



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DO GAMA
ENGENHARIA DE ENERGIA

**Modelagem, Caracterização e Simulação da
Pirólise do Carvão de Açai**

Autor: Ramsés Nascimento Rangel
Orientador: Fabio Alfaia da Cunha

Brasília, DF
2014



Ramsés Nascimento Rangel

Modelagem, Caracterização e Simulação da Pirólise do Carço de Açái

Monografia submetida ao curso de graduação, em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como obtenção do título em Bacharel em Engenharia de Energia.

Universidade de Brasília – UnB
Faculdade UnB Gama- FGA

Banca Examinadora

Prof. Dr. Fabio Alfaia da Cunha, UnB/FGA

Orientador

Profa.Dra.Thais Maia Araújo, UnB/FGA

Membro convidado

Prof. Dr. Augusto César de M. Brasil, UnB/FGA

Membro convidado

Brasília, 27 de novembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço á Deus primeiramente, por ter me dado força e sabedoria para superar as dificuldades e atingir mais essa conquista em minha vida.

A toda a minha família, principalmente a minha mãe, Célia Maria, e a meu irmão, Aluisio Nascimento, e minha namorada Elisabeth Niman pela força e o apoio em todos os momentos da minha vida.

A todo o pessoal do Instituto de Química, principalmente ao pessoal do LAB CERVA, LMC e ao laboratório de FISICO QUIMICA principalmente ao Faustino.

A Paula e o Yuri técnico do laboratório de química da FGA.

Aos alunos da professora Dra. Juliana Petrocci, Brytne Holanda e Tais Goulart, que me ajudaram em grande parte deste trabalho.

A professora Dra. Juliana Petrocchi, professora Dra. Andréia Alves, professora Dra. Roseany de Vasconcelos, professora Dra. Sandra Maria, professora Dra. Grace, professor Dr. Marcelo Bento e professor Dr. Augusto Brasil que sempre me auxiliaram diversas vezes, e sempre estiveram disponíveis em me ajudar.

Em especial ao meu professor orientador, Dr. Fabio Alfaia da Cunha, pela excelente orientação, a enorme paciência que teve em ensinar, a grande dedicação, o constante incentivo, enfim por tudo que ele me ensinou, ajudou e aconselhou. Sou eternamente grato ao senhor.

Por fim em especial a grande mãe que eu fiz na Engenharia e tiver a enorme felicidade em ter ao meu lado durante o curso de Engenharia de Energia, Professora Dra. Thais Maia Araújo, a quem eu também sou eternamente grato, por todos os conselhos, orientações, pela paciência enfim por tudo que a senhora pode fazer e contribuir para a minha formação. Muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso é apresentada a modelagem, caracterização e simulação da pirólise do caroço de açaí. A modelagem é baseada nas equações de conservação de massa, conservação de quantidade de movimento, conservação de energia e conservação de espécies químicas. Ao todo doze equações de conservação são consideradas. Oito equações estão relacionadas às espécies N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 (representa os hidrocarbonetos leves) e C_6H_6 (representa o alcatrão, hidrocarboneto pesado). Os termos de fonte de massa (secagem, pirólise e gaseificação) são apresentados e discutidos apropriadamente. A cinética das reações homogêneas e heterogêneas é contabilizada através de reações globais. Para a caracterização, o caroço de açaí foi fracionado em três partes, sendo a parte mais externa representada pela casca, a parte vermelha a intermediária e a parte branca a mais interna do caroço de açaí. A caracterização das frações do caroço de açaí se deu pela análise imediata, massa específica a granel, poder calorífico e análise por termogravimetria (TG). Para a massa específica a granel, foram construídas peças no formato de cubo, utilizando a impressora 3D, com volume de 1 cm^3 . Por fim a, Foram feitas três simulações. Uma para a madeira como referencia, outra para o caroço de açaí com propriedades homogêneas e para o caroço de açaí com propriedades heterogêneas.

Palavras Chave: Caracterização, Caroço de Açaí, Equações, Espécies, Modelagem, Pirólise e Secagem e Simulação.

ABSTRACT

In this final work degree, it is presented the Açai seed pyrolysis modeling, characterization and simulation. The modeling is based on mass conservation, momentum conservation, energy conservation and chemical species conservation equations. In overall there are twelve conservation equations, whose eight are related to the chemical species $N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4$ (corresponding to light hydrocarbons) and C_6H_6 (corresponding to tar and heavy hydrocarbons). The mass source terms (drying, pyrolysis, gasification) are properly discussed and presented. The kinetics of homogeneous and heterogeneous chemical reactions take part into global reactions. For characterization, the Açai seed was fractionated into three portions, which the external one is the bark, the red one is the middle layer and at least the white one, properly the seed. The seed fraction characterization has been made through direct analysis, specific mass from the grain particle, calorific value and thermogravimetry (TG). For the specific mass was built cube parts in a 3D printer, with the 1 cm³ volume measurement. To conclude, simulations were done for a wood, as reference, for the seed with homogeneous properties and for the seed with heterogeneous properties.

Key words: Açai seed, Characterization, Drying, Equations, Species, Modeling, Pyrolysis and Simulations

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. BIOMASSA.....	2
2. OBJETIVO.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
3.1. AÇAÍ.....	5
3.2. PIRÓLISE.....	6
4. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	8
4.1. EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DE MASSA E CONSERVAÇÃO DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO.....	8
4.1.1. Equação de conservação de energia.....	8
4.1.2. Equação de conservação de espécies.....	10
4.2. MECANISMO DE REAÇÃO QUÍMICA.....	12
4.2.1. Mecanismo de reação homogênea.....	12
4.2.2. Mecanismo de reação heterogênea.....	14
4.3. MODELAGEM DOS TERMOS DE FONTE DE MASSA.....	15
4.3.1. Modelo matemático para secagem.....	15
4.3.2. Modelo matemático para pirólise.....	16
4.3.3. Cálculo da composição dos gases voláteis da pirólise.....	16
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DO SÓLIDO.....	19
4.5. EQUAÇÕES PARA O CALCULO DE ALGUMAS PROPRIEDADES PARA O CAROÇO DE AÇAÍ.....	20
4.5.1. Massa Específica Intrínseca.....	21
4.5.2. Condutividade Térmica do sólido.....	21
4.5.3. Calor específico do sólido e Peso Atômico.....	22
4.5.4. Celulose Hemicelulose e Lignina.....	22
4.5.5. Área Superficial.....	23
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
5.1. ANÁLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ.....	24
5.1.1. Análise Imediata.....	26
5.1.1.1 Teor de Umidade.....	26
5.1.1.2 Teor de Voláteis.....	27

5.1.1.3	Teor de Cinzas	28
5.1.1.4	Teor de Carbono Fixo	29
5.1.2.	Massa específica a Granel	29
5.1.3.	Poder Calorífico	30
5.1.4.	Análise Termogravimétrica	33
6.	RESULTADO E DISCURSÕES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
6.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CAROÇO DE AÇAÍ	34
6.1.1.	Análise Imediata	34
6.1.1.1	Teor de Umidade.....	34
6.1.1.2	Teor de Voláteis.....	36
6.1.1.3	Teor de Cinzas	39
6.1.1.4	Teor de carbono fixo	41
6.1.2.	Massa Especifica a Granel	42
6.1.3.	Poder calorífico.....	44
6.1.4.	Análise Termogravimétrica	47
7.	PROCEDIMENTOS PARA SIMULAÇÃO	50
7.1.	CARACTERIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO	50
7.2.	CONSTRUÇÃO DA MALHA	51
7.3.	LEVANTAMENTO DE TODAS AS PROPRIEDADES DO CAROÇO DE AÇAÍ NECESSARIAS PARA SIMULAÇÃO.....	53
7.3.1.	Análise Imediata	54
7.3.2.	Massa específica intrínseca do sólido e o Peso atômico do sólido.....	54
7.3.3.	Massa específica intrínseca do coque, Poder Calorífico do coque e Entalpia de Pirólise. 54	
7.3.4.	Massa específica aparente	55
7.3.5.	Diâmetro do poro	55
7.3.6.	Porosidade	55
7.3.7.	Área Superficial.....	55
7.3.8.	Celulose Hemicelulose e Lignina	55
7.3.9.	Poder calorífico.....	56
7.4.	INTERPOLAÇÃO E EXTRAPOLAÇÃO DAS PROPRIEDADES MEDIDAS	57
8.	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	60
8.1.	PERDA DE MASSA	60
8.2.	REATIVIDADE	61
8.3.	PERFIL DE TEMPERATURA	62

8.4. CAMPOS DE TEMPERATURA	64
8.5. CAMPOS DE POROSIDADE	67
9. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES	70
10. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Distribuição da Energia Gerada no Mundo (IEA, 2011).....	1
Figura 1.2-Oferta interna de Energia Elétrica. (BEN, 2013).....	1
Figura 1.3- Gaseificação no Mundo (Worldwide data base, 2013).....	2
Figura 1.4- Fontes de biomassa. (Adaptado de Cortez et al, 2008.).....	3
Figura 3.1- Semente do açaí. (Cruz et al, 2010).....	5
Figura 4.1-- Composição dos gases voláteis (Thunman, 2007).	16
Figura 5.1-1)Caroço de açaí com fibras; 2) Fibras; 3) Caroço de açaí desfibrado.....	24
Figura 5.2-1) Casca do Açaí; 2) Triturador;3) Casca Triturada e peneirada.....	24
Figura 5.3-1) Parte vermelha; 2) Triturador 3) Parte vermelha triturada e peneirada.....	25
Figura 5.4-1)Parte branca; 2) Triturador; 3) Parte branca triturada;	25
Figura 5.5-1)Peneira; 2) Malha; 3) Dados da malha.	25
Figura 5.6)1) Estufa de secagem; 2) Dessecador; 3) Balança de precisão.	26
Figura 5.7- 1) Estufa; 2) Mufla; 3) Balança de precisão.	27
Figura 5.8- 1)Mufla; 2) Dessecador; 3) Balança de precisão.	28
Figura 5.9- 1)Desenho no Catia; 2)Impressora UP3D; 3) Peças no formato do cubo em PLA.	29
Figura 5.10- 1) Acido Benzóico; 2) Mão cinética; 3) Acido Benzóico Comprimido.	30
Figura 5.11- 1)Tampa da bomba com a panela de ferro; 2) Panela de ferro com fio de cobre.31	
Figura 5.12- 1)Equipamento; 2) Balão de Oxigênio;3) Bomba dentro do Equipamento.....	31
Figura 5.13- 1)Termopar digital; 2) Equipamento Ligado; 3) Resíduo do cobre.	32
Figura 5.14-1)Equipamento SDT Q600; 2)Cadinho da amostra e de referencia;3) Resíduo...33	
Figura 6.1-Casca amostra 1; Casca amostra 2.....	34
Figura 6.2- 1) Parte vermelha amostra 1; 2) Parte vermelha amostra 2.	35
Figura 6.3-1) Amostra1 parte branca; 2)Amostra 2 parte branca.....	35
Figura 6.4-1) Casca amostra 1 2) Casca amostra 2.	36
Figura 6.5-1)Amostra 1 parte vermelha;2) Amostra 2 parte vermelha.	37
Figura 6.6-1) Amostra 1 parte branca ; 2) Amostra 2 parte branca.	38
Figura 6.7-1) Casca amostra 1; 2) Casca amostra 2.	39
Figura 6.8-1)Parte vermelha amostra 1 2)Parte vermelha amostra 2	40
Figura 6.9-1)Amostra 1 parte branca ; 2) Amostra 2 parte branca.....	40
Figura6.10-Massa da casca do caroço de açaí.....	42
Figura 6.11- Massa da parte vermelha.	43
Figura 6.12-Massa da parte branca.....	43
Figura 6.13-1)Massa de acido benzóico; 2) Dados do acido benzóico.	44
Figura 6.14-1) Casca amostra 1; 2) Casca amostra 2.	44
Figura 6.15-1)Parte vermelha amostra 1; 2) Parte vermelha amostra 2.....	45
Figura 6.16-1) Parte branca amostra 1; 2) Parte branca amostra 2.....	45
Figura 6.17-1)Resíduo de cobre;2) Resíduo de cobre de todas as amostras.	45
Figura 6.18- Curva termogravimétrica	47
Figura 6.19-1) Curvas Termogravimétricas Martins (2009); 2) Curva termogravimétrica frações de açaí.	48
Figura 7.1- 1) Biomassa; 2) Reator mais a biomassa; 3) Como o gás se movimenta.	50
Figura 7.2- Frações do caroço de açaí.	51
Figura 7.3-1)Criação do retângulo; 2) Criação do círculo.....	52
Figura 7.4- Interface do Gambit:Malha construída.	52
Figura 7.5-Malha no Matlab (região próxima do caroço).	53

Figura 8.1-Perda de massa devido à pirólise.	60
Figura 8.2- Reatividade das biomassas.....	61
Figura 8.3- Valores máximos de reatividade das biomassas simuladas.	62
Figura 8.4- Perfil térmico.	63
Figura 8.5-Perfil térmico com a linha de referência.....	64
Figura 8.6-Campos de temperatura.	66
Figura 8.7- Campos de Porosidade.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Parâmetros do caroço de açaí desfibrilado (UnB/UFPA, 2011).	6
Tabela 3.2- Estágios da gaseificação. (D'AVILLA, 1984)	7
Tabela 4.1-Comparação entre as equações.....	11
Tabela 4.2- Mecanismos Globais para as reações Homogêneas. (HLA, 2004)	13
Tabela 4.3 Constantes para as reações da tabela.	13
Tabela 4.4 Taxa líquida de reações homogêneas em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$	13
Tabela 4.5- Mecanismos de Reações Heterogênea (THUNMAN, 2007).	14
Tabela 4.6- Parâmetros das constantes de taxa (THUNMAN, 2007).	14
Tabela 4.7- Taxa líquida de reações heterogêneas em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$	15
Tabela 4.8-- Calor de reação das reações heterogêneas.	15
Tabela 4.9-- Reações do modelo de superposição.....	16
Tabela 4.10- Calor de reação para vários combustíveis (THUNMAN 2007).....	17
Tabela 4.11-Composição dos gases voláteis.	19
Tabela 4.12-Coefficiente e Peso atômico	21
Tabela 6.1-Teor de umidade Casca caroço de Açaí.	34
Tabela 6.2-Teor de umidade parte vermelha do caroço do açaí.....	35
Tabela 6.3-Teor de umidade parte branca do caroço do açaí.	36
Tabela 6.4-Teor de voláteis para Casca.....	37
Tabela 6.5-Teor de voláteis para parte vermelha.	38
Tabela 6.6- Teor de voláteis para parte branca.....	38
Tabela 6.7-Teor de cinzas casca.	39
Tabela 6.8-Teor de cinzas parte vermelha.....	40
Tabela 6.9-Teor de cinzas parte branca.	41
Tabela 6.10- Teor de Carbono fixo.	42
Tabela 6.11-Massa específica a Granel.	43
Tabela 6.12-Resultados do procedimento	46
Tabela 6.13-Poder Calorífico da Casca	46
Tabela 6.14-Poder Calorífico da parte Vermelha.....	46
Tabela 6.15-Poder Calorífico da parte branca.	46
Tabela 6.16 Análise Elementar Biomassa e Caroço de Açaí.	53
Tabela 6.17- Propriedades calculadas, estimadas e medidas experimentalmente.	56
Tabela 6.18-Composição dos gases de Pirólise.....	57

1. INTRODUÇÃO

Segundo ANEEL (2008), o petróleo é caracterizado pela tendência à alta cotação (superou os US\$ 100,00 por barril em 2008), o que estimulou a procura por outras fontes de energia com o desafio de reduzir o impacto ambiental e suportar o crescimento econômico

Com isso a procura por novas fontes de energia, principalmente as renováveis, tem crescido cada vez mais, na tentativa de diminuir a forte dependência do petróleo. A figura 1.1 abaixo mostra essa mudança no cenário mundial onde em 1973, o petróleo representava 46% da energia mundial e em 2009 passou a representar 32,8% da energia mundial segundo IEA (International Energy Agency,2011).

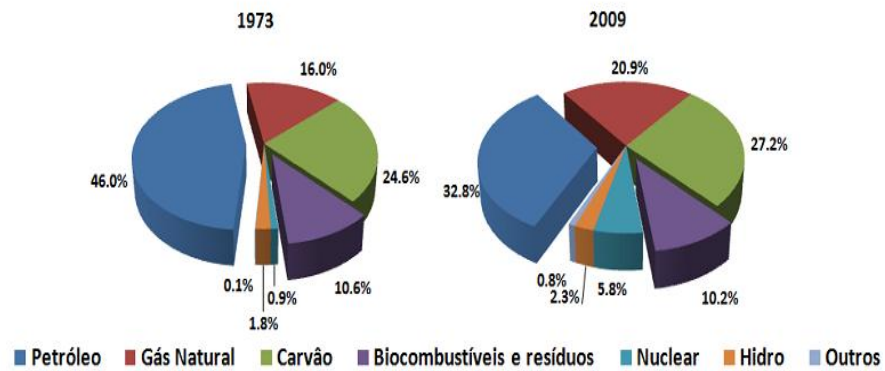


Figura 1.1- Distribuição da Energia Gerada no Mundo (IEA, 2011).

Já a matriz energética brasileira é uma matriz predominantemente renovável, onde segundo o relatório do Balanço Energético Nacional (BEN, 2013), 76.9% da matriz energética brasileira corresponde à geração hidráulica como mostra figura 1.2.

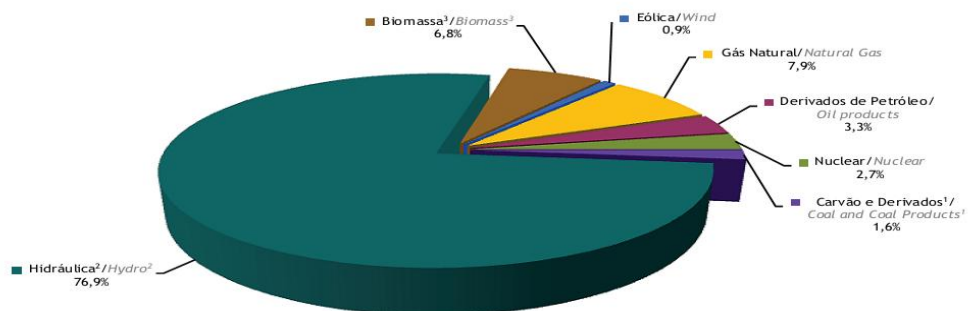
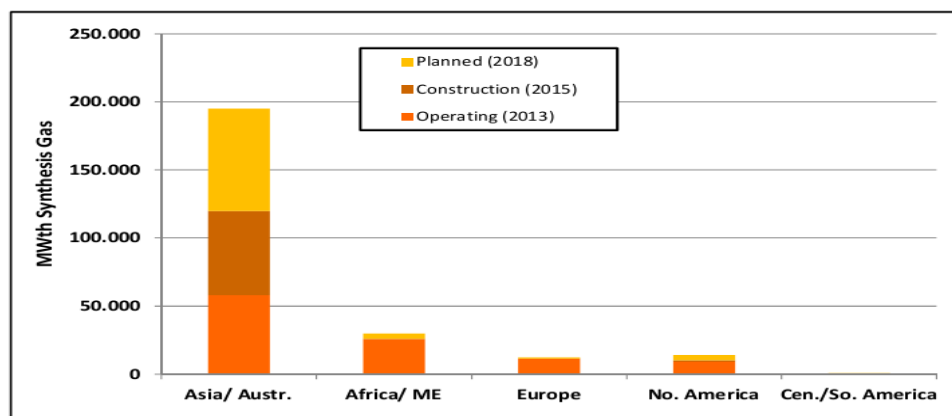


Figura 1.2- Oferta interna de Energia Elétrica. (BEN, 2013).

Entretanto não que dizer que o país está imune à crise, em relação à produção de energia, no seu setor energético. Desde início de março de 2014, vem ocorrendo a crise em Cantareira, onde segundo a Sabesp (companhia de saneamento básico do estado de São Paulo), o volume de água atingiu o nível de 8,9% da sua capacidade. Na tentativa de contornar o problema, o país foi obrigado a ligar as termelétricas.

Nesse contexto é que retorna novamente em pauta o assunto sobre a pesquisa em novas fontes de energia renováveis. Com isso, a gaseificação vem mostrando em outros países que pode ser uma fonte de energia renovável há ser explorada no Brasil, como podemos observar na figura 1.3.



Source: GTC Database, 2013

Figura 1.3- Gaseificação no Mundo (Worldwide data base, 2013).

Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S.DoE), em 2010 havia 144 plantas de gaseificação e 427 gaseificadores em operação no mundo, a maioria funcionando a base de carvão e petróleo. A china é o principal país, onde a partir de 2001 tem se construindo as plantas mais recentes. Na Europa, a Alemanha é o país onde se concentra o maior numero de gaseificadores de acordo com Kikkels & Verbong(2011).

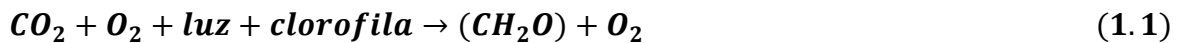
A pirólise que é um dos estágios da gaseificação, e é o que realmente vai ser estudado neste trabalho.

1.1. BIOMASSA

Segundo Jenkins et al.,(2008), embora não seja a mais utilizada entre os combustíveis sólidos, a biomassa vem se tornando uma fonte atrativa, pois é uma fonte renovável e sua aplicação, como combustível, fornece zero de emissão de CO₂ ao meio ambiente, a grande maioria biomassa apresenta baixo teor de cinzas, o que diminui

problemas relacionados a resíduos, limpeza de equipamentos, e vários outros aspectos operacionais.

A biomassa expressa um conceito muito abrangente, de acordo com Farfan (2004), ela buscar designar todo o recurso renovável oriundo de matéria orgânica de origem animal ou vegetal. É uma fonte que usa, de forma indireta, a energia solar, na qual a radiação é convertida em energia química através da fotossíntese, razão a qual é considerada como um tipo energia renovável, segundo CGEE (2010). De acordo com Klass (1998), o processo de fotossíntese é representado equação 1.1.



As fontes de biomassa podem ser divididas em quatro grandes grupos principais, indicadas na figura 1.4, segundo Cortez et al., (2008): vegetais lenhosos, vegetais não lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos. É importante saber o tipo de biomassa utilizada, para poder determinar o processo tecnológico a ser empregado na transformação de biomassa em energia.

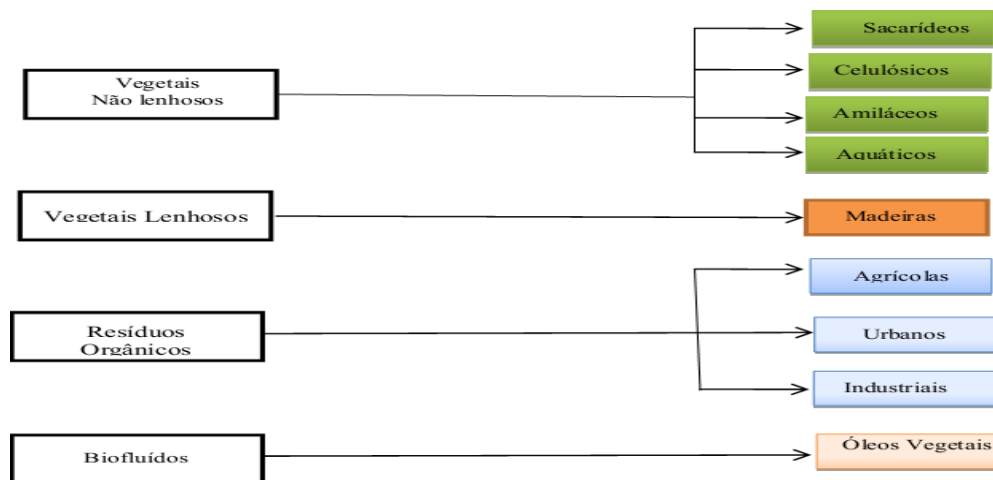


Figura 1.4- Fontes de biomassa. (Adaptado de Cortez et al, 2008.)

A composição química, quando analisada a biomassa para produção de combustível, é basicamente formada por “C”, “H”, “N”, “O”, “S” e “cinzas”. Segundo Rendero et al., (2008) é importante saber a composição química da biomassa por meio dela, será possível obter os percentuais mássicos de determinados elementos da amostra.

2. OBJETIVO

2.1.OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é apresentar modelagem matemática, a caracterização do caroço de açaí e realizar a simulação da pirólise do caroço de açaí.

2.2.OBJETIVO ESPECÍFICO

Colocam-se como objetivos específicos do trabalho o levantamento e a caracterização das propriedades termoquímicas do caroço de açaí, necessárias para a simulação numérica da Pirólise. Verificação se existe similaridade entre a pirólise do caroço açaí e a pirólise e madeira. Por fim, também se pretende analisar qual efeito de se tratar o caroço de açaí com propriedades constantes com a posição e com propriedades variáveis com o raio do caroço.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. AÇAÍ

A palmeira *Euterpe Oleracea Mart.*, conhecida como açazeiro pode ser considerada como a palmeira de maior importância econômica social e cultural da região norte do Brasil, de acordo com Queiroz & Melém Junior., (2001). Por ser altamente produzido e consumido, a quantidade de resíduos gerado do fruto do açaí é muito grande. Assim o resíduo do caroço de açaí vem sendo estudado na produção de energia através da gaseificação.

O resíduo gerado do fruto do açaí é basicamente formado pelo caroço do açaí ou semente, e as fibras do açaí. A semente do açaí, segundo Oliveira et al (2002), é admitida como recalcitrantes, ou seja, está sujeita a deterioração durante a secagem. Apresenta uma forma globosa e ocupa a maior parte do fruto. Já as fibras se encontram localizada ao redor da semente como mostra a figura 3.1.

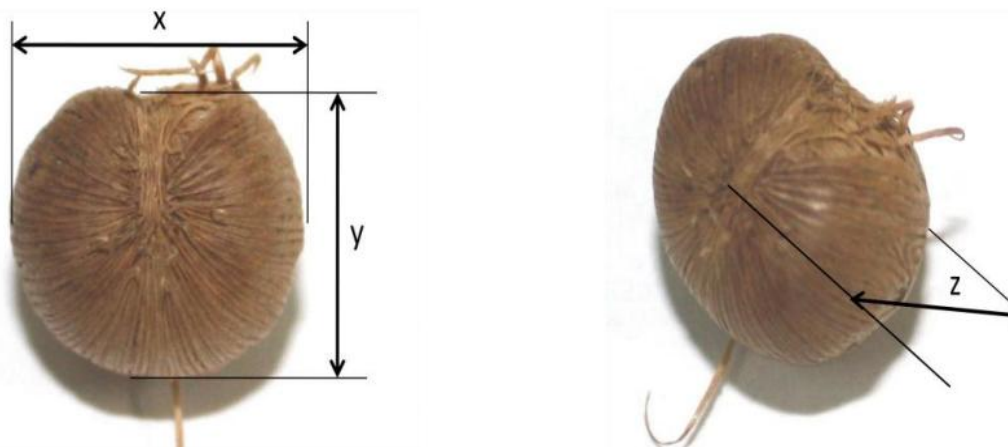


Figura 1.5- Semente do açaí. (Cruz et al, 2010).

Na prática, dependendo do tipo de tecnologia a seu usado na gaseificação, não é interessante manter essas fibras, pois elas geram incrustações de alcatrão em certos pontos do gaseificador. Na tabela 3.1, alguns dados são apresentados para utilização dos modelos matemáticos como, o diâmetro médio, a massa específica aparente, as análises imediatas e elementares da semente de açaí desfibrado.

Tabela 3.1- Parâmetros do caroço de açaí desfibrilado (UnB/UFPA, 2011).**Tabela 3.1: Parâmetros do caroço de açaí desfibrado**

Características	Valor	Método
Tamanho médio (mm) ¹	10,32	
Massa Específica Aparente (kg/m ³) ¹	473,92	
<i>Análise Imediada (%bs) da Amostra-2</i>		
Teor de Umidade	15,48	ASTM E 871-82
Teor de Voláteis	79,93	ASTM E 872-82
Teor de Cinzas	1,39	ASTM E 871-82
Carbono Fixo	18,68	ASTM E 870-82
PCS (MJ/kg)	18,141	ASTM E 711-87
<i>Análise Elemetar (%bs)</i>		
C	46,04	
H	6,77	
O	38,3	
N	7,99	
S	0,08	

Fonte: Laboratório de caracterização EBMA-UFPA e LABCAT-UNB

3.2. PIRÓLISE

A pirólise é um estágio da gaseificação, que segundo Puig-Arnavantetal (2010), é considerado uma das formas mais eficientes de converter biomassa em energia.

Para entendermos melhor como funciona esse processo de gaseificação e da pirólise, a reação foi dividida em quatro estágios de acordo com Sánches Prieto (2003), o primeiro estágio que ocorre a secagem, responsável por parte da perda de umidade da biomassa. Depois é o estágio da pirólise, onde ocorre a liberação de alguns produtos voláteis, hidrocarbonetos e alcatrão. Pode ocorrer também a liberação de alguns ácidos. Logo em seguida ocorre o estágio de combustão ou oxidação que é responsável por fornecer a energia necessária para ocorrer a redução ou gaseificação. E por fim o estágio de redução onde ocorre uma série de reações endotérmicas que finaliza a conversão da

biomassa em um gás energético. Vale ressaltar que, Sanches Prieto (2003) e D'Avila(1984) considerou em etapas o processo da gaseificação, passando a idéia de que essas etapas ocorrem separadamente. Porém, neste presente trabalho, essas etapas ocorreram simultaneamente.

As reações que ocorrem em cada estágio, são apresentados na tabela 3.2, segundo D'Avila(1984) :

Tabela 3.2- Estágios da gaseificação. (D'AVILLA, 1984)

Etapa	Reação
Estágio de Secagem	$\rightarrow H_2O(\text{gasoso})$
Estágio de Pirólise	$\rightarrow H_2O(\text{gasoso}) + \text{Metanol} + \text{AcidoAcético} + \text{Alcatrões}$
Estágio de Combustão	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ Na presença de Hidrogênio: $H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O(\text{gasoso})$
Estágio de Redução	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

4. MODELAGEM MATEMÁTICA

As hipóteses simplificadoras básicas sobre a partícula são as mesmas adotadas por Cunha (2010). Logo abaixo estão as equações governantes, que regem a pirólise.

4.1. EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO DE MASSA E CONSERVAÇÃO DE QUANTIDADE DE MOVIMENTO

As equações de conservação da massa e conservação de quantidade de movimento, para escoamento incompressível e o fluido newtoniano, como citadas no trabalho de Cunha 2010, são dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = \dot{\omega}_{sec} + \dot{\omega}_{pir} + \dot{\omega}_{E,C} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{(\rho\mathbf{u})}{\varepsilon} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho\mathbf{u}\mathbf{u}}{\varepsilon^2} \right) = -\nabla p + \rho g + \nabla \cdot \left(\frac{\mu_e \cdot \nabla \mathbf{u}}{\varepsilon} \right) + (\nabla p)_p \quad (4.2)$$

Os termos $\dot{\omega}_{secagem}$, $\dot{\omega}_{pirólise}$, $\dot{\omega}_{E,C}$ são fontes de massa devido à secagem, pirólise e reações heterogêneas, respectivamente. O termo $(\nabla p)_p$ modela o arrasto criado devido o meio poroso, calculado como:

$$(\nabla p)_p = -\frac{\mu_g}{K} \mathbf{u} - CF \frac{\rho}{\sqrt{K}} \frac{|\mathbf{u}|\mathbf{u}}{\varepsilon^{3/2}} \quad (4.3)$$

Nas equações (4.1), (4.2), e (4.3) \mathbf{u} é a velocidade de Darcy. É importante ressaltar que esta não é uma velocidade física. A velocidade média intrínseca (\mathbf{V}), que representa a velocidade real do meio poroso, e a velocidade de Darcy, se relaciona através da equação:

$$\mathbf{u} = \varepsilon \mathbf{V} \quad (4.4)$$

Onde o termo ε representa a porosidade do meio.

4.1.1. Equação de conservação de energia

A equação de Conservação de energia, considerando o equilíbrio térmico entre as fases é apresentada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T_g) + \nabla \cdot (\rho_g c_{p,g} u T_g) = -\nabla \cdot (k \nabla T_g) + S_{T,g} \quad (4.5)$$

Onde:

$$\rho c_p = (1 - \varepsilon) \rho_{s,l} c_{p,s} + \varepsilon \rho_g c_{p,g} \quad (4.6)$$

$$k = (1 - \varepsilon) k_s + \varepsilon k_g + k_{rad} \quad (4.7)$$

Os termos $c_{p,s}$ e k_s representam, respectivamente, o calor específico e a condutividade térmica do meio sólido. Já os termos $c_{p,g}$ e k_g representam o calor específico e a condutividade térmica do meio gasoso. Ou seja, essa equação de conservação de energia leva em consideração os dois meios, o sólido e gasoso em uma única equação. A massa específica intrínseca do meio sólido é representada por $\rho_{s,l}$. O efeito da troca de calor por radiação no meio poroso é representado por um aumento de sua condutividade térmica por k_{rad} .

O termo de fonte térmico é composto por:

$$S_{t,g} = - \sum_{k=1}^{NSP} \dot{\omega}_{O,k} h_k + \dot{\omega}_{sec} H_{sec} + \dot{\omega}_{pir} H_{pir} + \sum_{k=1}^{NSP} \dot{\omega}_{E,k} \Delta H_{RkE} + Q_{rad} \quad (4.8)$$

Os termos $\sum_{k=1}^{NSP} \dot{\omega}_{O,k} h_k$ e $\sum_{k=1}^{NSP} \dot{\omega}_{E,k} \Delta H_{RkE}$ representam a geração de calor devido as reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente. E os termos h_k e ΔH_{RkE} são calores de reação devidos reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente. Já os termos $\dot{\omega}_{sec} H_{sec}$ e $\dot{\omega}_{pir} H_{pir}$ representam as fontes de energia devido à secagem e a pirólise, respectivamente. O H_{sec} é o calor latente de vaporização da água e $H_{pirólise}$ é o calor de reação da pirólise.

O último termo da equação 4.8, representa a potência radiativa trocada entre o meio ambiente e o caroço de açaí. Esse termo será calculado através da seguinte expressão:

$$Q_{rad} = A_{sup} \sigma \varepsilon_A (T_{rad}^4 - T_{sup}^4) \quad (4.9)$$

Onde σ representa a constante Stefan-Boltzman. Já o ε_A representa a emissividade da superfície e A_{sup} a área da superfície. Por último T_s representa a temperatura da superfície sólida e T_{rad} é uma temperatura de referência.

4.1.2. Equação de conservação de espécies

A equação de conservação de espécies químicas, considerando um sistema monofásico multicomponente, é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho Y_k) + \nabla \cdot (\rho u Y_k) = \nabla \cdot (\varepsilon J_k) + S_k \quad (4.10)$$

O índice k representa uma espécie química específica. As espécies químicas consideradas neste trabalho são O_2 , H_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 e C_6H_6 . Os termos de fonte para cada espécie química são dados abaixo:

Para o oxigênio:

$$S_{O_2} = \dot{\omega}_{O,O_2} + \dot{\omega}_{E,O_2} + Y_{O_2} \mathbf{j}_c \quad (4.11)$$

Para o hidrogênio gasoso:

$$S_{H_2} = \dot{\omega}_{O,H_2} + \dot{\omega}_{E,H_2} + f_{pir,H_2} \dot{\omega}_{pir,H_2} + Y_{H_2} \mathbf{j}_c \quad (4.12)$$

Para o Nitrogênio:

$$S_{N_2} = Y_{N_2} \mathbf{j}_c \quad (4.13)$$

Para o monóxido de carbono:

$$S_{CO} = \dot{\omega}_{O,CO} + f_{pir,CO} \dot{\omega}_{pir,CO} + \dot{\omega}_{E,CO} + Y_{CO} \mathbf{j}_c \quad (4.14)$$

Para o dióxido de carbono:

$$S_{CO_2} = \dot{\omega}_{O,CO_2} + f_{pir,CO_2} \dot{\omega}_{pir,CO_2} + \dot{\omega}_{E,CO_2} + Y_{CO_2} \mathbf{j}_c \quad (4.15)$$

Para o vapor de água:

$$S_{H_2O} = \dot{\omega}_{O,H_2O} + \dot{\omega}_{sec,H_2O} + f_{pir,H_2O} \dot{\omega}_{pir,H_2O} + \dot{\omega}_{E,H_2O} + Y_{H_2O} \mathbf{j}_c \quad (4.16)$$

Para o gás metano:

$$S_{CH_4} = \dot{\omega}_{O,CH_4} + f_{pir,CH_4} \dot{\omega}_{pir,CH_4} + Y_{CH_4} \mathbf{j}_c \quad (4.17)$$

Para o benzeno gasoso:

$$S_{C_6H_6} = \dot{\omega}_{O,C_6H_6} + f_{pir,C_6H_6} \dot{\omega}_{pir,C_6H_6} + Y_{C_6H_6} \mathbf{J}_c \quad (4.18)$$

O termo $\dot{\omega}_{sec,k}$ representa a taxa líquida de produção de vapor de água devido a secagem. Os termos $\dot{\omega}_{O,k}$ representam a taxa líquida de produção da espécie k devido as reações homogêneas. Nesse caso podemos observar sete espécies estão presente nas reações homogêneas, o O_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 e C_6H_6 . Os termos $\dot{\omega}_{E,k}$ são as taxas líquidas de produção da espécie k devido a reação heterogênea. Cinco espécies estão presentes nas reações heterogêneas: H_2 , O_2 , CO , CO_2 e H_2O . O $\dot{\omega}_{pir,k}$, é a taxa líquida de produção da espécie k devido a reação de pirólise. Ocorre a formação de seis espécies na pirólise: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 e C_6H_6 .

O somatório dos fluxos difusivos de todas as equações de conservação deve ser nulo: $\sum_{k=1}^{N_{esp}} \mathbf{J}_k = 0$, como a lei de Fick será utilizada na aproximação do fluxo de difusão de espécies, $\mathbf{J}_k = -\rho D_{k,eff} \nabla Y_k$, por isso está somatória não será nula, ocorrerá à formação de um resíduo em cada equação de conservação de espécie. Para contornar esse problema, foi adotada a correção de Curtiss & Hirschfelder (Curtiss & Hirschfelder, 1952), que iguala o somatório ao resíduo: $\sum_{k=1}^{N_{esp}} \mathbf{J}_k = j_c$. Tal correção é incorporada em cada equação de conservação de espécie e sua distribuição é posta proporcional à fração de massa de cada espécie química: $Y_k j_c$.

Tabela 4.1- Comparação entre as equações.

Equação	Termo Transiente	Termo Advecção	Termo Difusão	Termo Fonte
Conservação de massa	$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho)$	$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u})$	-	$\dot{\omega}_{sec} + \dot{\omega}_{pir} + \dot{\omega}_E$
Quantidade de Movimento	$\frac{\partial}{\partial t} \frac{(\rho\mathbf{u})}{\varepsilon}$	$\nabla \cdot \left(\frac{\rho\mathbf{u}\mathbf{u}}{\varepsilon^2} \right)$	$\nabla \cdot \left(\frac{\mu_e \cdot \nabla \mathbf{u}}{\varepsilon} \right)$	$\rho g + \nabla p + (\nabla p)_p$
Conservação de Energia	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T_g)$	$\nabla \cdot (\rho_g c_{p,g} u T_g)$	$\nabla \cdot (K \nabla T_g)$	$S_{T,g}$
Conservação de Espécies	$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho Y_i)$	$\nabla \cdot (\rho u Y_k)$	$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{J}_k)$	S_k
Conservação para um escalar	$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\phi)$	$\nabla \cdot (\rho u \phi)$	$\nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi)$	S_ϕ

Ao invés de se reportar a cada equação de conservação individualmente, uma vez que todas as equações são semelhantes, pode-se ser reportar somente a equação de conservação de um escalar genérico, referenciado neste trabalho de ϕ . Assim, o primeiro termo da equação de conservação, dada na tabela 4.1, é o termo de acumulação transiente de ϕ . O segundo termo representa a advecção de ϕ , ou transporte de ϕ , devido o campo de velocidades u. O terceiro

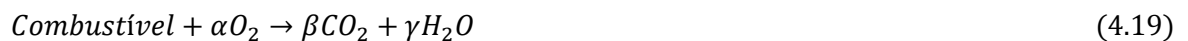
termo contabiliza o transporte de ϕ devido à difusão. E o último termo representa uma fonte ϕ , que pode ser criação ou destruição.

4.2. MECANISMO DE REAÇÃO QUÍMICA

Durante a gaseificação, ocorrem processos de oxidação e redução para formar os produtos da gaseificação. Segundo Thunman et al., (2001), os gases formados devido a reação da pirólise consiste principalmente de CO_2 , CO , H_2 , H_2O , hidrocarbonetos leves e pesados. Os hidrocarbonetos leves, representado por metano e etileno, eles apresentam características de ser não condensável a temperatura ambiente. Já os hidrocarbonetos pesados, representado pela formação do alcatrão (C_6H_6), são condensáveis a temperatura ambiente.

4.2.1. Mecanismo de reação homogênea

Os mecanismos das reações homogêneas utilizados neste trabalho serão globais. A principal característica do mecanismo global é que os reagentes são transformados em produtos de forma irreversível. O mecanismo global e a taxa global são descritos como:



$$\hat{R}_{Biom} = \frac{d[Biom]}{dt} = -AT^n p^m \exp\left(\frac{-E}{R_u T_g}\right) [Biom]^a \cdot [O_2]^b \quad (4.20)$$

Na equação 4.20 os termos α, β, γ , são coeficientes estequiométricos. Na equação 4.21 os valores de n e m são iguais à zero para determinadas faixas de temperatura e pressão podendo assim se determinado o fator exponencial para uma determinada energia de ativação. Segundo Westbrook & Dryer (1984), “a” e “b” são constantes empíricas calculadas para reproduzir os limites de inflamabilidade e velocidade de chama. Para as reações homogêneas, foram consideradas seis reações globais. Conforme a tabela 4.2, a primeira reação R_{10} , conhecida como deslocamento água-gás não está disponível no código de Cunha (2010), por isso esta será integrada ao código. Já R_{20} , R_{30} , R_{40} e R_{50} e R_{60} são reações de oxidação já disponíveis para uso.

Como base no mecanismo dado na tabela 4.2, as taxas líquidas de geração devido às reações homogêneas são dadas na tabela 4.3.

Tabela 4.2- Mecanismos Globais para as reações Homogêneas. (HLA, 2004)

Reações	Expressão de Taxa
R_{10} $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$\hat{R}_{CO} = -A_{CO} \exp\left(\frac{-E_{CO}}{R_u T_g}\right) [CO]^1 \cdot [O_2]^1$
R_{20} $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	$\hat{R}_{CH_4} = -A_{CH_4} \exp\left(\frac{-E_{CH_4}}{R_u T_g}\right) [CH_4]^{-0,3} \cdot [O_2]^{1,3}$
R_{30} $C_6H_6 + \frac{6}{2}O_2 \rightarrow 6CO + 6/2H_2$	$\hat{R}_{C_6H_6} = -A_{C_6H_6} \exp\left(\frac{-E_{C_6H_6}}{R_u T_g}\right) [C_6H_6]^{-0,1} \cdot [O_2]^1$
R_{40} $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$\hat{R}_{CO} = -A_{CO} \exp\left(\frac{-E_{CO}}{R_u T_g}\right) [CO]^{0,00} \cdot [O_2]^{0,25} [H_2O]^{0,50}$
R_{50} $CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2$	$\hat{R}_{CO_2} = -A_{CO_2} \exp\left(\frac{-E_{CO_2}}{R_u T_g}\right) [CO_2]^1$
R_{60} $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$\hat{R}_{H_2} = -A_{H_2} \exp\left(\frac{-E_{H_2}}{R_u T_g}\right) [H_2]^1 \cdot [O_2]^1$

Tabela 4.3- Constantes para as reações da tabela.

Parâmetros das constantes de Taxa	Referências
$A_{CO} = 0,278 \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^0 s^{-1}$	$\frac{E_{CO}}{R_u} = 1,56 \times 10^3$ (K) Petersen&Werther (2005)
$A_{CH_4} = 4,00 \cdot 10^9 \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^0 s^{-1}$	$\frac{E_{CH_4}}{R_u} = 24,40 \times 10^3$ (K) Westbrook&Dryer (1984)
$A_{C_6H_6} = 2,30 \cdot 10^9 \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^{-0,75} s^{-1}$	$\frac{E_{C_6H_6}}{R_u} = 15,00 \times 10^3$ (K) Westbrook&Dryer (1984)
$A_{CO} = 2,24 \cdot 10^{12} \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^{0,25} s^{-1}$	$\frac{E_{CO}}{R_u} = 20,13 \times 10^3$ (K) Westbrook&Dryer (1984)
$A_{CO_2} = 5 \cdot 10^8 \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^0 s^{-1}$	$\frac{E_{CO_2}}{R_u} = 20,13 \times 10^3$ (K) Westbrook&Dryer (1984)
$A_{H_2} = 9,87 \cdot 10^8 \left(\frac{kmol}{m^3}\right)^{-1} s^{-1}$	$\frac{E_{H_2}}{R_u} = 37,28 \times 10^2$ (K) Westbrook&Dryer (1984)

Tabela 4.4- Taxa líquida de reações homogêneas em kg/m³s.

$\dot{\omega}_{O,CO} = (\hat{R}_{10} + \hat{R}_{40})W_{g,CO} - (\hat{R}_{20} + 6\hat{R}_{30} + \hat{R}_{50})W_{g,CO}$
$\dot{\omega}_{O,CH_4} = (\hat{R}_{20})W_{g,CH_4}$
$\dot{\omega}_{O,C_6H_6} = (\hat{R}_{30})W_{g,C_6H_6}$
$\dot{\omega}_{O,O_2} = (1/2\hat{R}_{20} + 3\hat{R}_{30} + 1/2\hat{R}_{40} + 1/2\hat{R}_{60})W_{g,O_2} - (1/2\hat{R}_{50})W_{g,O_2}$
$\dot{\omega}_{O,CO_2} = (\hat{R}_{50})W_{g,CO_2} - (\hat{R}_{10} + \hat{R}_{40})W_{g,CO_2}$
$\dot{\omega}_{O,CO} = (\hat{R}_{10} + \hat{R}_{40})W_{g,CO} - (\hat{R}_{20} + 6\hat{R}_{30} + \hat{R}_{50})W_{g,CO}$
$\dot{\omega}_{O,H_2O} = (\hat{R}_{10})W_{g,H_2O} - (\hat{R}_{60})W_{g,H_2O}$
$\dot{\omega}_{O,H_2} = (\hat{R}_{10})W_{g,H_2} - (\hat{R}_{40} + 2\hat{R}_{20} + 3\hat{R}_{30})W_{g,H_2}$

4.2.2. Mecanismo de reação heterogênea

As reações heterogêneas são responsáveis pela gaseificação e oxidação do sólido. Através destas reações pode-se calcular o termo de fonte $\dot{\omega}_{E,C}$ apresentado na equação da conservação da massa (equação 4.1). Os Mecanismos globais da reação heterogênea considerados são apresentados na tabela 4.5. O símbolo C nas quatro reações heterogêneas representa o coque. Alguns autores consideram o coque sendo como carbono puro, porém o coque apresenta outros compostos, além do carbono presente na sua estrutura. Na tabela 4.6 estão os parâmetros das constantes de taxas para as reações heterogêneas R_{1E} a R_{4E} .

Tabela 4.5- Mecanismos de Reações Heterogênea (THUNMAN, 2007).

Reações	Taxa $\left(\frac{Kmol}{m^2s}\right)$	Constante de Taxa
R_{1E} $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	$R_{1E} = k_{1E}CO_2$	$k_{1E} = A_{1E} \exp\left(\frac{-E_{1E}}{R_u T_s}\right)$
R_{2E} $C + O_2 \rightarrow CO_2$	$R_{2E} = k_{2E}CO_2$	$k_{2E} = A_{2E} \exp\left(\frac{-E_{2E}}{R_u T_s}\right)$
R_{3E} $C + CO_2 \rightarrow CO$	$R_{3E} = k_{3E}CO_2$	$k_{3E} = A_{3E} \exp\left(\frac{-E_{3E}}{R_u T_s}\right)$
R_{4E} $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$R_{4E} = k_{4E}CO_2$	$k_{4E} = A_{4E} \exp\left(\frac{-E_{4E}}{R_u T_s}\right)$

Tabela 4.6- Parâmetros das constantes de taxa (THUNMAN, 2007).

$E_{1E} = 75000 \sim 84000$ (J/mol)	$E_{2E} = 1.1xE_{1E}$ (J/mol)	$E_{3E} = 2.2xE_{1E}$ (J/mol)	$E_{4E} = 1.6xE_{1E}$ (J/mol)
$A_{1E} = 10^{(0.2 \times 10^{-4} E_{1E} + 2)}$ (m/s)	$A_{2E} = 10^{(0.2 \times 10^{-4} E_{2E} + 2)}$ (m/s)	$A_{3E} = 10^{(0.2 \times 10^{-4} E_{3E} + 2)}$ (m/s)	$A_{4E} = 10^{(0.2 \times 10^{-4} E_{4E} + 2)}$ (m/s)

Como pode ser verificado na tabela 4.6, Thunman (2007) coloca todas as constantes de taxa em função da energia de ativação E_{1E} . Além disso, a energia de ativação, E_{1E} , está numa faixa entre 75000 e 84000 (J/mol), devido a diversidade de biomassas. No presente trabalho serão realizadas diversas simulações com diferentes valores E_{1E} , gerando diferentes curvas de perda de massa. Um dos objetivos do trabalho será verificar se algum valor de E_{1E} na faixa dada acima gera uma curva de perda de massa próxima da curva termogravimétrica medida experimentalmente.

Como base no mecanismo dado na tabela 4.5, as taxas líquidas de geração de espécies para as reações heterogêneas são dadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7- Taxa líquida de reações heterogêneas em $\text{kg/m}^3\text{s}$.

$\dot{\omega}_{E,C} = (\hat{R}_{1E} + \hat{R}_{2E} + \hat{R}_{3E} + \hat{R}_{4E})W_{s,C}S$
$\dot{\omega}_{E,CO_2} = (\hat{R}_{2E} - \hat{R}_{3E})W_{g,CO_2}S$
$\dot{\omega}_{E,H_2O} = (-\hat{R}_{4E})W_{g,H_2O}S$
$\dot{\omega}_{E,CO} = (\hat{R}_{1E} + 2\hat{R}_{3E} + \hat{R}_{4E})W_{g,CO}S$
$\dot{\omega}_{E,O_2} = (-\frac{1}{2}\hat{R}_{1E} - \hat{R}_{2E})W_{g,O_2}S$
$\dot{\omega}_{E,H_2} = (\hat{R}_{4E})W_{g,H_2}S$

A taxa líquida das espécies para as reações heterogêneas são dadas por $\dot{\omega}_{E,C}$, $\dot{\omega}_{E,CO_2}$, $\dot{\omega}_{E,H_2O}$, $\dot{\omega}_{E,CO}$, $\dot{\omega}_{E,O_2}$ e $\dot{\omega}_{E,H_2}$ representado na tabela 4.7. O parâmetro S representa a área superficial por unidade de volume dado em $\frac{m^2}{m^3}$. O calor de reação para cada reação heterogênea é dada por:

Tabela 4.8-- Calor de reação das reações heterogêneas.

Reação	Calor de Reação	Referência
R_{1E}	$\Delta H_{R_{1E}} = +9,2\text{MJ/kg}$	Ragland & Borman (1998)
R_{2E}	$\Delta H_{R_{2E}} = +32,8\text{MJ/kg}$	
R_{3E}	$\Delta H_{R_{3E}} = -14,4\text{MJ/kg}$	
R_{4E}	$\Delta H_{R_{4E}} = -10,9\text{MJ/kg}$	

4.3. MODELAGEM DOS TERMOS DE FONTE DE MASSA.

Para a realização da modelagem de Pirólise do caroço de açaí foi escolhido um modelo para a secagem e um modelo para a Pirólise. Para a resolução das equações dos modelos matemáticos, será utilizado o código numérico apresentado em Cunha (2010). Logo abaixo será explicitado cada um desses modelos mais detalhadamente.

4.3.1. Modelo matemático para secagem

Segundo Coelho (2013) a taxa de evaporação de água numa partícula termicamente espessa de biomassa pode ser calculada a partir da equação:

$$\dot{\omega}_{Secagem,H_2O} = \frac{d\rho_{H_2O}}{dt} - K_{H_2O}\rho_{H_2O} \quad (4.21)$$

Onde o “ $K_{H_2O} = A_{sec} e^{\frac{E_{sec}}{RT_s}}$ ”, e A_{sec} é o fator de frequência da secagem, o E_{sec} é a energia de ativação da secagem e T_s é a temperatura do sólido.

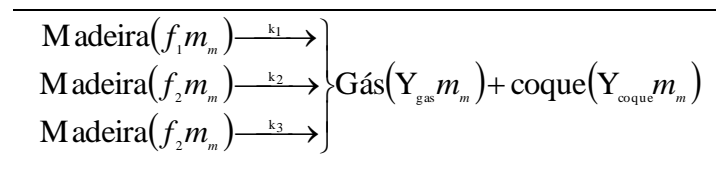
4.3.2. Modelo matemático para pirólise

Logo após a zona de secagem, com o aumento da temperatura ocorre a decomposição térmica dos combustíveis sólidos, em basicamente H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , alcatrão e coque.

De acordo com Ragland & Borman (1998), o estágio da pirólise ocorre quando, os fluxos de voláteis percorrem através dos poros da partícula impedindo a entrada de oxigênio. Com isso o oxigênio fica em volta da partícula, podendo ocorrer uma chama difusa provocando o aumento da taxa de liberação dos gases voláteis.

Neste trabalho a pirólise será aproximada pelo modelo de superposição dos constituintes da biomassa. Este modelo leva em consideração a quantidade de hemicelulose, celulose e lignina, ou seja, leva em consideração a composição da biomassa.

Tabela 4.9-- Reações do modelo de superposição.



Os f representam a fração da quantidade de hemicelulose, de lignina e celulose.

4.3.3. Cálculo da composição dos gases voláteis da pirólise.

Os processos dentro da partícula são tratados como superfície de controle, onde apenas os gases saem das partículas tem que ser estimado, e isso podem ser feito através das equações de energia massa e espécies, sendo reduzido ao termo de fonte.

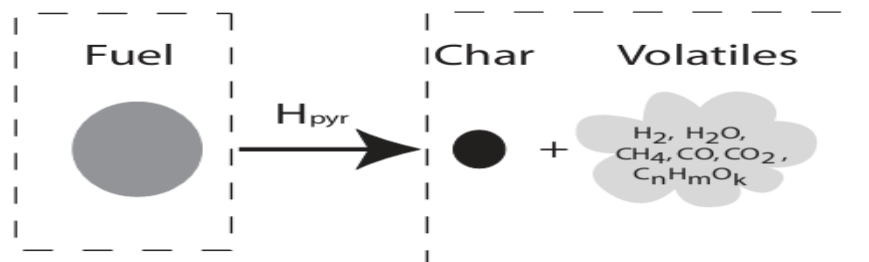


Figura 4.1-- Composição dos gases voláteis (Thunman, 2007).

Conforme Truman (2007) pode-se calcular a composição dos gases voláteis através seis equações. A primeira equação leva em consideração o poder calorífico da biomassa, o calor de reação da pirólise e a análise imediata de acordo com a tabela 3.1. Depois três equações são derivadas do balanço de massa das espécies H , C e O , de acordo com análise elementar da tabela 3.1. O enxofre e o nitrogênio desconsiderados nos cálculos. E as duas últimas equações, para fechar o sistema, são derivadas das razões de CO/CO_2 e CH_4/CO_2 , que devem ser determinadas empiricamente. O calor de formação para cada tipo de espécie, segundo Thunman (2007), é apresentado na tabela 4.12.

Tabela 4.10- Calor de reação para vários combustíveis (THUNMAN 2007).

Espécie	Calor de Reação $\left(\frac{MJ}{kg}\right)$	Fonte
CO	10,25	Thuman (2007)
CO_2	0	
H_2O	0	
H_2	120	
CH_4	49,4	
C_6H_6	37	
N_2	0	

Primeiramente foi calculada a entalpia dos gases voláteis:

$$H_{voláteis} = \frac{PCI_{açai} - H_{pir} - Y_{coque} PCI_{coque,açai}}{1 - Y_{coque}} \quad (4.23)$$

O termo $PCI_{coque,açai}$ representa o poder calorífico do coque de biomassa. Este valor não foi encontrado para o coque do caroço de açaí, então será adotado 33MJ/kg, que é o poder calorífico superior do coque de madeira. Assumindo que a entalpia de pirólise do caroço de açaí (H_{pir}) seja 0,2MJ/kg, pode-se calcular a entalpia dos gases voláteis:

$$H_{voláteis} = \frac{18,141 - 0,2 - 0,1868 \times 33}{1 - 0,1868} = 14,5 \left(\frac{MJ}{kg}\right) \quad (4.24)$$

A entalpia dos gases de pirólise pode ser usada no cálculo da composição dos gases como:

$$Y_{CO}H_{CO} + Y_{CO_2}H_{CO_2} + Y_{H_2O}H_{H_2O} + Y_{H_2}H_{H_2} + Y_{CH_4}H_{CH_4} + Y_{C_6H_6}H_{C_6H_6} = H_{voláteis} \quad (4.25)$$

O Y_i é a fração mássica de cada espécie. O H_i é o poder calorífico de cada espécie. De acordo com os valores temos a primeira equação:

$$Y_{CO}10,25 + Y_{H_2}120 + Y_{CH_4}49,4 + Y_{C_6H_6}37 = 14,5 \quad (4.26)$$

Carbono:

$$Y_{CO} \frac{M_C}{M_{CO}} + Y_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} + Y_{CH_4} \frac{M_C}{M_{CH_4}} + Y_{C_6H_6} \frac{M_{C_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{Y_{C,0} - Y_{C_f}}{1 - Y_{C_f}} \quad (4.27)$$

Onde M_i , é a massa molecular de cada espécie, de acordo com a tabela periódica. Para cada espécie é calculada a massa molecular. Logo a segunda equação é:

$$Y_{CO}0,429 + Y_{CO_2}0,272 + Y_{CH_4}0,75 + Y_{C_6H_6}0,923 = 0,336 \quad (4.28)$$

Hidrogênio:

$$Y_{H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} + Y_{H_2} \frac{M_{H_2}}{M_{H_2}} + Y_{CH_4} \frac{M_{H_4}}{M_{CH_4}} + Y_{C_6H_6} \frac{M_{H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{Y_{H_2,0}}{1 - Y_{C_f}} \quad (4.29)$$

De acordo com as razões molares para o hidrogênio, a terceira equação é dada:

$$Y_{H_2O}0,111 + Y_{H_2} + Y_{CH_4}0,25 + Y_{C_6H_6}0,0770 = 0,08325 \quad (4.30)$$

Oxigênio:

$$Y_{CO} \frac{M_O}{M_{CO}} + Y_{CO_2} \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} + Y_{H_2O} \frac{M_O}{M_{H_2O}} = \frac{Y_{O_2,0}}{1 - Y_{C_f}} \quad (4.31)$$

De acordo com as razões molares para o oxigênio a quarta equação é derivada:

$$Y_{CO}0,571 + Y_{CO_2}0,727 + Y_{H_2O}0,888 = 0,471 \quad (4.32)$$

Assumindo que razão de CO/CO_2 é 3:

$$Y_{CO} - Y_{CO_2}3 \frac{M_{CO}}{M_{CO_2}} = 0 \quad (4.33)$$

De acordo com as razões molares entre CO/CO_2 a quinta equação fica:

$$Y_{CO} - Y_{CO_2}1,91 = 0 \quad (4.34)$$

Assumindo que a razão de CH_4/CO_2 é 1,5:

$$Y_{CH_4} - Y_{CO_2} 1,5 \frac{M_{CH_4}}{M_{CO_2}} = 0 \quad (4.35)$$

Finalmente a sexta equação é obtida:

$$Y_{CH_4} - Y_{CO_2} 0,545 = 0 \quad (4.36)$$

Assim foram encontradas seis equações e seis incógnitas. Resolvendo o sistema de equações a composição do gás de pirólise é obtida e apresentada na tabela 4.12.

Tabela 4.11-Composição dos gases voláteis.

Espécies	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₆ H ₆
$f_{pir,k}$	0,197	0,145	0,096	0,154	0,028	0,380

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POROSA DO SÓLIDO

De acordo com Basu (2010), podemos definir quatro tipos de massa específica. Porém para esse estudo de gaseificação levaremos em conta só os dois tipos para realizar o a simulação da gaseificação através do modelo de porosidade. A primeira delas é a massa específica intrínseca ou por alguns autores conhecida como massa específica verdadeira.

A massa específica intrínseca ρ_V é dada pela razão entre o peso por unidade de volume ocupado, ou seja, a massa total da biomassa m_p e o volume do sólido da biomassa, que é o volume do sólido formado pelas fibras V_s , de acordo com a equação:

$$\rho_V = \frac{\text{Massa total de Biomassa}}{\text{Volume de sólido da Biomassa}} = \frac{m_p}{V_s} \quad (4.37)$$

Já a massa específica aparente ρ_A ela leva em conta a quantidade de poros dentro da biomassa. Logo ela vai ser a relação entre a massa total de biomassa m_p e o volume aparente da biomassa, ou também chamado volume total, que leva em conta o volume de número de poros V_g , mais o volume de número de sólidos formados pelas fibras V_s , que vai ser chamado de V_T . Assim a razão é dada pela equação:

$$\rho_A = \frac{\text{Massa total de Biomassa}}{\text{Volume Aparente da Biomassa}} = \frac{m_p}{V_g + V_s} = \frac{m_p}{V_T} \quad (4.38)$$

Segundo Basu (2010), o volume de poros da biomassa que é expresso como fração do volume total é denominado porosidade “ ε ”. A relação entre a porosidade “ ε ”, a massa específica intrínseca (ρ_V) e a massa específica aparente “ ρ_A ” é dada por:

$$\rho_A = \rho_V(1 - \varepsilon) \quad (4.39)$$

Onde, fazendo uma relação matemática, de acordo com Gadiou et al. (2002), encontramos que o valor da porosidade é dado pela razão entre o volume de poros pelo volume total:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_A}{\rho_V} = \frac{V_g}{V_T} \quad (4.40)$$

Assim podemos observar que a porosidade pode ser relacionar tanto com as massas específicas quanto com os volumes da biomassa.

A gaseificação é um processo termoquímico, onde as propriedades termodinâmicas da biomassa influenciam na gaseificação. Segundo Basu (2010), existem três propriedades importantes da termodinâmica para a gaseificação: a condutividade térmica, o calor específico e o calor de formação da biomassa. Para as propriedades dos gases serão calculadas conforme apresentado em Cunha (2010).

4.5. EQUAÇÕES PARA O CALCULO DE ALGUMAS PROPRIEDADES PARA O CAROÇO DE AÇAÍ

Algumas propriedades do açaí serão necessárias para os cálculos numérico deste trabalho. A principal delas é a difusividade térmica, que é calculada através da análise imediata e elementar da biomassa. Ela leva em conta três principais propriedades do sólido de acordo coma equação 4.41.

$$\alpha = \frac{K_s}{\rho_s^l c_{p,s}} \quad (4.41)$$

onde,

K_s , é a condutividade térmica do sólido;

ρ_s^I , é a massa específica intrínseca do sólido;
 $c_{p,s}$, é o calor específico do sólido.

4.5.1. Massa Específica Intrínseca

A massa específica intrínseca do sólido é calculada através da análise elementar da biomassa, levando em conta os cinco elementos, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, de acordo com Merrick (1993b), através da equação 4.42:

$$\frac{1}{\rho_s^I} = \sum_{i=1}^5 \frac{\alpha_i Y_i}{W_{s,i}} \quad (4.42)$$

onde,

α_i , é o coeficiente dos elementos, dado segundo Merrick (1993b);

Y_i , frações dos elementos de acordo com análise elementar.

$W_{s,i}$, peso atômico dos elementos de acordo com a tabela periódica.

A tabela utilizada para os coeficientes de Merrick quanto para os pesos atômicos é dado a seguir:

Tabela 4.12-Coeficiente e Peso atômico.

	C	H	O	N	S
$\alpha_i(\text{m}^3/\text{kmol})$	0,00530	0,00577	0,00346	0,00669	0,00384
$W_{s,i}(\text{g/mol})$	12	1	16	14	32

4.5.2. Condutividade Térmica do sólido

A partir da massa específica intrínseca do sólido, da para determinar a condutividade térmica do sólido através da equação (4.43), segundo Merrick (1993c):

$$K_s = \left(\frac{\rho_s^I}{4511} \right)^{3,5} \cdot T^{0,5} \quad (4.43)$$

onde,

ρ_s^I , é a massa específica intrínseca do sólido;

T , é a temperatura do sólido;

A temperatura do sólido o próprio matlab irá resolver a equação para diferentes faixas de temperatura.

4.5.3. Calor específico do sólido e Peso Atômico

Segundo Merrick (1983), o calor específico da biomassa é calculado através da equação (4.44):

$$c_{p,s} = \left(\frac{R_u}{\bar{W}_s}\right) \left[g_1 \left(\frac{380}{T_s}\right) + 2g_1 \left(\frac{1800}{T_s}\right) \right] \quad (4.44)$$

O R_u , é a constante universal dos gases, e vale 8315 Kmol/K. O g_1 é uma função representada por $g_1(X) = (X^2 e^X)(e^X - 1)^{0,2}$. O \bar{W}_s é o peso atômico calculado através da seguinte equação.

$$\frac{1}{\bar{W}_s} = \sum_{i=1}^5 \frac{Y_i}{W_{s,i}} \quad (4.45)$$

4.5.4. Celulose Hemicelulose e Lignina

O percentual de celulose, hemicelulose e lignina também foi calculado, segundo Shang e Azevedo (2002), através da seguinte equação:

$$\begin{aligned} cellulose = & -1019,07 + 293,810 \left(\frac{O}{C}\right) - 187,639 \left(\frac{O}{C}\right)^2 + 65,1426 \left(\frac{H}{C}\right) \\ & - 19,3025 \left(\frac{H}{C}\right)^2 + 21,7448 (TV) - 0,132123 (TV)^2 \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} lignina = & 612,099 + 195,366 \left(\frac{O}{C}\right) - 156,535 \left(\frac{O}{C}\right)^2 + 511,357 \left(\frac{H}{C}\right) - 177,025 \left(\frac{H}{C}\right)^2 \\ & - 24,3224 (TV) + 0,145306 (TV)^2 \end{aligned} \quad (4.47)$$

Onde,

O/C e H/C é a razão de oxigênio por carbono ou de hidrogênio por carbono de acordo com análise elementar;

TV, teor de voláteis da biomassa.

Uma vez calculado a celulose e a lignina, e só tirar um pelo outro que tem a fração de hemicelulose.

4.5.5. Área Superficial

Por fim foi calculado a Área Superficial (*S*), de acordo com Bird et al., (2001), segundo a equação:

$$S = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D_p} \quad (4.48)$$

O D_p , seria o diâmetro do poro e o ε a porosidade.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. ANÁLISE DO CAROÇO DE AÇAÍ

O caroço do açaí foi obtido através da Universidade de Brasília (UnB). Antes de realizar as análises, o caroço do açaí foi desfibrado. Como o objetivo era só a caracterização do caroço, para realizar da simulação, a fibra foi descartada.



Figura 5.1-1) Caroço de açaí com fibras; 2) Fibras; 3) Caroço de açaí desfibrado.

Para a realização das análises, dividiu-se o caroço de açaí, em três frações. A primeira parte, representada pela parte predominante, foi casca do caroço de açaí. Depois que ela foi separada, ela foi triturado.



Figura 5.2-1) Casca do Açaí; 2) Triturador; 3) Casca Triturada e peneirada.

A segunda parte a ser dividida foi à parte predominante vermelha do caroço de açaí. Da mesma maneira que a casca, ela foi triturada.



Figura 5.3-1) Parte vermelha; 2) Triturador 3) Parte vermelha triturada e peneirada.

Terceira e última parte, sendo a parte mais interna do caroço de açaí, representado predominantemente pela parte branca, onde após separar a amostra foi triturada.



Figura 5.4-1) Parte branca; 2) Triturador; 3) Parte branca triturada;

Após as amostras ter sido trituradas e separadas, elas foram peneiradas utilizando uma peneira para análise granulométrica de 25 mesh, com abertura de 710 mm.



Figura 5.5-1) Peneira; 2) Malha; 3) Dados da malha.

5.1.1. Análise Imediata

Para a determinação dos teores de umidade, cinza, materiais voláteis e carbono fixo a norma ASTM 8112/1986 foi utilizada como base. Devido à quantidade de material obtida para análise, os procedimentos foram realizados em duplicata.

5.1.1.1 Teor de Umidade

Para o teor de umidade, foi utilizada uma quantidade de amostra o mais perto possível de 1,0029g. A amostra é deixada na estufa de secagem, a 105°C até massa do material se estabilizar. A quantidade de tempo variou de amostra para amostra. Após a secagem, a amostra foi esfriada utilizando o dessecador e pesada utilizando uma balança de precisão.

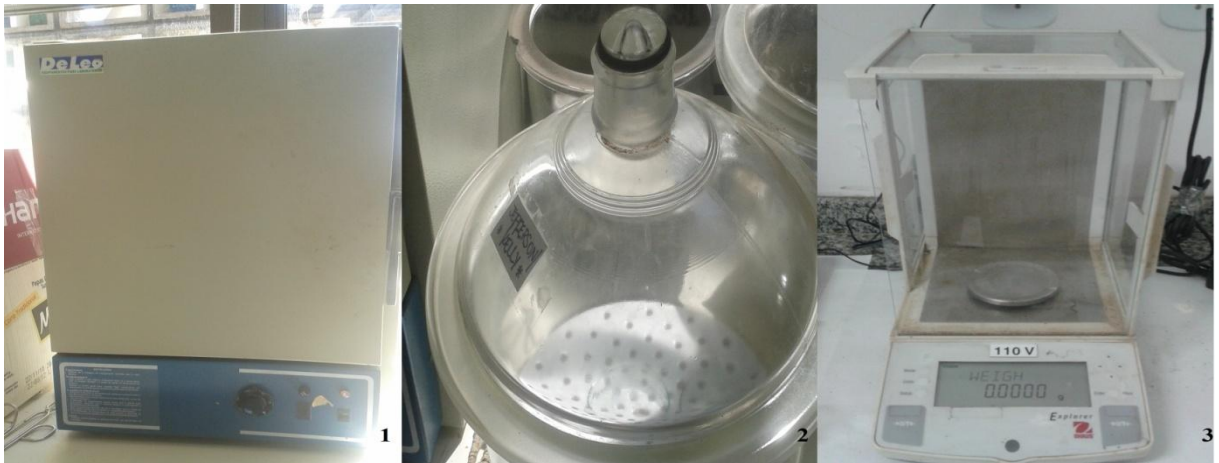


Figura 5.6-1) Estufa de secagem; 2) Dessecador; 3) Balança de precisão.

Segundo a norma, a amostra fica na estufa até a massa permanecer constante. Esse tempo variou de amostra para amostra. A equação usada para calcular o teor de umidade, é:

$$T_U = \frac{m_{B0} - m_{Bf}}{m_{B0}} \times 100\% \quad (5.1)$$

Onde:

m_{B0} , é a massa de biomassa inicial, em gramas;

m_{Bf} , é a massa de biomassa final, em gramas;

T_U , é o teor de umidade, em porcentagem;

A equação geral para o calculo da precisão é dado por:

$$P = \frac{\%Maior - \%Menor}{\%Menor} \quad (5.2)$$

Para o cálculo da precisão, os resultados obtidos em duplicata, não devem diferir de 5%.

O Cálculo da média aritmética é dada na equação:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (5.3)$$

5.1.1.2 Teor de Voláteis

A amostra deve estar previamente seca para determinação do teor de voláteis. Então foi deixada a mostra na estufa, a 105°C por 24 horas. Em seguida, o cadinho foi pesado e depois a amostra inicial de biomassa, que ficou com 1,0029gramas. Depois o conjunto foi inserido na mufla, um a um, a 950°C por 6 minutos. Por ultimo, a amostra foi colocada no dessecador para esfriar e então foi pesada em uma balança de precisão, para saber a massa final do conjunto (cadinho + biomassa).



Figura 5.7- 1) Estufa; 2) Mufla; 3) Balança de precisão.

O teor de voláteis foi calculado através da equação 5.4:

$$T_V = \frac{m_C + m_{B0} - m_{CBf}}{m_{B0}} \times 100\% \quad (5.4)$$

Onde:

m_C , massa do cadinho, em gramas;

m_{B0} , massa de biomassa, em gramas;

m_{CBf} , massa do conjunto (cadinho + biomassa final), em gramas;

T_V , teor de voláteis, em porcentagem.

Para o calculo da precisão para teores voláteis, o resultado final obtido em duplicata não deve diferir em 2%.

5.1.1.3 Teor de Cinzas

A amostra deve está previamente seca, para a retirada de umidade. Então a mostra foi colocada na estufa, a 105°C por 24 horas. Depois desse período, foi pesada em uma balança analítica de precisão, a massa do cadinho e depois a quantidade de biomassa, em torno de 2,0 gramas. Por fim, o conjunto foi levado para a mufla, onde foi deixado por um período de 5 horas á 700 °C. Após o final do termino desse tempo, o conjunto (amostra + cadinho) foi levado ao dessecador para esfriar, por volta de 40 minutos, e em seguida para a balança analítica para verificação da massa do conjunto.



Figura 5.8- 1)Mufla; 2) Dessecador; 3) Balança de precisão.

O teor de cinzas e calculado pela equação 5.3:

$$T_C = \frac{m_{CBf} - m_{C0}}{m_{B0}} \quad (5.5)$$

Onde:

m_{CBf} , massa do conjunto (cadinho + biomassa final), em gramas;

m_{C0} , massa do cadinho, em gramas;

m_{B0} , massa de biomassa inicial, em gramas;

T_C , teor de cinzas, em porcentagem.

Para o calculo da precisão para teores de cinzas, o resultado obtido não deve passar de 10% .

5.1.1.4 Teor de Carbono Fixo

Para determinar o teor de carbono fixo é necessário o conhecimento do teor de cinzas e voláteis. Assim o teor de carbono fixo, é obtido através da seguinte equação:

$$T_{CF} = 100 - (T_C + T_V) \quad (5.6)$$

Onde,

T_C , teor de cinzas, em porcentagem;

T_V , teor de voláteis, em porcentagem;

T_{CF} , teor de carbono fixo, dado em porcentagem;

5.1.2. Massa específica a Granel

A determinação da massa específica a granel foi realizada segundo a norma NBR/NM 52:2009. Para tal foram projetados através do software catia peças com formato de um cubo, apresentando o volume de 1 cm³. Os recipientes foram impressos em uma impressora UP3D. O material utilizado para impressão foi PLA produzido pela empresa MakerBot. É um material biodegradável, produzido a partir do refino do grão de milho.



Figura 5.9- 1) Desenho no Catia; 2) Impressora UP3D; 3) Peças no formato do cubo em PLA.

Para a realização do experimento, a biomassa foi deixada na estufa a 105°C por 24 horas, para que estivesse seca. Depois deste período, as amostras foram levadas para o dessecador e depois para a balança analítica de precisão. Para cada amostra, a biomassa foi então depositada na peça com formato de cubo até o topo sem comprimir. Para tirar o excesso no topo, foi utilizada a base da espátula, passando levemente sobre o topo do cubo. Então foi pesado o conjunto (biomassa+peça). Para o cálculo da massa específica, utilizou-se a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_B}{V} \quad (5.7)$$

Onde,

ρ , massa específica a granel, em Kg/m³;

M_B , massa de biomassa presente na peça, em Kg;

V , volume do sólido, em m³.

5.1.3. Poder Calorífico

O poder calorífico foi obtido através do equipamento *Adiabatic Calorimeter*, onde inicialmente foi pesado 1,0 g de ácido benzóico, utilizado para calibrar o equipamento. Depois pesou por volta de 1,0 g de cada fração da biomassa. O material foi levado para uma mão cinética, onde deveria ser feito uma pastilha tanto do ácido, quanto das amostras da biomassa. Porém, a biomassa não ficou compactada, então utilizou a biomassa sem compactar. Esse procedimento é feito para garantir que o material reagente fique sobre a linha do cobre.



Figura 5.10- 1) Acido Benzóico; 2) Mão cinética; 3) Acido Benzóico Comprimido.

Em seguida, foi cortado um pedaço de fio de cobre, de 10 cm e conectado aos eletrodos da bomba. Após conectar aos eletrodos, o fio de cobre foi dobrado de forma que o fio estivesse faceado com o fundo e as paredes de uma panelinha de ferro, aonde vai tanto o ácido benzóico, quanto a biomassa. Terminada essa etapa, tanto a bomba calorimétrica, quanto a válvula de passagem do gás deve ser fechada.

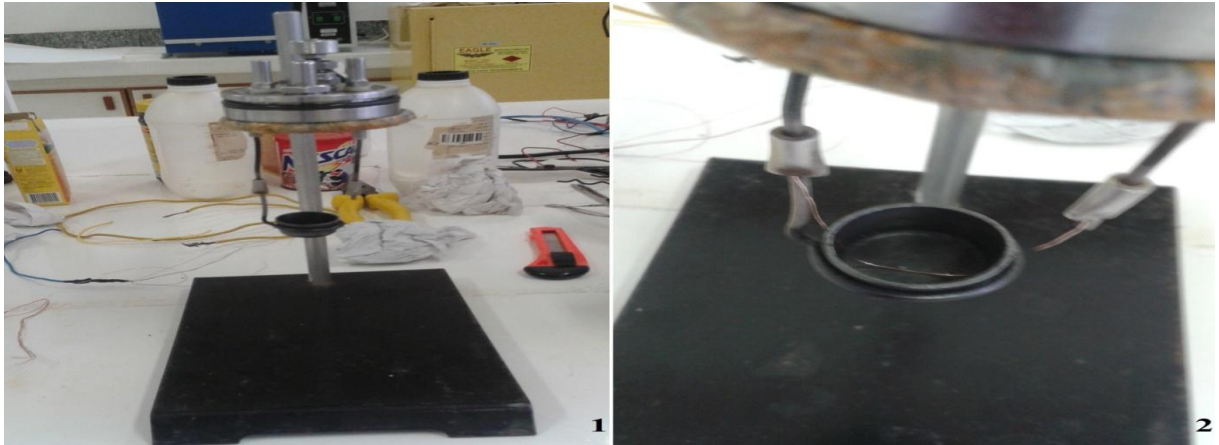


Figura 5.11- 1) Tampa da bomba com a panela de ferro; 2) Panela de ferro com fio de cobre.

A bomba é preenchida com gás oxigênio a 25 atm. Dentro do equipamento existe um recipiente que deve ser preenchido com 2 litros de água destilada. Em todas as medidas é recomendada a utilização da mesma quantidade de água. Então a bomba é colocada dentro do recipiente. Existem dois fios que são conectados a bomba. O calorímetro é fechado, e logo em seguida é ligado o termopar digital. Aguardou a temperatura estabilizar, então foi ligado o equipamento.



Figura 5.12- 1) Equipamento; 2) Balão de Oxigênio; 3) Bomba dentro do Equipamento.

Por fim, a temperatura vai começar a subir até se estabilizar. Após a temperatura se estabilizar, o equipamento então é desligado e a bomba calorimétrica retirada. Logo em seguida a bomba é aberta, o resíduo de fio de cobre é retirado e medido para ser retirado do valor inicial.



Figura 5.13- 1) Termopar digital; 2) Equipamento Ligado; 3) Resíduo do cobre.

Para o cálculo do poder calorífico, primeiramente foi calculado a capacidade calorífica do calorímetro (C), através da seguinte equação:

$$C = \frac{Hm + e}{\Delta T} \quad (5.8)$$

Onde,

H , é o calor de combustão do ácido benzóico, em cal/g;

m , é a massa da pastilha do ácido benzóico, em g;

e , correção do calor de fio de cobre, em cal;

ΔT , variação da temperatura, em °C;

C , capacidade calorífica do calorímetro, em cal/°C.

Depois de calculado a capacidade calorífica, então se calcula o calor de combustão da amostra, utilizando a seguinte equação:

$$H = \frac{C\Delta T - e}{m} \quad (5.9)$$

Onde,

C , capacidade calorífica do calorímetro, em cal/°C;

ΔT , variação da temperatura, em °C;

e , correção do calor de fio de cobre, em cal;

m , é a massa pesada da amostra, em g;

H , calor de reação da amostra, em MJ/Kg.

5.1.4. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas das frações do caroço de açaí foram obtidas utilizando o equipamento SDT Q600 da *TA Instruments*. Foi utilizada 12 mg de cada fração do caroço de açaí. O gás utilizado foi o nitrogênio (gás inerte), com fluxo de 100 ml/min. A faixa de temperatura analisada foi de 25°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Os cadinhos utilizados foram de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). São dois cadinhos como mostrado, na imagem dois da figura 5.13. O branco utilizado como referencia e outro para a amostra. A biomassa foi previamente seca a 105°C por 24 horas.

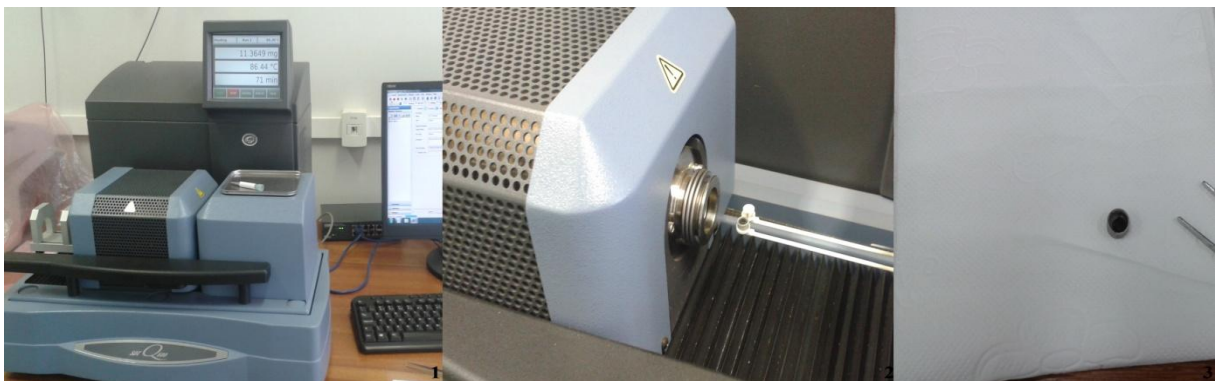


Figura 5.14-1) Equipamento SDT Q600; 2)Cadinho da amostra e de referencia;3) Resíduo.

6. RESULTADO E DISCURSÕES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAROÇO DE AÇAÍ

6.1.1. Análise Imediata

6.1.1.1 Teor de Umidade

Para determinação do teor de umidade, amostras de casca foram pesados, e os valores medidos são apresentados na tabela 6.1



Figura 6.1-Casca amostra 1; Casca amostra 2.

O teor umidade foi calculado através da equação 5.1 para as frações do caroço de açaí, onde para casca encontrou 7,77% para primeira amostra e 7,55% para segunda amostra. A precisão encontrada foi de 2,91%, ou seja, dentro do que a norma estabelece como já foi dito anteriormente, para umidade tem que ser abaixo de 5%. Então, por fim calcula-se a média dos resultados e temos que:

Tabela 6.1-Teor de umidade Casca caroço de Açaí.

Casca	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	TU (%)
Amostra I	1,0067	0,9284	7,77
Amostra II	1,0063	0,9303	7,55
Média	1,0065	0,9293	7,66

Para a parte vermelha do caroço de açaí, foi realizado o mesmo procedimento. Foram pesados, 1,0172 g da amostra um e 1,0188g para amostra 2.

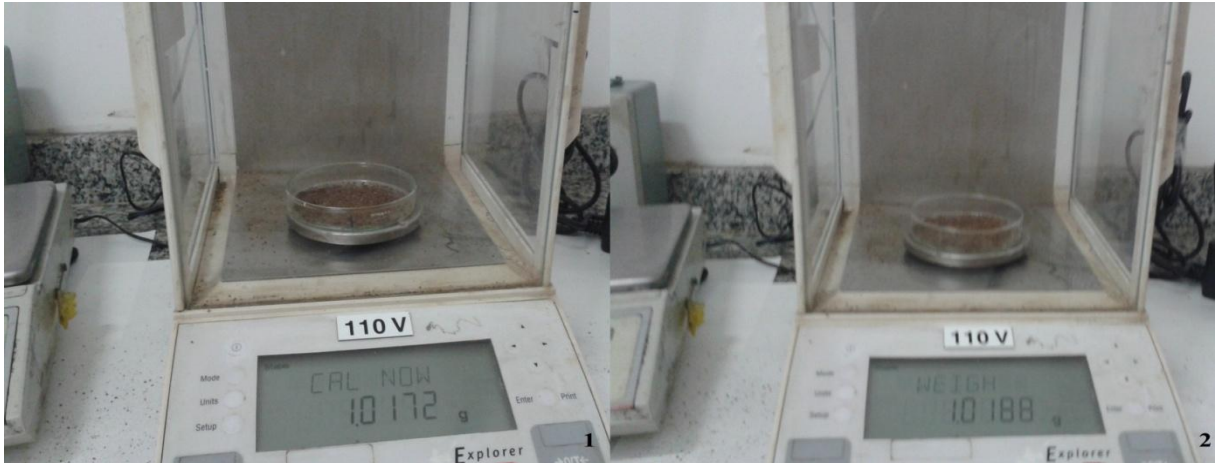


Figura 6.2- 1) Parte vermelha amostra 1; 2) Parte vermelha amostra 2.

Logo após a massa estabilizar, foi pesado, onde a amostra um tinha 0,8721 g e a amostra dois apresentava 0,8779 g. O teor de umidade para a parte vermelha do caroço do açaí, para amostra um foi encontrado 14,26% e para a amostra dois 13,82%. A precisão para a amostra vermelha, um pouco maior que a casca, porém dentro da norma, foi de 3,18%. Então por fim, foi calculada a media e montado a tabela 6.2.

Tabela 3.2- Teor de umidade parte vermelha do caroço do açaí.

Vermelha	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	TU (%)
Amostra I	1,0172	0,8721	14,26
Amostra II	1,0188	0,8779	13,82
Média	1,0180	0,8750	14,04

Para o teor de umidade para a parte branca foi pesado 1,0040g para amostra um e 1,0044g para a amostra dois.



Figura 6.3-1) Amostras 1 parte branca; 2) Amostras 2 parte branca.

Após a massa estabilizar, foi pesada, encontrando para a amostra 0,9008 g e para a amostra dois 0,9000 g. O teor de umidade para a parte branca foi encontrado 10,27% para amostra um e 10,39% para a mostra dois. A precisão encontrada foi de 1,16%, sendo a menor entre as três. Por fim foi calculado a média e montado a tabela 6.3:

Tabela 6.3-Teor de umidade parte branca do caroço do açaí.

Branco	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	TU (%)
Amostra I	1,0040	0,9008	10,27
Amostra II	1,0044	0,9000	10,39
Média	1,0042	0,9004	10,33

O alto teor de umidade encontrado em algumas biomassas é uma das preocupações para ocorrer gaseificação, pois se a umidade for muito alta, maior será a energia utilizada para vaporizá-la, e menos energia estará disponível para as reações de redução podendo também dificultar a decomposição do alcatrão. Logo segundo Reed e Gauer (2001), o alto teor de umidade afeta a ignição, o que acaba influenciando no comportamento da pirólise, que é o segundo estágio da gaseificação, diminuindo a qualidade do produto final.

Comparando os valores de umidade entres si, podemos observar a fração que apresenta maior teor de umidade é a parte vermelha. Entretanto não é considerado um valor atípico, pois, para biomassa esperam-se valores entre 15 a 30% de umidade, ou seja, o valor obtido esta de dentro do esperado.

6.1.1.2 Teor de Voláteis

Para a análise de teor de voláteis, utilizando primeiramente a amostra da casca, foram pesados 1,0020 g para amostra um e 1,0020 g para a amostra dois.



Figura 6.4-1) Casca amostra 1 2) Casca amostra 2.

A massa do cadinho mais amostra um ficaram 29,4727 g e a massa do cadinho mais amostra dois 27,5028 g. Após 6 minutos dentro da mufla a 950°C, a massa do conjunto um (cadinho + amostra 1) era 28,6630 g e a massa do conjunto dois (cadinho + amostra 2) era 26,6875 g. O teor de voláteis encontrado para amostra um foi de 80,80% e para amostra dois 81,36%. O teor de voláteis para casca ficou 81,08%, com uma precisão de 0,693%, ou seja, dentro da norma onde exige uma precisão de 2%

Para melhor apresentar os resultados foi montada a tabela 6.4 como mostra a seguir:

Tabela 6.4-Teor de voláteis para Casca.

Casca	Massa do Conjunto	Massa do Conjunto	TV (%)
	Inicial (g)	Final (g)	
I	29,4727	28,6630	80,80
II	27,5028	26,6875	81,36
Média	28,4877	27,6752	81,08

Para a parte vermelha do caroço de açaí, foram pesados, para a amostra um 1,0115 g e a amostra dois com 1,0137 g como mostra a figura 6.5.



Figura 6.5-1) Amostra 1 parte vermelha;2) Amostra 2 parte vermelha.

A massa do conjunto um (cadinho + amostra) ficou com 37,0818 g e a massa do conjunto dois (cadinho + amostra) ficou com 35,3468 g. Após sair da mufla, a massa da amostra um era de 36,2497 g e a massa para amostra dois era de 34,5123 g. O teor de voláteis encontrado para amostra um foi de 82,26%. Já para a amostra dois, o teor de voláteis foi de 82,32%. O teor de voláteis encontrado para a parte vermelha do caroço de açaí foi de 82,29%, com uma precisão de 0,729%.

Tabela 6.5- Teor de voláteis para parte vermelha.

Parte Vermelha	Massa do Conjunto		TV (%)
	Inicial (g)	Final (g)	
I	37,0818	36,2497	82,26
II	35,3468	34,5123	82,32
Média	36,2143	35,3810	82,29

Já para a parte branca foram pesados 1,0406 g para amostra um e 1,0311 g para amostra dois.

**Figura 6.6-1)** Amostra 1 parte branca ; 2) Amostra 2 parte branca.

A massa do conjunto um (cadinho+amostra1), foi de 27,5392 g e a massa do conjunto dois (cadinho + amostra 2) foi de 29,5033 g. Já a massa final do conjunto um encontrado foi de 26,6427 g e a massa final do conjunto 2 foi de 28,6250 g. O teor de voláteis, foi de 86,15% para a amostra um e para a amostra dois foi de 85,18%. Assim o teor de voláteis, encontrado para a parte branca do caroço de açaí foi de 85,66%, com uma precisão de 1,13%.

Tabela 6.6- Teor de voláteis para parte branca.

Parte Branca	Massa do Conjunto		TV (%)
	Inicial (g)	Final (g)	
I	27,5392	26,6427	86,15
II	29,5033	28,6250	85,18
Média	28,5212	27,6338	85,66

Segundo Bizzo (2003), o teor de voláteis é composto principalmente de hidrocarbonetos presentes na estrutura sólida e outros gases formado devido á pirólise. Logo o teor de voláteis seria a parte do combustível que se decompõem na parte gasosa durante um determinado período de aquecimento.

Já de acordo Nagaishi (2007), o teor de voláteis determina a ignição do combustível e a queima dos sólidos de um determinado material, nesse caso estudado o da biomassa. Ela consegue dizer o quão estável a chama é, onde quanto mais volátil, maior a velocidade que a biomassa irá queimar, logo mais instável seria a chama.

Das frações do caroço de açaí, o mais volátil seria a fração da parte branca, com 85,66% de volatilidade. Segundo Demirbas (2004), o teor de voláteis para biomassa chega ser entre 80 e 90%. Quando comparado ao carvão vegetal chega a ser quase duas vezes a mais.

6.1.1.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi calculado inicialmente da amostra da casca. Então foram pesados 2,0160 g da amostra um e 2,0139 g da amostra dois.



Figura 6.7-1) Casca amostra 1; 2) Casca amostra 2.

Foi pesada a massa do cadinho, onde a massa do cadinho um foi de 26,4998 g e massa do cadinho dois foi de 28,4714. Após cinco horas dentro da mufla, a 700°C, a massa final do conjunto um (cadinho + amostra 1) foi de 26,5361 g e a massa do conjunto 2 (cadinho + amostra 2) foi de 28,5073. O teor de cinzas encontrado para conjunto um foi de 1,80% e para o conjunto dois foi de 1,78%. Logo o teor de cinzas encontrado para casca foi de 1,79%, com uma precisão de 1,12%, como mostra a tabela 6.7 abaixo.

Tabela 6.7-Teor de cinzas casca.

Casca	Massa da Amostra (g)	Massa do Cadinho (g)	Massa do Conjunto Final (g)	TC (%)
I	2,0160	26,4998	26,5361	1,80
II	2,0139	28,4714	28,5073	1,78
Média	2,0149	27,4856	27,5217	1,79

Para a parte vermelha foram pesadas 2,0038 g para a amostra um e 2,0049 g para amostra 2.



Figura 6.8-1) Parte vermelha amostra 1 2)Parte vermelha amostra 2

Foi pesada a amostra do cadinho, onde o cadinho um apresentava massa de 34,3307 g e o cadinho dois de 36,0693 g. Após 5 horas, retirou-se da mufla e pesou o conjunto (amostra + cadinho), onde para o conjunto um foram encontrados 34,3583 g e para o conjunto dois 36,0972 g. O teor de cinzas encontrado para o conjunto um foi de 1,37% e para o conjunto dois foi 1,39%. O teor de cinzas, encontrado para parte vermelha foi de 1,38% com a precisão de 1,45%, de acordo com a tabela 6.8.

Tabela 6.8-Teor de cinzas parte vermelha.

Parte vermelha	Massa da Amostra (g)	Massa do Cadinho (g)	Massa do Conjunto Final (g)	TC (%)
I	2,0038	34,3307	34,3583	1,37
II	2,0049	36,0693	36,0972	1,39
Média	2,0043	35,2000	35,2277	1,38

O mesmo procedimento foi realizado para parte branca. Foram pesados 2,0379 g para a amostra um e 2,0343 g para a amostra dois.



Figura 6.9-1) Amostra 1 parte branca ; 2) Amostra 2 parte branca.

Da mesma maneira que os outros foram pesados à massa dos cadinhos, sendo 26,4988 g para o cadinho um e 28,4721 g para o cadinho dois. A massa final do conjunto encontrado foi de 26,5236 g para o conjunto um (cadinho + amostra 1) e 28,4972 g para o conjunto dois (cadinho + amostra 2). O teor de cinzas encontrado para cada amostra foi de 1,21% para a amostra um e 1,23% para a amostra dois. Ou seja, o teor de cinzas encontrado para a parte branca foi de 1,22%, com precisão de 1,65% como mostrada na tabela 6.9:

Tabela 6.9-Teor de cinzas parte branca.

Parte vermelha	Massa da Amostra (g)	Massa do Cadinho (g)	Massa do Conjunto Final (g)	TC (%)
I	2,0379	26,4988	26,5236	1,21
II	2,0343	28,4721	28,4972	1,23
Média	2,0361	27,4854	27,5104	1,22

As cinzas são compostas por óxidos minerais que se apresentam normalmente no estado sólido, gerados devido à combustão da biomassa. Vale a pena ressaltar que em um processo de gaseificação, ou até mesmo em um processo de pirólise, a quantidade de cinzas produzida será diferente da quantidade de cinzas produzidas neste trabalho. Segundo Benedito (2012) esse fato se dar devido às condições de incineração, pois isso afeta diretamente a composição química e a quantidade de cinzas. Em alta concentração, segundo Klautau (2008), ele diminui o poder calorífico.

A fração do caroço de açaí que apresenta a maior quantidade de cinzas é o de casca 1,79% de cinzas. Segundo Nogueira (2007) o teor de cinzas médio para biomassa encontrado é de até 2,17%.

6.1.1.4 Teor de carbono fixo

Através da equação 5.4, foi calculado o teor de carbono fixo para cada fração do caroço de açaí, como apresentado na tabela 6.10.

Tabela 6.10- Teor de Carbono fixo.

Frações do caroço	TV (%)	TC (%)	T_{CF}
Casca	81,08	1,79	17,13
Vermelha	82,29	1,38	16,33
Branca	85,66	1,22	13,12

Como já foi dito anteriormente o teor de voláteis seria um composto de hidrocarboneto que se decompõem na parte gasosa durante um pré-aquecimento. Logo parte do carbono se desprende e é liberado na forma de gás como CO e CO_2 . A outra parte de carbono, segundo Nagaishi (2007) , ela permanece fixa e é responsável pela massa amorfa. Logo ela recebe o nome de Carbono fixo, ou “*char*”.

Importante ressaltar que ele não é consumido durante o estágio da pirólise. Outro fato, segundo Benedito (2012), seria que o carbono fixo é composto predominantemente por carbono, porém ele pode conter outros elementos presente na sua estrutura que não foram liberados durante a volatilização.

O teor de carbono fixo médio para biomassa , segundo Nogueira (2007), é de 17,77%. Para o caroço de açaí ainda segundo ele pode chegar por volta de 19,45%

6.1.2. Massa Especifica a Granel

Para determinar a massa especifica a granel, foram preenchidas as peças com formato em cubo até o topo, sem comprimir. Logo depois foram pesadas o conjunto (peças +biomassa) para saber a quantidade de massa que foi utilizado de cada fração para preencher todo o espaço. O procedimento foi realizado três vezes, para cada fração do caroço de açaí como mostra as figuras abaixo:

**Figura 6.10-** Massa da casca do caroço de açaí.

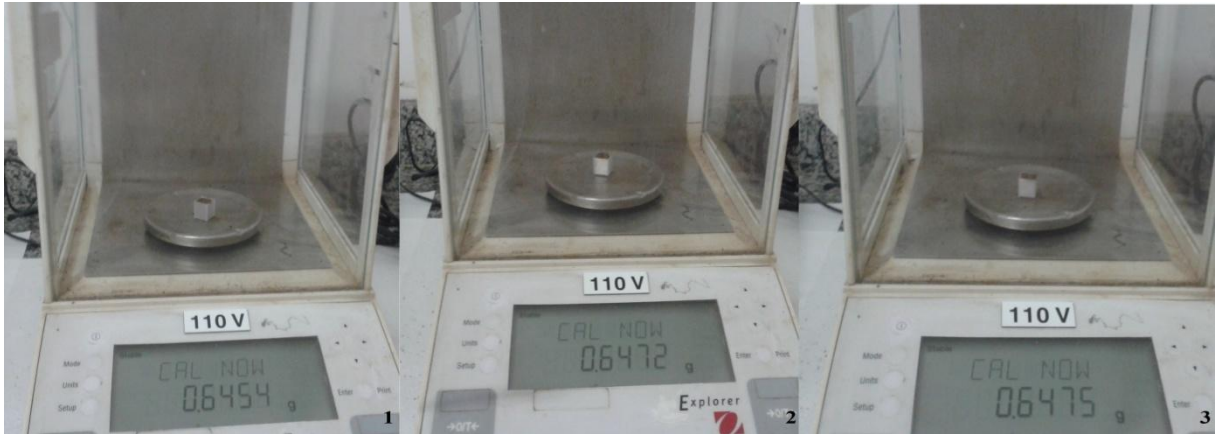


Figura 6.11- Massa da parte vermelha.



Figura 6.12- Massa da parte branca.

Por fim, a média aritmética foi calculada para cada fração e sabendo o volume de cada peça, como já foi dito anteriormente de 1 cm^3 , utilizou-se a equação 5.5 para calcular os valores das massas específicas a tabela 6.11.

Tabela 6.11- Massa específica a Granel.

Frações	Massa específica a Granel (Kg/m^3)
Casca	513,2
Parte Vermelha	646,7
Parte Branca	628,7

Outra maneira testada dentro de laboratório foi pegar por volta de 2 g de determinada fração da biomassa e foi colocado dentro da água destilada. Pelo volume deslocado de água destilada, encontraria a massa específica aparente. Entretanto o caroço de açaí absorve umidade muito fácil. Logo o método foi descartado. Porém pelo o resultado desse teste pode-se observa que a casa era o mais leve dos três. Ao ser colocar na água destilada, ela boiou em

relação à parte vermelha e a parte branca que logo afundaram. Os três só afundaram quando foi utilizado cetona como líquido padrão para os três.

Com isso, claramente podemos observar esse resultado no método a granel. A casca a menos densa, tem uma massa específica a granel menor quando comparado com a parte vermelha e a parte branca.

6.1.3. Poder calorífico

Para o poder calorífico primeiramente foram pesados 1 g de ácido benzóico utilizado para calibrar o equipamento e calcular a capacidade calorífica do calorímetro (C) a partir dos dados do ácido benzóico, como, mostra a figura 6.13

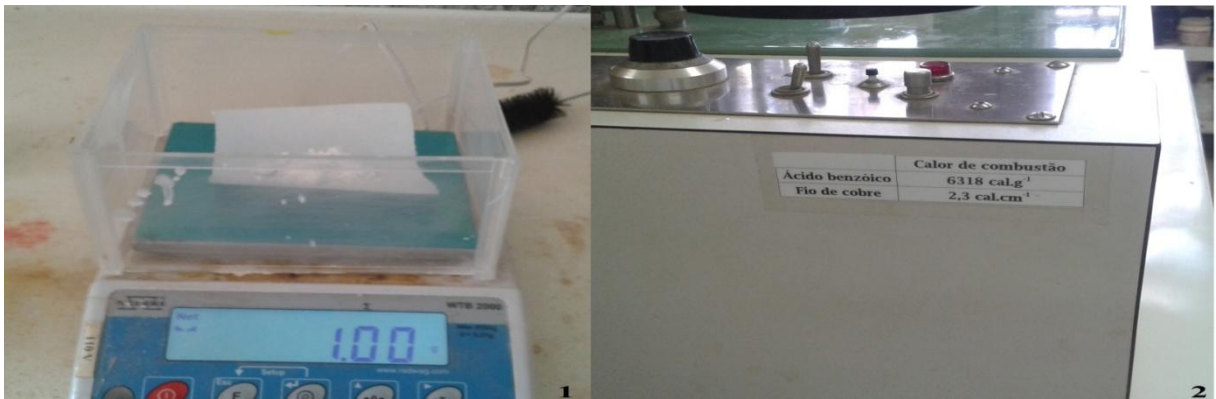


Figura 6.13-1) Massa de ácido benzóico; 2) Dados do ácido benzóico.

Em seguida foram pesadas as massas para cada fração do caroço de açaí. Como já foi dito anteriormente foram pesados por volta de 1g para cada amostra.

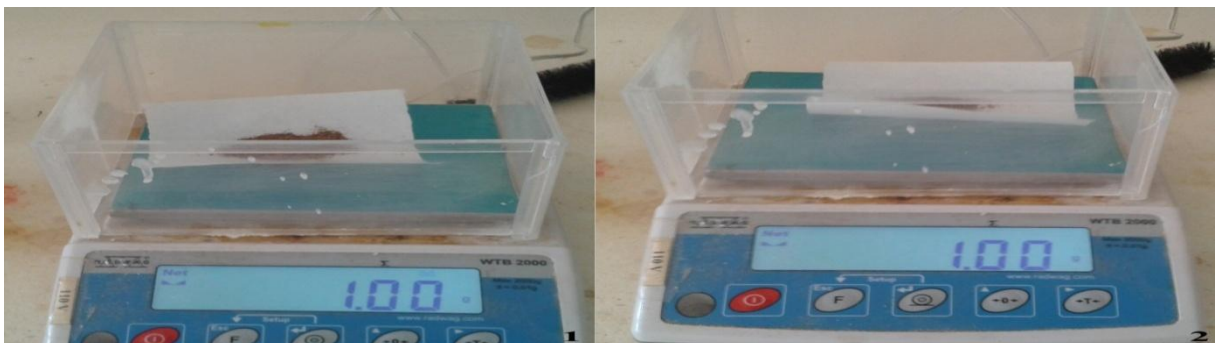


Figura 6.14-1) Casca amostra 1; 2) Casca amostra 2.



Figura 6.15-1) Parte vermelha amostra 1; 2) Parte vermelha amostra 2.

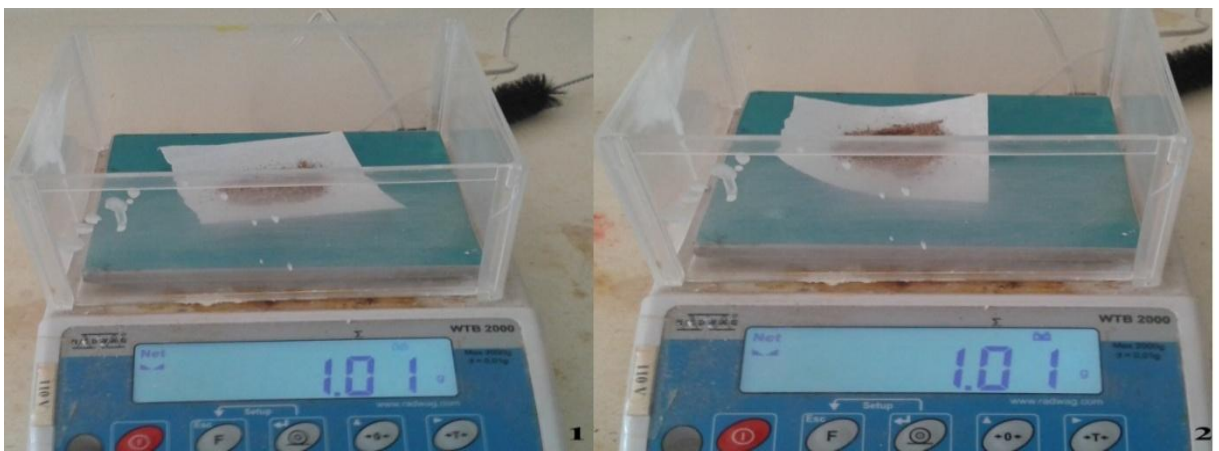


Figura 6.16-1) Parte branca amostra 1; 2) Parte branca amostra 2.

Depois, uma de cada vez, a amostra foi colocada na bomba calorimétrica gerando o resultado. Foi anotada a temperatura inicial, temperatura final e o tamanho do resíduo do cobre que ficou dentro ou colado nos eletrodos, de acordo com a figura 6.17 e a tabela 6.12,

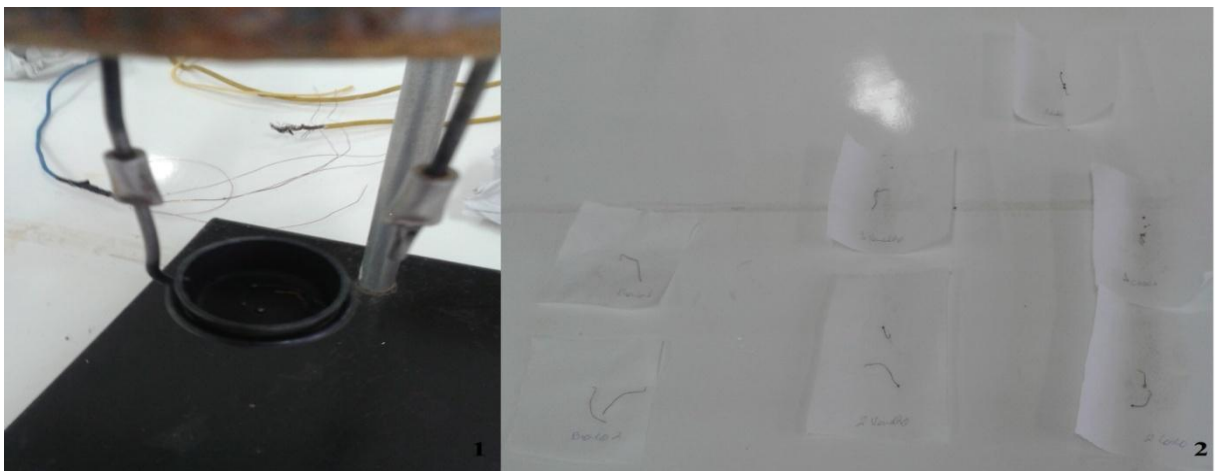


Figura 6.17-1) Resíduo de cobre; 2) Resíduo de cobre de todas as amostras.

Tabela 6.12-Resultados do procedimento

Amostras	Massa (g)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Tamanho do Resíduo de cobre (cm)
Ácido Benzoico	1,0	27,8	30,3	2,9
Casca 1	1,0	28	29,7	3,5
Casca 2	1,0	29,7	31,3	3,1
Parte Vermelha 1	1,0	29,1	30,8	4,0
Parte Vermelha 2	1,03	30,4	31,9	4,2
Parte Branca 1	1,01	30	31,7	3,5
Parte Branca 2	1,01	31	32,8	3,2

Por fim, foi calculado o poder calorífico para cada fração do caroço de açaí, através das equações 5.6 e 5.7, de acordo com as tabelas abaixo:

Tabela 6.13-Poder Calorífico da Casca

Casca	Poder Calorífico (MJ/Kg)
Amostra 1	17,731
Amostra 2	16,690
Média	17,210

Tabela 6.14-Poder Calorífico da parte Vermelha

Parte Vermelho	Poder Calorífico (MJ/Kg)
Amostra 1	17,727
Amostra 2	15,179
Média	16,453

Tabela 6.15-Poder Calorífico da parte branca.

Parte Branca	Poder Calorífico (MJ/Kg)
Amostra 1	17,556
Amostra 2	18,593
Média	18,074

O poder calorífico nos diz qual a fração do caroço de açaí libera mais energia durante a combustão completa. Como já foi dito anteriormente as cinzas e a umidade se relacionam de maneira inversa com o poder calorífico. Ou seja, quanto maior o teor de cinzas e maior a umidade, menor o poder calorífico. Logo a parte branca por apresenta menor teor de cinzas

(1,22%) e menor umidade (10,33%), quando comparada com a fração vermelha, ela apresentou maior poder calorífico, ou seja, 18,074 MJ/Kg.

Apesar de a parte vermelha apresentar menor teor de cinzas que a casca, o poder calorífico da parte vermelha foi menor que a da casca. Esse fato pode ser explicado, segundo Klautau (2008), da mesma maneira que as cinzas, o teor de umidade também prejudica o poder calorífico, causando perda de energia. Como a parte vermelha apresenta um alto teor de umidade em relação aos outras três frações, acredita-se que esse fator tenha contribuído para diminuir o resultado do poder calorífico para parte vermelha.

6.1.4. Análise Termogravimétrica

Foram pesadas três amostras, sendo uma para a casca com 12,01197 mg, outra para a parte vermelha com 12,52725 mg e outra para a parte branca com 12,30394 mg. Em seguida foram traçadas as três curvas de perda de massa, de acordo com a figura 6.18.

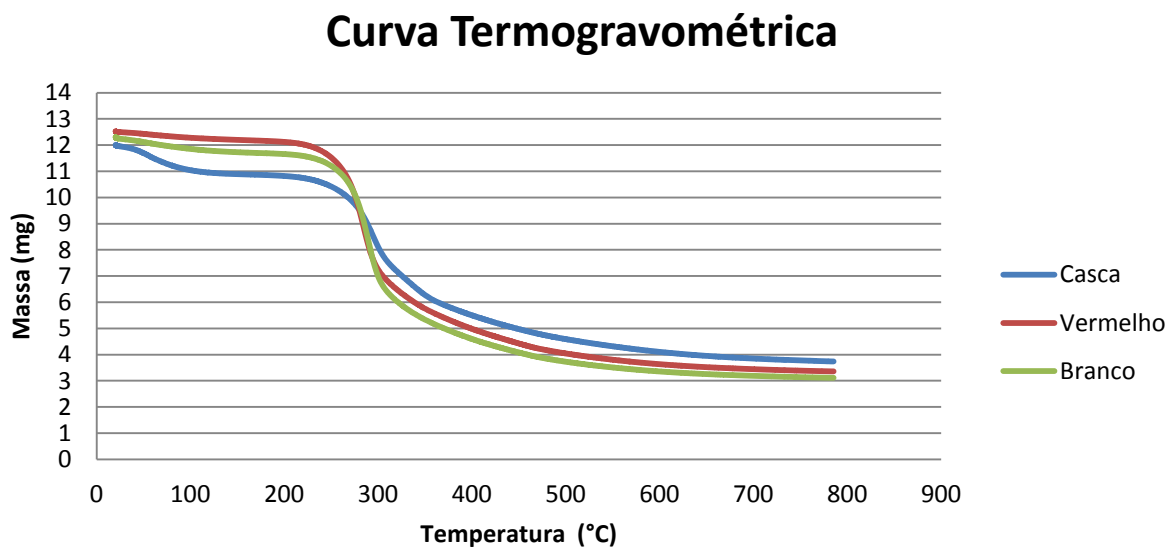


Figura 6.18- Curva termogravimétrica

Para uma melhor compreensão da interpretação gráfica, o gráfico foi dividido em 3 faixas e foi comparado com o gráfico de Martins (2009), onde ele traçou a curva termogravimétrica, para a fibra do açaí, nas mesmas condições realizadas para frações do caroço de açaí para este trabalho. Além disso, Martins (2009) fez uma comparação com o gás sintético (Ar), como mostra a imagem um da figura 6.19 abaixo.

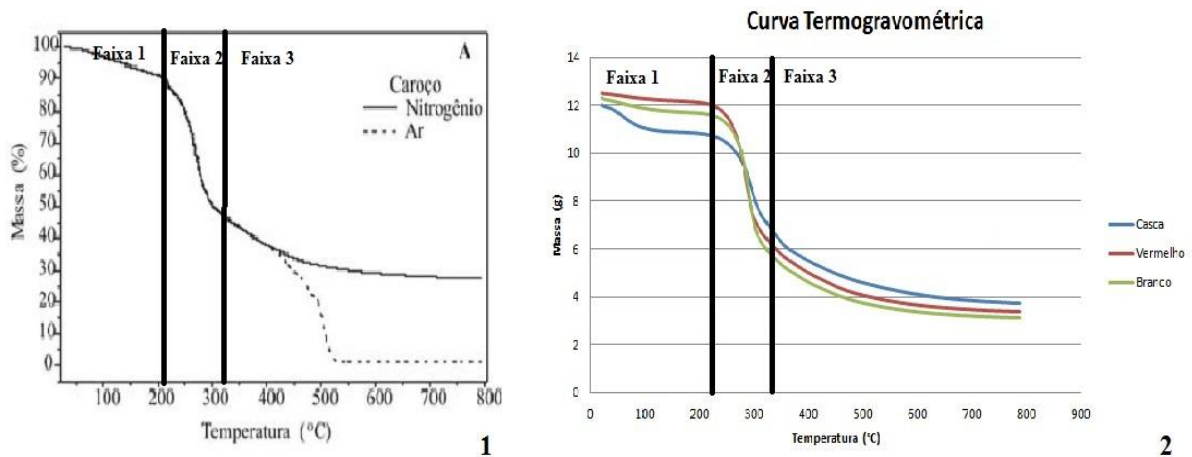


Figura 6.19-1) Curvas Termogravimétricas Martins (2009); 2) Curva termogravimétrica frações de açáí.

De acordo com Martins (2009), utilizando atmosfera como gás inerte (N_2), apresentam três faixas de perda de massa. A primeira faixa, que vai por volta de 100°C, ocorre o estágio da secagem. Para a fibra do açáí ouve uma perda pequena de 5% de massa nesse primeiro estágio. Enquanto para casca ouve uma perda de 8,08%, para parte vermelha 1,97% e para parte branca 3,68%. Entre 100 a 200°C quase não houve variação de massa, por isso ele considera como se fosse uma única faixa. Entre 230 a 370°C ocorre uma forte perda de massa, onde para fibra houve uma perda de 65%. Isso se dar devido à decomposição da hemicelulose e a quebra das ligações de celulose. Já para o caroço de açáí fracionado, levando em conta a mesma faixa de temperatura, para a casca houve uma perda de massa de 46,54%, para a parte vermelha uma perda de 55,89% e para a parte branca 57,78%. Por fim a 370°C, ocorre a decomposição final de lignina e celulose. De resíduo houve 31,16% para casca, 26,85% para a parte vermelha e 25,30% para a parte branca. A análise termogravimétrica não foi ligada ao trabalho de simulação devido, a complexidade e a falta de tempo para implementar no código Cunha (2010).

Caso a atmosfera, utilizada fosse gás sintético, a diferença seria que existiria mais uma faixa de perda de massa a ser considerada. De acordo com Benedito (2012), a primeira curva de perda de massa, geralmente é dada do início por volta de 25°C até 110°C Essa perda de massa é dada devido ao estágio da secagem. Entre 110 até 330°C, ocorre uma perda de massa, onde parte é devido à combustão da biomassa e parte é devido à matéria orgânica volátil e hidrocarbonetos leves. Nesse estágio ocorre a degradação da hemicelulose. Entre 330 até 610°C, ocorre uma nova perda de massa parte devido à combustão e a outra parte devido à

matéria orgânico volátil e hidrocarbonetos pesado. Ocorre também a degradação da celulose e lignina. A partir de 610 °C ocorre a formação de resíduo.

7. PROCEDIMENTOS PARA SIMULAÇÃO

O código de simulação utilizado neste trabalho é o mesmo apresentado em Cunha (2010). A única alteração foi à geometria e a malha da amostra de biomassa. No trabalho de Cunha (2010) a mostra era cilíndrica e no presente trabalho a amostra é esférica. O tamanho externo do domínio é o mesmo. O código já está validado para o tipo de simulação que irá ser realizada. Não foi realizada qualquer mudança de condição de contorno, propriedades físico-químicas dos gases, por isso, qualquer informação sobre a simulação recomenda-se acessar o trabalho de Cunha (2010). O presente autor foi apenas usuário do código.

7.1. CARACTERIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO

A geometria da biomassa simulada foi definida considerando o caroço de açaí como uma esfera. A biomassa foi colocada suspensa dentro de um reator, onde o gás é inserido a alta temperatura. O gás de pirólise é o nitrogênio puro, ou seja, um gás inerte, para que garanta que não irá ocorrer a combustão dentro do reator de pirólise. A temperatura do gás de pirólise foi ajustada para 1073K. Já a temperatura da parede do reator de pirólise foi determinada 1276 K, de acordo com Hong Lu (2006). A geometria foi desenhada em 3D somente para a apresentação do caso utilizando o software Catia.

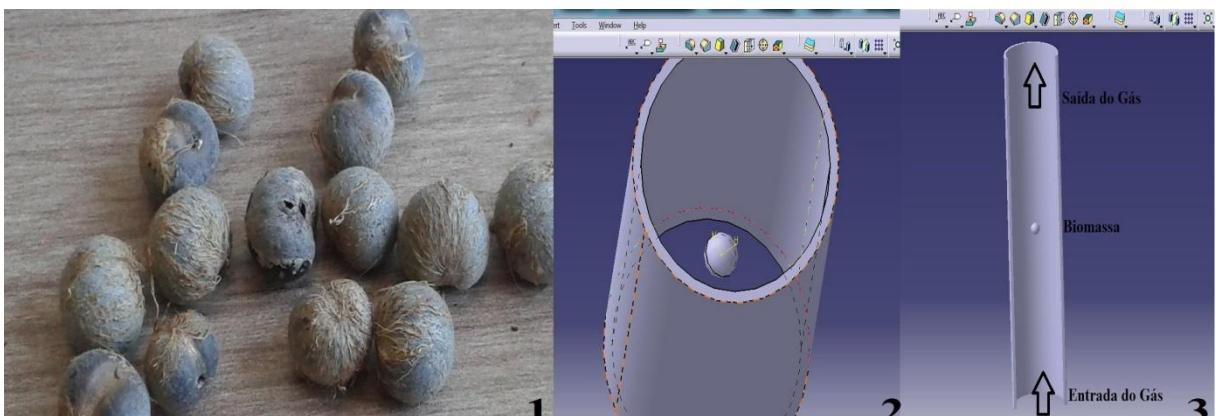


Figura 7.1- 1) Biomassa; 2) Reator mais a biomassa; 3) Como o gás se movimenta.

Serão três tipos de simulações, sendo uma para biomassa de Cunha (2010), ou seja, a madeira. Outra simulação considerando o caroço de açaí como biomassa, onde ele seria um sólido homogêneo. E uma terceira simulação considerando o caroço de açaí como um sólido

heterogêneo. Neste caso o caroço de açaí é fracionado em três partes, sendo a primeira parte a casca, a segunda parte será a vermelha do caroço de açaí e a terceira parte a parte branca como mostra a seguir.

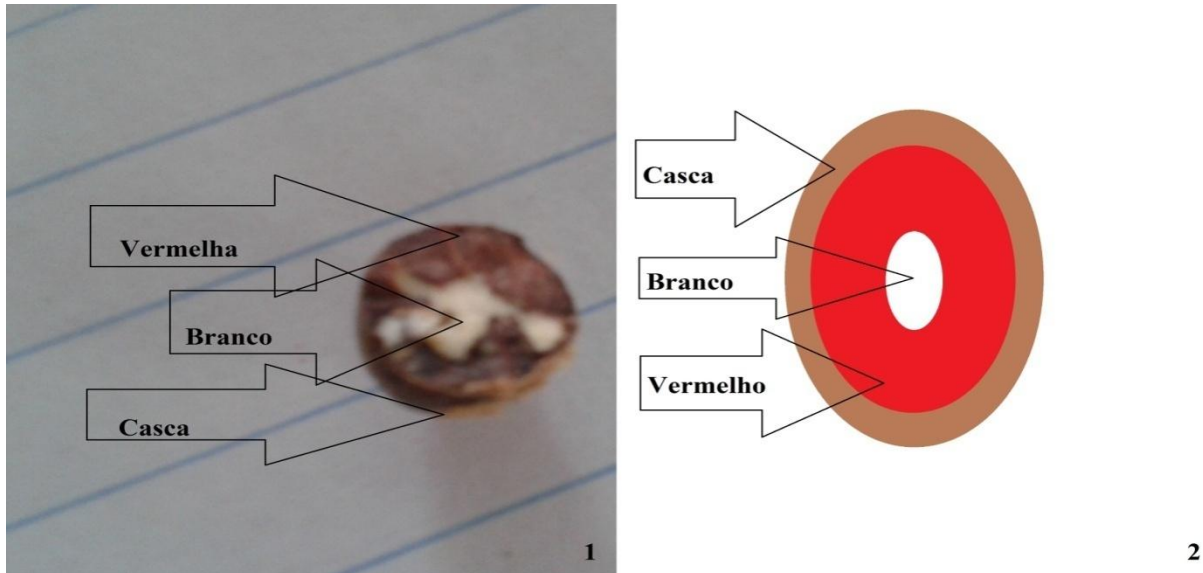


Figura 7.2- Frações do caroço de açaí.

O diâmetro do caroço de açaí, sendo homogêneo ou heterogêneo, foi considerado o mesmo de 10 mm. O raio para o caroço de açaí homogêneo foi considerado de 5mm. Já para o caroço de açaí heterogêneo, o raio foi dividido igualmente para as frações. Ou seja, 1,667 mm para cada parte. Para algumas propriedades do caroço de açaí heterogêneo foram utilizadas a função de interpolação no Matlab.

7.2. CONSTRUÇÃO DA MALHA

Para a construção da malha, foi utilizado o software Gambit e Exceed, onde a malha foi desenhada em 2D. A densidade de malha adequada para bons resultados numéricos já havia sido determinada no trabalho de Cunha (2010), por isso não houve a necessidade de fazer teste da sensibilidade da malha.

Para a construção da malha foi desenhado um retângulo com dimensões de 0,4 m de comprimento e 0,1 m de altura. O caroço foi representado por um círculo de raio de 0,005 m. Essa medida é metade do diâmetro do caroço de açaí, ou seja, o caroço apresenta 10 mm de diâmetro de acordo com a tabela 3.6. O eixo cartesiano tem que ficar no centro do retângulo, logo ele foi deslocado 0,2m para esquerda de forma que se garanta que tanto o retângulo quanto o semicírculo estejam realmente na origem do centro cartesiano.

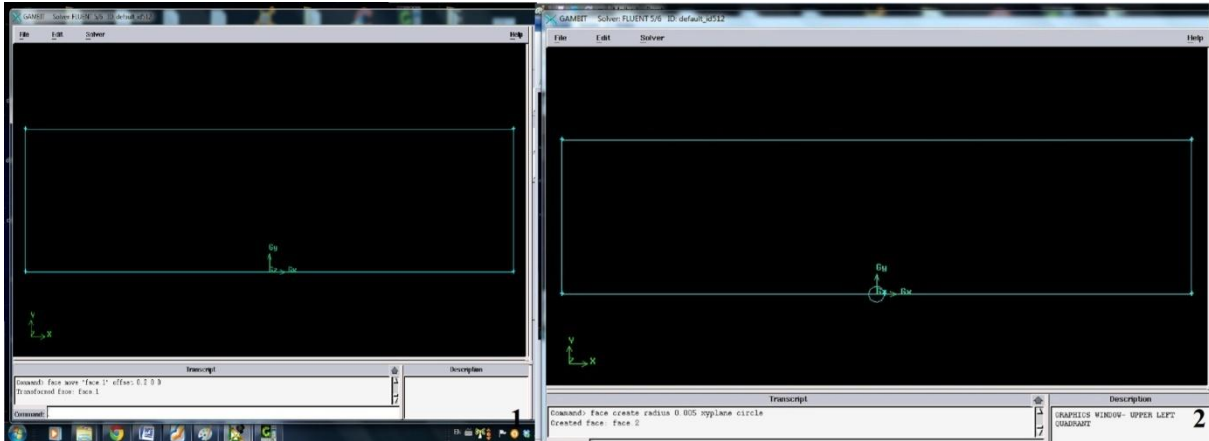


Figura 7.3-1) Criação do retângulo; 2) Criação do círculo.

A densidade de malha foi definida no menu “sizefunction” do Gambit. O primeiro parâmetro ajustado foi o “start size”, responsável pela definição do tamanho inicial da malha. Este tamanho foi estimado 10 vezes menor que o raio do caroço, ou seja, 0,0005 m. O segundo parâmetro ajustado foi o “grow rate” que ajusta o fator de crescimento da malha. Para esse caso foi estimado um crescimento de 10%. O último parâmetro ajustado foi o “maxsize”, que limita o tamanho máximo dos elementos. Foi estimado exatamente o valor do raio do caroço, que é 0,005m. Foi definido também, que o retângulo seria onde passaria o fluido e o semicírculo à biomassa representada por uma estrutura porosa. Por fim foi definido como passaria o fluido dentro do retângulo. Para isso foi definido que a altura do lado esquerdo seria onde entra o fluido. A altura do lado direito a saída do fluido. A parte de cima seria a parede do reator de pirólise. E a parte de baixo seria o eixo. Isso foi definido de acordo com o trabalho de Hong Lu (2006). Por fim, foi gerada a malha e exportado para o matlab onde foram simulados os casos.

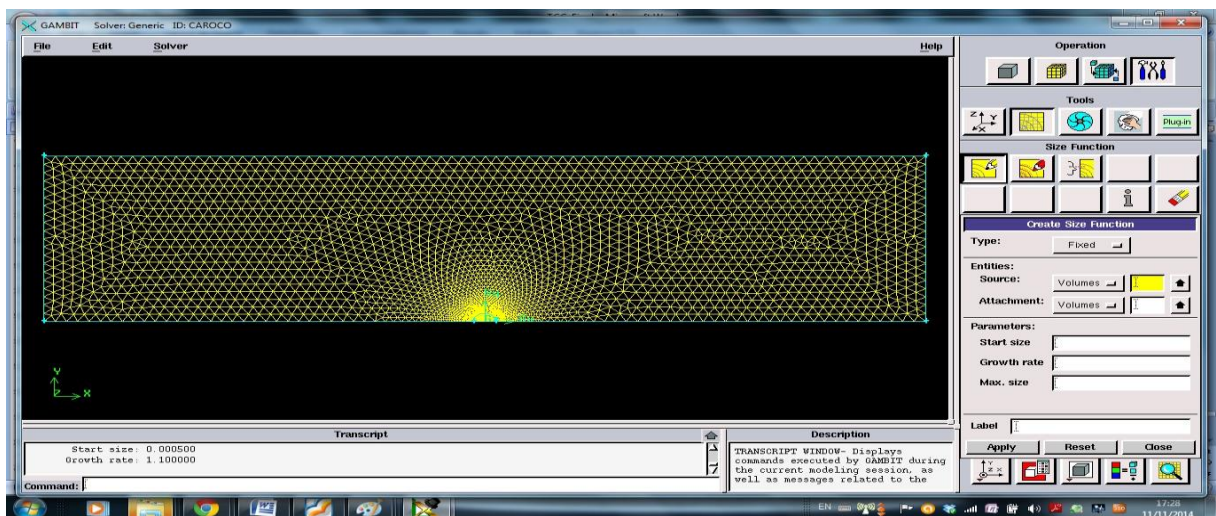


Figura 7.4- Interface do Gambit: Malha construída.

A malha já no Matlab é apresentada na Fig. 7.4.

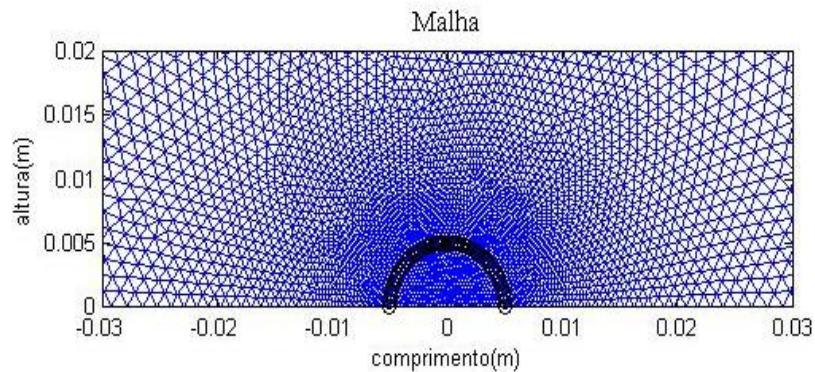


Figura 7.5-Malha no Matlab (região próxima do caroço).

7.3. LEVANTAMENTO DE TODAS AS PROPRIEDADES DO CAROÇO DE AÇAÍ NECESSARIAS PARA SIMULAÇÃO.

Através das equações levantadas no capítulo 4 e da parte experimental realizadas no capítulo 5, foram construídas três tabelas com todas as propriedades para o caroço de açaí homogêneo, heterogêneo e para madeira.

Tabela 7.1- Análise Elementar Biomassa e Caroço de Açaí.

Elementos	Madeira (%)	Caroço de Açaí (%)	Método
C	82,4	46,204	Cunha (2010)/Tabela 3.1
H	5,9	6,934	Cunha (2010)/Tabela 3.1
O	9,5	38,464	Cunha (2010)/Tabela 3.1
N	1,3	8,154	Cunha (2010)/Tabela 3.1
S	0,9	0,44	Cunha (2010)/Tabela 3.1

Como não foi feita a análise elementar para as frações do açaí, considerou a análise elementar do homogêneo a mesma para o heterogêneo. A análise elementar do caroço de açaí foi feito um pequeno ajuste, pois, ao somar todas as porcentagens dos elementos não fechava 100% e sim 99,18%. Como para simulação não dar erro, pegou os 0,82% e distribuiu igualmente entre todos os elementos, fechando assim 100%.

Para a segunda tabela foram feitos alguns reajustes e realizados alguns cálculos de acordo com o capítulo 4 , como mostrado abaixo.

7.3.1. Análise Imediata

A análise elementar e o poder calorífico foram valores medidos experimentalmente como mostrados no capítulo 5. Para a simulação tanto a madeira, quanto o caroço de açaí homogêneo e heterogêneo foram considerados secos. O teor de voláteis mais o teor de carbono fixo foram ajustados de forma que o somatório dos dois valores dessem 100%. Para isso pegou-se o valor medido experimentalmente de teor de voláteis e cinzas e dividiu pelo somatório dos dois:

$$TV_{Novo} = \frac{TV}{TV + T_{Cfixo}} \quad (7.1)$$

$$T_{Cfixo} = \frac{T_{Cfixo}}{TV + T_{Cfixo}} \quad (7.2)$$

Dessa forma garantiu-se que os dois somados dessem 100%. Esse procedimento foi feito tanto para madeira, quanto para o caroço de açaí homogêneo e heterogêneo.

7.3.2. Massa específica intrínseca do sólido e o Peso atômico do sólido

A massa específica intrínseca do sólido e o peso atômico do sólido foram calculados de acordo com a equação 4.42 e 4.45, tanto para a madeira quanto para o caroço de açaí homogêneo. Como só tinha a análise elementar para o sólido homogêneo, considerou-se que a massa específica intrínseca do sólido e o peso atômico do sólido homogêneo fosse o mesmo para a fração heterogênea.

7.3.3. Massa específica intrínseca do coque, Poder Calorífico do coque e Entalpia de Pirólise.

A massa específica intrínseca do coque foi retirado da literatura para a madeira de acordo com Peter & Bruch (2001). O poder calorífico do coque foi adotado para a madeira de acordo com Thuman (2007). A Entalpia de Pirólise foi adotada segundo Trunman (2007) para a madeira Logo os mesmos valores para madeira, foram adotados para o caroço de açaí homogêneo e heterogêneo.

7.3.4. Massa específica aparente

A massa específica aparente foi calculada a partir da definição da equação:

$$\bar{\rho}_A \Delta V = \int_{vi}^{vf} \rho_A^I dV \quad (7.3)$$

Onde $\bar{\rho}_A$, é a massa específica aparente média do açai, e ρ_A^I é a massa específica aparente interpolada. Os valores da massa específica aparente interpolada partiu através dos valores da massa específica a granel medido experimentalmente. Para o calculo do volume, o açai é considerado uma esfera utilizou-se a equação:

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7.4)$$

7.3.5. Diâmetro do poro

O diâmetro do poro foi estimado o mesmo que em Cunha (2010) e Coelho (2013). O mesmo valor foi utilizado tanto para o caroço de açai homogêneo e heterogêneo, quanto para a madeira.

7.3.6. Porosidade

A porosidade foi calculada através da equação 4.39. Para cada um foi gerado um valor de porosidade diferente de acordo com a tabela 7.2.

7.3.7. Área Superficial

A área superficial (S) foi calculada de acordo com a equação 4.48. O S foi calculado para o caroço de açai homogêneo, e estimado com o mesmo valor para o caroço de açai heterogêneo e para a madeira.

7.3.8. Celulose Hemicelulose e Lignina

O teor de celulose hemicelulose e lignina foram calculados de acordo com a equação 4.46 e 4.47. Foi realizado o calculo tanto para o caroço de açai homogêneo quanto para o

heterogêneo. Apesar de não ter análise elementar para o caroço heterogêneo, por outro lado tinha o teor de voláteis, onde foi levado em consideração no cálculo. Para a madeira o valor utilizado segundo a literatura.

7.3.9. Poder calorífico

Para a madeira e para o caroço de açaí homogêneo foram retirados da literatura. Já para o caroço de açaí heterogêneo foram medidos experimentalmente.

Assim foi montada a tabela 7.2 de acordo, com as propriedades calculadas, estimadas e medidas experimentalmente como mostrado a seguir:

Tabela 7.2- Propriedades calculadas, estimadas e medidas experimentalmente.

Propriedades	Madeira	Açaí Homogêneo	Casca	Vermelho	Branco	Método
$TU(\%)$	Seca	15,48	7,66	14,04	10,33	Experimental
$TV(\%)$	81,050	81,05	82,558	83,441	86,717	Experimental
$TC(\%)$	1,39	1,39	1,79	1,38	1,22	Experimental
$T_{Cfixo}(\%)$	18,950	18,95	17,442	16,559	13,283	Experimental
$\rho_S^l(Kg/m^3)$	1500-	1376,48	1376,48	1376,48	1376,48	Calculado
$\rho_{S_{coque}}^l(Kg/m^3)$	2260	2260	2260	2260	2260	Estimado
$\rho_S^A(Kg/m^3)$	580	473,92	452,52	570,28	554,37	Calculado
D_p	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	Estimado
ε	0,6	0,655	0,6712	0,5856	0,5972	Calculado
$S(m^2/m^3)$	$2,07 \times 10^5$	$2,07 \times 10^5$	$2,07 \times 10^5$	$2,07 \times 10^5$	$2,07 \times 10^5$	Calculado
<i>Celulose</i> (%)	31,3	43,1	44,2	44,4	42,9	Calculado
<i>Hemicelulose</i> (%)	55,3	37,7	37,7	38,2	39,4	Calculado
<i>Lignina</i> (%)	13,4	19,2	18,1	17,4	17,7	Calculado
$PCS(MJ/Kg)$	19	18,141	17,210	16,453	18,074	Experimental
$PCS_{coque}(MJ/Kg)$	33	33	33	33	33	Estimado
$H_{pir}(MJ/Kg)$	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	-0,42	Estimado
$W_s(Kg/m^3)$	7,76	7,25	7,25	7,25	7,25	Calculado

Por fim foi montada uma tabela com a composição dos gases de pirólise. Essa composição já havia sido calculada para o caroço de açaí homogêneo de acordo com a tabela 7.3.

Tabela 7.3-Composição dos gases de Pirólise.

Espécies	CO	CO_2	H_2	H_2O	CH_4	C_6H_6
Madeira	0,255	0,100	0,095	0,144	0,036	0,367
Caroço	0,197	0,145	0,096	0,154	0,028	0,380

7.4. INTERPOLAÇÃO E EXTRAPOLAÇÃO DAS PROPRIEDADES MEDIDAS

O código de simulação necessita de valores de propriedades para todos os nós do domínio de cálculo. Por isso, depois de ter todos os dados de propriedades levantados experimentalmente, foram realizadas interpolações e extrapolações das propriedades do caroço de açaí para todo o espaço ocupado pelo caroço. As interpolações e extrapolações foram realizadas com a função “interp1” do Matlab. Logo abaixo os gráficos das propriedades são apresentados.

A Fig. 7.6(a) mostra a curva de interpolação/extrapolação da massa específica aparente. As variações de massa específica aparente foram assumidas iguais às variações das massas específicas a granel medidas experimentalmente. Os valores absolutos das massas específicas aparentes para os três pontos foram calculados de modo que a massa do caroço heterogêneo fosse igual à massa do caroço homogêneo.

A curva foi traçada de acordo com o raio da biomassa. O zero indica o centro do caroço (parte branca) e 5 mm indica a superfície(casca). A extrapolação fica clara nos pontos extremos do gráfico, onde o programa calcula valores menores e maiores que os limites experimentais. A porosidade, Fig. 7.6(b), varia com o inverso da massa específica aparente, pois, através da massa específica aparente calcula-se a porosidade, utilizando da equação 4.39. O que foi observado é que quanto maior a massa específica aparente, menor é a porosidade. Porém não dá para ser conclusivo, pois, a massa específica intrínseca também é levada em conta no cálculo e foi estimado igual para todas as frações do caroço de açaí.

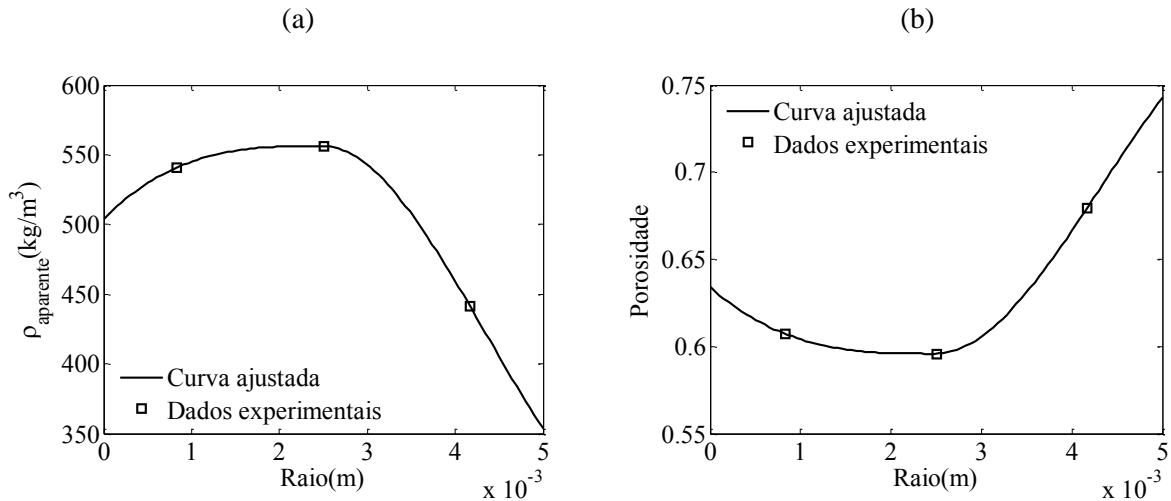


Figura 7.6- (a) Massa específica aparente; (b) Porosidade.

Outras duas propriedades que foram interpoladas /extrapoladas foram o teor de cinzas e o teor de voláteis. Nota-se na Fig. 7.7(a) que o teor de cinzas aumenta com o raio, ou seja, quanto mais próximo da parte externa maior o teor de cinzas. Assim a casca apresenta um alto teor de cinzas. Com relação ao teor de voláteis, Fig. 7.7(b), quanto mais interno maior a quantidade de material volátil, ou seja, o material do núcleo do caroço possui maior o teor de material volátil.

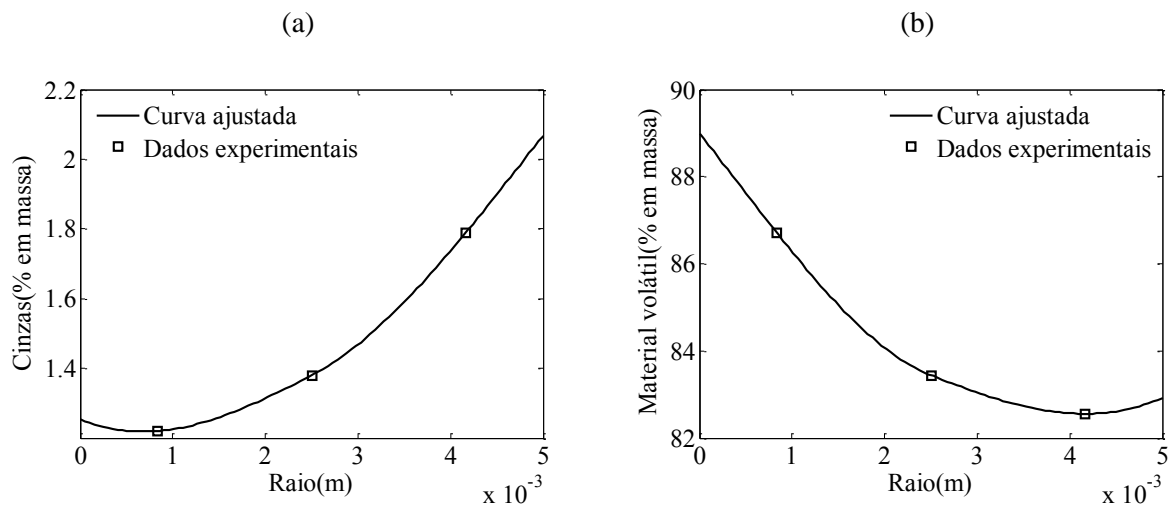


Figura 7.7-(a) Teor de Cinzas; (b) Teor de Voláteis.

Por fim, com base no equacionamento apresentado em Sheng e Azevedo (2002) e nas análises elementar e análise imediata, foi possível calcular de forma aproximada as quantidades de celulose e hemicelulose. A Fig. 7.8(a)-(b) apresenta o resultado dos cálculos. O teor de celulose é maior na parte vermelha do caroço. A casca apresenta menor valor. Já o teor de hemicelulose diminui do centro para a periferia do caroço. A casca apresenta menor

teor de hemicelulose. Lembrando que a hemicelulose foi calculado a partir do calculo da celulose e da lignina.

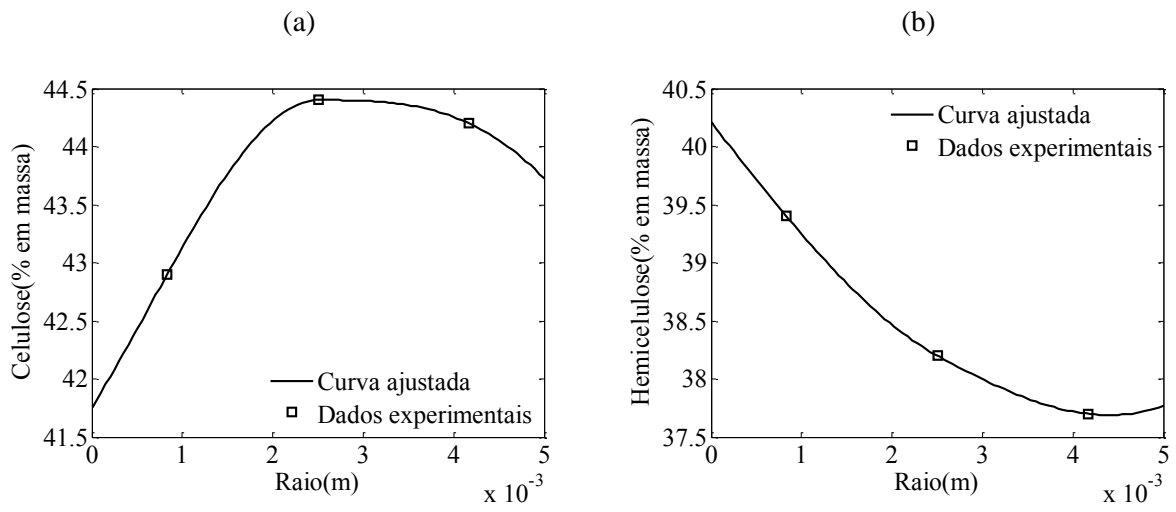


Figura 7.8-(a) Celulose; (b) Hemicelulose.

8. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da simulação. Ao todo foram realizadas três simulações, uma para madeira esférica com propriedades constantes, outra para o caroço de açaí com propriedades constantes, referenciado de açaí homogêneo, e por fim para o caroço de açaí com propriedades variando com o raio do caroço, referenciado açaí heterogêneo.

8.1. PERDA DE MASSA

Para a perda de massa foram gerados três gráficos. Um para a esfera de madeira, um para o açaí homogêneo e outro para o açaí heterogêneo. Como foi considerada a biomassa seca, o gráfico não apresenta o estágio da secagem.

Observa-se que as curvas com as biomassas com propriedades constantes, açaí homogêneo e madeira, são mais parecidas. A curva de perda de massa do açaí heterogêneo difere ligeiramente das duas.

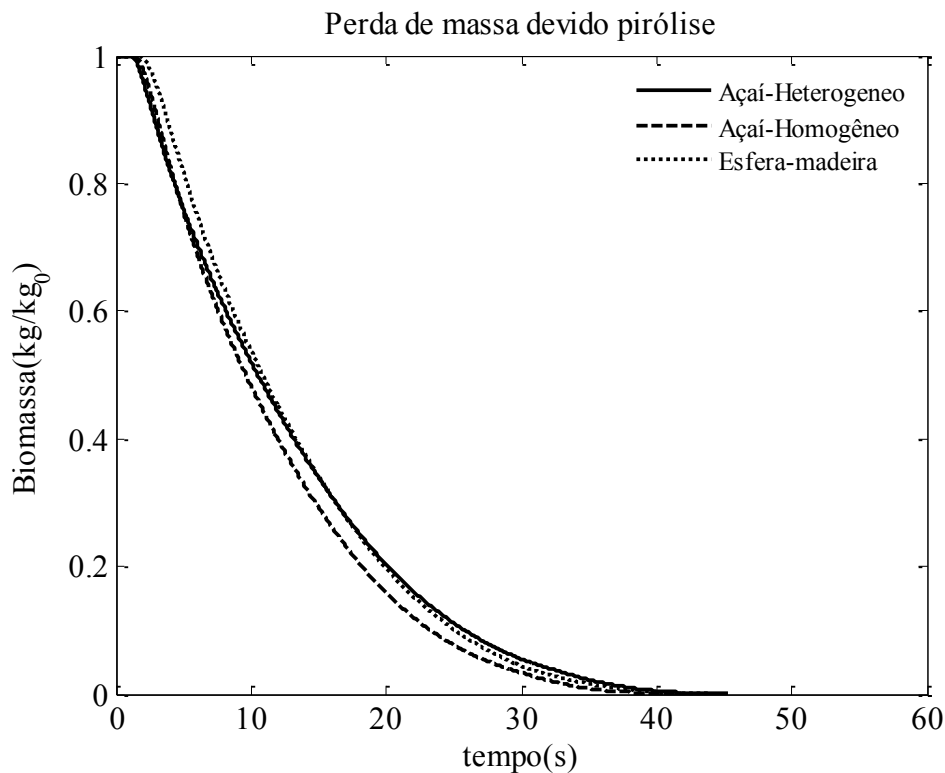


Figura 8.1-Perda de massa devido à pirólise.

Os tempos de pirólise para o caroço homogêneo, heterogêneo e esfera de madeira, foram de 42s, 46s e 44s respectivamente. As diferenças entre os tempos de pirólise do caroço homogêneo e heterogêneo é quase 10%. O tempo de pirólise da madeira se aproximou bastante do tempo de pirólise do caroço de açai. O que conclui que na falta de dados experimentais para o açai aproximar o caroço pela madeira não infere em grandes erros.

8.2. REATIVIDADE

Na figura 8.2 é apresentada a reatividade das biomassas simuladas. Estas curvas representam as derivadas no tempo das curvas de perda de massa. Na prática, ela é conhecida por DTG.

Observa-se que a madeira é mais reativa que o caroço de açai e que o caroço tratado de forma heterogênea é menos reativo das três biomassas.

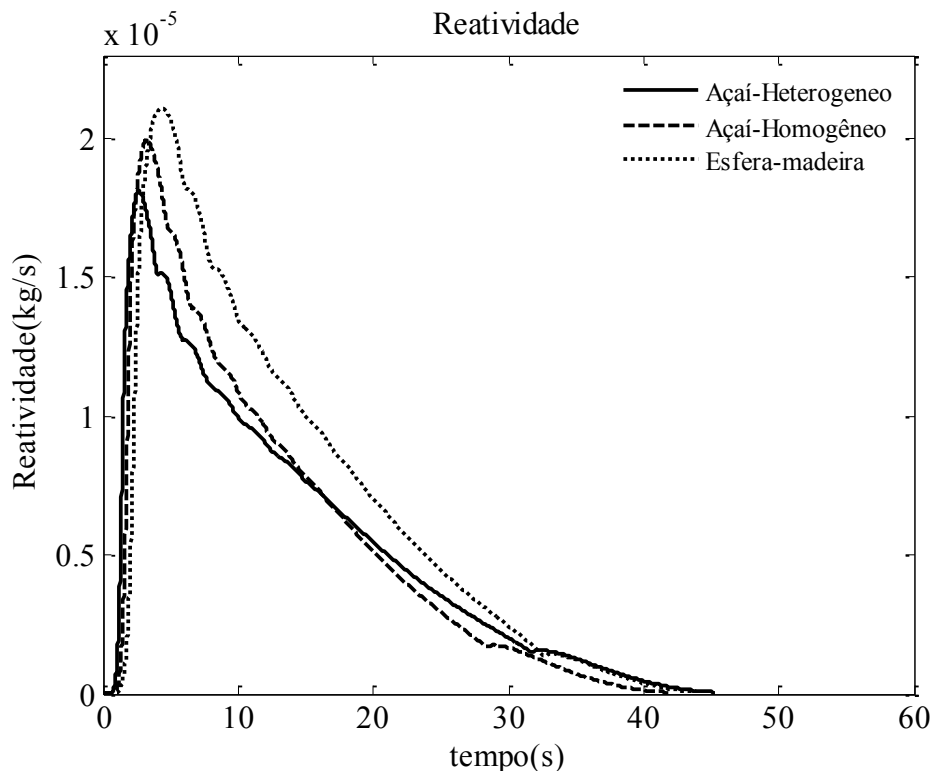


Figura 8.2- Reatividade das biomassas.

Já na figura 8.3 representa os picos máximos de perda de massa durante a pirólise. Podemos observa que dentre os três a madeira apresenta o maior pico.

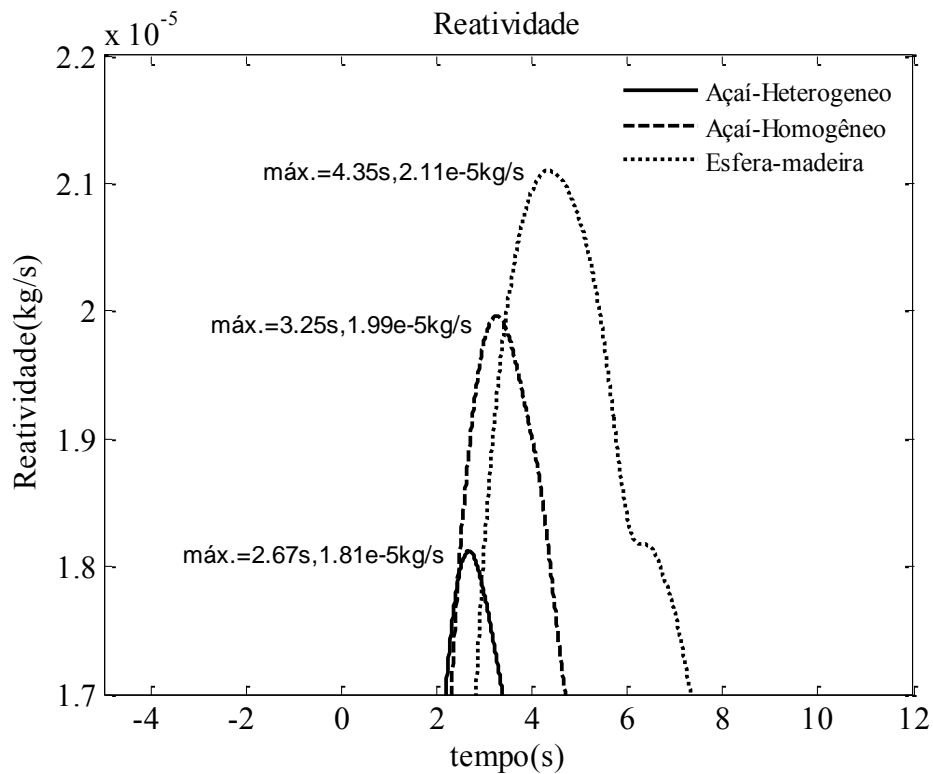


Figura 8.3- Valores máximos de reatividade das biomassas simuladas.

As áreas dos gráficos representando, é proporcional a variação de massa ocorrida em um determinado período de tempo. No período de 4,35 s para a esfera de madeira, a taxa de variação de massa foi de $2,11 \cdot 10^{-5}$ Kg/s.

8.3. PERFIL DE TEMPERATURA

Na Fig. 8.4 serão apresentadas as curvas de variação de temperatura em dois pontos: na superfície do caroço e no cetno em função do tempo. Serão 6 curvas, duas para a esfera de madeira, duas para o açai homogêneo e duas para o açai heterogêneo como mostrado a figura abaixo:

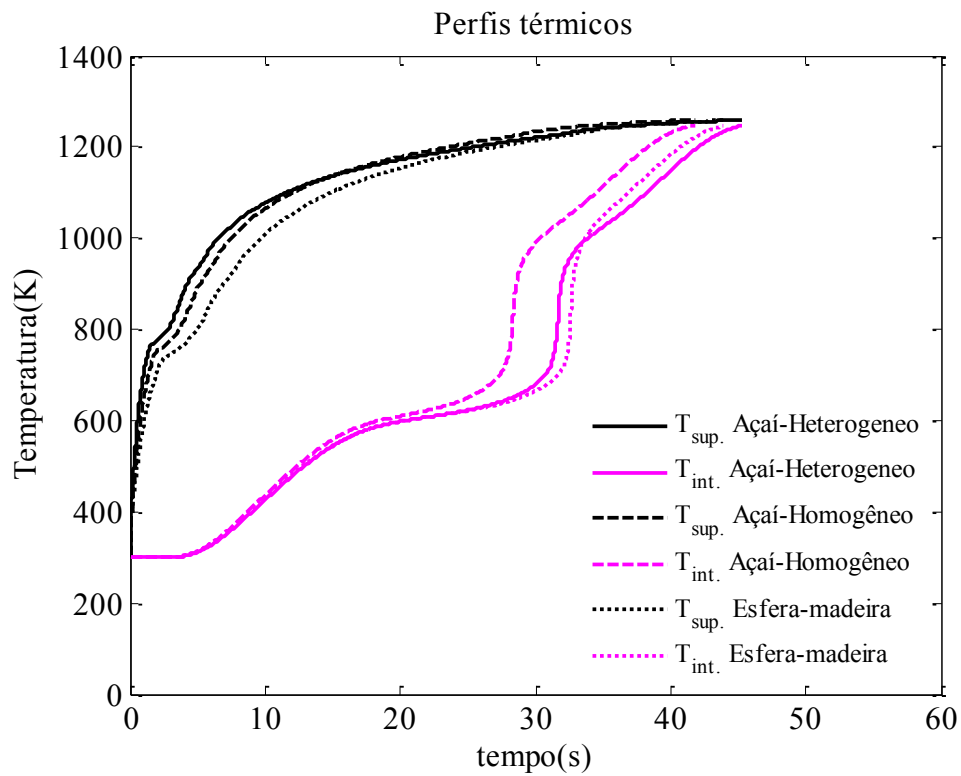


Figura 8.4- Perfil térmico.

O gráfico da parte de cima da figura representa a temperatura média na superfície da partícula, e os gráficos na parte de baixo representa a temperatura no interior da partícula. Para uma melhor compreensão dos gráficos foi traçada uma linha de referencia para ajudar na comparação como mostra a figura 8.5.

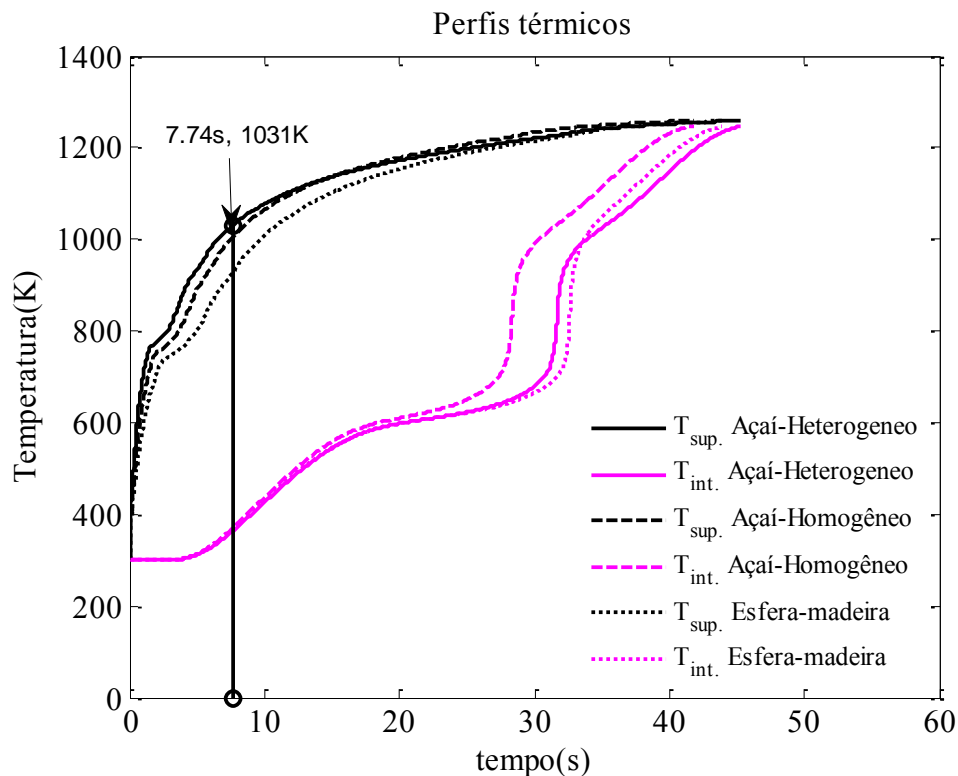


Figura 8.5- Perfil térmico com a linha de referência.

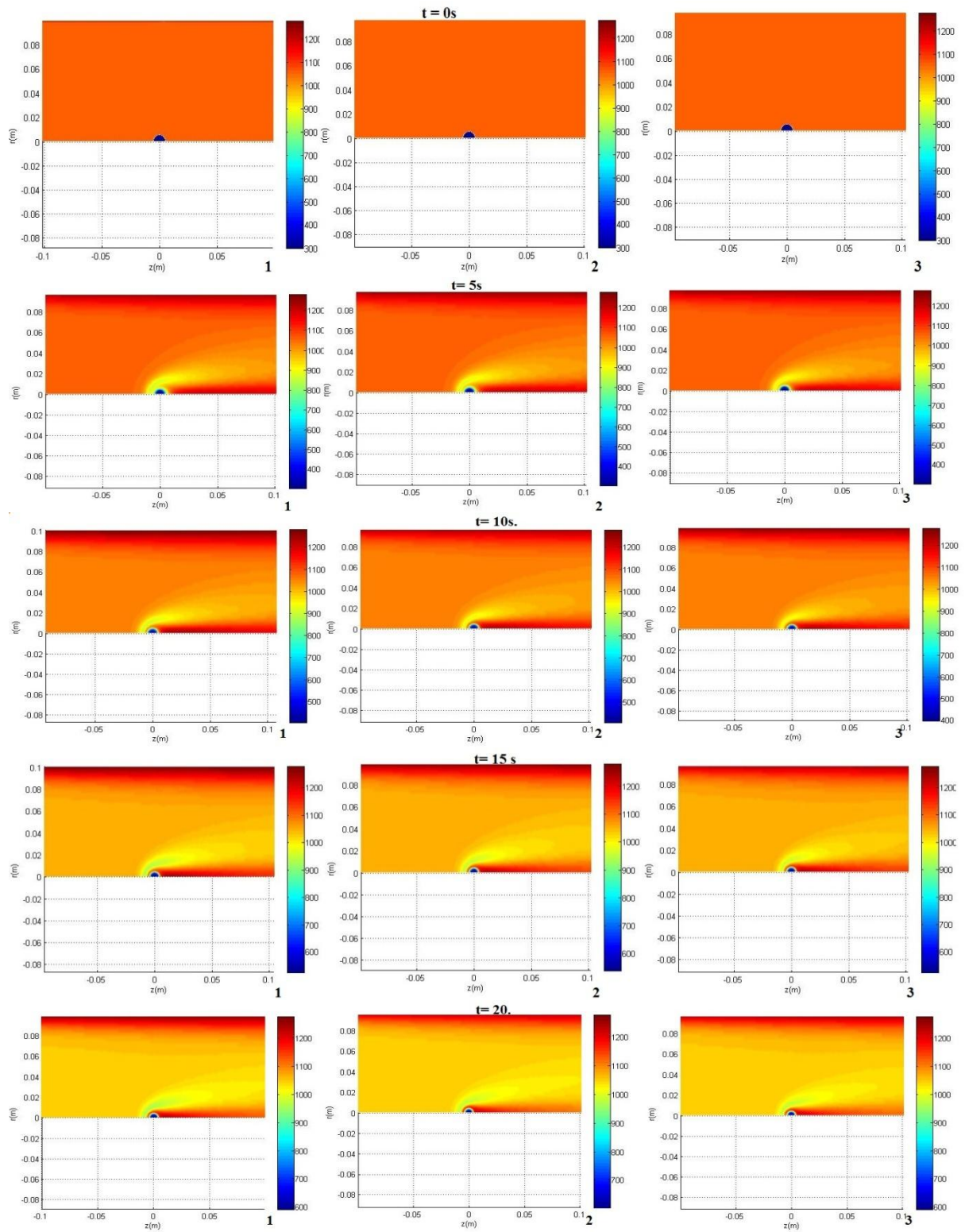
A temperatura no interior das três partículas de biomassa chegou em 373 K, em 7,74 s. Para esse mesmo tempo a temperatura na superfície já se encontrava por volta de 1031 K para o caroço de heterogêneo, 1006 K para o caroço de açai homogêneo e 930,5 K para a esfera de madeira.

Já no final do processo, tanto a temperatura no interior da partícula quanto a temperatura na superfície da partícula, se igualam. Isso ocorre devido ao equilíbrio do meio, ou seja, a temperatura no interior da partícula tenta alcançar a temperatura do meio externo entrando em equilíbrio térmico.

8.4. CAMPOS DE TEMPERATURA

Foram gerados campos temperatura para 10 instantes no tempo. Desses 9 instantes, possuem o mesmo período de tempo para os três casos. São eles 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 s. O ultimo instante de tempo ficou diferente para cada um dos casos, pois o período de simulação da pirólise foi diferente. Logo para esfera de madeira o ultimo período foi de 44 s, para açai homogêneo 42 s e para o heterogêneo 46 s. Todas as partículas estavam a

temperatura ambiente no instante inicial, 300 K (27°C). E quase toda massa da biomassa já tinha sido consumida por volta de 1250 K..



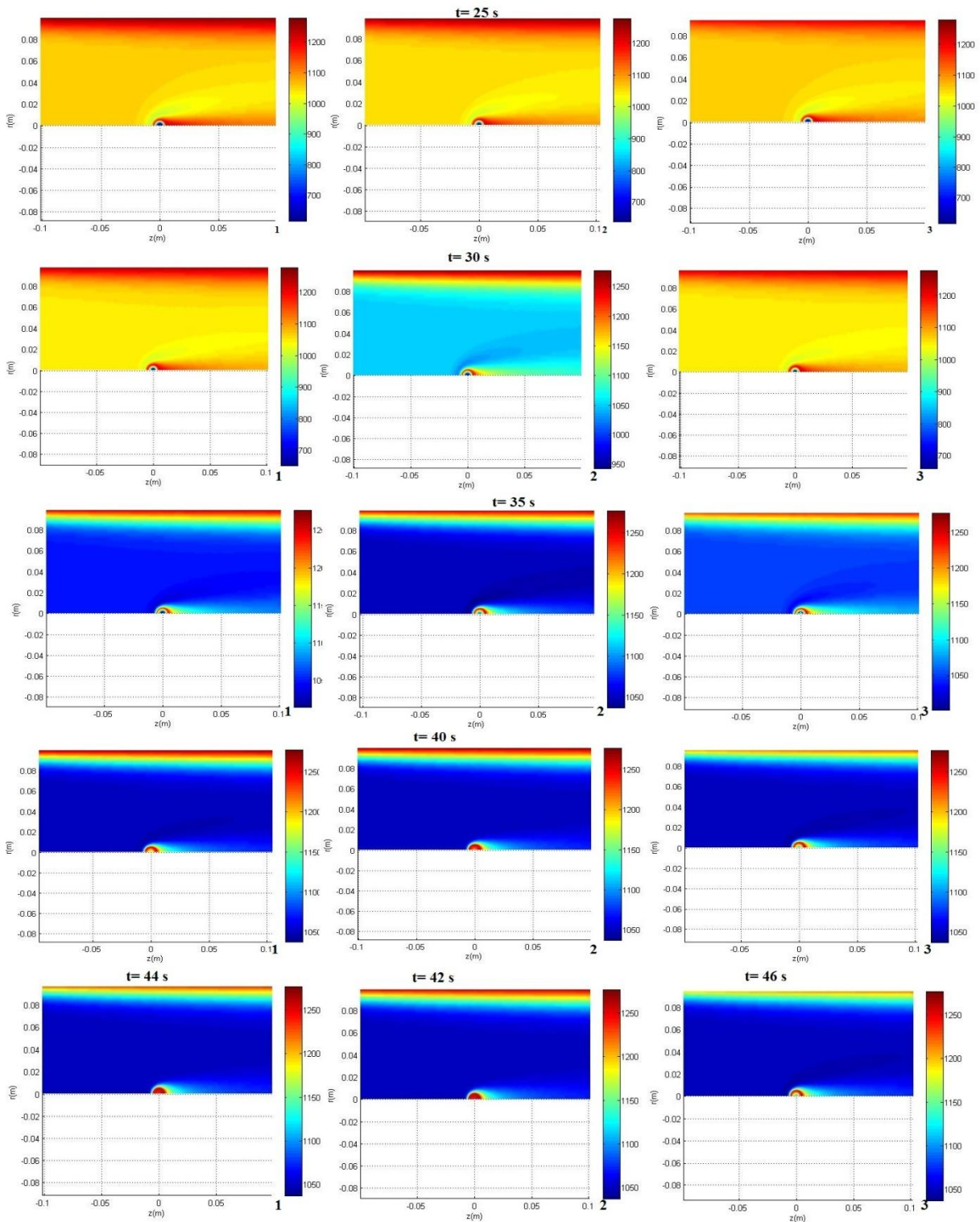


Figura 8.6-Campos de temperatura.

O gráfico com rótulo 1 representa os campos de temperatura para a esfera de madeira. O rótulo 2 foi atribuído ao caroço de açai homogêneo. E o rótulo 3 ficou para o caroço de açai heterogêneo. Foi observado que os campos de temperatura são bem semelhantes entre si. Também dá para perceber o quanto que a temperatura no interior da partícula variou. No

instante um ou $t=0$, a temperatura iniciou a 300 K, como já foi dito anteriormente. No ultimo instante, para a esfera de madeira e o caroço de açaí homogêneo a temperatura interna chegou por volta de 1250 K. Já para heterogênea, podemos observa que as camadas ficaram e diferentes temperaturas, porém por volta também de 1250 K. Isso ocorreu pois naquele instante ainda tinha resíduo de biomassa. Porém com os campos de temperatura confirma o que já foi dito anteriormente, sobre a parte interna da partícula está buscando equilíbrio com o meio.

8.5. CAMPOS DE POROSIDADE

Os campos de porosidade foram criados seguindo a mesma lógica do caso de temperatura, como mostra a figura 8.10. A parte vermelha envolta da partícula indica o gás que circunda a partícula, que é representado pela porosidade unitária.

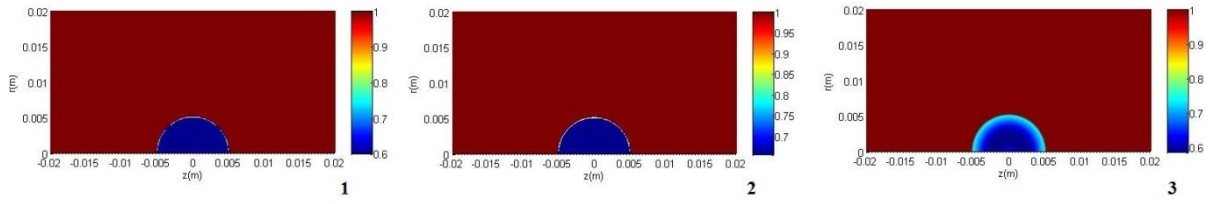
É importante notar que a porosidade do Açaí heterogêneo no instante inicial não é constante através do caroço. A porosidade varia de acordo com o que foi apresentado na figura 8.1(b). Já o campo de porosidade da madeira e do açaí homogêneo é constante no instante inicial.

Podemos observa que à medida que a pirólise ocorre, a porosidade reduz da superfície até o centro. Ou seja, à medida que a partícula vai sendo consumida a porosidade vai aumentando com o tempo.

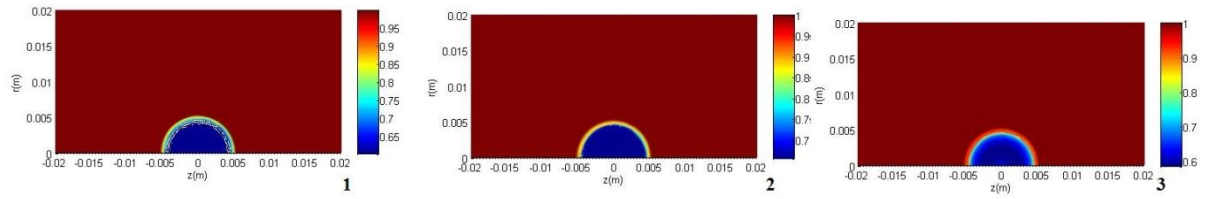
Pegando o instante $t = 30$ s, para a parte vermelha representada para as três esferas nos diz que ali já ocorreu a pirólise. A parte laranja meio amarelado nos diz que a pirólise esta ocorrendo ainda mais em pouca quantidade. Já a parte mais leve quase um azul claro, é onde está ocorrendo a pirólise tanto da madeira quanto para o caroço de açaí homogêneo e heterogêneo, devido às reações heterogêneas.

No instante final da pirólise a porosidade dos três caroços varia na direção radial, ou seja, a porosidade é menor no centro e maior nas bordas. Isso ocorre devido à gaseificação, provocada pelos os gases de pirólise. Como a pirólise ocorre da superfície para o centro, logo, as camadas mais externas ficam mais tempo exposta aos gases de pirólise do que o centro das partículas. Só nos instantes finais é que o centro passar a ter contato com os gases de pirólise. O centro é menos consumido, por isso que o centro possui menor porosidade. Este efeito é mais notável no açaí heterogêneo, pois o mesmo já possuía variação de porosidade na direção radial desde o inicio.

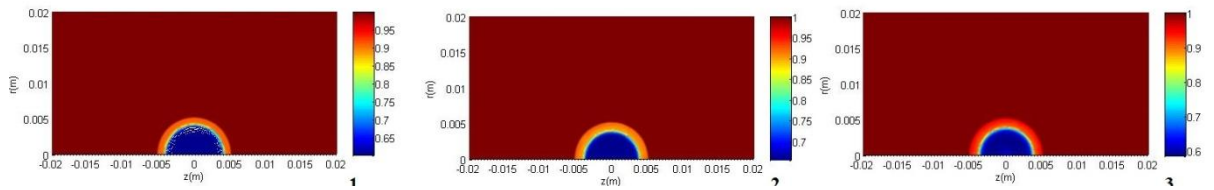
$t = 0$ s



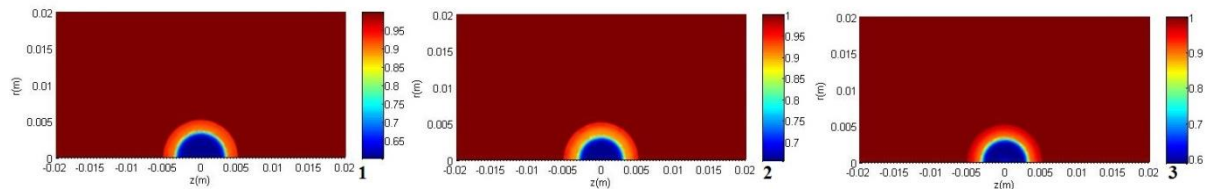
$t = 5$ s



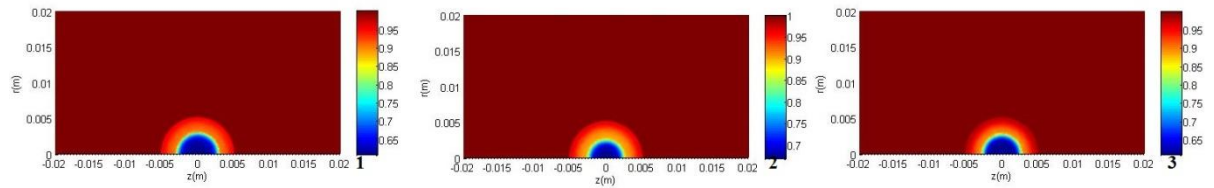
$t = 10$ s



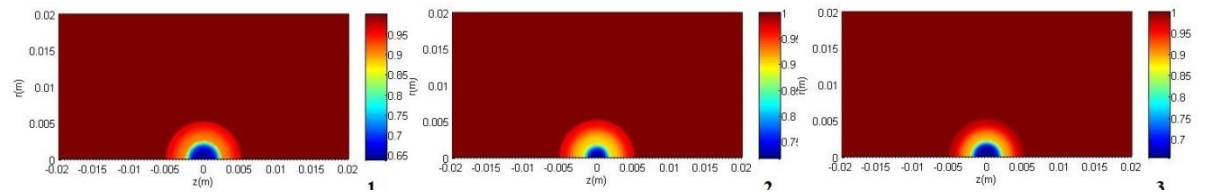
$t = 15$ s



$t = 20$ s



$t = 25$ s



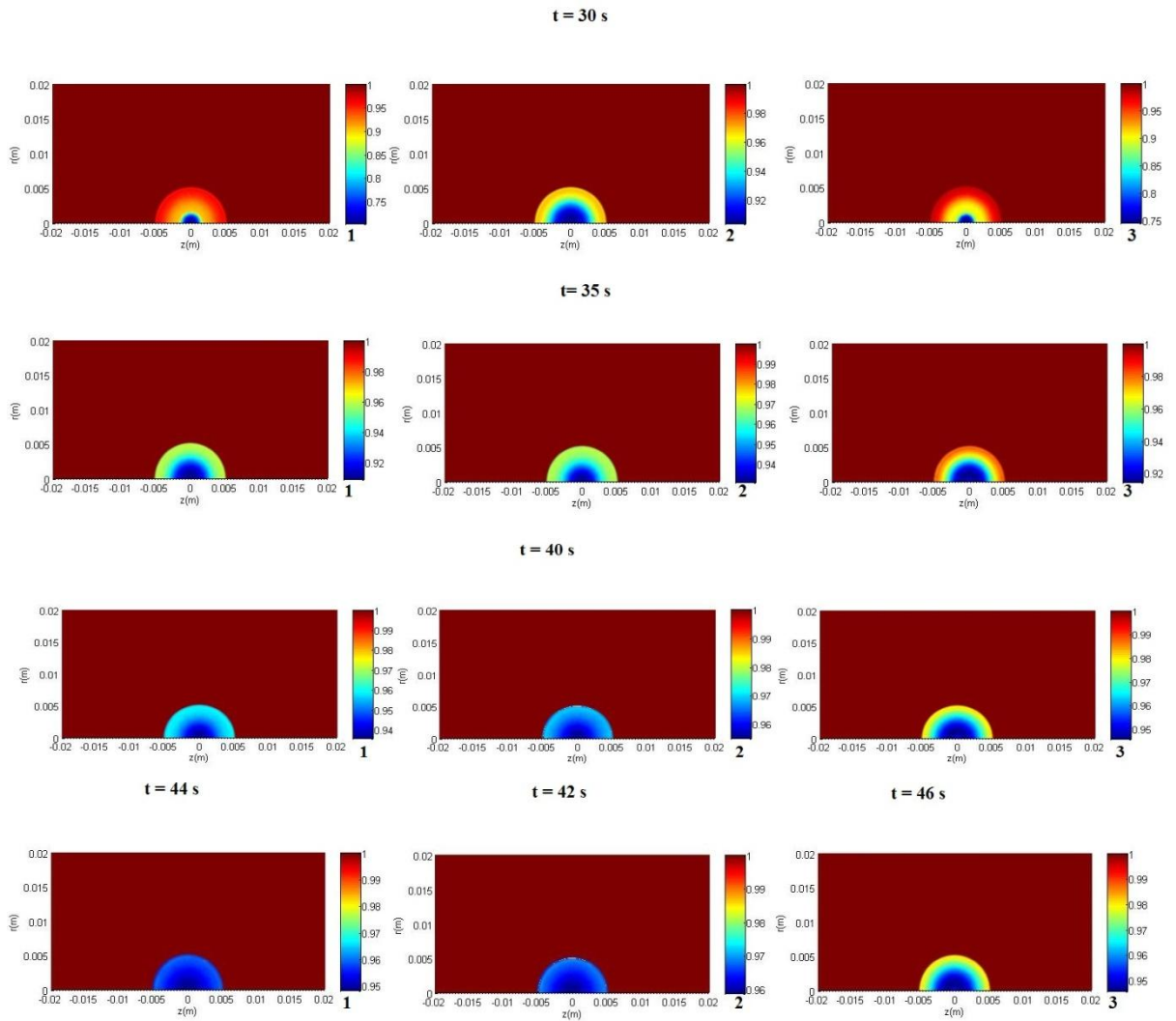


Figura 8.7- Campos de Porosidade.

9. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Nesse trabalho de conclusão de curso foram levantados todos os modelos e mecanismos de reação necessários para a modelagem da pirólise de um caroço de açaí. Além disso, também foram levantadas ou estimadas todas as propriedades do caroço de açaí necessárias para a simulação numérica da pirólise. Para o caroço de açaí com propriedades heterogêneas, foram devidamente caracterizados a parte branca, vermelha e a casca do caroço de açaí. As análises imediatas e poder calorífico, quando comparados no geral, tiveram uma pequena diferença das propriedades do caroço de açaí homogêneo, podendo chegar à conclusão que para essas análises não faz tanto diferença se o caroço for tratado como homogêneo ou heterogêneo.

Para a simulação, o tempo de pirólise da madeira se aproximou bastante do tempo de pirólise do caroço de açaí. Assim aproximar o caroço pela madeira não infere em grandes erros. Além disso, tratar o caroço de açaí de forma heterogênea não trouxe grandes diferenças nos resultados. A reatividade do caroço heterogêneo foi menor do que da madeira e do caroço homogêneo. A principal diferença entre o caroço homogêneo e heterogêneo ocorreu no perfil térmico interno.

Como sugestão para trabalhos futuros coloca-se:

1. Complementar a caracterização, realizando as análises que não foram feitas, ou seja, a análise elementar e o teor de celulose, hemicelulose e lignina para as frações do caroço de açaí;
2. Refazer os cálculos de propriedades utilizando os novos valores da análise elementar;
3. Realizar uma nova simulação, levando em conta os novos cálculos e verificar se há grande divergência de resultado;

10. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Agência Nacional de Energia Elétrica-ANEEL (2008) “Atlas da Energia elétrica no Brasil” 3ª Edição, Brasília, p.236.

Altman, C. (1956). “A Schematic method of deriving the rate laws of enzyme catalyzed reactions”p.1375-1378.

Azevedo, A. K. P. (2011). “Relatório do caroço de Açaí”. Universidade Federal do Pará, Belém, Pará.

Balanço Energético-BEN (2013)-BEN (2013) Ano base 2012, Empresa de Pesquisa Energética.Rio de Janeiro.EPE 2013. P.234.

Barrio, M. (2002).Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass.Tese de Doutorado, The Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, Norway, p. 222.

Basu, P. (2010). “ Handbook Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory”. Burlington: Elsevier, p.364.

Benedito, T.H.S (2012). “Coleta, análise e degradação catalítica do alcatrão produzido na gaseificação de caroço de açaí e casca de arroz”. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais). INPE. São José dos Campos.

Bizzo, W.A (2003) .“ Geração, Distribuição e Utilização de Vapor”. Unicamp.cap.2. p. 18-40.

Brasil, A. M. (2003). “ Experimental Analysisof Assai Palm Biomass for Electric Power Generation”. Campus Universitário do Guamá, Belém ,Pará.

Bryden, K.M., Ragland K.W., and Rutland C.J. (2002).“Modeling thermally thick pyrolysis of wood”.BiomassandBioenergy, 22(1):41–53.

Centro Nacional De Referencia em Biomassa- Cenbio (2002). “Estado da arte da gaseificação”. São Paulo: [s.n.], p.114.

Coelho, Lucas D. N. (2013). “Modelagem e simulação da secagem de partículas de biomassa em temperaturas típicas de combustão”. Faculdade Engenharia Gama, Engenharia de Energia, Gama, Brasil.

Cortez, L. A. B.; Lora, E. E.; Gomes, E.(2008) O. “Biomassa para energia”. Campinas.p.131.

Cruz, R (2010) et al. “Determination of the Pressure Loss Through a Gasifier With Porous Fixed Bed Encit”.

Cunha, Fábio A. da (2010). “Modelo matemático para estudo de processos reativos de partículas de carvão e biomassa”. Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, UnB, Mecânica dos fluidos, Brasília, Distrito Federal, Brasil.

Curtiss C. F. and Hirschfelder J. O. (1952). “Integration of Stiff Equations”. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, vol. 38, pp.235-243.

Dermibas, A; Dermibas, H. A. (2004). “Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels *Journal Energy, Exploration & Exploitation*.v.20, n.1, p. 105-111.

D’Ávila, S. G (1984). “Curso de economia e tecnologia da energia”. Rio de Janeiro: AIE/COPPE-UFRJ.p.88.

Di Blasi, C. (1997). “Simultaneous heat, mass and momentum transfer during biomass drying”. In A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, editors, *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, volume 1.Blackie A & P, London.

Farfan,V. E. (2004). “ Biomassa: uma energia brasileira”. *Revista Eco 21*. Rio de Janeiro, n.93,2004.Disponível em: < <http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=843> >.Acesso em abril de 2014.

Gardiou R, VixGurtelC(2002). “Properties of carbon materials synthesized in a confined space.” *AnnalesChimimil, SCiMatériaux*; 30(1); p. 39-125.

González, M. G. (2008). “Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización mediante algoritmos basados en nubes de partículas”. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Control, España, p.326.

Hla, S. S, (2004) “A Theoretical and Experimental Study on a Stratified Downdraft Biomass Gasifier”. PhD Thesis. University of Melbourne, Australia

IEA and Agency, I. E (2011). “IEA World Energy Outlook”. Washington:U.S. Energy Information Administration, p.301.

Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles, T.R. (1998). “Combustion properties of biomass”. *Fuel Processing Technology*. 54:17–46.

Kirkels , A.F; Verbong, G. P. J(2002). “Biomass Gasification: still a promising? A-30 year global overview”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 15, n.1, p. 471-481.

Klass, D. L. (1998). “Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals” Academic Press, n1, p. 651.

Klatau, J. V. P (2008). “Análise Experimental de uma fornalha a lenha de fluxo Cocorrente para a secagem de grãos”. Dissertação (mestrado em Engenharia de recursos Hídricos e Ambiental). PPGERHA, UFPR. Curitiba.

Knoef, H. (2005). “Handbook Biomass Gasification”. Netherlands: BTG Biomass Technology Group B.V., p.378.

Martins, M.A. (2009). “Comportamento Térmico e Caracterização Morfológica das Fibras de Mesocarpo e Carozo de Açaí”. Rev. Bras. Frutic.,Jaboticabal-SP, v.31, n.4, p.1150-1157.

Merrick, D. (1983). “Mathematical models of the thermal decomposition of coal - 2. Specific heats and heats of reaction.” In: Fuel, 62(5), 540-546

Moura, S. C. S. R and Germer, S. P. M, et al (1998).“Thermophysical Properties of Tropical Fruit Juices”. Braz. J. Food Technol., Campinas. p.70-76.

Nagaishi, T.Y.R (2007). “Açaí(*Euterpe oleracea Mart*): Extrativismo, características, energia e renda em uma comunidade na Ilha de Marajó/PA”.108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Universidade Federal Rural da Amazônia.

Nogueira, M. F. M., Ushima, A. H.; Quirino, W. F.; Rousset, P.; Commadré, J. M.; Broust, F.; Sanchez(2009). “Arranjo de Mega gaseificadores”. Curso de gaseificação. São José dos Campos. P.52.

Oliveira, M. S. P. et al., (2002).” Correlações fenotípicas entre caracteres vegetativos e de produtos do fruto em Açaizeiro” .Jaboticabal. v.22, n.1, p.1-5.

Petersen I., Werther, J., (2005). “Three-dimensional modeling of a circulating fluidized bed gasifier for sewage sludge Chermical”. Engineering 60, 4469-4484

Puig-Arnavat, M., Bruno, J. C., & Coronas, A. (2010).“Review and analysis of biomass gasification models”.Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 14, pp. 2841–2851

Queiroz , J.A.L.; Melém Jr. N.J (2001). “Efeito do tamanho do recipiente sobre o desenvolvimento das mudas de açaí(*Euterpe oleracea Mart.*)”. Revista brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v.23, n.2, p.460-462, 2001.

Ragland, K.W., andBorman, G. L., (1998). “Combustion Engineering”.Mcgraw-Hill, Usa. Ind. Eng. Chem., vol.41, p. 1345.

Rendero, Gonçalo. et al., (2008). “Combustão e Gaseificação da Biomassa sólida”. Brasília.Ministério de Minas e Energia, p.53.

Rezaiyan, J., &Cherimisinoff, N. P. (2005).“Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientists”.New York: Taylor & Francis Group, p.336.

Sánchez Prieto, M. G. S (2003). “Alternativas de cogeração na indústria sucro-alcooleira, estudo de caso”. 255 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Shafizadeh, h., Chin, P.P.S. (1977).In I.S. Goldstein (Ed.), ACS.Ser., 43, ACS, Whashington, DC.

Tillm, David A. (1991). “The Combustion of Solid Fuels and Waste.” Academic Press, INC. San Diego, California.

Thunman, H.; et al., (2001).“Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds.” In: Energy & Fuels, 15, p 1488-1497.

Thunman, H. et al., (2002) . “Combustion of Biomass” Nordic Course. Department of Energy Conversion.Chalmers University of Technology.Lyngby, Danmark, p.19-23.

Thunman, Henrik (2004), “Biofuel Combustion”, Department of Energy Conversion, Chalmers University of Technology, Göteborg.

Thunman, H (2007).“Thermo Chemical Conversion of Biomass and Wastes”.Nordic Graduate School BiofuelGs-2.Goterbog. P. 5.1-5.16.

Westbrook, C.K. and Dryer, F.C. (1984).“Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion.” In: Progress in Energy and Combustion Science, 10, p.1-57.

Whitaker S. (2005). “Coupled Nonlinear Mass Transfer and Heterogeneous Reaction in Porous Media.” In: Handbook of Porous Media, 2^a ed CRC Press: Taylor & Francis Group Boca Raton.