa conversão. O segundo tópico se concentra no estudo do consumo de fertilizantes no Brasil, com o objetivo de determinar as dimensões do cenário nacional. Neste mesmo tópico, será realizada uma investigação sobre a produção de carnes e carcaças para determinar a quantidade de resíduos animais gerados e explorar o potencial de sua utilização nas rotas termoquímicas. O terceiro tópico refere-se ao desenvolvimento de um modelo preliminar em CFD para a gaseificação de biomassa rica em nitrogênio. O objetivo desse modelo preliminar é avaliar sua eficácia na simulação e previsão da composição dos gases que são produzidos nos experimentos de gaseificação. Ao examinar esses três tópicos, pretende-se aprimorar a compreensão dos processos de conversão de biomassa e determinar a possível viabilidade e aplicabilidade das rotas termoquímicas como destinação e aproveitamento de resíduos animais.

4.1 Metodologia experimental

Os experimentos realizados para este trabalho fazem parte de uma pesquisa para analisar o processo de produção de NH_3 a partir de rotas termoquímicas utilizando resíduos animais com alta concentração de N_2 em sua composição. O fluxograma apresentado na figura 15, mostra todas as etapas do processo.

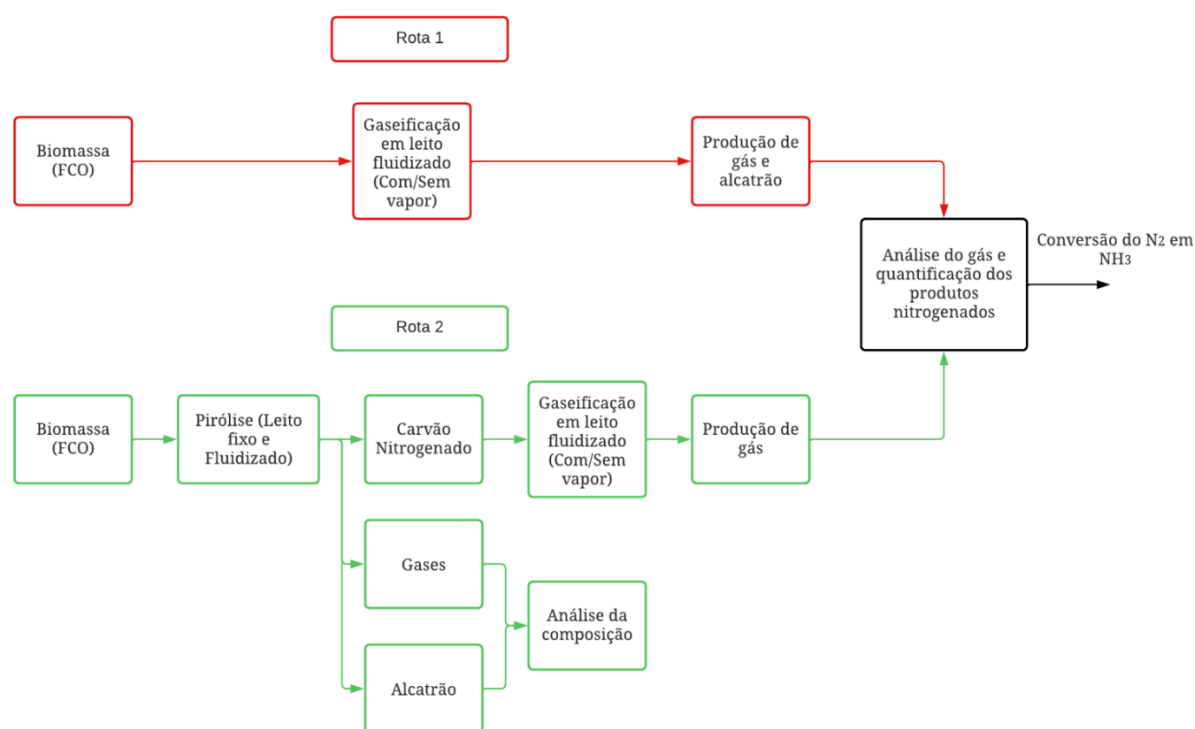


Figura 15 - Etapas do processo de produção de amônia

Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que existem duas rotas paralelas do processo, a rota 1 (vermelha) e a rota 2 (verde). A rota 1 é o caminho direto do estudo, onde a biomassa foi diretamente gaseificada e os produtos nitrogenados quantificados (NH_3 , HCN , HNCO , etc.). Os experimentos da rota 1 foram realizados anteriormente aos da rota 2, estes foram realizados pelo grupo de processos termoquímicos da universidade de Zaragoza (GTP-Unizar), gerando os dados que serão comparados no final do estudo (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021). A rota 2, onde os experimentos foram desenvolvidos, executados e discutidos neste trabalho, é o processo da rota 1 separando os principais estágios do processo que são a pirólise e gaseificação. Os experimentos da rota 2 foram realizados pelo autor, presencialmente, no GPT-Unizar e foram feitos quatro tipos de experimentos que serão discutidos posteriormente neste capítulo. O objetivo de realizar o estudo da rota 2 é avaliar qual a participação de cada estágio na conversão do N_2 em seus subprodutos, principalmente avaliando a formação de NH_3 .

A farinha de carnes e ossos (FCO) foi utilizada como biomassa em todos os experimentos de pirólise, enquanto o carvão obtido nos experimentos de pirólise de leito fixo foi a matéria-prima para os experimentos de gaseificação. Os experimentos de gaseificação foram realizados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sob dois diferentes meios de reação. O primeiro foi uma mistura de O_2 e Argônio e o segundo uma mistura de O_2 , Argônio e vapor como agentes de gaseificação.

A FCO foi selecionada como matéria-prima devido ao seu alto teor de nitrogênio (9,9 % em peso), alto nível de produção ($1,8 \cdot 10^7$ toneladas/ano na Europa) e difícil manejo. O processo de produção de FCO parte da coleta de subprodutos animais, como ossos, gorduras, carne e tecidos não utilizados para consumo humano. Esses materiais são separados, moídos e, em seguida, processados em fogões de alta temperatura para decompô-los.

A FCO utilizada para os experimentos realizados neste trabalho foi fornecida pela empresa espanhola Resíduos Aragón S.A., no qual foi esterilizada em um reator de autoclave (vapor a 120 °C) e peletizada posteriormente. A figura 16 mostra as características físicas da FCO utilizada nos experimentos de pirólise.



Figura 16 - Amostra da FCO utilizada nos experimentos

Fonte: Autoria própria

Os testes para análise elementar foram realizados no Laboratório de Análise Química do GPT-Unizar, utilizando um analisador elementar LECO CHN628, onde foram feitas três repetições, com uma precisão de 0,5 %. Para a determinação do poder calorífico superior foi utilizada uma bomba calorimétrica C2000 do fabricante IKA, apresentada na Figura 17, com desvio padrão relativo de 0,05% (ASTM D5865, 2010).

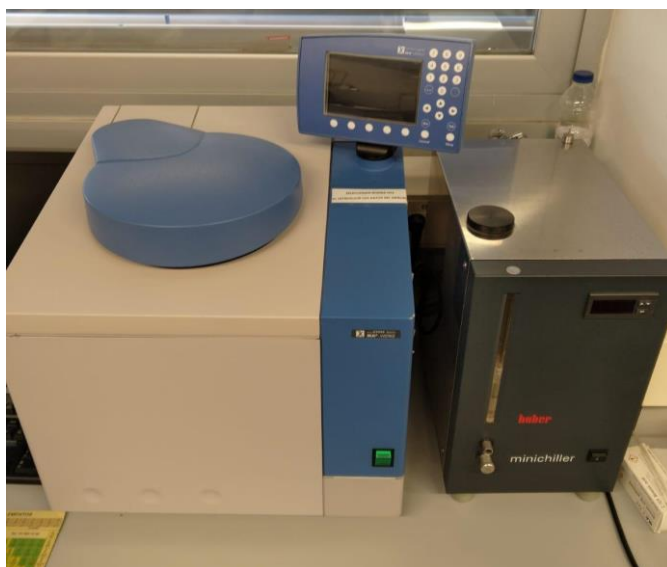


Figura 17 – Calorímetro

Fonte: Autoria própria

A tabela 3 apresenta a composição elementar da FCO e seu carvão, que foi obtido por meio da pirólise da FCO. Apesar de passar por essa conversão térmica, o carvão derivado da farinha de carnes e ossos retém uma quantidade significativa de nitrogênio, conforme indicado por sua composição.

Tabela 3 - Composição da FCO

	FCO	Carvão - FCO
C (wt. %)	45,34	39,76
H (wt. %)	6,65	1,53
O (wt. %)	20,14	3,36
N (wt. %)	9,9	6,56
S (wt. %)	0,54	0,0
Cinzas (wt. %)	17,4	48,79
PCI (MJ·kg ⁻¹)	20	15,06

Fonte: Autoria própria

A tabela acima apresenta a composição elementar da FCO e seu carvão. Em termos de porcentagem de peso, a composição FCO possui 45,34 % de carbono, 6,65 % de hidrogênio, 20,14 % de oxigênio, 9,9 % de nitrogênio e 0,54 % de enxofre. Após o processo de pirólise, a composição do carvão resultante revela um teor de carbono ligeiramente menor, de 39,76 %, e porcentagens reduzidas de hidrogênio (1,53 %), oxigênio (3,36 %), nitrogênio (6,56 %) e nenhum enxofre (0,0 %). Além disso, a tabela indica o teor de cinzas tanto da FCO quanto no

carvão, com 17,4 % para a FCO e 48,79 % para o carvão. O PCI da FCO é registrado como 20 MJ·kg⁻¹, enquanto o carvão apresenta um PCI menor, de 15,06 MJ·kg⁻¹.

4.1.1 Equipamentos de análise

O sistema de análise utilizado para os experimentos de pirólise e gaseificação é composto por diversos equipamentos como o analisador micro cromatógrafo, analisador elementar CHNS, cromatógrafo iônico e impingers com soluções absorventes para quantificação de NH₃ e HCN.

O analisador micro cromatógrafo (Agilent 3000-A) serviu para realizar a medição dos gases CO, CH₄, N₂, H₂, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e H₂S. As curvas das medições adquiridas nos experimentos são mostradas nas Figuras 18 e 19.

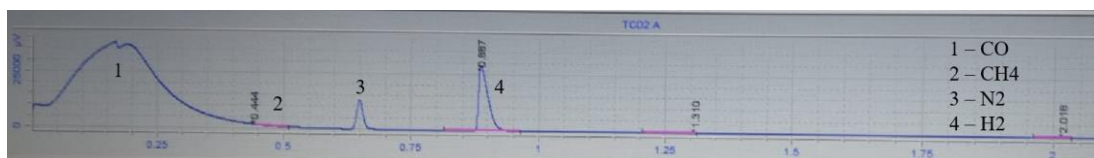


Figura 18 – Curva de análise dos gases CO, CH₄, N₂, H₂ gerados pelo cromatógrafo

Fonte: Autoria própria

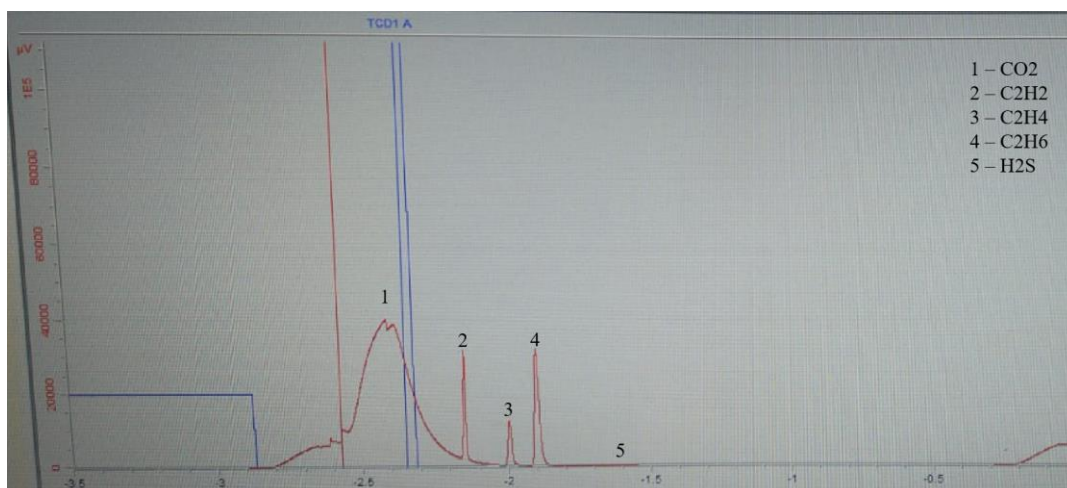


Figura 19 – Curva de análise dos gases CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e H₂S gerados pelo cromatógrafo

Fonte: Autoria própria

As curvas, nas imagens anteriores, representam os picos dos componentes de gás detectados pelo cromatógrafo. Esses picos servem como indicadores da presença e da quantidade desses gases (CO, CH₄, N₂, H₂, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e H₂S). Para determinar a quantidade aproximada de cada componente, é considerada a área formada abaixo dos picos.

Ao analisar as relações entre os gases produzidos, os agentes de gaseificação e as áreas sob os picos, é possível calcular a quantidade de cada componente presente no gás.

A biomassa alimentada no reator, assim como os sólidos restantes dos experimentos de gaseificação, que não reagiram, foram analisados com o analisador elementar CHN628, gerando os dados C, H, N, S e O por diferença. O equipamento e um exemplo de medição são apresentados nas Figuras 20 e 21.



Figura 20 - Analisador elementar CHNS

Fonte: Autoria própria

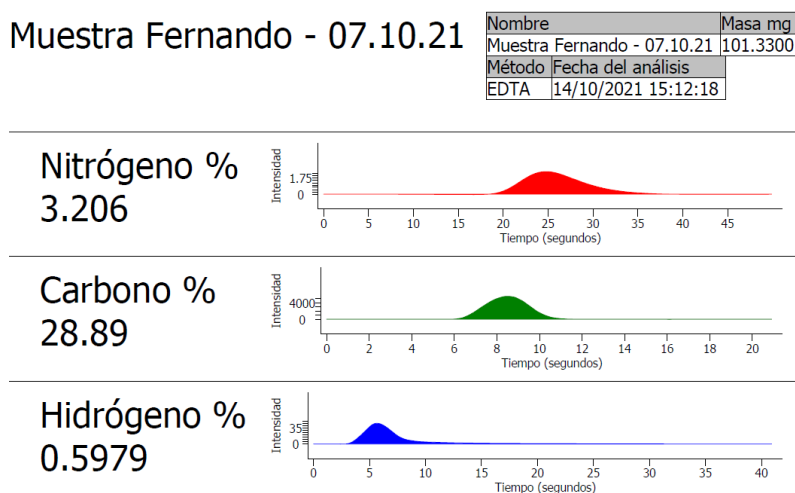


Figura 21 – Exemplo de análise gerada pelo CHNS

Fonte: Autoria própria

Os alcatrões produzidos pelos experimentos foram analisados pelo cromatógrafo iônico de gás e massa. Esse analisador quantifica os componentes químicos em determinado tempo de residência interno do analisador e a quantidade do componente contido no alcatrão, a partir

desses dados, o analisador acessa uma biblioteca de componentes conhecidos e realiza a comparação dos dados obtidos com os da biblioteca, identificando a composição do alcatrão. O equipamento e os picos analisados são demonstrados pelas Figuras 22 e 23.

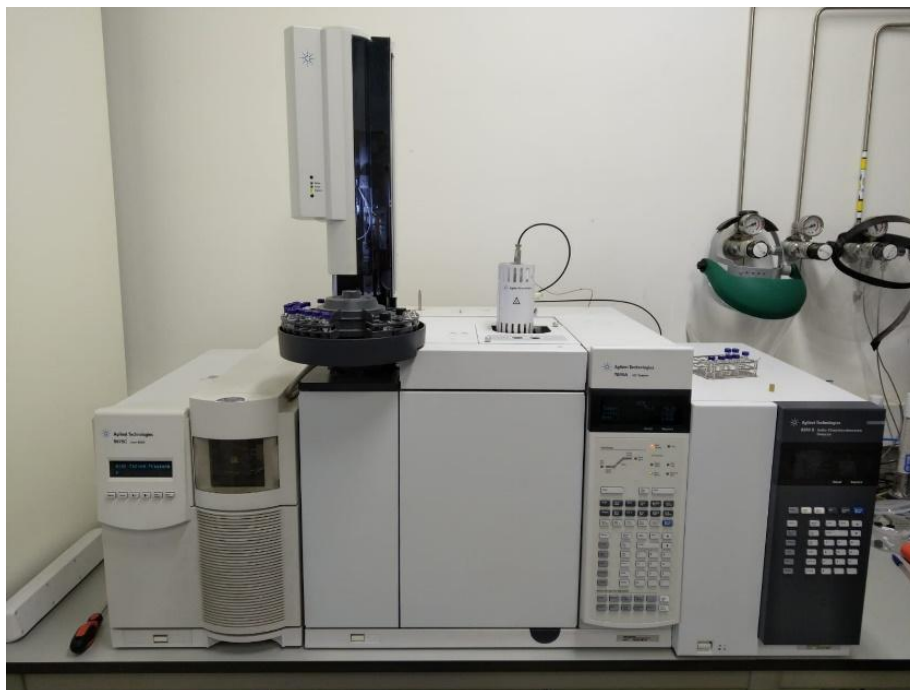


Figura 22 - Cromatógrafo Iônico de gás e massa

Fonte: Autoria própria

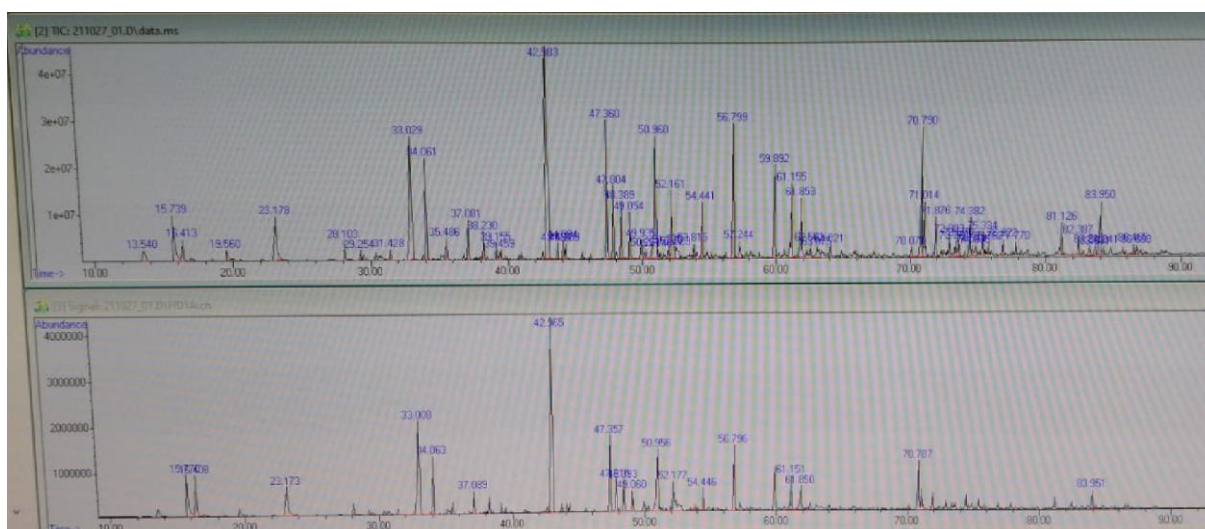


Figura 23 - Picos de componentes do alcatrão analisados

Fonte: Autoria própria

Na Figura 23, os picos exibidos na curva superior correspondem aos componentes presentes no alcatrão gerado durante o experimento de pirólise. Cada pico representa a

quantidade de um componente específico do alcatrão que evaporou em um determinado tempo de residência no interior do equipamento. Para identificar os componentes individuais, é utilizada uma biblioteca de dados *on-line* integrada ao equipamento. Essa biblioteca contém os tempos de residência de vários componentes conhecidos. Ao comparar os picos obtidos do alcatrão analisado com os picos já conhecidos, é possível mapear, parcialmente ou totalmente a composição do alcatrão. Essa abordagem permite a identificação e a quantificação de diferentes componentes do alcatrão com base em seus respectivos tempos de residência.

Os teores de NH_3 e HCN no gás que sai do sistema de limpeza de alcatrão foram medidos por meio de um procedimento de quantificação *off-line*, que foi aplicado às quantidades retidas de amônia e cianeto de hidrogênio em soluções absorventes. Os equipamentos de amostragem de NH_3 consistiam em três impingers dispostos em série, mostrados na figura 24. O primeiro e o segundo foram preenchidos com 200 mL e 100 mL de água deionizada usada para capturar amônia e o impinger restante foi mantido vazio. A disposição dos equipamentos de amostragem do HCN foi exatamente a mesma descrita anteriormente para NH_3 . Neste caso, o HCN foi retido em dois impingers preenchidos com Hidróxido de Sódio (NaOH) de 0,1 M.

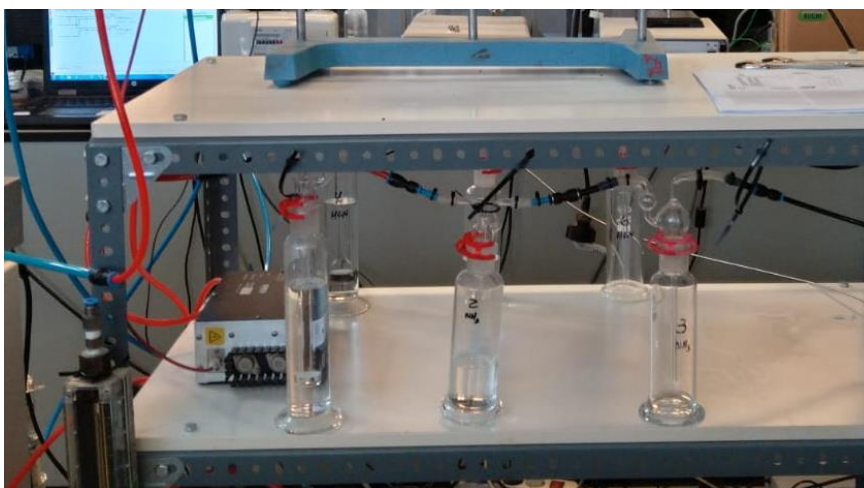


Figura 24 - Impingers para quantificação de NH_3 e HCN

Fonte: Autoria própria

4.1.2 Agentes de gaseificação

Os agentes de gaseificação utilizados para os experimentos foram Argônio, Oxigênio e Vapor de Água. Para os experimentos de pirólise, foi utilizado somente o Argônio como agente de transporte gasoso. Já para os experimentos de gaseificação, foram usadas duas misturas principais desses agentes. Essas misturas se diferenciam somente por adicionar ou não o vapor

de água para os experimentos. A utilização do Argônio como um dos agentes de gaseificação é justificada pela sua neutralidade dentro do processo de pirólise e gaseificação. Agindo como um gás inerte, o Argônio auxilia na quantificação dos produtos nitrogenados produzidos pelo processo, pois o conteúdo de Nitrogênio é originado exclusivamente da biomassa utilizada.

4.1.3 Pirólise da biomassa nitrogenada (FCO)

Nos experimentos de pirólise foram utilizados dois tipos diferentes de reatores, leito fixo e leito fluidizado, enquanto os experimentos de gaseificação foram realizados exclusivamente no reator de leito fluidizado.

O reator de leito fixo (90 mm de diâmetro e 320 mm de comprimento) é um reator de batelada em escala de laboratório que funciona de forma descontínua para o sólido e contínua para o gás. Em cada experimento de pirólise em leito fixo, o reator foi preenchido com 300 g de FCO e colocado dentro de um forno elétrico que permitiu o controle da taxa de aquecimento (aproximadamente 8 °C/min); a temperatura final nos experimentos de pirólise foi mantida durante 1h. Esta temperatura foi fixada em 600 °C no reator de leito fixo, enquanto foi aumentada até 800 °C no reator de leito fluidizado. A figura 25 mostra o reator de leito fixo preenchido com a biomassa.



Figura 25 - Reator de leito fixo alimentado com a FCO

Fonte: Autoria própria

As figuras 26 e 27 mostram o diagrama do experimento e os equipamentos que foram utilizados no experimento de pirólise de leito fixo. Pode-se observar que o reator possui dois

acessos, o primeiro é localizado na seção inferior do reator onde é injetado o Argônio. O segundo acesso, no topo do reator, é a saída dos gases e líquidos pirolíticos. Em seguida, têm-se o sistema de refrigeração dos produtos da pirólise. Os componentes do sistema estão ligados em série e são compostos por dois condensadores e um precipitador eletrostático (precipitador de cotrell). Os condensadores têm como objetivo reduzir a temperatura do gás produzido, para que os alcatrões carregados juntamente com este gás sejam condensados nas paredes do equipamento e impedidos de alcançar o sistema de análise. Em seguida, o precipitador tem como objetivo principal ionizar negativamente os particulados contidos no gás, que não foram condensados na etapa anterior, para que sejam atraídos e capturados pela película metálica carregada positivamente no interior do equipamento, permitindo com que o gás seja direcionado para o sistema de análise resfriado, limpo e sem partículas poluentes. Já no sistema de análise, o gás é direcionado para o micro cromatógrafo de gases, onde sua composição é determinada. Em seguida, o gás é succionado por uma bomba de vácuo e direcionado para as soluções absorventes contidas nos impingers, que estão dispostos em duas filas paralelas, uma para quantificar o conteúdo de NH_3 no gás e a outra para o HCN.

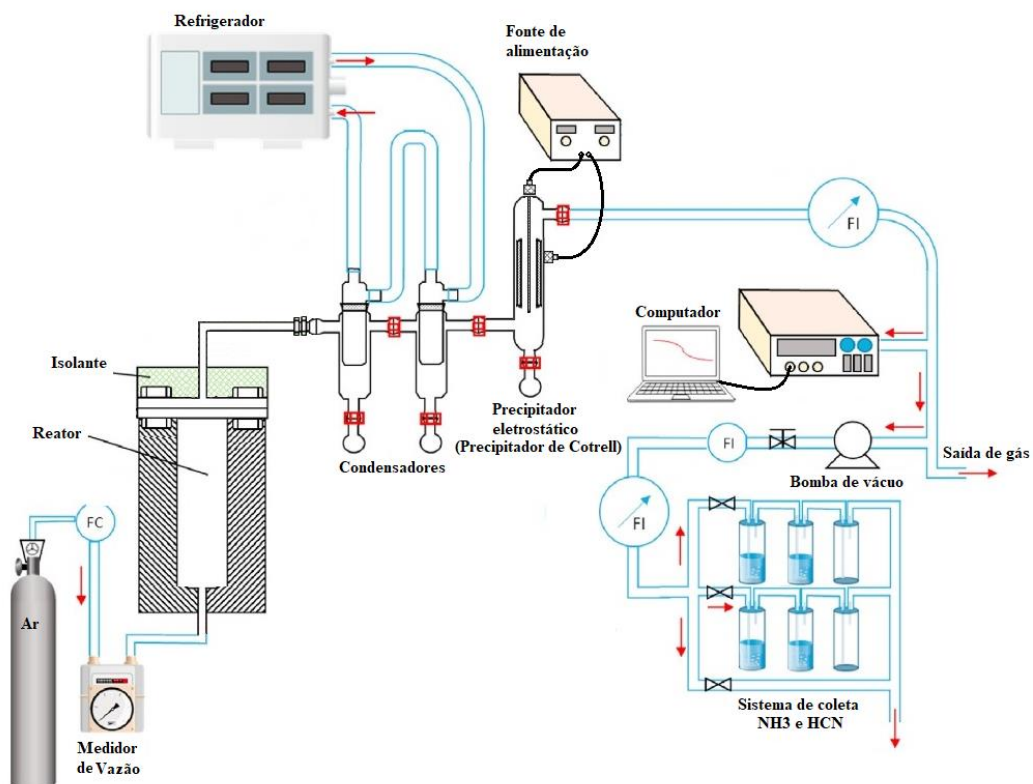


Figura 26 - Diagrama do experimento de pirólise em Leito Fixo

Fonte: Adaptado de (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021)



Figura 27 - Disposição dos equipamentos para pirólise de leito fixo

Fonte: Autoria própria

Os experimentos de pirólise da FCO em leito fluidizado e gaseificação do carvão de FCO foram realizados em um reator de leito fluidizado em escala laboratorial, operando à pressão atmosférica, com alimentação semi-contínua do combustível e remoção contínua de cinzas. O gaseificador utilizado é de aço inox (AISI 310 – Alto teor de Cromo e Níquel) dividido em duas partes: uma zona de leito, com diâmetro interno de 40 mm e altura de 400 mm, e uma zona de *freeboard*, com diâmetro interno de 70 mm e altura de 430 mm, mostrado pelo diagrama da Figura 28.

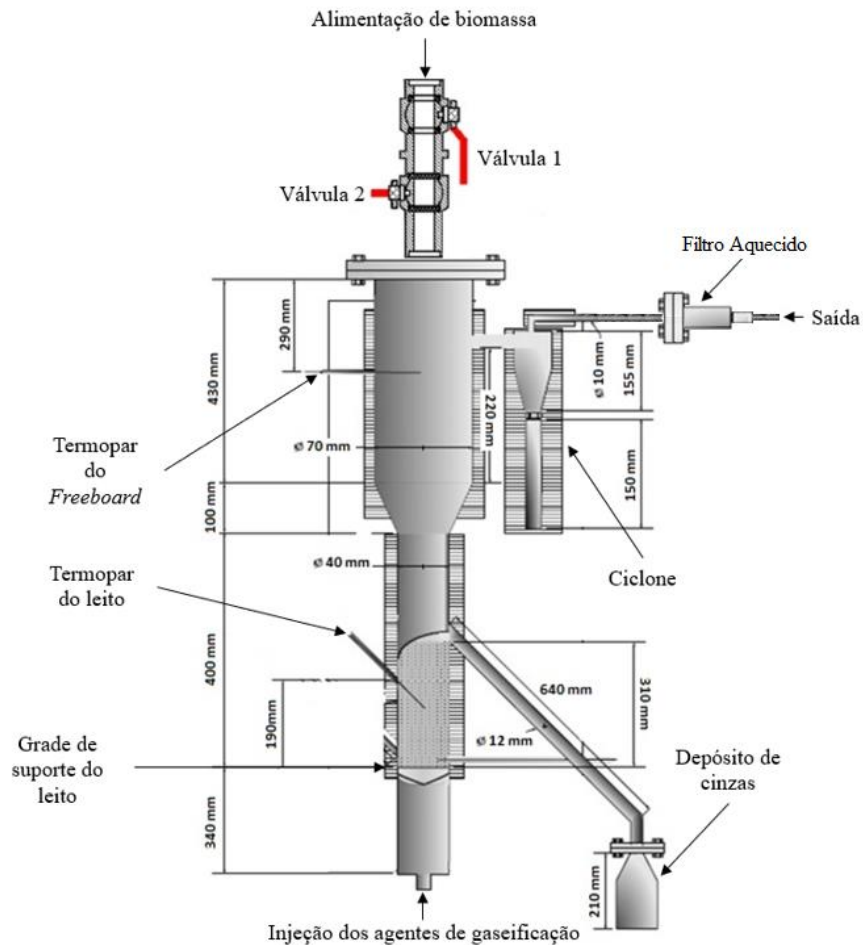


Figura 28 - Diagrama do gaseificador de leito fluidizado

Fonte: Autoria própria

O reator de leito fluidizado possui três pontos de acesso principais. O primeiro é localizado na parte superior do reator, que é composto por um conjunto de duas válvulas manuais que servem para realizar a alimentação da biomassa de modo semi-contínuo e sem que haja escape dos gases do interior do reator no momento da alimentação. O segundo é localizado na parte inferior do reator, é composto por uma entrada cilíndrica onde existe uma trava para fixação dos tubos de injeção dos agentes de gaseificação. O terceiro acesso é a saída dos gases, que fica localizado na parte lateral superior do reator, na área do *freeboard*.

O reator possui um ciclone antes da saída dos gases, que funciona como um coletor de particulados sólidos que são arrastados juntos do fluxo do gás produzido pelo processo. Em seguida, existe um filtro aquecido, localizado na saída do ciclone do lado externo à estrutura de aquecimento. O filtro aquecido serve para coletar os particulados finos que não foram apanhados pelo ciclone e ele é mantido aquecido a 450 °C, esse aquecimento serve para que os possíveis alcatrões produzidos pelo processo não condensem no filtro, podendo ocasionar a

interrupção da passagem dos gases para os componentes de limpeza subsequentes. Possui também, como mencionado anteriormente, um sistema de coleta contínua de cinzas na lateral próximo a região do leito.

O reator é instalado no interior de uma estrutura isolante (forno), composto por paredes de isolantes térmicos e resistências elétricas controladas eletronicamente. O forno possui três conjuntos de resistências localizados na região do leito, do *freeboard* e do ciclone, circulado em vermelho na figura 29.



Figura 29 - Estrutura e resistências do reator

Fonte: Autoria própria

Esses conjuntos de resistências, podem trabalhar com uma faixa de temperatura de 600 °C até 1000 °C. Além disso, possui um sistema de proteção que desabilita automaticamente todas as resistências se houver um período prolongado de temperaturas acima dos 1000 °C. O painel com o sistema de segurança e os controladores de temperatura são mostrados na figura 30.



Figura 30 - Painel de segurança e controles de temperatura

Fonte: Autoria própria

O forno é instalado em uma estrutura metálica móvel, para facilitar a movimentação no interior do laboratório, onde pode ser visto na figura 31.



Figura 31 - Estrutura móvel do reator

Fonte: Autoria própria

O sistema de limpeza e análise para o experimento da pirólise em leito fluidizado é igual ao realizado em leito fixo, o diagrama completo é mostrado na figura 32.

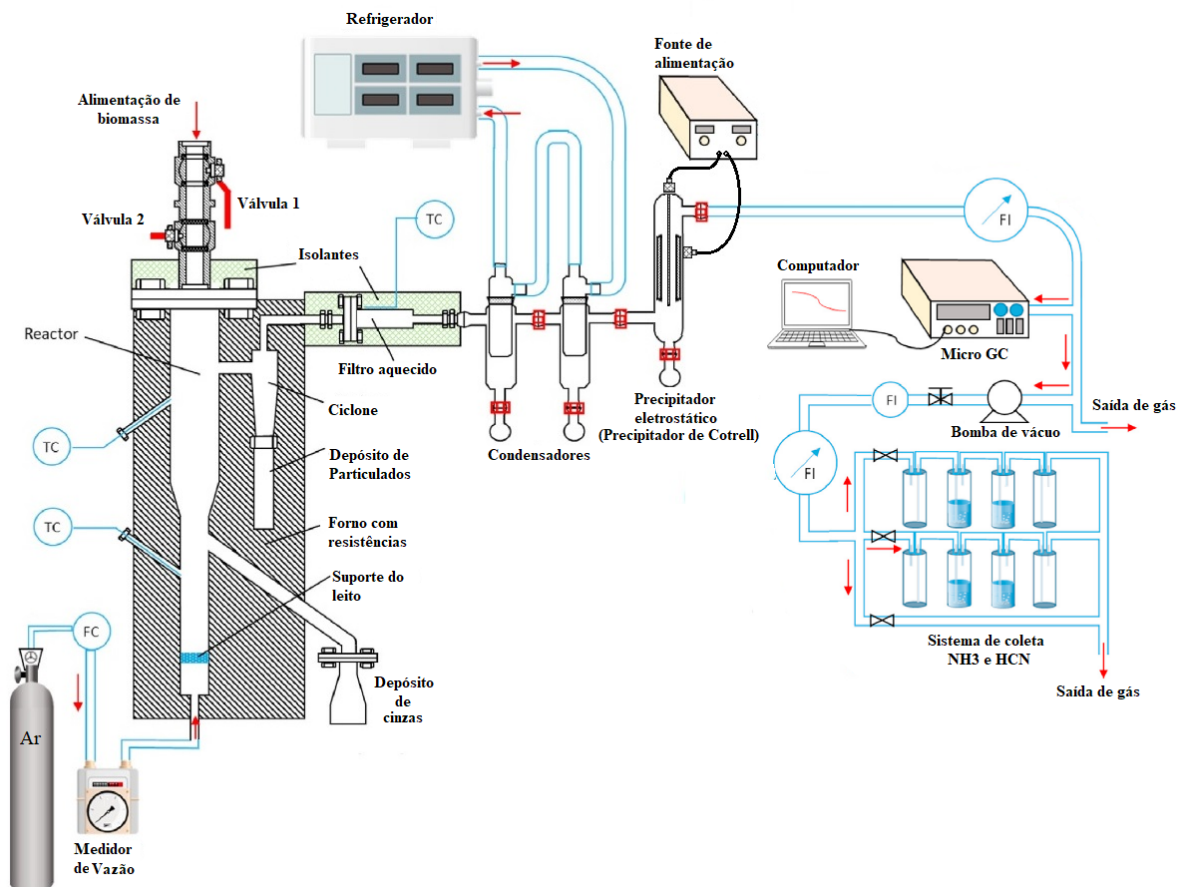


Figura 32 - Diagrama do experimento de pirólise em leito fluidizado

Fonte: Adaptado de (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021)

Para ambos experimentos de leito fluidizado, o material, seja FCO para pirólise ou carvão para experimentos de gaseificação, foi alimentado manualmente através do sistema de válvula dupla em batelada (1,5 g/min). As amostras de carvão pirolisado são mostradas na figura 33. A duração dos experimentos de pirólise ou gaseificação realizados em leito fluidizado foi de 1 h. Para evitar a entrada de N_2 no reator de leito fluidizado durante a introdução da matéria-prima, o volume entre as duas válvulas foi purgado com Argônio. A utilização de Argônio como agente de fluidização permitiu a quantificação do N_2 gerado nas reações, o que representa uma melhoria em relação ao trabalho anterior (rota 1) realizado por GIL-LALAGUNA *et al.*, (2021), onde o N_2 gerado era determinado apenas por diferença.



Figura 33 - Amostras de carvão da biomassa pirolisada

Fonte: Autoria própria

Para os experimentos de pirólise em leito fluidizado e para os experimentos da gaseificação do carvão, o material leito foi constituído por areia (SiO_2), em uma quantidade de 380g com massa específica de 2620 kg/m^3 e diâmetro de partícula médio de $358\mu\text{m}$, mostrada na Figura 34.



Figura 34 - Material do leito

Fonte: Autoria própria

A quantidade de areia utilizada nos experimentos chega a uma altura de 180 mm a partir do fundo do reator. Essa quantidade foi determinada a partir da velocidade de fluidização calculada para os experimentos, na ordem de $0,130 \text{ m/s}$ pelo método de Wen e Yu, para que não haja elutriação do material do leito. Para estes experimentos, a elutriação ocorre quando o

material do leito alcança alturas acima de 310 mm, onde é localizado o início do coletor de cinzas do reator, demonstrado pelo diagrama na Figura 28.

4.1.4 Gaseificação do carvão de FCO

Os experimentos de gaseificação do carvão produzido pela pirólise da FCO foram realizados somente no gaseificador de leito fluidizado a 800 °C, com algumas diferenças se comparados com a pirólise em leito fluidizado. A primeira delas é a utilização de diferentes misturas dos agentes de gaseificação, conforme mencionado no início deste capítulo. As duas misturas foram Argônio + O₂ e Argônio + O₂ + Vapor. A segunda diferença é no sistema de limpeza dos gases, pois como o combustível utilizado foi o carvão da pirólise, o conteúdo de voláteis é praticamente zero, então, a produção de alcatrão é baixa facilitando assim a filtragem de condensados.

O sistema de limpeza utilizado para estes experimentos é composto por quatro componentes principais, assim como no experimento de pirólise em leito fluidizado. Na sequência de saída dos gases do reator, o primeiro componente do sistema de limpeza é o ciclone, localizado na lateral do reator na zona do *freeboard*, ele serve para reter os particulados sólidos mais pesados que são arrastados pelo fluxo ascendente do gás produzido pela gaseificação. O segundo componente é o filtro aquecido, localizado na saída do ciclone do lado externo à estrutura do forno. O terceiro componente são os condensadores, localizados logo após a saída do filtro aquecido. Eles têm como principais funções, a condensação dos alcatrões produzidos pelo processo e o resfriamento do gás para que o mesmo passe pelo sistema de análise de gases. Estes condensadores são resfriados através de uma unidade de refrigeração, que mantém a água na faixa de 0,5 °C a 2 °C. O último componente do sistema de limpeza é o filtro de algodão que serve como uma garantia adicional para segurar possíveis particulados e alcatrões que não foram previamente filtrados e coletados. O diagrama completo do reator, sistema de limpeza e sistema de análise são mostrados pela figura 35.

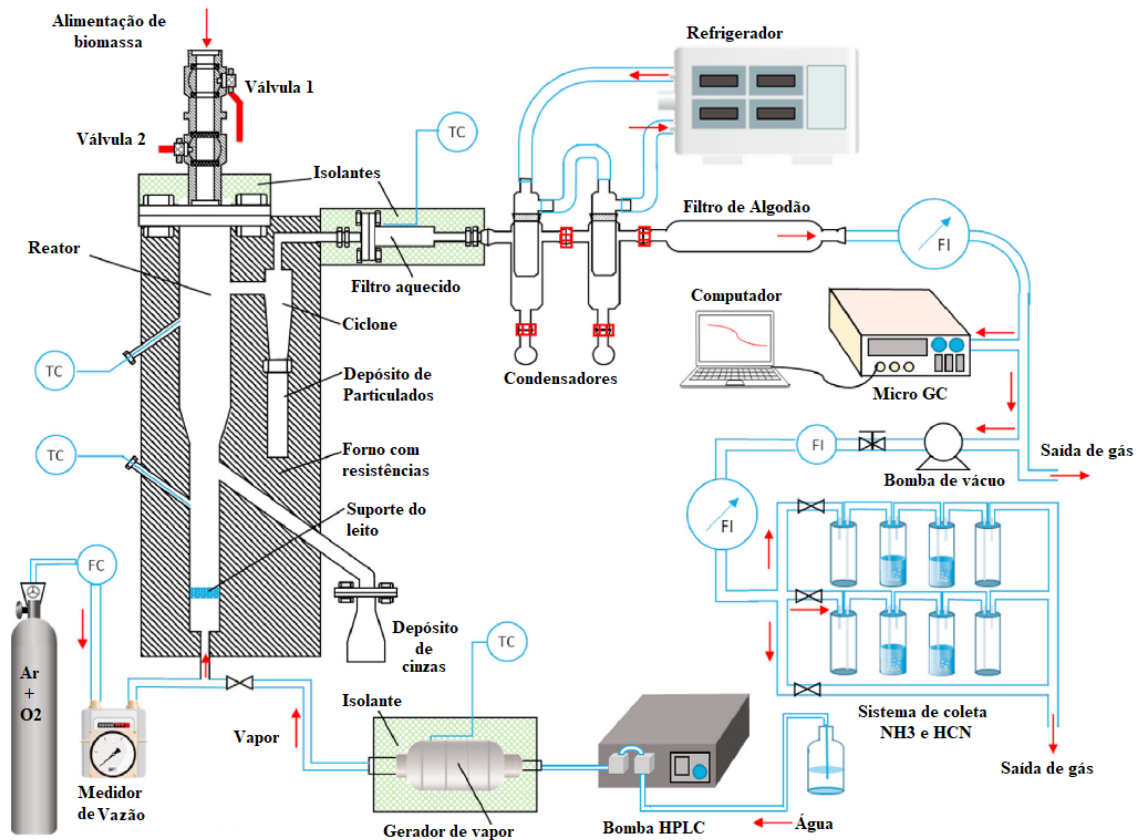


Figura 35 - Diagrama do reator e sistema de limpeza

Fonte: Adaptado de (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021)

Com os equipamentos mencionados acima, realizou-se os quatro tipos de experimentos de pirólise e gaseificação. No capítulo seguinte, serão analisados os resultados obtidos pelos experimentos, analisando detalhadamente as distribuições dos produtos nitrogenados e a formação de NH_3 .

4.2 Metodologia do processo no cenário Brasileiro

Para o estudo deste trabalho, compreender a interação entre o consumo de fertilizantes e a produção de carnes e seus resíduos é fundamental para o gerenciamento sustentável de recursos. O Brasil, conhecido por sua produção agrícola e grande setor pecuário, oferece um estudo de caso importante. À medida que o país lida com as crescentes demandas de produção de alimentos, torna-se fundamental explorar a conexão entre a produção de amônia, decorrente em grande parte do uso de fertilizantes, e a consequente biomassa animal que pode ser utilizada para sua produção. Investigando-se o cenário brasileiro, pode-se obter informações sobre as oportunidades e os possíveis caminhos para uma abordagem mais sustentável e equilibrada da

produção de fertilizantes e da destinação de resíduos animais originados da produção de carnes, visando à preservação ambiental e à segurança alimentar em longo prazo.

O estudo de caso da produção de amônia a partir de biomassa animal tem importância significativa para o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF) (AGRICULTURA, 2023). O Brasil, com seu grande setor de pecuária, gera quantidades substanciais de biomassa animal (IBGE, 2023). Essas biomassas podem se tornar um imenso potencial como fonte de energia renovável e nutrientes valiosos, principalmente na forma de amônia. A integração da produção de amônia a partir de biomassas animais no PNF pode oferecer vários benefícios. Em primeiro lugar, pode contribuir para o gerenciamento sustentável de resíduos, fornecendo uma solução ecologicamente correta para o descarte de resíduos animais. Em segundo lugar, a amônia produzida pode servir como um valioso recurso de fertilizante, oferecendo aos agricultores uma alternativa aos fertilizantes sintéticos e reduzindo a dependência de nutrientes importados. Isso pode ajudar a otimizar o uso de fertilizantes, melhorar a produtividade das culturas e reduzir o impacto ambiental associado à aplicação excessiva de fertilizantes. Além disso, a promoção da produção de amônia a partir de biomassa animal está de acordo com os princípios da economia circular, apresentada na figura 36.

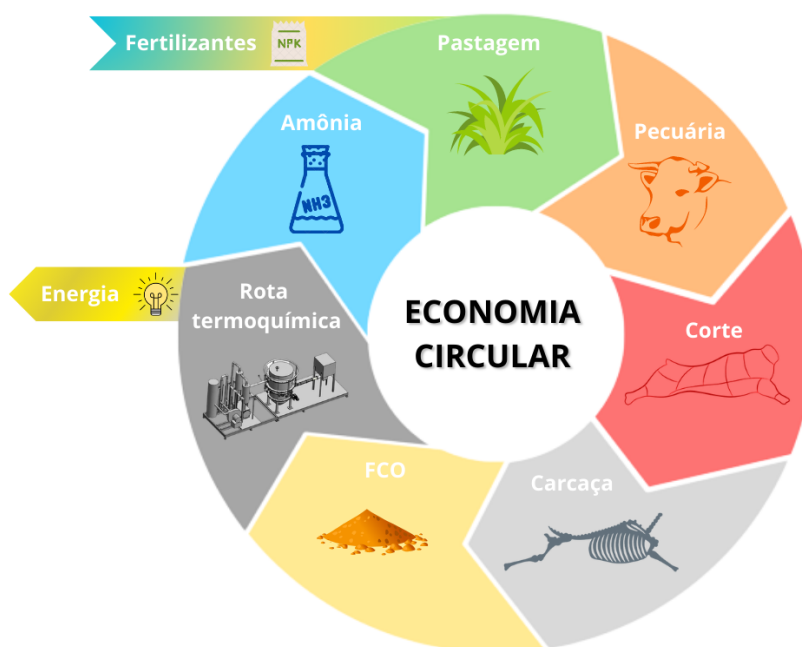


Figura 36 - Economia circular do processo

Fonte: Autoria própria

A metodologia empregada para analisar a produção de amônia a partir da rota termoquímica de biomassas animais, no cenário brasileiro, consiste em duas etapas principais.

A primeira etapa, envolve a coleta de dados sobre a produção global de fertilizantes e a quantificação desses fertilizantes utilizados no Brasil. Essa etapa ajuda a estabelecer um entendimento básico dos padrões atuais de consumo de fertilizantes no país. Ao avaliar a escala e os tipos de fertilizantes empregados, torna-se possível avaliar o potencial de substituição de fertilizantes sintéticos por amônia derivada de biomassa animal. A segunda etapa envolve a estimativa do potencial de produção de amônia a partir de carcaças de animais geradas especificamente no Brasil. Essa estimativa leva em conta o volume total de biomassa animal disponível e emprega processos termoquímicos para converter a biomassa em amônia. Ao combinar essas duas etapas, a análise pode ser conduzida para avaliar a viabilidade e os possíveis benefícios da utilização da rota termoquímica para a produção de amônia a partir de biomassa animal no Brasil. A figura 37, mostra como essas duas etapas foram conduzidas neste trabalho.

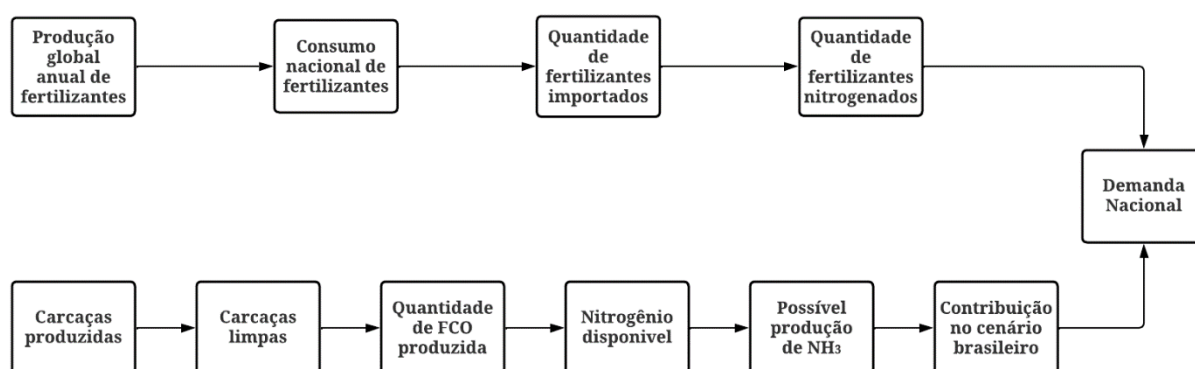


Figura 37 - Etapas da análise do processo de produção de NH₃ utilizando biomassa animal

Fonte: Autoria própria

4.2.1 Consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil

Na primeira etapa da análise, sabe-se que a produção anual de fertilizantes no mundo já ultrapassou 210 milhões de toneladas (RITCHIE; ROSER; ROSADO, 2023). Nota-se que aproximadamente 25 % desse total (52,5 milhões de toneladas) é utilizado no Brasil (ANDA, 2023). Dessa porcentagem, aproximadamente 80 % dos fertilizantes (42 milhões de toneladas) utilizados no país são importados (CONAB, 2022). Como citado anteriormente, observou-se que os fertilizantes nitrogenados respondem por 35 % do total, os fertilizantes fosforados representam 23 % e os fertilizantes potássicos 42 % (JULIA P. ALMEIDA; ROMILSON A. VOLOTÃO, 2020). Esses números destacam a dependência substancial de fertilizantes

importados e enfatizam a importância de explorar fontes alternativas e sustentáveis de nutrientes.

4.2.2 Produção de carcaças bovinas, suínas e aves

Na segunda etapa da análise, é importante considerar a quantidade anual de animais abatidos no Brasil. Essa consideração é importante para a estimativa dos dados de produção anual de carcaças geradas. A produção de animais abatidos, no ano de 2022, foi de 84 milhões entre bovinos e suínos e aproximadamente 6 bilhões de frangos abatidos. Esses animais abatidos somam uma quantidade de 26 milhões de toneladas de carcaças (IBGE, 2023). Estima-se que no ano de 2023, esse valor ultrapasse a marca de 27 milhões de toneladas, apresentado na figura 38. Essa é uma quantidade expressiva de resíduos animais produzidos anualmente e que podem ser utilizados como biomassa animal. Estima-se que 20% dessas carcaças são considerados resíduos não utilizáveis (EMBRAPA, 2012). Sendo assim, pode-se esperar a produção de 5,2 milhões de toneladas desse material que poderão ser transformados em FCO.

A partir dessa quantidade estimada de resíduos, considerando as perdas durante os processos envolvidos na criação da FCO, as quais resultam em uma perda estimada entre 10 a 15 % devido à evaporação da água e outras perdas, obtêm-se aproximadamente 4,7 milhões de toneladas de FCO. Ao considerar o peso da FCO resultante, aproximadamente 9,9 % do seu conteúdo representa Nitrogênio, ou seja, tem-se aproximadamente 470 mil toneladas de Nitrogênio disponíveis para conversão. No processo de conversão, cerca de 67 % desse Nitrogênio pode ser convertido em amônia, o que o torna um recurso valioso para a produção potencial de amônia (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021).

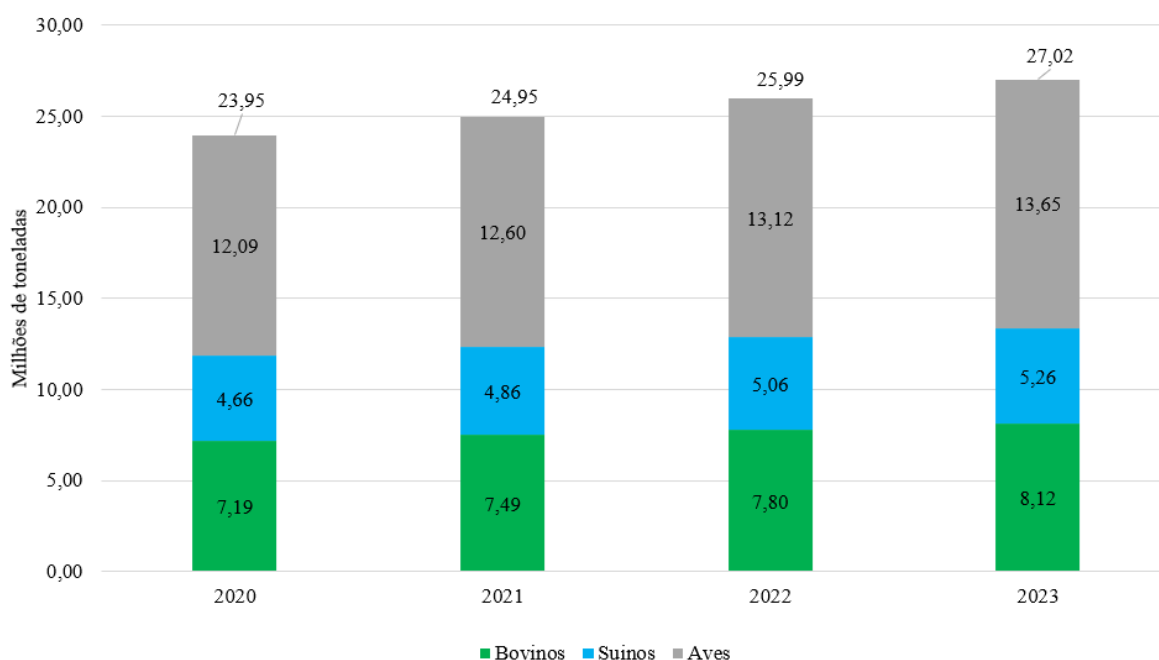


Figura 38 - Produção de carcaças nos últimos anos

Fonte: Adaptado de (IBGE, 2023)

Estes dados servirão como base para estimar a quantidade potencial de amônia que pode ser gerada por meio do processo apresentado e sua contribuição geral para o cenário brasileiro. Analisando a quantidade de fertilizantes à base de nitrogênio utilizados nas práticas agrícolas e o teor de nitrogênio correspondente, juntamente com o volume de carcaças animais geradas no país, torna-se possível calcular a disponibilidade potencial de nitrogênio para a produção de amônia.

4.3 Metodologia da Simulação

A modelagem de um processo de gaseificação usando o código comercial *ANSYS Fluent®* envolve três etapas principais, o pré-processamento, o processamento e o pós-processamento (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

No estágio de pré-processamento da modelagem, a primeira etapa envolve a definição da geometria do reator e dos componentes associados. Depois que a geometria é estabelecida, a próxima etapa é gerar uma malha computacional adequada usando a ferramenta de *meshing* do software. A malha deve ser fina o suficiente para capturar com precisão os fenômenos relevantes de fluxo e reação. Por fim, nesse estágio, são definidas as propriedades do combustível sólido, do agente de gaseificação e de outros materiais, incluindo densidade,

condutividade térmica e propriedades de reação. Também são realizadas as seleções dos modelos a serem empregados e escolha de parâmetros relativos ao método numérico

O estágio de processamento envolve a definição das configurações físicas e do solver para a simulação de gaseificação. Primeiro, o solver apropriado é selecionado com base nos requisitos específicos do processo de gaseificação. Em seguida, as condições iniciais são definidas para os agentes de gaseificação, incluindo velocidade, temperatura e composição de espécies na entrada, bem como as condições de saída, como pressão ou restrições de refluxo. Da mesma forma, são especificadas as propriedades do combustível sólido, como densidade, distribuição do tamanho das partículas e cinética da reação. Além disso, são definidas as reações de gaseificação entre o agente de gaseificação e o combustível sólido, incluindo taxas de reação, estequiometria e mecanismos.

No estágio de pós-processamento, os resultados da simulação são analisados e visualizados para obter informações sobre o processo de gaseificação. Os recursos de pós-processamento do software são utilizados para visualizar variáveis como temperatura, concentrações de espécies, padrões de fluxo e taxas de reação. Além disso, os dados relevantes são extraídos dos resultados da simulação, como a composição do gás e a eficiência da gaseificação. A validação do modelo em relação aos dados experimentais ou a outros modelos estabelecidos também é realizada durante esse estágio. Se necessário, podem ser feitos refinamentos no modelo ou na configuração da simulação com base nos resultados da análise de pós-processamento.

No desenvolvimento deste modelo preliminar do processo de gaseificação com vapor de carvão-N, foram criadas duas trajetórias principais seguindo as três etapas citadas anteriormente. O primeiro concentra-se na hidrodinâmica do leito, abrangendo o estudo de sua expansão e da queda de pressão em seu interior. Por meio dessa análise, é possível entender melhor o comportamento do agente de gaseificação e as interações do material do leito. O segundo caminho refere-se a seção reativa da modelagem, examinando especificamente a formação de NH_3 a partir da injeção da partícula combustível (carvão-N), bem como os agentes de gaseificação e reações químicas envolvidas no processo.

O refinamento posterior deste modelo tem uma importância significativa para a escalabilidade do processo a nível industrial. Uma compreensão avançada das reações químicas e termodinâmicas complexas envolvidas na produção de NH_3 é fundamental para otimizar o processo em uma escala maior. Essa compreensão pode ajudar no ajuste de vários parâmetros, na previsão de resultados e, por fim, na otimização do processo para aumentar a eficiência e a

relação custo-benefício. Além disso, o modelo pode trabalhar como uma ferramenta analítica, permitindo uma avaliação da viabilidade financeira do processo em escala comercial.

4.3.1 Criação da geometria e desenvolvimento da malha

A geometria usada para a simulação do processo de gaseificação foi baseada na figura 28. Entretanto, devido às limitações na capacidade de processamento, foram necessárias algumas simplificações no modelo. Essas simplificações tinham como objetivo otimizar os requisitos computacionais e, ao mesmo tempo, manter os recursos e as características essenciais do reator. A figura 39 ilustra a geometria simplificada, fornecendo uma visão geral do reator, suas dimensões, entradas e saídas.

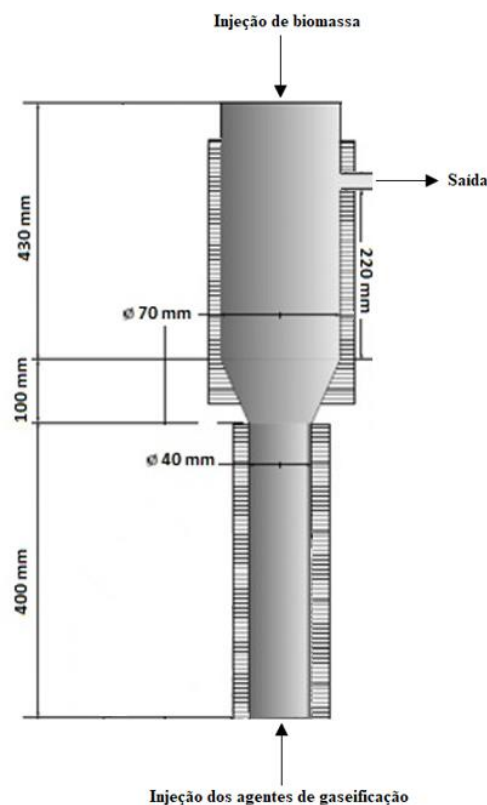


Figura 39 – Geometria simplificada do reator

Fonte: Autoria própria

A figura 40 mostra a geometria criada na ferramenta do *Fluent*®. A partir da criação da geometria, seus componentes foram definidos e nomeados como *inlet_biomass*, *inlet_gas*, *outlet*, *wall* e *interior_fluid*, mostradas na figura 41. Essa nomenclatura deve ser determinada neste ponto para que as configurações futuras não tenham conflito ou algum erro. Cada componente definido nesta seção será utilizado durante toda a simulação.

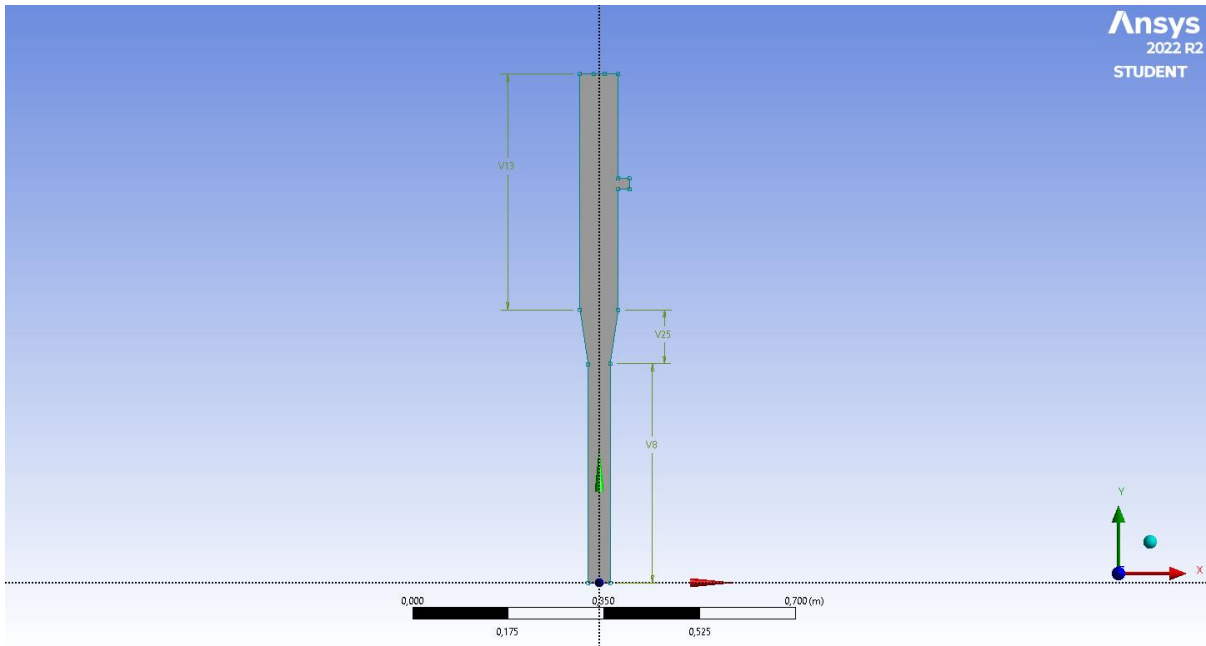


Figura 40 - Geometria construída pelo Fluent

Fonte: Autoria própria

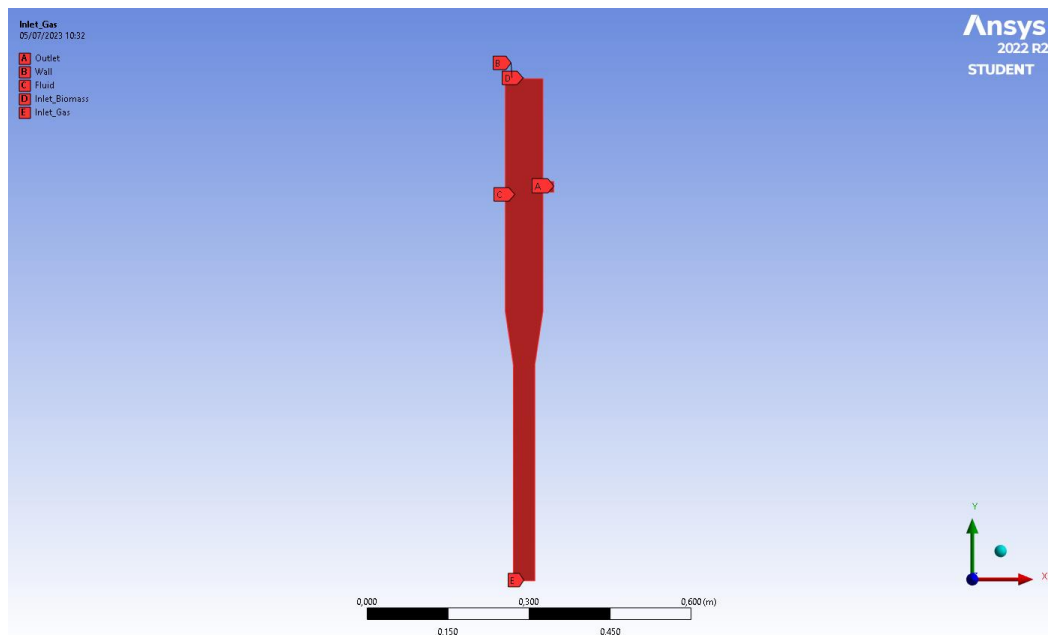


Figura 41 – Definição dos componentes da geometria

Fonte: Autoria própria

Quando se utiliza CFD existem valores importantes a serem definidos para a construção de cada etapa. Para a malha, deve-se calcular uma variável que se chama Y^+ . O valor Y^+ é um parâmetro adimensional usado para determinar o tamanho adequado da malha para resolver a camada sub viscosa perto de uma superfície sólida (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

O valor Y_+ é definido como:

$$Y_+ = \frac{((\rho \cdot u\tau) \cdot y)}{\mu}$$

Onde:

- Y_+ é a distância sem dimensão da superfície sólida;
- ρ é a massa específica do fluido;
- $u\tau$ é a velocidade de atrito;
- y é a distância da superfície sólida;
- μ é a viscosidade dinâmica do fluido.

A camada sub viscosa refere-se à região próxima à parede onde os efeitos viscosos dominam o comportamento do fluxo. Para garantir simulações precisas, é importante resolver essa camada adequadamente. Em geral, um valor de Y_+ entre 1 e 5 é desejável para fluxos limitados por paredes.

Para gerar o valor de medida de uma camada sub viscosa com um valor Y_+ desejado, pode-se seguir alguns passos:

- Determinar as propriedades do fluido, como a massa específica (ρ) e a viscosidade dinâmica (μ).
- Escolher um valor Y_+ desejado com base nos requisitos de sua simulação (1 - 5).
- Calcular a velocidade de atrito ($u\tau$) usando as fórmulas ou correlações apropriadas com base nas condições de fluxo e no valor Y_+ escolhido.
- Depois de se obter $u\tau$, pode-se calcular a espessura da camada sub viscosa (δ) usando a equação:

$$\delta = Y_+ \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot u\tau}$$

Com isso, o espaçamento da malha pode ser determinado usando o valor δ calculado a partir das instruções acima.

Os parâmetros utilizados para calcular o Y_+ do modelo a ser desenvolvido, são mostrados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros do Y+

Velocidade de fluidização	0,130 m/s
Massa específica do Argônio	1,7841 kg/m ³
Viscosidade do Argônio	0,0000225 kg/m·s
Largura de Referência	0,040 m
Y+ desejado	2

Fonte: Autoria própria

Com base nos parâmetros fornecidos, incluindo a velocidade de fluidização de 0,130 m/s, a massa específica de argônio de 1,7841 kg/m³, a viscosidade de argônio de 0,0000225 kg/m*s, a distância entre as paredes de 0,040 m e o valor de Y+ desejado de 2, foi possível determinar um tamanho de elemento de malha, correspondendo ao valor de 0,00262 m. Realizando uma consideração prática, foi gerada uma malha com um tamanho de elemento de 0,0025 m, resultando em um total de 8.325 elementos e 8.723 nós, mostrada na figura 42. Essa malha foi projetada para resolver adequadamente a camada sub viscosa perto das paredes, garantindo simulações precisas do comportamento do fluxo no sistema.

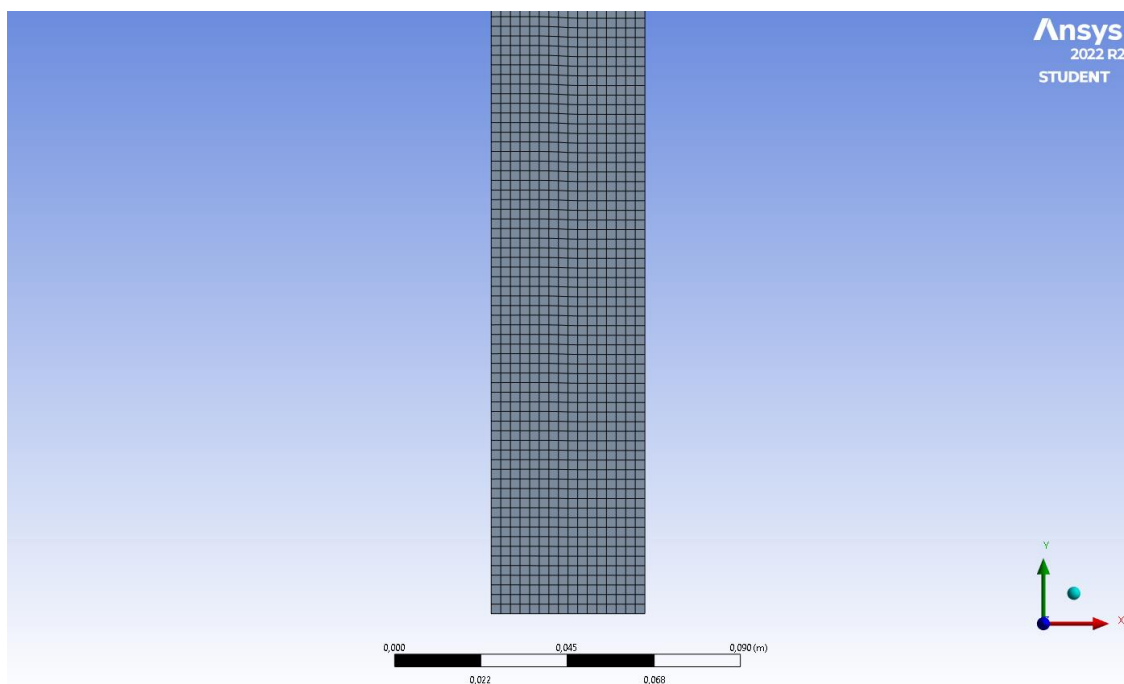


Figura 42 - Malha gerada a partir da geometria e do valor de Y+

Fonte: Autoria própria

Durante o estudo a simulação do leito, observou-se que, ao usar um tamanho de elemento de malha que resultava em um valor de Y+ abaixo de 2, vários erros e fenômenos indesejáveis foram observados durante a simulação do leito. Esses erros incluem picos de

pontos exponenciais na continuidade da simulação, a formação de bolhas e turbulência dentro do leito de forma descontrolada, uma completa elutriação e desaparecimento do material do leito e outros comportamentos inesperados. Apesar da realização de vários testes com variações nos formatos, tamanhos e técnicas de refinamento dos elementos, a origem ou a causa desses erros permanece desconhecida. É necessária uma investigação mais aprofundada para determinar os fatores subjacentes que contribuem para esses fenômenos e para identificar possíveis soluções para obter simulações mais precisas e estáveis do comportamento do leito para valores de Y^+ abaixo de 2.

4.3.2 Configurações para simulações da hidrodinâmica do leito

Nesta seção, será realizada a configuração do modelo e a definição de parâmetros para o estudo da hidrodinâmica do leito. A compreensão desses aspectos é importante para simular e analisar com precisão a dinâmica que ocorre no leito. Para fornecer uma representação visual do processo de configuração, a figura 43 exibe o fluxograma que descreve a metodologia utilizada. Esse diagrama serve como um guia, ilustrando os estágios envolvidos no estabelecimento da configuração e parametrização do modelo.

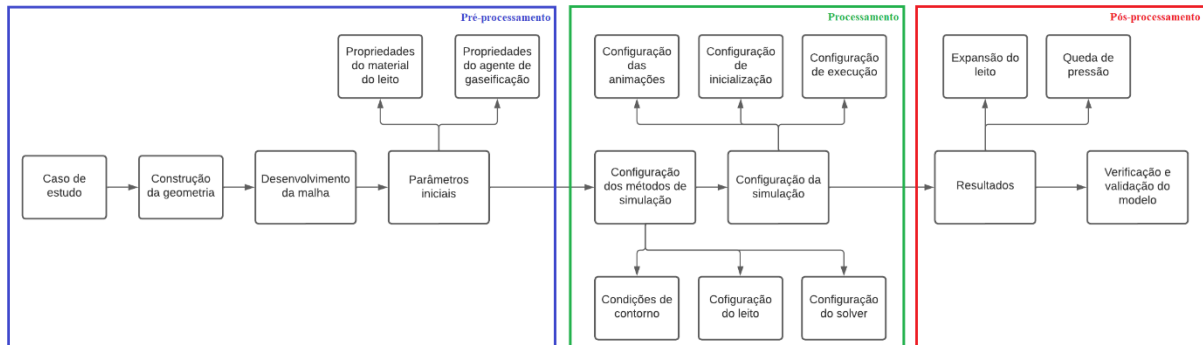


Figura 43 - Configuração do desenvolvimento do modelo hidrodinâmico

Fonte: Autoria própria

O método empregado para rastrear as partículas foi o modelo multifásico Euler-Euler, que considerou duas fases distintas. A primeira fase representa a forma gasosa que utiliza argônio como o principal agente de gaseificação, assim como na configuração experimental. A segunda fase representa a forma sólida e é empregado areia, que possui características semelhantes às usadas nos experimentos.

A tabela 5 ilustra as configurações internas empregadas para simular a hidrodinâmica do leito.

Tabela 5 - Modelo e parâmetros de operação utilizados na seção da hidrodinâmica

Parâmetros	Descrição/Valores
Geometria	2-D Altura total = 0,93 m Largura <i>freeboard</i> = 0,07 m Largura do leito = 0,04 m Altura total do leito = 0,4 m Altura do leito estático = 0.18 m
Malha	Malha fina Estrutura quadrada Número de células = 8325
Modelo de viscosidade	<i>K-W SST</i>
Modelo de fluxo multifásico	Modelo <i>Euler-Euler</i> (dois fluidos)
Parâmetros da fração volumétrica	Implícito
Modelo de arrasto	<i>Syamlal-O'Brien</i>
Formulação transiente	<i>Bounded Second Order Implicit</i>
Número de fases	2 (Fase sólida e gasosa)
Solver	<i>Pressure-Based</i>
Material	Argônio (Fase primária - Gás) Massa específica (1,7841 kg/m ³) Viscosidade (1,7894 x 10 ⁻⁵ kg/ms) Areia (Fase secundária - Sólido) Massa específica = 2620 kg/m ³
Partícula de areia	Diâmetro da partícula = 0.000358 m
Esfericidade	0,63
Condições de contorno	<i>Inlet boundary – Gas (inlet velocity)</i> <i>Inlet boundary – Solid (volume fraction)</i> <i>Outlet boundary – Pressure (0 Pa)</i> <i>Walls boundary – No-slip</i>
Velocidade de injeção	Velocidade de fluidização = 0,130 m/s Velocidade min. de fluidização = 0,041 m/s
Fração volumétrica	0,6
Condições de operação	Pressão de operação = atm (101325 Pa) Gravidade = -9,81 m/s ² (Eixo-y) Densidade de operação = 1,225 kg/m ³ Profundidade da geometria = 0,01
Adaptação das células do leito	Células adaptadas = 1152 células Formato de quadrilátero Coordenadas da região adaptada (Xmin = -0,02 m, Xmax = 0,02 m) (Ymin = 0, Ymax = 0,18 m)
Atividades de cálculo	Tamanho do passo = 0,002 Número de passos = 1250 Iterações máximas por passo = 30

Fonte: Autoria própria

As informações fornecidas na tabela 5 foram utilizadas para simular a hidrodinâmica do leito fluidizado. A simulação se concentrou em uma geometria bidimensional com as dimensões especificadas na figura 39. Foi empregada uma estrutura de malha fina composta por 3825 células. O modelo de viscosidade K- ω SST e o modelo Euler-Euler multifásico foram utilizados para capturar o comportamento das fases sólida e gasosa dentro do reator. Parâmetros como fração volumétrica, modelo de arrasto e formulação transiente também foram considerados. As propriedades materiais do agente de gaseificação (Argônio) e das partículas de areia foram definidas, incluindo suas massas específicas, viscosidades e diâmetro. As condições de contorno na entrada, na saída e nas paredes foram definidas para garantir resultados mais próximos do real. As condições operacionais, incluindo pressão, gravidade, densidade e profundidade da geometria, foram levadas em consideração. Ao incorporar esse conjunto de informações, a hidrodinâmica do leito fluidizado foi analisada e simulada adequadamente.

Ao desenvolver o modelo CFD para simular reações químicas e combustão de partículas, as simplificações foram necessárias devido a restrições nas capacidades de processamento. A ênfase principal foi colocada na incorporação das principais reações químicas, propriedades das partículas combustíveis, sua composição e velocidades de entrada para capturar os aspectos de interesse do modelo. No entanto, a integração do material do leito e sua interação com os componentes reativos teria exigido uma quantidade significativa de tempo e potência computacional além do que estava disponível. Como resultado, fez-se a escolha de priorizar os componentes essenciais necessários para compreender o comportamento do modelo, reconhecendo as limitações computacionais.

4.3.3 Configurações da modelagem reativa

Neste tópico, será abordada a seção reativa do modelo desenvolvido e apresentar seus parâmetros. O modelo desenvolvido usa o modelo de dissipação por vórtices/taxa finita para determinar a formação e composição do gás gerado pela simulação. Esse gás será comparado com os resultados experimentais obtidos nos experimentos de gaseificação do carvão-N. O foco será especificamente a formação de NH_3 , que é o principal componente do estudo. A figura 44 apresenta o fluxograma de configuração do modelo.

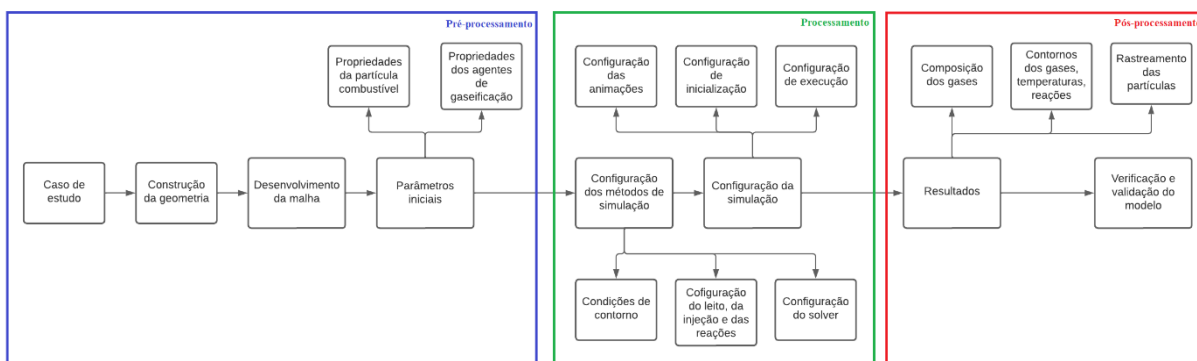


Figura 44 - Configuração do desenvolvimento do modelo reativo
Fonte: Autoria própria

O modelo de gaseificação desenvolvido é um modelo de transporte de espécies, configurado utilizando uma razão de equivalência menor do que o valor estequiométrico (0,35) e uma relação de vapor/carbono de 0,5 g/g, assim como utilizado nos experimentos de gaseificação do carvão-N. O modelo considera parâmetros como temperatura, pressão, concentração de reagentes, energia de ativação e fatores pré-exponenciais de cada reação. Ao usar essas entradas, o modelo calcula a velocidade das reações e a concentração de cada componente dentro do reator, fornecendo informações sobre o processo de gaseificação.

Neste modelo, a partícula combustível e os agentes de gaseificação são introduzidos separadamente no reator por meio de diferentes entradas, permitindo que se misturem dentro do reator por meio de uma turbulência induzida. O modelo considera uma fase contínua para os gases envolvidos, enquanto representa as partículas combustíveis como entidades discretas.

Para essa simulação, foi empregado o modelo de turbulência $k-\omega$ onde é uma escolha comum no desenvolvimento de modelos em CFD devido à sua capacidade de capturar com precisão os fenômenos de fluxo turbulento. Ao resolver as equações de transporte para a energia cinética turbulenta (k) e a taxa de dissipação de turbulência específica (ω), o modelo $k-\omega$ fornece informações sobre a intensidade e a dissipação da turbulência no campo de fluxo (ANSYS, 2021). Esse modelo se mostra eficaz na análise da separação da camada limite, da separação do fluxo e da mistura, entre outros comportamentos de fluxo turbulento.

No desenvolvimento desse modelo, também foram utilizados a equação de energia e o modelo de radiação de ordenadas discretas. A equação de energia desempenha um papel importante na previsão da transferência de calor e da distribuição de temperatura dentro do sistema. Ao considerar os efeitos de condução, convecção e radiação, a equação de energia proporciona a compreensão do comportamento térmico. Além disso, o modelo de radiação de ordenadas discretas leva em conta as interações complexas da radiação dentro dos meios

participantes. Ao discretizar a intensidade da radiação em ângulos discretos, esse modelo permite uma representação precisa da transferência de calor radiativa.

Para descrever o processo de gaseificação, foi selecionado o modelo de transporte de espécies de dissipação por vórtices/taxa finita. Neste modelo, a introdução do combustível ocorre por meio de partículas combustíveis com uma composição definida com base na composição elementar e imediata do material, a composição da partícula combustível utilizada é a mesma do carvão-N usado nos experimentos de gaseificação.

4.3.3.1 Fase contínua

A fase contínua consiste em uma mistura de gases, incluindo voláteis, Argônio, O₂, N₂, H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O e NH₃. A equação de continuidade é resolvida para a fase contínua, juntamente com as equações de conservação de massa para cada um dos componentes, exceto para o Argônio (Ar), que é determinado por diferença. A utilização do argônio é justificada pela necessidade de quantificar a conversão do Nitrogênio. Assim como nos experimentos, se houvesse a injeção de alguma quantidade adicional de Nitrogênio além da contida na biomassa a quantificação dessa conversão seria afetada. O gaseificador é operado a uma pressão constante, igual à pressão atmosférica, e a densidade do gás varia apenas com a temperatura, supondo que os gases se comportem como fluidos incompressíveis ideais. Como mencionado anteriormente, o modelo de transporte empregado para descrever essa fase é o modelo de transporte de espécies de taxa finita/dissipação de vórtice.

O modelo de dissipação por vórtices é baseado na taxa média de reação e considera que as reações químicas ocorrem rapidamente e são limitadas apenas pela mistura do material. Esse tipo de modelo oferece boas previsões da composição dos produtos químicos resultantes das reações e pode ser aplicado em casos nos quais a mistura não é fortemente influenciada pela cinética (ANSYS, 2009). No entanto, esse tipo de modelo não é adequado para regiões cineticamente controladas, como aquelas próximas à chama. Nessas regiões, é necessário adotar uma abordagem diferenciada que leve em conta os efeitos cinéticos significativos (TOPOROV, 2014). O modelo de taxa finita se baseia na equação de Arrhenius para o cálculo da taxa de reação, sendo um modelo cinético indicado para escoamentos com ignição, chamas, variação de combustível e combustão de várias espécies (YANG *et al.*, 2019). No caso do modelo integrado, a taxa de reação é calculada utilizando ambos os modelos, mas apenas a menor taxa entre as duas é considerada. Isso significa que o modelo com a taxa de reação mais lenta é escolhido para determinar a taxa global do processo de combustão (ANSYS, 2021).

4.3.3.2 Fase discreta

A fase discreta é composta por uma partícula combustível, criada a partir da composição elementar e da composição imediata do carvão-N. Esta partícula é introduzida no gaseificador a partir de uma injeção de superfície, pelo Modelo de Fase Discreta (*Discrete Phase Model - DPM*), onde foi definido que a partícula interage com a fase contínua, com seu ponto de ebulição sendo dependente da pressão, além da temperatura.

Para a descrição da combustão, foi utilizado o modelo de múltiplas reações de superfície, onde a fração combustível da partícula ($c_{<s>}$) passa a ser uma espécie de superfície de partícula que constitui a massa reativa do carvão-N, portanto se a espécie de superfície de partícula é consumida, o carvão da partícula é consumido. Esse modelo permite que reações heterogêneas sejam introduzidas, utilizando a espécie de superfície de partícula como reagente.

Desta forma, em relação à fase discreta, são introduzidas reações de devolatilização da partícula, assim como reações de superfície de partícula, que consideram a transformação do carbono fixo encontrado na partícula em espécies como CO, CH₄ e CO₂.

Como há baixa quantidade de sólidos, o espaço entre as partículas é alto, então a interação entre partículas pode ser negligenciada, devido à menor probabilidade de colisão e interação entre as mesmas (ARIYARATNE *et al.*, 2018). Dessa forma o DPM foi utilizado para a modelagem do comportamento das partículas dentro do gaseificador, utilizando o método de distribuição constante. Neste método de distribuição a partícula têm estabelecido um diâmetro médio, no qual foi definido o valor de 0,005 m (5 mm) que é aproximado ao tamanho do carvão-N.

4.3.3.3 Configurações do modelo e métodos de solução

Neste modelo, foi utilizado um método de solução bidimensional para a solução de um conjunto de equações regentes das fases sólida e gasosa. Equações RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes) para massa, momento, turbulência, energia e conservação de espécies foram resolvidas segundo o método Euleriano para a fase gasosa. Os fragmentos de carvão-N, considerados como partículas combustíveis, foram monitorados com o método Euleriano-Lagrangiano utilizando o modelo de fase discreta.

O leito de material inerte não foi introduzido no modelo. A alta quantidade de partículas contidas no leito levaria a uma grande exigência computacional, elevando ainda mais o tempo necessário de cada simulação.

As equações foram resolvidas pelo método baseado em pressão, com regime permanente. Devido às altas temperaturas e às baixas velocidades dentro do reator é recomendável utilizar o método de acoplamento de pressão e velocidade, considerando dessa forma a influência da pressão e temperatura na velocidade das fases (ANSYS, 2010).

A tabela 6 apresenta as reações introduzidas no modelo, estas são algumas das principais reações de gaseificação.

Tabela 6 - Reações químicas utilizadas no modelo

	Fator Pré-exponencial	Energia de ativação (J/kmol)	N1	N2	N3
Reações Homogêneas					
[1] $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$2,239 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^8$	1	0,25	0.5 (H_2O)
[2] $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	$9,87 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^7$	1	1	-
[2] $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$	$2,06 \cdot 10^8$	$2,278 \cdot 10^8$	1	-	-
[2] $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^5$	1	1	-
[2] $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	$1 \cdot 10^{15}$	10000	1	1	-
[2] $Vol + 0,5O_2 \rightarrow H_2O + N_2$	$2,119 \cdot 10^{11}$	$2,027 \cdot 10^7$	1	1,3	-
Reações Heterogêneas					
[3] $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	300	$1,3 \cdot 10^8$	1	-	-
[2] $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	2240	93900	1	-	-
[3] $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	1,62	$1,5 \cdot 10^8$	1	-	-

Fonte: 1. (WESTBROOK; DRYER, 1981) 2. (ANSYS, 2021) 3. (WU *et al.*, 2010)

A tabela 7 é apresentado um resumo geral dos modelos e métodos de solução utilizados neste trabalho.

Tabela 7 - Modelo e parâmetros de operação utilizados na seção reativa

Parâmetros	Descrição/Valores
Modelo de turbulência	K- ω SST
Equação de energia	Ativado
Modelo de radiação	Ordenadas discretas
Modelo de transporte de espécies	<i>Eddy-dissipation/Finite rate</i> Reações volumétricas e de parede Partícula combustível Reações múltiplas de superfície
Modelo de fase discreta	Injeção de superfície Método de distribuição constante Interação partícula-radiação Ebulição dependente de pressão Modelo de combustão úmida
Métodos de solução	Pressão-velocidade - Acoplado Formulação - Implícita Espacial - 2D Gradiente - <i>Least sq cell based</i> Regime - Pseudo-transiente Pressão - Segunda ordem (SO) Momento - <i>SO Upwind</i> Energia cinética turbulenta - <i>SO Upwind</i> Taxa de dissipação turbulenta - <i>SO Upwind</i> Espécies - <i>SO Upwind</i> Energia - <i>SO Upwind</i> Ordenadas discretas - Primeira ordem <i>Upwind</i>
Dados de cálculo	Fator de escala de tempo - 0,05 Número de iterações - 4000

Fonte: Autoria própria

Considerando esses parâmetros, a simulação da seção reativa foi realizada adequadamente. Seus resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

5 Resultados e discussões

Os resultados da conversão do Nitrogênio em seus compostos nitrogenados serão abordados. Em seguida, uma análise de caso no cenário brasileiro e sobre os possíveis benefícios da contribuição deste trabalho para complementar a produção de NH_3 no Brasil. Por fim, serão apresentados os resultados da simulação da hidrodinâmica do leito e da seção reativa.

5.1 Resultados experimentais

5.1.1 Compostos nitrogenados produzidos na pirólise

A distribuição dos produtos (sólido, líquido e gás) e a distribuição dos compostos nitrogenados obtidas nas experiências de pirólise são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 - Distribuição dos produtos e compostos nitrogenados gerados nos experimentos de pirólise

	Pirólise a 600 °C em Leito fixo	Pirólise a 800 °C em Leito fluidizado
	Pir600Fixo	Pir800Flu
Distribuição dos produtos (wt. %)		
Carvão	31±2	35
Condensados (bio- óleo e água)	50±3	22
Gás	9±1	29
Distribuição dos produtos nitrogenados (%)		
Carvão-N	19±1	14
Alcatrão-N	21±2	3
NH_3	33±2	35
HCN	0±0	0.13
N_2	3±2	8

Fonte: Autoria própria

O rendimento do carvão nitrogenado (Carvão-N) é semelhante nos experimentos de pirólise, independentemente da temperatura e do tipo de reator utilizado. Estes valores de rendimento de carvão (31 – 35 wt. %) não são comuns de serem obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas, mesmo operando a temperaturas mais baixas e em muitos tipos de reatores (GARCIA-NUNEZ *et al.*, 2017). Estes altos rendimentos de sólidos podem estar relacionados com o alto teor de cinzas e também com a alta fração de proteínas na FCO. Outras frações características deste tipo de resíduo, como as gorduras animais, têm demonstrado produzir

rendimentos baixos de sólidos (<2 wt. %) mesmo a temperaturas de pirólise mais baixas do que as estudadas neste trabalho (BEN HASSEN-TRABELSI *et al.*, 2014). Por outro lado, as condições de pirólise têm mostrado um forte efeito sobre os rendimentos dos condensados e gases. Em vista dos resultados obtidos, o rendimento dos gases no experimento de pirólise em leito fluidizado a 800 °C (Pir800Flu) parece aumentar com a diminuição dos condensados, o que poderia ser justificado pelo craqueamento térmico de alguns dos compostos de alcatrão e pela formação de compostos gasosos leves. Da mesma forma, no leito fluidizado, todos os compostos voláteis são liberados ao mesmo tempo e se encontram na mesma atmosfera de reação, o que poderia favorecer a ocorrência de reações secundárias da fase gasosa, o que pode levar à formação de compostos gasosos leves (MARTINS *et al.*, 2021).

Com relação à distribuição dos compostos nitrogenados (CN), o maior impacto das condições de pirólise é encontrado no rendimento do Alcatrão nitrogenado (Alcatrão-N), que diminui de 21 % para 3 %. Esta forte redução pode ser justificada pelo impacto significativo das reações secundárias da fase gasosa na liberação de heteroátomos do alcatrão, já que é bem conhecida pelos condensados lignocelulósicos de pirólise (ELLIOTT, 1988) e também por outras matérias-primas ricas em N, como Lodo de esgoto (FONTS *et al.*, 2009).

O rendimento de N₂ é maior para Pir800Flu (8 %) do que para Pir600Fixo (3 %). Em atmosferas de redução, a reação de decomposição do NH₃ em N₂ e H₂ ($2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ $\Delta H_r^\circ > 0$) é de particular relevância e uma fonte conhecida de N₂ (BENÉS *et al.*, 2021). Esta reação de decomposição é deslocada para os produtos (H₂ e N₂) a temperaturas acima de 180°C e seu caráter endotérmico poderia justificar o aumento do rendimento de N₂ com a temperatura da pirólise.

Em ambos os experimentos, a maior parte dos CN acaba na forma de NH₃, atingindo rendimentos de cerca de 35 %. Não há um efeito claro da temperatura e/ou tempo de residência, já que o rendimento de NH₃ é semelhante para ambos os experimentos de pirólise (Pir600Fixo e Pir800Flu). Portanto, embora se pudesse esperar obter algum NH₃ extra a 800 °C devido à decomposição adicional do carvão-N e o craqueamento térmico do Alcatrão-N, este NH₃ extra poderia ser subsequentemente decomposto em N₂ e H₂ devido à temperatura mais alta. O rendimento para HCN é insignificante em ambos os experimentos.

5.1.2 Compostos nitrogenados produzidos na gaseificação

A distribuição dos produtos e a distribuição dos compostos nitrogenados obtidos a partir das experiências de gaseificação do carvão são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Distribuição dos produtos nitrogenados gerados nos experimentos de gaseificação

	Gaseificação do carvão a 800 °C sem vapor (Ar+O ₂)	Gaseificação do carvão a 800 °C com vapor (Ar+O ₂ +H ₂ O)
Distribuição dos produtos sobre o carvão (wt. %)		
Sólido	58	70
Condensados	4	21
Gases	40	55
Caracterização dos condensados (wt. %)		
Água (por Karl-Fisher)	100	~95
NH ₃ (por titulação)	0	5
Alcatrão (por diferença)	0	0
Rendimento das espécies do gás sobre o carvão (wt. %)		
H ₂	0,2	1,7
CO	9,1	25,8
CH ₄	0,09	0,54
CO ₂	28,4	22,8
NH ₃	0,009	1,1
HCN	0,035	0,04
N ₂	2,2	3
N ₂ O	0,11	0,14
C ₂ H _x + H ₂ S	0,18	0,18
Distribuição dos compostos nitrogenados sobre o carvão (%)		
Carvão-N	28	44
Alcatrão-N	0	0
NH ₃	0,1	13,8
HCN	0,3	0,4
N ₂	35	45
N ₂ O	1,1	1,3
Distribuição dos compostos nitrogenados sobre a FCO da etapa de pirólise (%)		
Carvão-N	5,5	9,6
Alcatrão-N	0	0
NH ₃	0,02	3
HCN	0,06	0,08
N ₂	6,9	6,8
N ₂ O	0,2	0,2

Fonte: Autoria própria

Como a quantidade total dos agentes de gaseificação utilizados nos experimentos de gaseificação (O₂ ou O₂+H₂O) são diferentes, a distribuição dos CN nestes testes foi analisada apenas sobre o carvão gerado na pirólise de FCO a fim de torná-los comparáveis. Quando a gaseificação do carvão da pirólise é realizada somente na presença de O₂, uma maior conversão do combustível é obtida durante a gaseificação, indicando que a presença de vapor torna mais

lentas as reações de gaseificação do carvão. Este resultado também é semelhante ao obtido no trabalho, da rota 1, conduzido pelo GPT-Unizar, no qual foi investigada a gaseificação direta de ácido glutâmico, FCO e Lodo de esgoto com ar ou ar + vapor (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021). Como esperado, o rendimento do condensado é significativamente maior quando o vapor é utilizado como um dos agentes de gaseificação, já que o vapor não reagido condensa no sistema de recuperação de alcatrão, aumentando assim o rendimento deste produto.

Os condensados de ambos os experimentos de gaseificação contém principalmente água, mostrado na tabela 9, e o alcatrão não é detectado gravimetricamente (por diferença de massa com água quantificada pela titulação de Karl-Fisher), indicando que a gaseificação do carvão de pirólise em vez do FCO crua é uma boa estratégia para diminuir expressivamente a concentração de alcatrão no gás da gaseificação. Além da água, 5,0 wt. % de NH₃ foi quantificado por titulação no condensado do experimento realizado com a mistura de O₂ e vapor, enquanto este composto não foi detectado no condensado do experimento realizado apenas com O₂ como agente de gaseificação. Este é um resultado interessante, que implica que a presença de vapor promove a formação de NH₃ nas reações de gaseificação do carvão-N. Como o NH₃ é formado somente quando há vapor, pensa-se que a origem poderia ser a desaminação de grupos funcionais de amina presentes no carvão e a subsequente formação de um grupo carbonila na superfície do carvão, duas possíveis reações são mostradas na Figura 45. Não foram encontradas conversões significativas para Alcatrão-N e HCN ao usar O₂ ou uma mistura de O₂ com vapor.

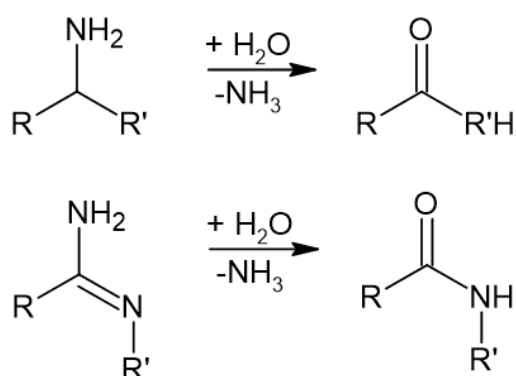


Figura 45 - Possíveis rotas de desaminação do grupo amina do carvão na presença de vapor

Fonte: Adaptado de (GOSWAMI; STEWART, 2016)

A produção de gás aumenta significativamente com a utilização de vapor. Como pode ser visto na Tabela 9, este aumento se deve principalmente ao aumento significativo na produção de CO. Este aumento de CO na presença de vapor não é um resultado esperado, pois

a presença de vapor geralmente promove a formação de H_2 e CO_2 e o desaparecimento de CO através da reação de deslocamento ($CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)}$). Embora outras reações, tais como a reação de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$) ou a reação água-gás ($C_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$) possam favorecer a formação de CO , um aumento expressivo como este deveria possuir outra fonte de formação. A este respeito, SCHÄFER e BONN (2000a) descobriram que o HCN sofre hidrólise e produz NH_3 e CO a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($HCN_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow NH_{3(g)} + CO_{(g)}$), que coincide com o aumento do rendimento de CO e NH_3 observado neste trabalho quando vapor é utilizado na gaseificação. Da mesma forma, talvez a descarbonilação do grupo carbonilo ($C=O$) formado na reação de desaminação, figura 45, possa ser outra fonte adicional.

Em relação à distribuição dos CN, mostrados na Tabela 9, o balanço atômico do Nitrogênio no experimento de gaseificação com a mistura de O_2 e vapor aproxima-se de 100 %. Entretanto, uma quantidade significativa dos CN não foi quantificada nos produtos contendo N da experiência utilizando somente O_2 como agente de gaseificação. Essa diferença na precisão do balanço atômico de N pode ser devida a algum produto contendo N não quantificado, como o $HNCO$, ou ao erro na quantificação de qualquer um dos produtos, como por exemplo o resíduo sólido nitrogenado, devido à sua heterogeneidade. Após a gaseificação sob ambas as atmosferas de reação, o carvão-N é recuperado principalmente sob a forma de resíduo sólido nitrogenado e N_2 . O rendimento de N restante no resíduo sólido destes experimentos de gaseificação de carvão é significativamente maior do que o obtido com a gaseificação direta de FCO, o que poderia ser explicado devido à menor reatividade do carvão de pirólise de FCO em comparação com a FCO crua. Sob ambas as atmosferas de reação, uma quantidade similar do N é transformada em N_2 (~7 %), de modo que o uso de vapor não tem qualquer efeito sobre sua produção. Se o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado à temperatura estudada neste trabalho, a maior parte do Nitrogênio da biomassa terminaria na forma de N_2 , seja na gaseificação com $Ar + O_2$ ou na gaseificação com $Ar + O_2 +$ vapor (NIKHILESH MUKHERJEE, 2020; ORIKASA; TOMITA, 2003). Como nenhum NH_3 é observado no experimento usando $Ar+O_2$, a origem do N_2 não poderia ser a decomposição do NH_3 em N_2 e H_2 , mas poderia estar relacionada com a reação do HCN com O_2 ou NO (SCHÄFER; BONN, 2000)

5.1.3 Contribuição de cada estágio na composição total

No trabalho anterior, Rota 1, realizado pelo GPT-Unizar (GIL-LALAGUNA *et al.*, 2021), a gaseificação de FCO com uma mistura de Ar e vapor a 800 °C levou à seguinte distribuição dos compostos nitrogenados: NH₃ (67 %), HCN (0,83 %), resíduo sólido nitrogenado (2,6 %), Alcatrão-N (0,37 %), NO (0,49 %) e N₂ (28 %).

Os resultados das experiências de pirólise realizadas neste trabalho, tanto nos reatores de leito fluidizado quanto nos de leito fixo, mostraram que o rendimento de NH₃ (calculado sobre o N presente na FCO) foi de cerca de 33 – 35 %, mostrado na tabela 8. Isso significa que cerca de 50 % (33/67) do NH₃ gerado em todo o processo de gaseificação é devido à contribuição do estágio de pirólise e que os estágios de gaseificação do carvão nitrogenado e as reações secundárias da fase gasosa não implicam uma conversão líquida de NH₃, mas uma formação adicional. Nem o aumento da temperatura de 600 °C para 800 °C não implica um aumento no rendimento do NH₃, nem as reações secundárias que podem ocorrer no leito fluidizado devido à presença conjunta de todos os produtos de pirólise primária na atmosfera de reação. Além disso, verificou-se que a gaseificação do carvão apenas com O₂ não incorpora mais NH₃ à produção final. Entretanto, a gaseificação com a mistura de O₂ e vapor produziu NH₃ adicional, produzindo cerca de 3,0 % de NH₃ em relação a FCO original. Portanto, cerca de 4,5 % (3,0/67) do NH₃ produzido no processo geral de gaseificação viria desta etapa. Com estes dados, a soma do NH₃ produzido em FCO pirólise e gaseificação do carvão (com O₂+vapor) explica apenas a origem de 54,5 % do NH₃ gerado no processo geral de gaseificação.

A geração de N₂ foi confirmada pela realização dos experimentos de pirólise da FCO e gaseificação do carvão, pois foi identificada e quantificada pelo micro cromatógrafo de gás graças ao uso de Argônio ao invés de N₂ na pirólise ou Ar e O₂ na gaseificação. O rendimento de N₂ obtido nas experiências de pirólise varia de 3 % (a 600 °C) a 8 % (a 800 °C), enquanto chega ao redor de 6,9 % (calculado sobre o conteúdo de N na FCO original) na fase de gaseificação do carvão, seja com O₂ ou com uma mistura de O₂ e vapor como agentes de gaseificação. A maior conversão para N₂ obtida a temperaturas mais altas e com tempos de residência do gás mais longos (leito fluidizado) aponta para sua formação nas reações de fase gasosa favorecidas em altas temperaturas. Da mesma forma que aconteceu com o NH₃, a soma do N₂ produzido nas etapas de pirólise FCO (8 %) e gaseificação de carvão (6,9 %) representa apenas a metade (14,9/28) do total de N₂ gerado no processo de gaseificação global (28 %). A este respeito, o rendimento quase inexistente de Alcatrão-N na gaseificação direta da FCO (0,37 %) em comparação com o obtido do Pir600Fixo (21 %) aponta para um efeito significativo do

craqueamento e reforma do Alcatrão-N na distribuição final do compostos nitrogenados e provavelmente na produção adicional de NH_3 e N_2 . O rendimento do resíduo sólido nitrogenado obtido do estágio de gaseificação do carvão da FCO (entre 5 e 10 % dependendo da mistura dos agentes) é maior que o obtido da gaseificação direta do FCO (2,6 %) devido ao carvão ser mais refratário que a FCO crua. Na gaseificação direta da FCO, este resíduo sólido extra também acabará na forma de outros produtos contendo N. Comparando o rendimento do Alcatrão-N obtido no experimento Pir600Fixo (21 %) com o obtido no experimento Pir800Flu (3 %), pode-se dizer que as reações de craqueamento térmico têm um forte efeito sobre a distribuição dos CN. Entretanto, o impacto da reação de reforma do Alcatrão-N é menos importante uma vez que seu rendimento no experimento Pir800Flu (3 %) é apenas ligeiramente superior ao obtido na gaseificação direta do FCO (0,37 %). A figura 46 mostra resumidamente os principais resultados encontrados sobre a conversão do Nitrogênio em NH_3 .

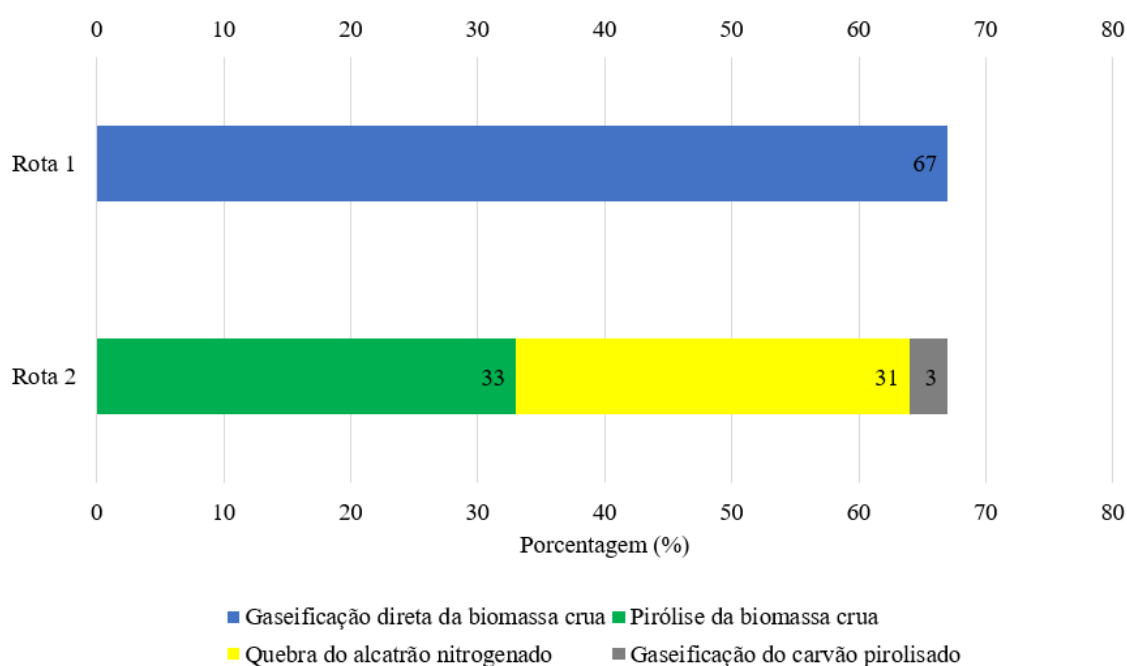


Figura 46 - Conversão do N em NH_3 nos experimentos

Fonte: Autoria própria

Nenhum dos produtos contendo N (HCN , NO) anteriormente obtidos na gaseificação direta da FCO com ar foram obtidos em quantidades significantes nos estágios individuais estudados neste trabalho, confirmando que a produção destes compostos pode ocorrer durante as reações de reforma do Alcatrão-N.

5.2 Contribuição do processo no cenário brasileiro

Os resultados da análise revelam que há uma quantidade significativa de nitrogênio disponível para conversão em amônia. Com aproximadamente 470 mil toneladas de nitrogênio presentes na FCO disponível, o processo de conversão termoquímica pode render aproximadamente 315 mil de toneladas de amônia. Essa quantidade representa de 2 a 2,5 % dos fertilizantes à base de nitrogênio importados pelo Brasil. Em termos monetários, isso se traduz em uma redução de custos de aproximadamente 1,4 – 1,7 bilhões de reais por ano (INDEXBOX, 2023; MALHEIROS, 2022), dependendo do preço por tonelada de amônia. Além disso, a amônia produzida por esse processo representa quase 17 % da meta estabelecida pelo PNF, a qual tem como objetivo aumentar a produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil em 1,9 milhões de toneladas até 2030 (AGRICULTURA, 2022, 2023). Além disso, a queima do gás de síntese produzido pelo processo pode ser uma geração adicional de eletricidade para o país. Segundo GIL-LALAGUNA et al. (2021), a geração de energia que pode ser produzida é de aproximadamente 102 GJ por tonelada de NH_3 , correspondendo a uma produção anual aproximada de 9 TWh de eletricidade.

Esses resultados destacam o potencial considerável da utilização do processo de produção de amônia a partir de biomassa animal como uma alternativa sustentável e econômica aos fertilizantes convencionais à base de nitrogênio. Com o aproveitamento desse recurso, o Brasil pode reduzir significativamente sua dependência de fertilizantes importados, promover a produção doméstica, aproximar-se do cumprimento das metas estabelecidas no PNF e complementar sua produção de energia elétrica.

5.3 Resultados da simulação

Os resultados da seção de modelagem serão apresentados em duas partes distintas. A primeira parte se concentrará na hidrodinâmica do leito, fornecendo informações sobre sua expansão e a queda de pressão em seu interior. Enquanto isso, a segunda parte examinará especificamente o aspecto reativo da modelagem, concentrando-se nas partículas de combustível e nos agentes de gaseificação.

5.3.1 Hidrodinâmica do leito

5.3.1.1 Expansão do leito

Inicialmente o leito é expandido e bolhas são geradas, devido ao crescimento da fração volumétrica do gás. As alturas do leito expandido consideradas neste trabalho não são necessariamente as alturas máximas observadas durante as simulações. Isso ocorre porque as primeiras bolhas geradas são comprimidas pelo leito estático, concentrando energia, provocando a explosão das primeiras bolhas e projeção do material em alturas maiores. Após a condição de fluidização, a altura do leito se estabiliza abaixo do máximo atingido, permanecendo quase constante durante o restante da simulação (DEBNATH; NATH; CHAUHAN, 2021a). A figura 47 mostra a expansão sofrida pelo leito durante a simulação.

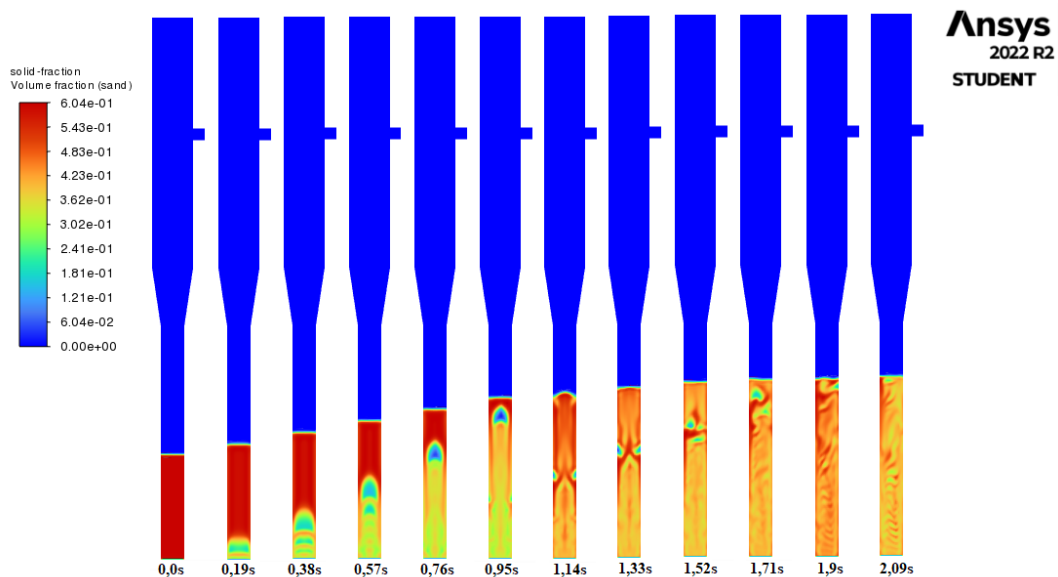


Figura 47 - Contorno da expansão do leito ao longo do tempo

Fonte: Autoria própria

A expansão do leito durante o experimento foi de aproximadamente 72 % em comparação com o estado inicial do leito. Essa expansão atingiu uma altura máxima de 0,309 m, que está próxima do limite superior que o leito pode adquirir. Alturas superiores a 0,31 m resultariam na queda do material do leito sobre o depósito de cinzas, o que é indesejável.

Dois testes adicionais foram realizados para investigar os efeitos da variação da velocidade de entrada em 20 % a mais e 20 % a menos. No caso da velocidade de entrada 20 % menor, a expansão do leito foi de 56 %, atingindo uma altura de 0,282 m. Embora essa altura não leve à elutriação do material para o depósito de cinzas, a condição de fluidização do leito foi comprometida, mostrada na figura 48. As medições da fração volumétrica indicaram que a

distribuição do material do leito não era homogênea ao longo da região do leito, diferentemente dos resultados obtidos com a velocidade de entrada utilizada nos experimentos.

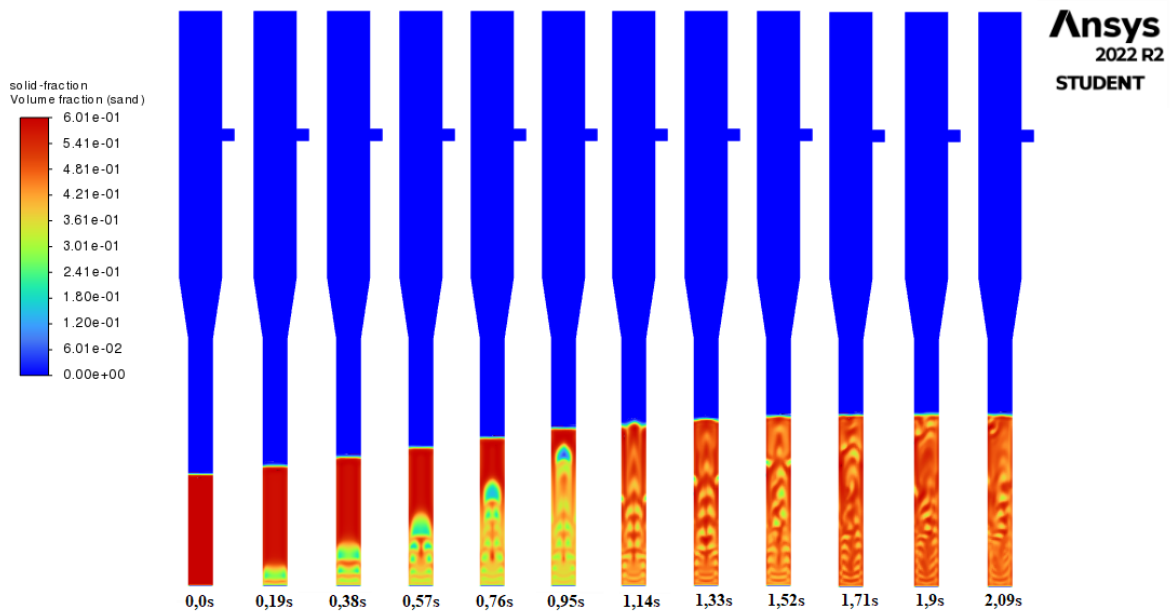


Figura 48 - Contorno da expansão do leito com baixa vel. de fluidização

Fonte: Autoria própria

Por outro lado, com uma velocidade de entrada 20 % mais alta, o leito sofreu uma expansão de 88 %, atingindo uma altura de 0,339 m. Essa altura representou um risco significativo de elutriação do material, pois o material do leito cai no depósito de cinzas, resultando em um esgotamento considerável do material do leito, mostrado na figura 49. Esse distúrbio no estado de fluidização pode ter efeitos adversos nas reações de gaseificação.

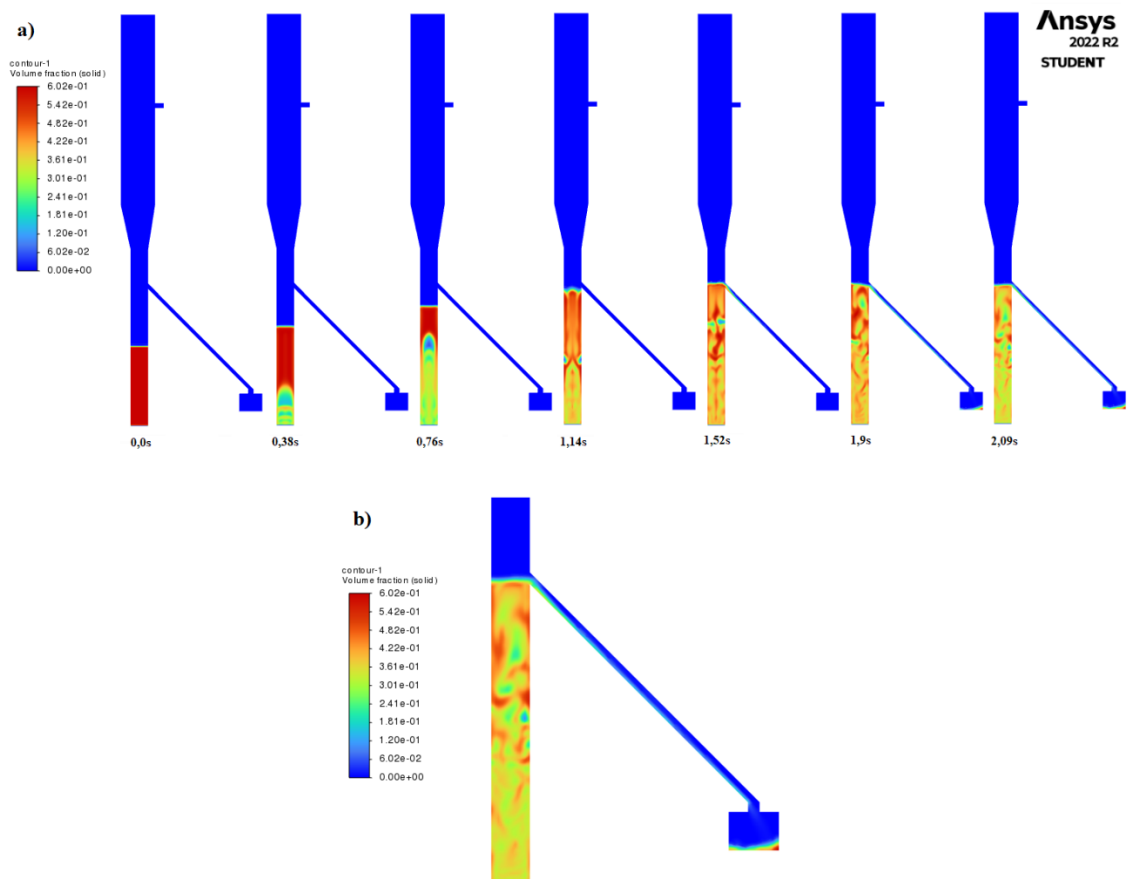


Figura 49 – Contorno da expansão do leito com alta vel. de fluidização. Em (a) expansão ao longo do tempo. Em (b) vista ampliada da elutriação

Fonte: Autoria própria

Os resultados abordados anteriormente estão condensados na tabela 10.

Tabela 10 - Resultado da expansão do leito

Velocidade de Injeção (m/s)	Altura do leito estático (m)	Expansão do leito (%)	Altura máxima do leito (m)	Risco de elutriação
0,104	0,18	56	0,282	Muito Baixo
0,13	0,18	72	0,309	Baixo
0,156	0,18	88	0,339	Muito Alto

Fonte: Autoria própria

Esses resultados destacam a importância de usar parâmetros que se aproximem dos valores experimentais e calculados para gerar resultados precisos e realistas. O desvio dos parâmetros apropriados pode levar a variações significativas no comportamento do leito e comprometer o estado de fluidização desejado nos processos de gaseificação.

A figura 50 mostra o contorno da distribuição da velocidade de entrada no material do leito, fornecendo uma representação visual do fenômeno de formação de bolhas a partir da perspectiva do agente de gaseificação. Essa imagem serve como peça complementar à figura 47, aprimorando a análise gráfica do sistema. Ao examinar a figura 50, fica evidente que a distribuição da velocidade de entrada desempenha um papel significativo no surgimento e na formação de bolhas no leito. A análise combinada da figura 47 e 50 contribui para uma compreensão visual mais abrangente das características do fluxo multifásico.

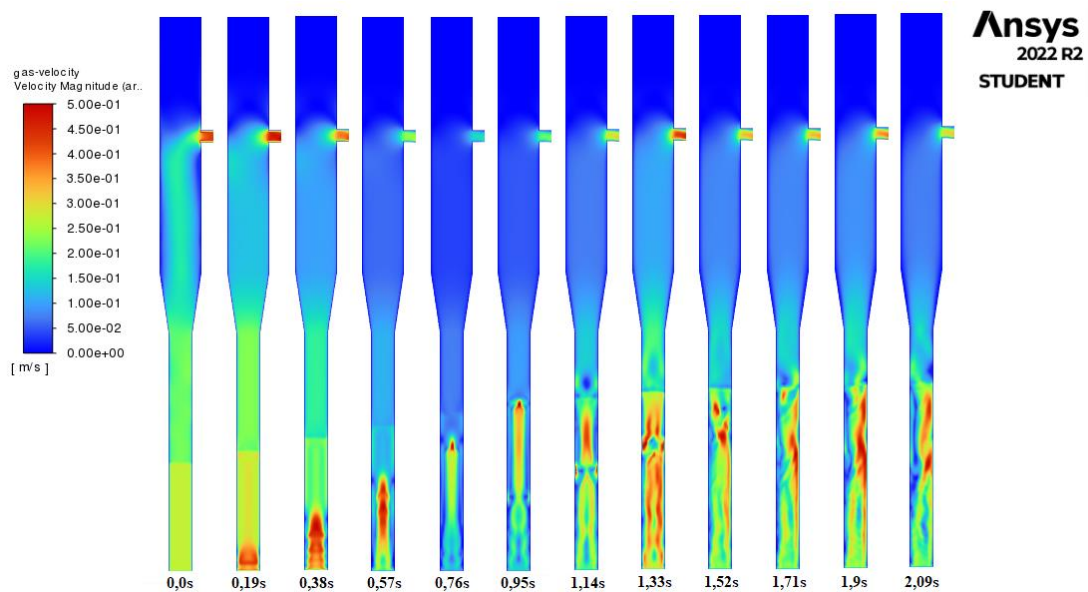


Figura 50 - Contorno da velocidade da injeção ao longo do tempo

Fonte: Autoria própria

5.3.1.2 Queda de pressão

A queda de pressão que ocorre no leito fluidizado deve-se principalmente à interação gás-sólido. A queda de pressão foi máxima no fundo do leito e mínima no topo. A variação da queda de pressão do leito do fundo para o topo do leito depende da velocidade do gás de entrada, bem como da densidade do leito (KUNII; LEVENSPIEL, 1993-). Observa-se que a queda de pressão se torna quase constante quando todas as partículas do leito começam a flutuar e atingem a condição de mínima fluidização (DEBNATH; NATH; CHAUHAN, 2021b). O comportamento da queda de pressão pode ser observado na figura 51.

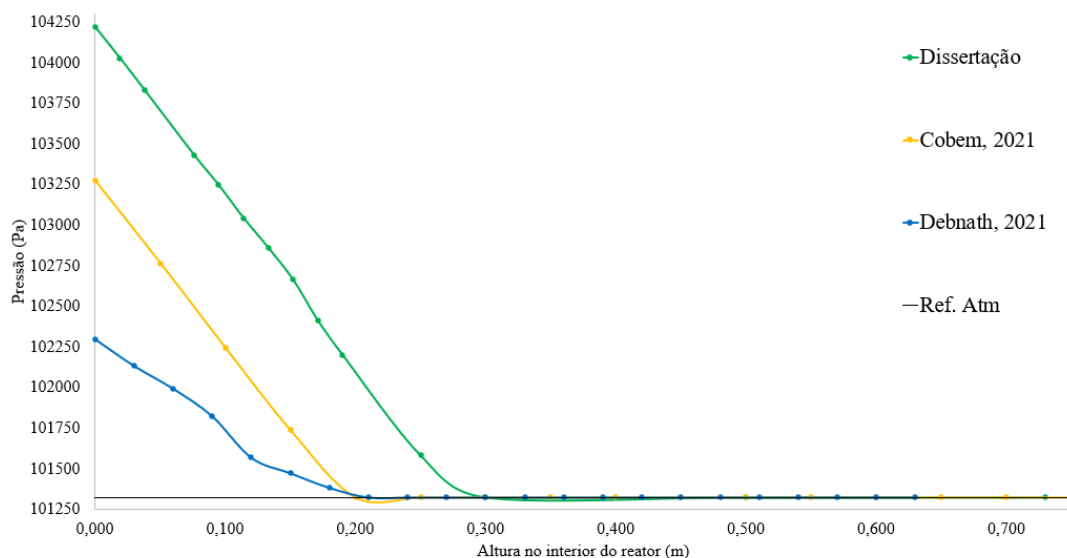


Figura 51 - Comparativo de quedas de pressão no interior do leito fluidizado

Fonte: Autoria própria

A figura 51 mostra uma análise comparativa entre o modelo desenvolvido neste trabalho e dois estudos publicados que investigam a queda de pressão dentro de um leito. Os resultados obtidos com o modelo desenvolvido indicam uma queda de pressão maior, principalmente devido às diferenças nas características do material do leito e dos agentes de gaseificação usados para modelagem. Os trabalhos publicados mantiveram uma altura de leito estático de 0,15m, enquanto o modelo desenvolvido empregou uma altura de leito de 0,18 m para se alinhar com a configuração experimental. Para fins de comparação, foram selecionados dados de velocidades de fluidização semelhantes (0,15 m/s) da faixa de valores usadas nos trabalhos publicados. Outra distinção está na largura dos sistemas, com DEBNATH et al. (2021b) utilizando 0,10m e SILVA et al. (2021) adotando 0,25 m, enquanto a simulação empregou as mesmas dimensões do reator real, que tinha 0,04m de largura. Essa diferença de largura influencia o comportamento da queda de pressão ao permitir uma taxa de fluxo de massa maior do agente de gaseificação, facilitando a expansão e a fluidização do leito. A viscosidade também desempenha um papel importante na queda de pressão, pois o modelo desenvolvido empregou argônio (viscosidade de $2,1 \cdot 10^{-5}$ kg/(m·s)), enquanto o ar (viscosidade de $1,81 \cdot 10^{-5}$ kg/(m·s)) foi usado nos trabalhos publicados. A viscosidade mais alta do argônio exige uma força maior para empurrar o material do leito, resultando em uma queda de pressão maior. Além disso, foram observadas variações no material do leito. O trabalho de DEBNATH et al. (2021b) usaram partículas com diâmetro de 300 μ m e massa específica de 1242 kg/m³, enquanto SILVA et al. (2021) consideraram partículas de 300 μ m de 2400 kg/m³. O modelo deste trabalho

empregou material de leito com um diâmetro de partícula de $358\mu\text{m}$ e uma massa específica de 2620 kg/m^3 , o que corresponde à configuração experimental. Essas diferenças nas características do material do leito, com partículas mais pesadas e maiores usadas no modelo, afetam a queda de pressão dentro do reator. Considerando essas diferenças analisadas, pode-se observar que a queda de pressão simulada no interior do leito neste trabalho está alinhada com as observações dos estudos publicados.

5.3.2 Seção reativa

5.3.2.1 Comparação do modelo com dados experimentais

Ao configurar cuidadosamente a seção reativa, incluindo as condições de operação, as características da biomassa e os agentes de gaseificação usados nos experimentos, conseguiu-se obter uma composição do gás bem próxima ao do real. Os resultados obtidos permitiram uma comparação significativa entre os resultados simulados e os dados reais da gaseificação com vapor do carvão-N. O foco foi principalmente o rastreamento do NH_3 como o principal produto de interesse. Para isso, o modelo foi configurado para operar com uma mistura de agentes de gaseificação composta de argônio, oxigênio e vapor. Essa configuração permitiu uma avaliação sobre a produção de NH_3 durante o processo de gaseificação. A composição dos dados obtidos durante as simulações comparados com os dados dos experimentos é mostrada pela figura 52.

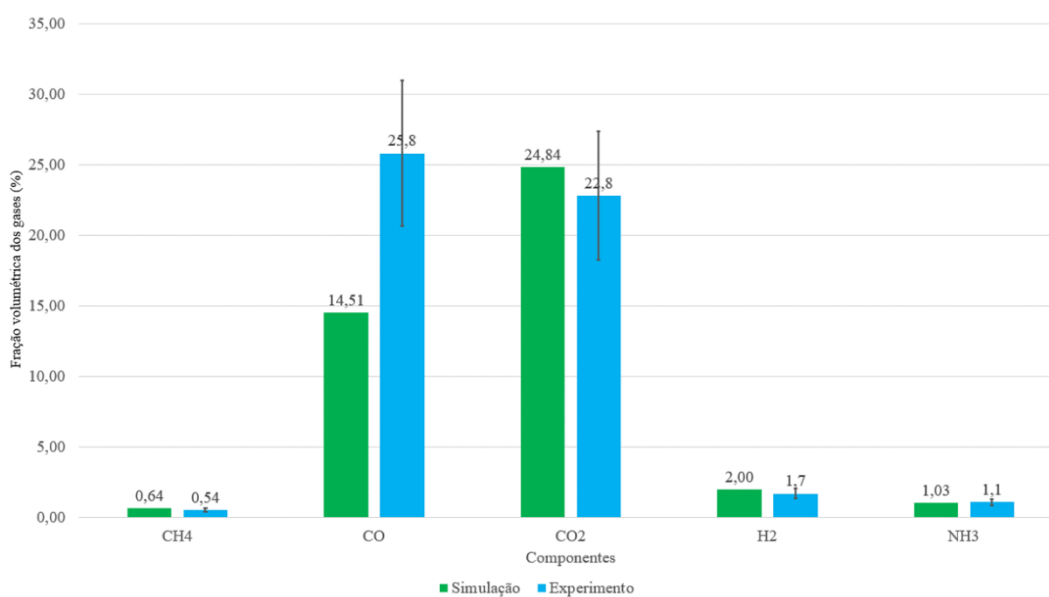


Figura 52 - Comparação entre o gás gerado nas simulações e o experimental

Fonte: Autoria própria

Os resultados da simulação do modelo foram comparados aos dados experimentais para avaliar a validação do modelo em relação aos dados reais. Observou-se que o resultado de CH₄ mostrou uma produção correspondente a 0,64 %, assemelhando-se ao valor experimental de 0,54 %, gerando uma diferença de 18,5 %. Entretanto, o valor de CO apresentou uma diferença significativa. A simulação produziu 14,51% de CO, divergindo consideravelmente do valor experimental de 25,8 %, atingindo 43,8 % de diferença. Essa diferença na formação de CO pode ser atribuída ao efeito de diluição causado pela presença de grandes quantidades de argônio na mistura dos agentes de gaseificação usada durante a simulação (AAT BIOQUEST, 2022; SAHA *et al.*, 2019; THORN, 2021). A produção de CO₂ foi de 24,84 % que, se comparados com os 22,8 % do experimental, difere em 8,9 %. H₂ teve uma diferença de 17,6 %, com uma produção de 2,00 %, comparados a 1,7 % produzidos experimentalmente. Já para o NH₃, obteve-se uma produção de 1,03 %, muito próxima aos 1,1 % produzido nos experimentos, gerando a menor diferença entre as espécies, de 6,36 %.

Para o modelo preliminar desenvolvido neste trabalho, os resultados são considerados satisfatórios, pois a produção de NH₃, sendo o principal gás de interesse, apresentou uma diferença pequena, inferior a 10 %, essa descoberta indica o potencial do modelo para prever a formação de NH₃ usando os parâmetros específicos determinados durante seu desenvolvimento. Portanto, o modelo pode servir como uma ferramenta valiosa para avaliar a produção de amônia durante o processo de gaseificação de carvão-N. No entanto, é importante considerar que as discrepâncias observadas na composição do gás para outras espécies, como CO, exigem melhorias adicionais no modelo. Uma das possíveis soluções é avaliar a utilização de mais reações químicas e também de diferentes modelos reativos dentro do modelo de transporte de espécies.

5.3.2.2 Acompanhamento da formação de NH₃ no modelo

Durante a simulação, a formação de NH₃ no reator foi monitorada e os dados referentes às concentrações de H₂, N₂, NH₃ e a taxa de reação da formação de NH₃ foram coletados. A simulação permitiu avaliar a evolução da formação de NH₃ ao longo do tempo dentro do reator, fornecendo percepções sobre sua cinética de produção. A figura 53 mostra os contornos de

concentração de H_2 e N_2 que foram coletados durante a simulação, demonstrando seus possíveis comportamentos e interações no processo de gaseificação estudado.

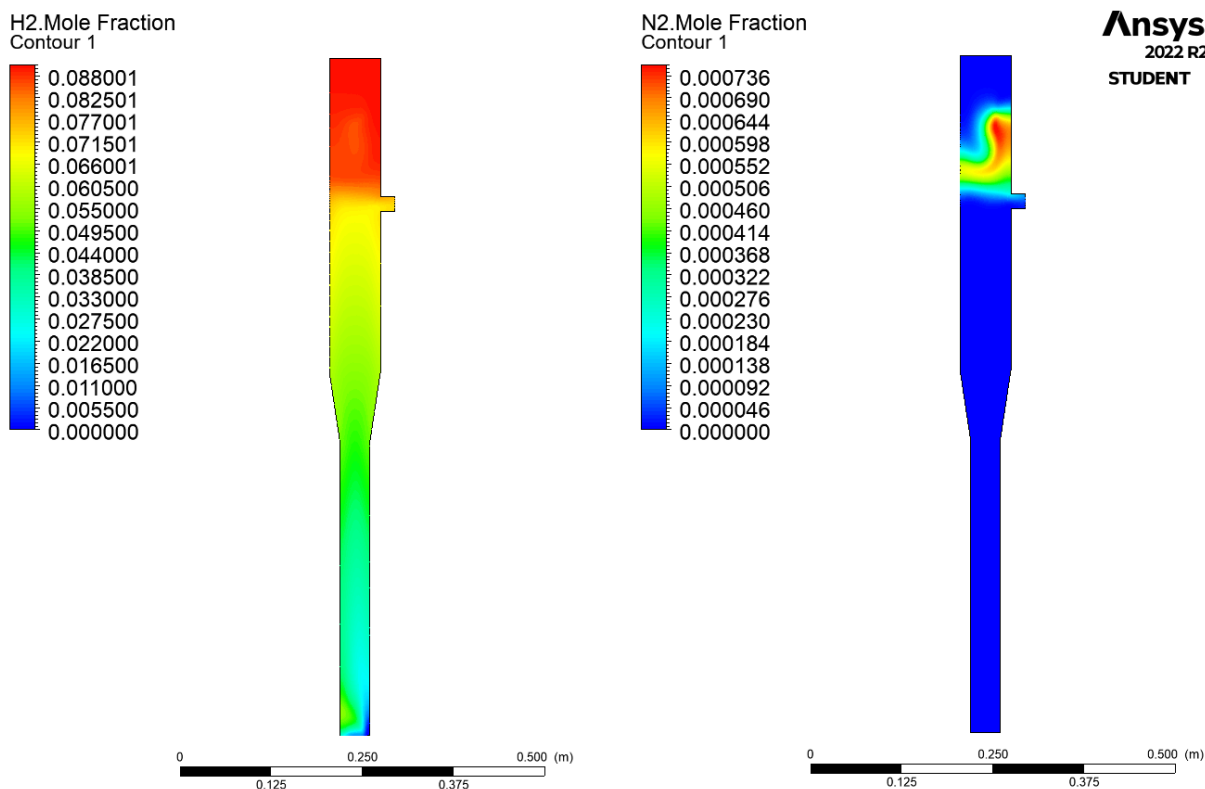


Figura 53 - Concentração molar dos componentes de H_2 e N_2

Fonte: Autoria própria

A análise dos dados da simulação destaca os diferentes padrões de distribuição para H_2 e N_2 dentro do reator. A presença de H_2 é observada em todo o reator, atribuída à sua principal fonte de origem, o vapor, que é inserido na parte inferior do reator. A concentração de H_2 mostra um aumento gradual a partir da parte inferior do *freeboard*, atingindo o pico na parte superior do reator. Por outro lado, a concentração de N_2 está concentrada na seção superior do *freeboard*, adjacente ao ponto de injeção da partícula combustível. Essas observações são indicativas das diferentes origens e comportamentos de H_2 e N_2 durante o processo de gaseificação. A figura 54 apresenta a taxa de reação da formação de NH_3 e de sua concentração.

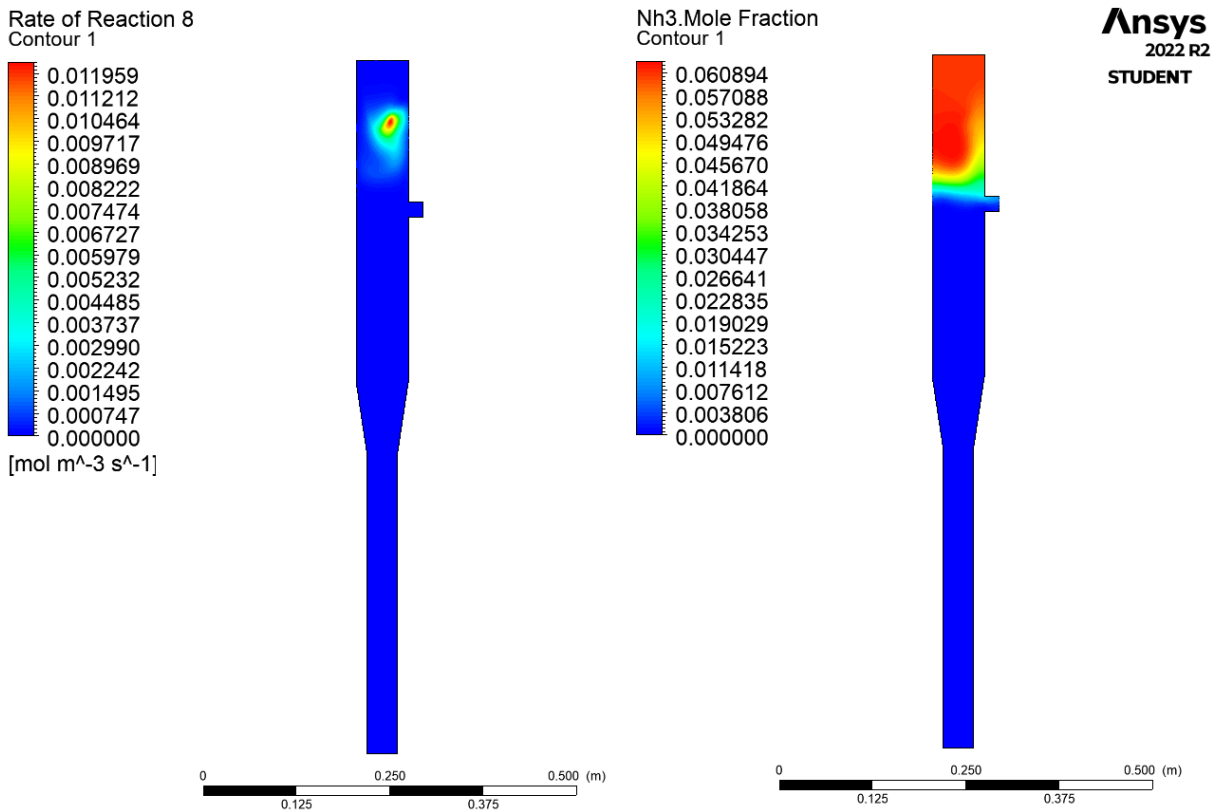


Figura 54 - Taxa de reação de NH₃ e sua concentração

Fonte: Autoria própria

A figura 54 mostra que a reação de formação de NH₃ coincide com o pico de concentração de N₂ e a zona de maior concentração de H₂, esses contornos mostram que a reação está ocorrendo precisamente nessa área. Além disso, a imagem também mostra a concentração de NH₃ produzida como resultado da reação.

6 Conclusão

Neste trabalho a investigação sobre a conversão do Nitrogênio (N_2) em seus subprodutos, enfatizando a formação de NH_3 , foi apresentada através dos experimentos de pirólise e gaseificação utilizando resíduos animais ricos em Nitrogênio como biomassa, assim como um estudo da integração desse processo no cenário brasileiro avaliando o possível incremento na produção de amônia no Brasil. Além disso, um modelo preliminar em CFD foi desenvolvido analisando as características do leito de material inerte na condição a frio, assim como o desenvolvimento do modelo para condições a quente com posterior avaliação do gás resultante e a comparação deste gás com os resultados experimentais.

A metodologia experimental utilizada originou-se da segmentação do processo termoquímico da gaseificação em seus subprocessos sequenciais de pirólise e gaseificação. Para o processo de pirólise dois tipos de reatores foram utilizados, um de leito fluidizado e outro de leito fixo. A biomassa crua foi utilizada como combustível na pirólise, gerando os dados da composição de seus produtos e a geração do carvão nitrogenado. Para os experimentos de gaseificação utilizou-se apenas o reator de leito fluidizado para a execução dos experimentos. Entretanto, duas misturas diferentes dos agentes de gaseificação foram usadas diferenciando-se em utilizar ou não vapor como um dos agentes. O carvão nitrogenado foi utilizado como combustível para os experimentos de gaseificação.

A partir dos resultados experimentais, observou-se que a conversão do Nitrogênio em NH_3 acontece de maneira distinta através dos diferentes estágios da gaseificação, contribuindo em quantidades diferentes para o processo de gaseificação direta da biomassa crua, que tem uma conversão de 67 % do N_2 em NH_3 . O estágio de pirólise da biomassa crua gerou uma conversão de 33 % do N_2 , representando uma contribuição de aproximadamente 49,3 % da conversão direta em NH_3 . Já para o estágio de gaseificação do carvão nitrogenado, foi obtida uma conversão de apenas 3 %, representando 4,5 % da conversão total. Como a produção de alcatrão representou uma parcela importante nos resultados de pirólise (21 %), estima-se que o craqueamento térmico deste alcatrão nitrogenado produza o restante da conversão do N_2 em NH_3 , podendo ter uma contribuição de 31 % (46,2 % da conversão total).

A metodologia desenvolvida para avaliar a contribuição do processo estudado no cenário brasileiro envolveu uma análise em duas etapas. A primeira etapa analisou a demanda de consumo no cenário brasileiro, observando-se que há uma grande dependência de fertilizantes importados, aproximadamente 80 % dos fertilizantes são importados, a qual realça

a necessidade de explorar outras fontes de nutrientes alternativas e sustentáveis. A segunda etapa considera a produção anual de carcaças de animais no Brasil, estima-se que existe uma quantidade considerável disponível de carcaças, 26 milhões de toneladas anuais, a serem convertidas em farinha de carnes e ossos (FCO), tornando-a um recurso valioso para a potencial produção de NH_3 no Brasil.

O aproveitamento de aproximadamente 470 mil de toneladas de nitrogênio presente na FCO disponível, poderia render cerca de 315 mil de toneladas de amônia por meio do processo de conversão termoquímica estudado. Essa produção de amônia representa aproximadamente 2 a 2,5 % dos fertilizantes nitrogenados importados pelo Brasil. Do ponto de vista monetário, isso se traduz em uma redução de custos de aproximadamente 1,4 a 1,7 bilhões de reais por ano, dependendo do preço por tonelada de amônia. A produção de amônia a partir desse processo representa quase 17 % da meta estabelecida pelo Plano Nacional de Fertilizantes (PNF), que visa aumentar a produção brasileira de fertilizantes nitrogenados em 1,9 milhão de toneladas anuais até 2030. Além disso, a queima do gás de síntese gerado pelo processo pode adicionar um potencial de 9 TWh de energia na matriz energética brasileira.

A metodologia desenvolvida para a criação do modelo preliminar em CFD foi realizada em três etapas. Na primeira etapa, adaptou-se a geometria original do reator de leito fluidizado utilizado nos experimentos e gerou-se a geometria do reator considerando as dimensões reais incluindo algumas simplificações necessárias. A partir dessa geometria, calculou-se o tamanho dos elementos da malha a partir do cálculo do Y^+ , utilizado para resolver a camada sub viscosa próxima de uma superfície sólida, obtendo assim uma malha adequada formada por 8325 elementos. A segunda etapa da metodologia voltou-se para a configuração do modelo da hidrodinâmica do leito (leito a frio), onde os parâmetros de operação e condições de contorno foram definidos e as simulações executadas. Analisou-se a expansão do leito de partículas inertes e a queda de pressão originada no seu interior. A terceira parte realizou-se a configuração do modelo reativo (leito a quente), onde o modelo de transporte de espécies foi configurado juntamente da injeção da partícula combustível e as reações químicas consideradas. Analisou-se a composição do gás gerado, comparando-o com os dados obtidos nos experimentos.

Os resultados gerados pelo modelo na análise da hidrodinâmica do leito condizem com as características de um leito real. As condições de expansão do leito e queda de pressão em seu interior foram comparadas com trabalhos publicados e se comportaram de maneira adequada. Executou-se três simulações de expansão do leito com velocidades diferentes do agente de gaseificação. Considerou-se a velocidade de fluidização calculada nos experimentos

e um incremento e decréto de 20 % em seu valor para observar o comportamento que o leito adquire. Concluiu-se que é de extrema importância considerar os parâmetros usados nos experimentos para a simulação, já que os valores alterados desse parâmetro demonstraram uma influência negativa considerável na hidrodinâmica do leito. Para a queda de pressão no interior do leito, notou-se que mesmo com uma diferença significativa nos parâmetros e características do material do leito, observou-se uma concordância entre os resultados da simulação e os dados reais da literatura.

Os resultados da simulação, da seção reativa, foram comparados com dados experimentais para validar o modelo. O modelo teve um bom desempenho para o CH_4 , com uma produção de 0,64 % próxima do valor experimental de 0,54 %. No entanto, o CO teve uma diferença significativa, com a simulação produzindo 14,51 % enquanto a experiência gerou 25,8 %. A diferença de CO foi atribuída ao efeito da diluição dos reagentes, formadores de CO , a partir das altas concentrações de argônio como principal agente de gaseificação. A produção de CO_2 foi de 24,84 %, diferindo em 8,9% do valor experimental de 22,8 %. O H_2 teve uma diferença de 17,6 %, produzindo 2,00% em comparação com o valor experimental de 1,7%. O NH_3 teve a menor diferença, 6,36%, com uma produção de 1,03 % em comparação com o valor experimental de 1,1 %. Em geral, o modelo mostrou-se promissor para a previsão do NH_3 , mas são necessárias melhorias considerando mais reações químicas e modelos reativos dentro do modelo de transporte de espécies.

7 Recomendações para trabalhos futuros

Otimização das condições de gaseificação, onde pode ser realizado um estudo mais aprofundado para otimizar as condições de gaseificação, como a variação das misturas de agentes de gaseificação e das temperaturas, para aumentar a produção de NH_3 e reduzir os subprodutos indesejados.

A configuração de um modelo mais complexo, incluindo diferentes configurações do modelo de transporte de espécies e adicionando mais reações químicas, pode ser desenvolvido para obter uma compreensão mais profunda do processo de conversão de nitrogênio em NH_3 durante a gaseificação. Onde é possível auxiliar na previsão do rendimento de NH_3 e otimizar os projetos de reatores.

O aumento da escala do processo é fundamental para a aplicação prática, desde a escala laboratorial até a escala industrial. Experimentos em escala piloto e estudos de viabilidade econômica são necessários para avaliar a viabilidade da produção de NH_3 em larga escala usando a biomassa animal crua ou o carvão derivado dessa biomassa.

A realização de uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) para avaliar os impactos ambientais da produção de NH_3 a partir da biomassa animal é fundamental. O estudo ACV avaliaria todo o processo, desde a produção da matéria-prima até a distribuição de NH_3 , quantificando as emissões, o consumo de recursos em cada estágio e a logística necessária. Essa avaliação forneceria informações valiosas sobre a sustentabilidade e as implicações ambientais da produção de NH_3 em larga escala no Brasil.

Referências Bibliográficas

AAT BIOQUEST. **How does dilution affect the reaction rate?**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.aatbio.com/resources/faq-frequently-asked-questions/how-does-dilution-affect-the-reaction-rate>. Acesso em: 19 jul. 2023.

AGRICULTURA, Min. **O Plano Nacional de Fertilizantes**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/plano-nacional-de-fertilizantes/o-plano-nacional-de-fertilizantes>. Acesso em: 3 jul. 2023.

AGRICULTURA, Min. **OBJETIVO ESTRATÉGICO 1 – MODERNIZAR, REATIVAR E AMPLIAR AS PLANTAS E PROJETOS DE FERTILIZANTES EXISTENTES NO BRASIL**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/plano-nacional-de-fertilizantes/objetivos-estrategicos-metas-e-acoes/objetivo-estrategico-1>. Acesso em: 3 jul. 2023.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Nitrification**. [S. l.: s. n.], 2002. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/nitrification_1.pdf. Acesso em: 14 jun. 2023.

AMHAMED, A. I. *et al.* Ammonia Production Plants—A Review. **Fuels**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 408–435, 2022.

ANDA. **Macro indicadores nacional de fertilizantes**. [S. l.], 2023. Disponível em: https://anda.org.br/pesquisa_setorial/. Acesso em: 21 jun. 2023.

ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. **Applied Energy**, [s. l.], v. 130, p. 484–490, 2014.

ANSYS. **7.1.2 The Generalized Finite-Rate Formulation for Reaction Modeling**. [S. l.], 2009. Disponível em: <https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/th/node129.htm>. Acesso em: 30 jul. 2023.

ANSYS. **Ansyp Fluent Theory Guide**. [S. l.: s. n.], 2021.

ANSYS. **Solver Settings Customer Training Material**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: https://imechanica.org/files/fluent_13.0_lecture05-solver-settings.pdf. Acesso em: 30 jul. 2023.

ARIYARATNE, W. K. H. *et al.* CFD Approaches for Modeling Gas-Solids Multiphase Flows - A Review. *Em*: 2018. **Proceedings of the 9th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation, EUROSIM 2016, The 57th SIMS Conference on Simulation and Modelling SIMS 2016**. [S. l.]: Linköping University Electronic Press, 2018. p. 680–686.

ASTM D5865. ASTM, [s. l.], 2010. Disponível em: www.astm.org.

A.V. BRIDGWATER, D. MEIER, D. R. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 30, p. 1479–1493, 1999.

AVALOS, M. *et al.* Production of ammonia as a low-cost and long-distance antibiotic strategy by *Streptomyces* species. **ISME Journal**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 569–583, 2020.

AZIZ, M. Modeling of efficiently-integrated algal gasification, nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation. *Em*: 2019. **Energy Procedia**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019. p. 627–632.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. [S. l.: s. n.], 2013a.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction**. [S. l.: s. n.], 2013b.

BASU, P. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. [s. l.], 2006.

BEN HASSEN-TRABELSI, A. *et al.* Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Waste Management**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 210–218, 2014.

BENÉS, M. *et al.* Experimental study of the pyrolysis of NH₃ under flow reactor conditions. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 7193–7200, 2021.

BLANCO, H. *et al.* **Innovation Outlook Renewable Ammonia**. [S. l.]: IRENA, 2022. *E-book*. Disponível em: www.irena.org.

BORTOLI, Á. L. *Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional*. UFRGS, [s. l.], v. 1, p. 136, 2000.

BRIDGWATER, A. V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass** **Chemical Engineering Journal**. [S. l.: s. n.], 2003.

BRIGHTLING, J. Ammonia and the fertiliser industry: The development of ammonia at Billingham. **Johnson Matthey Technology Review**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 32–47, 2018.

CAO, J. P. *et al.* Decomposition of NO_x precursors during gasification of wet and dried pig manures and their composts over ni-based catalysts. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 2041–2046, 2014.

CARDOSO, F. H. **Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia**. São Paulo: [s. n.], 2020.

CETESB. **Amônia anidra**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=AM%D4NIA%20ANIDRA. Acesso em: 30 maio 2023.

CHEN, H. Lignocellulose biorefinery product engineering. *Em*: LIGNOCELLULOSE BIOREFINERY ENGINEERING. [S. l.]: Elsevier, 2015. p. 125–165.

CONAB. Boletim Logístico. [s. l.], 2022. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/boletim-logistico>. Acesso em: 21 jun. 2023.

CSS. **Who uses ammonia as a refrigerant?**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.creativesafetysupply.com/qa/ammonia-pipe-marking/how-is-ammonia-used-in-refrigeration>. Acesso em: 4 jun. 2023.

DE, M.; ROQUE, J. **Produção de amoníaco e sua otimização**. [S. l.: s. n.], 2008.

DEBNATH, S.; NATH, H.; CHAUHAN, V. CFD modeling of a typical fluidized bed column. *Em*: , 2021a. **Materials Today: Proceedings**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021. p. 6178–6184.

DEBNATH, S.; NATH, H.; CHAUHAN, V. CFD modeling of a typical fluidized bed column. *Em*: , 2021b. **Materials Today: Proceedings**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

DERAMAN, M. R. *et al.* Co-gasification of coal and empty fruit bunch in an entrained flow gasifier: A process simulation study. *Em*: 2019. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. [S. l.]: IOP Publishing Ltd, 2019.

DU, S. *et al.* Coarse-grained CFD-DEM simulation of coal and biomass co-gasification process in a fluidized bed reactor: Effects of particle size distribution and operating pressure. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 202, p. 483–498, 2023.

ELIAZER NELSON, A. R. L.; RAVICHANDRAN, K.; ANTONY, U. **The impact of the Green Revolution on indigenous crops of India**. [S. l.]: BioMed Central Ltd., 2019.

EMBRAPA. **Rendimento da carcaça do bovino após o abate.** [S. l.], 2012. Disponível em: <https://cloud.cnpqg.embrapa.br/sac/2012/09/21/gostaria-de-obter-informacoes-quanto-ao-rendimento-medio-em-geral-da-carcaca-do-bovino-apos-o-abate-quando-desossada-percentual-osso-e-outras-perdas-se-tiver-gordura-etc-quanto-resulta-somente-ca/>. Acesso em: 3 jul. 2023.

ENERGY AGENCY, I. **Ammonia Technology Roadmap Towards more sustainable nitrogen fertiliser production.** [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: www.iea.org/t&c/. .

FISHER, K.; NEWTON, W. E. **Nitrogen Fixation-A General Overview.** [S. l.: s. n.], 2002.

FONTS, I. *et al.* Gas chromatography study of sewage sludge pyrolysis liquids obtained at different operational conditions in a fluidized bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 12, p. 5907–5915, 2009.

FOSTER, S. L. *et al.* Catalysts for nitrogen reduction to ammonia. **Nature Catalysis**, [s. l.], v. 1, n. 7, p. 490–500, 2018.

GARCIA-NUNEZ, J. A. *et al.* **Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review.** [S. l.]: American Chemical Society, 2017.

GERBASI DA SILVA, A. J. **AVALIAÇÃO DA ROTA TERMOQUÍMICA DE PRODUÇÃO DE ETANOL E ALCOÓIS SUPERIORES.** [S. l.: s. n.], 2013.

GHAVAM, S. *et al.* **Sustainable Ammonia Production Processes.** [S. l.]: Frontiers Media S.A., 2021.

GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A. **Review of electrochemical ammonia production technologies and materials.** [S. l.: s. n.], 2013.

GIL-LALAGUNA, N. *et al.* Exploring the sustainable production of ammonia by recycling N and H in biological residues: Evolution of fuel-N during glutamic acid gasification. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 282, 2021.

GLOBALFERT. Outlook Global Fert. **GlobalFert Report**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://globalfert.com.br/>. Acesso em: 25 jun. 2023.

GOSWAMI, A.; STEWART, J. D. Introduction, Types of Reactions, and Sources of Biocatalysts. *Em: ORGANIC SYNTHESIS USING BIOCATALYSIS.* [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 1–38.

GROSS, M. We need to talk about nitrogen. **Current Biology**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 1–4, 2012.

HACH. **Why Monitor Ammonia?**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://ie.hach.com/parameters/ammonia#:~:text=During%20the%20chloramination%20disinfection%20process,as%20in%20the%20pharmaceutical%20industry>. Acesso em: 18 jun. 2023.

HANNAH RITCHIE. **How many people does synthetic fertilizer feed?** [S. l.: s. n.], 2017.

HATFIELD, O. Review of Global Ammonia Supply. **AEA Conference**, [s. l.], 2020.

HOFFMANN, B. S. **O CICLO COMBINADO COM GASEIFICAÇÃO INTEGRADA E A CAPTURA DE CO₂: UMA SOLUÇÃO PARA MITIGAR AS EMISSÕES DE CO₂ EM TERMELETRICAS A CARVÃO EM LARGA ESCALA NO CURTO PRAZO?** [S. l.: s. n.], 2010.

IBGE. **Estatística da Produção Pecuária**. [S. l.: s. n.], 2023.

IBRAHIM, A.; VEREMIEIEV, S.; GASKELL, P. H. An advanced, comprehensive thermochemical equilibrium model of a downdraft biomass gasifier. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 194, p. 912–925, 2022.

IEA ENERGY ATLAS. World energy statistics & World energy balances. [s. l.], p. 59, 2020. Disponível em: <http://data.iea.org/payment/products/103-world-energy-statistics-and-balances-2018-edition-coming-soon.aspx>.

IFA. **Consumption of Main Nitrogen based fertilizer**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>. Acesso em: 20 jun. 2023.

INDEXBOX. **Ammonia price in Brazil**. [S. l.], 2023. Disponível em: [https://www.indexbox.io/search/ammonia-price-brazil/#:~:text=Average-,Ammonia%20Price%20in%20Brazil%20\(FOB\)%20%2D%202022,2019%20an%20increase%20of%20164%25](https://www.indexbox.io/search/ammonia-price-brazil/#:~:text=Average-,Ammonia%20Price%20in%20Brazil%20(FOB)%20%2D%202022,2019%20an%20increase%20of%20164%25). Acesso em: 3 jul. 2023.

JOHN DAINTITH (org.). **A Dictionary of Chemistry**. 6. ed. [S. l.]: Oxford University Press, 2008.

JOHN MCMURRY. **Organic Chemistry**. 8. ed. [S. l.]: Thomson Learning, 2008.

JOSÉ-IGNACIO MARTÍNEZ RUIZ. **Nitrates**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.encyclopedia.com/science-and-technology/chemistry/compounds-and-elements/nitrate#3447600302>. Acesso em: 30 maio 2023.

JULIA P. ALMEIDA; ROMILSON A. VOLOTÃO. **PRODUÇÃO NACIONAL DE FERTILIZANTES - ESTUDO ESTRATÉGICO**. [S. l.: s. n.], 2020.

KAREL LAMBERT. **Limites de inflamabilidade**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: http://www.cfbt-be.com/images/artikelen/artikel_34_PT.pdf. Acesso em: 30 maio 2023.

KUMAR, J. V.; PRATT, B. C. Compositional analysis of some renewable biofuels. **American Laboratory**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 15–20, 1996.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering: Second edition**. [S. l.: s. n.], 1993-. ISSN 00325910.v. 74

LIU, H. **CFD Modeling of Biomass Gasification Using a Circulating Fluidized Bed Reactor**. [S. l.: s. n.], 2014.

LIU, H.; GIBBS, B. M. Modeling NH₃ and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers. **Fuel**, [s. l.], v. 82, n. 13, p. 1591–1604, 2003.

LORA, E. *et al.* Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis**, [s. l.], p. 411–498, 2012.

MALHEIROS, G. OBLIVIOUS TO PRICE DROPS, BRAZIL'S 2023 FERTILIZER PURCHASES REMAIN TIMID. **DatamarNews**, [s. l.], 2022. Disponível em: <https://datamarnews.com/noticias/oblivious-to-price-drops-brazils-2023-fertilizer-purchases-remain-timid/>. Acesso em: 3 jul. 2023.

MARIANA C. S. FERNANDES. **ESTUDO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS: FONTES, PRODUÇÃO, MERCADO E IMPACTO AMBIENTAL**. [S. l.: s. n.], 2022.

MARTINS, A. R. *et al.* Reduced Reaction Model for Secondary Gas Phase in Biomass Gasification. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 35, n. 20, p. 16750–16759, 2021.

MAZZA, S. **Iron Complexes for Hydrogen Activation and Catalytic Hydrogenation**. [S. l.: s. n.], 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/283622077>. .

MENG, F. *et al.* **Planet compatible pathways for transitioning the chemical industry**. [S. l.: s. n.], 2022.

MEYERS, S.; SHANLEY, E. S. **INDUSTRIAL EXPLOSIVES-A BRIEF HISTORY OF THEIR DEVELOPMENT AND USE** *Journal of Hazardous Materials*. [S. l.]: Elsevier Science Publishers B.V, 1990.

MIN, Z. *et al.* Catalytic reforming of tar during gasification. Part V. Decomposition of NO_x precursors on the char-supported iron catalyst. **Fuel**, [s. l.], v. 116, p. 19–24, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Ammonia**. [S. l.], 2004. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ammonia>. Acesso em: 30 maio 2023.

NIKHILESH MUKHERJEE. **Thermodynamics of chemical reaction: How to shift reaction equilibrium to right in an equilibrium mixture**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/thermodynamics-chemical-reaction-how-shift-right-nikhilesh-mukherjee/>. Acesso em: 30 jul. 2023.

NIU, X.; SHEN, L. Evolution of carbon and nitrogen during chemical looping gasification of rapeseed cake with Ca-Fe oxygen carrier. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 431, 2022.

OLIVEIRA, M. P.; AUGUSTO, G.; CELLA, D. **MERCADO DE FERTILIZANTES: dependência de importações do**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://revista.fatectq.edu.br/index.php/interfacetecnologica/article/view/606>. Acesso em: 20 jun. 2023.

ORIKASA, H.; TOMITA, A. NO and N₂ formation behavior during the high-temperature O₂ gasification of coal char. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 405–411, 2003.

PAIXÃO, V. P.; SECCHI, A. R.; MELO, P. A. Preliminary Design of a Municipal Solid Waste Biorefinery for Environmentally Friendly NH₃ Production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 45, p. 15437–15449, 2018.

PATTABATHULA, V.; RICHARDSON, J. Introduction to ammonia production. [s. l.], 2016.

PEREIRA CHAGAS, A. **A SÍNTESE DA AMÔNIA: ALGUNS ASPECTOS HISTÓRICOS A IMPORTÂNCIA DA SÍNTESE DA AMÔNIA** *Quim. Nova*. [S. l.: s. n.], 2007.

PEREIRA, R. J. L.; HU, W.; METCALFE, I. S. Impact of Gas-Solid Reaction Thermodynamics on the Performance of a Chemical Looping Ammonia Synthesis Process. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 36, n. 17, p. 9757–9767, 2022.

PISTIKOPOULOS, E. N. *et al.* Process systems engineering – The generation next?. **Computers and Chemical Engineering**, [s. l.], v. 147, p. 107252, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2021.107252>.

POHJAKALLIO, M.; VUORINEN, T.; OASMAA, A. Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies. *Em: PLASTIC WASTE AND*

RECYCLING. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020. p. 359–384. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00013-X>.

RACHEL MARTINS HENRIQUES. **POTENCIAL PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA NO BRASIL COM RESÍDUOS DE BIOMASSA ATRAVÉS DA GASEIFICAÇÃO**. [S. l.: s. n.], 2009.

RAFIQUL, I. *et al.* Energy efficiency improvements in ammonia production - Perspectives and uncertainties. **Energy**, [s. l.], v. 30, n. 13, p. 2487–2504, 2005.

RITCHIE, H.; ROSER, M.; ROSADO, P. **Fertilizes**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://ourworldindata.org/fertilizers>. Acesso em: 21 jun. 2023.

ROCHA, M. Simulação De Um Reator De Combustão E Gaseificação Através De Uma Rede De Reatores Equivalentes Baseada Em Fluidodinâmica Computacional. [s. l.], p. 1–89, 2016.

RODRIGUES, R. **Modelagem Cinética e de equilíbrio combinadas para simulação de processos de gaseificação**. [S. l.: s. n.], 2015.

RUIZ, J. A. *et al.* **Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers**. [S. l.: s. n.], 2013.

RUSSEL, D. A.; WILUAMS, G. G. **History of Chemical Fertilizer Development**. [S. l.: s. n.], 1977.

SAHA, M. *et al.* Effect of co-flow oxygen concentration on the MILD combustion of pulverised coal. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 193, p. 7–18, 2019.

SANTOS, T. *et al.* **PODER CALORIFICO SUPERIOR (PCS) DE 6 CLONES DE Eucalyptus sp. COLETADOS NO ESTADO DE ALAGOAS**. Salvador: [s. n.], 2019. Disponível em: <http://congressoeucalipto.com.br/51.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2023.

SAYGIN, D. *et al.* Ammonia Production from Clean Hydrogen and the Implications for Global Natural Gas Demand. **Sustainability**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 1623, 2023.

SCHÄFER, S.; BONN, B. **Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part 1. Homogeneous reactions**. [S. l.: s. n.], 2000. Disponível em: www.elsevier.com/locate/fuel. .

SCHERVISH, M. J.; LAW, A. M.; KELTON, W. D. **Simulation Modeling and Analysis**. 5. ed. [S. l.: s. n.], 2014-. ISSN 01621459.

SIDDIQUE, K. *et al.* Hydrogen Abstraction from Hydrocarbons by NH₂. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 121, n. 11, p. 2221–2231, 2017.

SIEDLECKI, M.; DE JONG, W.; VERKOOIJEN, A. H. M. **Fluidized bed gasification as a mature and reliable technology for the production of bio-syngas and applied in the production of liquid transportation fuels-a review**. [S. l.]: MDPI AG, 2011.

SIKARWAR, V. S. *et al.* An overview of advances in biomass gasification. **Energy and Environmental Science**, [s. l.], v. 9, n. 10, p. 2939–2977, 2016.

SIKARWAR, V. S. *et al.* **Progress in biofuel production from gasification**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017.

SILVA, E. *et al.* Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis - Volume 1**, [s. l.], n. January, p. 1200, 2012.

SILVA, F. *et al.* **STUDY OF BED FLUIDIZATION THROUGH CFD ANALYSIS AND SIMULATION**. [S. l.: s. n.], 2021.

SINGH, R. I.; BRINK, A.; HUPA, M. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 585–614, 2013.

SINGH, L.; KALIA, V. C. **Waste biomass management - A holistic approach**. [S. l.]: Springer International Publishing, 2017.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. **Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. [S. l.: s. n.], 2003. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge>. .

STATISTA. **Global demand for agricultural fertilizer by nutrient from 2011/2012 to 2021/2022**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/438930/fertilizer-demand-globally-by-nutrient/#:~:text=Global%20fertilizer%20demand%20by%20nutrient%202011-2022&text=In%202021%2F2021%2C%20the%20total,especially%20noted%20in%20recent%20years>. Acesso em: 20 jun. 2023.

STATISTA. **Production of urea worldwide from 2009 to 2021**. [S. l.], 2023a. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1287028/global-urea-production/>. Acesso em: 25 jun. 2023.

STATISTA. **Production volume of ammonium nitrate worldwide from 2009 to 2021**. [S. l.], 2023b. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1287049/global-ammonium-nitrate-production/>. Acesso em: 25 jun. 2023.

STATISTA. **Production volume of ammonium sulfate worldwide from 2009 to 2021**. [S. l.], 2023c. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1287045/global-ammonium-sulfate-production/>. Acesso em: 25 jun. 2023.

SYED NAQVI. **What Is Ammonia And How Does It Impact Me?**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://www.blueland.com/articles/what-is-ammonia-and-how-does-it-impact-me>. Acesso em: 18 jun. 2023.

TAN, L. L.; LI, C. Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO_x and SO_x precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal. **Fuel**, [s. l.], v. 79, n. 15, p. 1891–1897, 2000.

THE NOBEL FOUNDATION. **Carl Bosch - Biographical**. [S. l.: s. n.], 2023a. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1931/bosch/biographical/>. Acesso em: 30 maio 2023.

THE NOBEL FOUNDATION. **Fritz Haber - Biographical**. [S. l.: s. n.], 2023b. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1918/haber/facts/>. Acesso em: 30 maio 2023.

THE ROYAL SOCIETY. **Ammonia : zero-carbon fertiliser, fuel and energy store**. [S. l.: s. n.], 2020a.

THE ROYAL SOCIETY. **Ammonia : zero-carbon fertiliser, fuel and energy store**. [S. l.]: The Royal Society, 2020b.

THORN, B. **The effect of dilution on the rate of a system in equilibrium**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://chemistry.stackexchange.com/questions/150785/the-effect-of-dilution-on-the-rate-of-a-system-in-equilibrium>. Acesso em: 19 jul. 2023.

THULYANI D. SANTOS. Balança Comercial de Fertilizantes no Brasil: Determinantes e Consequências. [s. l.], p. 1–44, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/223023>. Acesso em: 20 jun. 2023.

TOPOROV, D. **Combustion of pulverised coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas**. [S. l.: s. n.], 2014.

TSIAMIS, D. A.; CASTALDI, M. J. The Effects of Non-recycled Plastic (NRP) on Gasification: A Quantitative Assessment. **Earth Engineering Center - City University New York**, [s. l.], p. 1–42, 2018.

TU, J.; YEOH, G.-H.; LIU, C. **Computational Fluid Dynamics**. [S. l.: s. n.], 2018-. ISSN 1098-6596.v. 53

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. [S. l.]: Wiley, 2003.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics Second Edition**. [S. l.: s. n.], 2007. Disponível em: www.pearsoned.co.uk/versteeg.

WANG, P. *et al.* Ammonia production from nitrogen-rich biomass gasification: Nitrogen transformation from model amino acids. **Fuel**, [s. l.], v. 326, 2022a.

WANG, P. *et al.* Ammonia production from nitrogen-rich biomass gasification: Nitrogen transformation from model amino acids. **Fuel**, [s. l.], v. 326, 2022b.

WANG, J. *et al.* **Recent Advances in Electrochemical Synthesis of Ammonia through Nitrogen Reduction under Ambient Conditions**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2020.

WANG, S.; LUO, K.; FAN, J. CFD-DEM coupled with thermochemical sub-models for biomass gasification: Validation and sensitivity analysis. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 217, 2020.

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. **Combustion Science and Technology**, [s. l.], v. 27, n. 1–2, p. 31–43, 1981.

WILK, V.; HOFBAUER, H. Conversion of fuel nitrogen in a dual fluidized bed steam gasifier. **Fuel**, [s. l.], v. 106, p. 793–801, 2013.

WU, Y. *et al.* Effects of turbulent mixing and controlling mechanisms in an entrained flow coal gasifier. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 1170–1175, 2010.

WU, T. *et al.* Electrochemical synthesis of ammonia: Progress and challenges. **Materials Today Physics**, [s. l.], v. 16, 2021.

WYER, K. E. *et al.* **Ammonia emissions from agriculture and their contribution to fine particulate matter: A review of implications for human health**. [S. l.]: Academic Press, 2022.

XIE, J. *et al.* Simulation of co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed system. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 52–71, 2021.

YANG, S. *et al.* An efficient finite-rate chemistry model for a preconditioned compressible flow solver and its comparison with the flamelet/progress-variable model. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 210, p. 172–182, 2019.

YANG, B. *et al.* **Recent progress in electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: Strategies to improve the catalytic activity and selectivity.** [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2021.

YUAN, S. *et al.* HCN and NH₃ released from biomass and soybean cake under rapid pyrolysis. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 24, n. 11, p. 6166–6171, 2010.