



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BEATRIZ MENDES MAZON DE ARAÚJO

**Análise Termodinâmica da Gaseificação do Licor Negro em Água
Supercrítica**

GOIÂNIA

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Beatriz Mendes Mazon de Araújo

3. Título do trabalho

Análise Termodinâmica da Gaseificação do Licor Negro em Água Supercrítica

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Leandro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 02/03/2022, às 23:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **BEATRIZ MENDES MAZON DE ARAUJO, Discente**, em 03/03/2022, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2727608 e o código CRC 097A213C.

BEATRIZ MENDES MAZON DE ARAÚJO

Análise Termodinâmica da Gaseificação do Licor Negro em Água Supercrítica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG) como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientador: Professor Doutor Thiago Leandro de Souza

GOIÂNIA

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Araújo, Beatriz Mendes Mazon de
Análise Termodinâmica da Gaseificação do Licor Negro em Água Supercrítica [manuscrito] / Beatriz Mendes Mazon de Araújo. - 2022.
xi, 74 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2022.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, gráfico, tabelas, algoritmos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Licor Negro. 2. Gaseificação. 3. Minimização de Gibbs. 4. Equilíbrio Químico e de Fases. 5. Otimização. I. Souza, Thiago Leandro de, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 48 da sessão da Defesa de Mestrado de **Beatriz Mendes Mazon de Araújo**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Ao/s **vinte e oito de janeiro de dois mil e vinte e dois**, a partir da(s) **14h00m**, por **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado da discente Beatriz Mendes Mazon de Araújo intitulada "**Análise Termodinâmica da Gaseificação do Licor Negro em Água Supercrítica**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza (IQ - UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (IQ - UFG) e Prof. Dr. Guilherme Duenhas Machado (UTFPR). Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) vinte e oito de janeiro de dois mil e vinte e dois.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 28/01/2022, às 18:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Duenhas Machado, Usuário Externo**, em 29/01/2022, às 19:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Leandro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 31/01/2022, às 10:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2653241 e o código CRC 224B0411.

Referência: Processo nº 23070.003059/2022-45

SEI nº 2653241

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir vir ao mundo, viver momentos e experiências inesquecíveis, me tornar uma pessoa melhor a cada dia e poder contribuir para com a ciência.

Aos meus pais, por me mostrarem a importância da educação e dos estudos, além de investirem e me permitirem estudar incansavelmente. Por me darem “asas” e me ensinarem a “voar”. Saibam que essas mesmas “asas” jamais se esquecerão do caminho de casa. Vocês sempre serão o meu lar e este sempre será o meu “voo” preferido.

Aos professores, que exercem uma profissão tão genuína: compartilham conhecimentos e experiências, modificando a vida das pessoas e do mundo.

Ao meu orientador, Thiago, pela paciência, dedicação e pela imensa contribuição ao trabalho.

À Carolina Teixeira Rodrigues, pelo suporte e instrução ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu companheiro de vida, Murilo, que sempre me incentivou e me apoiou, e fez dos meus árduos dias de conciliação entre a rotina de mestrado e trabalho, mais felizes.

Aos colegas e amigos feitos no mestrado, em especial ao Júnio e a Fabíola, que me incentivaram e compartilharam comigo muito aprendizado e resiliência.

À Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela parceria e pela licença compartilhada do software comercial Aspen Plus.

RESUMO

O licor negro é um subproduto do processo de fabricação de papel e celulose. Sua composição é repleta de matéria orgânica, inorgânica e de produtos da solubilização da lignina. Atualmente, ele tem sido utilizado nas próprias indústrias geradoras como insumo energético. Porém, o processo atual tem baixa eficiência, reduzida flexibilidade, além de promover a emissão de gases nocivos e a corrosão nas caldeiras. A gaseificação em água supercrítica apresenta diversas vantagens frente ao processo de recuperação atual do licor negro, possibilitando a geração de gases de alto valor agregado, como hidrogênio e metano, além de continuar contribuindo para com a eficiência energética das plantas. Neste trabalho, foi conduzida uma análise termodinâmica da gaseificação em água supercrítica de uma mistura de compostos representativa do licor negro proveniente do processo Kraft e madeira de eucalipto. Os cálculos de equilíbrio químico e de fases simultâneos foram realizados a partir do método de minimização de Gibbs, por meio de uma abordagem não-estequiométrica, ou seja, a minimização direta de Gibbs. Para a simulação do comportamento da fase gasosa foram comparadas duas modelagens distintas: o modelo de mistura do gás ideal e a equação de estado cúbica de Peng Robinson combinada com as regras de mistura e combinação de van der Waals. A fase sólida foi modelada como carbono grafite puro. A partir das simulações realizadas, foi conduzida uma análise de sensibilidade da influência da pressão e da temperatura na composição de equilíbrio do sistema reacional, o que permite prever comportamentos e facilitar as tomadas de decisões, economizando tempo e recursos. Os resultados mostraram que além de gerar gases de valor agregado, a gaseificação em água supercrítica do licor negro também pode produzir mais energia térmica quando comparado ao processo de recuperação convencional.

PALAVRAS CHAVE: Licor Negro, Gaseificação, Minimização de Gibbs, Equilíbrio Químico e de Fases, Otimização.

ABSTRACT

Black liquor (BL) is a by-product of the pulp and paper industry process. Its composition is full of organic and inorganic matter and products of lignin's solubilisation. Nowadays, black liquor has been used as a burning source for the boilers and generates the biggest part of the electricity in the industry where it's produced. However, the actual process has low efficiency, reduced flexibility, besides promoting the emission of harmful gases and corrosion in boilers. The supercritical water gasification (SCWG) introduces many advantages when compared to current recovery process of black liquor, making possible the generation of high added value gases such as hydrogen and methane and contributing to energetic efficiency of the plants. In this work, a thermodynamic analysis of supercritical water gasification was conducted in a black liquor representative compound, from the Kraft process and eucalyptus wood. The chemical-and-phase equilibrium calculations were performed using Gibbs minimization method, with a non-stoichiometric approach, that is, the direct Gibbs minimization. To simulate the gas phase behaviour, two different models were compared: the ideal gas mixture model and the Peng Robinson state equation with the van der Waals mixing rule. The solid phase was considered as pure graphite carbon. From the simulations performed, a sensitivity analysis of of pressure and temperature influence on the balance composition of the reactive system was conducted, what makes possible to predict behaviors and so, makes easier decision making, saving time and resources. The Results indicate that besides generate value added gases, BLSCWG could also produce more thermal energy when compared to conventional BL recovery process.

KEYWORDS: Black Liquor, Gasification, Gibbs Minimization, Chemical and Phases Equilibrium, Optimization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema do licor negro de alta viscosidade	12
Figura 2: Esquema do licor negro de baixa viscosidade	12
Figura 3: Comparação entre o sistema de recuperação atual e o sistema com gaseificação	18
Figura 4: Comportamento das propriedades da água em função da temperatura.....	21
Figura 5: Monômeros precursores da Lignina.....	34
Figura 6: Metodologias utilizadas no trabalho	48
Figura 7: Desempenho da Metodologia PSO-PR-RMvdW: (a) Energia de Gibbs, (b) Função Objetivo, (c) Função Penalidade calculadas para a equação de estado de Peng Robinson ao longo das iterações.....	54
Figura 8: Comparação do número de mols dos principais produtos por mol de carbono entre as três simulações (PSO-PRvdW, GAMS-GI, ASPEN-PR) a 230 bar: (a) hidrogênio, (b) metano, (c) gás carbônico, e (d) monóxido de carbono.....	57
Figura 9: (a) mols de compostos/mol de C a 230 bar; (b) mols de compostos/mol de C a 245 bar; (c) mols de compostos/mol de C a 260 bar	60
Figura 10: (a) produção de hidrogênio; (b) razão molar H ₂ /CO; (c) rendimento de hidrogênio; (d) Consumo de reação de água.....	61
Figura 11: (a) Formação de CH ₄ ; (b) Formação de CO ₂ ; (c) Formação de CO; (d) Fração molar seca de CO.....	62
Figura 12: Calor de reação e energia térmica potencial: (a) calor de reação; (b) HHV; (c) THHV; (d) energia térmica potencial por ADt.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de Coníferas e Folhosas	4
Tabela 2: Composição elementar de diferentes licores negros.....	10
Tabela 3: Composição elementar do licor negro tradicional e do licor negro de palha de trigo	10
Tabela 4: Composição percentual do licor negro	11
Tabela 5: parâmetros para equações de estado	26
Tabela 6: Concentração geral de sólidos, orgânicos e inorgânicos no licor negro.....	32
Tabela 7: Concentração geral do licor negro.....	33
Tabela 8: Composição estratificada da fração de ácidos alifáticos do licor negro.....	35
Tabela 9: Composição estratificada da fração de ácidos aromáticos do licor negro.....	36
Tabela 10: Composição estratificada da fração de compostos fenólicos do licor negro.....	37
Tabela 11: Composição aproximada do licor negro com presença do Metanol.....	38
Tabela 12: Concentração da fração orgânica do licor negro inicialmente definida	39
Tabela 13: Composto modelo do licor negro, com 80% de água (em mols)	40
Tabela 14: Propriedades constantes dos compostos encontradas no DIPPR.....	45
Tabela 15: Propriedades constantes dos compostos estimadas por CG	45
Tabela 16: Capacidade Calorífica dos compostos	47
Tabela 17: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar (mol/mol de C) via PSO- PR-RMvdW	58
Tabela A1: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar (mol/mol de C) via GRG- GI.....	73
Tabela A2: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar (mol/mol de C) via PR- Aspen.....	74

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
1.1. Origem do licor negro.....	3
1.2. O Processo Kraft.....	5
1.3. O licor negro.....	8
1.4. A Unidade de Recuperação do licor negro utilizada no processo Kraft.....	11
1.5. O Processo de Gaseificação.....	15
1.6. A Gaseificação do licor negro em Água Supercrítica	19
1.7. Equilíbrio Químico e de Fases.....	22
1.8. Modelos Termodinâmicos	24
1.9. Métodos para a estimação de Propriedades Termodinâmicas	26
1.10. Otimização.....	29
2. METODOLOGIA.....	31
2.1. Composto Modelo definido para o licor negro.....	31
2.2. Produtos considerados no Equilíbrio.....	41
2.3. Modelagem Termodinâmica.....	41
2.4. Definição das Propriedades constantes dos compostos presentes no Equilíbrio.....	44
2.5. Definição das Propriedades não constantes dos compostos e intervalos de temperatura e pressão utilizados.....	46
2.6. Métodos de Otimização e softwares utilizados	47
2.6.1. GRG-GI.....	48
2.6.2. PSO-PR-RMvdW	49
2.6.3. PR-Aspen	52
3. RESULTADOS	53
3.1. Desempenho da metodologia PSO-PR-RMvdW.....	53
3.2. Comparação entre as Metodologias utilizadas	55
3.3. Resultados do Cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases	57
4. CONCLUSÃO.....	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
APÊNDICE A. RESULTADOS OBTIDOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS.....	72

INTRODUÇÃO

O licor negro contém constituintes de madeira dissolvidos e reagentes não consumidos, provenientes da etapa de cozimento do processo empregado na indústria de papel e celulose. Sua composição (em massa) é de aproximadamente 60% de materiais orgânicos, enquanto os 40% restantes são compostos de materiais inorgânicos (CASTRO, 2009).

A fração orgânica do licor é constituída principalmente por compostos de lignina, que possuem alta massa molecular, e produtos provenientes de polissacarídeos, como ácidos carboxílicos alifáticos e compostos resinosos. (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2009; CAO *et al.*, 2018).

Já a parte inorgânica é constituída principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), que são reagentes na etapa de cozimento, além de outros sais minerais naturais da madeira (CASTRO, 2009).

Esta composição depende de diferentes fatores, dentre os quais se destacam: o tipo de madeira utilizada na produção da polpa de celulose, se diferenciando principalmente entre as classes “*softwood*” e “*hardwood*”; do processo empregado na etapa de digestão, sendo os principais, os processos Kraft, organosolv e soda. No Brasil, a principal madeira utilizada na produção de papel e celulose é o eucalipto, um tipo de “*hardwood*”, e o principal processo empregado é o Kraft (CASTRO, 2009).

Atualmente, as indústrias reutilizam o licor negro através da queima para obtenção de energia a ser utilizada no próprio processo, agregando ao licor grande relevância, visto que os gastos com energia elétrica e obtenção de vapor em uma indústria do segmento de polpa e papel são significativos. Para isto, o processo de recuperação atual emprega uma etapa de evaporação, seguida da etapa de queima do licor na caldeira. Além da geração de energia, a queima do licor também recupera parte dos inorgânicos, através de um processo chamado de caustificação. Os inorgânicos representam um grande custo para o processo e, por meio desta recuperação, podem ser reutilizados. (OSORIO, 2007; ANDREUCETTI, 2010).

Como desvantagens do processo atual, tem-se que o licor negro pode causar diversos impactos ambientais no controle biológico das estações de tratamento de efluentes, além do seu potencial impacto em caso de derramamentos nos sistemas aquáticos e nas emissões de poluentes e compostos de enxofre, durante o processo de combustão. O processo atual também pode apresentar sérios problemas de corrosão, incrustação e explosão nas caldeiras e, em algumas empresas, já pode-se encontrar um excedente de energia proveniente da queima do licor negro (ANDREUCETTI, 2010; MARINS, 2012).

Com base nisto, percebe-se que podem ser aplicadas tecnologias para melhorar o potencial energético do licor, aliando a isto a possibilidade de agregar mais valor a este subproduto, através da transformação deste em produtos de alto valor agregado, como gases de síntese, hidrogênio, metano, dentre outros.

Para isto, estudou-se o processo de gaseificação do licor negro em água supercrítica, visto que é um processo que permite a modificação do licor a gases de alto valor agregado, além de permitir uma eficiência energética maior, visto que elimina a necessidade da etapa de evaporação existente no processo de recuperação atual (CORREA; KRUSE, 2017).

O uso de fluidos supercríticos permite tornar as reações mais rápidas, devido à redução em sua viscosidade, além da geração de gases mais limpos. Também favorece a dissolução dos compostos orgânicos e a precipitação dos inorgânicos, o que pode favorecer a recuperação destes. Apesar disto, a precipitação destes compostos ainda pode trazer problemas de incrustação e corrosão (GUO; CAO; LU, 2010; CORREA; KRUSE, 2017).

Assim, propõe-se analisar termodinamicamente o equilíbrio químico e de fases da gaseificação em água supercrítica de um modelo de mistura representativo do licor negro, com base na metodologia de minimização da energia de Gibbs, sendo este o objetivo geral deste projeto. A análise termodinâmica permite prever qualitativamente e quantitativamente o comportamento de um sistema reativo, servindo como base para a busca das condições ótimas de operação e facilitando, assim, as tomadas de decisão, além de economizar tempo e recursos, quando comparado a pesquisa no âmbito experimental.

Esta análise requer o uso de ferramentas de otimização, que buscam a solução ótima para uma função objetivo; requer também o uso de modelos termodinâmicos, que permitem relacionar propriedades termodinâmicas entre si, além do uso de métodos para estimação de propriedades dos compostos presentes no equilíbrio, quando necessário.

Assim, os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Definir uma mistura de compostos modelo, que represente o licor negro;
- Levantar os possíveis compostos produtos das reações esperadas no sistema reativo esperado;
- Definir os modelos termodinâmicos que serão utilizados para representar o comportamento das diferentes fases possíveis no sistema reativo considerado;
- Obtenção das propriedades físico-químicas, de todos os compostos possivelmente presentes no sistema reativo, necessárias para o cálculo do equilíbrio químico e de fases;

- Implementação computacional e a execução do cálculo do equilíbrio químico e de fases do sistema reacional considerado em diferentes condições de temperatura e pressão.
- Analisar sistematicamente os resultados obtidos das simulações realizadas com a finalidade de compreender qualitativamente o comportamento do sistema reativo e identificar as melhores condições operacionais para a produção de gás de síntese e de gases de combustão.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. Origem do licor negro

O papel e a celulose têm sua origem majoritária na madeira, que pode ser extraída de diferentes tipos de vegetações. A madeira é conhecida por ser um material lignocelulósico, cuja composição química é dividida em três grupos principais: celulose, hemicelulose e lignina, sendo a celulose seu componente majoritário. Além destes componentes há ainda pequenas frações de materiais não extrativos solúveis em água, compostos inorgânicos, pectinas, dentre outros (CASTRO, 2009).

A celulose é um polímero linear de alto peso molecular, classificado como polissacarídeo ou carboidrato. As hemiceluloses também são polímeros, porém possuem peso molecular relativamente baixo (TRAN, 2002). Já a lignina é uma molécula de natureza polimérica e tridimensional, que possui como função proteger os componentes vasculares da planta, visto que reduz a permeabilidade da parede celular à água, protegendo a madeira contra microrganismos (agindo como um fungicida) e dando suporte para a árvore, suportando sua copa a muitos metros de altura (BONFATTI JR; LOPES; LENGOWSKI, 2018). A composição da madeira, principalmente com relação a estes 3 componentes, pode variar de acordo com o tipo de árvore, se diferenciando principalmente entre árvores coníferas e folhosas, que são os dois grupos principais de árvores utilizadas na produção da madeira para as indústrias de papel e celulose.

As árvores coníferas, também denominadas de “*softwoods*”, são da classe de Gimnospermas e se caracterizam por possuir fibras longas em sua cadeia. Dentre as Gimnospermas, as Coníferas são as únicas que produzem madeira. Elas são mais comumente encontradas no Hemisfério Norte, devido ao clima local, que é mais favorável ao seu desenvolvimento. (EK, M; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Já as árvores folhosas pertencem ao grupo de Angiospermas, que são plantas consideradas evoluídas, visto que produzem sementes com frutos. Elas se caracterizam por possuir fibras curtas. A grande maioria das árvores exploradas no Brasil pertence à classe de árvores folhosas, como o Ipê, a Sucupira, o Mogno, o Jatobá, o Pau-Brasil e o Eucalipto, que é a árvore brasileira mais utilizada na exploração de madeira, sendo também conhecido internacionalmente como uma “*hardwood*” (ZENID; CECCANTINI, 2012).

Na Tabela 1 apresenta-se a composição estimada de árvores coníferas e folhosas, demonstrando que pode haver uma pequena variação entre ambas.

Tabela 1: Composição de Coníferas e Folhosas

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42±2%	45±2%
Hemiceluloses	27±2%	30±5%
Lignina	28±2%	20±4%
Extrativos	5±3%	3±2%

Fonte: Bonfatti Jr; Lopes; Lengowski, 2018.

Nativo da Austrália, o eucalipto tem sido utilizado em larga escala devido à sua capacidade de adaptação às diversas regiões ecológicas, ao seu rápido crescimento e pelo potencial econômico proporcionado pela utilização diversificada de sua madeira (BAJPAI, 2018).

O Brasil se destaca na produção mundial de papel e celulose, visto que o clima brasileiro favorece o plantio de eucalipto. A cadeia produtiva da indústria de papel e celulose é de grande importância na economia brasileira, visto que este setor impacta significativamente em outras cadeias produtivas, como por exemplo, na cadeia de embalagens e na produção de bens de consumo (CASTRO 2009).

A celulose de fibra curta (*hardwood*) representa, em média, 85% da produção brasileira, enquanto a de fibra longa (*softwood*) representa os 15% restantes. A celulose proveniente do eucalipto é responsável pela maior parte do mercado mundial de celulose de fibras curtas, sendo o Brasil o maior produtor de celulose de fibra curta no mundo, devido às vantagens já mencionadas do país em relação ao plantio do eucalipto (IBA, 2019).

Para que a madeira seja convertida em papel, os seus componentes lignocelulósicos devem ser separados, visto que a matéria-prima principal proveniente da madeira para a formação do papel é apenas a celulose. Com relação a estes processos de separação, existem aqueles classificados como (CASTRO 2009):

- Processos mecânicos, que utilizam energia mecânica, não utilizando reagentes químicos;
- Processos físicos, que envolvem o aumento de temperatura com o objetivo de encadear a hidrólise ou quebra das frações lignocelulósicas, resultando na separação dos componentes entre si;
- Processos Biotecnológicos, que se baseiam principalmente na utilização de microrganismos capazes de produzir enzimas que promovem a degradação da lignina;
- Processos Químicos, que utilizam agentes químicos específicos para promover a deslignificação, através de um processo chamado de digestão ou cozimento. São os processos que predominam nas indústrias de papel e celulose atuais, devido à sua efetividade e condições de operação. A maior desvantagem frente a outros métodos é a formação de resíduos poluidores. Fazem parte destes processos os processos Kraft, soda, sulfito, organosolv, dentre outros, que se diferenciam uns dos outros pelo tipo de produto químico utilizado na etapa de digestão.

Os processos químicos são os métodos mais empregados no Brasil e cerca de 81% das plantas produtoras empregam o processo Kraft ou sulfato, enquanto 12% optam pelo processo soda, e o restante opta por demais processos (JULIANI, 2015).

Visto que os processos químicos se diferenciam pelo tipo de reagente utilizado, cabe ressaltar que o processo Kraft utiliza como agentes químicos o Hidróxido de Sódio (NaOH), o Sulfeto de Sódio (Na₂S) e outros tipos de sais de sódio, em pequenas quantidades. Já o processo Soda utiliza apenas o Hidróxido de Sódio (NaOH), sem a presença de sais de sódio. O processo Organosolv, mais conhecido e utilizado em outros países, utiliza como agente químico solventes orgânicos, como acetona, etanol, metanol, dentre outros (CASTRO, 2009; GOMIDE *et al.*, 2010).

1.2. O Processo Kraft

A cadeia produtiva do papel e da celulose se inicia pela etapa de extração da madeira, seguida pela etapa de fabricação da celulose, em forma de polpa fibrosa, e posterior fabricação do papel, que é produzido subseqüentemente à formação da polpa, visto que a polpa celulósica é o seu principal componente.

O processo Kraft também pode ser denominado de Polpação Kraft. O termo polpação se refere a processos que transformam um material lignocelulósico em um estado fibroso, que é o estado determinado da polpa celulósica (STAPE, 2017).

Comparado aos demais processos, as vantagens do processo Kraft são a flexibilidade quanto ao tipo de matéria-prima processada e a boa eficiência na recuperação de energia e de reagentes químicos consumidos ao longo do processo, visto que se consegue recuperar cerca de 96% a 97% dos reagentes químicos utilizados na digestão (ALVES *et al.*, 2015; STAPE, 2017).

O processo Kraft ocorre em diferentes etapas. Na primeira etapa, as árvores são extraídas das plantações e logo após, a madeira chega até as fábricas para seu descascamento. As cascas não representam benefícios para a sequência de extração da celulose, visto que possuem um teor de fibras relativamente pequeno e podem afetar negativamente as características físicas do produto, incluindo no mesmo sujidades e materiais estranhos. As cascas retiradas podem ser utilizadas nas plantações e florestas, como meio de fertilização dos solos, ou queimadas para geração de energia (CASTRO, 2009; GOMIDE *et al.*, 2010).

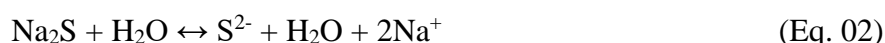
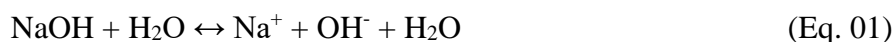
A próxima etapa é a picagem, cujo objetivo é transformar a madeira em pedaços menores, chamados de cavacos, já que eles facilitam o manuseio e o transporte da madeira ao longo das etapas do processo. Essa etapa também facilita a penetração do licor no cozimento, visto que os cavacos possuem uma maior área superficial, o que aumenta o contato da madeira com o licor, quando comparado à madeira anterior ao processo (CASTRO, 2009; GOMIDE *et al.*, 2010).

Depois, os cavacos são classificados, de acordo com o tamanho e a qualidade padrão, sendo separados entre “aceitos” ou “rejeitados”. Esta etapa é considerada importante, visto que cavacos muito pequenos apresentam fibras curtas, que podem, por exemplo, resultar em uma polpa com menor resistência. A classificação pode ser realizada através de peneiras vibratórias (CASTRO, 2009; STAPE, 2017).

Após a classificação, os cavacos aceitos seguem para o processo principal: o cozimento, ou também chamado de digestão ou polpação. O objetivo da polpação é romper as ligações no interior da estrutura da madeira, transformando os cavacos em uma massa de fibras individualizadas, que serão separadas quimicamente ou fisicamente, ou através de uma combinação dos dois métodos (GOMIDE *et al.*, 2010).

Além da madeira, acrescenta-se alguns reagentes no cozimento, que serão os principais responsáveis por promover a “dissolução” e a separação da lignina, individualizando as fibras, que serão a base para a produção da polpa celulósica. Devido a dissolução da lignina, esta etapa pode ser denominada de “deslignificação”. Os reagentes utilizados neste processo formam o

chamado licor branco. Os reagentes ativos utilizados no cozimento Kraft são o Hidróxido de Sódio (NaOH) e o Sulfeto de Sódio (Na₂S). Por se constituírem eletrólitos fortes, o hidróxido de sódio e sulfeto de sódio se dissociam completamente em água, como mostram as reações representadas pelas Equações 01, 02 e 03, listadas abaixo, formando os íons hidróxido (OH⁻) e hidrossulfeto (HS⁻), que são os principais agentes da deslignificação. (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000; STAPE, 2017).



Estes químicos ativos apresentam diferentes especificidades em relação aos constituintes da madeira na polpação. O HS⁻ e o S²⁻ são específicos para as reações de degradação da lignina e não degradam os carboidratos, enquanto o OH⁻ reage e causa a degradação tanto da lignina quanto dos carboidratos (GOMIDE, 2010).

Estes íons quebram quimicamente a lignina incrustada nos cavacos de madeira, sendo seus fragmentos dissolvidos, principalmente, em íons, que podem continuar a reagir quimicamente, se convertendo a inúmeros compostos. A complexidade das reações que ocorrem com a lignina durante o cozimento, somado à complexidade de caracterização inicial da lignina, que depende de fatores como espécie e idade da madeira, reforça a dificuldade na caracterização das frações de lignina encontradas durante o processo de digestão (SANTOS, 2013).

Os carboidratos, principalmente as polioses e a celulose, também são quimicamente atacados e dissolvidos em alguma extensão, sendo convertidos, em sua maioria, em ácidos de baixa massa molar (SANTOS, 2013).

Também podem ser encontrados no licor branco, porém em pequenas quantidades, outros tipos de sais de sódio, como Na₂CO₃, Na₂SO₃ e Na₂SO₄, que podem ser originados por meio do ciclo de recuperação atual do licor negro, visto que após a recuperação dos reagentes químicos, estes são reinseridos no ciclo; e elementos não processáveis (NPE), que são considerados inertes do ponto de vista reacional (TRAN, 2002).

A temperatura máxima do cozimento é usualmente ao redor de 170°C, sendo mantida nestas condições por aproximadamente 1 a 2 horas para completar as reações (TRAN, 2002).

O cozimento acontece em um vaso de pressão, podendo ser tanto em regime batelada quanto em regime contínuo. No processo de cozimento batelada, o aquecimento é realizado de acordo com um programa pré-determinado, no qual a temperatura é elevada gradualmente, durante 50

a 90 min, até atingir um determinado valor (geralmente 170 °C), sendo mantido nestas condições durante um certo período de tempo (CASTRO, 2009).

Já no processo contínuo, os cavacos e o licor são alimentados continuamente no digestor e atravessam zonas de temperaturas crescentes, até atingir a zona de cozimento, onde a temperatura é mantida constante, por um período de tempo determinado levando-se em conta o tempo para que os cavacos atravessem a zona, até serem descarregados do digestor, continuamente (CASTRO, 2009).

Após o cozimento, obtém-se como produto final uma pasta de celulose impregnada de licor residual. Então, submete-se essa mistura a uma etapa de depuração e lavagem, a fim de remover os cavacos não cozidos e separar os compostos solúveis degradados das fibras de celulose, com eficiência. Utiliza-se para isto filtros lavadores, que retém a polpa celulósica, que segue para o processo de produção de celulose e/ou papel, enquanto o filtrado recebe o nome de licor negro, visto que possui uma coloração bem escura, que faz “jus” ao seu nome (TRAN, 2002).

O número Kappa é definido como um número que fornece uma ideia do teor de lignina residual presente na pasta de celulose e, conseqüentemente, do grau de cozimento efetuado e da quantidade de alvejante necessária em um processo de branqueamento. Observa-se um número Kappa menor para madeiras *hardwood* e um número maior para madeiras *softwood* (CARDOSO, 1998). Este número costuma ser um importante parâmetro de classificação dos licores negros em fábricas de papel e celulose, sendo normalmente mencionado em diferentes pesquisas acadêmicas.

Após a etapa de filtração, o licor negro, em um processo Kraft tradicional, segue para o processo de evaporação, onde ele será concentrado, e então é enviado a uma das últimas etapas do processo: a caldeira de recuperação, cujo objetivo é recuperar os reagentes inorgânicos e fazer uso do licor negro como combustível para geração de energia a ser utilizada na própria planta (GOMIDE, 2010).

1.3. O licor negro

O licor negro contém constituintes de madeira dissolvidos e reagentes não consumidos, provenientes da etapa de cozimento do processo empregado (CASTRO, 2009) mas cabe ressaltar que sua composição depende da espécie e idade da madeira utilizada, se diferenciando entre “*softwoods*”, “*hardwoods*” e plantas fibrosas, como o bambu, além de se diferenciar também por meio do teor de água utilizado no processo, das condições e rendimento da etapa de cozimento (BRANDÃO, 2015).

A parte orgânica do licor negro é constituída principalmente de compostos de lignina, que possuem alta massa molecular, produtos provenientes de polissacarídeos, como ácidos carboxílicos alifáticos, compostos resinosos e de baixo peso molecular (CARDOSO, 1998; NIEMELA; ALEN; 1999).

Já a parte inorgânica é constituída principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), que provêm do licor branco, além de carbonato de sódio (Na₂CO₃) que é formado durante a digestão e outros sais minerais naturais da madeira (STEFANOV; HOO, 2004).

O licor coletado ao final das etapas de lavagem e filtração encontra-se diluído, apresentando um teor de sólidos na faixa de 14% a 17% da composição total, sendo o restante composto por água. Desta forma, de acordo com o objetivo atual das indústrias, que é a utilização do licor como fonte de energia, ele apresenta baixo poder calorífico, sendo mais interessante para as indústrias concentrá-lo, submetendo-o a uma série de evaporadores de múltiplos-efeitos, com o objetivo de atingir um teor de sólidos acima de 60% (STAPE, 2017; MAGDELDIN, 2020). Em virtude dos compostos orgânicos presentes no licor, o poder calorífico da mistura eleva-se a medida que se aumenta o teor de sólidos. Quando o licor atinge 60% ou mais de sólidos totais, assim que injetado na caldeira de recuperação, ele sofre uma ignição espontânea, iniciando a combustão da matéria orgânica (CARDOSO, 1998). O licor negro concentrado é comumente denominado de licor negro forte, enquanto o licor diluído é denominado de licor negro fraco.

A composição do licor negro, devido à sua extensa variabilidade e complexidade de detecção, é normalmente expressa pelos autores na sua forma elementar (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2009; CAO *et al.*, 2018).

Cardoso, Oliveira e Passos (2009), analisaram experimentalmente a composição de licores negros de diferentes plantas brasileiras e de outros países, identificando a fração mássica por sólido seco de diferentes elementos, como carbono, hidrogênio, nitrogênio, dentre outros. Os resultados são expressos na Tabela 2 e mostram que o carbono é o elemento presente em maior proporção em ambos os licores negros, provenientes de diferentes plantas.

Tabela 2: Composição elementar de diferentes licores negros

Tipo de Madeira	Local da Planta	Composição elementar (% em massa de sólido seco)						
		C	H	N	Na	K	S	Cl
Hardwood, (Kraft)	Brasil, planta B	35,2	3,7	-	21,2	2,1	3	4,3
	E. grandis (Kraft)	29,6	3,6	-	18,7	2,2	4,4	2,6
Softwood, Pinus	Escandinávia e América do Norte (Kraft)	33,9 a	3,3 a	0,06 a	17,2 a	1,4 a	4,6 a	0,3 a
	América do Sul (soda) palha	35,8	3,6	0,07	19,8	2,2	5,7	0,9
		39,1	4,5	1	1	4,1	0,8	3,5

Fonte: Adaptado de Cardoso, Oliveira e Passos (2009)

Comparando-se os resultados da composição química do licor negro das unidades brasileiras com as demais, observa-se que o licor negro proveniente do Brasil apresenta uma concentração maior de cloro e uma concentração de enxofre levemente reduzida. Isso pode ser justificado pelo uso de diferentes tipos de madeira, além de diferenças nos processos de fabricação da polpa de celulose.

Cao *et al.* (2018), também define a composição elementar do licor negro, expressa na Tabela 3, porém, diferentemente dos autores brasileiros, que utilizam em sua maioria o licor proveniente de madeira de eucalipto, o licor negro apresentado é proveniente da palha do trigo. Grande parte dos autores internacionais utilizam a composição do licor negro proveniente de madeiras típicas de sua região.

Tabela 3: Composição elementar do licor negro tradicional e do licor negro de palha de trigo

Fonte do Licor Negro	Composição elementar (% em massa)					Fração aproximada (% em massa)	
	C	H	N	S	O	Umidade	Cinzas
Madeira	27,9	3,2	0,87	3,48	13,79	3,82	46,93
Palha de trigo	40,89	5,42	0,94	0,96	36,43	7,08	8,29

Fonte: Adaptado de Cao *et al.* (2018)

Bajpai (2017) afirma que aproximadamente 2/3 da fração sólida do licor negro é de compostos orgânicos, restando aos compostos inorgânicos um valor próximo a 1/3 do total de sólidos. A Tabela 4 mostra a composição elementar do licor, além de uma porcentagem média em massa de diferentes famílias de compostos, como extrativos, lignina e seus derivados, ácido acético, ácido fórmico e metanol.

Tabela 4: Composição percentual do licor negro

Elemento	Quantidade (% em massa)	Material Orgânico	Quantidade (% em massa)
Oxigênio	33 – 38	Hidroxiácidos	29 – 45
Hidrogênio	3 – 5	Lignina	25 – 35
Carbono	34 – 39	Extrativos	~ 5
Sódio	17 – 25	Ácido Acético	3 – 5
Potássio	0,1 – 2	Ácido Fórmico	~ 3
Enxofre	3 – 7	Metanol	~ 1
Cloreto	0,2 – 2		
Nitrogênio	0,05 - 0,2		

Fonte: Adaptado de Bajpai (2017)

1.4. A Unidade de Recuperação do licor negro utilizada no processo Kraft

Após a filtragem, que separa a polpa de celulose do licor negro, este último segue para a etapa de recuperação, que é a última etapa do ciclo do licor nas fábricas de papel e celulose. Esta etapa engloba 3 processos principais: a evaporação, cujo objetivo é concentrar o licor negro através de evaporadores de múltiplos efeitos; a queima do licor na caldeira de recuperação; e, por último, a caustificação, em que o licor negro se transforma no chamado “licor verde” (ANDREUCETTI, 2010).

Para a etapa de evaporação, pode-se utilizar vapor de água ou energia elétrica para promover a vaporização da água, mas como a solução mais econômica é, na maioria dos casos o uso do vapor de água, esse processo ocorre, em grande parte das fábricas, através de evaporadores de múltiplos efeitos que são dispostos em série. Dependendo do processo utilizado na evaporação, é possível obter um licor negro com concentração de até 85% de sólidos em massa, porém, na maioria dos processos Kraft a concentração atingida do licor fica entre 65% a 80% de sólidos totais (CARDOSO, 1998; ANDREUCETTI, 2010).

O evaporador de múltiplo efeito agrega economia de energia térmica, visto que o vapor liberado pela ebulição do licor em um estágio é condensado para fornecer calor para a ebulição do estágio subsequente. Porém, apesar da possível economia de utilidade quente, ainda se estima que o consumo energético na evaporação atinja valores de 24% a 30% da demanda energética total de uma fábrica de celulose, representando o maior consumo de vapor do processo produtivo. (BRANDÃO, 2015; STAPE, 2017).

Neste processo, algumas propriedades do licor negro, como densidade e viscosidade, sofrem grandes alterações, visto que seu teor de sólidos aumenta consideravelmente. A densidade do licor varia com a concentração de sólidos totais, mas sofre pouca influência da variação de temperatura. Já a viscosidade aumenta com a concentração de matéria orgânica e varia de acordo com a temperatura e com outros parâmetros característicos do licor, como o número Kappa e o teor de álcalis ativos residuais. Na Figura 1 apresenta-se o esquema do licor negro de alta viscosidade, visto que possui altas concentrações de lignina e polissacarídeos, enquanto o licor apresentado na Figura 2 possui baixa viscosidade, com baixas concentrações de lignina e polissacarídeos, uma vez que estes compostos podem se aglomerar em estruturas moleculares mais compactas e esféricas (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009; BRANDÃO, 2015).

Figura 1: Esquema do licor negro de alta viscosidade

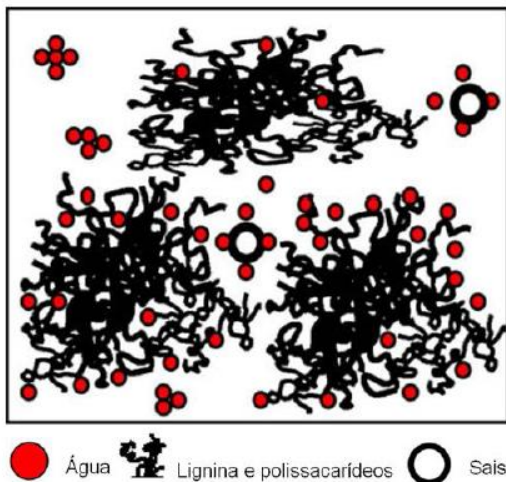
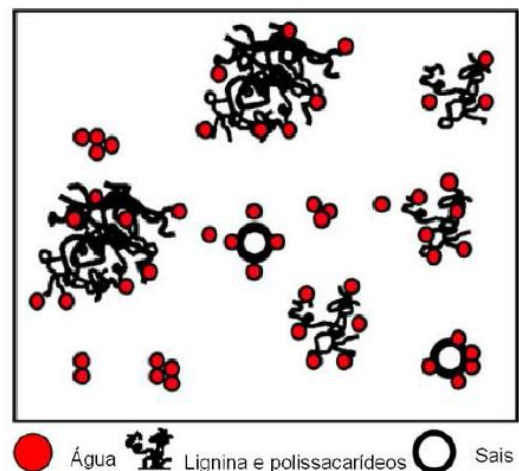


Figura 2: Esquema do licor negro de baixa viscosidade



Fonte: Cardoso; Oliveira; Passos (2009)

Durante a evaporação, podem ocorrer incrustações, em diferentes níveis, causadas pela presença de álcalis. A causa deste fato, que é um dos mais severos problemas apresentados no sistema de evaporação, deve-se, principalmente, à supersaturação de alguns sais solúveis de sódio, como o carbonato de sódio e sulfato de sódio, resultando na nucleação e posterior

deposição destes sais nas paredes dos evaporadores. Essas incrustações podem ocasionar falhas no funcionamento dos equipamentos e reduzir sua produtividade, visto que, a presença destas diminui o coeficiente de troca térmica dos evaporadores, gerando a necessidade de paradas periódicas para a remoção destas incrustações (MARINS, 2012).

Finalizada a etapa de concentração do licor, este é bombeado para a caldeira de recuperação, com dois objetivos principais: recuperar os sais inorgânicos utilizados durante o cozimento e gerar vapor por meio da queima dos compostos orgânicos do licor, o que minimiza os custos globais de produção de polpa de celulose. Outra função da etapa de recuperação é reduzir a poluição, visto que a queima do licor negro reduz a quantidade de efluentes líquidos gerados para tratamento (ANDREUCETTI, 2010; MARINS, 2012).

Silva *et al.* (2008) destaca que há dificuldades para o completo estudo das caldeiras de recuperação do processo Kraft, devido à grande diversidade de transformações físicas e químicas, muitas vezes desconhecidas, que acontecem durante o processo de queima de licor negro. Vakkilainen (2017) cita que na caldeira de recuperação ocorrem diferentes etapas, dentre as quais se destacam:

1. Combustão da matéria orgânica do licor negro para gerar vapor d'água superaquecido,
2. Redução de sulfatos a sulfetos, dentre as quais uma das principais reduções é a de sulfato de sódio (Na_2SO_4) a sulfeto de sódio (Na_2S), recuperando-se assim, um dos agentes ativos mais utilizados no processo de polpação.
3. Produção de corrente de matéria inorgânica fundida, composta principalmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio e dissolução desta a licor branco, sendo destinada, em seguida, à produção de licor verde.

Durante a combustão da matéria orgânica, o calor da caldeira de recuperação gera um vapor d'água superaquecido de alta pressão. Este vapor segue para uma unidade turbo-geradora, responsável por gerar a eletricidade destinada ao consumo da fábrica. Os vapores de média e baixa pressão que saem da turbina são usados para aplicações de aquecimento em processos na fábrica de celulose, como soprador de fuligem, máquinas de papel e evaporadores (MARINS, 2012; VAKKILAINEN, 2017). A temperatura nesta etapa de combustão da matéria orgânica pode atingir até 1100°C (CASTRO, 2009).

O sistema de recuperação consiste principalmente de uma caldeira e de diversos trocadores de calor. O licor negro concentrado é pulverizado na forma de spray, através de bicos injetores, no interior da caldeira, formando pequenas gotículas que possuem poucos milímetros de diâmetro. Enquanto caem rumo ao fundo da caldeira, estas gotículas de licor passam pelas

etapas de secagem e queima, formando as cinzas, que podem sofrer combustão completa ou parcial (MARINS, 2012; VAKKILAINEN, 2017).

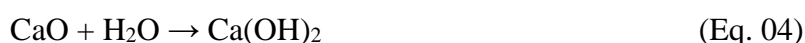
O restante das gotas (formadas principalmente por compostos provenientes do carvão e por substâncias inorgânicas) caem até o leito de carbonização, onde o que resta do carvão é oxidado, e onde os compostos de enxofre são reduzidos a sulfetos, sendo o agente redutor o carbono, que é proveniente da queima dos compostos orgânicos. Para a redução de sulfatos a sulfetos, é necessário que a parte inferior da caldeira seja deficiente em oxigênio. Esta redução gera gases como monóxido de carbono e dióxido de carbono (EK, M; GELLERSTEDT, G; HENRIKSSON, G, 2009; ALVES, 2015).

Já a parte inorgânica do licor forma o leito de material fundido, que fica localizado no fundo da fornalha, conhecido como “*smelt*”. Este escorre para um tanque denominado de tanque de dissolução onde, em contato com água, o material se dissolve, produzindo um líquido denominado de licor verde. O licor verde é constituído principalmente de água, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S), tendo esta denominação devido à sua coloração (ANDREUCETTI, 2010).

O licor verde é bombeado para os caustificadores, iniciando o processo de caustificação, cujo objetivo principal é transformar o licor verde em licor branco, sendo possível, desta forma, o reaproveitamento dos reagentes inorgânicos no processo de digestão/cozimento dos cavacos de madeira (CASTRO, 2009; ANDREUCETTI, M. T, 2010; MARINS, 2012).

O licor verde passa inicialmente por uma etapa de decantação em tanques chamados de “*dregs*” para a separação das impurezas, que ficam suspensas, visto que a remoção destas aumenta a eficácia das etapas de caustificação e lavagem do licor. Essas impurezas também são chamadas de borra e são formadas em cerca de 50% por compostos de carbono provenientes da fornalha (CARDOSO, 1998; CASTRO, 2009; ANDREUCETTI, M. T, 2010; MARINS, 2012).

Em seguida, o licor é direcionado ao apagador de cal, onde adiciona-se cal a este, para converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio (NaOH), por meio das reações expressas nas Equações 04 e 05 (CASTRO, 2009; ANDREUCETTI, M. T, 2010; MARINS, 2012):



O hidróxido de sódio, juntamente com o sulfeto de sódio, que não participa das reações, mantendo-se estável, formam o licor branco recuperado, que pode ser reutilizado na etapa de digestão.

O carbonato de cálcio é considerado um subproduto da caustificação, sendo normalmente destinado ao processo de calcinação no forno de cal, para que seja novamente convertido em óxido de cálcio, conforme mostra a reação evidenciada pela Equação 06. O óxido de cálcio pode novamente ser utilizado na recuperação do licor verde.



Assim, após a descrição do ciclo atual de formação e recuperação do licor negro utilizado em grande parte das plantas produtoras de papel e celulose no Brasil, cabe-se avaliar como alternativa o processo de gaseificação do licor negro.

1.5. O Processo de Gaseificação

A gaseificação pode ser definida como o processo de conversão de um combustível sólido ou líquido (como carvão ou biomassa) em um combustível gasoso, em presença de oxigênio ou outro agente de gaseificação, em condições estequiométricas inferiores à combustão, sendo, por isto, conhecido como uma combustão parcial. (LAZARINOS, 2007; LORA *et al.*, 2012; RIBAS, 2016).

Os combustíveis industrialmente utilizados em processos como este são materiais ou compostos cuja oxidação pode ser realizada com liberação de energia suficiente para aproveitamento industrial. Os principais elementos químicos que constituem um combustível são carbono, hidrogênio e em alguns casos, enxofre. Os combustíveis podem ter origem fóssil, sendo de fonte vegetal (como o carvão) ou mineral (petróleo ou gás natural), ou origem não fóssil (renovável), como a madeira e a biomassa. A biomassa é uma fonte de energia em destaque, pois além de ser renovável, é considerada neutra com relação à geração de dióxido de carbono quando utilizada de forma sustentável. Devido à grande presença de compostos orgânicos, assim como a biomassa, o licor negro e outros tipos de resíduos industriais podem ser utilizados como combustíveis.

Cada componente das biomassas se decompõe em diferentes condições termodinâmicas e em diferentes temperaturas. A lignina, principal componente do licor negro, se decompõe principalmente em temperaturas acima de 375°C (CIUTA; TSIAMIS; CASTALDI, 2018).

O agente de gaseificação utilizado no processo pode ser ar, vapor d'água, oxigênio, ou uma mistura desses gases. A escolha deste agente é baseada no objetivo do processo, visto que a composição final do gás obtido varia com as características do agente utilizado, além das condições de temperatura, pressão, tempo de residência do reator, das características do combustível e da configuração do reator. Lazarinos (2007) cita que além da composição dos gases gerados, o poder calorífico dos gases também varia de acordo com o agente utilizado. As taxas cinéticas e de conversão para as diversas reações que ocorrem durante o processo também são funções destas mesmas variáveis (SPEIGHT, 2014).

Em geral, há duas grandes categorias de gaseificação de biomassas para produzir o *syngas* (produto gasoso obtido por meio da gaseificação de um combustível, composto principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono): oxidação parcial utilizando ar ou oxigênio como agente gaseificante, ou a gaseificação utilizando vapor d'água como agente da reação. O primeiro processo é, de forma global, exotérmico, sendo a energia para o processo obtida através da própria biomassa. O segundo processo é, de forma global, endotérmico e requer uma fonte de energia externa para produzir um gás de qualidade (HUANG; RAMASWAMY, 2011).

Diferente da combustão completa, onde há a completa conversão do combustível em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), a gaseificação também pode produzir gases como CO , H_2 e CH_4 , além de hidrocarbonetos em menor teor, como eteno (C_2H_4) e etano (C_2H_6) (LORA *et al.*, 2012).

O processo de gaseificação ocorre a temperaturas elevadas (500 – 1400°C) e em pressões atmosféricas ou maiores (LAZARINOS, 2007), podendo ser dividido em 4 etapas principais: secagem, pirólise, combustão parcial, gaseificação ou redução a carvão (ARAUJO, 2016).

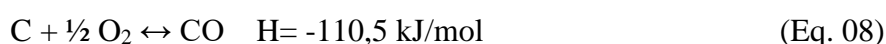
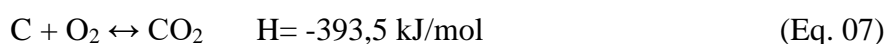
A etapa de secagem é citada por Lazarinos (2007) como a primeira etapa do processo de gaseificação, representando o momento de preparação da matéria-prima para a etapa subsequente, que é a pirólise. Na secagem, o objetivo é reduzir a umidade até uma faixa de 10-20% em massa do total, aumentando-se, assim, a concentração de sólidos no combustível. Porém, considera-se que o licor negro, que é o combustível previamente definido neste caso, já passou pela secagem na evaporação que ocorre industrialmente durante a produção da polpa de celulose, o que é justificado pelo teor de umidade atingida, que se encontra próximo a faixa de 20%. Sendo assim, esta etapa de secagem não será abordada no capítulo.

A pirólise possui o objetivo de decompor termicamente a matéria orgânica sólida em gases voláteis (não condensáveis), resíduos sólidos ricos em carbono, como coque ou carvão, e condensáveis, como alcatrão e ácidos. A pirólise de materiais orgânicos é uma etapa complexa, que envolve vários processos químicos e físicos, como secagem, transferência de calor, reação

entre gases e sólidos, trocas de energia exotérmicas e endotérmicas, dentre outros (CIUTA; TSIAMIS; CASTALDI, 2018).

Nas reações que ocorrem na pirólise, as ligações químicas da matéria orgânica se rompem, liberando substâncias voláteis, além de produzir carvão. Parte dos voláteis liberados podem se condensar e, assim, forma-se um produto líquido chamado de alcatrão, enquanto os compostos gasosos permanecem no estado gasoso, como CO₂, H₂, CH₄ e CO. A quantidade de sólido, líquido e gases formados na pirólise varia de acordo com as condições de operação, do tipo de reator utilizado, do tempo de residência, dentre outros fatores. A temperatura na etapa de pirólise eleva-se consideravelmente, podendo atingir valores de 300°C a 700°C (ARAUJO, 2016; RIBAS, 2016; CIUTA; TSIAMIS; CASTALDI, 2018).

Na etapa de combustão parcial, quando a gaseificação ocorre com a presença de oxigênio como parte do agente gaseificante, as principais reações que ocorrem são representadas pelas Equações 07 e 08 (CIUTA; TSIAMIS; CASTALDI, 2018):



Por fim, a última etapa do processo é a gaseificação, ou, para Ciuta, Tsiamis e Castaldi (2018) é a etapa de redução de carvão, que envolve as reações entre o carvão, os hidrocarbonetos, o dióxido de carbono, podendo envolver também, de acordo como agente gaseificante utilizado, reações entre o hidrogênio e oxigênio, produzindo o gás de síntese, também chamado de “*syngas*”. As principais reações são evidenciadas abaixo, nas Equações 09, 10, 11, 12, 13 e 14:

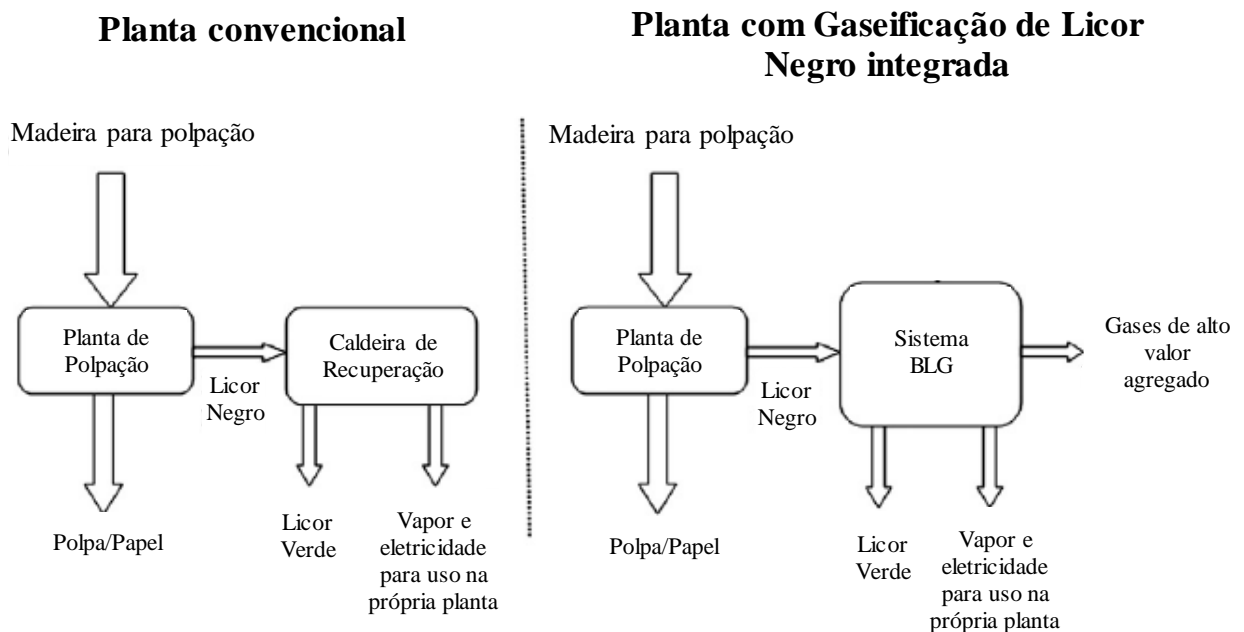


Cabe ressaltar que as três etapas mencionadas do processo de gaseificação nem sempre são delimitadas fisicamente entre si, podendo coexistir etapas em determinadas condições de temperatura e pressão, como as etapas de combustão parcial e gaseificação (ARAUJO, 2016).

Quando a gaseificação ocorre utilizando o vapor d'água como agente gaseificante, a etapa de combustão parcial não ocorre, visto que não há a presença de gases, como o O₂.

A gaseificação do licor negro também é conhecida pela sigla de BLG (*Black Liquor Gasification*) e ocorre comumente de forma semelhante a uma gaseificação de biomassa. As indústrias que utilizam este sistema normalmente substituem a caldeira de recuperação por uma planta de gaseificação, portanto, no fluxo do processo, logo após a evaporação, o licor negro é direcionado ao sistema de gaseificação, ao invés da caldeira de recuperação, que seria a próxima etapa em um processo sem o sistema, conforme representado na Figura 3, que compara o sistema convencional ao sistema proposto.

Figura 3: Comparação entre o sistema de recuperação atual e o sistema com gaseificação



Fonte: Adaptado de Naqvi, Yan, Dahlquist (2010).

O uso do sistema de gaseificação é uma alternativa para aumentar a segurança, a flexibilidade e a eficiência energética das plantas, visto que pode-se produzir, além da eletricidade, gases de alto valor, como o gás de síntese, DME (dimetil éter), metanol, hidrogênio, metano, dentre outros (NAQVI; YAN; DAHLQUIST, 2010).

Estes gases obtidos podem ter aplicações variadas. O hidrogênio, por exemplo, pode ser utilizado em aplicações criogênicas, ou como combustível através do uso de células a combustível, como as células PEM (combustível de membrana de eletrólito), que converte a energia química contida no hidrogênio em energia elétrica e água (SPECCHIA; FRANCIÀ; SPINELLI, 2011; KRALJ, 2010).

O gás gerado no final da gaseificação é separado das cinzas e do material inorgânico residual, o “*smelt*”. O *smelt* segue para as etapas onde será convertido a licor verde, de maneira semelhante ao processo tradicional de dissolução na caldeira de recuperação, enquanto os gases são resfriados e coletados em uma zona de resfriamento, logo após o gaseificador, etapa esta que libera calor e permite sua utilização na geração de vapor da planta.

Quando o gás sai do resfriamento, ele pode ser direcionado para um condensador, onde o vapor de água contido no gás é condensado, liberando mais calor. Alguns sistemas possuem ainda um estágio de absorção após o condensador, que remove o sulfeto de hidrogênio do gás, tendo como produto final um gás com baixas concentrações de enxofre, constituído principalmente por monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio (SANTOS, 2007).

Algumas plantas produtoras de papel e celulose utilizam o chamado Ciclo combinado de Gaseificação de licor negro, ou em inglês “*Black Liquor Gasifier Combined Cycle (BLGCC)*”. Neste ciclo, o gás de síntese gerado é utilizado para acionar uma turbina a gás, onde energia é gerada. O gás quente que sai da turbina é utilizado para gerar vapor em uma caldeira de calor residual e o vapor de alta pressão gerado nesta caldeira é usado em uma turbina a vapor, para geração de energia adicional ao processo (SANTOS, 2007).

1.6. A Gaseificação do licor negro em Água Supercrítica

A gaseificação apresenta diversas vantagens para a recuperação do licor negro e tem se destacado, pois agrega ainda mais benefícios ao processo, porém ainda representa um alto custo para as indústrias que se interessam por sua aplicação, em especial quando comparado ao método convencional de recuperação por meio da combustão direta em caldeira.

A gaseificação em água supercrítica, conhecida internacionalmente pela sigla SCWG (*Supercritical water gasification*), é um processo de conversão de biomassa inovador, que usufrui de vantagens obtidas por meio das propriedades especiais da água supercrítica para transformar a biomassa em uma mistura rica em hidrogênio (GUO; CAO; LU, 2010).

A água supercrítica é definida tendo-se em vista as condições de temperatura e pressão em que esta é utilizada no processo. Neste caso, a água é considerada supercrítica quando se encontra em condições acima do seu ponto crítico: temperatura de 374°C e pressão de 220,55 bar.

O ponto crítico representa a maior pressão e a maior temperatura nas quais uma espécie pura pode existir em equilíbrio líquido-vapor. Acima das condições críticas, a espécie apresenta um comportamento distinto de um líquido e de um gás, não podendo ser classificado como um ou

outro. Por isto, as substâncias nesta região (acima do ponto crítico) são comumente chamadas de fluidos.

Em condições supercríticas, as moléculas da água reduzem e “enfraquecem” as suas ligações de hidrogênio, tornando-se ligadas por meio de estruturas mais flexíveis, que formam um aglomerado entre si. Com isto, a densidade da água torna-se aproximadamente 90% menor do que a densidade da água em condições atmosféricas, o que também leva à redução de sua viscosidade e de sua constante dielétrica, que pode ser reduzida de 78 em condições atmosféricas a até 1,8 em condições supercríticas. A redução da constante dielétrica afeta a polaridade do solvente, que neste caso, é a própria água. Sua polaridade diminui, o que melhora a solubilidade de hidrocarbonetos orgânicos, contribuindo para a completa dissolução das substâncias poliméricas hidrolisadas. Além disso, o fato da redução na sua viscosidade também pode resultar em taxas de reações maiores, tornando-as mais rápidas no sentido de formação dos produtos (CORREA; KRUSE, 2017).

Além das vantagens já mencionadas, Guo, Cao, Lu (2010), também citam outros pontos que podem favorecer a gaseificação de biomassas em água supercrítica quando comparada ao processo de gaseificação em condições normais:

- É possível alcançar uma eficiência energética maior, especialmente para biomassas com alto teor de umidade e, pode-se utilizar temperaturas de reação menores do que na gaseificação tradicional (sem água em condição supercrítica);
- Os produtos gasosos obtidos podem ser mais limpos, com menores resíduos de enxofre, quando comparado aos produtos da gaseificação sem o uso da água supercrítica.

Cao e colaboradores (2017) também reforçam as vantagens do processo afirmando que a gaseificação em água supercrítica é muito viável para tratar biomassas com alto teor de umidade, visto que pode eliminar a necessidade do processo de secagem, que seria, no caso do licor negro, o processo de evaporação.

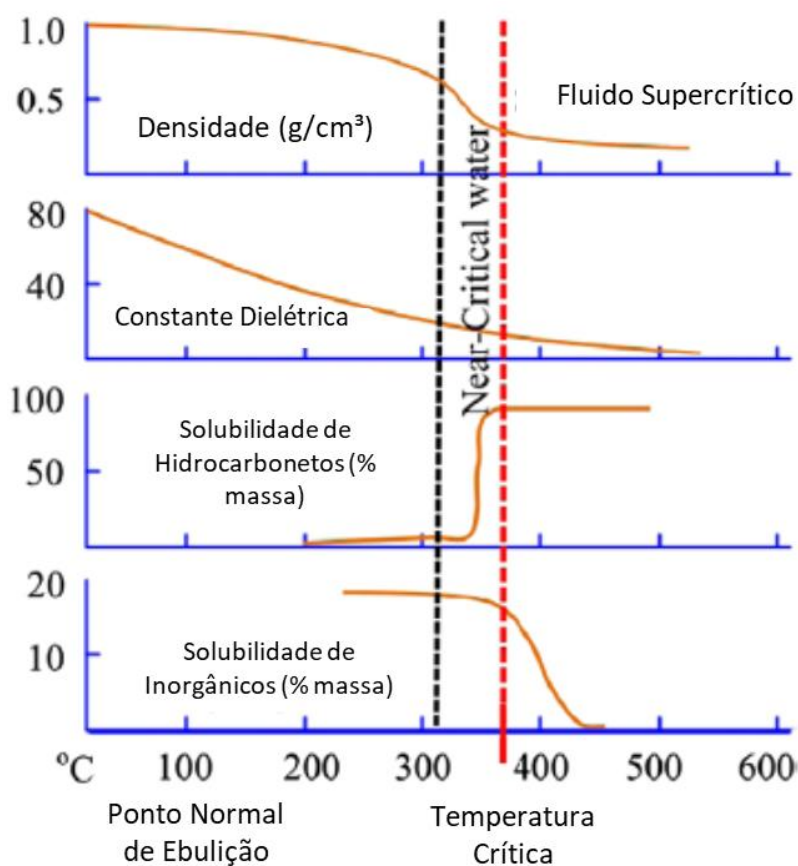
Como o licor negro possui um alto teor de água, especialmente o licor negro fraco, que pode ser coletado ou separado antes da etapa de evaporação da planta, a gaseificação em água supercrítica pode representar uma alternativa energética mais eficiente quando comparada aos métodos convencionais utilizados. Além disso, do ponto de vista ambiental o método também pode ser mais interessante, já que permite a redução da geração de poluentes. Cao e colaboradores (2017) estimam que com o uso do processo de gaseificação do licor negro em água supercrítica, a geração de resíduos sólidos do licor negro é menor quando comparado a geração de resíduos sólidos do processo convencional.

Além disso, as substâncias alcalinas encontradas no licor negro, como hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, podem passar a ter o efeito de catalisadores com o uso da reação de gaseificação. (CAO *et al.*, 2017).

Cabe mencionar que, devido a polaridade reduzida da água supercrítica, a solubilidade dos compostos inorgânicos é afetada de maneira contrária a dos orgânicos, ou seja, os inorgânicos tendem a precipitar (MASOODIYEH; MOZDIANFARD; KARIMI-SABET, 2014; VOISIN *et al.*, 2017; MAGDELDIN, 2020).

He *et al.* (2014) ilustram por meio da Figura 4 as propriedades físicas da água (densidade, constante dielétrica, solubilidade de hidrocarbonetos e de inorgânicos) sob pressão constante de 253 bar, demonstrando que a densidade diminui com o aumento da temperatura, assim como ocorre com a constante dielétrica e com a solubilidade dos compostos inorgânicos, enquanto ocorre o oposto com a solubilidade dos hidrocarbonetos, que aumenta com a temperatura.

Figura 4: Comportamento das propriedades da água em função da temperatura



Fonte: Adaptado de He *et al.* (2014)

Os compostos orgânicos são formados por ligações covalentes e geralmente são apolares, exceto se houver diferenças significativas de eletronegatividade entre os átomos, enquanto os compostos inorgânicos são formados por ligações iônicas, e por isto, são geralmente polares. Como a água em condições normais é polar, pela lei da polaridade, ela tende a dissolver compostos inorgânicos, e tem dificuldade na dissolução de compostos orgânicos. Porém, quando a água assume condições supercríticas, sua polaridade diminui e o inverso acontece.

Como desvantagem do processo, essa precipitação de sais inorgânicos pode favorecer a erosão e corrosão dos equipamentos, problema este que também afeta o processo tradicional de recuperação em caldeiras utilizado nas indústrias de papel e celulose (MASOODIYEH; MOZDIANFARD; KARIMI-SABET, 2014; VOISIN *et al.*, 2017). Porém, apesar da corrosão, caso o objetivo do processo seja a separação e recuperação dos inorgânicos, a não dissolução destes pode ser vista como vantajosa para o processo, especialmente quando se considera processos conduzidos em modelo batelada, visto que o fluxo em batelada pode evitar problemas de entupimento, além de facilitar a limpeza dos equipamentos.

Correa e Kruse (2017) afirmam que a gaseificação de biomassa em água supercrítica a temperaturas pouco acima do ponto crítico da água e com maior concentração de biomassa seca, favorece a produção dos gases metano e dióxido de carbono, enquanto o mesmo processo a temperaturas significativamente maiores do que a temperatura crítica e em condições de alta diluição, ou seja, maior teor de umidade favorecem a produção do hidrogênio.

Apesar de relatos (Guo, Cao, Lu, 2010; CAO *et al.*, 2017) que citam sobre a possibilidade de uma maior eficiência energética do processo de gaseificação em água supercrítica quando comparado a outros processos, ainda são necessários mais estudos para as afirmações referente a esta avaliação.

1.7. Equilíbrio Químico e de Fases

O conceito de equilíbrio cabe à termodinâmica, que o define como uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo, ou seja, é a ausência de qualquer tendência a mudanças, em escalas macroscópicas. Sabe-se que a nível microscópico, as condições não são estáticas, porém, a taxa média de transferência ou mudança em um sentido é a mesma taxa média de transferência no sentido oposto, o que faz com que globalmente, a taxa líquida de transferência no sistema seja nula.

Dentre os diferentes tipos de sistemas estudados na termodinâmica, cabe citar dois tipos principais: o sistema fechado, onde não há troca de massa com a vizinhança, e o sistema aberto, em que a matéria pode entrar e sair do sistema para sua vizinhança. Um sistema multifásico,

constituído de duas ou mais fases, pode ser considerado como um sistema heterogêneo, onde cada fase representa um sistema aberto, visto que pode ocorrer transferência de massa entre as fases, dentro de um sistema global fechado.

Quando se considera um sistema heterogêneo em equilíbrio termodinâmico, supõe-se que este encontra-se sob as seguintes condições:

- Em equilíbrio térmico, ou seja, a temperatura é constante e uniforme em todo o sistema;
- Em equilíbrio mecânico, quando a pressão é constante e uniforme ao longo do sistema;
- Em equilíbrio químico ou de fases, quando o potencial químico de cada elemento é constante e uniforme ao longo de todo o sistema. Conseqüentemente as taxas líquidas de transferência de massa ao longo das fases e em sua interface, bem como as taxas líquidas de reação química em cada fase ou em sua interface são nulas.

As Equações 15, 16 e 17 expressam matematicamente estas condições para o equilíbrio termodinâmico, sendo NF o número de fases e NC o número de espécies químicas presentes no sistema:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^{NF} = T \quad (\text{Eq. 15})$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^{NF} = P \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^{NF} \\ \mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^{NF} \\ \vdots \\ \mu_{NC}^I = \mu_{NC}^{II} = \dots = \mu_{NC}^{NF} \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 17})$$

Neste presente trabalho, para a identificação e/ou cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo, foi utilizado o Método de minimização da energia de Gibbs, visto que, para um sistema fechado na condição de temperatura e pressão constantes, o equilíbrio do sistema é o estado no qual a Energia total de Gibbs está no mínimo com relação a todas as possíveis mudanças em uma determinada temperatura e pressão, o que leva à definição de que em um estado de equilíbrio: $d(\mathbf{G})_{T,P} \leq \mathbf{0}$ (O'CONNELL; HAILE, 2005; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007; PACHECO, 2017).

Há restrições para esta condição: o número de mols de cada espécie não pode ser negativo, visto que não existe número de mols negativos, além da lei de conservação da massa, que diz que a quantidade de matéria que entra em um sistema, deve ser a mesma quantidade de matéria que sai ao fim do processo.

A energia de Gibbs total de um sistema, nestas condições, pode ser calculada por meio da Equação 18:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} n_{ij} \cdot \mu_{ij} \quad (\text{Eq. 18})$$

1.8. Modelos Termodinâmicos

Para que o equilíbrio termodinâmico seja calculado, necessita-se relacionar as propriedades de um sistema entre si, visto que a energia de Gibbs e a entropia de um sistema se relacionam às propriedades mensuráveis T , P e V , e estas propriedades impactam umas nas outras, possuindo uma relação, como a expressa na forma geral: $f(T, P, V) = 0$.

As relações entre as propriedades podem ser correlacionadas experimentalmente e/ou podem ser preditas por meio de modelos termodinâmicos.

Diversas classes de modelos termodinâmicos podem ser encontradas na literatura, como as equações de estado, que se dividem em diferentes modelos, como as equações de estado viriais, as equações de estado cúbicas, as correlações generalizadas para o fator de compressibilidade, dentre outras. Alguns exemplos de modelos termodinâmicos que podem ser encontrados em simuladores são listados no Quadro 01 (CARLSON, 1996):

Quadro 01: Exemplos de Modelos Termodinâmicos encontrados em simuladores

Modelos de Equações de estado	Modelos de Coeficientes de atividade
Ideal gas law	NRTL
Lee-Kesler	UNIQUAC
Peng-Robinson	UNIFAC
Predictive SRK	Van Laar
Hayden-O'Connell	Wilson
Redlich-Kwong	
Redlich-Kwong-Soave	

Fonte: Adaptado de Carlson (1996)

As equações de estado são equações que permitem relacionar as propriedades mensuráveis de um fluido, como temperatura, pressão e volume, entre si.

A escolha do método a ser utilizado é de extrema importância, visto que cada método possui diferentes aplicações e limitações, sendo necessário definir um método que reproduza resultados confiáveis, de acordo com o processo em que este será aplicado. Deve-se levar em conta diferentes fatores para esta escolha: a natureza das propriedades de interesse, a composição da mistura, a extensão da pressão e temperatura do sistema e a disponibilidade dos parâmetros necessários (CARLSON, 1996).

A equação do gás ideal, por exemplo, apresenta resultados mais confiáveis quando utilizada em sistemas de gases que se encontram sob baixas pressões, o que significa que o modelo não representaria bem a modelagem de um sistema em condições supercríticas, que apresentam altos valores de pressão. Além da equação do gás ideal, Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) também citam que a equação de estado do tipo Virial não é muito precisa em altas pressões. Outros modelos termodinâmicos, como as correlações generalizadas para o fator de compressibilidade, se direcionam para a modelagem de líquidos, o que inviabiliza o uso destas para um sistema que se encontra no estado gasoso.

As equações mais simples capazes de representar o comportamento de líquidos e de vapores são as equações de estado cúbicas, que são apresentadas em forma polinomial e são adequadas para uso em diferentes aplicações. Por ser uma equação cúbica no volume molar, estas podem abranger faixas largas de temperatura e pressão.

As equações cúbicas de estado mais conhecidas são:

- van der Waals (VdW),
- Redlich Kwong (RK),
- Soave Redlich Kwong (SRK),
- Peng Robinson (PR).

Para a resolução de todos os modelos citados acima, é utilizada uma equação cúbica genérica, expressa pela Equação 19, que se diferencia de um modelo para outro por meio de determinados parâmetros, que são específicos para cada equação, como: $a(T)$ e b .

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (\text{Eq. 19})$$

O termo $a(T)$ representa a atração entre as moléculas, ou seja, considera as forças intermoleculares existentes, enquanto o parâmetro b é conhecido como o termo de repulsão e representa o volume das moléculas.

A forma comumente utilizada da Equação 19 relaciona estes parâmetros às constantes críticas P_c e T_c , visto que estas propriedades, ao contrário dos dados PVT abrangentes, são normalmente conhecidas ou podem ser estimadas, facilitando assim os cálculos.

Para as equações de estado cúbicas consideradas acima, os parâmetros a serem utilizados nos cálculos são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: parâmetros para equações de estado

Equação de Estado	$\alpha(Tr)$	σ	ϵ	Ω	Ψ
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64
RK (1949)	$Tr^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(Tr, \omega) *$	1	0	0,08644	0,42748
PR (1976)	$\alpha_{PR}(Tr, \omega) **$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0,07780	0,45724

* $\alpha_{SRK}(Tr, \omega) = [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - Tr^{1/2})]^2$
** $\alpha_{PR}(Tr, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,5226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - Tr^{1/2})]^2$

Fonte: Adaptado de Smith; Van Ness; Abbott (2007).

1.9. Métodos para a estimação de Propriedades Termodinâmicas

Para que as condições do equilíbrio sejam calculadas por meio dos modelos termodinâmicos, necessita-se de alguns dados referentes às propriedades termodinâmicas dos reagentes e produtos envolvidos no processo, visto que diferentes propriedades são mencionadas nos métodos acima, como T_c , P_c , ω , dentre outras.

Muitas destas propriedades são obtidas experimentalmente e disponibilizadas em diversos bancos de dados ou literaturas, nos quais podem-se encontrar estas propriedades para diferentes substâncias. Alguns exemplos onde dados podem ser obtidos são: o *Nacional Institute of Standards and Technology* (NIST); além do DIPPR (*Design Institute for Physical Properties Research*) 801 Database, software fornecido pelo *American Institute of Chemical Engineers* (AIChE), sendo este programa, a principal ferramenta utilizada neste trabalho para a determinação de propriedades de substâncias envolvidas no processo de gaseificação do licor negro.

Quando as propriedades de determinada espécie química não são encontradas na literatura, pode-se estimá-las, através de métodos específicos.

Assim como os modelos termodinâmicos, cada método de estimação de propriedades também possui suas especificidades, o que direciona o uso de cada um. O método ideal de estimação é aquele que:

- Fornece dados confiáveis de propriedades termodinâmicas, para substâncias puras ou misturas, em quaisquer condições de temperatura, pressão e composição;
- É capaz de identificar a fase da substância ou mistura (sólido, líquido ou gasoso);
- Requer uma quantidade mínima de entrada de dados para estimação;
- Indica ou fornece o provável erro quando comparado aos resultados experimentais;

- Fornece o menor erro quando comparado aos demais métodos;
- Minimiza a complexidade computacional e/ou matemática.

A maioria dos métodos de estimação são definidos com base em teorias moleculares.

Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) citam, como uma das principais teorias, o teorema dos estados correspondentes, que é baseada em observações macroscópicas. Este teorema diz que, apesar da relação entre pressão e volume ser diferente para diferentes substâncias, quando se utiliza a pressão, temperatura e volume na condição reduzida (Tr , Pr e Vr), a função que relaciona essas 3 propriedades entre si, se torna a mesma para todas as substâncias. Esta teoria se aplica bem para fluidos compostos por moléculas simples, ou por substâncias que não sejam fortemente polares e que não possuam ligações de hidrogênio.

O sucesso obtido na aplicação do teorema dos estados correspondentes para dados *PVT* favoreceu o desenvolvimento de correlações similares para outras propriedades, que também possuem como base as forças intermoleculares.

Como a maior parte dos métodos de estimação de propriedades se baseiam em teorias moleculares, todas as propriedades macroscópicas relacionadas à estrutura molecular e às ligações entre os átomos das moléculas são muito importantes, visto que estas variáveis determinam a magnitude e o tipo da força intermolecular existente na substância ou na mistura. As propriedades de uma molécula podem ser estabelecidas por meio das contribuições entre seus elementos. Assim, os métodos de estimação se baseiam em três principais tipos de contribuições: de grupo, de átomo ou de ligação, visto que as forças intermoleculares dependem principalmente das ligações entre os átomos das moléculas e, a natureza dos átomos envolvidos, as ligações entre os pares de átomos e as ligações entre pequenos grupos de átomos (ou dentro destes) influenciam diretamente nas forças intermoleculares da substância (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

As teorias de contribuições consideram que os elementos podem ser tratados de forma independente de seus arranjos ou vizinhanças. Assim, pode-se incluir correções quando o método não apresentar resultados muito precisos ou para situações de configurações ou ressonância / isomeria específicas de moléculas. Assim, pode haver níveis de contribuições. A identidade dos elementos a serem considerados (grupo, ligação ou átomo) são normalmente assumidas antecipadamente e suas contribuições são obtidas por ajuste aos dados (Poling, Prausnitz e O'Connell, 2001).

Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) apresentam os diferentes métodos de estimação para cada tipo de propriedade. As propriedades que podem ser estimadas são a temperatura crítica

(T_c), a pressão crítica (P_c), o volume crítico (V_c), o fator acêntrico (ω), os pontos de congelamento e ebulição de substâncias puras, a entalpia padrão de formação ($\Delta H_f^0(T)$), a energia de gibbs padrão de formação ($\Delta G_f^0(T)$), a entropia padrão ($S^0(T)$), e a Capacidade Calorífica de gás ideal ($C_p^0(T)$), sendo o estado padrão definido pelas condições de temperatura de 298,15K e pressão atmosférica de $1,01325 \times 10^5$ Pa. Os principais métodos apresentados são Joback, Constantinou e Gani (CG), Wilson e Jasperson.

O método de Joback baseia-se nas contribuições de grupo. Ele apresenta em tabelas valores específicos de contribuições para alguns tipos de ligações, como $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, ACOH (fenol), dentre outras, e por meio destas contribuições ele apresenta equações para os cálculos de cada propriedade. Para o cálculo da temperatura crítica (T_c), necessita-se do valor de temperatura do ponto normal de ebulição da substância (T_b), portanto, obter esse valor previamente faz-se necessário, o que pode ser obtido por meio de experimentos ou por método de estimação. Porém, quando são utilizados valores estimados de (T_b), há um aumento significativo de erro nos resultados do método de Joback para a temperatura crítica. Na estimação do valor de pressão crítica, os maiores erros encontrados são para moléculas grandes, em especial espécies halogenadas e alguns compostos cíclicos e ácidos orgânicos (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

O método de Constantinou e Gani também se baseia nas contribuições de grupos, porém, quando comparado ao método de Joback, ele apresenta funções mais elaboradas, visto que leva em consideração contribuições de nível de segunda ordem, além das contribuições de primeira ordem. As contribuições de segunda ordem permitem diferenciar moléculas de isômeros, moléculas que tem os mesmos grupos, localizados em conjunto ou não, estruturas de ressonância, dentre outros. Além disso, no método de Constantinou e Gani não é necessário o valor de T_b , para o cálculo de T_c . A limitação deste método está na distinção de configurações especiais de moléculas, como isômeros, múltiplos grupos muito próximos entre si, estruturas ressonantes, dentre outros (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

O método de Wilson e Jasperson apresenta equações que estimam propriedades tanto para espécies orgânicas quanto para inorgânicas. As contribuições de primeira ordem se baseiam em contribuições atômicas, enquanto as de segunda ordem incluem as contribuições de grupo. O valor de T_b faz-se necessário para o cálculo de T_c e o método não possui equacionamento para estimação desta, fazendo-se necessário obter o valor da literatura ou por meio de outro método de estimação de propriedades. Diferentemente dos métodos de Joback e Constantinou e Gani, no método de Wilson e Jasperson não se percebem diferenças significativas nos resultados de

propriedades entre moléculas grandes e pequenas. Os maiores erros encontrados são para substâncias orgânicas e nitrilas. O método, porém, é utilizado apenas para cálculo da pressão e temperatura críticas, não sendo possível utilizá-lo nos cálculos das demais propriedades (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001).

Os demais métodos apresentados por Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), como os métodos Marrero e Pardillo, Grigorias, Jurs, Benson, podem ser de resoluções mais complexas, de acordo com a substância a ter suas propriedades determinadas. Cada método se baseia em diferentes conceitos, como área de superfície molecular, contribuição de ligações, dentre outros.

1.10. Otimização

A termodinâmica é uma ciência que surgiu no século XIX, devido à necessidade de descrever a operação das máquinas a vapor e avaliar o limite de desempenho destas. Os princípios observados e descobertos foram a base para as definições da Primeira e da Segunda Lei da Termodinâmica, conceitos que, além das máquinas a vapor, são aplicáveis a diferentes tipos de sistemas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

A análise termodinâmica baseia-se nesta ciência e é uma ferramenta útil para a determinação das composições e temperaturas de equilíbrio para diferentes sistemas reativos, sendo capaz de determinar os efeitos da composição dos reagentes, da pressão e da temperatura sobre as conversões e a produtividade das reações envolvidas no processo. Assim, pode-se otimizar as condições relacionadas ao processo, reduzindo gastos com matérias-primas, reagentes, uso de máquinas, mão de obra, dentre outros. Esta análise representa a base para prever comportamentos, facilitando as tomadas de decisões e economizando, além dos recursos já mencionados, tempo.

Para a análise termodinâmica do processo de gaseificação de licor negro em água supercrítica é necessário obter a solução por meio do uso de métodos de otimização, visto que as condições de equilíbrio químico e de fases devem ser identificadas, por meio de um valor mínimo da energia de Gibbs, a partir de uma abordagem não estequiométrica. O objetivo de um método de otimização é encontrar uma solução ótima ou quase ótima, que normalmente se baseia em valores máximos ou mínimos de grandezas mensuráveis, utilizando para isto baixo esforço computacional. Este esforço pode ser mensurado por meio do tempo gasto computacionalmente e pelo espaço (memória) consumido no procedimento.

Um problema de otimização apresenta três componentes chaves: a função objetivo, o modelo do processo e as restrições, sendo que, grande parte dos métodos de otimização utilizam como

conceito a derivada da função objetivo, visto que as derivadas de uma função facilitam a identificação dos pontos de inflexão e dos valores extremos relativos (máximo ou mínimo) da mesma. Necessita-se de uma função analítica explícita da função objetivo, para que, a partir desta, seja possível obter uma expressão de função derivada (ROTHLAUF, 2011; SECCHI, 2015).

A função objetivo representa a função matemática cujo máximo ou mínimo se deseja determinar. Como exemplo, pode-se citar que em determinadas empresas, deseja-se minimizar o custo total, ou maximizar o lucro. No caso de equilíbrios químicos e de fases, o objetivo pode ser definido como a minimização da energia livre de Gibbs (ROTHLAUF, 2011; SECCHI, 2015).

As variáveis de decisão são as variáveis independentes que se relacionam com a função objetivo. Em um exemplo de minimização de custos, estas variáveis poderiam ser o custo com a mão de obra, o custo com matéria-prima, energia, dentre outras.

As restrições são as limitações e regras estabelecidas pelo comportamento do sistema ou processo. Pode-se ter, por exemplo, limitações de igualdade ou de desigualdade.

Caso o problema de otimização seja bem definido e não haja restrições nas variáveis de decisão, encontrar a solução ótima pode ser relativamente simples. Porém, quando a função objetivo ou as restrições não são lineares, ou algumas destas apresentam descontinuidades, podem-se encontrar dificuldades para obter a solução com o uso de determinadas técnicas de otimização. A função objetivo pode ser uma função linear, não linear, também pode ser descontínua ao longo de um domínio e pode conter diversos mínimos e máximos locais, sendo convexa ou não. Por isto, a escolha do método de otimização deve ser avaliada, sendo baseada nas características da função objetivo, na natureza das restrições e no número de variáveis estabelecidas ao processo (ROTHLAUF, 2011; GOUVEA, 2016).

Quando a função apresenta múltiplos extremos, a otimização global torna-se complexa e exige a adequação do método com as funções e variáveis. Os métodos de otimização determinísticos são baseados no gradiente da função objetivo e dependem significativamente dos dados de entrada, portanto, podem encontrar soluções ótimas locais, ao contrário de soluções globais. Já os métodos de otimização probabilísticos, também chamados de estocásticos, apresentam menor dependência dos dados de entrada e usam somente a avaliação da função objetivo, porém, podem demandar um elevado esforço computacional (OMBACH, 2014).

Para métodos determinísticos, há alternativas com o objetivo de facilitar a resolução do problema: pode-se iniciar uma busca local no procedimento iterativo, considerando um valor

próximo a um extremo global da função, ou pode-se também usar vários pontos iniciais. (GOUVEA, 2016). A solução ótima, muitas vezes, é definida quando o resultado da função objetivo varia muito pouco de uma iteração para outra, sendo definida, para os métodos de busca local, como a solução localmente ótima.

Os *softwares* são ferramentas que podem facilitar o desenho, a modelagem, a determinação de especificações, a análise e a resolução de problemas, funcionando como uma ferramenta de apoio a tomadas de decisões.

Alguns exemplos de *softwares* que podem ser utilizados para análise termodinâmica e otimização de processos são Aspen Plus, Aspen Hysys, Maple, Scilab, AIMMS, GAMS.

Para melhor exemplificação, em uma situação de uso do *software* para a análise termodinâmica do equilíbrio de um sistema qualquer, as variáveis de decisões poderiam ser, como por exemplo, o número de mols de entrada de cada componente, a temperatura e a pressão do sistema. Já as restrições poderiam ser a não negatividade do número de mols. A função objetivo poderia ser representada pela função de cálculo da energia de Gibbs, caso esta metodologia fosse a escolhida para o cálculo do equilíbrio do sistema.

2. METODOLOGIA

2.1. Composto Modelo definido para o licor negro

Como mencionado anteriormente, sabe-se que a composição do licor negro varia de acordo com o tipo de madeira, da idade desta, do tipo de processo e reagentes utilizados na digestão dos cavacos, e que, devido à grande complexidade de sua definição, grande parte dos autores identifica a composição do licor negro por meio de sua composição elementar, o que não permite o cálculo do calor de reação.

Poucos trabalhos referentes a análise termodinâmica da gaseificação do licor negro em água supercrítica podem ser encontrados na literatura, sendo essa singularidade ainda mais característica quando se trata de licor negro proveniente de eucalipto via processo Kraft. O trabalho mais próximo encontrado é o de CAO *et al* (2017), que utilizou a composição elementar, definida experimentalmente, do licor negro proveniente do processo de digestão tipo soda da palha de trigo, para analisar termodinamicamente a gaseificação em água supercrítica, através do software Aspen Plus utilizando o método de Minimização de Gibbs. Utilizou-se na modelagem um reator para simular a decomposição do licor negro em seus compostos elementares, permitindo que os compostos elementares fossem introduzidos sequencialmente no reator RGibbs, para o cálculo do equilíbrio. A equação de estado utilizada no trabalho de

CAO *et al* (2017) foi a equação cúbica de Peng Robinson, modificada pela função Robson-Mathias.

Para agregar mais valor ao presente trabalho, visto que a estratificação dos compostos permite o cálculo do calor de reação, optou-se por trabalhar com a composição molecular do licor, ao contrário da composição elementar normalmente utilizada. Para isto, foi utilizada a pesquisa de Teixeira (2008), em que a autora identifica os compostos orgânicos do licor negro proveniente de cozimento Kraft de madeira *Eucalyptus globulus*, por meio de técnicas como cromatografia, espectrofotometria FTIR, dentre outros. Poucas referências são encontradas na literatura com a descrição detalhada da composição não elementar do licor negro. E tendo-se em vista que os licores negros podem ter diferentes composições, optou-se por utilizar a referência mais completa encontrada, apesar de esta ainda apresentar pontos pouco elucidados, visto que as técnicas utilizadas ainda não conseguem identificar totalmente alguns compostos presentes no licor.

- Definição da composição da fração orgânica do licor negro:

Teixeira (2008) encontrou para o licor negro coletado, após fracionamento, a composição de materiais apresenta na Tabela 6, sendo os sólidos totais a soma dos sólidos inorgânicos e orgânicos e sendo a concentração definida em base seca:

Tabela 6: Concentração geral de sólidos, orgânicos e inorgânicos no licor negro

Sólidos (totais), g/L	Inorgânicos, g/L	Orgânicos, g/L
195,3	78,7	116,6

Fonte: Adaptado de Teixeira (2008)

Em massa, a fração de orgânicos representa aproximadamente 60%, enquanto a de inorgânicos representa 40% do total de sólidos.

Posteriormente, a fração orgânica do licor negro foi investigada e demonstrou os seguintes resultados, conforme evidenciado na Tabela 7:

Tabela 7: Concentração geral do licor negro

Fração	Concentração (g/L)	Sólidos (%)
Lignina	58,1	29,7
<i>Compostos Voláteis</i>		
Ácido Acético	12,9	
Ácido Fórmico	8,4	
Formaldeído	9,00	
<i>Compostos solúveis em éter</i>		
Ácidos Aromáticos	2,4	1,2
Compostos Fenólicos	0,7	0,4
Compostos Neutros	0,1	0,1
<i>Compostos solúveis em água</i>		
Ácidos Alifáticos	13,2	6,8
Açúcares e derivados	9,0	4,6
TOTAL	113,8	42,8

Fonte: Adaptado de Teixeira (2008)

O ácido acético, o ácido fórmico e o formaldeído não fazem parte da composição dos sólidos, visto que são componentes voláteis.

Devido às restrições e limitações dos métodos utilizados para identificação dos compostos, ressalta-se que apenas 42,8% do total de 60% dos sólidos orgânicos pode ser identificada por Teixeira, ou seja, aproximadamente 17% do total de sólidos orgânicos não foi rastreada.

Para todos os demais compostos, foram estudados quais os principais componentes em cada classe.

Para efeitos de cálculo e/ou simulação de equilíbrio, nas classes em que são detectados muitos tipos de compostos, serão considerados apenas os compostos encontrados em maior abundância, visto que uma das grandes dificuldades do presente trabalho é a identificação das propriedades termodinâmicas de todas as substâncias presentes.

- Lignina

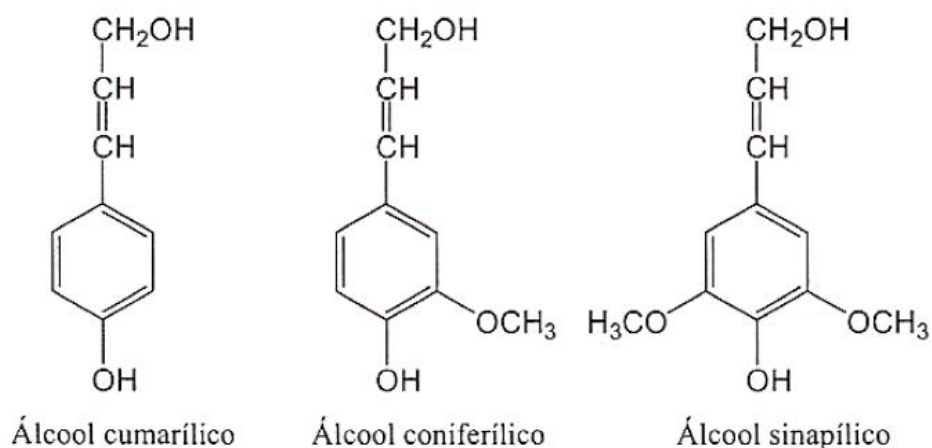
A lenhina, também chamada de lignina, é formada por uma estrutura macromolecular de alto peso, sendo de difícil definição molecular, devido à sua heterogeneidade estrutural, pois ela é formada por três monômeros principais, que apresentam abundâncias diferentes para cada tipo de árvore e reagem entre si de forma aleatória. Além disso, a lignina proveniente do licor negro,

é de detecção ainda mais complexa, visto que durante a etapa de digestão do processo de formação da polpa de celulose a lignina é fragmentada e pode se combinar de diferentes formas, com outros compostos presentes no digestor.

Sua composição elementar é definida pela presença de carbono, hidrogênio e oxigênio. Ela é constituída por unidades de fenilpropano, em ligações tridimensionais, sendo um composto majoritariamente aromático.

Sabe-se que os três monômeros precursores da lignina são: o álcool sinapílico, de fórmula $C_{11}H_{14}O_4$, o álcool coniferílico ($C_{10}H_{12}O_3$) e o álcool p-cumarílico (também chamado de álcool cumárico - $C_9H_{10}O_2$), representados na Figura 5:

Figura 5: Monômeros precursores da Lignina



Fonte: Teixeira (2008)

Quando presentes nas madeiras, surgem novas nomenclaturas, que são os nomes mais utilizados: as unidades de álcool coniferílico originam o guaiacilpropano, também chamado de guaiacila (G), as unidades de álcool sinapílico originam a lignina siringila, ou de nome siringilpropano (S), e o álcool cumarílico origina a lignina p-hidroxifenila, ou p-hidroxifenilpropano (H).

A lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* se classifica como uma lignina de classe guaiacil-siringil, visto que ela apresenta uma proporção molar relativa de unidades S acima de 80%, mais especificamente entre 82% e 86%, seguida de uma proporção de 12% a 16% de unidades G, restando uma quantidade muito pequena de unidades H (2% a 3%).

Como representação da lignina na modelagem a ser realizada, utilizar-se-á a fração de compostos S, G e H, visto que eles são seus precursores e estão presentes, de alguma forma, na lignina encontrada no licor.

Por meio das massas molares de cada composto, que são 210,23 g/gmol de S, 180,2 g/gmol de G e 150,17 g/gmol de H, pode-se presumir que aproximadamente 89% da massa da lignina é de S, 10% é de G e 1% de H. Baseando-se na concentração de 58,1 g/L de lignina encontrada no licor negro estudado, estima-se que 51,71 g/L é de S, 5,81 g/L de G e 0,58 g/L de H.

- Ácidos Alifáticos

Os ácidos carboxílicos alifáticos, depois da lignina, são os compostos encontrados em maior abundância. O método de detecção utilizado por Teixeira (2008), conseguiu identificar 14 compostos, que representam cerca de 65% da fração total de ácidos alifáticos. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Composição estratificada da fração de ácidos alifáticos do licor negro

Composto	% Fração	mg/L licor negro
Ácido Láctico	18,3	2415,3
Ácido Glicólico	17,1	2254,3
Ácido α -hidroxibutanóico	13,3	1751,1
Ácido Levulínico	0,7	87,6
Ácido butanodióico	0,7	92,3
Ácido Pirúvico	0,6	82,9
Ácido Dimetilmalônico	5,1	666,6
Ácido 2,4-di-hidroxibutanoico	0,7	98,3
Ácido 4-hidroxi-pentanoico	2,1	271,1
Ácido α -hidroxipentadióico	0,7	86,4
Ácido 3-desoxi-2-C-(hidroximetil)-eritro-pentônico	2,0	267,6
Ácido 3-desoxi-2-C-(hidroximetil)-treo-pentônico	3,8	496,1
TOTAL	65,1	8569,6

Fonte: Adaptado de Teixeira (2008)

O composto encontrado em maior quantidade é o ácido láctico, seguido do ácido glicólico e do ácido α -hidroxibutanóico. Juntos, os três compostos representam quase 50% da composição total detectada na fração. O ácido láctico é representado pela fórmula molecular $C_3H_6O_3$ e possui peso molecular de 90,08 g/gmol, enquanto o ácido glicólico tem fórmula $C_2H_4O_3$ e seu peso molecular é de 76,052 g/gmol. Já o ácido α -hidroxibutanóico é representado por $C_4H_8O_3$ e tem o peso molecular de 104,1045 g/gmol.

A maior parte dos compostos encontrados nesta fração são produtos provenientes da degradação dos açúcares e alguns destes também podem ser chamados de hidroxiácidos. Os hidroxiácidos são substâncias bastante estudadas, devido às suas diferentes aplicações, como em cosméticos e na indústria de alimentos.

A concentração de ácidos alifáticos encontrada no licor negro estudado por Teixeira (2008) foi de 13,2 g/L, portanto, se considerarmos que os três compostos (ácido láctico, ácido glicólico e ácido α -hidroxibutanóico) podem representar integralmente o grupo, proporcionalmente, por meio de um ajuste, tem-se que a concentração de ácido láctico seria 4,961 g/L, de ácido glicólico seria 4,635 g/L e de ácido α -hidroxibutanóico seria 3,604 g/L.

- Ácidos Aromáticos

Os ácidos aromáticos tiveram uma concentração de 2,4 g/L encontrada no licor. Cerca de 64% desta fração foi identificada, como apresentado na Tabela 9.

O composto encontrado em maior proporção foi o ácido α -hidroxibutanóico, que também foi identificado na classe de ácidos alifáticos. Teixeira (2008) constatou que o método de detecção não atingiu uma separação eficiente, pois a maior parte dos compostos identificados nesta classe são ácidos carboxílicos e hidroxiácidos.

Tabela 9: Composição estratificada da fração de ácidos aromáticos do licor negro

Composto	% Fração	mg/L licor negro
Ácido α -hidroxipropionico	5,0	117,8
Ácido α -hidroxibutanóico	32,1	760,2
Ácido levulínico	6,8	160,7
Ácido α -hidroxipentanóico	1,4	32,2
Ácido butanodióico	0,6	14,1
Ácido 2-etilpropanodióico	1,2	28,1
Ácido 2-butenodióico	1,5	36,6
Acetovanilona	0,6	13,7
Aldeído siríngico	1,8	42,2
Ácido vanílico	5,3	124,5
Ácido siríngico	2,2	53,1
Acetosiringona	5,6	133,1
TOTAL	64,0	1516,4

Fonte: Adaptado de Teixeira (2008)

O ácido α -hidroxibutanoico representa aproximadamente 50% da fração total detectada de ácidos aromáticos, seguido do ácido levulínico e da acetosiringona. Estas três substâncias juntas representam quase 70% do total detectado. Algumas substâncias encontradas nesta fração são provenientes da degradação da lignina.

Como o ácido levulínico e a acetosiringona são substâncias cujas propriedades são dificilmente encontradas na literatura e a fração de ácidos aromáticos não é tão significativa quanto as demais, para efeitos de cálculos, consideraremos o ácido α -hidroxibutanoico como o composto total desta fração, representando os 2,4g/L do licor.

- Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos representam apenas 0,7g/L do total encontrado no licor negro. Foram identificados cerca de 77,9% do total desta fração, sendo o principal composto, responsável por 50,9% do total da fração de compostos fenólicos, o 2,6-dimetoxifenol.

Todos os compostos identificados são demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10: Composição estratificada da fração de compostos fenólicos do licor negro

Composto	% Fração	mg/L licor negro
Fenol	0,4	2,7
2-metoxifenol	8,4	56,1
2,6-dimetoxifenol	50,9	341,2
Vanilina	2,1	14,3
Acetovanilona	4,1	27,2
Aldeído siríngico	1,3	8,7
Acetosiringona	9,8	65,5
2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil) acetaldeído	1,0	6,4
TOTAL	77,9	522,2

Fonte: Adaptado de Teixeira (2008)

Para efeitos de cálculo, esta fração não será considerada, visto que representa uma fração muito pequena do total detectado.

- Açúcares

Os açúcares representam uma concentração significativa de 9 g/L do total do licor negro. O experimento realizado por Teixeira (2008) não permitiu a identificação dos compostos representantes desta fração.

Como esta fração é significativa, recorreu-se a outra referência, que também avaliou a composição do licor negro, onde foi possível a identificação dos principais açúcares encontrados no licor. Pascoal Neto *et al* (1999) encontraram, no licor negro de *Eucalyptus globulus* do processo Kraft, cinco carboidratos principais. Dentre estes, os predominantes são a Xilose e a Galactose, que juntos representam cerca de 76% do total identificado da fração. Ambos apresentaram abundância relativa muito próxima entre si: a Xilose representou 22,3% da fração total de carboidratos encontrados, enquanto a Galactose apresentou 26,3%. Portanto, consideraremos estes dois compostos como representativos da fração total de açúcares e em concentrações iguais entre si. A xilose será definida com a concentração de 4,5 g/L e a galactose também.

- Compostos Neutros

Os compostos neutros não puderam ser identificados por meio da metodologia utilizada por Teixeira (2008), que foi o CG-MS.

Como a fração de compostos neutros é de apenas 0,1g/L considera-se que a falta de sua identificação não acarreta em prejuízos aos cálculos a serem realizados.

Além das referências acima citadas, que debatem a composição da fração orgânica do licor negro, tem-se uma estratificação geral apresentada por Bajpai (2017) que define a composição aproximada de matéria orgânica em licores negros provenientes de processo Kraft, sem identificar qual o tipo de madeira analisada. Os dados são apresentados na Tabela 11:

Tabela 11: Composição aproximada do licor negro com presença do Metanol

Composto Orgânico	% em massa
Lignina	25 – 35
Hidroxiácidos	29 – 45
Extrativos	~ 5
Ácido Acético	3 – 5
Ácido Fórmico	~ 3
Metanol	~ 1

Fonte: Adaptado de Bajpai (2017)

Bajpai (2017) também apresenta o metanol como composto presente no licor, item que não é mencionado por Teixeira (2008). Visto que o composto pode não ter sido detectado devido a limitações das técnicas de identificação utilizadas experimentalmente pela autora, o metanol será incluído no modelo definido do licor negro neste presente trabalho, sendo este considerado um composto volátil, assim como são considerados o ácido acético, o ácido fórmico e o formaldeído, que não fazem parte da quantidade calculada de sólidos por Teixeira (2008).

Como sua fração é definida próxima a 1% em massa da fração total de orgânicos, que é apresentada por Teixeira (2008) como 116,6 de sólidos orgânicos, mais 30,3 g/L de compostos voláteis, totalizando 146,9g/L de orgânicos, será considerado que o metanol apresenta 1,5 g/L.

Sendo assim, tem-se, após estratificação de todos os compostos identificados por Teixeira (2008), a seguinte composição estimada do licor negro, apresentada na Tabela 12:

Tabela 12: Concentração da fração orgânica do licor negro inicialmente definida

Composto	Concentração (g/L)
Álcool Sinapílico (Siringil)	51,71
Álcool Coniferílico (Guaiacil)	5,81
Álcool Cumarílico (Hidroxifenil)	0,58
Ácido Acético	12,9
Ácido Fórmico	8,4
Formaldeído	9,0
Ácido α -hidroxibutanoico	$3,604 + 2,4 = 6,004$
Ácido Láctico	4,961
Ácido Glicólico	4,635
Xylose	4,5
Galactose	4,5
Metanol	1,5

Com base nos dados, percebe-se que a composição de hidroxifenil é muito pequena em comparação às demais. Portanto, esta fração também será desconsiderada nos cálculos. Sua quantidade será distribuída igualmente entre as frações de G e S. Como os compostos neutros e os compostos fenólicos também foram desconsiderados anteriormente e as metodologias utilizadas por Teixeira (2008) não puderam identificar todos os sólidos orgânicos, serão ajustadas todas as concentrações proporcionalmente, para que a soma da concentração total de sólidos orgânicos seja de 116,6 g/L. Serão distribuídos igualmente entre os sólidos orgânicos

33,1 g/L, que foi a fração não identificada por Teixeira (2008), mais 0,8 g/L dos compostos neutros e fenólicos.

Assim, tem-se que a concentração total de sólidos no licor negro é de 227,1 g/L, visto que 148,4 g/L representam os sólidos orgânicos em conjunto com os compostos voláteis rastreados por Teixeira, e 78,7 g/L representam o total de sólidos inorgânicos.

Com relação aos sólidos inorgânicos, devido à baixa solubilidade destes em água supercrítica, eles tendem a se precipitar, portanto, será considerado que os inorgânicos não reagem e não participam do equilíbrio.

Para a definição do teor de água presente no licor negro, utilizou-se a base de cálculo de 1 L de licor negro seco e optou-se, inicialmente, por trabalhar com o teor de 80% de água em massa. Portanto, 227,1 g representam 20% da massa total do licor negro, o que indica que 908,4 g são de água. Utilizando a massa molar de cada composto, pode-se converter os valores obtidos em massa para mols.

O composto modelo representativo do licor negro utilizado neste trabalho é apresentado na Tabela 13. Cabe mencionar que nos cálculos de equilíbrio químico e de fases realizados, estes valores, em número de mols, foram rearranjados para que expressem o resultado em número de mols do composto sobre o número de mols de carbono total, mantendo a mesma a proporção molar.

Tabela 13: Composto modelo do licor negro, com 80% de água (em mols)

Composto	Número de mols	Nº de mols / mols de C total
Álcool Sinapílico (Siringil)	0,2704	0,04393
Álcool Coniferílico (Guaiacil)	0,0607	0,00986
Ácido Acético	0,2148	0,03490
Ácido Fórmico	0,1825	0,02965
Formaldeído	0,2997	0,04869
Ácido α -hidroxibutanoico	0,1042	0,01693
Ácido Láctico	0,1089	0,01769
Ácido Glicólico	0,1247	0,02026
Xylose	0,0622	0,01011
Galactose	0,0518	0,00842
Metanol	0,0468	0,00760
Água	50,4247	8,19286

2.2. Produtos considerados no Equilíbrio

Os produtos da reação de gaseificação considerados no cálculo do equilíbrio são (CAO *et al.*, 2018):

- Gás carbônico (CO₂),
- Hidrogênio (H₂),
- Monóxido de carbono (CO),
- Metano (CH₄),
- Etileno (C₂H₄),
- Etano (C₂H₆).

2.3. Modelagem Termodinâmica

Devido a abrangência e ao uso deste modelo em outros trabalhos de gaseificação de licor negro (Cao *et al.*, 2017; Santos, 2007), a equação de estado de Peng Robinson foi adotada para a modelagem do cálculo do equilíbrio químico e de fases. Foi utilizada a regra de mistura de van der Waals para simular o comportamento da fase gasosa, enquanto a fase sólida foi modelada como carbono grafite puro.

Sabe-se que em um sistema em condição de equilíbrio: $d(\mathbf{G})_{T,P} \leq \mathbf{0}$ e a energia de Gibbs total deste sistema, nestas condições, pode ser calculada por meio da Equação 20:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} n_{ij} \cdot \mu_{ij} \quad (\text{Eq. 20})$$

A partir da abordagem estabelecida, o potencial químico da fase gasosa, μ_i^g , pode ser calculado segundo as seguintes equações (SMITH; VAN NESS; ABOIT, 2007):

$$\mu_i^g = \mu_i^{gi} + \mu_i^R \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\mu_i^{gi} = \Delta G_{fi}^0 \left(\frac{T}{T_0} \right) + \Delta H_{fi}^0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) + \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{Pi}^{gi}}{T} dT + RT \ln \frac{y_i P}{P_0} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\mu_i^R = RT \cdot \ln \hat{\phi}_i \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - \beta) - \bar{q}_i I \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\bar{q}_i = q \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b} \right) \quad (\text{Eq. 25})$$

$$q = \frac{a}{bRT} \quad (\text{Eq. 26})$$

$$\bar{b}_i = b_i = \Omega \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{Eq. 27})$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (\text{Eq. 28})$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{Eq. 29}) \quad \bar{a}_i = 2 \sum_j [x_j (a_i a_j)^{1/2}] - a \quad (\text{Eq. 30})$$

$$a = \sum_i \sum_j [y_i y_j (a_i a_j)^{1/2}] \quad (\text{Eq. 31}) \quad a_i(T) = \Psi \frac{\alpha(T_{ri}) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\alpha(T_{ri}) = [1 + \Lambda(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\Lambda = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (\text{Eq. 34})$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (\text{Eq. 35}) \quad \beta \equiv \frac{bP}{RT} \quad (\text{Eq. 36})$$

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \quad (\text{Eq. 37})$$

em que μ_i^{gi} é o potencial químico do gás ideal; μ_i^R é o potencial químico residual; $G_{i,0}^{gi}$ é o Gibbs padrão de formação no estado de gás ideal; $C_{p_i}^{gi}$ é a capacidade calorífica a pressão constante do gás ideal; T é a temperatura; P é a pressão; y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa; R é a constante universal dos gases; T_0 é a temperatura do estado de referência; P_0 é a pressão do estado padrão (1 bar); $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i em mistura; a , b , q e β são parâmetros da mistura; \bar{a}_i , \bar{q}_i e \bar{b}_i são as propriedades parciais molares, respectivamente, dos parâmetros a , b e q ; a_i é o parâmetro de energia de cada componente; b_i é o parâmetro de volume de cada componente; Z é o fator de compressibilidade da mistura; T_{ci} é a temperatura crítica do componente i ; P_{ci} é a pressão crítica do componente i ; T_{ri} é a temperatura reduzida do componente i ; ω é o fator acêntrico do componente i ; Ω , Ψ , σ e ϵ são parâmetros da equação de estado de Peng Robinson, que assumem respectivamente os seguintes valores: 0,07780, 0,45724, $1 + \sqrt{2}$ e $1 - \sqrt{2}$, sendo estes sempre fixos para uso do modelo de Peng Robinson.

O potencial químico da fase sólida é dado pela seguinte equação:

$$\mu_i^s = G_{C(s)} = -2,1874 \left[T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (T_0 - T) \right] \quad (\text{Eq. 38})$$

onde μ_i^s é o potencial químico da fase sólida, $G_{C(s)}$ é a energia de Gibbs molar do carbono grafite sólido.

O calor de reação é calculado como a diferença da entalpia do sistema reacional, H , no equilíbrio calculado e em sua condição inicial. A entalpia total do sistema pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$H = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_i^j \cdot \bar{H}_i^j \quad (\text{Eq. 39})$$

em que \bar{H}_i^j é a entalpia parcial molar do componente i na fase j .

Considerando a equação de estado de Peng Robinson aplicada à regra de mistura de Van der Waals e as regras de combinação clássicas, a entalpia parcial molar pode ser obtida a partir do seguinte conjunto de equações:

$$\bar{H}_i^g = \bar{H}_i^{gi} + \bar{H}_i^R \quad (\text{Eq. 40})$$

$$\bar{H}_i^{gi} = H_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T C_{P_i}^{gi} dT \quad (\text{Eq. 41}) \quad \bar{H}_i^R = -RT^2 \left[\frac{\partial(\ln \hat{\phi}_i)}{\partial T} \right]_{P,y} \quad (\text{Eq. 42})$$

$$\left[\frac{\partial(\ln \hat{\phi}_i)}{\partial T} \right]_{P,y} = \frac{b_i}{b} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,y} - \frac{1}{Z - \beta} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,y} + \frac{\beta}{T} \right] - \bar{q}_i \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P,y} - I \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial T} \right)_y \quad (\text{Eq. 43})$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,y} = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho,y} - \frac{P}{RT^2 Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T,y}}{1 + \frac{P}{RTZ^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T,y}} \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{P,y} = -\beta \left[\frac{(\partial Z / \partial T)_{P,y} + Z/T}{(Z + \sigma\beta)(Z + \epsilon\beta)} \right] \quad (\text{Eq. 45})$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho,y} = -\frac{\beta Z}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_y \quad (\text{Eq. 46})$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T,y} = \frac{bZ^2}{(Z - \beta)^2} - qb \left[\frac{Z^4 - \epsilon\sigma(\beta Z)^2}{(Z + \epsilon\beta)^2(Z + \sigma\beta)^2} \right] \quad (\text{Eq. 47})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial T} \right)_x = q \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{a}_i}{a} \right) \right]_y + \left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_y \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_y = \frac{q}{a} \left[\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_y - \frac{a}{T} \right] \quad (\text{Eq. 49})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{a}_i}{a} \right) \right]_y = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial \bar{a}_i}{\partial T} \right)_y - \frac{\bar{a}_i}{a^2} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_y \quad (\text{Eq. 50})$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_y = \sum_i \sum_j \left[x_i x_j \left(\frac{a_j}{a_i} \right)^{1/2} \frac{da_i}{dT} \right] \quad (\text{Eq. 51})$$

$$\frac{da_i}{dT} = \Psi \frac{R^2 T_{ci}}{P_{ci}} \Lambda [1 - T_{ri}^{-1/2} (1 + \Lambda)] \quad (\text{Eq. 52})$$

A entalpia parcial molar da fase sólida é dada pela seguinte equação:

$$\bar{H}_i^s = H_{C(s)} = 2,1874(T - T_0) \quad (\text{Eq. 53})$$

onde \bar{H}_i^s é a entalpia parcial molar da fase sólida, $H_{C(s)}$ é a entalpia molar do carbono grafite sólido.

Neste trabalho são avaliados também o poder calorífico superior (HHV) e o poder calorífico superior total (THHV) da corrente gasosa produzida pelo processo de gaseificação em água supercrítica. O poder calorífico superior foi calculado como o calor de reação da combustão na pressão padrão de 1 bar, levando os produtos da combustão para a mesma temperatura inicial de 298,15 K, e condensando todo vapor de água produzido, sendo dado nas unidades de J/mol. O poder calorífico superior total é dado pelo produto do poder calorífico superior pelo número de mols de gás produzido por mol de carbono total do sistema.

2.4. Definição das Propriedades constantes dos compostos presentes no Equilíbrio

Por meio da análise dos valores de temperatura de fusão e da temperatura normal de ebulição dos compostos, além dos estudos que relatam que a solubilidade dos compostos orgânicos é alta em água supercrítica (CORREA; KRUSE, 2017; GUO; CAO; LU, 2010), fato este que corrobora para a alta difusividade destes no sistema, foi considerado que os compostos do licor negro se encontram no estado gasoso no equilíbrio.

Para a realização das simulações do sistema, foi utilizado o valor da constante universal dos gases: $R=8,314 \text{ J/mol.K}$, além da pressão de referência: $P=101,325 \text{ Pa}$ e a temperatura do estado de referência: $T=298,15 \text{ K}$.

Foram definidas, para cada um dos compostos presentes no equilíbrio, incluindo produtos e reagentes, as propriedades de Temperatura Crítica (T_c), Pressão Crítica (P_c), Entalpia padrão de formação (H_f^0), Energia livre de Gibbs padrão de formação (G_f^0) e fator acêntrico (ω). Todas estas propriedades são constantes e não variam com as condições de temperatura e pressão do sistema.

Na Tabela 14 são apresentados os resultados das propriedades destes compostos:

Tabela 14: Propriedades constantes dos compostos encontradas no DIPPR

Composto	$T_c(K)$	$P_c(kPa)$	$\Delta H_f^0(J/mol)$	$\Delta G_f^0(J/mol)$	ω
Água	647,13	22055	-241929,87	-228909,36	0,344861
Ácido Acético	591,95	5786	-433008,21	-374780,95	0,466521
Ácido Fórmico	588,00	5810	-378979,51	-351368,65	0,317268
Formaldeído	408,00	6590	-108651,82	-102649,09	0,281846
Ácido Láctico	675,00	5960	-599887,29	-496237,74	1,022100
Ácido Glicólico	616,00	7310	-585278,15	-507242,74	1,059170
Metanol	512,50	8084	-201036,84	-162395,87	0,565831
Hidrogênio	33,19	1313	0,00	0,00	-0,215993
Dióxido de Carbono	304,21	7383	-393697,49	-394559,80	0,223621
Monóxido de Carbono	132,92	3499	-110581,56	-137217,08	0,048162
Metano	190,56	4599	-74556,85	-162395,87	0,011548
Etileno	282,34	5041	52534,30	68474,59	0,086250
Etano	305,32	4872	-83858,14	-31935,41	0,099490

Estas propriedades foram obtidas por meio do software DIPPR, exceto para os compostos Álcool Sinapílico (Siringil), Álcool Coniferílico (Guaiacil), Ácido α -hidroxibutanoico, Xylose e Galactose, visto que estas propriedades não puderam ser encontradas em bases de dados, fazendo-se necessário o uso de métodos de estimação de propriedades.

Para esta estimação, foi utilizado o método de Constantinou e Gani (CG), visto que este método leva em consideração contribuições de nível de segunda ordem, além das contribuições de primeira ordem, o que pode favorecer a obtenção de resultados mais confiáveis. Além disso, não é necessário o valor de T_b para o cálculo de T_c , o que facilita os cálculos.

Os resultados obtidos por meio da estimação são apresentados na Tabela 15:

Tabela 15: Propriedades constantes dos compostos estimadas por CG

Composto	$T_c(K)$	$P_c(Pa)$	$\Delta H_f^0(J/mol)$	$\Delta G_f^0(J/mol)$	ω
Álcool Sinapílico (Siringil)	813,27	36,68	-605375,00	-351411,00	0,971949
Álcool Coniferílico (Guaiacil)	786,96	42,70	-457633,00	-253596,00	1,125177
Ácido hidroxibutanoico	659,53	46,32	-639913,00	-502019,00	1,010769
Xylose	742,56	46,72	-889867,00	-710938,00	1,525898
Galactose	779,79	43,05	-1078941,99	-856449,00	1,658991

2.5. Definição das Propriedades não constantes dos compostos e intervalos de temperatura e pressão utilizados

Dentre as propriedades necessárias para o cálculo do equilíbrio químico e de fases pelo método de minimização de Gibbs, faz-se necessário, além das propriedades constantes já definidas anteriormente, obter os valores de Capacidade Calorífica de cada composto presente no equilíbrio.

A Capacidade Calorífica, também conhecida pela sigla de C_p , varia de acordo com os valores de temperatura do sistema.

Assim, faz-se necessário definir uma faixa de trabalho a ser analisada para a temperatura do sistema, além da pressão, visto que ambas serão consideradas como variáveis no problema de otimização da gaseificação do licor negro em água supercrítica.

Para esta definição, foram analisados os trabalhos de Cao *et al* (2017, 2018), que estudaram o mesmo processo, sob as condições de temperatura de 500 a 750°C (773,15 a 1023,15K) e pressão de 23 a 26 Mpa (230 a 260 bar).

Assim, optou-se por utilizar no presente trabalho, os seguintes intervalos:

- Faixa de temperatura: 800 a 1000K,
- Faixa de pressão: 230 a 260 bar.

Para o cálculo da Capacidade Calorífica de cada composto, foi necessário a realização de um ajuste polinomial de terceiro grau, visto que o C_p é expresso como uma função dependente da temperatura:

$$C_p = C_{p1} + C_{p2} \cdot T + C_{p3} \cdot T^2 + C_{p4} \cdot T^3 \quad (\text{Eq. 54})$$

Para que os coeficientes C_{p1} , C_{p2} , C_{p3} e C_{p4} pudessem ser determinados, foram estimados valores de C_p por meio do método de Constantinou e Gani, para os compostos Álcool Sinapílico (Siringil), Álcool Coniferílico (Guaiacil), Ácido α -hidroxibutanoico, Xylose e Galactose, para as condições de temperatura de 800K, 900K, 1000K, 1100K.

Para os demais compostos, os valores de C_p foram obtidos por meio da base de dados do software DIPPR, para cada condição de temperatura mais próxima aos valores de 800K, 900K, 1000K e 1100K.

Os valores dos coeficientes encontrados para cada composto em cada condição de temperatura, foram ajustados a um polinômio de terceiro grau e são apresentados na Tabela 16, além do valor do coeficiente de determinação (R^2) obtido em cada ajuste.

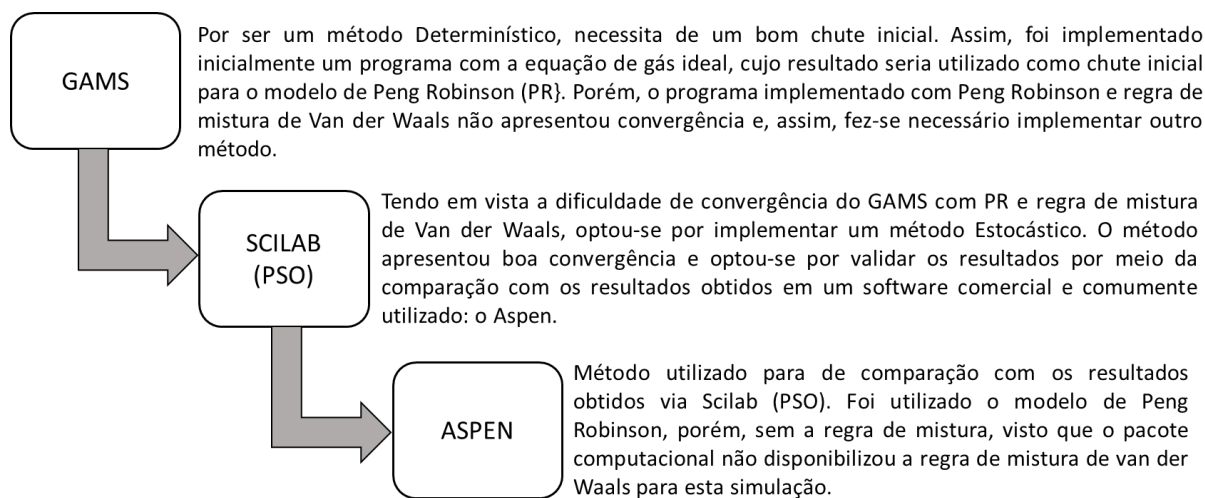
Tabela 16: Capacidade Calorífica dos compostos

Composto	C_{p1} (J/mol.K)	C_{p2} (J/mol.K)	C_{p3} (J/mol.K)	C_{p4} (J/mol.K)	R^2
Álcool Sinapílico (Siringil)	36,1084	0,8236	-0,0003	0,0000	1,0
Álcool Coniferílico (Guaiacil)	6,3585	0,7712	-0,0003	0,0000	1,0
Água	31,6495	0,0024	0,0000	0,0000	1,0
Ácido Acético	5,1613	0,2341	-0,0001	0,0000	1,0
Ácido Fórmico	4,8851	0,1532	-0,0001	0,0000	1,0
Formaldeído	10,6324	0,0829	0,0000	0,0000	1,0
Ácido hidroxibutanoico	15,4296	0,4131	-0,0002	0,0000	1,0
Ácido Láctico	41,1400	0,2915	-0,0002	0,0000	1,0
Ácido Glicólico	14,6765	-0,1347	0,0002	0,0000	1,0
Xylose	8,0107	0,3196	0,0001	0,0000	1,0
Galactose	9,6956	0,3735	0,0002	0,0000	1,0
Metanol	11,0092	0,1217	-0,0001	0,0000	1,0
Hidrogênio	32,6550	-0,0119	0,0000	0,0000	1,0
Dióxido de Carbono	24,1783	0,0559	0,0000	0,0000	1,0
Monóxido de Carbono	22,6211	0,0169	0,0000	0,0000	1,0
Metano	6,8943	0,0919	0,0000	0,0000	1,0
Etileno	13,5375	0,1267	-0,0001	0,0000	1,0
Etano	-16,4928	0,2028	-0,0001	0,0000	1,0

2.6. Métodos de Otimização e softwares utilizados

Neste capítulo, são demonstradas todas as metodologias utilizadas no presente trabalho. Ao todo, três metodologias foram utilizadas e a Figura 6 esclarece os motivos e condições em que cada um foi utilizado.

Figura 6: Metodologias utilizadas no trabalho



2.6.1. GRG-GI

Entre os métodos determinísticos, tem-se métodos baseados no gradiente da função objetivo, e dentre eles, foi utilizado no presente trabalho, o Método do Gradiente Reduzido Generalizado, ou em inglês, Generalized Reduced Gradient (GRG), por meio do uso do solver CONOPT2, no software GAMS, versão 21.6.

O GRG é uma generalização do método de redução de gradiente e permite, além da função objetivo, que as restrições sejam não lineares. Como grande parte dos problemas que envolvem cálculos de equilíbrio são representados de forma não linear, o GRG é uma boa opção para aplicação.

Considera-se que, de forma geral, um problema de programação não linear pode ser representado da seguinte forma:

Maximizar $f(x)$,

Sujeito a: $g(x) = 0$, $a \leq x \leq b$, sendo x, a e $b \in R$

Caso se deseje minimizar a função, pode-se utilizar a seguinte relação:

$$\min f(x) = -\max(f(x))$$

O método GRG define todo o percurso e raciocínio lógico do algoritmo, por meio de uma notação específica. Pode-se considerar o GRG como um tipo de *solver* ou parte de *solvers* existentes, sendo *solver* um nome definido para as ferramentas ou metodologias utilizadas para a resolução de problemas de otimização (SACOMAN, 2012).

O software GAMS, cuja sigla abrevia as palavras *General Algebraic Modeling System* (Sistema de Modelagem Algébrica Geral), foi escolhido para a análise termodinâmica por ser

um software de fácil uso, de baixo esforço computacional, fornecendo um resultado de forma rápida e assertiva, linguagem simples, além de ser aplicável para a solução de problemas complexos, que podem envolver programação linear, não linear e inteira. Ele permite que a construção e a resolução sejam objetivas e específicas aos requisitos do usuário, além de possibilitar que sejam feitas mudanças nas especificações do modelo proposto com facilidade (SILVA, 2018). O software utiliza solvers comerciais robustos e consolidados.

Uma das desvantagens do GAMS é que os seus *solvers* possuem códigos fechados, que não permitem a edição pelo usuário, ao contrário de outros que possuem esta opção.

Dentro de cada tipo de *solver* (não linear, linear, dentre outros) há diferentes modelos. Por exemplo, para programações lineares, há os modelos CPLEX e BDMLP. Já para programações não lineares, há o CONOPT2 e o KNOPT. Cada solver apresenta suas próprias características, vantagens e desvantagens. O CONOPT2 é um solver baseado na metodologia Generalized Reduced Gradient (GRG), um método determinístico, sendo capaz de encontrar uma solução local ótima para problemas com fortes não linearidades e por isto foi o solver utilizado para os cálculos no software.

No software GAMS, foi desenvolvido, inicialmente, a modelagem para o modelo de gás ideal, com o intuito de utilizar os resultados desta modelagem como chute inicial para o modelo de Peng Robinson, visto que o *Solver* é um método determinístico e o chute inicial tem grande impacto no seu resultado. Este método será nomeado ao longo do presente trabalho por meio da sigla GRG-GI.

Porém, os cálculos no modelo de Peng Robinson por meio do *solver* CONOPT2 no software GAMS apresentaram dificuldades de convergência e esse foi um dos motivos que contribuíram para a realização dos cálculos por meio de um método Estocástico de otimização. Como os métodos determinísticos podem apresentar resultados que representem ótimos locais, ao contrário de ótimos globais de uma função, utilizou-se, como alternativa para a checagem de que os resultados evidenciados pelo GAMS representam também o ótimo global, o uso de um algoritmo baseado no comportamento de populações, chamado de Enxame de Partículas, proposto por Shi e Eberhart (1998), no software Scilab, versão 6.0.2.

2.6.2. PSO-PR-RMvdW

O método estocástico de Enxame de Partículas, comumente conhecido pela sigla de PSO (*Particle Swarm Optimization*), se inicia com uma população aleatória de partículas (N_p), cujas posições e velocidades são aleatórias em um espaço n-dimensional.

A velocidade v_i e a posição x_i de cada partícula i altera ao longo do tempo, segundo equações que caracterizam o comportamento das mesmas.

A atualização da velocidade é influenciada por três termos: o termo de inércia, o termo cognitivo e o termo social. O primeiro está associado à influência da própria velocidade da partícula em seu movimento. O termo de cognição está relacionado à melhor posição alcançada pela partícula em seu movimento, enquanto o termo social se relaciona à influência da melhor posição registrada pelo enxame como um todo sobre o movimento da partícula (COELHO, SIERAKOWSKI, 2008).

As equações 55 e 56 demonstram as alterações na velocidade e posição de cada partícula, respectivamente:

$$v_i(t + 1) = w \cdot v_i(t) + c1 \cdot r1 \cdot (x_{mi}(t) - x_i(t)) + c2 \cdot r2 \cdot (x_{gi}(t) - x_i(t)) \quad (\text{Eq. 55})$$

$$x_i(t + 1) = x_i(t) + v_i(t) \quad (\text{Eq. 56})$$

onde t é o número da iteração, $x_i(t)$ é a posição da i -ésima partícula na iteração t , $v_i(t)$ é a velocidade da i -ésima partícula na iteração t , $x_{mi}(t)$ é a posição da i -ésima partícula com o melhor valor da função objetivo calculada até a iteração, $x_{gi}(t)$ é a posição da partícula com o melhor valor da função objetivo dentre todas as demais partículas calculadas até o momento.

Este algoritmo funciona de forma que cada partícula utiliza de seu próprio conhecimento e experiência do grupo para obter o melhor resultado possível.

Os parâmetros $c1$ é o parâmetro cognitivo e $c2$ é o parâmetro social, sendo estes números reais positivos. Os parâmetros $r1$ e $r2$ são números randômicos com distribuição normal no intervalo entre 0 e 1.

Para cada partícula, compara-se o valor obtido com o melhor valor encontrado até a iteração, assim, o enxame de partículas acaba convergindo para uma solução ótima.

O parâmetro w representa o fator de inércia, que é responsável por ajustar dinamicamente a velocidade das partículas e usualmente seu valor se inicia em 1, indo até o valor de 0. O valor de 1 do peso de inércia torna o enxame mais exploratório, enquanto o valor de 0 favorece uma busca mais localizada, aumentando a velocidade de convergência das partículas (COELHO; SIERAKOWSKI, 2008; OMBACH, 2014).

As restrições referentes a não negatividade do número de mols e o balanço elementar foram estabelecidas a partir da implementação de uma função penalidade.

- Não negatividade do número de mols:

$$n_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, NC, j = 1, \dots, NF \quad (\text{Eq. 57})$$

- Balanço de massa elementar:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{ki} \cdot n_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{ki} \cdot n_{ij}^0 = b_k, k=1, \dots, NE \quad (\text{Eq. 58})$$

sendo NC o número de compostos, NF o número de fases no sistema, NE é o número de elementos no sistema, a_{ki} é o número de átomos do elemento k no componente i , b_k é o número total de átomos do elemento k no sistema, n_{ij} é o número de mols do componente i na fase j e n_{ij}^0 é o número de mols do componente i na fase j na condição inicial.

Esta função penalidade aumenta o valor da função objetivo proporcionalmente à violação destas restrições, ou seja, quanto mais afastado o valor de alguma variável da região viável de busca, maior é o valor da função penalidade. Isto força o algoritmo do enxame de partículas a atribuir um menor peso na avaliação das soluções não viáveis.

Para os cálculos da análise termodinâmica por meio do Enxame de Partículas, foram utilizados os valores listados abaixo, tendo sido este algoritmo repetido por 10 vezes.

- População de partículas (N_p): 500
- Parâmetro cognitivo ($c1$): 2
- Parâmetro social ($c2$): 2
- Fator de inércia (w): o valor foi iniciado em 1 e finalizado em 0
- Número máximo de avaliações/iterações para a função definida para o enxame: 5000
- Fator de penalidade (F_p): 1×10^{12}

Os valores de N_p , $c1$, $c2$, F_p e o número máximo de iterações para a função foram ajustados a partir de testes preliminares, até que fossem obtidos valores consistentes.

O valor do fator de penalidade foi selecionado de forma que a função penalidade atingisse um valor mínimo ao final das iterações, o que significa que a função busca a solução em uma região viável, fora dos limites não contemplados pelas restrições.

As variáveis dependentes da função do enxame, que são o número de mols de cada composto presente no equilíbrio, foram inicializadas randomicamente, visto que o Enxame de Partículas é um método estocástico e não exige uma estimativa inicial, ao contrário do que ocorre em métodos determinísticos.

O método de enxame de partículas foi utilizado em conjunto com o modelo de Peng Robinson, com regra de mistura de van der Waals para simulação e análise termodinâmica. Este método será nomeado ao longo do presente trabalho por meio da sigla PSO-PR-RMvdW.

O software Scilab, utilizado para aplicação da metodologia do Enxame de Partículas, é um software científico, distribuído gratuitamente, amplamente utilizado em cálculos numéricos computacionais. Sua linguagem de programação é própria e baseia-se em matrizes. Ao contrário do GAMS, que possui *solvers* de códigos fechados, no Scilab é necessário que as funções sejam escritas matematicamente e manualmente, para que os resultados sejam encontrados.

Como o GAMS é um software utilizado principalmente para otimizações, o sistema permite que o programa seja executado em uma única vez com um *loop*, que evidencia os resultados para todas as condições de temperatura e pressão estabelecidas na análise termodinâmica do presente trabalho. Ao contrário do método determinístico utilizado no GAMS, o método estocástico utilizado no Scilab exhibe o resultado específico para cada condição de temperatura e pressão a cada execução, portanto, o esforço computacional exigido é significativamente maior. Além disso, no GAMS foi utilizado o modelo de gás ideal para o cálculo do equilíbrio químico e de fases, enquanto no Scilab foi utilizado o modelo de Peng Robinson, que é mais complexo quando comparado ao outro.

2.6.3. PR-Aspen

Por último, foi utilizado também o Aspen Plus, versão 11, um software que permite a simulação, modelagem e otimização de diferentes processos químicos. Neste software, o modelo de Peng Robinson foi utilizado, porém, sem a regra de mistura, visto que o pacote computacional não disponibilizou a regra de mistura de van der Waals para esta simulação. Este método será nomeado ao longo do presente trabalho como PR-Aspen.

No Aspen Plus, foi utilizado o banco de dados do próprio software, para que os valores das propriedades de alguns compostos fossem identificados. Para os compostos cujas propriedades não eram contempladas no banco de dados, foram utilizados os valores das estimativas realizadas no software. O Aspen permite a estimativa de propriedades por meio de alguns métodos listados no mesmo, como Joback, Gani e Benson, caso os dados dos compostos sejam inseridos, como a composição elementar, os tipos de ligações ou arquivos em formato “*.mol file*”, que inserem a estrutura molecular do composto no software.

Após a coleta dos valores das propriedades de cada composto, a função de simulação do Aspen foi utilizada. O reator RGibbs foi selecionado, sendo este capaz de calcular as condições do sistema que contribuem para o alcance de um valor mínimo de Gibbs e, conseqüentemente, o equilíbrio do sistema. Foi realizada uma análise de sensibilidade, que permite variar as condições do sistema, neste caso, temperatura e pressão, e avaliar os diferentes resultados para

cada condição. As ferramentas de solução disponibilizadas pelo software, também denominadas de *Equation Oriented Modeling*, possuem código fechado, o que inviabiliza a personalização para cada situação específica. A ferramenta de solução utilizada para os cálculos foi o DMO, sendo este um método que implementa uma variante do algoritmo de programação quadrática sequencial (SQP) para resolver problemas de otimização de pequena ou grande escala.

3. RESULTADOS

Inicialmente são apresentados os resultados relativos ao desempenho e a convergência do algoritmo baseado no método do enxame de partículas (PSO-PR-RMvdW) implementado. Logo em seguida, é apresentada uma comparação entre os resultados obtidos por meio dos três métodos utilizados para o cálculo do equilíbrio químico e de fases, sendo estes: aplicação do modelo do gás ideal e a solução a partir do método determinístico GRG implementado no software GAMS (GRG-GI); aplicação do modelo de Peng Robinson com regra de mistura de Van der Waals a partir do método estocástico PSO implementado no software Scilab (PSO-PR-RMvdW); aplicação do modelo de Peng Robinson sem regra de mistura implementado no software comercial Aspen Plus (PR-Aspen).

A partir desta comparação são determinados os melhores resultados em termos do método de minimização de Gibbs utilizado. Na última seção são apresentados os resultados do cálculo do equilíbrio químico e de fases da gaseificação em água supercrítica do licor negro em diferentes condições de temperatura (800 K a 1000 K) e pressão (230 bar a 245 bar).

3.1. Desempenho da metodologia PSO-PR-RMvdW

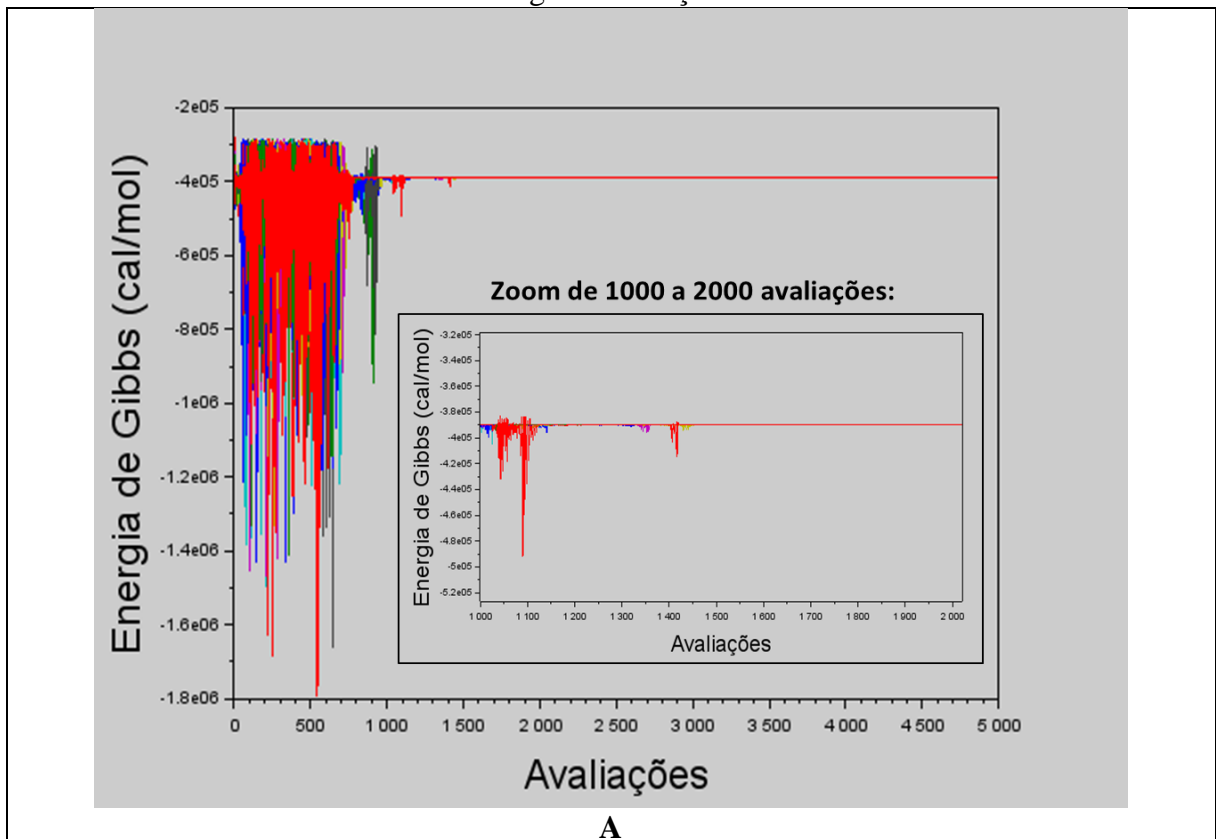
O algoritmo foi implementado com base no método PSO, com a aplicação do modelo de Peng Robinson com regra de mistura de Van der Waals para a simulação do comportamento da fase gasosa. Com a finalidade de avaliar o desempenho e a convergência deste algoritmo são apresentados os valores da energia de Gibbs, da função penalidade do melhor resultado e da função objetivo (Figura 7) em função do número de iterações para uma das condições avaliada: 230 bar e 800K. Para todas as demais condições estudadas, as funções de gibbs, penalidade e objetivo apresentaram um desempenho similar.

De forma geral, é possível observar a partir destes resultados que o algoritmo apresentou uma boa convergência, visto que em todas as 10 simulações os resultados da energia de Gibbs e da função penalidade estabilizaram em torno do mesmo valor em aproximadamente 1500 iterações.

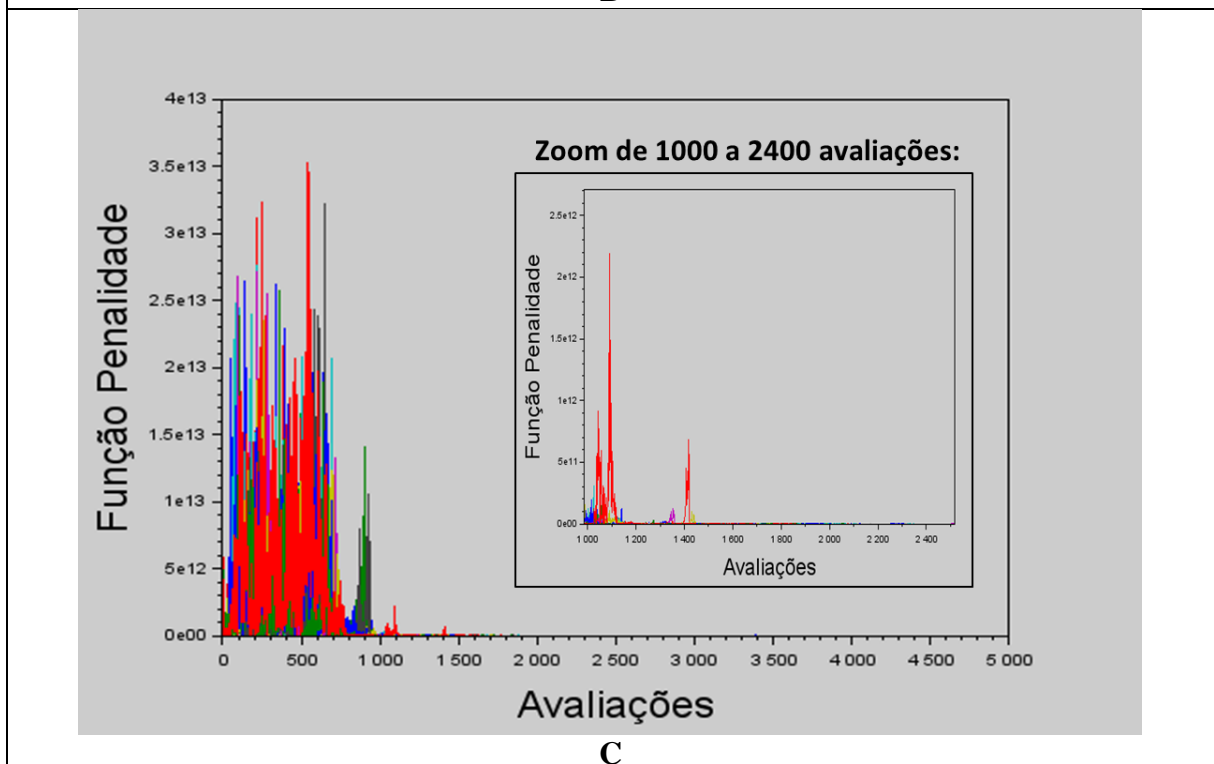
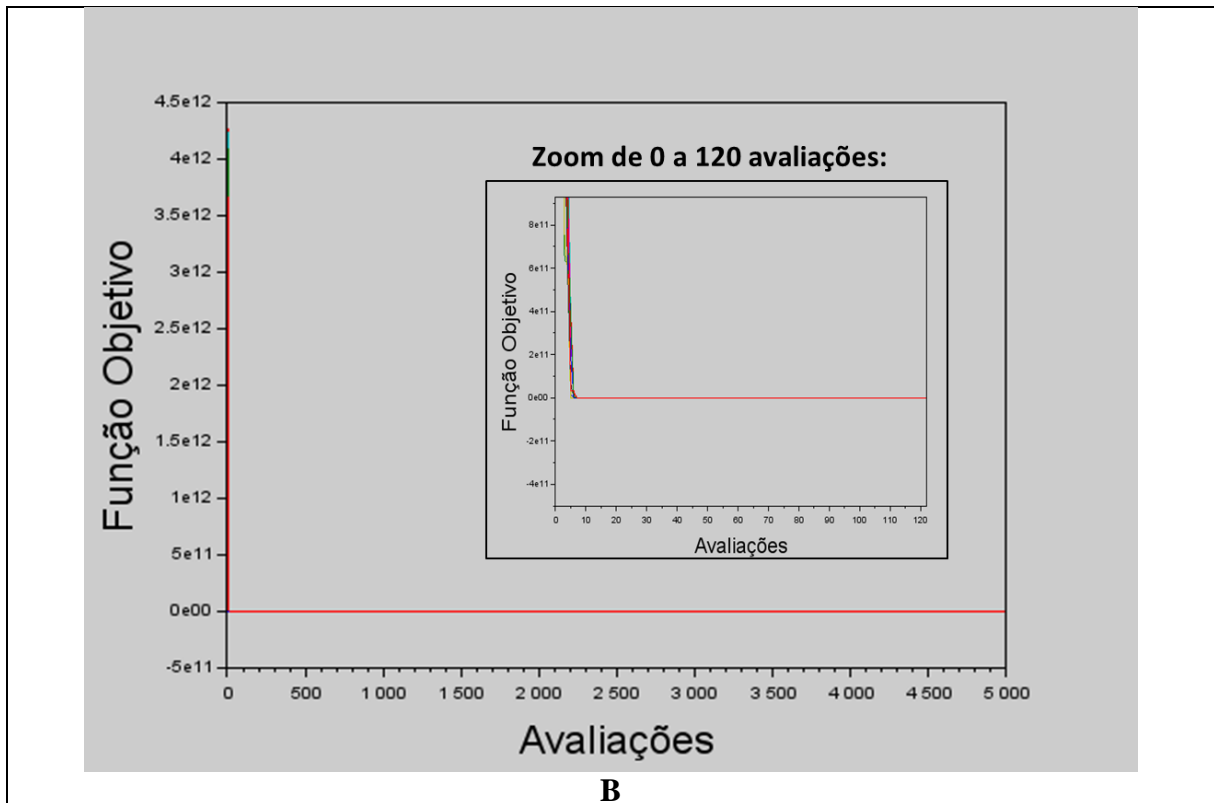
Ao analisar o comportamento da função objetivo, observa-se que as 10 simulações, representadas por 10 diferentes cores, se sobrepõem no gráfico, visto que apresentam um comportamento similar e, observa-se que o algoritmo converge rápido, após poucas iterações. Pode-se também afirmar que todos os resultados convergiram em uma região viável, ou seja, respeitando as restrições de balanço de massa atômico (Eq. 58) e não negatividade do número de mols (Eq. 57), visto que a função penalidade converge para zero.

Por fim, a partir do desempenho observado, que demonstra a convergência para aproximadamente o mesmo resultado independente da simulação, conclui-se que a solução do problema de otimização a partir do algoritmo PSO implementado independe da inicialização, que no caso é randômica. Isto fornece fortes indícios de que os resultados obtidos representam os ótimos globais da função. Este resultado é muito importante, pois o equilíbrio químico e de fases somente corresponde com o ótimo global do problema de otimização gerado.

Figura 7: Desempenho da Metodologia PSO-PR-RMvdW: (a) Energia de Gibbs, (b) Função Objetivo, (c) Função Penalidade calculadas para a equação de estado de Peng Robinson ao longo das iterações



A



3.2. Comparação entre as Metodologias utilizadas

Nesta seção os resultados obtidos a partir das diferentes abordagens adotadas (GRG-GI, PSO-PR-RMvdW e PR-Aspen) foram comparados entre si com a finalidade de avaliar os

efeitos do uso de diferentes metodologias e equações de estado para a determinação da condição do equilíbrio químico e de fases.

Os resultados são expressos no Apêndice A, sendo que a Tabela A1 apresenta os resultados obtidos via GRG-GI e a Tabela A2 apresenta os resultados obtidos via PR-Aspen. Os resultados obtidos pelo método PSO-PR-RMvdW são apresentados na seção 3.3, Tabela 17.

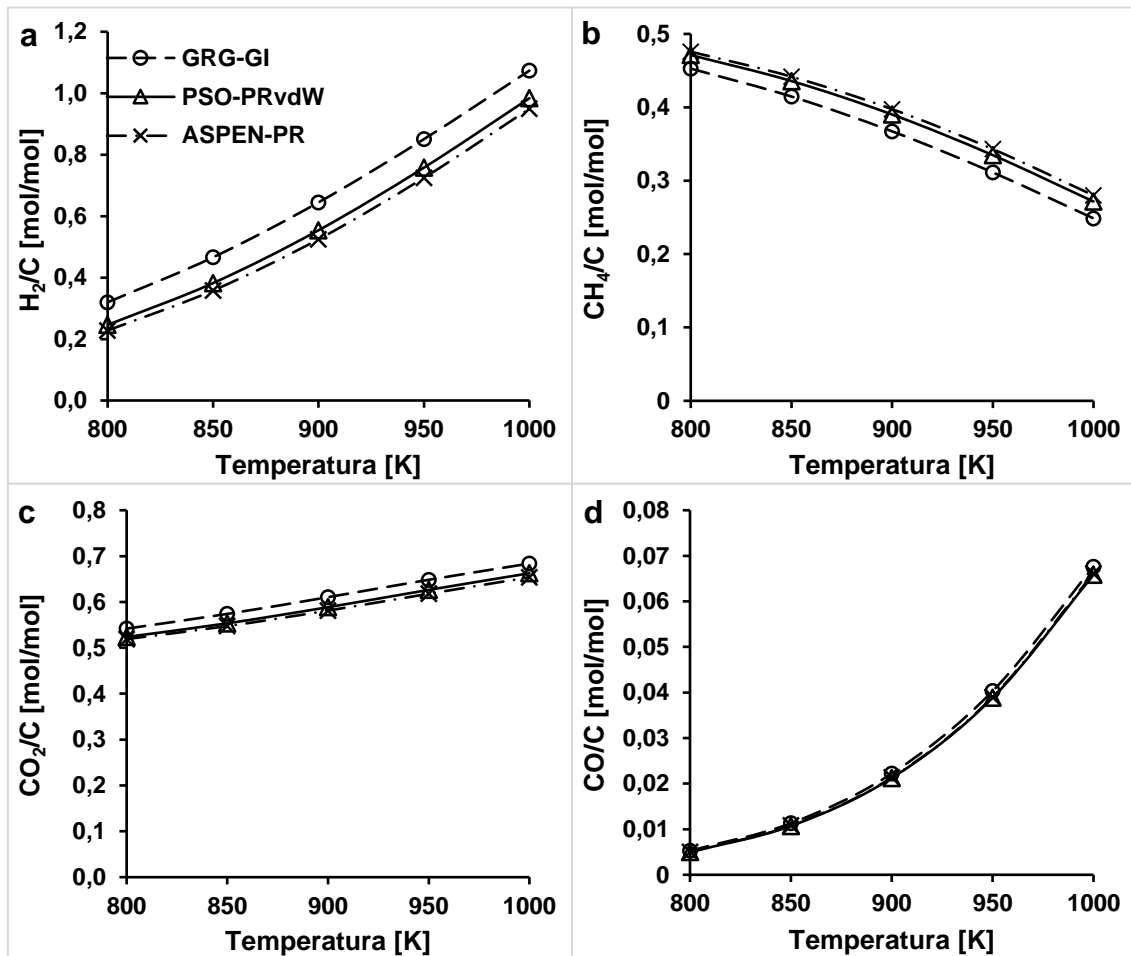
Na Figura 8 são comparados os resultados das diferentes simulações, avaliando-se as composições no equilíbrio de formação de hidrogênio, metano, gás carbônico e monóxido de carbono. A Figura 8 apresenta o resultado do número de mols dos compostos no equilíbrio para cada mol de carbono no sistema, em função da temperatura e na pressão de 230 bar.

Avaliando os gráficos apresentados na figura, evidencia-se, novamente, que os resultados das simulações PSO-PR-RMvdW e PR-Aspen estão muito próximos entre si, enquanto os resultados da simulação GAMS-GI apresentam uma divergência mais significativa dos demais, com exceção dos resultados de monóxido de carbono.

No método GRG-GI o metanol foi identificado, porém em fração insignificante, enquanto nos métodos PR-Aspen e PSO-PR-RMvdW ele não foi detectado. O carbono (sólido) foi detectado apenas no PSO-PR-RMvdW, porém, sua fração também foi inexpressiva.

Como os três métodos de simulação foram realizados com modelagem termodinâmica distinta, eram esperadas variações entre os resultados obtidos por cada simulação. Nas condições de pressão de 245 bar e 260 bar, o mesmo comportamento se mantém.

Figura 8: Comparação do número de mols dos principais produtos por mol de carbono entre as três simulações (PSO-PRvdW, GAMS-GI, ASPEN-PR) a 230 bar: (a) hidrogênio, (b) metano, (c) gás carbônico, e (d) monóxido de carbono.



Assim, visto que a simulação PSO-PR-RMvdW foi desenvolvida com base no método de exame de partículas e elaborado de forma manual no software Scilab, e que o desempenho da metodologia PSO-PR-RMvdW mostrou-se eficaz e que, além disso, o método apresentou valores similares aos valores obtidos por meio de um software comercial (Aspen), os resultados obtidos pela simulação PSO-PR-RMvdW serão apresentados no presente trabalho.

3.3. Resultados do Cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases

Os resultados (em número de mols de cada composto por mol de átomos de carbono total) do modelo de Peng Robinson calculados no software Scilab (PSO-PR-RMvdW) são apresentados na Tabela 17, nas condições de pressão de 230, 245 e 260 bar:

Tabela 17: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar via PSO-PR-RMvdW

230 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,79677	7,731553	7,650898	7,557769	7,458317
Ácido Fórmico	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0,245983	0,382157	0,554001	0,757851	0,983735
Gás Carbônico (CO ₂)	0,523768	0,553502	0,588567	0,62633	0,66257
Monóxido de Carbono (CO)	0,004963	0,010712	0,021237	0,03884	0,065812
Metano	0,471246	0,435785	0,390175	0,33483	0,271604
Etano	1,15.10 ⁻⁵	0	1,02.10 ⁻⁵	0	6,55.10 ⁻⁶
C (sólido)	7,58.10 ⁻¹⁰	1,65.10 ⁻¹⁴	1,8.10 ⁻¹²	3,22.10 ⁻¹⁵	4,05.10 ⁻¹⁴
245 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,802399	7,739425	7,660876	7,56988	7,471517
Ácido Fórmico	3,61.10 ⁻⁶	5,58.10 ⁻⁶	0	1,15.10 ⁻⁵	1,54.10 ⁻⁵
Hidrogênio	0,234555	0,366016	0,533267	0,732255	0,95506
Gás Carbônico (CO ₂)	0,521034	0,549756	0,583968	0,620945	0,65708
Monóxido de Carbono (CO)	0,004795	0,010322	0,020458	0,037476	0,063561
Metano	0,474143	0,439916	0,395552	0,341567	0,279343
Etano	1,21.10 ⁻⁵	0	1,09.10 ⁻⁵	0	0
C (sólido)	1,6.10 ⁻¹²	0	7,22.10 ⁻¹⁵	6,66.10 ⁻¹⁵	1,82.10 ⁻¹⁴
260 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,807693	7,746595	7,67012	7,581038	7,484105
Ácido Fórmico	0	0	0	1,17E-05	0
Hidrogênio	0,223782	0,351322	0,514055	0,708644	0,92785
Gás Carbônico (CO ₂)	0,518485	0,546356	0,579702	0,616014	0,651827
Monóxido de Carbono (CO)	0,004606	0,009963	0,019746	0,036182	0,061511
Metano	0,476883	0,443681	0,400552	0,347793	0,286662
Etano	1,31.10 ⁻⁵	0	0	0	0
C (sólido)	5,13.10 ⁻¹⁴	5,55.10 ⁻¹⁵	2,23.10 ⁻¹⁴	2,69.10 ⁻¹¹	1,78.10 ⁻¹⁵

Percebe-se que os resultados demonstraram a presença dos compostos água, ácido fórmico, hidrogênio, metano, gás carbônico, monóxido de carbono, etano e carbono (sólido) no equilíbrio.

O número de mols de ácido fórmico identificado foi inexpressivo frente aos demais compostos e pode ser identificado apenas nas pressões de 245 e 260 bares. Na temperatura de 900K o ácido fórmico não foi identificado em nenhuma das três pressões avaliadas.

As frações identificadas de etano também foram inexpressivas frente aos demais compostos e, nas condições de temperatura de 850K e 950K, nenhum etano foi identificado, independentemente da pressão avaliada.

Já a fração de carbono (sólido) também foi inexpressiva frente aos demais compostos, visto que o maior número de mols de carbono sólido identificado foi de $7,58 \cdot 10^{-10}$, na condição de pressão de 230 bar e temperatura de 800K.

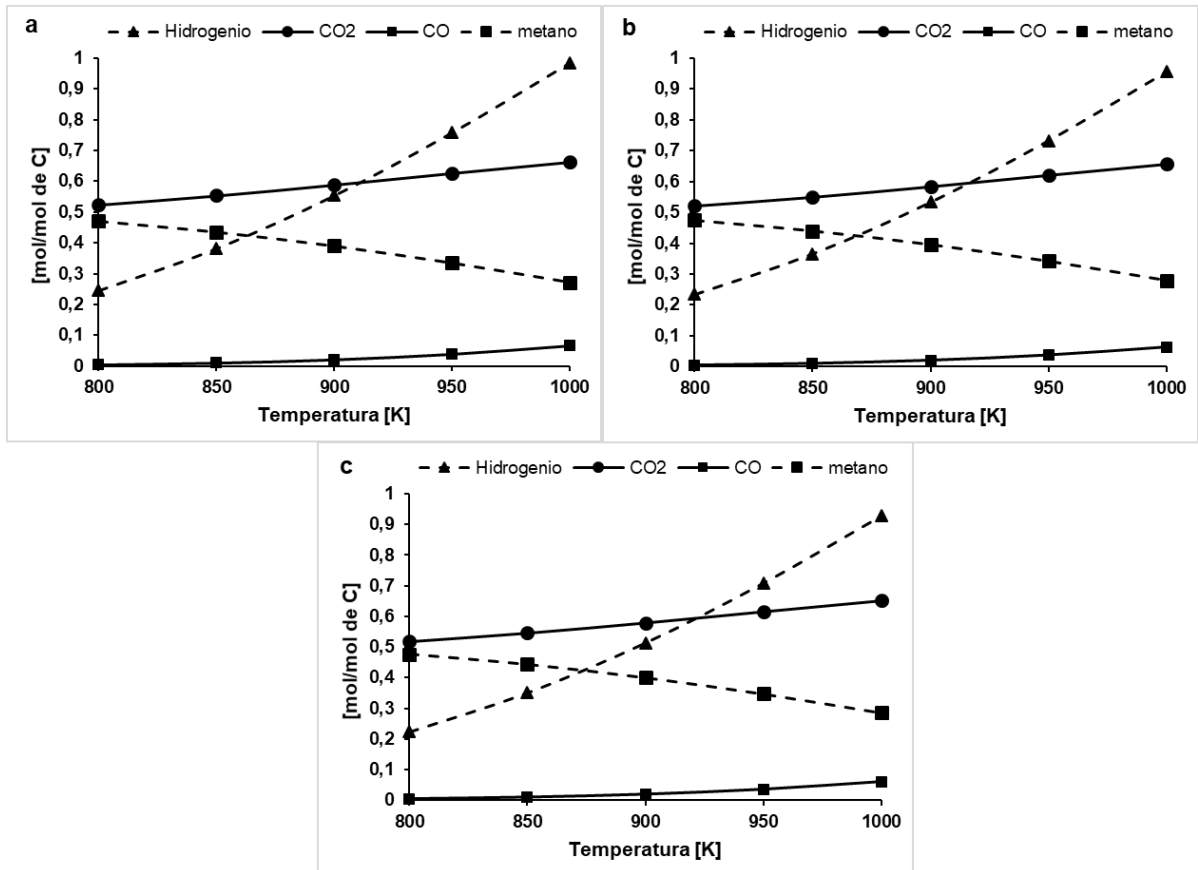
A água é encontrada em maior fração molar no produto, em todas as condições de temperatura e pressão estudadas.

Além da água, os compostos com as maiores quantidades de mols no equilíbrio foram gás carbônico, metano e hidrogênio.

As Figuras 9a, 9b e 9c apresentam as quantidades de mols no equilíbrio dos compostos hidrogênio, gás carbônico, metano e monóxido de carbono a 230 bar, 245 bar e 260 bar, respectivamente. Percebe-se que a uma temperatura de aproximadamente 912K a fração molar de hidrogênio ultrapassa a fração molar de gás carbônico e de metano, que em temperaturas inferiores eram maiores do que a fração de hidrogênio. Um comportamento similar foi observado para todas as condições de pressão.

Assim, percebe-se que a pressão exerce baixa influência nos resultados molares destes compostos, enquanto a temperatura promove o oposto, ou seja, altera significativamente as frações molares dos compostos, em especial, a do hidrogênio, que apresenta uma variação máxima de 0,7378 mols/mol de C entre as temperaturas avaliadas (de 800 a 1000K).

Figura 9: (a) mols de compostos/mol de C a 230 bar; (b) mols de compostos/mol de C a 245 bar; (c) mols de compostos/mol de C a 260 bar

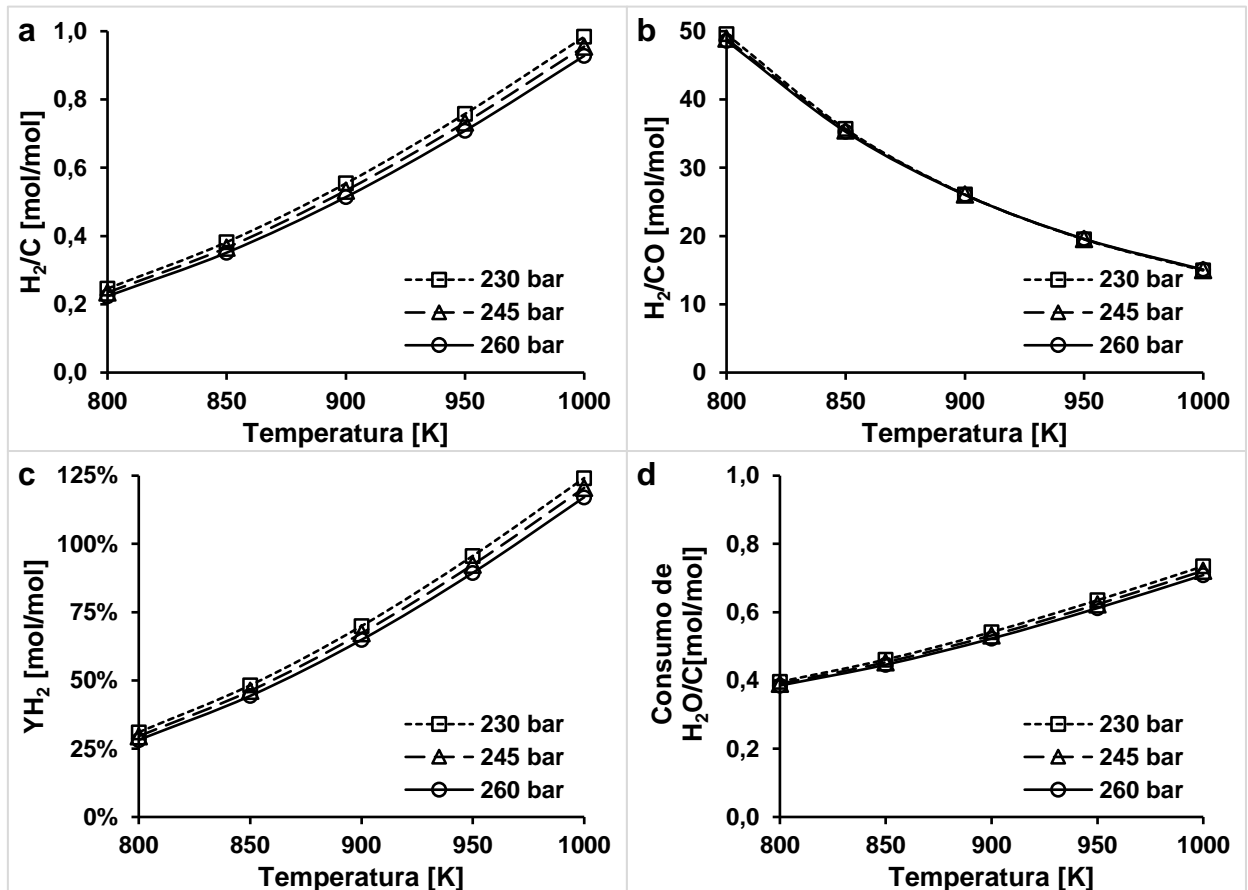


A proporção molar entre os elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio na entrada do sistema de gaseificação de licor negro em água supercrítica é de 1 mol de carbono (C) para 1,59 mols de hidrogênio (H) e 0,65 mols de oxigênio (O). Assim, na condição de entrada, havia aproximadamente 0,8 mols de H₂ para cada mol de carbono.

A Figura 10 mostra os resultados para os principais compostos à base de hidrogênio, exceto para o metano. A Figura 10a apresenta a quantidade de hidrogênio obtida (número de mols de hidrogênio no equilíbrio pelo número total de mols de átomos de carbono no sistema) em função da temperatura em diferentes condições de pressão. A produção de hidrogênio aumenta com o aumento da temperatura e diminui de maneira pouco significativa com aumento da pressão, como esperado. A Figura 10c mostra o rendimento de hidrogênio (Y_{H_2}), calculado pela razão entre a quantidade de hidrogênio produzida e a quantidade de hidrogênio presente no substrato, (desconsiderando-se então a quantidade de H₂ presente na água), em função da temperatura em diferentes pressões. Percebe-se que acima de temperaturas próximas a 950K, o rendimento de hidrogênio excede 100%, o que também é evidenciado por meio da Figura 10a, visto que o número de mols de hidrogênio por mol de átomos de carbono no sistema no equilíbrio, nesta mesma condição de temperatura, ultrapassa o valor de 0,8 mols, que era o valor na entrada do

processo. O hidrogênio extra é fornecido a partir da água, de acordo com a Fig. 10d que mostra que a água é consumida com o aumento de temperatura (número de mols de água consumidos pelo número total de mols de carbono).

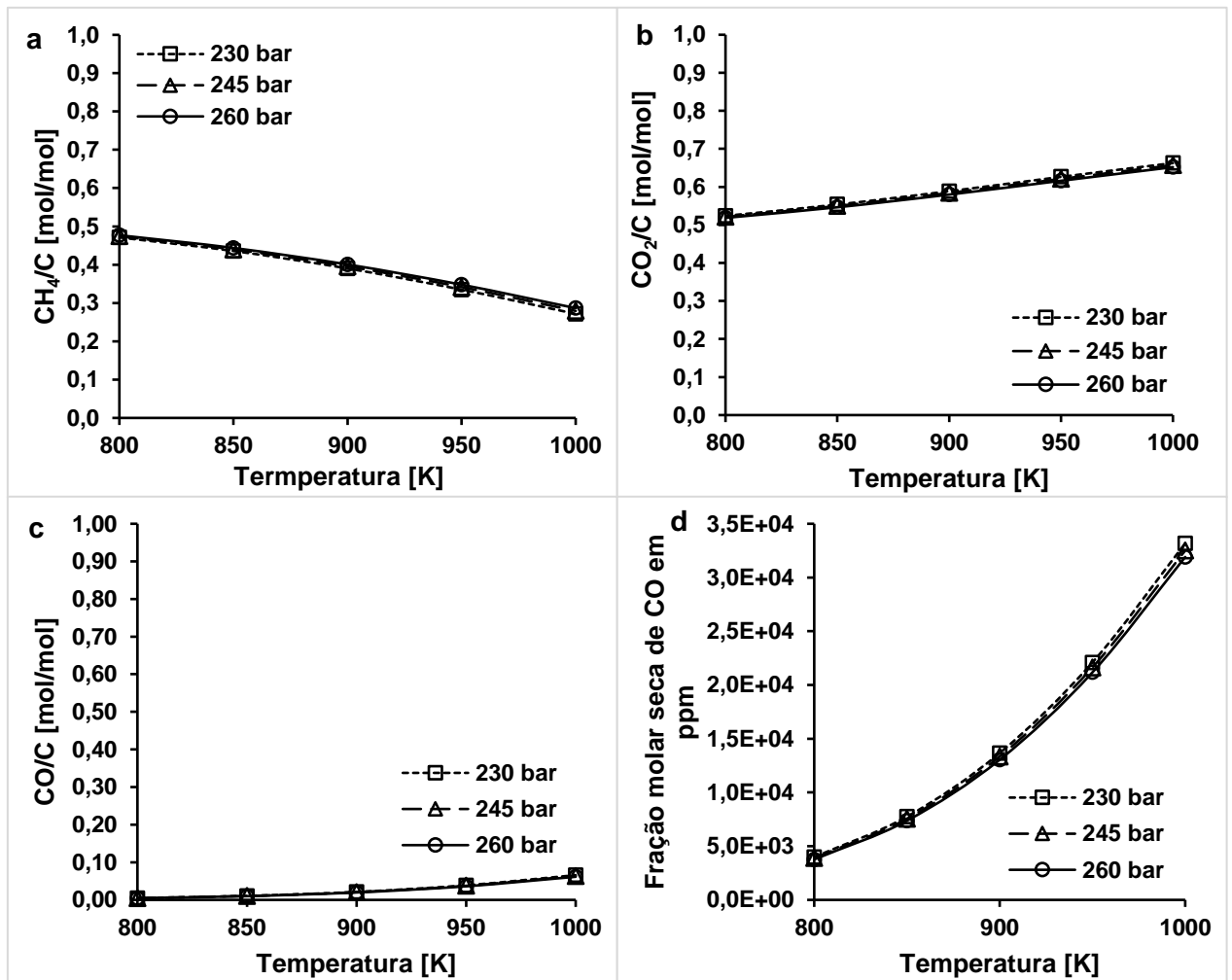
Figura 10: (a) produção de hidrogênio; (b) razão molar H₂/CO; (c) rendimento de hidrogênio; (d) Consumo de reação de água



A Figura 11 mostra os resultados para os principais compostos à base de carbono no equilíbrio em função da temperatura em diferentes pressões: a Figura 11a apresenta a formação de metano (mols de metano no equilíbrio por mols de carbono total); A Figura 11b apresenta a formação de dióxido de carbono (mols de dióxido de carbono no equilíbrio por mols de carbono total). A Figura 11c apresenta a formação de monóxido de carbono (mols de monóxido de carbono no equilíbrio por mols de carbono total); e a Figura 11d apresenta a fração molar seca de monóxido de carbono em ppm. A formação de metano diminui com o aumento da temperatura e a pressão teve uma influência insignificante. Embora os mols de dióxido de carbono e monóxido de carbono aumentem com o aumento da temperatura, a pressão também exerceu uma influência desprezível.

A concentração de monóxido de carbono é um parâmetro importante para avaliar a possibilidade de uso direto do gás produzido na produção de eletricidade por meio de células a combustível. As células a combustível PEM de baixa temperatura são muito sensíveis à presença de monóxido de carbono, sofrendo toxicidade com concentrações superiores a 10 ppm de monóxido (SPECCHIA; FRANCIA; SPINELLI, 2011). O menor valor da fração molar de CO obtido é de cerca de 4.000 ppm, encontrado na temperatura mais baixa estudada, que é 800K, condição que não favorece a produção de hidrogênio. Estes resultados mostram a necessidade de mais processos de purificação para o uso de células a combustível PEM.

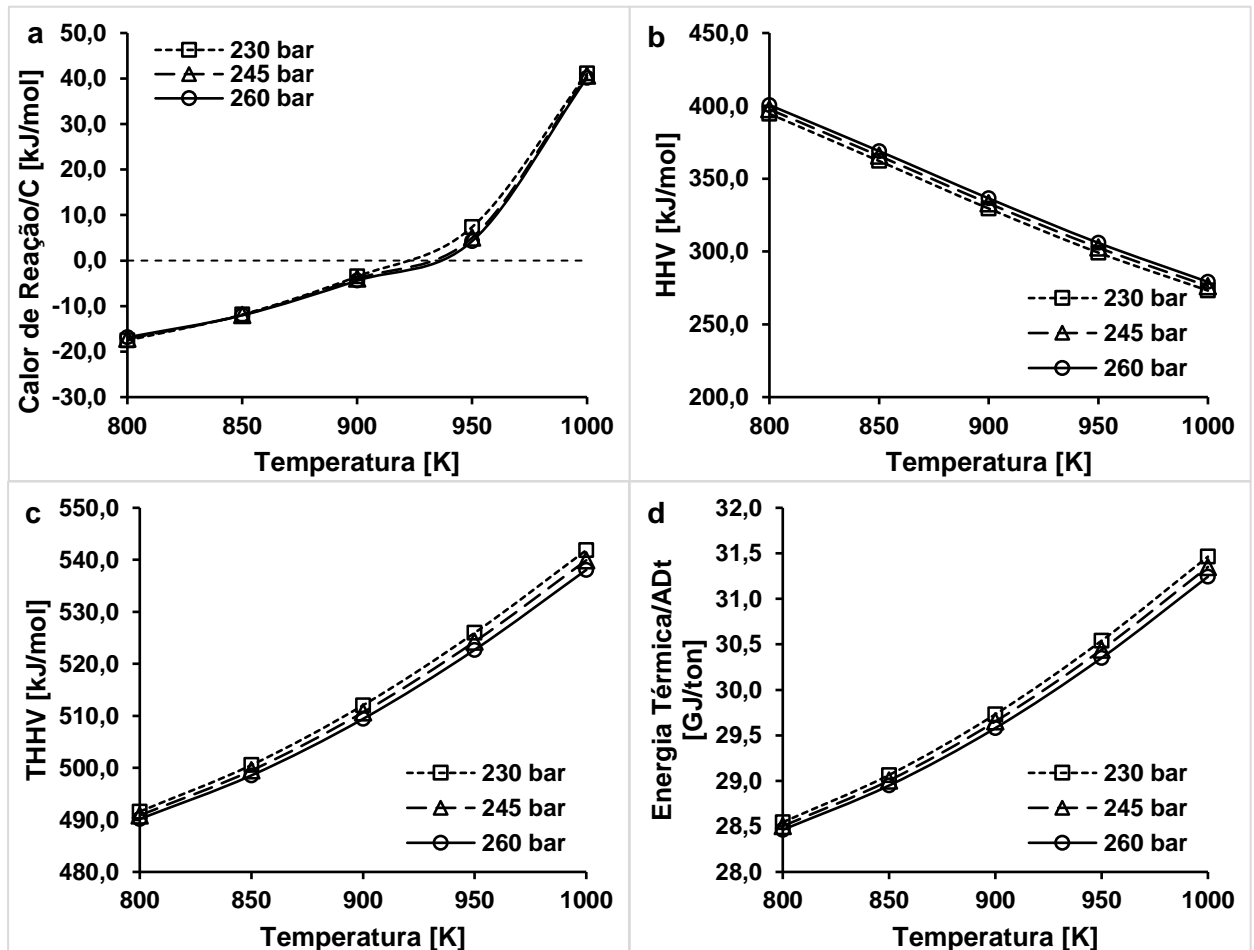
Figura 11: (a) Formação de CH₄; (b) Formação de CO₂; (c) Formação de CO; (d) Fração molar seca de CO



Já com relação às energias relativas ao processo, a Figura 12 mostra os resultados da energia térmica: a Fig. 12a mostra o calor da reação (energia pelo número total de mols de carbono), calculada conforme Equação 39; A Fig. 12b apresenta o HHV molar (energia pelo número de mols do produto gasoso seco); A Fig. 12c apresenta a energia calorífica total pelo número total

de mols de carbono, denominado THHV; A Fig. 12d apresenta a energia térmica potencial do gás combustível seco obtido por tonelada de polpa seca (ADt).

Figura 12: Calor de reação e energia térmica potencial: (a) calor de reação; (b) HHV; (c) THHV; (d) energia térmica potencial por ADt



O calor da reação (Fig. 12a) mostra que existe uma região exotérmica e uma endotérmica, que depende principalmente da temperatura. A inversão dessas regiões ocorre próximo à temperatura de 950K, e o ponto exato em que o calor da reação se iguala a zero corresponde a condição adiabática do sistema. Na região exotérmica, obviamente há um predomínio de reações exotérmicas, principalmente reações de degradação térmica e metanação. Por outro lado, na região endotérmica há predomínio de reações endotérmicas, principalmente reação de reforma a vapor, evidenciada pela maior produção de hidrogênio nesta região.

As Figuras. 12b, 12c e 12d mostram o potencial da mistura gasosa de produto seca para ser usada como gás combustível. Pode-se observar que o poder calorífico da mistura de produto gasoso seco diminui com a redução da temperatura (Fig. 12b). Isso se explica pela menor concentração de CO_2 , que não tem poder calorífico, em temperaturas mais baixas. Porém, em

temperaturas mais elevadas, produz-se uma maior quantidade de gás, o que aumenta o poder calorífico total, conforme mostra a Fig. 12c.

A fábrica de celulose Kraft produz cerca de 1,7 a 1,8 toneladas de BL (medido como teor seco) por tonelada de celulose (VAKKILAINEN, 2017), e de acordo com o PAPTAC (*Pulp and Paper Technical Association of Canada*) a caldeira de recuperação gera 15,8 GJ / ADt. Considerando que as caldeiras a gás têm pelo menos 90% de eficiência (BARMA *et al*, 2017), a Fig. 11d mostra que a mistura gasosa produzida pela combustão simples da gaseificação do licor negro em água supercrítica poderia produzir mais do que o dobro da quantidade de energia térmica quando comparada ao processo de recuperação convencional do licor negro.

4. CONCLUSÃO

Uma análise termodinâmica da gaseificação do licor negro em água supercrítica, conduzida por meio do método de minimização de gibbs, foi realizada neste trabalho para avaliar os efeitos das condições de temperatura e pressão na produção de gases de alto valor agregado, em uma faixa de temperatura de 800 a 1000 K e pressão de 230 a 260 bar. Os cálculos consideraram o equilíbrio químico e de fases simultâneo (fase gasosa ideal em equilíbrio com a fase de carbono sólido puro).

A análise foi realizada por meio de algoritmos de otimização utilizados em diferentes softwares (GAMS, Scilab e Aspen), com diferentes modelos termodinâmicos (Gás Ideal e equação de estado de Peng Robinson com e sem a regra de mistura de Van der Waals), fornecendo a composição presente no equilíbrio.

As principais conclusões que podem ser destacadas a partir do presente trabalho são:

- O uso de diferentes modelos termodinâmicos, além do uso de diferentes métodos matemáticos (determinísticos ou estocásticos) promove diferenças nos resultados das simulações realizadas;
- A variação nas condições de pressão, alternada de 230 a 260 bar, não afeta significativamente a fração dos produtos da gaseificação do licor negro em água supercrítica;
- Os gases gerados em maior fração a partir da reação de gaseificação do licor negro em água supercrítica são hidrogênio e metano. Também há presença significativa de dióxido de carbono;
- Altas temperaturas favorecem a produção de hidrogênio;

- O hidrogênio passa a ser o gás predominante, tendo uma fração molar maior do que a fração de gás carbônico e de metano, por volta de 912K.
- O consumo de água é maximizado com o aumento da temperatura;
- O aumento da temperatura diminui a produção de metano;
- Na comparação com os dados calculados pelo trabalho de Cao e colaboradores (2017), em que foi realizado experimentalmente o processo de gaseificação de licor negro alcalino (licor obtido via processo soda e inicialmente com cerca de 9,5% em peso de sólidos secos) proveniente de palha de trigo em água supercrítica, variando-se as condições de temperaturas de 600°C a 750°C, enquanto a pressão variou entre 23 e 26 MPa (230 a 260 bar), foi mostrada uma compatibilidade com relação aos resultados obtidos, visto que Cao e colaboradores identificaram como produtos da reação principalmente os gases H₂, CO₂, CH₄ e, em menor teor, CO, C₂H₄ e C₂H₆, com grande influência da temperatura sob a composição, sendo que a fração de H₂ aumentou, enquanto a de CO₂ e CH₄ diminuíram com o aumento da temperatura
- Devido à concentração de monóxido de carbono, a utilização do gás obtido na gaseificação do licor negro ainda não se mostra vantajoso para a produção de eletricidade por meio de células a combustível PEM.
- Em condições de temperatura mais altas, o poder calorífico da mistura de produto gasoso seco obtido aumenta, o que demonstra que a gaseificação do licor negro em água supercrítica pode produzir uma quantidade de energia térmica vantajosa, se comparada ao processo de recuperação convencional do licor negro.
- Mais simulações e estudo de integração energética são necessários para determinar a eficiência energética geral e a viabilidade da gaseificação do licor negro em água supercrítica com base no cálculo do equilíbrio químico e de fases proposto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, E. D. *et al.* **Estudo do processo de obtenção Celulose Kraft com ênfase no forno de cal.** Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p. 101-220, 2015.

ANDREUCCETTI, M. T. **Caracterização do Licor Negro de Eucalipto na Etapa de Evaporação e Correlação de suas Propriedades.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

ARAUJO, R. M. S. **Estudo comparativo de processos de Gaseificação de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

BAJPAI, P. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**, v.1 – Raw Material and Pulp Making. Chapter 12: Pulping Fundamentals. p. 295-351, 2018.

BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry – Chemical Recovery.** Chapter 2: Properties, Composition and Analysis of Black Liquor. Elsevier. p. 25-38, Kanpur, India, 2017.

BARMA, M. C.; SAIDUR, R.; RAHMAN, S. M. A.; ALLOUHI, A.; AKASH, B. A.; SAIT, S. M. **A review on boilers energy use, energy savings, and emissions reductions.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 79, p. 970-983, 2017.

BONFATTI JR, E. A.; LOPES, M. S.; LENGOWSKI, E. C. **Polpa e Papel: Biorefinarias.** Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

BRANDÃO, A. B. B. **O uso do licor negro como fonte de energia para uma indústria de polpa e papel.** Monografia (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) -Universidade do Paraná, Curitiba, PR, 2015.

CAO, C. *et al.* **High-Efficiency Gasification of Wheat Straw Black Liquor in Supercritical Water at High Temperatures for Hydrogen Production.** Energy and Fuels, ACS Publications, 2017.

CAO, C. *et al.* **Supercritical water gasification of black liquor with wheat straw as the supplementary energy resource.** International Journal of Hydrogen Energy, p. 1-9, China, 2018.

CARDOSO, M. **Análise da Unidade de Recuperação do Licor Negro de Eucalipto no processo Kraft, avaliando alternativas de processamento.** Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1998.

CARDOSO, M; OLIVEIRA, E. D; PASSOS, M. L. **Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills**. Fuel 88, p. 756-763. Belo Horizonte, MG, 2009.

CARLSON, E. C. **Don't Gamble with Physical Properties for Simulations**. Chemical Engineering Progress, p. 35-46, Aspen Technology, Cambridge, 1996.

CASTRO, H. F. Processos Químicos Industriais II. Apostila 4. **Papel e Celulose**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2009.

CIUTA, S; TSIAMIS, D; CASTALDI, M. J. **Gasification of Waste Materials**. Chapter 2: Fundamentals of gasification and pyrolysis, p. 13-36. Academic Press, UK, 2018.

COELHO, L. S; SIERAKOWSKI, C. A. **A software tool for teaching of Particle Swarm Optimization Fundamentals**. Advances in Engineering Software, v. 39, p. 877-887, 2008

CORREA, C. R; KRUSE, A. **Supercritical Water Gasification of Biomass for Hydrogen production**. The Journal of Supercritical Fluids, 2017.

Design Institute for Physical Properties Research (**DIPPR**): American Institute of Chemical Engineers. Disponível em: <https://www.aiche.org/dippr>, 2019.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of Chemical Processes**. Second Edition. McGraw-Hills Companies, EUA, 2001.

EK, M; GELLERSTEDT, G; HENRIKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology**. 2009. De Gruyter, v. 02. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2018.

FERREIRA FILHO, V. J. M.; IGNÁCIO, A. A. V. **O uso de software de modelagem AIMMS na solução de problemas de programação matemática**. Pesquisa Operacional, v.24, n.1, p.197-210, 2004.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, A.; REGAZZI, A. J. **Análise de critérios de qualidade da madeira de Eucalipto para produção de celulose Kraft**. Revista Árvore, Viçosa/MG, v. 34, n. 2, p. 339-344., 2010.

GOUVEA, E. J. C. **Métodos convergentes de otimização global baseados no vetor Q-Gradiente**. Tese (Doutorado em Computação Aplicada) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2016.

GULLICHSEN, J. FOGELHOLM, C. **Papermaking Science and Technology**, Book 6B: Chemical Pulping. Fapet Oy, Finland, 2000.

GUO, L; CAO, C; LU, Y. **Supercritical Water Gasification of Biomass and Organic Wastes**. ISBN 978-953-307-113-8, pp. 202, China. 2010.

HE, C., *et al.* **Hydrothermal Gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39, p. 1127-1142, Singapore, 2014.

HUANG, H; RAMASWAMY, S. **Thermodynamic Analysis of Black Liquor Steam Gasification**. BioResources, p. 3210-3230, Minnesota, 2011.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBA). **Relatório Anual 2019**. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em: 10 de Maio de 2021. Brasília, DF, 2019

JULIANI, A. J. **Aplicação da modernização ecológica no setor de papel e celulose do Brasil**. Tese (Doutorado: Desenvolvimento Sustentável) - Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2015.

KRALJ, A. K. **The usage of waste hydrogen from outlet gas as a fuel in different fuel cells**. Energy 35, p. 1433-1438, Slovenia, 2010.

LAZARINOS, J. G. C. **Tratamento de Revestimentos gastos de Cuba Eletrolítica da indústria de alumínio**. Capítulo 5: Gaseificação. Dissertação (Pós Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – PUC Rio, RJ, 2007.

LORA, E. E. S., *et al.* **Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis**. Biocombustíveis, p. 412-498, Itajubá, MG, 2012.

MAGDELDIN, M; JARVINEN, M. **Supercritical water gasification of Kraft black liquor: Process design, analysis, pulp mill integration and economic evaluation**. Applied Energy 262, 114558, Finland, 2020.

MARINS, G. **Caracterização do Licor Negro de Eucalipto para Avaliação do Potencial de Incrustação em Evaporadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.

MASOODIYEH, F; MOZDIANFARD, M. R; KARIMI-SABET, J. **Solubility Estimation of inorganic salts in Supercritical Water**. J. Chem. Thermodynamics, 78, p. 260-268, Iran, 2014.

NAQVI, M; YAN, J; DAHLQUIST, E. **Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review**. Bioresource Technology 101, p. 8001-8015, Sweden, 2010.

NIEMELA, K; ALEN, R. **Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. Chapter 7: Characterization of Pulping Liquors**. Finland, p. 193-226, 1999.

O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: Fundamentals for Applications**. Cambridge University Press, Nova Iorque, 2005.

OMBACH, J. **A short Introduction to Stochastic Optimization**. Schedae Informaticae, v. 23, p. 9 -20, 2014.

OSORIO, E. G. **Indústria de Papel e Celulose: estudo de caso da implantação da VCP florestal no extremo sul do Rio Grande do Sul**. Monografia – Departamento de ciências Econômicas da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

PACHECO, K. A. **Métodos de Otimização Global para Cálculos de Equilíbrio Químico e de Adsorção na Síntese de Fischer Tropsch**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, SP, 2017.

PAPTAC. **Energy and Cost Reduction in the Pulp and Paper Industry – An Energy Benchmarking Perspective**. Montreal, 2002. ISBN 0-662-66163-X.

PASCOAL NETO, C. *et al.* **Total Fractionation and analysis of organic components of industrial Eucalyptus Globulus Kraft black liquor**. Appita Journal 52, p. 213-225, 1999.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. Fifth Edition, McGraw-Hill Companies, EUA, 2001.

RIBAS, V. E. **Estudo da utilização de concentradores solares para o processo de gaseificação de biomassa – concepção de um reator químico solar**. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2016.

ROTHLAUF, F. **Design of Modern Heuristics**. Natural Computing Series. Chapter 3: Optimization Methods, p. 45-102. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 2011.

SACOMAN, M. A. R. **Otimização de Projetos utilizando GRG, Solver E Excel**. XL Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Belém, PA, 2012.

SANTOS, P. R. **Análise Termodinâmica de um sistema de Cogeração com Gaseificação do Licor Negro**. Dissertação (Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas), Campinas, SP, 2007.

SANTOS, R. B. **Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries**. Bioresources, 8 (1), USA, 2013.

SECCHI, A. R. **Otimização de Processos**. Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2015.

SHI, Y. & EBERHART, R. C. **Parameter selection in particle swarm optimization**. Evolutionary Programming VII: Proceedings of the EP98, New York: Springer-Verlag, 1998.

SILVA, P. R. **Utilização do software de otimização GAMS na proposição de investimentos na malha dutoviária brasileira**. Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

SILVA, S. C. F.; PARK, S. W.; GIUDICI, R. **Gaseificação de Vinhaça em Água Supercrítica**. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, CE, 2016.

SILVA, W. L. *et al.* **Reduction efficiency prediction of Cenibra's Recovery Boiler by direct minimization of Gibbs free energy**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.25, n. 03, p. 603-611, Espírito Santo, 2008.

SMITH, J. M; VAN NESS, H. C; ABOTT, M. M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**. Sétima Edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SPECCHIA S.; FRANCA C.; SPINELLI P. **Polymer electrolyte membrane fuel cells**. In: Liu R.-S; Zhang L.; Sun X.; Liu H.; Zhang J., editors. Electrochemical technologies for energy storage and conversion. Germany. Weinheim: Wiley-VHC Verlag GmbH & Co., KGaA; pp. 601-70, 2011.

SPEIGHT, J. Gasification of Unconventional Feedstocks. Chapter 2: **Chemistry of Gasification**, p. 30-53. Gulf Professional Publishing, USA, 2014.

STAPE, G. J. **Simulação da Unidade de Recuperação Química do processo de Polpação Kraft visando a obtenção de metanol celulósico**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2017.

STEFANOV, Z. I; HOO, K. A. **Distributed Parameter Model of Black Liquor Falling-Film Evaporators - Modeling of a Multiple-Effect Evaporator Plant**. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 8117-8132, 2004.

TEIXEIRA, S. P. S. **Análise e Potencialidades de Espécies Químicas presentes no Licor Negro**. Dissertação (Mestrado em Materiais derivados de Recursos Renováveis) – Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Portugal, 2008.

TISDALE, J. **Simulations and Modeling of Biomass Gasification Processes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, EUA, 2004.

TRAN, A. V. **Effect of cooking temperature on Kraft pulping of hardwood**. Tappi Journal 1(6): 3-19, 2002.

VAKKILAINEN, E. K. **Steam Generation from Biomass**. Chapter 11: Recovery Boiler. p. 238-258, Finland, 2017.

VOISIN, T. *et al.* **Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes**. Journal of Supercritical Fluids, Elsevier, 120, Parte I, p. 18-31, France, 2017.

ZENID, G.J.; CECCANTINI, G.C.T. **Identificação macroscópica de madeiras**. Laboratório de Madeira e Produtos Derivados; Centro de Tecnologia e recursos Florestais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2012.

APÊNDICE A. RESULTADOS OBTIDOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS

Na Tabela A1 são apresentados os resultados obtidos via metodologia GRG-GI em todas as condições de temperatura e pressão e a Tabela A2 apresenta os resultados obtidos via metodologia PR-Aspen em todas as condições de temperatura e pressão. Ambos os resultados são expressos em número de mols de cada composto por número de mols de átomos de carbono total no sistema. Os resultados obtidos para a metodologia PSO-PR-RMvdW são apresentados na seção 3.3, Tabela 17.

Tabela 18: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar via GRG-GI

230 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,760097	7,689876	7,605999	7,512111	7,414270
Ácido Fórmico	$2,47.10^{-6}$	$4,12.10^{-6}$	$6,47.10^{-6}$	$9,59.10^{-6}$	$1,34.10^{-5}$
Metanol	0	0	0	$1,04.10^{-6}$	$1,40.10^{-6}$
Hidrogênio	0,319632	0,466099	0,644772	0,850642	1,073622
Gás Carbônico (CO ₂)	0,541948	0,574042	0,610519	0,648410	0,683674
Monóxido de Carbono (CO)	0,005271	0,011299	0,022219	0,040318	0,067623
Metano	0,452762	0,414637	0,367239	0,311248	0,248677
Etano	$7,84.10^{-6}$	$8,00.10^{-6}$	$7,54.10^{-6}$	$6,45.10^{-6}$	$4,89.10^{-6}$
C (sólido)	0	0	0	0	0
245 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,764618	7,696177	7,614205	7,522096	7,425544
Ácido Fórmico	$2,55.10^{-6}$	$4,25.10^{-6}$	$6,67.10^{-6}$	$9,90.10^{-6}$	$1,39.10^{-5}$
Metanol	0	0	0	$1,09.10^{-6}$	$1,47.10^{-6}$
Hidrogênio	0,310415	0,453118	0,627612	0,829347	1,048979
Gás Carbônico (CO ₂)	0,539775	0,571082	0,606789	0,644079	0,679084
Monóxido de Carbono (CO)	0,005096	0,010919	0,021473	0,038994	0,065527
Metano	0,455110	0,417977	0,371715	0,316901	0,255361
Etano	$8,16.10^{-6}$	$8,37.10^{-6}$	$7,94.10^{-6}$	$6,86.10^{-6}$	$5,28.10^{-6}$
C (sólido)	0	0	0	0	0
260 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,768760	7,701963	7,621762	7,531330	7,436033
Ácido Fórmico	$2,62.10^{-6}$	$4,37.10^{-6}$	$6,87.10^{-6}$	$1,02.10^{-5}$	$1,43.10^{-5}$
Metanol	0	0	0	$1,14.10^{-6}$	$1,55.10^{-6}$
Hidrogênio	0,301971	0,441201	0,611819	0,809671	1,026075
Gás Carbônico (CO ₂)	0,537784	0,568362	0,603350	0,640066	0,674801
Monóxido de Carbono (CO)	0,004936	0,010574	0,020793	0,037786	0,063603
Metano	0,457260	0,421042	0,375833	0,322122	0,261567
Etano	$8,47.10^{-6}$	$8,72.10^{-6}$	$8,32.10^{-6}$	$7,26.10^{-6}$	$5,66.10^{-6}$
C (sólido)	0	0	0	0	0

Tabela 19: Resultado do cálculo de equilíbrio a 230, 245 e 260 bar via PR-Aspen

230 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,805869	7,743634	7,665550	7,574365	7,475506
Ácido Fórmico	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0,227847	0,358086	0,524790	0,724840	0,949682
Gás Carbônico (CO ₂)	0,519186	0,547416	0,581186	0,617932	0,653790
Monóxido de Carbono (CO)	0,005021	0,010791	0,021330	0,039016	0,066149
Metano	0,475752	0,441747	0,397436	0,343004	0,280014
Etano	1,85.10 ⁻⁵	1,94.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻⁵	1,74.10 ⁻⁵	1,42.10 ⁻⁵
C (sólido)	0	0	0	0	0
245 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,811831	7,751796	7,676048	7,587045	7,489815
Ácido Fórmico	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0,215743	0,341369	0,503015	0,698084	0,918826
Gás Carbônico (CO ₂)	0,516296	0,543532	0,576326	0,612289	0,647755
Monóxido de Carbono (CO)	0,004839	0,010397	0,020551	0,037619	0,063908
Metano	0,478821	0,446023	0,403072	0,350039	0,288285
Etano	1,96.10 ⁻⁵	2,06.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻⁵	1,88.10 ⁻⁵	1,55.10 ⁻⁵
C (sólido)	0	0	0	0	0
260 bar					
Composto	800K	850K	900K	950K	1000K
Água	7,817321	7,759336	7,685781	7,598852	7,503221
Ácido Fórmico	0	0	0	0	0
Metanol	0	0	0	0	0
Hidrogênio	0,204597	0,325930	0,482841	0,673193	0,889953
Gás Carbônico (CO ₂)	0,513633	0,539941	0,571815	0,607023	0,642082
Monóxido de Carbono (CO)	0,004674	0,010038	0,019841	0,036343	0,061847
Metano	0,481647	0,449970	0,408291	0,356578	0,296016
Etano	2,08.10 ⁻⁵	2,19.10 ⁻⁵	2,18.10 ⁻⁵	2,01.10 ⁻⁵	1,68.10 ⁻⁵
C (sólido)	0	0	0	0	0