



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPGEQ)

JÚNNIO DE SOUSA VIEGAS

Análise termodinâmica do processo de pirólise de microalga a partir do cálculo de equilíbrio químico e de fases simultâneo

Goiânia – GO – Brasil
2021



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

Junnio de Sousa Viegas

3. Título do trabalho

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE MICROALGA A PARTIR DO CÁLCULO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES SIMULTÂNEO

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(a) autor(a) e ao(a) 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.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Leandro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 27/09/2021, às 19:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **JUNNIO DE SOUSA VIEGAS, Discente**, em 03/10/2021, às 20:06, 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 **2360620** e o código CRC **4F2674EC**.

JÚNNIO DE SOUSA VIEGAS

Análise termodinâmica do processo de pirólise de microalga a partir do cálculo de equilíbrio químico e de fases simultâneo

Dissertação de Qualificação de Mestrado submetida à Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos.

Linha de pesquisa: Otimização de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza.

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

Viegas, Junnio de Sousa

Análise termodinâmica do processo de pirólise de microalga a partir do cálculo de equilíbrio químico e de fases simultâneo [manuscrito] / Junnio de Sousa Viegas. - 2021.

120 f.

Orientador: Prof. Thiago Leandro de Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2021.

1. Microalga. 2. Pirólise. 3. Minimização de Gibbs. I. de Souza, Thiago Leandro, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **44** da sessão da Defesa de Mestrado de **Júnnio de Sousa Viegas**, que confere o título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **treze de maio de dois mil e vinte e um**, a partir das **14h00m**, por **Videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado do discente Júnnio de Sousa Viegas intitulada "**ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE PIRÓLISE DE MICROALGA A PARTIR DO CÁLCULO DE EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES SIMULTÂNEO**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza (IQ - UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof^a. Dr^a. Simone Monteiro e Silva (UNB) e Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza (UFPR). 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 o candidato **aprovado** 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) treze de maio de dois mil e vinte e um.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Leandro De Souza, Professor do Magistério Superior**, em 21/12/2021, às 08:39, 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 **Simone Monteiro e Silva, Usuário Externo**, em 21/12/2021, às 15:49, 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 **MARCOS LUCIO CORAZZA, Usuário Externo**, em 21/12/2021, às 16:51, 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 **2503907** e o código CRC **916FED6D**.

*Para minha primeira professora, minha mãe,
que, além de me ensinar a ler e escrever, me
ensinou a ser apaixonado pela educação.*

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe, Cléia Aparecida de Sousa, por não medir esforços quando o assunto é a minha educação, por vibrar e se emocionar a cada passo, por sempre apoiar e lutar para que eu alcance momentos como este, por acreditar no propósito quando não tenho mais esperança.

As minhas três irmãs, cada uma especial a sua maneira, que sempre estiveram por mim em todas as etapas da vida. É muito importante saber que posso contar e tenho apoio incondicional de vocês em todos os momentos. Amo vocês! A minha avó que enchia a boca de orgulho para contar do seu neto que fazia mestrado “Onde mesmo, Júnio?”. Ao meu pai, Daguiimar Ferreira Viegas, que durante o mestrado tivemos oportunidade de reencontrar e tem sido especial desde então.

Aos meus amigos que me ouviram queixar e fingiram entusiasmo quando eu falava sobre o tema da dissertação. Em especial a Thayna, por todos os momentos felizes compartilhados e por sempre estarmos um para o outro.

Ao meu orientador, Professor Thiago Leandro de Souza, pela oportunidade de realizar este trabalho. Obrigado pela confiança, por ter se mostrado disponível, pela liberdade para tomadas de decisão. Agradeço por todos os ensinamentos compartilhados de forma admirável, e por me guiar nos primeiros passos da pós-graduação. Muito obrigado por tudo!

Aos professores e toda equipe do programa de pós-graduação em engenharia química, por todo conhecimento transmitido e prestação de serviços. A todos encontros que a pós-graduação possibilitou, pessoas maravilhosas que vou levar para sempre. Aos amigos de pós-graduação Pedro, Ketley e Beatriz que me socorreram em vários momentos e me ajudaram com a realização desta pesquisa.

Aos meus alunos e pessoal do trabalho que tiveram paciência e entenderam o motivo de tantos planejamentos atrasados.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado!

RESUMO

Num cenário onde o crescimento populacional é exponencial, a oferta da matriz energética é finita, o processamento e utilização das fontes atuais são extremamente nocivas ao meio ambiente, um novo nome é apontado como fonte de energia sustentável para suprir todas estas questões: a biomassa de microalga. Esta é particularmente interessante devido a sua elevada taxa de crescimento, alta produtividade, adaptabilidade a diferentes habitats, não competitividade com agricultura e os resultados de seu processamento podem ser empregados para produção de biocombustíveis, produtos de alto valor agregado de interesse industrial, tratamento e recuperação do solo. Além disso, pode-se submetê-la a um processo de decomposição para obtenção de seus produtos (bio-óleo, gás e carvão vegetal). Neste estudo realizou-se uma análise termodinâmica da pirólise da biomassa de microalga, que consiste no processamento da biomassa em temperaturas elevadas na ausência ou baixa presença de oxigênio. A partir deste trabalho, obteve-se dados que representam o comportamento do sistema reacional em equilíbrio químico e de fases para diferentes condições de operação, variando temperatura e umidade, em que se observou as condições nas quais os produtos requeridos são encontrados em maior e/ou menor quantidade. O método para o cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo explorado foi o da minimização de Gibbs, em condições de temperatura e pressão constantes, por meio de uma abordagem não-estequiométrica. Considerou-se uma mistura modelo composta de ácido palmítico, glicose e ácido glutâmico para representar a biomassa de microalgas. Investigou-se a possibilidade de formação de fase líquida, simulada pelo modelo termodinâmico UNIFAC, utilizando o método de otimização estocástico enxame de partículas, em que foi considerada a possibilidade da formação de 3 fases distintas, uma fase se comportando como uma mistura de gases ideais, uma fase líquida e outra fase sólida modelada como carbono sólido puro. O modelo de minimização também foi implementado no *software* GAMS[®], *General Algebraic Modeling System*, utilizando o *solver* de programação não-linear CONOPT, no qual foi considerado apenas formação de produtos sólidos e gasosos. A reação de pirólise estudada se caracterizou predominantemente exotérmica, com calor de reação variando de aproximadamente -32 a -16 kJ/mol. Para as condições estudadas não houve predição de fase líquida no sistema reacional. Produtos gasosos como H₂ e CO₂ apresentaram rendimento máximo, 0,246 e 0,415 mol por mol de carbono alimentado respectivamente, ambos em condições de operação máxima para umidade e temperatura, nas mesmas condições evidenciou-se maior potencial de geração de energia térmica, avaliado pelo poder calorífico total.

Palavras-chave: Microalga. Pirólise. Equilíbrio Químico e de Fases. Minimização de Gibbs. Otimização.

ABSTRACT

In a scenario where population growth is exponential, the supply of the energy matrix is finite, the processing and use of current sources are extremely harmful to the environment, a new name is pointed out as a sustainable energy source to supply all these issues: microalgae biomass. This is particularly interesting due to its high growth rate, high productivity, adaptability to different habitats, non-competitiveness with agriculture and the results of its processing can be used to produce biofuels, products of high added value of industrial interest, treatment and soil recovery. In addition, we may subject it to a decomposition process to obtain your products (bio-oil, gas and charcoal). In addition, it can be subjected to a decomposition process to obtain its products (bio-oil, gas and charcoal). In this study, a thermodynamic analysis of the pyrolysis of microalgae biomass was carried out, which consists of processing the biomass at high temperatures in the absence or low presence of oxygen. From this work, data were obtained that represent the behavior of the reaction system in chemical and phase equilibrium for different operating conditions, varying temperature and humidity, in which the conditions in which the required products are found in greater and/or less quantities. The method for calculating the chemical and phase simultaneous equilibrium explored was Gibbs minimization, under constant temperature and pressure conditions, by a non-stoichiometric approach. A mixture-model composed of palmitic acid, glucose and glutamic acid was considered to represent the biomass of microalgae. The possibility of forming a liquid phase, simulated by the UNIFAC thermodynamic model, was investigated, using the stochastic particle swarm optimization method, in which the possibility of forming 3 distinct phases was considered, one phase behaving as a mixture of ideal gases, a liquid phase and another solid phase modeled as pure solid carbon. The minimization model was also implemented in the GAMS® software, General Algebraic Modeling System, using the CONOPT non-linear programming solver, in which only formation of solid and gaseous products was considered. The studied pyrolysis reaction was predominantly exothermic, with heat of reaction varying from approximately -32 to -16 kJ/mol. For the studied conditions, there was no prediction of liquid phase in the reaction system. Gaseous products such as H₂ and CO₂ showed maximum yield, 0.246 and 0.415 mol per mol of carbon fed respectively, both under maximum operating conditions for humidity and temperature, under the same conditions there was a greater potential for thermal energy generation, evaluated by the total heating value.

Keywords: Microalgae. Pyrolysis. Chemical and Phase Equilibrium. Gibbs Minimization. Optimization.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 DISTRIBUIÇÃO POR FONTES ENERGÉTICAS	15
1.1.1 Fontes Não Renováveis	16
1.1.2 Fontes Renováveis	16
1.2 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA	18
1.3 BIOMASSA PROVENIENTE DE MICROALGAS	19
1.4 ROTAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA.....	19
1.5 ANÁLISE TERMODINÂMICA	21
1.6 OBJETIVOS	22
1.7 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 MICROALGAS	24
2.2 COMPOSIÇÃO BIOQUÍMICA DE MICROALGAS	26
2.2.1 Carboidrato.....	26
2.2.2 Proteína	28
2.2.3 Lipídio	29
2.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	30
2.3.1 Caracterização e aplicação dos produtos da pirólise	34
2.3.1.1 Produtos Gasosos.....	34
2.3.1.2 Produtos Líquidos.....	34
2.3.1.3 Produtos Sólidos	36
2.3.2 Poder calorífico.....	37
2.4 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS.....	37

2.4.1	Equilíbrio químico e de fases	37
2.4.2	Modelagem termodinâmica.....	41
2.4.2.1	Equações de Estado	41
2.4.2.2	Modelos de Energia de Gibbs em Excesso	42
2.4.3	Modelo UNIFAC.....	45
2.4.4	Estimativa de Propriedades Termodinâmicas	47
2.5	OTIMIZAÇÃO	53
2.5.1	Programação Não-Linear	55
2.5.2	GAMS	57
2.5.3	Enxame de partículas (PSO)	58
3.	METODOLOGIA	60
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DE MICROALGAS	61
3.3	MODELO PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES	62
3.3.1	Fase vapor (comportamento de gás ideal)	63
3.3.2	Fase líquida	65
3.3.3	Fase sólida.....	68
3.4	PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES	69
3.5	PODER CALORÍFICO	70
3.6	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	71
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1	ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES.....	72
4.2	VERIFICAÇÃO DE FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA.....	76
4.3	EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES	76
5.	CONCLUSÃO	86
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
6.	BIBLIOGRAFIA.....	89

APÊNDICE A: PROPRIEDADES EXPERIMENTAIS E ESTIMADAS	104
APÊNDICE B: PARÂMETROS PARA O MODELO UNIFAC	109
APÊNDICE C: ALGORITMO DE MINIMIZAÇÃO (PSO)	111
APÊNDICE D: RESULTADOS OBTIDOS COM A MINIMIZAÇÃO (ALGORITMO PSO).....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Energia primária - Consumo mundial ao longo dos anos em exajoules. Adaptado de BP - Statistical Review of World Energy (2020).	15
Figura 2 - Processos de conversão de biomassa em energia	20
Figura 3 – Fluxograma de um processo pirolítico contínuo. Bridgwater (1999). Adaptado....	30
Figura 4 - Máximos locais versus global para problema contendo uma variável.....	56
Figura 5- Estrutura do GAMS. Barbosa (2016).....	58
Figura 6- Gráfico do fator de compressibilidade em condições de baixa pressão reduzida. Nelson e Obert (1954).....	63
Figura 7 – Variação da energia de Gibbs do estado inicial para o encontrado no sistema reacional	66
Figura 8- Estimação da pressão de saturação de compostos similares aos do sistema reacional.	75
Figura 9 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar dos compostos carbonados. a) CH ₄ /C.	77
Figura 10 -Efeitos da temperatura e umidade na razão molar de carbono.	78
Figura 11 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar. a) H ₂ /C. b) H ₂ /CO.....	79
Figura 12 - Rendimento de hidrogênio.	80
Figura 13 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar e possibilidade de formação/consumo de água. a) Razão molar H ₂ O/C. b) Conversão de água.....	80
Figura 14 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar dos compostos nitrogenados. a) NH ₂ /C. b) N ₂ /C.....	81
Figura 15 - Calor de reação do sistema reacional de pirólise. a reação menos exotérmica	83
Figura 16 - Composição molar em base seca dos principais gases obtidos no equilíbrio do processo de pirólise, a umidade fixa em 10%.....	84
Figura 17 – Poder calorífico superior e total da pirólise de microalgas.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais fontes de energia renovável e suas formas de uso	17
Tabela 2 - Efeitos de estresses, em diferentes culturas, na composição de ácidos graxos	25
Tabela 3- Perfil de carboidratos em tipos diverso de algas (g/100 g carboidrato).	27
Tabela 4 - Perfil de aminoácidos de diferentes microalgas (g/100 g proteína).	28
Tabela 5- Composição de ácidos graxos dos lipídios totais de diferentes microalgas.....	29
Tabela 6 - Extensão dos principais parâmetros aplicados aos processos de pirólise	32
Tabela 7 - Efeito da temperatura na produtividade e composição dos gases encontrados.....	33
Tabela 8 – Propriedades físicas do bio-óleo de lignocelulósicas e microalgas	35
Tabela 9 - Principais compostos identificados no bio-óleo de microalga “verde-azuladas” (BGBA) através de análise GCeMS	35
Tabela 10 - Propriedades do carvão vegetal derivado de pirólise lenta e rápida.....	36
Tabela 11 – Lista de equações para estimar as propriedades físicas de componentes puros com método Joback.	49
Tabela 12 – Lista de equações para estimar as propriedades físicas de componentes puros com método Constantinou-Gani (CG).....	50
Tabela 13 - - Compostos de referência da composição de microalgas	60
Tabela 14 - Compostos de referência considerados presentes no sistema reacional	61
Tabela 15 - Parâmetros do algoritmo enxame de partículas.....	71
Tabela 16- Estimação do Gibbs padrão de formação do gás ideal de compostos graxos por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol.K)	72
Tabela 17 - Estimação da entalpia padrão de formação do gás ideal de compostos graxos por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol.K)	73
Tabela 18 - Entalpia padrão de formação do gás ideal da glicose por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol).	74
Tabela 19 - Propriedades Críticas da Hexadecanamida	74
Tabela 20- Estimação dos coeficientes pelo método Joback para cálculo da capacidade calorífica do gás ideal.....	75
Tabela 21- Estimação dos parâmetros da equação estendida de Antoine pelo método de Riedel para pressão de saturação.	76

Tabela 22 – Esquema de reações do modelo cinético para o processo de pirólise de microalgas.	82
---	----

LISTA DE NOMENCLATURAS E ABREVIÇÕES

Letras gregas e latinas

<i>T</i>	Temperatura	<i>r</i>	Constantes da estrutura molecular
<i>P</i>	Pressão	<i>U</i>	Energia interna
<i>R</i>	Constante universal dos gases	<i>V</i>	Volume
<i>G</i>	Energia de Gibbs	<i>m</i>	Fator acêntrico
<i>H</i>	Entalpia	<i>f</i>	Fugacidade
<i>S</i>	Entropia	<i>a</i>	Energia de interação entre grupos (modelo UNIFAC)
<i>g</i>	Energia de Gibbs molar	μ	Potencial químico
<i>s</i>	Entalpia molar	Φ	Fração do volume da molécula
<i>h</i>	Entropia molar	θ	Fração da área superficial da molécula
\bar{G}	Energia de Gibbs parcial molar	ν	Número de grupos que compõe a molécula
\bar{H}	Entalpia parcial molar	Γ	Coefficiente de atividade do grupo residual na molécula
\bar{S}	Entropia parcial molar	Θ	Fração de área do grupo
<i>x</i>	Fração molar na fase líquida	ψ	Parâmetro de interação binária do modelo UNIFAC
<i>y</i>	Fração molar na fase vapor	Subscrito e sobrescrito	
<i>w</i>	Fração mássica	<i>c</i>	Propriedade crítica
<i>z</i>	Índice de coordenação	<i>r</i>	Propriedade reduzida
<i>n</i>	Número de mols	<i>id</i>	Estado ideal
MW	Massa molecular	$\mathbf{0}$	Estado inicial
ν	Volume molar	<i>E</i>	Propriedade em excesso
$\bar{\nu}$	Volume parcial molar	\circ	Estado padrão
<i>q</i>	Constantes da estrutura molecular	<i>g</i>	Estado gasoso
<i>s</i>	Estado sólido	<i>l</i>	Estado líquido

k	Grupo de métodos predictivos
m	Grupo UNIFAC
n	Grupo UNIFAC
i	Composto
j	Composto
NC	Número de componentes
NF	Número de fases

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo é apresentado o cenário energético mundial em termos da distribuição no consumo dos diferentes tipos de energias primárias e os decorrentes agravantes desta situação. Neste contexto, a biomassa, em especial a derivada de microalgas, é apontada como um recurso capaz de amenizar as maiores problemáticas ambientais. Além disso, são demonstradas rotas alternativas de conversão de energia, e, por fim, apresentados os objetivos e a organização do presente trabalho.

1.1 DISTRIBUIÇÃO POR FONTES ENERGÉTICAS

Grandes revoluções sempre foram acompanhadas pela produção energética do momento, funcionando para o homem como ponte da vida primitiva a um padrão de civilização que temos hoje. Como apresentado na Figura 1, a demanda por energia é crescente, apresentando uma taxa de aumento de 1,3% no consumo de energia primária no ano de 2019 em relação ao ano anterior (2018), o crescimento deve-se especialmente pelos setores de energia renovável e gás natural.

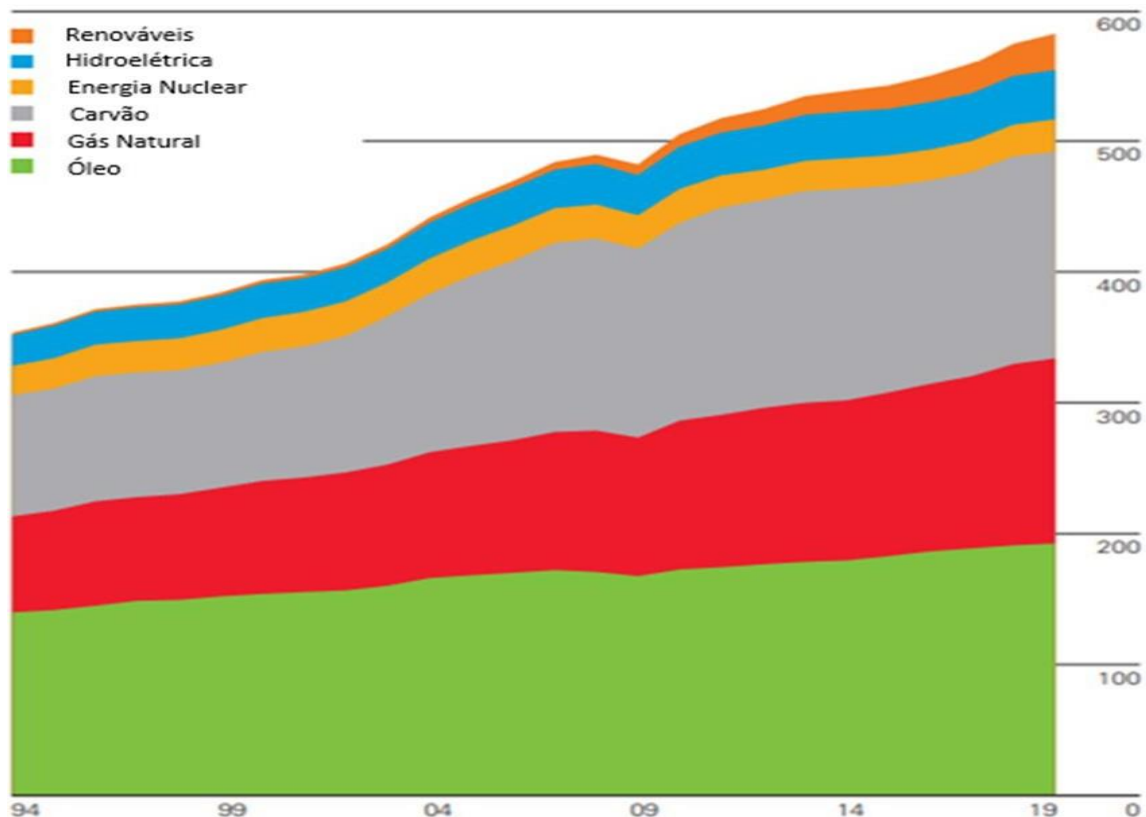


Figura 1- Energia primária - Consumo mundial ao longo dos anos em exajoules. Adaptado de BP - Statistical Review of World Energy (2020).

A energia, em sua forma original, pode ser trabalhada a fim de assumir diferentes destinações, dentre as principais estão: combustível, eletricidade, calor e energia mecânica. Há inúmeros tipos de matéria-prima providas de fontes diversas, que comumente são classificadas em dois grandes grupos: fontes renováveis e fontes não renováveis. A implementação desta primeira é uma atividade recente, baseada na necessidade de aumentar as condições favoráveis de sobrevivência (FARRET *et al.*, 2006).

A maior parcela da energia consumida ainda é proveniente de fontes não-renováveis, a fração de óleo, carvão e gás natural abrange cerca de 84% de toda energia primária global. Ainda de acordo com o BP – *Statistical Review* (2020), a emissão de carbono teve uma alta de 0,5%, em 2019, quando comparado com o ano de 2018. Ambos são pontos de atenção para atentar-se a necessidade de desenvolver e estimular a busca por fontes alternativas.

O aumento da utilização de energias renováveis, provenientes de biomassa, eólica, solar, foram impulsionadas nas últimas décadas, seu consumo apresentou crescimento de 12,2% no ano de 2019 em relação a 2018, já a produção de bio-óleo teve crescimento médio de 3%. Entretanto ainda é um grande desafio encontrar fontes que possam competir com os combustíveis fósseis, quando fatores como: impacto financeiro, dificuldade de obtenção, conversão, refinamento do produto são levados em consideração.

1.1.1 Fontes Não Renováveis

Recursos não renováveis são aqueles naturais que podem não ser reabastecidos naturalmente depois de serem utilizados ou, apesar de haver uma reposição natural, a taxa de consumo é muito superior à taxa de reposição. As fontes não renováveis podem ser usadas completamente ou consumidas a tal ponto que se tornam economicamente inacessíveis (HENS *et al.*, 2008). São exemplos de fontes não renováveis de energia: petróleo, carvão mineral, gás natural e nuclear (EPE, Balanço Energético Nacional, 2019).

O contingente populacional estimado pelas Nações Unidas (ONU) para 2050 é de aproximadamente nove bilhões de pessoas. Com um recurso finito é inevitável o choque entre questões como: disponibilidade de recursos fósseis capaz de atender toda a demanda, eficiência da fonte, equilíbrio entre o uso e consequências ao meio ambiente.

1.1.2 Fontes Renováveis

Eventualmente o mundo terá que buscar alternativas e recursos não esgotáveis, que resultem em menores danos para a sociedade e que sejam acessíveis a todos. Energias renováveis são aquelas que derivam de recursos naturais que se reabastecem após um período

sem esgotar os recursos do planeta (OWUSU *et al.*, 2016). Tais recursos também têm o benefício de serem abundantes, disponíveis com alguma capacidade em quase todos os lugares e causam pouco ou nenhum dano ambiental em sua exploração. As principais fontes incluem energia hidrelétrica, energia geotérmica, biomassa, energia solar, energia eólica e proveniente dos oceanos (maremotriz e ondomotriz) (PANWAR *et al.*, 2011). Na Tabela 1 as fontes de energia estão correlacionadas com as utilizações e rotas de conversão.

No livro “Energias Renováveis: Fontes para Combustíveis e Eletricidade” (JOHANSSON *et al.*, 1993) são levantados uma série de benefícios que podem ser alcançados ao implementar energias renováveis, com destaque para:

a) Desenvolvimento social e econômico: Criação de oportunidades de emprego, especialmente em áreas rurais, aquecendo economia local, auxiliando na redução da pobreza e pressões para a migração urbana.

b) Restauração de terras: Energia derivada de biomassa em áreas já degradadas promove o incentivo e financiamento necessário para recuperá-las, evitando erosão e proporcionando melhorias na fauna e flora.

c) Redução da poluição do ar: Fontes renováveis estão livres de emissão de substâncias poluentes, com isso também não há necessidade de gastos adicionais com filtros e controladores.

d) Fornecimento diversificado de combustível: Quebra do monopólio de combustíveis fósseis, já que uma elevada diversidade de transportadoras e fornecedores de energia estaria instaurada; fator que torna o mercado menos vulnerável a manipulações, oscilações e interrupção inesperada de suprimentos.

Tabela 1- Principais fontes de energia renovável e suas formas de uso

Fontes de Energia	Rotas de conversão e utilização
Hidrelétrica	Geração de eletricidade
Biomassa	Geração de calor, energia e combustíveis; pirólise, gaseificação e combustão
Geotérmica	Aquecimento urbano, geração de energia, hidrotérmica, rocha seca quente
Solar	‘Forno’ solar, aquecedor, gerador de eletricidade.
Eólica	Geração de energia, geradores eólicos, moinhos de vento, bomba de água
Onda e maré	Barragem e movimento da maré

Fonte: DEMIRBAŞ (2006). Adaptado.

1.2 BIOMASSA COMO FONTE ENERGÉTICA

A biomassa sempre foi utilizada em comunidades menores e primitivas como fonte de energia térmica para realização de atividades domésticas, entretanto provoca um elevado índice de emissão de fumaça e produção de cinzas tornando-a uma prática inviável (KUMAR *et al.*, 2015; FEKETE, 2013). Já nos dias de hoje, a biomassa vem ganhando uma atenção especial na produção de biocombustíveis, através de diferentes rotas que partem da mesma premissa; a quebra de suas moléculas para obtenção dos derivados: carvão mineral, bio-óleo e gás de síntese (BILGILI *et al.*, 2015).

O termo biomassa refere-se a qualquer matéria orgânica de origem vegetal ou animal, espontânea ou cultivadas por seres humanos, terrestres e marinhos, produzidas direta ou indiretamente através do processo de fotossíntese envolvendo clorofila (BONECHI *et al.*, 2017). Em geral, a biomassa pode ser definida como qualquer coisa que tenha uma matriz orgânica. Desta forma, biomassa abrange uma grande variedade de materiais e matrizes heterogêneas

A biomassa é um material renovável natural complexo com enorme variabilidade química, consistindo principalmente em elementos como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre está presente em menores proporções e alguns tipos de biomassa contêm também porções significativas de compostos inorgânicos (GUEDES *et al.*, 2010; BONECHI *et al.*, 2017).

Segundo o Balanço Energético Nacional (EPE, 2019), ano base de 2018, os principais setores consumidores da biomassa (bagaço de cana-de-açúcar, lenha e carvão vegetal, álcool e outras fontes primárias renováveis) são o industrial com cerca de 41,9% do consumo final, o de transportes com 25,6%, o setor energético com 18,9% e o residencial com 8,7%. A biomassa tem como principais representantes os resíduos agrícolas, residenciais, industriais, algas, plantas e animais mortos, entres outros.

Vasconcelos e colaboradores (2007) apontam que a possibilidade de obter energia derivada da biomassa se dá graças a atividade fisiológica das plantas, que podem se comportar como verdadeiras usinas, transformando a energia solar, através do processo fotossintético, em energia química. Quando a biomassa é processada de forma eficiente, química ou biologicamente, a energia armazenada nas ligações químicas é liberada pela combinação do oxigênio com o carbono e o hidrogênio orgânicos para produzir CO₂ e água. Por se tratar de um processo cíclico, o uso de derivados da biomassa difere-se dos de combustíveis fósseis (AHMAD, 2017).

1.3 BIOMASSA PROVENIENTE DE MICROALGAS

As microalgas compreendem um vasto grupo de procariontes heterogêneos e microscópicos eucariontes, são organismos fotossintéticos, unicelulares, com capacidade de serem cultivados em uma gama de habitats (RAZZAK *et al.*, 2013). É estimado que, aproximadamente, 40% da fotossíntese global é realizada por microalgas. Pondera-se que há mais de 300 mil diferentes espécies, uma diversidade maior quando comparado com plantas terrestres (FALKOWSKY, 1980; SCOTT SA *et al.*, 2010)

Não é por acaso que as microalgas vêm recebendo uma grande atenção dos pesquisadores. Já exploradas anteriormente nos campos alimentícios, farmacêuticos e agrícolas, tem sido testada sua capacidade como fonte provedora de energia através das mais variadas técnicas. Alguns destes pontos de interesse acerca de estudos realizados com diferentes espécies de microalgas podem ser observados a seguir:

- Apresenta elevado índice de crescimento, até 20 gramas de biomassa seca por m², por dia. Microalgas comumente duplicam sua biomassa num período de 24 horas (BABICH *et al.*, 2011; CHISTI., 2007);
- Elevada capacidade de adaptação, podendo ser cultivadas culturas em ambientes diversos: terrestre, águas doces, salgadas ou até residuais (PHUKAN *et al.*, 2011);
- A quantidade de óleo em sua composição pode ultrapassar 80% do peso da biomassa seca (SPOLAORE *et al.*, 2006);
- A geração de biocombustíveis a partir de algas pode ser relacionada à mitigação da emissão de CO₂, tratamento de água e produção de insumos químicos de alto valor agregado (PHUKAN *et al.*, 2011);

1.4 ROTAS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

Diferentes tipos de energia podem ser alcançados a partir de diferentes tecnologias aplicadas para o processamento da biomassa. A escolha do processo dependerá do tipo e quantidade de matéria-prima disponível, o emprego final da energia, condições ambientais e fatores econômicos (SAIDUR *et al.*, 2011). Cada rota possui um diferencial pautado em suas condições de operação, fator que influencia diretamente no produto obtido, dentre estas destacam-se o processo termoquímico, bioquímico/biológico e extração mecânica seguido de conversão química (transesterificação), que serão descritas a seguir (MCKENDRY, 2002).

O processo termoquímico faz uso de elevadas temperaturas e inserção de calor no sistema para degradação e transformações químicas da fonte primária de energia, obtendo seus

derivados de interesse, podendo agrupá-los em bio-carvão, bio-óleo e bio-gás (fase sólida, líquida e gasosa, respectivamente) (BROWN, 2011). As rotas que recebem enfoque neste processo são: combustão, gaseificação e pirólise (PATEL *et al.*, 2016). Cada qual com diferentes condições de operação, como taxa de aquecimento, tempo de residência, e quantidade de oxigênio presente. As rotas estão ilustradas na Figura 2, bem como os produtos que podem ser obtidos por meio de cada uma delas.

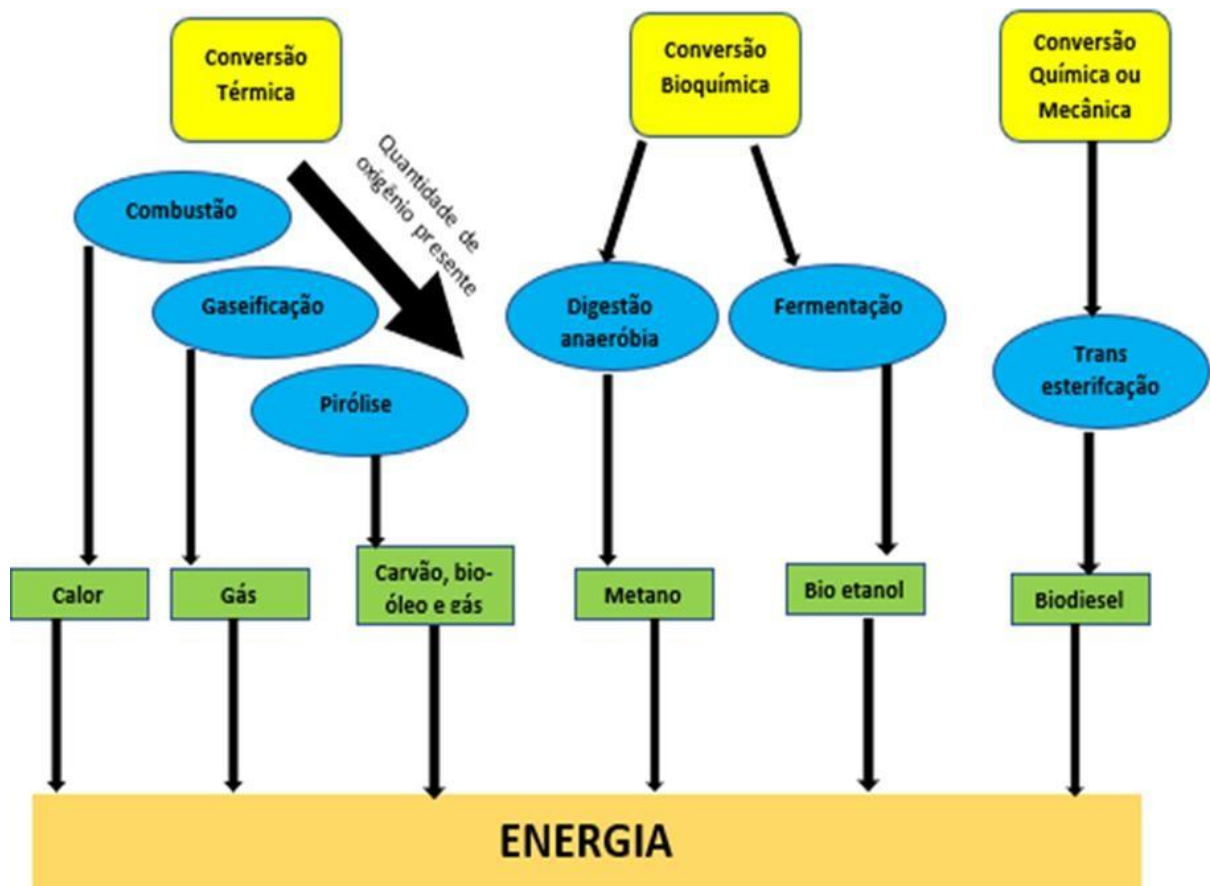


Figura 2 - Processos de conversão de biomassa em energia.

Na conversão bioquímica, as moléculas de biomassa são decompostas em moléculas menores por bactérias ou enzimas. Esse processo é muito mais lento que a conversão termoquímica, mas não requer muita energia externa. Os principais desafios para esta rota estão relacionados com custo elevado, dificuldade na quebra molecular e eficiência do processo (BONECHI *et al.*, 2017). As três principais rotas de conversão bioquímica e seus respectivos produtos são: a digestão (anaeróbica e aeróbica), produzindo metano e dióxido de carbono; fermentação, resultando em açúcares, que por sua vez são convertidos em etanol ou outros produtos químicos com ajuda de leveduras; e a hidrólise enzimática ou ácida, gerando etanol e etanol celulósico (BASU, 2010).

E por fim, a rota que se dá pela extração do óleo da biomassa, onde uma ação física é realizada sobre a matéria e em seguida aplicado um processo de transformação química, como o de transesterificação para a obtenção de biodiesel (MCKENDRY, 2002). Este pode ser denominado como extração mecânica (transesterificação).

1.5 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Uma análise termodinâmica pode levar a uma melhor compreensão do desempenho geral dos sistemas, e eventualmente, determinar alguns parâmetros de grande relevância, tais como: o rendimento máximo do processo, a conversão dos reagentes e as melhores condições operacionais para o sistema como concentração de reagentes, composição, temperatura e pressão (DEMIREL *et al.*, 2019; FREITAS, 2015).

A modelagem termodinâmica colabora no design e redesenho de um sistema. Os modelos também podem permitir a visualização de um processo, aprimorando a compreensão, principalmente durante a formulação do projeto e fases de fabricação. Quando os modelos simulam um processo específico com precisão adequada, menos testes são requeridos na fase experimental, o que representa uma redução nos custos, uso de matérias-primas, reagentes e tempo (TILLMAN *et al.*, 2012).

Demirel (2007) sugere que uma análise termodinâmica pode ser auxiliada pelos seguintes pontos:

- Definir limites do sistema dos processos a serem analisados;
- Definir as condições de referência de temperatura, pressão e composição;
- Selecionar modelos termodinâmicos para estimativa de propriedades e equilíbrio de fases;
- Determinar os limites termodinâmicos do processo;
- Identificar melhorias e modificações para reduzir o custo de energia e operação.

Ao combinar metodologias, como a minimização da energia livre de Gibbs, torna-se possível realizar esta análise e compreender processos e sistemas, permitindo que os já existentes sejam modificados ou novos sejam projetados (DEMIREL, 2016). Esta abordagem, a minimização da energia livre de Gibbs, a qual foi adotada no desenvolvimento deste trabalho, é uma ferramenta que possibilita o cálculo do equilíbrio químico e de fases, sendo possível a predição da composição do sistema no equilíbrio.

Para Fiori e colaboradores (2014), de forma genérica, pode-se dizer que todo modelo inclui:

- I. Um conjunto de espécies químicas (componentes) envolvidas.
- II. Um conjunto de condições operacionais (temperatura, pressão e outros).
- III. A composição inicial do sistema.

1.6 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar e identificar as melhores condições operacionais para a formação de cada um dos produtos da pirólise de microalgas. A abordagem adotada é a realização de uma análise termodinâmica do sistema reacional através do cálculo do equilíbrio químico e de fases. O método adotado é o da minimização da energia de Gibbs a partir de uma abordagem não estequiométrica. Para alcançar o objetivo proposto é necessário cumprir as seguintes etapas:

- Propor uma mistura de compostos modelo representativa de microalgas;
- Estabelecer os limites operacionais a serem estudados;
- Levantar os possíveis compostos formados no sistema reacional em estudo;
- Determinar os modelos termodinâmicos que melhor representem as diferentes fases que podem ser encontradas no sistema reacional;
- Realizar o levantamento, ou quando necessário estimar, as propriedades termodinâmicas e parâmetros necessários à realização dos cálculos;
- Determinar os métodos de otimização a serem utilizados para o cálculo do equilíbrio químico e de fases;
- Obter uma solução convergente e consistente do cálculo do equilíbrio químico e de fases;
- Identificar as melhores condições operacionais para a obtenção dos diferentes produtos da pirólise de microalgas a partir dos cálculos de equilíbrio.

1.7 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

No presente capítulo foram abordados temas atuais pertinentes de forma a direcionar a pirólise de microalgas como solução plausível para suprir as demandas de energia da população de modo consciente. O Capítulo 2 traz a revisão bibliográfica abordando os benefícios e propriedades da biomassa de microalga, o mecanismo do processo de pirólise, além dos conceitos de equilíbrio químico e de fases, equacionamentos, modelagem termodinâmica, otimização, ferramentas computacionais e abordagens para predição de propriedades. O Capítulo 3 apresenta a metodologia, em que o modelo matemático para a

minimização da energia livre de Gibbs é desenvolvido para elaboração do programa a ser implementado nos *softwares* GAMS e Scilab (enxame de partículas). Encontra-se também a abordagem termodinâmica que será utilizada em cada fase do sistema reacional, e, ainda, a forma conduzida para estimação de propriedades físicas e termodinâmicas utilizando os métodos preditivos. No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões acerca do equilíbrio químico e de fases do sistema reacional da pirólise, bem como as propriedades estimadas que foram utilizadas na rotina de cálculo. O Capítulo 5 aborda as conclusões e sugestões para trabalhos futuros e, por fim, o Capítulo 6 é destinado as referências bibliográficas utilizadas no trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MICROALGAS

Microalgas são micro-organismos unicelulares, dotados de capacidade fotossintética, isto é, possuem clorofila e realizam o processo de fotossíntese; um grupo de organismos extremamente diversificados, desenvolvidos majoritariamente em ambientes aquáticos (desde rios à oceanos), que podem, ou não, compor colônias, além de serem dotados de pigmentos que atuam diretamente em suas colorações e no metabolismo foto-autotrófico (LI *et al.*, 2008; RAVEN *et al.*, 2007).

Microalgas estão entre os organismos fotossintéticos mais eficientes (HEILMANN *et al.*, 2010). E algumas espécies podem ter rendimentos lipídicos muito mais altos que as oleaginosas, ultrapassando a marca de 70% (p/p) (GRIS *et al.*, 2013). Segundo Guiry (2012), cerca de 72.500 espécies de microalgas já são conhecidas, este número se reduz para 44 mil que já foram nomeadas e publicadas, mas estima-se que o número real pode variar de 1 milhão a 350 milhões de espécies.

Além de principais responsáveis pela captação do dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera, as microalgas são apontadas como os principais agentes passíveis de gerar biodiesel renovável com capacidade de atender todo o setor de transportes, em escala mundial (DEMIRBAS, 2011). O entrave está nos custos de produção, que ainda não o torna competitivo frente às demais ofertas.

Por ser um grupo altamente heterogêneo é normal que haja diversas linhas na tentativa de agrupar microalgas a partir de características semelhantes. No trabalho de Tomaselli (2004) observa-se que estes microrganismos podem ser classificados com base na pigmentação, natureza química dos produtos de reserva e estrutura celular. Além destes, ainda vale destacar a diferenciação metabólica existente.

Sabe-se que é necessária a presença de, pelo menos, água, dióxido de carbono e luz solar para que estas espécies se desenvolvam. Sistemas de cultivos divergem quanto à finalidade; desde os mais simplistas, em que são criados em piscinões a céu aberto, a alguns com tecnologia empregada, onde uma aparelhagem específica, denominada fotobioreator, é responsável pelo controle de temperatura, iluminação, pH, visando elevada eficiência e produtividade. A capacidade volumétrica destes sistemas pode oscilar de poucos a bilhões de litros (BOROWITZKA, 1999).

Bem como os demais organismos existentes, microalgas podem sofrer alterações em meio intracelular, mudando suas estratégias metabólicas e conseqüentemente composição bioquímica, como resposta a variações no meio externo (bióticos e abióticos), também chamadas de ‘estresse ambiental’ (CHENG *et al.*, 2014). Logo o cultivo desta biomassa pode viabilizar a obtenção de determinados produtos de interesse e com maior valor agregado, como enzimas, fármacos, antioxidantes e outros (WESOFF, 2009). Através da manipulação de condições ambientais, como luz, temperaturas e nutrientes, que estimulam a biossíntese dos produtos previamente requeridos, provoca-se uma alteração na composição química da biomassa, flutuando os níveis percentuais de lipídeos, proteínas, carotenos, entre outros (DERNER, 2006).

A Tabela 2 apresenta como o teor de ácidos graxos é afetado quando uma área de cultivo é exposta a diferentes tipos de estresses. Vale ressaltar que diferentes culturas possuem respostas diversas quando cada parâmetro a ela é aplicado, podendo ser mensurado através de experimentação.

Tabela 2 - Efeitos de estresses, em diferentes culturas, na composição de ácidos graxos.

Condição	Efeito observado
Cultura com nitrogênio reduzido	Aumento percentual de ácidos graxos
Cultura com nitrogênio ampliado	Redução de C ₂₂ na composição
Aumento da intensidade luminosa	Aumento percentual de ácidos graxos
Temperatura reduzida	Aumento percentual de ácidos graxos insaturados Aumento de ácidos eicosapentaenóico e docosahexaenóico
Presença do íon manganês	Aumento percentual de ácidos graxos
Elevada concentração de CO ₂	Aumento percentual de ácidos graxos insaturados
Redução da razão entre nitrogênio e fósforo	Aumento percentual de ácidos graxos
Cultura com fósforo reduzido	Aumento percentual de ácidos graxos

Fonte: BEHRENS (1996)

Em seus trabalhos, Wesoff (2009), bem como Cohen e colaboradores (1988), destacam uma série de propriedades presentes nas microalgas que colocam o seu cultivo com um grau de superioridade quando comparado a plantas terrestres, tais como:

a) A velocidade de concretização do ciclo de vida de uma microalga, podendo atingir a idade adulta em pequenos intervalos de tempo. Por ser munido de alta eficiência na produção de matéria orgânica, é esperada uma alta produtividade;

b) Por se tratar de um organismo unicelular, ao longo de toda a biomassa não há alteração na composição química, podendo ser considerado como um montante uniforme. Entretanto o mesmo não ocorre em plantas terrestres, onde cada parte que as compõem (frutos, sementes raízes, folhas) deve ser tratada individualmente;

c) Microalgas possuem a capacidade de se desenvolver em ambientes diversos, ainda que sejam submetidas a condições extremas. Seu cultivo pode variar desde águas marinhas a de estuários, sendo indevido o uso desta para cultivo de plantas com fins agrícolas.

2.2 COMPOSIÇÃO BIOQUÍMICA DE MICROALGAS

Para o desenvolvimento do presente trabalho é fundamental que se conheça a composição de alimentação do sistema, bem como os possíveis compostos que serão formados a partir do mecanismo de decomposição da biomassa. Para tanto, uma investigação detalhada será feita e apresentada da composição de microalgas de forma generalizada, e, mais a frente, dos compostos que podem estar presentes nas fases resultantes do processo de pirólise.

A composição bioquímica de microalgas inclui majoritariamente carboidratos, lipídeos e proteínas, responsáveis por constituir cerca de 60-80% da biomassa seca (FELLER *et al.*, 2015). Os teores destes podem apresentar oscilações, variam de espécie para espécie, de um lote de produção para outro, dependendo, em especial, de parâmetros ambientais de cultivo, como iluminação, pH, temperatura (RICHMOND, 2004). Também podem ser encontrados alguns minerais (Fe, K, Ca), vitaminas, cinzas e água na composição total da biomassa (DINESHKUMAR *et al.*, 2017).

2.2.1 Carboidrato

O termo carboidrato refere-se a monômeros e polímeros de açúcares e derivados. A análise típica de carboidratos envolve uma hidrólise para decompor os polímeros em seus constituintes monoméricos (glicose, xilose, ramnose, galactose, fucose e outros), seguido de cromatografia para quantificação dos açúcares individuais (TEMPLETON *et al.*, 2012). Muitas espécies podem conter um elevado teor de carboidratos em sua composição; estes são encontrados, principalmente, na parede celular (na forma de celulose e polissacarídeos solúveis) e nos plastos (na forma de amido) (DOMOZYCH *et al.*, 2012; RISMANI-YAZDI, 2011).

Os carboidratos de microalgas são complexos e consistem em uma mistura de açúcares neutros, amino-açúcares e ácidos urônicos e essas composições variam entre espécies e condições de crescimento (PIEPER *et al.*, 2012). Choi e colaboradores (2010) encontraram que o monossacarídeo mais predominante na microalga *Chlamydomonas Teinhardtii* é a glicose (44,7% da composição da biomassa seca). Este resultado também foi observado por Templeton e colaboradores (2012), nas três microalgas estudadas (*Phaeodactylum tricorutum*, *Nannochloropsis sp.* e *Chlorella vulgaris*) a glicose é o principal monossacarídeo, seguido de perto pela manose e galactose.

O acúmulo de carboidratos na estrutura do microrganismo é justificado devido à incorporação de dióxido de carbono durante o processo fotossintético (CHOI *et al.*, 2010). Há uma gama de aplicações para os carboidratos extraídos de microalgas, compreendendo desde energias renováveis a matéria prima de fermentação, alimentação animal e desenvolvimento de novos fármacos (SCHULZE, 2017).

A caracterização precisa de carboidratos de microalgas é atualmente uma das principais barreiras à análise composicional detalhada de algas (LAURENS *et al.*, 2012), a Tabela 3 traz uma quantificação dos carboidratos para diferentes tipos de algas.

Tabela 3- Perfil de carboidratos em tipos diverso de algas (g/100 g carboidrato).

	<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	<i>Nannochloropsis sp.</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>
Glicose	13,77	48,84	23,41
Xilose	8,1	2,32	2,93
Ramnose	3,57	6,98	9,27
Galactose	7,65	16,28	27,8
Fucose	10,71	4,65	1,46
Arabinose	--	--	3,41
Manose	33,67	15,12	9,76
Ribose	2,55	5,81	1,95
Glucosamina	--	--	3,9
Ácido glicurônico	20,4	--	5,36
Ácido galacturônico	--	--	10,24

Fonte: Templeton e colaboradores, 2012. Adaptado.

2.2.2 Proteína

As proteínas são responsáveis por desempenhar uma quantidade relevante de funções essenciais, e guiado por sua ampla capacidade funcional, elas desenvolvem papéis essenciais em praticamente todos os fenômenos biológicos (GROMIHA, 2010). Microalgas podem apresentar um teor proteico superior quando comparados com alimentos como carne e soja, sendo vistas como uma fonte viável de proteína, compreendendo os chamados aminoácidos essenciais, o que justifica sua ampla utilização na nutrição alimentar, aplicações industriais e alimentação animal (BECKER, 2013).

As subunidades que compõem as proteínas são aminoácidos e, portanto, a qualidade nutricional de uma proteína é primariamente determinada pelo conteúdo, proporção e disponibilidade desses compostos (BECKER, 2013). Em diferentes trabalhos encontrados na literatura (TIBBETTS *et al.*, 2014; BARBARINO *et al.*, 2005; BECKER, 2013; VOLKMANN *et al.*, 2008) que quantificam o teor de aminoácidos para diferentes microalgas (*P. tricornutum*, *N. granulata*, *P. aeruginosum*, *T. chuii*, *C. fastigiata*, *U. fasciata*), há uma predominância de ácido aspártico e ácido glutâmico, paralelamente a leucina também aparece com elevadas taxas percentuais como evidenciado na Tabela 4.

Tabela 4 - Perfil de aminoácidos de diferentes microalgas (g/100 g proteína).

	<i>P.</i> <i>tricornutum</i>	<i>N.</i> <i>granulata</i>	<i>P.</i> <i>aeruginosum</i>	<i>T. chuii</i>	<i>C.</i> <i>fastigiata</i>	<i>U.</i> <i>fasciata</i>	<i>S.</i> <i>Platensis</i>
Aminoácidos							
Treonina	4,8	5,4	5,8	4	4,7	5,2	4,65
Valina	5,1	7,1	7,3	4,8	6	5,9	6,45
Metionina	2,7	3,5	3,7	2,4	1	0,9	2,05
Isoleucina	4,6	5,6	7,1	3,4	3,9	4	5,7
Leucina	7	11	11,9	7,3	8,5	7,9	9,26
Fenilalanina	4,8	6,2	6,3	4,7	6,4	5,3	4,45
Histidina	1,5	2,3	1,9	1,6	2,2	2,5	1,91
Lisina	6,4	8,5	8	5,6	6,9	5,2	4,42
Arginina	5,7	7,4	8,6	9,4	6,4	5,7	7,09
Triptofano	2,6	2,8	3,3	2,3	--	--	0,06
Ácido aspártico	11,6	11,4	15	14,1	8,8	13,4	9,86
Serina	4,8	5,6	7	4,2	6	5,9	4,59
Ácido glutâmico	18,8	14,1	15,6	12	10,4	12,9	13,4
Prolina	7,1	11,2	5	3,6	5,1	4,7	1,33
Glicina	5,5	7,5	7	6,5	6,9	6,7	1,1
Alanina	7,3	7,1	8,4	6	6	8,7	8,51
Cistina	1,5	1,6	2,2	2,8	--	--	0,59
Tirosina	3,4	4,2	5,8	3	3,8	3,3	5,26
Ácido cisteico	--	--	--	--	2,8	0,5	--

Fonte: TIBBETTS *et al.*, 2014; BARBARINO *et al.*, 2005; BECKER, 2013; VOLKMANN *et al.*, 2008. Adaptado.

2.2.3 Lipídio

As análises referentes aos lipídeos provenientes de microalga comumente fracionam este macronutriente em lipídeos neutros, na forma de triglicerídeos, mono e diglicerídeos ou ácidos graxos, e lipídeos polares, composto por colina, etanolamina, serina, água, glicolipídios e fosfolipídios (SALAM *et al.*, 2016). Os ácidos graxos são constituintes das moléculas lipídicas (ambos, neutros e polares) e designados com base no número total de átomos de carbono e o número de ligações duplas ao longo da cadeia hidrocarbonada (HALIM *et al.*, 2012). Os ácidos graxos saturados não possuem ligação dupla, enquanto os ácidos graxos insaturados possuem.

Yao e colaboradores (2015) realizaram uma investigação acerca do teor e composição de lipídeos de cinco espécies de microalga (*Chlamydomonas r.*, *Chlorella v.*, *Nannochloropsis sp.*, *Scenedesmus sp.*, e *Schizochytrium l.*), a distribuição majoritária está localizada entre as cadeias C14-C20 (lipídeos variando de quatorze a vinte átomos de carbono na cadeia hidrocarbonada, podendo ser saturados e insaturados). Isso também foi evidenciado por Yang e colaboradores (2017) ao desenvolver um estudo sobre a microalga *P. tricornutum*, encontrando alta composição de C14:0 (Ácido Mirístico), C16:0 (Ácido Palmítico), C16:1 (Ácido Palmitoleico) e C17:1 (Ácido cis10-Heptadecanóico) que juntos representam 62,01% dos ácidos graxos, estes resultados podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5- Composição de ácidos graxos dos lipídios totais de diferentes microalgas.

Ácidos graxos	Lipídeos totais					
	<i>C. reinhardtii</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>Nannochloropsis sp.</i>	<i>Scenedesmus sp.</i>	<i>S. limacinum</i>	<i>P. tricornutum</i>
C14:0	1,4	1,3	6,0	1,9	4,4	3,64
C14:1	0,6	0,2	0,2	0,3	--	--
C15:0	--	--	0,3	0,3	1,3	--
C16:0	26,7	20,0	19,4	31,1	60,1	20,45
C16:1 (isômero)	4,7	4,0	1,3	1,7	--	--
C16:1	0,2	0,4	24,3	0,8	0,1	33,42
C16:2	4,1	6,0	0,3	0,8	--	1,45
C16:3	1,9	12,5	1,1	2,4	0,1	--
C16:4	5,6	--	--	5,5	--	--
C17:0	2,4	0,2	0,2	0,3	0,5	4,50
C17:1	--	0,2	0,7	0,2	--	--
C18:0	2,8	1,2	0,4	1,6	1,5	0,56
C18:1c	16,3	9,2	3,2	10,5	--	2,01
C18:1t	2,6	0,9	0,3	2,4	--	--
C18:2	16,4	22,6	3,8	11,1	--	--
C18:3γ	4,1	--	0,5	1,5	0,1	--
C18:3	10,3	21,0	--	21	0,1	--

Fonte: YAO *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2017. Adaptado.

A composição lipídica presente na biomassa de microalga pode variar de 1 a 70%. Os lipídeos são formados por variados ácidos graxos, saturados e insaturados. O bio-óleo é resultado do processamento desta fonte, derivando-se em especial dos ácidos graxos. Huang e colaboradores (2016) destacam algumas vantagens encontradas neste óleo: constituições de ácidos graxos semelhantes aos óleos vegetais comuns; sob certas condições, pode chegar a 85% do peso seco; ciclo de crescimento de curto prazo; a produção industrial de bio-óleo de microalgas se tornará viável num futuro próximo (BECKER, 2013).

2.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA

A pirólise é um mecanismo de degradação térmica no qual a biomassa é submetida a um sistema com temperaturas elevadas em um ambiente com baixa presença ou ausência de oxigênio (DEMIRBAS, 2002). Como consequência deste processo é possível a obtenção de carvão vegetal (fração sólida), bio-óleo (fração líquido) e gás de síntese (fração gasosa). Seus respectivos teores podem oscilar e ser controlados por meio das condições de operação empregadas no sistema.

O processo não se restringe apenas na fase reacional, onde é realizada a decomposição da biomassa, etapas anteriores e posteriores devem ser levadas em conta. Na Figura 3, é apresentado um fluxograma simplificado do processo de pirólise contínuo.

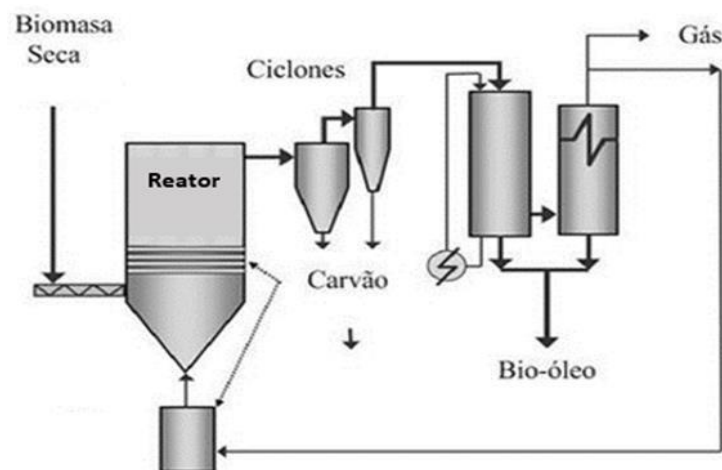


Figura 3 – Fluxograma de um processo pirólítico contínuo. Bridgwater (1999). Adaptado.

Toda biomassa, em sua composição, possui uma certa quantidade de água. A primeira etapa, destinada à secagem, baseia-se no controle desta para as demais fases, objetivando a retirada da umidade externa da biomassa. Bridgwater e colaboradores (1999) evidenciam que

o efeito da presença de água é bem complexo, podendo afetar a estabilidade, viscosidade, pH, corrosividade, dentre outras propriedades.

No pirolisador, ou também chamado de sistema reacional, ocorre a elevação da temperatura dando início as primeiras reações. A biomassa é submetida a temperaturas compreendidas entre 550 K e 1300 K, para obtenção de seus derivados. Nesta fase ainda é possível fazer o controle do tempo de residência da biomassa no reator, bem como a taxa de aquecimento (BRIDGWATER *et al.*, 1999). O resultado deste processo será destinado para etapas com menor grau de complexidade, focadas em separação e resfriamento dos produtos.

À medida que a biomassa se quebra em compostos menores, essas novas moléculas interagem entre si por meio de reações secundárias e terciárias (ambas homogêneas e heterogêneas) de forma que modificam o formato, a estrutura e sua composição (CHEN *et al.*, 2015). Em seguida, os produtos serão submetidos a um processo de separação, 'separador ciclone' que possibilitará a coleta da fração sólida (carvão) (BRIDGWATER, 2017).

A mistura volátil ainda deverá passar por um condensador (etapa de resfriamento), para que sejam adiante segregados os produtos líquidos (água de reação, umidade da biomassa e produtos orgânicos) e a fração não-condensável (gases permanentes, entre eles monóxido e dióxido de carbono e metano) (BRIDGWATER, 2017). Há casos, como demonstrado na Figura 3 que a corrente gasosa pode ser utilizada como fonte de aquecimento para o sistema (DEMIRBAŞ, 2002).

O processo de pirólise é extremamente flexível, tornando possível a alteração da composição dos produtos a partir da combinação adequada de alguns parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento). Com base nisso, Demirbas (2002) categoriza o processo em três diferentes arranjos: pirólise lenta ou convencional (carbonização), pirólise rápida e pirólise flash.

- **Pirólise Lenta** – É um processo em batelada, realizado com a exposição da biomassa a baixas temperaturas e reduzidas taxas de aquecimento, com longo tempo de permanência da matéria-prima no reator. A utilização do mecanismo nestas condições favorece a produção, em maior quantidade, de carvão vegetal (DHYANI *et al.*, 2018).

- **Pirólise Rápida** – Bridgwater (1999) aponta que são necessários três elementos fundamentais para determinar a ocorrência deste tipo de pirólise: (1) Taxas muito altas de aquecimento e transferência de calor, (2) Controle minucioso da temperatura de reação, que giram em torno de 800 K, com curto tempo de residência da fase vapor, tipicamente inferior a 2 segundos, (3) Resfriamento rápido dos voláteis para obtenção da fração líquida. O produto principal deste regime é o bio-óleo, uma mistura miscível de orgânicos polares e água.

• **Pirólise Flash** – O processo de pirólise flash é semelhante ao de pirólise rápida, entretanto uma elevada taxa de aquecimento e menor tempo de residência são requeridos (BRIDGWATER, 1999). A combinação destes parâmetros pode garantir até 70% de rendimento de produtos líquidos (incluindo o bio-óleo). Esta configuração do procedimento pode ser classificada como um processo de gaseificação, uma vez que os produtos obtidos são distribuídos majoritariamente em líquido e gás, com presença reduzida da fração sólida (CORTEZ *et al.*, 2008).

A Tabela 6 traz um quadro comparativo entre os principais tipos de pirólise e os parâmetros que os classificam.

Tabela 6 - Extensão dos principais parâmetros aplicados aos processos de pirólise.

	Pirólise Lenta	Pirólise Rápida	Pirólise Flash
Temperatura (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Taxa de aquecimento (K/s)	0,1-1	10-200	>1000
Tempo de residência (s)	450-550	0,5-10	<0,5

Fonte: DEMIRBASS (2002). Adaptado.

Visto que cada parâmetro tem uma influência direta no procedimento, é fundamental compreender como cada um pode afetar a biomassa durante sua degradação.

a) Efeito da temperatura: A elevação da temperatura do sistema facilita e promove a quebra das ligações químicas da biomassa, o que implica na sua decomposição (GUEDES *et al.*, 2018). O aumento da temperatura implica uma maior produção da fração líquida, entretanto quando operado com temperaturas muito elevadas é perceptível o efeito oposto, isso se dá devido às reações secundárias dos compostos voláteis; resultando em maior quantidade de gás (ISAHAK *et al.*, 2012). A variação da temperatura também implica em efeitos sobre a composição do carvão vegetal, quando o processo é realizado a temperaturas elevadas há uma redução percentual significativa de carvão vegetal, porém maior quantidade de carbono, fixo e total (ANTAL E GRØNLI, 2003). O comportamento descrito por Isahak e colaboradores (2012) pode ser visualizado na Tabela 7, elaborada por Klass (1998), que compara os percentuais obtidos de cada tipo de produto num processo de pirólise para diferentes faixas de temperatura, bem como a composição dos principais gases envolvidos.

b) Efeito da taxa de aquecimento: Trabalhos anteriores evidenciam que o aumento da taxa de aquecimento provoca um aumento da fração de bio-óleo extraída decorrente do processo de pirólise. Entretanto, uma vez que são atingidas taxas de aquecimento superiores, observa-se um platô no montante de bio-óleo e a influência do parâmetro é negligenciável.

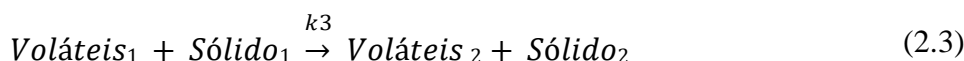
Onay e colaboradores (2001), a fim de entender a influência da taxa no processo de pirólise, realizaram experimentos com taxas de 100, 300 e 800 °C min⁻¹. Na condição de aquecimento de 300 °C min⁻¹ a fração líquida encontrada foi 58% maior que a observada em 100 °C min⁻¹, todavia ao elevar a taxa para 800 °C min⁻¹ notou-se um acréscimo de apenas 2%. Os demais produtos não sofreram alterações relevantes com a segunda observação.

Tabela 7 - Efeito da temperatura na produtividade e composição dos gases encontrados.

Parâmetro avaliado	Temperatura (°C)			
	500	650	800	900
Gases (% em massa)	12,3	18,6	23,7	24,4
Líquido (% em massa)	61,1	59,2	59,7	58,7
Sólido (% em massa)	24,7	21,8	17,2	17,7
Composição dos gases (% molar)				
H ₂	5,56	16,6	28,6	32,5
CO	33,5	30,5	34,1	35,3
CO ₂	44,8	31,8	20,6	18,3
CH ₄	12,4	15,9	13,7	10,5
C ₂ H ₆	3,03	3,06	0,77	1,07
C ₂ H ₄	0,45	2,18	2,24	2,43

Fonte: KLASS (1988). Adaptado.

c) Efeito do tempo de residência: Durante o processo de pirólise da biomassa é formada uma quantidade significativa de compostos voláteis. Se retido por um intervalo mais longo, estes compostos poderão sofrer reações secundárias, o que leva a uma redução na produção de bio-óleo (AKHTAR, 2012). Este arranjo reacional é explicado pelo modelo apresentado por Koufopoulos e colaboradores (1989), que utilizam o seguinte mecanismo de reações para descrever a cinética da pirólise de biomassa, representado pelas Equações 2.1-2.3.



Este modelo proposto por Koufopoulos e colaboradores indica que os voláteis e o sólido gerados na pirólise primária reagirão entre si, posteriormente, e darão origem a novos voláteis, gases e sólidos, com diferentes composições. O esquema parte do pressuposto que inúmeras

reações estão ocorrendo para formação de cada conjunto de produtos e que tais reações apresentam um caráter similar, sendo possível o agrupamento. As três reações são de decomposição, em que as duas primeiras representam a degradação da biomassa em si, já a terceira representa a degradação do sólido (carvão) e dos compostos voláteis em outros menos complexos.

d) Efeito do tipo de biomassa: A biomassa é tipicamente composta de proteínas, carboidratos e lipídeos, podendo ainda conter porcentagens relevantes de ‘extrativos’ (moléculas orgânicas de menor tamanho) e minerais. Estes estão presentes em diferentes proporções em diferentes tipos de biomassa, e estas proporções têm influência direta na distribuição dos produtos da pirólise (ANTAL E GRØNLI, 2003).

2.3.1 Caracterização e aplicação dos produtos da pirólise

2.3.1.1 Produtos Gasosos

Os gases liberados pelo processo de pirólise de biomassa geralmente são constituídos de dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como metano (CH_4), etano (C_2H_6) e etileno (C_2H_4) e ainda outros gases em menores quantidades, como propano (C_3H_8) e amônia (NH_3) (GOYAL *et al.*, 2008). A proporção encontrada para cada composto é inerente a biomassa e condições de operação utilizadas no processo.

O gás produzido pode ser submetido a processos de transformação química, possibilitando a geração de bioetanol, bioquímicos e gás de síntese, além de produtos voltados para a utilização e produção de combustíveis automotivos e de transporte, químicos e plásticos. Outra aplicação é a queima para servir como fonte de calor para o sistema pirolítico e/ou utilizado na geração de energia em turbinas e caldeiras (ANUAR SHARUDDIN *et al.*, 2016).

2.3.1.2 Produtos Líquidos

O líquido pirolítico é referido na literatura por termos como óleo de pirólise, líquido de microalga, bio-óleo bruto, alcatrão, entre outros (BRIDGWATER *et al.*, 1999). O líquido extraído, a temperatura ambiente, apresenta uma coloração vermelha/amarronzada escura, é altamente viscoso e possui odor característico de fumaça (GUEDES, *et al.*, 2018)

Os produtos principais compõem uma mistura miscível de orgânicos polares (75-80%) e água (20-25%). O bio-óleo (livre de água) de microalgas é uma mistura complexa de

compostos orgânicos, incluindo especialmente os nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos (MIAO *et al.*, 2004). Apresenta baixo teor de enxofre e pH na faixa de 9,3-9,9. Comparado com uma biomassa lignocelulósica, o bio-óleo de microalga possui percentual de oxigênio inferior, elevado HHV (poder calorífico), e concentração muito maior de nitrogênio, como demonstrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades físicas do bio-óleo de lignocelulósicas e microalgas.

Propriedades	Lignocelulósicas	Bio-óleo	Microalga
C	56,4%		61,52%
H	6,2%		8,50%
O	37,3%		20,19%
N	0,1%		9,79%
Densidade	1,2 kg l ⁻¹		1,16 kg l ⁻¹
Viscosidade (Pa s)	0,04–0,20 (a 40 °C)		0,10 (a 40 °C)
Poder calorífico	21 MJkg ⁻¹		29 MJkg ⁻¹

Fonte: Miao *et al.*, 2004. Adaptado.

Tomando como partida o trabalho desenvolvido Hu e colaboradores, 2013, em conformidade com outros trabalhos também publicados (REN *et al.*, 2018; SHUPING *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2017), é possível verificar que o bio-óleo é uma mistura bastante complexa, compreendendo mais de 200 compostos, que se segregam em álcoois, cetonas, ácidos, fenóis, ésteres, furanos, éteres, compostos oxigenados e nitrogenados, hidrocarbonetos, açúcares, entre outros. A Tabela 9 traz uma lista dos principais compostos encontrados no bio-óleo derivado da biomassa de microalga.

Tabela 9 - Principais compostos identificados no bio-óleo de microalga “verde-azuladas” (BGBA) através de análise GCeMS.

Nº	Compostos	Fórmula Molecular	Área (%) ¹
1	Ácido palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	9,82
2	Metilbenzeno	C ₇ H ₈	5,04
3	4-metilfenol	C ₇ H ₈	3,88
4	n-heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	3,88
5	Hexadecanamida	C ₁₆ H ₃₃ NO	3,86
6	Indole	C ₈ H ₇ N	3,24
7	Pirrol	C ₄ H ₅ N	2,99
8	Piridina	C ₅ H ₅ N	2,68
9	Octadecano	C ₁₈ H ₃₈	2,59
10	Fenol	C ₆ H ₆ O	2,38
11	4-Metilfenol	C ₇ H ₈	2,34
12	Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	2,3
13	3-Metilbutanonitrilo	C ₅ H ₉ N	1,88

¹Áreas de pico de compostos encontrados pela análise GCeMS.

Fonte: HU *et al.* (2013)

Algumas das possíveis aplicações industriais da fração líquida obtida pela pirólise de microalga, tais como: combustível de combustão; geração de energia; geração de calor; produção de produtos químicos e resina; usado como combustível de transporte e excelente substituto para os combustíveis fósseis; produção de anidro-açúcares como levoglucosan (GOYAL *et al.*, 2008).

2.3.1.3 Produtos Sólidos

Carvão é o que representa a fração sólida da pirólise (GUEDES *et al.*, 2018), sendo composto basicamente por carbono (63-91%) e oxigênio (10-30%), apresentando ainda nitrogênio em menor quantidade (PARK, 2014; BARTOLI, 2016). É razoável assumir que as matérias-primas produzidas pelo biocarvão também podem ter alto valor agregado em nutrientes, incluindo minerais. Isso pode fazer do biocarvão de microalgas uma opção atraente de sequestro de carbono e melhoria do solo (GRIERSON *et al.*, 2011). No entanto, é provável que a proporção e composição de nutrientes variem de espécie para espécie (BIRD *et al.*, 2011).

A Tabela 10 apresenta dados referentes às propriedades do carvão vegetal obtido através dos processos de pirólise rápida e lenta das microalgas da espécie *Spirulina Sp.* e *Spirogyra Sp.* (CHAIWONG *et al.*, 2015).

Tabela 10 - Propriedades do carvão vegetal derivado de pirólise lenta e rápida.

Propriedades	Valores típicos			
	Biocarvão pirólise lenta		Biocarvão pirólise rápida	
	Spirulina Sp.	Spirogyra Sp.	Spirulina Sp.	Spirogyra Sp.
Análises finais (%)				
C	45,26	62,37	39,27	55,02
H	1,24	0,37	1,37	1,97
O	50,93	35,15	53,08	37,48
N	2,57	2,11	5,85	5,01
Poder calorífico (MJ.kg ⁻¹)	11,96	18,58	9,79	17,63
Análises aproximadas (%)				
Matéria volátil	7,63	16,81	20,40	54,47
Carbono fixo	44,55	59,66	36,17	28,87
Cinzas	47,82	23,52	39,11	11,27

Fonte: CHAIWONG e KIATSIRIROAT (2015). Adaptado.

2.3.2 Poder calorífico

O poder calorífico é uma das propriedades mais importantes dos combustíveis provenientes de biomassa, podendo ser utilizado para cálculos de projeto ou simulações numéricas dos sistemas de conversão térmica de biomassa (FRIDL *et al.*, 2005). Pode-se definir como a quantidade de calor gerada quando uma quantidade unitária de substância é completamente oxidada.

O poder calorífico de combustíveis de biomassa pode ser determinado experimentalmente utilizando um calorímetro de bomba, em que se observa um processo mais complicado do ponto de vista técnico, de longa duração e envolvendo trabalhos manuais em laboratório ou podem ser calculados utilizando modelos matemáticos baseados na composição química da biomassa (SHENG E AZEVEDO, 2005).

Na literatura o poder calorífico encontra-se subdividido como poder calorífico superior e inferior, dependendo do estado da água presente na combustão. Se a água presente no sistema estiver na fase líquida, é chamado poder calorífico superior. Caso a água esteja presente na forma vapor, então é chamado de poder calorífico inferior (FLEMING *et al.*, 2002).

2.4 PRINCÍPIOS TERMODINÂMICOS

2.4.1 Equilíbrio químico e de fases

Equilíbrio pode ser definido como uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo (SMITH *et al.*, 2005). Um sistema isolado, após um determinado período, atinge um estado no qual não há tendência para que ocorram mudanças em seu interior, implicando numa igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças, como temperatura, pressão e potencial químico. De acordo com Prausnitz e colaboradores (1986), diferentes fases tendem a trocar seus componentes, quando submetidas a um contato, de modo que todos atinjam um valor constante, o chamado estado de equilíbrio.

O cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo busca estabelecer as relações entre as várias propriedades (em particular temperatura, pressão e composição) que acabam prevalecendo quando duas ou mais fases de um sistema reativo atingem um estado de equilíbrio em que cessou toda a tendência a novas mudanças.

As composições de equilíbrio encontradas são frequentemente muito distintas de uma fase para outra, fator que relaciona diretamente sua aplicação nos ramos da química e engenharia química, uma vez que inúmeros processos envolvem o contato entre fases, com

destaque para as operações unitárias como a extração, adsorção, destilação e absorção (ROSSI *et al.*, 2011).

Prausnitz e colaboradores (1986) ainda elencam três passos para a resolução, de forma generalizada, de qualquer problema que envolva equilíbrio químico e de fases em sistema multicomponente:

- I. O problema real é traduzido em um problema matemático abstrato;
- II. Uma solução é encontrada para o problema matemático;
- III. A solução matemática é traduzida de volta em termos fisicamente significativos.

Para que haja um equilíbrio termodinâmico, são condições necessárias a presença de equilíbrio térmico, equilíbrio mecânico e equilíbrio químico, definidos respectivamente por uma igualdade e uniformidade de temperatura, pressão e potencial químico de cada componente ao longo das fases. Para um sistema fechado, heterogêneo compreendendo π fases e m componentes, as Equações 2.4, 2.5 e 2.6, representam respectivamente os equilíbrios térmico, mecânico e químico (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (2.4)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Além do critério de igualdade dos potenciais supracitados, é necessária uma função para realizar a predição do equilíbrio químico e de fases simultâneo. Trabalhos anteriores apresentam uma série de rotinas de cálculos e metodologias matemáticas capazes de desenvolver o problema (comumente focada na minimização ou maximização de uma função objetivo) (ROSSI *et al.*, 2011; SANDERSON *et al.*, 1973; XIAO *et al.*, 1989); esta dissertação é direcionada para o método da minimização da energia livre de Gibbs.

Relacionando a primeira e a segunda lei da termodinâmica, considerando temperatura e pressão constantes (Equação 2.7) e partindo da definição da energia de Gibbs (Equação 2.8), tem-se que (Equação 2.9):

$$dU + PdV - Tds \leq 0 \quad (2.7)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (2.8)$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (2.9)$$

Este critério de equilíbrio indica que todos os processos irreversíveis, ocorrendo a T e P constantes, avançam em direção que causa uma diminuição na energia de Gibbs do sistema. Consequentemente, o estado de equilíbrio químico e de fases para um sistema é aquele no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as modificações possíveis no sistema com temperatura e pressão especificadas (SMITH *et al.*, 2005).

Modelos para o cálculo de equilíbrio pode ser desenvolvido a partir de duas abordagens: estequiométrica e não-estequiométrica (BARUAH *et al.*, 2014). A estequiométrica requer uma clara definição do conjunto de equações estequiométricas que englobe as reações químicas e compostos que estão envolvidas no sistema reacional, o cálculo é realizado partindo das constantes de equilíbrio (PUIG-ARNAVAT *et al.*, 2010). Já com a abordagem não-estequiométrica não é necessário detalhar as reações, computa-se as composições de equilíbrio para quando a energia livre de Gibbs é mínima. Apenas a composição de alimentação é requerida como dado de entrada, o que torna a abordagem particularmente adequada para biomassa (BASU, 2013).

São vários os trabalhos relevantes desenvolvidos que partem da metodologia de minimização da energia de Gibbs para realizar o cálculo do equilíbrio químico e de fases de um sistema reacional. White *et al.* (1958) foram os primeiros a utilizar técnicas de otimização para determinar a composição de equilíbrio de misturas complexas, utilizou-se duas abordagens diferentes uma voltada para programação linear e outra com base no algoritmo do gradiente descendente. Gautam e Seider (1979) aplicaram o algoritmo de programação quadrática de Wolf para calcular a composição de equilíbrio químico e de fases em sistemas reacionais, a fim de evitar a convergência para mínimos de maneira forçada, inseriu-se um algoritmo de partição de fases para verificar a estabilidade das fases durante os cálculos de equilíbrio, porém não foi possível evitar a possibilidade de convergência para mínimos locais.

Soares e colaboradores (1982) utilizaram o método de Newton-Raphson para solucionar os problemas de equilíbrio, entretanto o algoritmo depende fortemente de uma boa seleção de condições iniciais para que a convergência para soluções triviais seja evitada. Ao avaliar técnicas de otimização global McDonald e Floudas (1995) utilizaram o algoritmo de Floudas e Visweswaran (1990, 1993) para obter mínimos globais quando a fase líquida é modelada pela equação de NRTL. Para fases líquidas não ideais modeladas por UNIQUAC McDonald e Floudas (1994) demonstram que a função de Gibbs pode ser transformada em duas funções convexas, podendo então ser utilizado o algoritmo de Falk e Soland (1969). McDonald e Floudas (1995) estendem essa mesma abordagem para modelos como UNIFAC, Wilson, ASOG, em situações que são aplicados para determinar o coeficiente de atividade.

Em outro trabalho, McDonald e Floudas (1997) apresentam um algoritmo (GLOPEQ) que garante teoricamente a convergência para soluções ótimas a partir de qualquer condição inicial.

Uma abordagem para minimização de Gibbs utilizando programação linear foi proposta por Rossi e colaboradores (2009) que garante o ótimo global com certo nível de precisão para as composições das fases no equilíbrio, sua aplicação é possível a qualquer modelo termodinâmico. A estratégia utilizada mostrou-se robusta, de simples implementação, aplicável a sistemas binários e ternários a baixa e alta pressão. Uma vez que a abordagem proposta pode encontrar valores confiáveis para o número de fases e sua composição, esses resultados podem ser usados como estimativa inicial em algoritmos de programação não-linear a fim de obter dados mais precisos da composição de equilíbrio do sistema.

Rossi e colaboradores (2011) realizaram o cálculo de equilíbrio para diferentes sistemas reativos utilizando o algoritmo de programação não-linear CONOPT2. Considerou-se a formação de uma fase gasosa, modelada como gás ideal, uma fase líquida, modelada pela equação de Wilson, e uma sólida, na qual apenas componentes em estado puro foram considerados. Observou-se que a utilização de modelos convexos para minimização da energia livre de Gibbs pôde garantir o ótimo global sem que dependesse de um chute inicial.

No que diz respeito à compreensão do sistema reacional quando a biomassa é submetida a processamento com temperaturas elevadas, Doherty e colaboradores (2012) desenvolveram um modelo no software Aspen Plus com base na metodologia da minimização da energia livre de Gibbs para o cálculo da composição de equilíbrio no processo de gaseificação de biomassa sob diferentes condições de operação. A partir dos dados obtidos pelo modelo observou-se boa concordância com dados experimentais para composição do gás de síntese, calor de reação e eficiência de conversão.

Tang e colaboradores (2005) desenvolveram um modelo termodinâmico para estimar a composição de equilíbrio da gaseificação com água supercrítica, utilizando como base a equação de estado Peng-Robinson e a minimização da energia livre de Gibbs, resultados observados foram comparados com dados experimentais da literatura apresentando concordância satisfatória. Jarunghammachote e Dutta (2008) utilizaram a minimização da energia livre de Gibbs para prever a composição de gases (CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , H_2 e N_2) no processo de gaseificação de biomassa em três diferentes gaseificadores, os resultados mostraram que a conversão de carbono no processo de gaseificação desempenha um papel importante no modelo.

Freitas e colaboradores (2012) também utilizaram a metodologia de minimização de Gibbs e maximização da entropia para determinar a composição e temperatura de equilíbrio, respectivamente, na gaseificação de microalgas para analisar termodinamicamente a produção de hidrogênio e gás de síntese. O processo foi analisado para diferentes condições de temperatura, pressão e proporção de reagente. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com demais dados anteriormente publicados, experimentais e simulados.

A partir da literatura, observa-se que a metodologia de minimização da energia livre de Gibbs se mostra robusta e confiável para proceder a rotina de cálculos de equilíbrio químico e de fases simultâneo com finalidade de obter as composições de equilíbrio para o sistema reacional.

2.4.2 Modelagem termodinâmica

Modelos termodinâmicos podem ser utilizados com inúmeras finalidades desde a predição de propriedades à cálculos de equilíbrio de fases. A seleção do modelo depende de uma série de parâmetros ligados ao processo, tais como: composição do sistema, pressão e temperatura de operação, disponibilidade de dados, entre outros. Estes modelos contribuem na compreensão de como o sistema deverá se comportar (EDWARDS, 2001).

2.4.2.1 Equações de Estado

Equação de Estado (EOS) é uma função semiempírica expressa na forma de uma relação entre pressão, volume e temperatura de uma substância pura (ZOHURI, 2018). É uma equação termodinâmica que descreve o estado da matéria sob um determinado conjunto de condições físicas. A sua aplicação a misturas requer uma variável adicional (composição) e, portanto, uma adequada regra de mistura (RAMDHAREE *et al.*, 2013).

A forma mais simples de uma equação de estado parte da ideia de que as moléculas do sistema não interagem uma com as outras, a não ser por colisões elásticas, esta abordagem é chamada de gás ideal (PELTON, 2019). Pode-se dizer que o comportamento de sistemas se aproxima do comportamento de um gás ideal à medida que pressões são reduzidas e temperaturas elevadas.

Uma classe bastante popular são as equações de estado cúbicas as quais podem ser aplicadas em uma ampla faixa de temperatura e pressão, bem como misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos complexos (WEI *et al.*, 2000). Eles também podem ser aplicados a fases supercríticas sem encontrar dificuldades conceituais (RAMDHAREE *et al.*, 2013). O principal objetivo do desenvolvimento de equações de estado foi a geração de

dados (volumétricos e termo físicos) que pudessem auxiliar também nos cálculos de equilíbrio vapor-líquido (OLIVEIRA *et al.*, 2011). As EOS podem ser utilizadas na predição do comportamento, especialmente para misturas que contêm hidrocarbonetos pesados (MESBAH *et al.*, 2017).

2.4.2.2 Modelos de Energia de Gibbs em Excesso

A energia de Gibbs em excesso é definida como a diferença entre a energia de Gibbs de uma solução real e o valor que ela teria em uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição, conforme a Equação 2.10 (SMITH *et al.*, 2005).

$$G^E = G - G^{id} \quad (2.10)$$

em que G^E é a energia de Gibbs em excesso, G^{id} é a energia de Gibbs de uma solução ideal, que pode ser obtida a partir da Equação 2.11.

$$G^{id} = \sum n_i G_i + RT \sum n_i \ln x_i \quad (2.11)$$

na qual G_i é a energia de Gibbs do componente puro i , x_i é a fração molar do componente i na solução e n_i é o número de mols do componente i na solução.

No que diz respeito ao comportamento da fase líquida, quando as concentrações reais não fornecem relações lineares simples para o comportamento de uma solução, coeficientes de atividade, γ_i , são usados para expressar desvios da lei de Raoult. Os coeficientes de atividade estão diretamente relacionados às funções de excesso e quando caracterizados em termos destas funções auxiliam numa maior compreensão do comportamento da solução (ROWLINSON *et al.*, 2019).

Para uma mistura, a energia total de Gibbs em excesso, G^E , é definida pela Equação 2.12.

$$G^E = RT \sum_i^{NC} n_i \ln \gamma_i \quad (2.12)$$

A aplicação dos critérios de equilíbrio é facilitada pela introdução da fugacidade, uma propriedade que substitui o potencial químico, porém não apresenta suas características indesejáveis. Para um fluido real, a Equação 2.13 a fugacidade da espécie pura i :

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.13)$$

onde $\Gamma_i(T)$ é uma constante de integração e f_i é a fugacidade da espécie pura.

A dependência da composição da fugacidade de uma espécie em uma solução ideal é particularmente simples (SMITH *et al.*, 2005). Para o caso de uma solução ideal a Equação 2.14

$$\mu_i^{id} \equiv G_i^{id} = G_i + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i} \right) \quad (2.14)$$

Por definição, a Equação 2.15 traz uma expressão para a solução ideal:

$$\mu_i^{id} \equiv G_i^{ua} = G_i(T, P) + RT \ln x_i \quad (2.15)$$

em que a fração molar é representada por x_i e o sobrescrito *id* indica uma propriedade de solução ideal.

Comparando e rearranjando as Equações 2.14 e 2.15, obtém-se a Equação 2.16:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (2.16)$$

conhecida como regra de Lewis/Randall, aplicável a espécies presentes em uma solução ideal submetida qualquer condição de temperatura, pressão e composição, indicando que a fugacidade em uma solução ideal é proporcional a sua fração molar. Esta regra possui aplicabilidade especial no cálculo da energia de Gibbs em excesso.

A Equação 2.13 pode ser reescrita na forma de propriedade parcial, conforme trazido na Equação 2.17:

$$\bar{G}_i = G_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.17)$$

Relacionando a regra de Lewis/Randall na Equação 2.13 para a solução ideal é possível obter a Equação 2.18:

$$G_i^{ua} = G_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (2.18)$$

Subtraindo as Equações 2.17 e 2.18 encontra-se uma expressão (Equação 2.19) para o cálculo do coeficiente de atividade da espécie *i* na solução, γ_i , (Equação 2.20) e da energia de Gibbs parcial em excesso (Equação 2.21)

$$G_i - G_i^{id} = RT \ln \frac{f_i}{x_i f_i} \quad (2.19)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{x_i f_i} \quad (2.20)$$

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.21)$$

A energia molar de Gibbs em excesso, g^E , é relacionada a G^E pela Equação 2.22.

$$g^E = \frac{G^E}{n_T} \quad (2.22)$$

Em uma condição de temperatura constante, a energia livre de Gibbs molar de excesso, g^E , de uma mistura depende da composição desta e, em menor grau, da pressão. Em condições de pressões baixas ou moderadas, afastado das condições críticas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno, a ponto de poder ser negligenciado (PRAUSNITZ, 1986). Logo, modelos termodinâmicos voltados para energia de Gibbs molar em excesso frequentemente dependerão unicamente da composição das misturas, tendo ainda a temperatura como variável de alta relevância.

Os modelos podem ser diferenciados e agrupados conforme a teoria que adotam como base. A partir do conceito de solução aleatória desenvolveu-se os primeiros modelos e, apesar de modelos mais avançados terem sido criados, ainda são utilizados. Tal fato se deve a possibilidade de correlacionar satisfatoriamente sistemas polares complexos de equilíbrio líquido-vapor, a disponibilidade de parâmetros para muitos sistemas em bancos de dados, a disponibilidades destes modelos em simuladores comerciais, e seus parâmetros podem ser estimados facilmente e com poucos dados (KONTOGEOORGIS *et al.*, 2010).

Os modelos de solução aleatória podem ter utilidade para misturas não polares, mas são considerados inadequados para misturas que contêm compostos polares e associados (RAAL *et al.*, 1998). Nesta classe, destacam-se os modelos de Margules e Van Laar.

A teoria do conceito da composição local lida com a possibilidade de que as composições locais variem fortemente da composição do sistema. Devido às forças intermoleculares, a mistura de moléculas nunca é inteiramente aleatória e contabilizar a não-aleatoriedade pode levar a melhores modelos e melhores descrições do comportamento de fase (RENON *et al.*, 1969). Os modelos de composição local possuem flexibilidade limitada no ajuste de dados, entretanto são implicitamente passíveis de generalização para sistemas multicomponentes sem a introdução de quaisquer outros parâmetros. Pode-se citar como modelos que partem desta teoria o NRTL (Non-Random Two Liquid), Wilson e UNIQUAC (universal quasichemical).

Nos métodos de contribuição por grupo, assume-se que a mistura não consiste em moléculas, mas sim de grupos funcionais (GMEHLING, 1998). O objetivo básico do método de solução de grupos é utilizar dados de equilíbrio de fase existentes para prever o equilíbrio de fases de sistemas para os quais não há dados disponíveis (FREDENSLUND *et al.*, 1977),

dentre estes pode-se citar o ASOG (*Analytical Solutions of Groups*) e UNIFAC (*UNIversal Functional Activity Coefficient*).

2.4.3 Modelo UNIFAC

O método UNIFAC para a estimação de coeficientes de atividade depende do conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução das unidades estruturais (chamados de subgrupos) a partir das quais as moléculas são formadas ao invés de uma solução das próprias moléculas. Um número, definido como k , identifica cada subgrupo. O volume relativo R_k e a área superficial relativa Q_k são propriedades específicas dos subgrupos. Os coeficientes de atividade não dependem somente das propriedades anteriormente citadas, mas também de interações entre os subgrupos. A grande vantagem do método UNIFAC é que um número relativamente pequeno de subgrupos se combina para formar um número muito grande de moléculas (FREDENSLUND, 1977).

Como o método teve seu desenvolvimento como base no UNIQUAC, a metodologia para determinar a energia de Gibbs em excesso também é subdividida em duas partes: uma combinatorial e outra residual, Equação 2.23. A seção combinatorial, Equação 2.24, fornece a contribuição devido às diferenças no tamanho e forma das moléculas no sistema, já a residual, Equação 2.25, é devido às interações energéticas entre os grupos.

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T,P} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{comb} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{res} \quad (2.23)$$

$$\frac{g_{comb}^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln \gamma_i^{comb} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \left\{ -\ln x_i + \left[1 - \frac{z}{2} q_i\right] \ln \phi_i + \frac{z}{2} q_i \ln \theta_i \right\} \quad (2.24)$$

$$\frac{g_{res}^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \ln \gamma_i^{res} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{l=1}^{NC} v_{li} \left\{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \right\} \quad (2.25)$$

Realizando o somatório das partes, a energia de Gibbs em excesso é dada pela Equação 2.26:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \left\{ -\ln x_i + \left[1 - \frac{z}{2} q_i\right] \ln \phi_i + \frac{z}{2} q_i \ln \theta_i + \sum_{l=1}^{NC} v_{li} \left\{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \right\} \right\} \quad (2.26)$$

O cálculo do coeficiente de atividade pelo modelo UNIFAC também é dividido em uma parcela residual e outra combinatorial, conforme a Equação 2.27.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.27)$$

em que a contribuição combinatorial depende unicamente do tamanho e formato das moléculas presentes. E pode ser calculado de acordo com a Equação 2.28:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i^{NC}}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.28)$$

O parâmetro do componente puro l_i é definido pela Equação 2.29:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.29)$$

Os parâmetros r_i e q_i são calculados como a soma dos valores obtidos em tabela para R'_k e Q_k , que correspondem ao volume e área superficial dos grupos UNIFAC respectivamente, determinados pelas Equações 2.30 e 2.31.

$$r_i = \sum_k^{NG} v_k^{(i)} R'_k \quad (2.30)$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_k^{(i)} Q_k \quad (2.31)$$

Assim como no método UNIQUAC o parâmetro z é o índice de coordenação e assume valores entre 6 e 12, entretanto para líquidos em condições normais este valor aproxima-se de 10, de acordo com Prausnitz e colaboradores (1986). X_i corresponde a fração molar do componente i . Os somatórios são realizados sobre todos os componentes, incluindo o componente i . Já Φ_i e θ_i são as frações de volume e da área superficial da molécula respectivamente, podem ser determinadas utilizando as Equações 2.32 e 2.33.

$$\theta_i = \frac{Q_i X_i}{\sum_j Q_j X_j} \quad (2.32)$$

$$\phi_i = \frac{R'_i X_i}{\sum_j R'_j X_j} \quad (2.33)$$

Enquanto a contribuição residual ao coeficiente de atividade está voltada para a área dos grupos e a interação entre eles. Sendo calculada através da Equação 2.34 a seguir:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{NG} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.34)$$

onde Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo residual na molécula e $\ln \Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade residual do grupo referente à solução contendo somente moléculas do tipo i . O termo $\ln \Gamma_k^{(i)}$ mostra que o coeficiente de atividade γ_i tende a unidade quando $x_i \rightarrow 1$.

Para obtenção do coeficiente de atividade residual do grupo temos utiliza-se a Equação 2.35:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{kn}} \right] \quad (2.35)$$

onde θ_m é a fração de área do grupo m e o somatório é realizado sobre todos os diferentes grupos. θ_m é calculado de forma similar a θ_i , como demonstrado pela Equação 2.36:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.36)$$

A fração molar do grupo m na mistura, X_m , é dada pela Equação 2.37:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{NC} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{NC} \sum_{m=1}^N x_i v_{mi}} \quad (2.37)$$

O cálculo do parâmetro de interação binário ψ_{mn} de grupo é feito pela Equação 2.38:

$$\psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (2.38)$$

Vale destacar que não há simetria no parâmetro, logo $a_{mn} \neq a_{nm}$ e os valores utilizados para este foram obtidos através de dados experimentais.

Para o cálculo de $\ln \Gamma_k^{(i)}$ o mesmo processo das Equações 2.35 a 2.38 é repetido, entretanto há uma diferenciação na forma em que a fração molar é obtida, como indicado pela Equação 2.39.

$$X_m^{(i)} = \frac{v_m^{(i)}}{\sum_k v_k^{(i)}} \quad (2.39)$$

Fredenslund e colaboradores (1977) indicam que esta metodologia entrega uma confiável e precisa predição de equilíbrio vapor-líquido, inclusive em casos que pouca ou nenhuma informação experimental é conhecida. O método ainda apresenta outras vantagens, como a flexibilidade, simplicidade e grande variedade de aplicabilidade. Por outro lado, todos os compostos devem ser condensáveis e o método não pode ser aplicado quando há presença de polímeros na mistura (BEHERA, 2010). Pode ser empregado para cálculo de equilíbrio líquido-líquido, sólido-líquido, vapor-líquido, determinar pressão de vapor em componentes puros, pontos de Flash, solubilidade de gases, e outros.

2.4.4 Estimativa de Propriedades Termodinâmicas

Ao realizar a abordagem de qualquer metodologia de cálculo para obtenção da energia livre de Gibbs faz-se necessário o conhecimento e uso de algumas propriedades

termodinâmicas, dentre elas a capacidade calorífica, a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação. Entretanto, diversas são as situações em que não há disponibilidade de dados experimentais na literatura, de modo que se torna recomendável obtê-los por meio estimativas.

As principais técnicas empregadas para o desenvolvimento de métodos de estimação estão pautadas na teoria (termodinâmica estatística e mecânica quântica), relações empíricas (correlações da propriedade requerida com variável, características do composto determinado experimentalmente) ou no princípio de contribuição por grupo, onde só é preciso conhecer a estrutura química do composto (KOLSKA, 2012). Devido à praticidade, simplicidade e universalidade, os métodos empíricos e de contribuição por grupo são os mais utilizados (POLING *et al.*, 2001).

Os métodos de contribuição por grupo utilizam algumas características estruturais, como número de fragmentos (átomos, ligações ou grupo de átomos em uma molécula) e índices topológicos a fim de expressar a relação entre a propriedade e a estrutura molecular do composto (GONZÁLES *et al.*, 2007). Tais métodos são desenvolvidos com base no chamado "princípio aditivo", o que significa que qualquer composto pode ser dividido em fragmentos, geralmente átomos, ligações ou grupo de átomos. A cada um destes fragmentos é atribuído um valor parcial denominado contribuição, que por sua vez são determinados a partir de dados experimentais conhecidos. A propriedade de um composto, enfim, é obtida somando-se os valores de todas as contribuições apresentadas na molécula (KOLSKA, 2012).

Ao longo dos anos, uma gama de métodos foi desenvolvida divergindo quanto a seu campo de aplicação e na forma em que faz a utilização de dados experimentais; em sua maioria são utilizados para realizar a predição de fator acêntrico, parâmetros de equação de estado, propriedades críticas, coeficiente de atividade, pressão de vapor, viscosidade de gases e líquidos, capacidade calorífica, entre outros (JOBACK e REID, 1987; GANI e CONSTANTINOU, 1996; POLING *et al.*, 2001). Métodos de contribuição por grupo podem também ser utilizados para prever parâmetros de interação de grupos desconhecidos do modelo UNIFAC (GONZÁLES *et al.*, 2007)

O método de Joback, elaborado por Joback e Reid (1987), é uma simples metodologia baseada no conceito de contribuição por grupo proposto para estimar onze propriedades físicas de compostos puros, dentre as quais estão as propriedades críticas, entalpia padrão de formação e Gibbs padrão de formação, listadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Lista de equações para estimar as propriedades físicas de componentes puros com método Joback.

Propriedade	Símbolo	Unidade	Equação	
Ponto de ebulição	T_b	K	$T_b = 198,2 + \Sigma^1$	(2.40)
Ponto de fusão	T_f	K	$T_f = 122,5 + \Sigma^1$	(2.41)
Temperatura crítica	T_c	K	$T_c = T_b[0,584 + 0,965\Sigma - (\Sigma^1)^2]^{-1}$	(2.42)
Pressão crítica	P_c	bar	$P_c = (0,113 + 0,0032n_A - \Sigma^1)^{-2}$	(2.43)
Volume crítico	V_c	cm ³ /mol	$V_c = 17,5 + \Sigma^1$	(2.44)
Entalpia padrão de formação	$\Delta H_{f,298}^\circ$	kJ/mol	$\Delta H_{f,298}^\circ = 68,29 + \Sigma^1$	(2.45)
Gibbs padrão de formação	$\Delta G_{f,298}^\circ$	kJ/mol	$\Delta G_{f,298}^\circ = 53,88 + \Sigma^1$	(2.46)
Capacidade calorífica	C_p°	J/mol.K	$C_p^\circ = \Sigma^1(a) - 37,93 + [\Sigma^1(b) + 0,21.T + \Sigma^1(c) - 3,91.10^{-4}]T^2 + \Sigma^1[(d) + 2,06.10^{-7}]T^3$	(2.47)
Entalpia de vaporização	ΔH_{vb}	kJ/mol	$\Delta H_{vb} = 15,3 + \Sigma^1$	(2.48)
Entalpia de fusão	ΔH_f	kJ/mol	$\Delta H_f = -0,88 + \Sigma^1$	(2.49)
Viscosidade do líquido	η_L	Ns/m ²	$\eta_L = MW \cdot \exp\{[\Sigma^1(\eta_A) - 597,82]/T + [\Sigma^1(\eta_B) - 11.202]\}$	(2.50)

¹ A notação Σ significa que, para a propriedade de interesse particular, soma-se o produto do número de vezes que um grupo aparece no composto e as contribuições deles.

Fonte: Joback *et al.*, 1987. Adaptado.

Para a predição utilizando o método Joback, um conjunto comum de grupos estruturais foi empregado, os mesmos adotados por Lydersen (1955), capazes de cobrir uma vasta variedade de compostos orgânicos. Para as equações não foram assumidas interações entre os grupos e os parâmetros estruturalmente dependentes são obtidos apenas somando a frequência de cada grupo no composto (JOBACK e REID, 1987). Por ser uma aproximação de primeira ordem, uma alta precisão não é alcançada. Ainda que as predições sejam um tanto confiáveis, é indicado que estimativas do ponto de ebulição e, em particular, do ponto de fusão sejam consideradas apenas como valores aproximados (REID *et al.*, 1987; JOBACK *et al.*, 1987).

Gani e Constantinou (1994) propuseram um método de estimativa de propriedades aditivas, baseado em operadores de conjugação e aplicáveis a compostos orgânicos. A rotina de cálculo para determinar cada propriedade que pode ser estimada pelas equações apresentadas na Tabela 12.

No método de Constantinou-Gani, a estrutura molecular de um composto é considerada uma junção entre dois tipos de grupos: grupos funcionais simples, ou seja, os grupos de primeira ordem e grupos funcionais com os grupos de primeira ordem compondo grandes blocos, que correspondem aos grupos de segunda ordem. Demonstrou-se que incluindo mais informações sobre a estrutura molecular de um composto de maneira

sistemática, é possível melhorar substancialmente a precisão de uma variedade de propriedades de compostos, capturar as diferenças mínimas entre isômeros e fornece uma base que pode ser considerado no desenvolvimento de técnicas mais simples.

Tabela 12 – Lista de equações para estimar as propriedades físicas de componentes puros com método Constantinou-Gani (CG).

Propriedade	Símbolo	Unidade	Equação
Ponto de ebulição	T_b	K	$T_b = 204,359 + \ln(\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.51)
Ponto de fusão	T_f	K	$T_c = 102,425 + \ln(\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.52)
Temperatura crítica	T_c	K	$T_c = 181,128 + \ln(\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.53)
Pressão crítica	P_c	bar	$P_c = (0,10022 + \Sigma^1 + W.\Sigma^2)^{-2} + 1,3705$ (2.54)
Volume crítico	V_c	cm ³ /mol	$V_c = -0,00435 + (\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.55)
Entalpia de formação	$\Delta H_{f,298}^\circ$	Kj/mol	$\Delta H_{f,298}^\circ = 10,835 + (\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.56)
Gibbs padrão de formação	$\Delta G_{f,298}^\circ$	Kj/mol	$\Delta G_{f,298}^\circ = -14,83 + (\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.57)
Entalpia de vaporização	ΔH_{vb}	Kj/mol	$\Delta H_{vb} = 6,829 + (\Sigma^1 + W.\Sigma^2)$ (2.58)

¹ A notação Σ significa que, para a propriedade de interesse particular, soma-se o produto do número de vezes que um grupo primário aparece no composto e as contribuições deles.

² Segue a mesma lógica anteriormente citada, contudo representa os grupos secundários.

Fonte: Poling *et al.*, 2001. Adaptado.

O método Constantinou-Gani permite realizar a estimativa de várias propriedades importantes: ponto de ebulição, ponto de fusão, propriedades críticas, entalpia padrão de vaporização a 298 K, Gibbs padrão energia, entalpia padrão de formação a 298 K.

Além dos métodos citados anteriormente, ainda é possível encontrar na literatura outras metodologias com diferentes abordagens e técnicas de predição de propriedades, apresentando particularidades e vantagens sobre as demais, como as faixas de aplicação, erro relativo médio e propriedades que podem ser estimadas (Fedors, 1982; Daubert e Danner, 1989; Benson *et al.*, 1968).

O método elaborado por Ambrose (1980) pode ser utilizado para estimar as propriedades críticas (temperatura, pressão e volume). É um método de contribuição de grupo e para sua utilização é necessário o conhecimento da estrutura molecular do componente e em situações específicas a temperatura de ebulição e o peso molecular, como demonstrado nas Equações 2.59 e 2.61.

$$T_c = T_b \left[1 + (1,242 + \sum_k N_k T_{ck})^{-1} \right] \quad (2.59)$$

$$P_c = M_w (0,339 + \sum_k N_k P_{ck})^{-2} \quad (2.60)$$

$$V_c = 40 + \sum_k N_k V_{ck} \quad (2.61)$$

em que T_{ck} , P_{ck} e V_{ck} são as contribuições de cada grupo. N_k representa o número de vezes que determinado grupo aparece na estrutura.

Os resultados obtidos a partir do método de Ambrose são significativamente mais acurados que os obtidos por Lydersen (1955) e Joback (1987) (KLINCEWICZ *et al.*, 1984; ASPEN PLUS), em contrapartida apresenta maior complexidade para utilização. Os erros médios relativos para aproximadamente 400 compostos orgânicos são, em percentual: 4,6, 2,8 e 0,7 para pressão, volume e temperatura crítica, respectivamente.

O método desenvolvido por Lydersen (1955) é o predecessor de diversos outros métodos, como: Joback(1984), Klincewicz (1984), Ambrose (1980) e Constantinou-Gani (1995). Este método de contribuição de grupo permite a estimação de propriedades críticas. Possui uma vasta abrangência, no entanto diversos dados experimentais de propriedades críticas tornaram-se disponíveis desde o desenvolvimento do relatório por Lydersen (KLINCEWICZ *et al.*, 1984). As propriedades são estimadas por meio das Equações 2.62 a 2.64.

$$T_c = \frac{T_b}{0,567 + \sum G_i - (\sum G_i)^2} \quad (2.62)$$

$$P_c = \frac{M_w}{(0,34 + \sum G_i)^2} \quad (2.63)$$

$$V_c = 40 + \sum_k G_i \quad (2.64)$$

em que G_i são as contribuições de grupo, por grupo funcional, que estão presentes no composto. Assume valores diferentes para cada uma das propriedades.

O erro médio relativo estimado para temperatura crítica utilizando o método proposto por Lydersen é comumente inferior a 2%, aumentando para 5% quando o peso molecular do composto é superior a 100 g/mol. Para a pressão e volume críticos o erro é de aproximadamente 4%. Apesar de ainda ser muito utilizado, este método pode não apresentar uma aproximação tão boa quando os métodos propostos por Joback, Constantinou-Gani, Wilson e Jasperson, e outros (POLING *et al.*, 2001).

Além dos já apresentados anteriormente, é possível encontrar na literatura outros métodos propostos para estimar o volume crítico de diversos composto como Lydersen

(1955), Vetere (1976, 1977) e Fedors (1973), entretanto todos requerem dados auxiliares em suas rotinas de cálculo. Fedors (1979) propôs um método para estimar o volume crítico de substâncias utilizando apenas a combinação de dezoito átomos e contribuições estruturais da molécula, dado pela Equação 2.65:

$$V_c = 26,6 + \sum u_i \quad (2.65)$$

onde u_i é a contribuição atômica e estrutural ao modelo.

A Equação 2.65 possui o formato bastante semelhante às equações dos demais métodos utilizados para a estimação do volume crítico, o diferencial está na simplicidade dos valores para u_i . Quanto sua aplicabilidade, comparado aos demais métodos, os citados anteriormente, todos apresentam o mesmo erro médio, aproximadamente 3%, mas novamente o método elaborado por Fedors se sobressai uma vez que requer um menor número de incrementos para alcançar a mesma quantidade de compostos.

O método de Fedors também é utilizado para estimação da temperatura crítica, no qual Fedors (1982) desenvolveu uma simples relação da temperatura crítica em função da estrutura química do composto não necessitando de dados experimentais. O desvio máximo para os valores determinados com este método é de aproximadamente 10%, já o erro relativo médio encontra-se próximo a 5%. A expressão para cálculo da temperatura crítica é encontrada pela Equação 2.66:

$$T_c = 535 [\log (m + \sum_i \delta_i) - 0,35] \quad (2.66)$$

em que m é o número total de átomos presentes na molécula e δ_i é um valor tabelado referente as contribuições de grupo do método.

Benson e colaboradores desenvolveram uma série de técnicas para estimação da entalpia padrão de formação, entropia padrão de formação, capacidade calorífica e consequentemente Gibbs padrão de formação. É um método de contribuição de grupo mais complexo que os demais, uma vez que este considera as ligações dos átomos de uma molécula e relaciona as interações de moléculas com outras vizinhas. Apesar da complexidade o método apresenta boa aproximação, as rotinas de cálculo para entalpia padrão de formação e Gibbs padrão de formação, utilizadas neste trabalho, são expressas pelas Equações 2.67 e 2.68, respectivamente.

$$\Delta H_f^\circ(298,15 K) = \sum_k N_k (\Delta H_{fk}^\circ) \quad (2.67)$$

$$\Delta G_f^\circ(298,15\text{ K}) = \Delta H_f^\circ(298,15\text{ K}) - 298,15[S^\circ(298,15) - S_{el}^\circ(298,15)] \quad (2.68)$$

em que N_k é o número de contribuições k e ΔH_{fk}° é o valor tabelado das contribuições para o cálculo da entalpia padrão de formação. S° e S_{el}° , presentes na Equação 2.68, fazem parte do cálculo da entropia também através do método Benson.

Poling e colaboradores (2001) fizeram um comparativo entre os métodos Joback, Constantinou-Gani e Benson quanto à estimação da entalpia e Gibbs padrão de formação. Os resultados mostram que o método de Benson entrega os menores erros, no entanto possui um alto número de grupos que pode levar a problemas na sua implementação, diferentemente de Joback e Constantinou-Gani. Joback traz uma abordagem simplificada, entretanto com erros percentuais maiores para alguns compostos. Esta falha pode ser corrigida utilizando o método Constantinou-Gani e para maior precisão, o método de Benson deve ser selecionado.

Ainda por Poling e colaboradores (2001), foi realizada uma avaliação dos métodos Joback, Constantinou-Gani e Benson para predição da capacidade calorífica do gás ideal. Todas as técnicas apresentaram similaridade na precisão dos resultados avaliados, com erros percentuais de 1 a 2%, exceto para alguns compostos não usuais. O método Joback se destaca por ser o mais simples e abranger maior aplicabilidade.

A pressão de saturação de compostos também pode ser estimada por métodos de contribuição de grupo, os quais requerem o conhecimento prévio de propriedades como temperatura de ebulição, propriedades críticas, peso molecular e fator acêntrico. Dentre os disponibilizados na literatura destacam-se os métodos elaborados por Riedel (1954) que permite estimar os parâmetros da equação estendida de Antoine para temperaturas superiores à de ebulição e inferior a crítica. O método preditivo Li-Ma (Li *et al.*, 1994) é uma alternativa para quando as propriedades críticas são desconhecidas, para 28 compostos analisados pelo método Li-Ma foi reportado um erro de 0,61%. Ambos os métodos são aplicáveis para compostos não polares, sendo que o último se estende aos polares.

2.5 OTIMIZAÇÃO

O desenvolvimento do cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo para um sistema reacional por meio de uma abordagem não-estequiométrica recai sobre a condição de minimização ou maximização de uma função termodinâmica que define a condição de equilíbrio. Comumente utiliza-se o método da minimização da energia livre de Gibbs, que ao atingir o valor mínimo global de Gibbs é capaz de descrever o estado de equilíbrio de um sistema submetido a pressão e temperatura constantes. Conseqüentemente, a aplicação desta

abordagem lida com a otimização de uma função-objetivo, onde há uma série de métodos e algoritmos que visam resolver problemas de equilíbrio químico com objetivo de convergir para ótimos globais.

Para a elaboração de qualquer algoritmo de otimização o modelo comumente é dividido em quatro partes básicas (HILLIER E LIEBERMAN, 1995):

- Função-objetivo – É a quantidade que se pretende maximização ou minimização, deve ser particular em cada situação trabalhada e são expressas na forma de funções matemáticas das variáveis de decisão, cujos respectivos valores devem ser determinados.

- Variáveis – Valores que admitem alterações durante o processamento do algoritmo. Pode-se citar como exemplo o número de mols de cada composto no equilíbrio.

- Restrições – São estruturas limitantes expressas através de sentenças matemáticas, tais relações podem ser equações, inequações ou proposições lógicas.

- Parâmetros – Atribui-se aos parâmetros todos os valores que permanecem constantes durante todo o problema de otimização, como as propriedades físicas das substâncias, ou, em certos casos, valores previamente estabelecidos.

Somente após o modelo estar essencialmente concluído é que a busca por um método para encontrar valores ótimos dos parâmetros poderá ser realizada (GILL *et al.*, 1981). Tais procedimentos auxiliam na busca de valores para as variáveis que maximizem ou minimizem a função objetivo (HILLIER e LIEBERMAN, 1995). Há diversas técnicas que podem ser empregadas para resolução, tais como: métodos determinísticos (programação linear (PL), programação não-linear (PNL)) e métodos estocásticos ou probabilísticos (CHOI *et al.*, 2002).

Abordagens determinísticas são capazes de fornecer ferramentas suficientes para solucionar problemas de otimização, a fim de possibilitar a determinação de ótimos globais ou valores muito aproximados (LIN *et al.*, 2012). Estes métodos baseiam-se em uma formulação matemática rigorosa, tornando os resultados de um processo determinístico de otimização inequívocos e replicáveis. Por outro lado, algoritmos de otimização determinísticos procuram pontos estacionários na variável de decisão, portanto, a solução ótima eventualmente encontrada pode ser um ótimo local e não o ótimo global, uma vez que se trate de um problema não-convexo (CAVAZZUTI, 2012).

Diferentes métodos de otimização para minimização da energia livre de Gibbs foram encontrados na literatura: Nichita e colaboradores (2002) propuseram a utilização do método *Tunneling* ao buscar o ótimo global, resolvendo problemas de estabilidade e equilíbrio multifásico. McDonalds e Floudas (1995) em um conjunto de artigos trataram de fornecer uma base teórica para os casos de minimização da energia livre de Gibbs utilizando equações

termodinâmicas (NRTL, UNIQUAC, ASOG e Wilson) para modelar as fases e propõe determinar o ótimo global de cada problema de programação não-linear utilizando o método da continuação homotópica. Gautam e Seider (1979) usaram uma combinação com o algoritmo de “partição de fases” (Phase-splitting) e o método Rand para melhorar a confiabilidade de sua abordagem. O tratamento realizado por Eubank e colaboradores (1992) tem base na a integração da energia de superfície de Gibbs fazendo uso do método da área para desenvolver os cálculos de equilíbrio.

Resultados relatados na literatura indicam que técnicas de otimização estocástica têm se demonstrado tão confiáveis e eficazes quanto os apresentados por métodos determinísticos (RANGAIAH, 2001; ZHANG et al., 2011; TEH *et al.*, 2002). Esses métodos são ferramentas numéricas robustas que apresentam um esforço computacional razoável na otimização de funções multivariáveis.

Entre os métodos estocásticos utilizados para minimização global de Gibbs, Lee e colaboradores (1999) utilizaram o método Luus-Jaakola (LJ), um procedimento de busca aleatória, o qual mostrou-se útil para predição do mínimo global, de fácil implementação e baixo tempo computacional. Bonilla-Petriciolet e colaboradores (2012) introduziram o algoritmo de busca harmônica (HS) para minimização da energia livre de Gibbs em sistemas reativos. Kumar e colaboradores (2020) utilizaram o enxame de partículas para desenvolver cálculos de equilíbrio químico e realizaram um comparativo com o algoritmo Monte Carlo, em termos de precisão e tempo computacional o algoritmo PSO obteve melhores resultados, entretanto o método apresentou problemas de convergência quando muitas espécies estão presentes, bem como na presença de fases condensáveis.

Problemas de otimização que resultam da aplicação do método da minimização energia livre de Gibbs são complexos, uma vez que os modelos termodinâmicos, que descrevem o comportamento de equilíbrios, possuem natureza altamente não convexa e não-linear, logo faz-se necessário a aplicação de técnicas de programação não-linear no problema de otimização (JESUS, 2007).

2.5.1 Programação Não-Linear

Diversos casos, ao buscar retratar a realidade, não podem ser adequadamente representados como um problema de programação linear devido a não-linearidade da função objetivo e/ou a não-linearidade de qualquer uma das restrições (BAZAARA *et al.*, 2006).

Um problema de otimização pode ser formulado da seguinte maneira:

Minimizar:

$$f(x) = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \quad (2.69)$$

Sujeito a:

$$h_i(x) = b_{i1}x_1 + b_{i2}x_2 + \dots + b_{in}x_n + b_{i0} = 0, \quad i = 1, m \quad (2.70a)$$

$$g_j(x) = c_{j1}x_1 + c_{j2}x_2 + \dots + c_{jn}x_n + c_{j0} = 0, \quad j = 1, p \quad (2.70b)$$

em que as Equações 2.69, 2.70a e 2.70b referem-se à função objetivo e às restrições, respectivamente. As variáveis de decisão são representadas por x_1, x_2, \dots, x_n e os valores associados a elas são coeficientes preestabelecidos.

Problemas com restrições não-lineares são comumente mais difíceis de resolver porque estas restrições podem constituir diversas regiões viáveis difíceis de serem encontradas e assim desencadear na formação de muitos mínimos ou máximos locais (YI, 1997), caracterizando um problema não convexo, como apresentado na Figura 4. Para um problema de otimização não-linear, verifica-se a existência de inúmeras soluções ótimas locais possíveis que representam pontos de extremos quaisquer. Entretanto, para a determinação do ótimo global, mínimo ou máximo, faz-se necessário encontrar todos os pontos estacionários possíveis, para que se possa identificar o ótimo global e garantir que esta seja uma solução confiável (SOUZA, 2004).

Chinneck (2015) aponta uma série com doze propriedades presentes em programação não-linear que a torna expressivamente mais difícil de ser solucionada, as principais serão descritas abaixo:

- Dificuldade para distinção entre um ótimo local e um ótimo global – recorrente quando o método de resolução possui informação limitada sobre o problema;

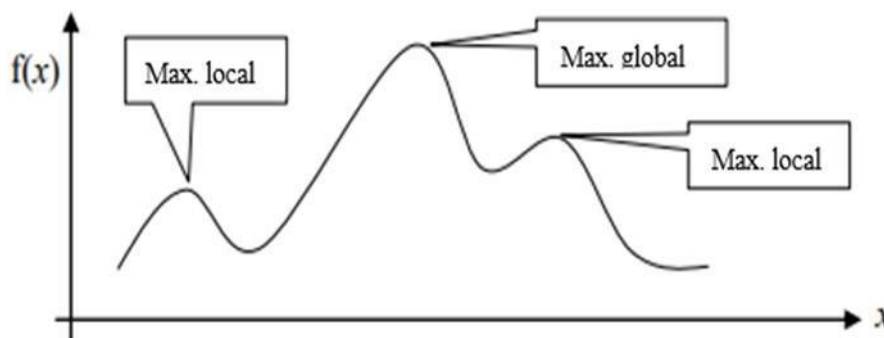


Figura 4 - Máximos locais versus global para problema contendo uma variável.

- O ponto ótimo não se restringe aos extremos – Diferentemente da programação linear, um ponto ótimo (local ou global) pode estar em qualquer lugar; nos extremos, ao longo de uma borda da região viável ou no interior dela;

- Existência de muitas regiões viáveis desconectadas – Devido à maneira que as restrições se comportam podendo torcer e curvar pode ocasionar em múltiplas regiões viáveis;
- Diferentes pontos de partida podem levar a diferentes soluções finais;
- Pode ser difícil encontrar um ponto de partida viável;
- Não há determinação definitiva do resultado;
- Dificuldade em satisfazer as restrições de igualdade e, assim, mantê-las.

Devido à natureza não convexa e não-linear de modelos termodinâmicos, necessários para descrever o problema do equilíbrio químico e/ou de fases, há um grande interesse na aplicação de técnicas de otimização mais seguras e robustas para descrever o comportamento (SOUZA, 2004). Sendo assim a minimização da energia livre de Gibbs será considerada nesta dissertação como um problema de programação não-linear.

2.5.2 GAMS

GAMS (*General Algebraic Modeling System*) é um *software* comercial que foi criado pelo Centro de Pesquisa de Desenvolvimento de Washington, D.C. em 1987, para atender sistemas de equações de alto nível de programação matemática e otimização (BUSSIECK *et al.*, 2004). Algumas das principais características apresentadas pelo *software* GAMS que corroboram a escolha deste pacote computacional como interface para desenvolvimento do algoritmo de otimização podem ser vistas no trabalho de Brooke e colaboradores (2008), dentre elas destacam-se:

- I. Aprimorar conhecimentos sobre uma linguagem de altíssimo grau para desenvolvimento de modelos complexos;
- II. Realizar alterações na descrição dos modelos de maneira simples;
- III. Proporcionar analogias algébricas declaradas de forma não dúbia;
- IV. Facilitar a manipulação dos dados de entrada e notificações de saída;
- V. Modificar de forma automática os dados para a configuração demandada pelos pacotes de programação matemática.

O *software* GAMS é capaz de solucionar problemas de alto nível de otimização de programação linear, programação não-linear, programação inteira e inteira mista, programação inteira mista não-linear e mista complementar (BROOKE *et al.*, 2008). O GAMS é uma interface com arquitetura aberta, o que facilita a integração entre componentes diversos e sistemas externos, como a transferência de dados entre *softwares* (ROSENTHAL, 2008).

O diagrama apresentado na Figura 5 demonstra o mecanismo de funcionamento do *software* e a participação do usuário neste processo. O modelo, ou algoritmo que descreve o

problema, deve ser fornecido como arquivo de entrada, contendo as especificidades do modelo e seu detalhamento utilizando linguagem de alto nível. O GAMS realiza a compilação do algoritmo e juntamente com um solver é capaz de encontrar soluções que serão entregues ao usuário por meio de um arquivo de saída.

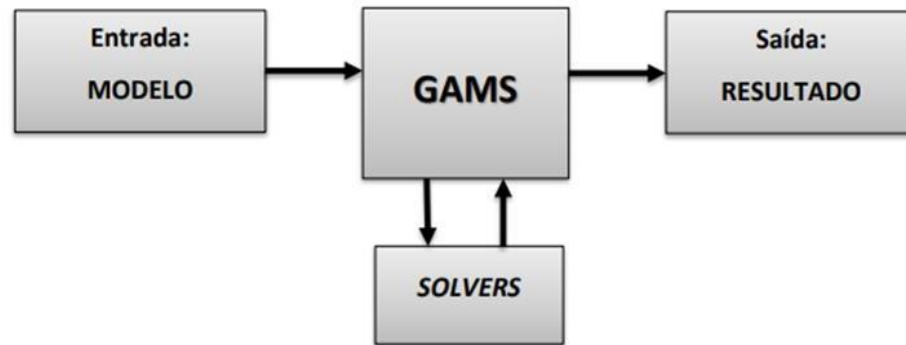


Figura 5- Estrutura do GAMS. Barbosa (2016).

Dentre os *solvers* inseridos no pacote computacional GAMS, para resolução de problemas de programação não-linear em larga escala e para modelos em que a viabilidade é difícil de alcançar, o mais indicado é o CONOPT, o qual foi desenvolvido e é mantido pela ARKI Consulting & Development A/S, Dinamarca.

CONOPT é um *solver* de soluções viáveis. Cada ponto do processo é viável, e o valor da função objetivo constantemente diminui (para o caso da minimização) em cada iteração (KOKSOY, 2008). O *solver* foi desenvolvido com base no método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), que auxilia na confiabilidade e velocidade no caso de modelos com alto grau de não-linearidade.

Até o momento, a maneira mais confiável de descobrir qual *solver* utilizar para uma determinada classe de modelos é através de experimentação. No entanto, existem alguns pontos práticos (DRUD, 1994) que direcionam a utilizam deste nesta monografia:

- CONOPT é adequado para modelos com restrições altamente não-lineares;
- CONOPT possui um método rápido para encontrar a primeira solução viável que é particularmente adequada para modelos com poucos graus de liberdade;
- CONOPT possui uma etapa de pré-processamento na qual equações e variáveis recursivas são resolvidas e removidas do modelo;
- CONOPT foi projetado para modelos grandes e esparsos. Isso significa que o número de variáveis e equações pode ser grande.

2.5.3 Enxame de partículas (PSO)

O enxame de partículas é um algoritmo estocástico fundamentado em população para otimização que se baseia em princípios psicossociais. Proposto por Kennedy e Eberhart (1995), o enxame de partículas não parte de uma seleção. Normalmente, todos os membros da população sobrevivem do início de uma prova até o fim e suas interações resultam em melhoria iterativa da qualidade das soluções ao longo do tempo.

PSO é semelhante a um algoritmo genético (GA) em que o sistema é inicializado com uma população de soluções aleatórias. Para cada solução potencial é também atribuído uma velocidade aleatória, e as potenciais soluções, chamadas de partículas, são "transportadas" através do espaço do problema para realizar uma "varredura" da área. Cada partícula é composta por três vetores D-dimensionais, em que D é a dimensionalidade do espaço de busca (POLI *et al.*, 2006).

A partícula mantém o controle de suas coordenadas no espaço do problema que está associado à melhor solução que encontrada até o momento, chamada *pbest*. Outro valor também armazenado é o *gbest*, o qual representa o melhor valor geral rastreado pela versão global do enxame de partículas, obtida até então por qualquer partícula da população (EBERHART *et al.*, 2001). O processo de implementação do enxame de partículas pode ser organizado como apresentado no algoritmo a seguir (POLI *et al.*, 2006):

- I. Inicializar uma matriz de população de partículas com posições e velocidades aleatórias no espaço de busca;
- II. Para partícula, avaliar a função objetivo e calcular função de adequação;
- III. Comparar o melhor resultado da partícula com seu *pbest*. Caso o valor atual seja melhor que o *pbest* anterior deve-se redefinir *pbest* sendo igual ao valor atual;
- IV. Identificar a partícula na vizinhança com o melhor resultado até o momento e atribuir seu índice para a variável *gbest*;
- V. Alterar a velocidade e posição das partículas conforme o equacionamento para tais;
- VI. Retornar para o passo 2 até que o critério de convergência seja alcançado.

Uma das razões pelas quais a otimização do enxame de partículas é atrativa é que existem poucos parâmetros para ajustar, entretanto o controle destes é essencial para que o algoritmo possa convergir para ótimos globais, pode-se citar as constantes de aceleração, o peso de inércia, velocidade máxima, entre outros (EBERHART *et al.*, 2001). A aplicação deste algoritmo se estende a áreas diversas, como utilizado para desenvolver um sistema de rede neural, alocação de turbinas eólicas, operação de remoção de metal em solos, além de utilizações industriais e outras (ZAMANI-GARGARI *et al.*, 2017; EBERHART *et al.*, 2001).

3. METODOLOGIA

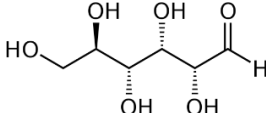
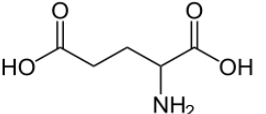
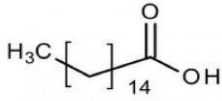
Para esta dissertação foi utilizada a metodologia de minimização direta da energia livre de Gibbs para realizar o cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneo do sistema reacional da pirólise de microalgas. Aliado ao pacote computacional GAMS e ao algoritmo de enxame de partículas, responsáveis por executar o algoritmo e entregar os pontos ótimo do processo. Desta forma, o presente trabalho tem caráter puramente teórico e computacional.

Nesta seção será apresentado o desenvolvimento para obtenção do modelo matemático para o cálculo do equilíbrio químico e de fases, levando em consideração as particularidades de cada fase. Ainda se observa as estratégias adotadas para predição de propriedades através de métodos de contribuição de grupo e particularidades das ferramentas computacionais utilizadas.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS

Inicialmente foi realizado um estudo sobre a composição química de microalgas de forma generalizada, como mencionada no Capítulo 2, a microalga é essencialmente composta por proteínas, carboidratos e lipídios e sua distribuição sofre variação de espécie a espécie, forma de cultivo, exposição a luminosidade, entre outros fatores. Para o trabalho, foram selecionados, com fins de representação de cada um dos grupos, àqueles compostos que aparecem com maior percentual médio em todos os trabalhos analisados (ver Tabela 3, 4 e 5). Tais dados são observados na Tabela 13.

Tabela 13 - - Compostos de referência da composição de microalgas

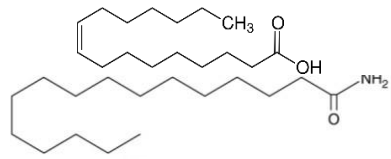
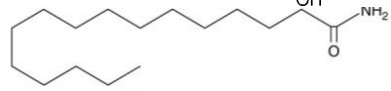
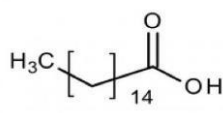
Componente representativo	MW (g/mol)	Fórmula molecular	Estrutura química	Porc. (%) Mássica ¹	Porc. (%) molar
Glicose	180,15	C ₆ H ₁₂ O ₆		25	24,33
Ácido glutâmico	147,13	C ₅ H ₉ NO ₄		48	57,21
Ácido palmítico	256,43	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		27	18,46

¹ A porcentagem mássica de cada composto foi determinada através de uma média simples, realizada a partir dos dados encontrados na literatura referente a composição química (carboidrato, proteína e lipídeo) da biomassa de microalga.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE DE MICROALGAS

Viu-se a necessidade de realizar um estudo minucioso dos produtos obtidos ao processar esta biomassa através do mecanismo de pirólise, investigou-se a formação das fases e suas respectivas composições (nesta abordagem, foram consideradas a formação de três possíveis fases, uma líquida, uma gasosa e outra sólida). A Tabela 14 traz os compostos que foram considerados como possíveis de serem identificados neste processo. A escolha dos compostos fundamenta-se nas referências citadas no capítulo de revisão, uma vez que estes estão presentes com um percentual superior aos demais na maioria dos estudos observados.

Tabela 14 - Compostos de referência considerados presentes no sistema reacional.

Fase líquida			
Componente representativo	MW (g/mol)	Fórmula molecular	Estrutura química
Ácido palmitoleico	254,41	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	
Hexadecanamida	255,44	C ₁₆ H ₃₃ NO	
Ácido palmítico	256,43	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
Fase gasosa			
Componente representativo	MW (g/mol)	Fórmula molecular	
Hidrogênio	2,02	H ₂	
Monóxido de carbono	28,01	CO	
Dióxido de carbono	44,01	CO ₂	
Metano	16,04	CH ₄	
Etano	30,07	C ₂ H ₆	
Etileno	28,05	C ₂ H ₄	
Nitrogênio	28,01	N ₂	
Amônia	17,03	NH ₃	
Cianeto	26,02	CN	
Óxido nítrico	30,01	NO	
Água	18,02	H ₂ O	
Fase sólida			
Componente representativo	MW (g/mol)	Fórmula molecular	
Carbono	12,01	C	

3.3 MODELO PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

O cálculo de equilíbrio será desenvolvido através da minimização da energia livre de Gibbs, esse critério de equilíbrio fornece um método geral para a determinação de estados de equilíbrio. Escreve-se uma expressão para energia livre de Gibbs como uma função dos números de mols das espécies nas várias fases, e então encontra-se o conjunto de valores para os números de mols que minimiza G (SMITH *et al.*, 2005). Segundo Burgos-Solórzano e colaboradores (2004) ao considerar um problema de cálculo do equilíbrio químico e multifásico, submetidos a temperatura e pressão constantes em um sistema de NC componentes, este problema poderá ser resolvido na busca do mínimo global da função total da energia de Gibbs, Equação 3.1, em relação ao número de fases NF e o número de moles n_{ij} .

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} n_{ij} \cdot \mu_{ij} \quad (3.1)$$

onde n_{ij} indica o número de moles do componente i na fase j , e μ_{ij} é o potencial químico do componente i na fase j , que depende tanto da composição na fase j , bem como da temperatura T e pressão P .

Para proceder esta rotina de cálculo conferindo significado físico é necessário que atente à risca as seguintes restrições:

- Não negatividade do número de mols:

$$n_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, NC; j = 1, \dots, NF \quad (3.2)$$

- Conservação de massa, dado pelo balanço de massa elementar:

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_{ij} = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NF} a_{mi} \cdot n_i^0 = b_m, \quad m = 1, \dots, NE \quad (3.3)$$

em que a_{mi} corresponde ao número de átomos m no componente i , n_i^0 ao número de mols inicial do componente i , b_m ao número total de átomos m no sistema e, por fim, NE ao número de espécies de átomos presentes no sistema.

Como foi identificado no Capítulo 2, o processamento da microalga através da pirólise prevê a formação de diferentes fases no sistema reacional: líquida, sólida e vapor. Cada fase do sistema será apresentada separadamente, visto que cada uma delas receberá uma abordagem diferente de cálculo, entretanto é importante ressaltar que nenhuma foi considerada de forma isolada.

Para o sistema reacional estudado, a Equação 3.1 pode ser expandida e reescrita na forma da Equação 3.4, de modo que esta seção estará voltada para descrever matematicamente a rotina de cálculo do potencial químico de cada fase presente:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \mu_i^s \quad (3.4)$$

3.3.1 Fase vapor (comportamento de gás ideal)

Exceto quando submetido a altas pressões, a fase gasosa pode ser modelada como gás ideal, uma vez que não há desvio significativo da idealidade (SMITH *et al.*, 2005). Nesta situação o coeficiente de fugacidade aproxima-se da unidade. Para fins de simulação, foram considerados os gases que aparecem com maior recorrência (hidrogênio, metano, etileno, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono) no sistema reacional.

Outra forma de visualizar esta suposição de gás ideal é através da Figura 6, que correlaciona as propriedades reduzidas com o fator de compressibilidade. A fase gasosa pode ser considerada como ideal quando este tende a unidade. No sistema, dentre os compostos presentes na fase gasosa, a maior pressão e menor temperatura reduzidas são respectivamente 0,076 e 4,26, tais dados podem ser visualizados na tabela referente a propriedades reduzidas no Apêndice A.

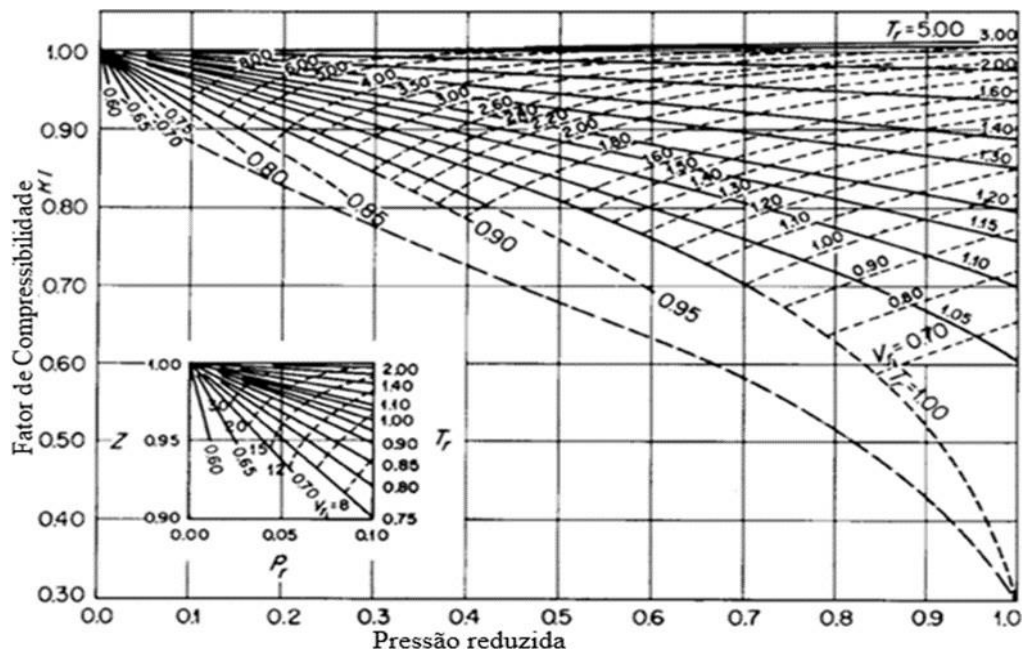


Figura 6- Gráfico do fator de compressibilidade em condições de baixa pressão reduzida. Nelson e Obert (1954).

Para uma mistura de gases ideais a energia livre de Gibbs pode ser definida como (Equação 3.5):

$$g^{gi} = h^{gi} - T S^{gi} \quad (3.5)$$

A relação da soma, fornece para entalpia e entropia, respectivamente, as seguintes funções (Equação 3.6 e 3.7):

$$h^{gi} = \sum_i (y_i \cdot \bar{h}_i^l) = \sum_i (y_i \cdot h_i^{gi}) \quad (3.6)$$

$$s^{gi} = \sum_i (y_i \cdot s_i^{gi}) - R \sum_i (y_i \cdot \ln y_i) \quad (3.7)$$

A entalpia molar de um gás ideal pode ser calculada através da relação termodinâmica apresentada na Equação 3.8:

$$\left(\frac{\partial h_i^{gi}}{\partial T} \right)_P = C_{p_i}^{gi} \quad (3.8)$$

A entalpia de um gás ideal é independente da pressão. Conseqüentemente, integrando a Equação 3.8 obtêm-se a Equação 3.9:

$$h_i^{gi} = h_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T C_{p_i}^{gi} dT \quad (3.9)$$

onde $h_{i,0}^{gi}$ é a entalpia padrão de formação no estado padrão e temperatura de referência T_0 , e C_{p_i} é a capacidade calorífica de uma espécie química, que pode ser expressa na forma de um polinômio de 3º grau (Equação 3.10):

$$C_{p_i}^{gi} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (3.10)$$

Em que os parâmetros A, B, C e D são obtidos a partir da regressão de dados experimentais obtidos a partir de bancos de dados termodinâmicos, e quando necessário estimados (Ver Apêndice A). Substituindo a Equação 3.10 na Equação 3.9 e em seguida integrando-a é possível obter a seguinte expressão para a entalpia parcial molar (Equação 3.11):

$$\bar{h}_i^l = h_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^3) dT \quad (3.11)$$

Quanto a entropia, há uma dependência da pressão e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$s_i^{gi} = s_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}^{gi}}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.12)$$

Substituindo as Equações 3.6 e 3.7 na Equação 3.5, tem-se que:

$$G^{gi} = \sum_i (y_i \cdot H_{i,0}^{gi}) - T \sum_i (y_i \cdot S_{i,0}^{gi}) + RT \sum_i (y_i \cdot \ln y_i) \quad (3.13)$$

Substituindo as Equações 3.11 e 3.12 na Equação 3.13 e rearranjando os termos, obtemos:

$$G^{gi} = \sum_i [y_i \cdot (H_{i,0}^{gi} - TS_{i,0}^{gi})] + \sum_i (y_i \cdot \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} dT) - T \sum_i (y_i \cdot \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} \frac{dT}{T}) + RT \sum_i (y_i \cdot \ln \frac{y_i P}{P_0}) \quad (3.14)$$

Podendo ainda ser reescrita da seguinte maneira:

$$G^{gi} = \sum_i (y_i \cdot G_{i,0}^{gi}) + \sum_i (y_i \cdot \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} dT) - T \sum_i (y_i \cdot \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} \frac{dT}{T}) + RT \sum_i (y_i \cdot \ln \frac{y_i P}{P_0}) \quad (3.15)$$

Por definição, o potencial químico de um composto pode ser escrito conforme a Equação 3.16:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (3.16)$$

De modo que a Equação 3.16 pode ser reescrita na forma de potencial químico, como indicado na Equação 3.17:

$$\mu^{gi} = \sum_i G_{i,0}^{gi} + \sum_i \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} dT - T \sum_i \int_{T_0}^T C_{Pi}^{gi} \frac{dT}{T} + RT \sum_i \ln \frac{y_i P}{P_0} \quad (3.17)$$

3.3.2 Fase líquida

No sistema reacional da pirólise, foi considerado para este trabalho a formação de uma fase líquida oleosa. O produto líquido chamado de bio-óleo é composto por diferentes grupos químicos, como álcoois, cetonas, ácidos, fenóis, ésteres, furanos, éteres, compostos oxigenados e nitrogenados. Considerando a não-idealidade da fase líquida, o cálculo da energia livre de Gibbs pode ser realizado com a soma de duas parcelas, como mostrado na Equação 3.18.

$$G^l = G^{id} + G^E \quad (3.18)$$

em que o sobrescrito *id* indica uma propriedade de solução ideal e o *E* corresponde a uma propriedade em excesso.

Define-se que a energia de Gibbs da espécie pura *i* para uma solução ideal pode ser obtida com aplicação da Equação 3.19.

$$G_i^{id} = \sum_i x_i G_i^{l,id} + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.19)$$

na qual x_i é a fração molar do componente *i*.

O valor da expressão $G_i^{l,id}$ pode ser determinado partindo da ideia da variação da energia de Gibbs ao alterar suas condições de temperatura e pressão, do seu estado inicial ao encontrado no sistema reacional. Foi elaborado um esquema que exemplifica a situação, podendo ser visualizado na Figura 7.



Figura 7 – Variação da energia de Gibbs do estado inicial para o encontrado no sistema reacional.

A rotina de cálculo de cada uma das variações será apresentada a seguir, nas Equações 3.20-22.

$$\Delta G_{12,i} = G_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^{gi}}{T^2} dT + RT \ln \frac{P_i^{sat}}{P_0} \quad (3.20)$$

$$\Delta G_{23} = 0 \quad (3.21)$$

$$\Delta G_{34} = \int_{P_i^{sat}}^P V_i^{l,sat} dP = V_i^{l,sat} (P - P_i^{sat}) \quad (3.22)$$

em que $G_{i,0}^{gi}$ é a energia de Gibbs no estado padrão e temperatura de referência T_0 . P_i^{sat} é a pressão de saturação, termo dependente da temperatura. Já $V_i^{l,sat}$ é o volume de saturação da fase líquida do componente *i*.

A pressão de saturação ou pressão de vapor pode ser expressa como um polinômio de terceiro grau (Equação 3.23), em que os coeficientes para seu cálculo serão obtidos a partir de regressão de dados experimentais colhidos em bancos de dados termodinâmicos, os quais estão tabelados em apêndice.

$$P_i^{sat} = E_i + F_i T + G_i T^2 + H_i T^3 \quad (3.23)$$

Segundo Poling e colaboradores (2001), quando apenas dados referentes as propriedades críticas e fator acêntrico estão disponíveis para os compostos em questão, a equação elaborada por Yamada e Gunn (1973) pode ser utilizada. Esta rotina de cálculo é desenvolvida conforme a Equação 3.24:

$$V_i^{l,sat} = V_c (0,29056 - 0,08775\omega)^{\frac{(1-D)^2}{T_c}} \quad (3.24)$$

A expressão $G_i^{l,id}$ pode ser calculada com base na Equação 3.25:

$$G_i^{l,id} = \Delta G_{12} + \Delta G_{23} + \Delta G_{34} \quad (3.25)$$

Substituindo as Equações 3.20-22 na Equação 3.26:

$$G_i^{l,id} = G_{i,0}^{gi} + \int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT - T \int_{T_0}^T \frac{C p_i^{gi}}{T} dT + RT \ln \frac{P_i^{l,sat}}{P_0} + V_i^{l,sat} (P - P_i^{sat}) \quad (3.26)$$

E, por fim, substituindo a Equação 3.26 na Equação 3.19, para obtenção da parcela da solução ideal, obtém-se a Equação 3.27.

$$G^{id} = \sum_i x_i \left(\sum_i x_i G_{i,i,0}^{gi} + RT \sum_i \left(x_i \int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT \right) - \sum_i \left(x_i \int_{T_0}^T \frac{C p_i^{gi}}{T} dT \right) \right) + RT \sum_i \left(x_i \ln \frac{x_i P_i^{sat}}{P_0} \right) + V_i^{l,sat} (P - P_i^{sat}) + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.27)$$

Portanto, o potencial químico para a solução ideal pode ser escrito como demonstrado pela Equação 3.28:

$$\mu^{id} = \sum_i x_i G_{i,i,0}^{gi} + RT \sum_i \left(\int_{T_0}^T C p_i^{gi} dT \right) - \sum_i \left(\int_{T_0}^T \frac{C p_i^{gi}}{T} dT \right) + RT \sum_i \left(\ln \frac{x_i P_i^{sat}}{P_0} \right) + \sum_i (V_i^{l,sat} (P - P_i^{sat})) + RT \sum_i \ln x_i \quad (3.28)$$

Para o cálculo de Gibbs em excesso, G^E , faz-se necessário a inserção do modelo termodinâmico adequado a fim de determinar o coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida, uma vez que esta diverge da idealidade. Para simular o comportamento da fase líquida no sistema definiu-se o modelo UNIFAC como melhor opção para o trabalho, com base nos seguintes pontos:

- Apenas os parâmetros de interação binária do grupo (em oposição ao composto) são necessários para calcular os coeficientes de atividade em misturas não ideais;

- É uma ferramenta útil para o cálculo do equilíbrio quando não há nenhuma (ou pouca) informação experimental binária disponível para os compostos estudados;
- A previsão de coeficientes de atividade da fase líquida é demonstrada para uma variedade de misturas binárias e ternárias, incluindo aquelas que contêm álcoois, água ou outras substâncias polares líquidas.
- Embora a atual faixa de aplicabilidade já esteja muito maior que o de qualquer outra correlação, esse intervalo pode ser facilmente expandido à medida que novos resultados experimentais se tornam disponíveis;
- Facilidade na implementação de modificações no método original UNIFAC para suprir limitações apresentadas por este.

Ainda com auxílio do algoritmo elaborado por Carlson (1996); por se tratar de um sistema em que nem todos os compostos são apolares, ser não-eletrolítico, estar submetido a condições de baixa pressão e não haver disponibilidade de dados na literatura de interação binária entre compostos, o modelo termodinâmico mais recomendado é o UNIFAC e suas extensões.

O potencial químico em excesso μ_i^E pode ser calculado segundo a Equação 3.29:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.29)$$

Para o modelo UNIFAC, o γ_i é obtido a partir do que foi apresentado no Capítulo 2, as Equações 3.30-32 norteiam este cálculo. Fazendo uma retomada a estas:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.30)$$

$$\frac{g_{co}^E}{RT} = \sum_i x_i \left[-\ln x_i + \left(1 - \frac{z}{2} q_i\right) \ln \phi_i + \frac{z}{2} q_i \ln \theta_i \right] \quad (3.31)$$

$$\frac{g_{Re}^E}{RT} = \sum_i x_i \sum_k^{NG} \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.32)$$

Combinando-as, obtém-se:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \left\{ -\ln x_i + \left[1 - \frac{z}{2} q_i\right] \ln \phi_i + \frac{z}{2} q_i \ln \theta_i + \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{l=1}^{NC} u_{li} \{ \ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)} \} \right\} \quad (3.33)$$

3.3.3 Fase sólida

Em conformidade com trabalhos encontrados na literatura, a fase sólida do sistema reacional foi considerada contendo apenas carbono puro (ADHIKARI *et al.*, 2007; ROSSI *et al.*, 2011; VASUDEVA, 1996). Tal consideração acarreta as seguintes consequências:

- O Gibbs padrão de formação para componente puro é equivalente a zero;
- Quando submetido a temperaturas elevadas, a pressão de vapor se torna um termo insignificante.

Apesar disso, a contribuição da fase sólida foi inserida na função objetivo a ser minimizada e o número de mols de carbono computado no balanço elementar. O potencial químico para a fase sólida pode ser observado com a Equação 3.34.

$$\mu_i^s = G_{i,0}^s + \int_{T_0}^T C_{P_i}^s dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_{P_i}^s}{T^2} dT \quad (3.34)$$

Substituindo as equações para cálculo do potencial químico de cada fase na Equação 3.4 obtém-se a função objetivo que deve ser minimizada a fim de encontrar a composição de equilíbrio para o sistema reacional.

3.4 PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES

Devido a indisponibilidade de dados referentes aos compostos presentes no sistema reacional, vê-se a necessidade de estimar algumas propriedades, dentre as quais estão as propriedades críticas, pressão de saturação, capacidade calorífica, e outras que são indispensáveis para conduzir a rotina de cálculo desta abordagem. Para ter conhecimento e fazer uso de tais propriedades decidiu-se aplicar métodos de contribuição de grupo e realizar predições.

Há uma grande disponibilidade de métodos de contribuição de grupos para prever tais propriedades, portanto para estimar a entalpia e a energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal optou-se por comparar os métodos Benson, Joback e Constantinou-Gani com dados reportados na literatura destas propriedades para compostos similares aos compostos estudados, a fim de utilizar a estimação do método que melhor prediz essas propriedades para esse tipo de composto. Para propriedade críticas, temperatura de ebulição, fator acêntrico foi empregada a mesma metodologia, porém outros métodos foram avaliados, como Lydersen, Fedors e Ambrose.

Para a capacidade calorífica, extraiu-se os dados experimentais para os compostos do sistema reacional no banco de dados termodinâmicos DIPPR, ajustando-os para um polinômio de terceiro grau. Para os compostos sem informações na literatura, estimou-se a capacidade calorífica para diferentes condições de temperatura utilizando o método de contribuição de grupo Joback e realizou-se o ajuste destes para identificação dos coeficientes do polinômio.

Análogo ao que foi proposto para a capacidade calorífica, por meio do banco de dados termodinâmico DIPPR, obteve-se os dados experimentais para a pressão de saturação dos compostos presente no sistema reacional, ajustando-os para um polinômio de terceiro grau. Quanto aos compostos com indisponibilidade de dados experimentais na literatura propôs-se a obtenção dos parâmetros da equação estendida de Antoine (**Equação 3.35**) por diferentes métodos preditivos, a fim de determinar o método que demonstra melhor acurácia de acordo com dados experimentais de compostos similares e, posteriormente, propor o polinômio para este composto.

$$\ln P_i^{sat} = A' + \frac{B}{T + C'} + D'T + E' \ln T + F'T^G' \quad (3.35)$$

em que A', B', C', D', E', F' e G' são os parâmetros da equação e T a temperatura.

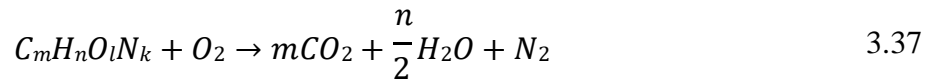
Para avaliar os desvios encontrados com os métodos de contribuição de grupo em relação aos dados experimentais, foi aplicado o método do erro absoluto médio percentual (MAPE) conforme mostrado na Equação 3.36. O método de contribuição de grupo que apresentar o menor desvio em relação aos demais é selecionado para estimar a propriedade para o composto sem dado experimental presente no sistema reacional.

$$Erro(\%) = \left(\frac{1}{n} \sum \frac{|Z_{Real} - Z_{Predito}|}{|Z_{Real}|} \right) * 100 \quad 3.36$$

onde o desvio dado em porcentagem, n o número total de compostos, real e predito são substituídos pelos dados experimentais e preditos pelos métodos de contribuição de grupo.

3.5 PODER CALORÍFICO

O poder calorífico superior foi calculado a partir da combustão considerando a presença de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, dada pela Equação 3.37.



Para determinar a entalpia de combustão deve-se calcular a variação da energia liberada sob a forma de calor.

$$H_s = \sum_i x_i \Delta H_{comb}^\circ \quad 3.38$$

em que ΔH_{comb}° é a variação relacionando produtos e reagentes da Equação 3.37. Para a Equação 3.38 deve ser levado em consideração a entalpia de vaporização da água.

3.6 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

A implementação computacional foi realizada em dois momentos:

- I. Sistema reacional como uma mistura de gases ideais e presença de fase sólida;
- II. Sistema reacional como descrito anteriormente com inclusão da fase líquida.

Para cada uma das etapas partiu-se de diferentes abordagens, uma vez que divergiam devido a características intrínsecas aos modelos, como a linearidade das equações e restrições. Para o primeiro caso, o modelo foi implementado no software GAMS com auxílio do algoritmo de otimização CONOPT, neste momento foram investigadas a composição de equilíbrio para todas as faixas de aplicação estipuladas.

Já na segunda situação, devido a não-convexidade do modelo termodinâmico aplicado (UNIFAC), o algoritmo estocástico PSO (enxame de partículas) foi implementado. Nesta abordagem foram investigadas as condições em que havia a possibilidade de se encontrar compostos condensáveis, desta forma o limite máximo da condição de temperatura estudada foi a maior temperatura crítica dentre todas dos compostos considerados. Os parâmetros do algoritmo que foram utilizados nas simulações estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros do algoritmo enxame de partículas.

Parâmetros	Valores
Fator cognitivo	2,0
Fator social	2,0
Fator de inércia inicial	1,0
Fator de inércia final	0,0
Número de partículas	12000
Iterações	1200
Número de repetições	5
Fator penalidade	10 ⁸

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por meio da metodologia de minimização de Gibbs, averiguou-se a possibilidade de estimar a composição de equilíbrio para a fase líquida, sólida e gasosa do sistema reacional de pirólise de microalgas. Inicialmente é feita uma discussão acerca das propriedades estimadas, utilizadas neste trabalho, e apresentado os métodos selecionados para predição de cada uma delas. Em seguida, os resultados obtidos para as condições averiguadas, isso é: temperatura variando na faixa de 550 a 1300 K, umidade de 0 a 70% da biomassa seca e pressão a 1 bar, são apresentadas neste capítulo.

4.1 ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES

Uma vez que não foi possível encontrar na literatura dados de algumas propriedades necessárias para alguns compostos, sendo estes imprescindíveis para o cálculo da minimização da energia de Gibbs, foi realizada uma comparação entre os valores estimados por diferentes métodos de contribuição de grupos e os valores reportados na literatura para compostos similares, com o objetivo de verificar qual método apresenta o menor erro, podendo, então, ser aplicado aos demais.

Nas Tabelas 16 e 17 são apresentados os valores do Gibbs e entalpia padrão de formação do gás ideal encontrados na literatura para os compostos graxos que apresentam semelhanças com o composto ácido palmitoleico, presente no sistema reacional, bem como os valores obtidos por diferentes métodos de contribuição de grupo a fim de encontrar aquele apresenta a melhor predição.

Tabela 16- Estimação do Gibbs padrão de formação do gás ideal de compostos graxos por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol.K)

Compostos	Dados de referência	Métodos de contribuição de grupo		
		Joback	Constatinou-Gani	Benson
Palmítico	-260 ¹	-260,07	-257,063	-259,382
Esteárico	-243,8 ¹	-243,23	-240,601	-242,361
Oleico	-189,69 ²	-163,01	-162,765	-165,607
Linoleico	-94,3 ²	-82,79	-85,628	-86,752
Erro relativo médio (%)	--	6,63	6,46	5,38

¹ DIPPR® Diadem public v.1.2.0. ² YAWS, 1999.

Tabela 17 - Estimação da entalpia padrão de formação do gás ideal de compostos graxos por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol.K).

Compostos	Dados de referência	Métodos de contribuição de grupo		
		Joback	Constantinou-Gani	Benson
Palmitico	-723 ¹	-723,84	-722,036	-713,27
Esteárico	-764 ¹	-765,12	-763,562	-753,13
Oleico	-710,2 ¹	-647,9	-649,153	-642,93
Linoleico	-563,1 ¹	-530,68	-536,216	-529,18
Erro relativo médio (%)	--	3,7	3,39	4,57

¹ DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

Observa-se por meio de comparação entre os erros relativos percentuais médios, calculados a partir da média dos erros das propriedades dos compostos listados nas tabelas, para predição da entalpia e Gibbs padrão de formação para este tipo de composto que os métodos de contribuição de grupo apresentam acurácia similar, entretanto o método elaborado por Benson apresentou menores desvios para estimação do Gibbs padrão de formação enquanto o método Constantinou-Gani entregou resultados com maior precisão para entalpia padrão de formação do gás ideal. Portanto o método Benson foi selecionado para estimar Gibbs padrão de formação e Constantinou-Gani para estimar entalpia padrão de formação do gás ideal do composto ácido palmitoleico. Os valores podem ser observados no Apêndice A, em conjunto com as propriedades dos demais compostos.

Não foi possível a obtenção na literatura da propriedade referente ao Gibbs padrão de formação do gás ideal para a glicose, um dos compostos presente no sistema reacional. Entretanto, obteve-se o valor da propriedade da entalpia padrão de formação do gás ideal (KABO *et al.*, 2013) e optou-se por aplicar os métodos de contribuição de grupo Joback, Benson e Constantinou-Gani para esta propriedade, a fim de averiguar aquele que apresenta o menor desvio para o composto em questão. Tal método foi selecionado para realizar a predição do Gibbs padrão de formação da glicose. Na Tabela 18 observa-se a comparação entre os métodos de contribuição com o dado experimental para entalpia padrão de formação do gás ideal.

Tabela 18 - Entalpia padrão de formação do gás ideal da glicose por métodos de contribuição de grupos (kJ/mol).

Compostos	Dados de referência	Métodos de contribuição de grupo		
		Joback	Constantinou-Gani	Benson
Glicose	-1134	-1035,02	-1077,07	-1039,57
Erro relativo (%)	--	8,73	5,02	8,33

O método com menor erro relativo foi o método Constantinou-Gani, tendo apresentado um desvio de 5,02%, portanto optou-se por utilizá-lo para a predição do Gibbs padrão de formação. Os dados referentes à estimacão estão dispostos para visualizacão no Apêndice A, junto com os demais compostos do sistema reacional.

Para o composto hexadecanamida observou-se a indisponibilidade de dados experimentais na literatura, portanto fez-se necessário a comparacão com demais compostos que apresentassem semelhanças estruturais e mesmas funçoes químicas, para entãõ realizar a predição. No banco de dados termodinâmicos DIPPR[®] nota-se a presença de compostos com cadeia carbônica saturada e funçao amida, tais como formamida, acetamida e N-metil acetamida. As propriedades dispostas para estes compostos semelhantes haviam sido estimadas obedecendo um padrão e este será seguido para predição das propriedades da hexadecanamida que são utilizadas neste trabalho. Os métodos de contribuição de grupo, bem como as propriedades e seus respectivos valores, são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Propriedades Críticas da Hexadecanamida.

Propriedade	Valor	Unidade	Método
Temperatura crítica	805,29	K	Lydersen
Pressão crítica	115,17	bar	Lydersen
Volume crítico	0,953	m ³ /kmol	Fedors
Entalpia padrão de formação (gás ideal)	-528,98	kJ/mol.K	Constantinou-Gani
Gibbs padrão de formação (gás ideal)	-44,37	kJ/mol.K	Constantinou-Gani
Temperatura de ebuliçao	650,713	K	Constantinou-Gani

Para o cálculo da capacidade calorífica, a diferentes condições de temperatura, fez-se uso dos parâmetros ajustados pela regressão de dados, compondo um polinômio de terceiro

grau. Os dados para regressão foram retirados do DIPPR®. Para os compostos que não foi possível a obtenção de dados experimentais, estimou-se por meio do método de contribuição de grupo Joback pontos diversos para a capacidade calorífica do gás ideal, compreendendo a faixa de temperatura aplicada ao sistema reacional. Os coeficientes que compõem o polinômio de terceiro grau elaborado a partir destes dados podem ser observados na Tabela 20 e no Apêndice A, juntamente com os coeficientes dos demais compostos estudados.

Tabela 20- Estimação dos coeficientes pelo método Joback para cálculo da capacidade calorífica do gás ideal.

Composto	A	B	C.10 ⁻⁴	D.10 ⁻⁷	R ²
Ácido Palmitoleico	12,1837	1,4684	-8,575	1,7739	0,9999
Hexadecanamida	2,194	1,5577	-8,713	1,8116	1

$$Cp^{gi} = AT + BT + CT^2 + DT^3 \text{ [550 - 1300]}$$

Os parâmetros para o cálculo da pressão de saturação do ácido palmitoleico e hexadecanamida foram calculados a partir do método de estimação que apresentasse maior concordância com os dados experimentais para um composto similar. Tais parâmetros, métodos e faixas de aplicação estão dispostos na Tabela 22. Observa-se pela Figura 8 um comparativo entre a evolução da pressão de vapor com a temperatura (valores variando entre temperatura de ebulição e crítica), para dados de banco de dados termodinâmicos (DIPPR) e métodos preditivos. Os compostos ácido oleico e acetamida foram escolhidos como compostos similares para o ácido palmitoleico e hexadecanamida, respectivamente.

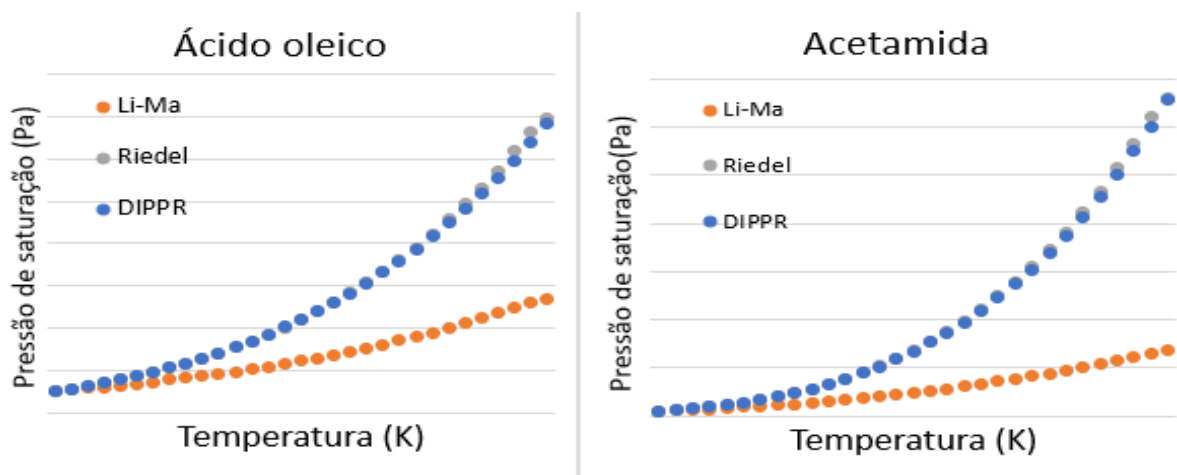


Figura 8- Estimação da pressão de saturação de compostos similares aos do sistema reacional.

Observa-se que o modelo proposto por Riedel apresenta melhor concordância com os dados experimentais para ambos os casos, conseqüentemente foi selecionado para estimar os

parâmetros para cálculo da pressão de vapor em diferentes temperaturas e posteriormente utilizou-se os dados para desenvolver o polinômio de terceiro grau.

Tabela 21- Estimação dos parâmetros da equação estendida de Antoine pelo método de Riedel para pressão de saturação.

Composto	A'	B'	C'	D'	E'	F'	G'	Faixa de temperatura
Ácido Palmitoleico	135,112	-17601	0	0	-14,873	2,57E-18	6	[632,5-789]
Hexadecanamida	36,55	-7835,4	0	0	-1,99	7,69E-20	6	[650-805,3]

$$\ln P_i^{sat} = A' + \frac{B}{T + C'} + D'T + E'\ln T + F'T^{G'}$$

4.2 VERIFICAÇÃO DE FORMAÇÃO DE FASE LÍQUIDA

Para a simulação contendo todas as fases estudadas, averiguou-se a possibilidade de formação dos compostos representantes da fase líquida em condições que estes poderiam ser condensáveis, isto é, temperatura do sistema inferior a temperatura crítica máxima entre os compostos. Neste sentido, foi implementado o modelo termodinâmico UNIFAC para simular o comportamento da fase líquida, e como consequência disto, o cálculo do equilíbrio químico e de fases gerou um problema de otimização não-convexo. Devido à complexidade deste problema de otimização, optou-se pelo uso de um método estocástico (PSO) para solucionar os cálculos de equilíbrio químico e de fases, pois, neste caso, um método determinístico seria muito sensível às estimativas iniciais, e possivelmente não convergindo ou levando a soluções de mínimos locais.

Verificou-se que os compostos presentes na fase líquida foram identificados com uma formação inferior a ordem de 1×10^{-5} . Portanto, a formação de compostos na fase líquida foi desconsiderada. O algoritmo implementado para minimização bem como seus resultados de convergência e composição podem ser averiguados nos Apêndices C e D, respectivamente.

4.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

Nos resultados do equilíbrio químico e de fases para o sistema reacional analisado houve a conversão total da mistura modelo para microalgas considerado. Alguns compostos considerados como possíveis produtos, como o C_2H_4 , NO e o CN, apresentaram uma formação inferior a ordem de 10^{-5} mol/mol de carbono total, portanto serão negligenciados para

discussão e apresentação de resultados. Nesta seção são apresentados os resultados da composição de equilíbrio para fase sólida e gasosa no sistema reacional.

Compostos à base de carbono

A Figura 9 mostra o comportamento da formação dos compostos baseados em carbono (CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_6), expressos na forma de razão molar (mol por mol de carbono total) em função da temperatura e umidade em base seca. De modo geral, todos os compostos à base de carbono, com exceção do carbono sólido, atingiram a composição de equilíbrio máxima em temperaturas elevadas (acima de 1000 K) e umidade máxima, de 70%. Na Fig. 9a é apresentada razão CH_4/C , a formação de metano ocorre em todas as condições estudadas, e seu valor máximo, de 0,481, foi atingido a uma temperatura de 1150 K e 70% de umidade. A Fig. 9b é referente à formação de dióxido de carbono, CO_2/C , observa-se que a formação de CO_2 sempre aumenta com o aumento da umidade bem como com o aumento da temperatura, atingindo seu valor máximo de 0,415 em 1300K e 70% de umidade. O monóxido de carbono (CO/C) e o etano ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}$), Fig. 9c e 9d respectivamente, apresentam comportamentos muito similares, suas formações começam a se tornar mais expressivas a partir de temperaturas superiores a 900 K, atingindo valores máximos de 0,0042 e 0,0055, respectivamente, também quando a temperatura e umidade são máximas.

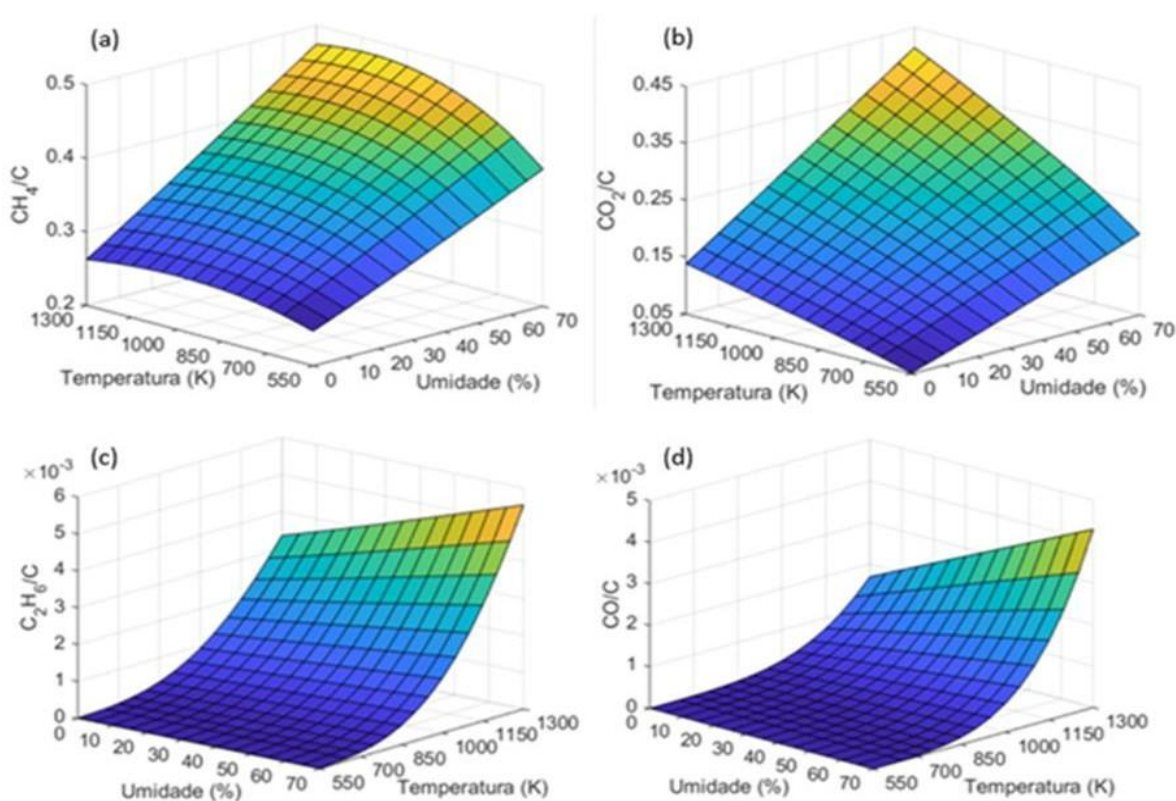


Figura 9 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar dos compostos carbonados. a) CH_4/C . b) CO_2/C . c) CO/C . d) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}$.

A fase sólida foi considerada como sendo composta apenas por carbono grafite puro. Para as condições estudadas, observa-se que ao elevar temperatura e umidade há menor presença do carbono sólido na condição de equilíbrio, entretanto em todas as condições de operação estudadas identificou-se a formação de fase sólida no sistema reacional no equilíbrio. Pela Figura 10, nota-se que a maior razão de carbono na fase sólida por mol de carbono alimentado é encontrada quando as condições de operação são mínimas de temperatura e umidade, em que é equivalente a 0,701.

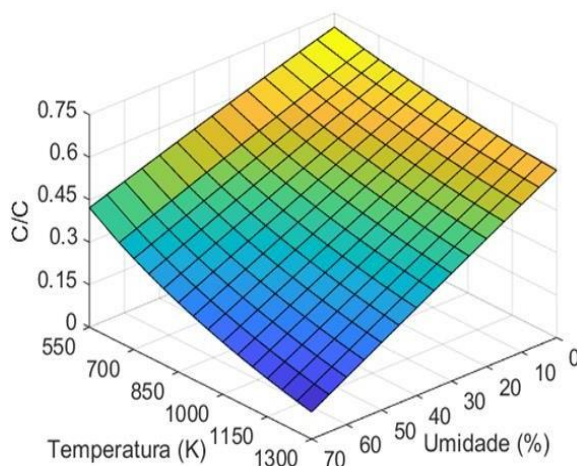


Figura 10 -Efeitos da temperatura e umidade na razão molar de carbono.

Hidrogênio

A Figura 11a apresenta a razão molar de hidrogênio por carbono total, em função da temperatura e umidade da reação de pirólise a pressão constante. De modo geral, quando a biomassa é submetida a condições de alta temperatura há um aumento na formação de hidrogênio, este comportamento também foi observado em outros trabalhos na literatura. O maior valor para a razão molar encontrado foi de 0,247, quando a temperatura e umidade são máximas. Observa-se que uma maior alimentação de água no sistema implica diretamente em uma maior formação de hidrogênio. Em condições de temperatura acima de 800 K a composição de hidrogênio passa a crescer em ritmo acelerado.

A Fig. 11b indica a razão molar de hidrogênio por monóxido de carbono (H_2/CO). Esta relação é empregada para analisar as condições em que o sistema tem maior capacidade de produção de gás de síntese, pela literatura (CAO *et al.*, 2008) observa-se que o gás de síntese ($H_2 + CO$) com uma razão estequiométrica (H_2 / CO) equivalente a 2 ou variando de 1 a 2 é, geralmente, o valor ideal para o uso do gás de síntese em processos de síntese de Fischer-Tropsch. No sistema reacional analisado os valores são consideravelmente altos para todas as condições de operação que foram analisadas. Para a condição com maior composição de

monóxido de carbono no equilíbrio (temperatura e umidade máxima) observa-se uma razão equivalente a 57,37. Pode-se ajustar a razão, a fim de alcançar valores ideais para produção de gás de síntese, a partir da remoção de hidrogênio do sistema, entretanto, devido à baixa composição de equilíbrio, a quantidade de gás de síntese produzido pode ser relativamente pequena.

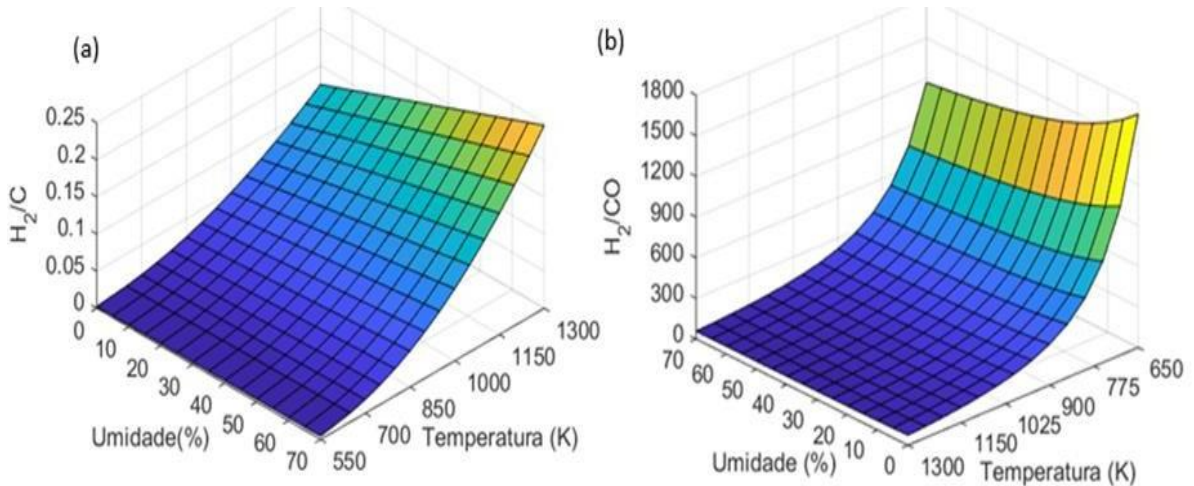


Figura 11 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar. a) H_2/C . b) H_2/CO .

A Figura 12 apresenta os resultados de rendimento de hidrogênio no equilíbrio. Observa-se que o aumento no rendimento é dado à medida que se aumenta a porcentagem de umidade do sistema, esta influência torna-se ainda mais evidente em temperaturas elevadas acima de 850 K. O comportamento da superfície obtida é o mesmo da Fig. 11a. O rendimento máximo encontrado foi de 26%, obtido quando as condições de temperatura e umidade são máximas. A variação entre a quantidade de hidrogênio que é alimentado e aquele produzido no sistema reacional, observado na Figura 12, se deve à formação de outros produtos como metano, água, amônia e etano.

O cálculo para o rendimento de hidrogênio é dado em função da quantidade de hidrogênio presente no substrato. Foi realizado, como observado na Equação 4.1, a partir da razão entre a quantidade de hidrogênio no equilíbrio pela quantidade de hidrogênio alimentado no sistema, levando em consideração apenas o hidrogênio presente no substrato, ou seja, a alimentação em base seca.

$$Y(H_2) = n_{H_2}^f / (\sum_i (\frac{a_i^H n_i^0}{2}) - n_{H_2O}^0) \quad (4.1)$$

em que $n_{H_2}^f$ corresponde ao número de mols de hidrogênio no equilíbrio, n_i^0 ao número de mols inicial do composto i , a_i^H ao número de átomos de hidrogênio de cada composto i no substrato e $n_{H_2O}^0$ ao número de mols de água alimentado.

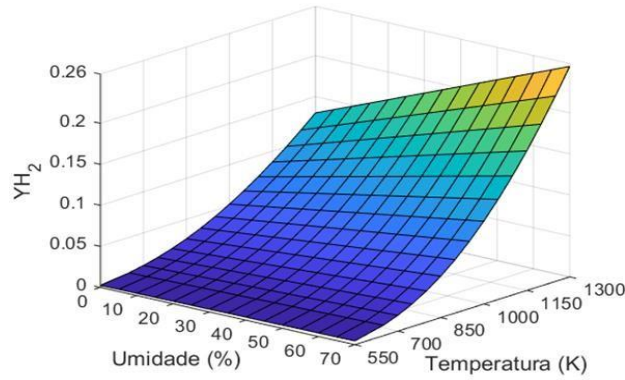


Figura 12 - Rendimento de hidrogênio.

Produção de água

A Figura 13a é referente à razão molar da água por mol de carbono alimentado. A partir desta figura observa-se uma redução significativa da presença de água na composição final no sistema quando a biomassa é exposta a temperaturas mais elevadas, mesmo quando maiores umidades são aplicadas, variando de 0,287 a 1,119 mol/mol. Entretanto, ainda que haja essa redução, os resultados apontam que há formação de água no sistema em boa parte das condições de operação analisadas. Na Fig. 13b é possível visualizar a diferença entre a quantidade de água que é obtido no equilíbrio em mol por mol de carbono total e a quantidade alimentada no sistema. A linha preta sobre a superfície do gráfico indica o ponto de transição, ou seja, acima da linha são indicadas as condições em que a quantidade de água produzida supera a quantidade consumida. Os maiores valores para essa diferença, como esperado, são encontrados em condições de temperatura e umidade mais baixas. O cálculo para a produção de água foi realizado de acordo com a seguinte definição (Equação 4.2):

$$Produção(H_2O) = n_{H_2O}^f - n_{H_2O}^0 \quad (4.2)$$

em que $n_{H_2O}^0$ é o número de mols inicial de água no sistema e $n_{H_2O}^f$ é o número de mols de água no equilíbrio.

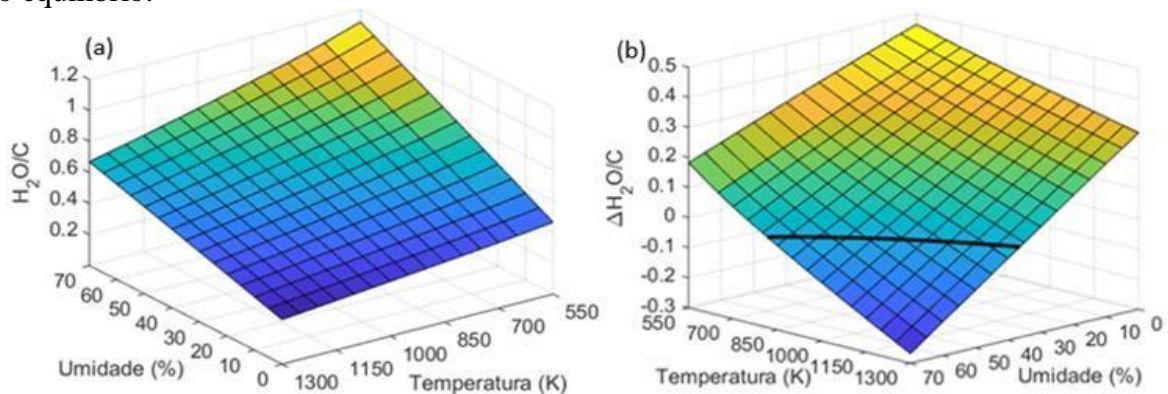


Figura 13 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar e possibilidade de formação/consumo de água. a) Razão molar H_2O/C . b) Conversão de água.

Compostos nitrogenados

As Figuras 14a e 14b são referentes as razões molares da amônia e do nitrogênio, respectivamente, os compostos nitrogenados que apresentaram maior rendimento dentre os estudados. Ao longo de toda a variação de temperatura e umidade, a razão molar de nitrogênio demonstrou um comportamento praticamente inalterado, oscilando entre 0,034 e 0,039. É possível observar que em elevadas temperaturas, o aumento da umidade provoca um aumento na produção de NH_3 , apesar destas quantidades não serem muito significativas. Mas isso se deve, principalmente, ao baixo teor de nitrogênio na composição modelo considerada, a proporção de Nitrogênio/Carbono alimentado é equivalente a 0,079. O rendimento de amônia encontrado foi ainda inferior, entretanto demonstrou grande crescimento relativo com a elevação da temperatura e da umidade, saltando de 0,9 para 14,4%, em condições de umidade e temperatura máximas. Nota-se que nas regiões que a amônia apresentou crescimento, temperatura e umidade elevadas, o nitrogênio apresentou o comportamento inverso. A variação da umidade apenas representou alteração pouco significativa para os compostos nitrogenados.

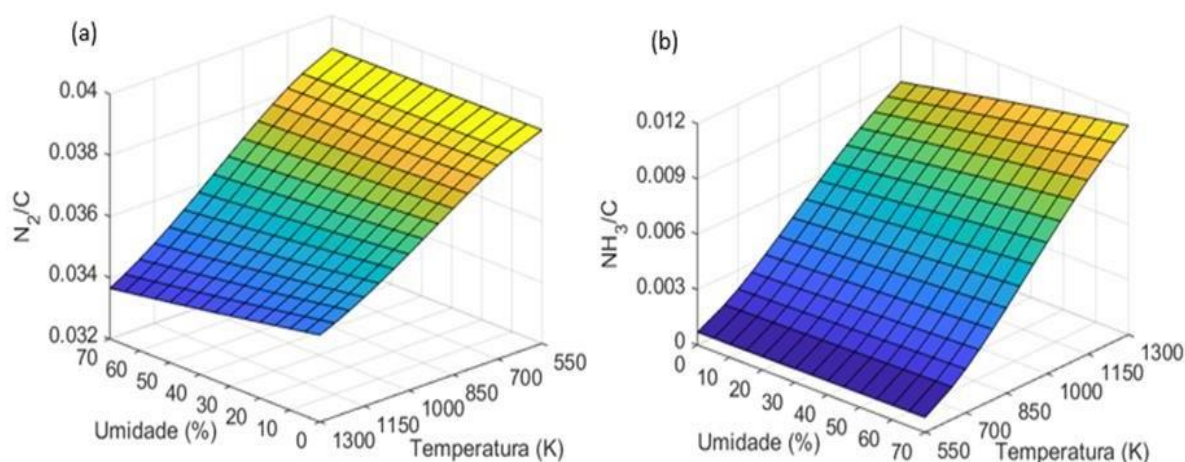


Figura 14 - Efeitos da temperatura e umidade na razão molar dos compostos nitrogenados. a) NH_2/C . b) N_2/C

Calor de reação

A Figura 15 apresenta o calor de reação em kJ/mol em função da temperatura e da porcentagem de água em base seca. A reação de pirólise se configura como uma reação exotérmica, em que todos os valores encontrados para o calor de reação, dentro das condições de temperatura e umidade exploradas, são negativos. Para auxiliar na compreensão dos resultados obtidos para o calor de reação, foram levantadas as principais reações que acontecem durante o processo de pirólise. Na literatura, observa-se que, apesar de partir de diferentes abordagens, há uma concordância quanto as principais reações envolvidas no processo de tratamento térmico de microalgas.

Para tanto, utilizou-se os modelos cinético propostos por Tiong e colaboradores (2016) e Guan e colaboradores (2012). Tais modelos levam em consideração alguns mecanismos reacionais, dentre pode-se citar: degradação térmica, levando em conta a conversão da biomassa de microalga em compostos intermediários (4.3), formação de gases a partir de reações de reforma a vapor (4.4), nesta seção também é considerada a conversão direta de intermediários para gases, bem como de produtos sólidos (4.5). Em seguida, considera-se as reações de deslocamento gás-água (4.6) e, por fim, as reações de metanação (4.7-8). O esquema reacional e o calor de reação observados podem ser visualizados na Tabela 22.

Tabela 22 – Esquema de reações do modelo cinético para o processo de pirólise de microalgas.

Reação		Calor de Reação ΔH^o (kJ/mol)
$Biomassa \xrightarrow{k} Intermediários\ 1\ e\ 2$	(4.3)	<0
$Intermediários\ 1\ e\ 2 + H_2O \xrightarrow{k} CO + H_2$	(4.4)	>0
$Intermediários\ 1\ e\ 2 \xrightarrow{k} CO$		
$Intermediários\ 1\ e\ 2 \xrightarrow{k} CO_2$		
$Intermediários\ 1\ e\ 2 \xrightarrow{k} CH_4$	(4.5)	--
$Intermediários\ 1\ e\ 2 \xrightarrow{k} H_2$		
$Intermediários\ 1\ e\ 2 \xrightarrow{k} C$		
$CO + H_2O \xrightarrow{k} CO_2 + H_2$	(4.6)	-41^1
$CO + 3H_2 \xrightarrow{k} CH_4 + H_2O$	(4.7)	-206^1
$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{k} CH_4 + 2H_2O$	(4.8)	-165^1

Fonte: Tiong *et al.*, 2016;

¹ Fidalgo *et al.*, 2013.

Ao considerar o modelo cinético anteriormente citado, para tratamento térmico de microalgas, Tiong e colaboradores (2016) observaram que as quantidades dos principais produtos de gás obtidos (hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano) mostram uma ordem comum de magnitude: $CH_4 > CO_2 > H_2 > CO$. Este comportamento pode ser justificado pelas principais reações que ocorrem durante o processo. Inicialmente as reações de reforma a vapor produzindo CO_2 , H_2 e CO , em seguida o hidrogênio e monóxido de carbono são consumidos nas reações de deslocamento gás d'água e metanação. Os próximos parágrafos são dedicados a discutir o gráfico de calor de reação apresentado na Figura 15, dividindo-o em sub-regiões

Em condições de baixa temperatura e baixa umidade, observa-se maior rendimento de carbono, baixa produção de gás, composto majoritariamente por metano. É uma altamente exotérmica, o que indica que sob essas condições prevalecem as reações de degradação térmica (Eqs. 4.3 e 4.5), especialmente àquelas que promovem a formação de carbono, e as reações de metanação (Eqs 4.7 e 4.8), que são reações igualmente exotérmicas.

Para alta temperatura e baixa umidade, o sistema reativo se mantém altamente exotérmico. Observa-se uma redução na produção de carbono sólido, aumento na produção de CO_2 e H_2 , se mantendo a produção de metano. Isto indica que ainda prevalecem as reações de degradação térmica, grande parte do hidrogênio e dióxido de carbono deve-se a reações de degradação térmica (Eq 4.5), visto que a região permanece altamente exotérmica.

Com o aumento da umidade em baixa temperatura, ocorre um aumento não muito significativo no calor de reação. Nota-se uma redução mais significativa na formação de carbono sólido, aumento na produção de CH_4 e CO_2 , não sendo observada a produção de H_2 . Isto indica que nesta região prevalecem as reações de degradação térmica, havendo um aumento na proporção das reações de metanação.

Ao considerar o aumento da temperatura e da umidade é observado uma redução no caráter exotérmico do sistema, um aumento da produção de metano, de hidrogênio e dióxido de carbono e a redução na formação de carbono. Isto indica um aumento na proporção das reações de reforma a vapor, que são endotérmicas (Eq. 4.4), de deslocamento gás-água (Eq. 4.6) das reações de metanação (Eqs. 4.7-8) e redução na proporção das reações de degradação térmica (Eq. 4.5).

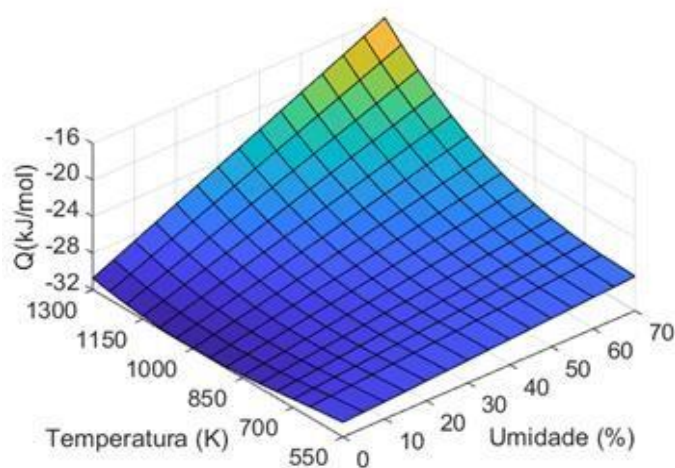


Figura 15 - Calor de reação do sistema reacional de pirólise. a reação menos exotérmica.

A Figura 16 foi elaborada para visualização da influência da temperatura na composição molar em base seca dos principais gases obtidos no equilíbrio a umidade fixa de

10%, uma vez que esta é usualmente selecionada para procedimentos de pirólise de microalgas. Os resultados confirmam a ordem de magnitude encontrada por Tiong e colaboradores (2016). Pode-se observar pelo gráfico que em primeiro instante, durante a degradação da biomassa, a composição de equilíbrio de metano decai enquanto a de outros gases como monóxido e dióxido de carbono permanecem quase constantes. Gradualmente, a medida que a temperatura se eleva, o aumento na composição de hidrogênio e monóxido de carbono torna-se mais expressivo, ainda que em menor proporção para o último composto. Além dos gases anteriormente citados, incluiu-se a composição de compostos nitrogenados (amônia e nitrogênio). Dentre estes, o nitrogênio foi o que apresentou rendimentos maiores, entretanto percebeu-se que a evolução na composição de equilíbrio da amônia foi maior com a temperatura. Para o monóxido de carbono e amônia utilizou-se o eixo secundário, a direita da figura, a fim de tornar melhor a disposição dos dados.

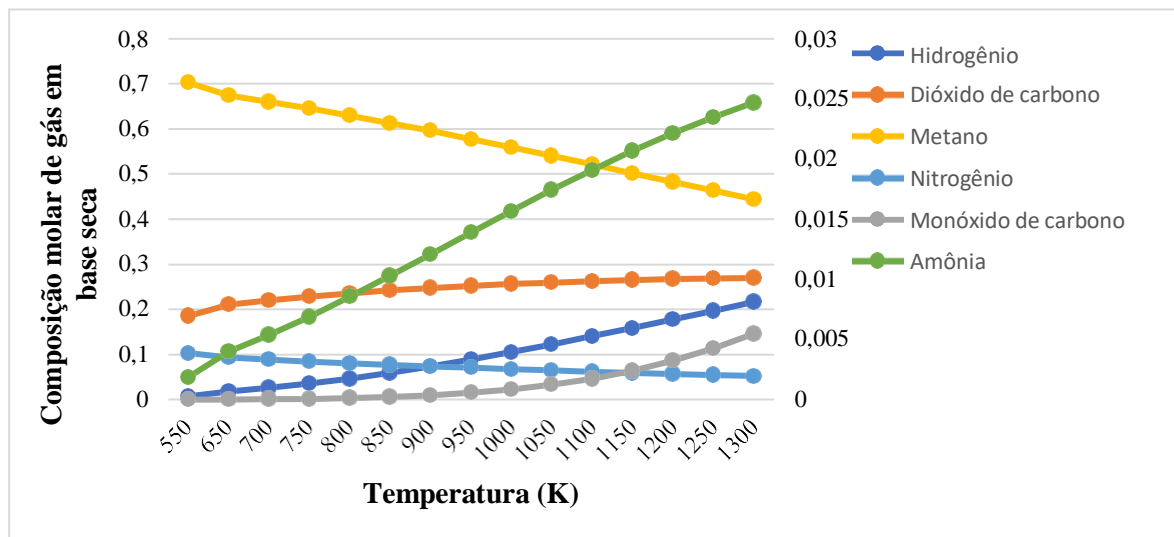


Figura 16 - Composição molar em base seca dos principais gases obtidos no equilíbrio do processo de pirólise, a umidade fixa em 10%.

Poder calorífico

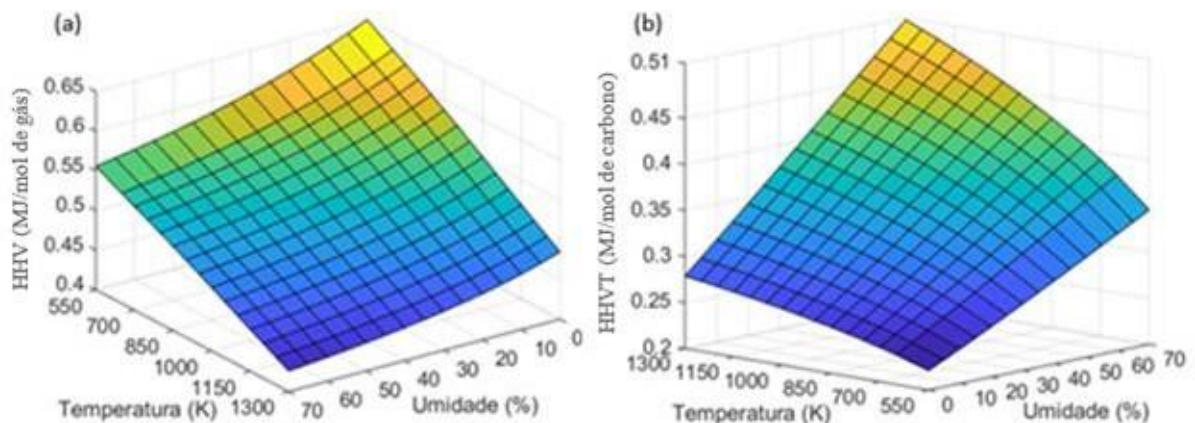


Figura 17 – Poder calorífico superior e total da pirólise de microalgas.

A Figura 17a refere-se ao poder calorífico superior por mol de gás no equilíbrio, avaliado em diferentes condições de temperatura e umidade da biomassa. Os maiores valores são encontrados em regiões de baixa temperatura e baixa umidade, indicando que são as condições operacionais com maior potencial para liberação de energia, entretanto essas mesmas regiões são as que produzem menor quantidade de gás. Este comportamento pode ser explicado uma vez que essas condições favorecem a formação majoritariamente de metano, entretanto, à medida que se eleva a temperatura, a proporção de dióxido de carbono aumenta significativamente na mistura, levando a reduções no poder calorífico, como apresentado na Figura 17a.

A Fig. 17b apresenta o produto do poder calorífico pelo número de mols de gás produzido por mol de carbono alimentado. Este parâmetro indica o potencial de produção de energia térmica que pode ser obtida considerando o volume de gás produzido. Como pode ser observado, apesar da região de maior temperatura e umidade produzirem um gás com menor poder calorífico (Fig. 17a), isto é compensado pelo maior volume de gás produzido nestas mesmas condições (Fig. 17b).

5. CONCLUSÃO

Pode-se aplicar uma análise termodinâmica a sistemas para auxiliar na compreensão do comportamento destes sob determinadas condições de operação averiguadas. Neste trabalho utilizou-se a metodologia de minimização de Gibbs para determinar a composição de equilíbrio do sistema reacional de pirólise de microalgas, avaliando a influência dos parâmetros temperatura e umidade nos resultados observados.

Devido a heterogeneidade na composição entre espécies de microalgas, observou-se grande dificuldade em comparar os resultados obtidos com os encontrados na literatura para conversão térmica desta biomassa, entretanto a evolução da composição encontrada com alteração da temperatura e umidade corrobora a tendência inerente a processos de pirólise de microalgas, como aumento da composição de hidrogênio, dióxido de carbono e redução de carbono na fase sólida com a temperatura.

Como previsto, a composição de equilíbrio sofre variações quando analisada sob diferentes condições de temperatura e umidade. Tais influências no rendimento dos produtos gasosos podem ser observadas em:

- A elevação da temperatura, especialmente para condições de temperatura acima de 800 K, provocou maior produção de mais gases combustíveis (hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono) a partir do tratamento térmico de microalgas;
- O aumento da temperatura e umidade provocou um aumento significativo no rendimento de hidrogênio e dióxido de carbono no equilíbrio;
- A variação da umidade apresentou influências relativamente significantes na composição de equilíbrio dos compostos nitrogenados apenas quando superior a 50%;
- Condições de baixa temperatura e umidade são as mais favoráveis para produção de produtos sólidos;
- O rendimento da produção de gases apresentou aumentos significativos em regiões de alta temperatura e alta umidade;
- Rendimento máximo de hidrogênio obtido foi de 26%, em condições de alta temperatura e umidade.

Para as simulações realizadas, considerando ou não a formação de fase líquida, foi observado uma tendência semelhante no comportamento do sistema. Entretanto para o primeiro caso, em que foi considerado formação de fase líquida, nas condições investigadas não houve predição de sua formação e quando houve a ordem de grandeza foi desprezível frente aos demais compostos identificados.

Ao avaliar o calor de reação do sistema, os resultados obtidos neste trabalho corroboram a ideia de que devido as reações de degradação térmica a reação de pirólise tenha um caráter predominantemente exotérmico, mesmo em regiões em que ocorram reações de reforma a vapor (reações tipicamente endotérmicas). As regiões que apresentam menor calor de reação são as mesmas em que o rendimento de dióxido de carbono é maior.

Apesar de não atingir a razão ideal, a produção de gás de síntese é favorável em regiões com elevadas temperaturas e umidades nas quais há maior concentração de hidrogênio e monóxido de carbono, entretanto também são regiões favoráveis para maiores rendimentos de dióxido de carbono e amônia, o que sugere processos posteriores de separação para purificação do gás de síntese e remoção de hidrogênio para ajuste da razão H_2/CO .

O poder calorífico demonstrou grande variação de acordo com a quantidade de dióxido de carbono no equilíbrio. Sendo que as regiões favoráveis para produção de CO_2 , alta temperatura e alta umidade, são as menos favoráveis para liberação de energia, evidenciado pelo poder calorífico superior. Entretanto, essas regiões citadas são as com maior potencial de geração de energia térmica, observado a partir do poder calorífico total.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para continuidade e aprofundamento deste trabalho:

- Realizar a investigação da composição de equilíbrio partindo de uma composição mais detalhada da biomassa de microalgas e/ou adotar uma única espécie de microalga para resultados mais confiáveis, tendo em vista que há grande variação na composição de uma microalga para outra;
- Avaliar demais métodos de otimização e utilizar métodos híbridos, utilizando os resultados de métodos estocásticos como chutes iniciais para métodos determinísticos, a fim de evitar mínimos locais e problemas de convergência.
- Realizar uma simulação tendo como objetivo a obtenção de um processo com maior eficiência energética, como o foco na produção de hidrogênio;
- Simular o processo para as melhores condições encontradas e a partir destas informações verificar a formação de fase líquida;

- Realizar uma análise da gaseificação de microalga em água supercrítica.

6. BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. American Institute of Chemical Engineers, 1975.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S.; HARYANTO, A. A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. *Energy & Fuels*, 21(4), 2306–2310, 2007.

AHMAD, MUKHTAR. Operation and Control of Renewable Energy Systems, 2017.

AHMED, T. Equations of State. Working Guide to Vapor-Liquid Phase Equilibria Calculations, 59–96, 2010.

AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012.

AMBROSE, D., “Vapour-Liquid Critical Properties,” National Physical Laboratory, Teddington, NPL Report Chem, 1980.

ANTAL, M.J.; GRØNLI, M. The art, science and technology of charcoal production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 42, (8), 1619-1640, 2003.

ANUAR SHARUDDIN, S. D.; ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes, 2016.

BABICH, I. V.; VAN DER HULST, M.; LEFFERTS, L.; MOULIJN, J. A.; O’CONNOR, P.; SESHAN, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3199-3207, 2011.

BARBARINO, E.; LOURENÇO, S. O. An evaluation of methods for extraction and quantification of protein from marine macro- and microalgae. *Journal of Applied Phycology*, 17(5), 447–460, 2005.

BARBOSA, DAVI PRATES DE OLIVEIRA. Um modelo matemático de otimização da mistura de diferentes variedades de açúcar para atender ao padrão de qualidade de países importadores, 2016.

BARTOLI, M.; ROSI, L., GIOVANNELLI, A.; FREDIANI, P.; FREDIANI, M. Production of biooils and bio-char from *Arundo donax* through microwave assisted pyrolysis in a multimode batch reactor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2016.

BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 806–815, 2014.

- BASU, P. Gasification Theory. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, 199–248, 2013.
- BASU, P. Introduction. Biomass Gasification Design Handbook, 2010.
- BAZARAA MS; SHERALI HD; SHETTY CM. Nonlinear Programming - Theory and Algorithms. 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2006.
- BEHERA, BASANTA. Bioenergy for Sustainability and Security, 2018.
- BEHERA, MANAGOBINDA. Vapour liquid equilibrium modeling using UNIFAC group contribution method and its application in distillation column design and steady state simulation, 2010.
- BEHRENS, P. W.; KYLE, D. J. MICROALGAE AS A SOURCE OF FATTY ACIDS. Journal of Food Lipids, 1996.
- BECKER, E. W. Microalgae for Human and Animal Nutrition. Handbook of Microalgal Culture, 461–503, 2013.
- BENSON, S. W., Thermochemical Kinetics, Wiley, New York, 1968.
- BIRD, M.I.; WURSTER, C.M.; DE PAULA SILVA, P.H.; BASS, A.M.; DE NYS, R. Algal biochar – Production and properties. Bioresource Technology 102 (2), 1886– 1891, 2011.
- BILGILI, F.; OZTURK, I. Biomass energy and economic growth nexus in G7 countries: Evidence from dynamic panel data. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 49, 132–138, 2015.
- BONECHI, C.; CONSUMI, M.; DONATI, A.; LEONE, G.; MAGNANI, A.; TAMASI, G.; ROSSI, C. Biomass. Bioenergy Systems for the Future, 2017.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MORENO-VIRGEN, M. DEL R.; SOTO-BERNAL, J. J. Global Gibbs Free Energy Minimization in Reactive Systems via Harmony Search, 2012.
- BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. Journal of Biotechnology, v.70, p.313-321, 1999.
- Bridgwater, A. V. Pyrolysis of Solid Biomass: Basics, Processes, and Products. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, 1–30, 2017.
- BRIDGWATER, A. V., MEIER, D., & RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass, 1999.
- BROOKE, A.; KENDRICK, D.; MEERAUS, A.; RAMAN, R. GAMS – A User’s Guide. Washington, DC : GAMS Development Corporation, 2008.

- BROWN, R. C. Introduction to Thermochemical Processing of Biomass into Fuels, Chemicals, and Power. Thermochemical Processing of Biomass, 2011.
- BP - Statistical Review of World Energy, 2019.
- BUSSIECK, M. R.; MEERAUS, A. General Algebraic Modeling System (GAMS). Modeling Languages in Mathematical Optimization, 137–157, 2004.
- CAO, Y.; GAO, Z.; JIN, J.; ZHOU, H.; COHRON, M.; ZHAO, H.;... PAN, W. Synthesis Gas Production with an Adjustable H₂/CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks And Methane Addition. Energy & Fuels, 22(3), 1720–1730, 2008.
- CAVAZZUTI, M. Deterministic Optimization. Optimization Methods, 77–102, 2012.
- CHAIWONG, K.; KIATSIRIROAT, T. Characterizations of Bio-oil and Bio-char Products from Algae with Slow and Fast Pyrolysis, 2015.
- CHANG, K.-H. Design Optimization. Design Theory and Methods Using CAD/CAE, 103–210, 2015.
- CHAVES, I. D. G.; LÓPEZ, J. R. G.; ZAPATA, J. L. G.; ROBAYO, A. L.; NIÑO, G. R. Process Optimization in Chemical Engineering. Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering, 343–369, 2016.
- Chen, Y.; Wu, Y.; Hua, D.; Li, C.; Harold, M. P.; Wang, J.; Yang, M. (2015). Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. RSC Advances, 5(24), 18673–18701. doi:10.1039/c4ra13359e
- CHINNECK, JOHN W. Practical Optimization: A Gentle Introduction, 2015.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. Biotechnology Advances, 2007.
- CHOI, S. H.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Global optimization methods for chemical process design: Deterministic and stochastic approaches. Korean Journal of Chemical Engineering, 19(2), 227–232, 2002.
- CHOI, S. P.; NGUYEN, M. T.; SIM, S. J. Enzymatic pretreatment of Chlamydomonas reinhardtii biomass for ethanol production. Bioresource Technology, 101(14), 5330–5336, 2010.
- COHEN, N.; BENSON, S. W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods, 1993.
- COHEN, Z.; VONSHAK, A.; RICHMOND, A. Effect of environmental conditions on fatty acid composition of the red alga porphyridium cruentum: correlation to growth rate. Journal of Phycology, 1988.

- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, 40(10), 1697–1710, 1994.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. *Biomassa para energia*. Editora UNICAMP. Campinas-SP, 2008.
- DAUBERT, T. E.; DANNER R.P., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds: Data Compilation*, Hemisphere, New York, 1989.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, 2018.
- DERNER, R. B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S. M. DE; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. *Ciência Rural*, v. 36, n. 6, p. 1959 – 1967, 2006.
- DEMIRBAS, A.; ARIN, G. *An Overview of Biomass Pyrolysis*, 2002.
- DEMIRBAŞ, A. Global Renewable Energy Resources. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2006.
- DEMIRBAS, A.; FATIHA DEMIRBAS, M. (2011). Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 163–170.
- DEMIREL, Y. *ENERGY Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling* Second Edition, Springer 2016.
- DEMIREL, Y. Using the second law: thermodynamic analysis. *Nonequilibrium Thermodynamics*, 155–274, 2007.
- DEMIREL, Y., & GERBAUD, V. Thermoconomics. *Nonequilibrium Thermodynamics*, 267–294, 2019.
- DINESHKUMAR, R., R. NARENDRAN, P. JAYASINGAM, AND P. SAMPATHKUMAR. Cultivation and chemical composition of microalgae *Chlorella vulgaris* and its antibacterial activity against human, 2017.
- DIMIAN, A. *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, 2003.
- DOHERTY, W.; REYNOLDS, A.; KENNEDY, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation, 2009.
- DRUD, A. S. CONOPT—A Large-Scale GRG Code. *ORSA Journal on Computing*, 1994.
- D.S. DOMOZYCH; M. CIANCIA; J.U. FANGEL; M.D. MIKKELSEN; P. ULVSKOV; W.G.T. WILLATS; *The cell walls of green algae: a journey through evolution and diversity*, 2012.

EBERHART; YUHUI SHI. Particle swarm optimization: developments, applications and resources. Proceedings of the 2001 Congress on Evolutionary Computation

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. Optimization of Chemical Process, 2 ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

EDWARDS JE. Process modelling selection of thermodynamic models. Thornaby, UK: P&I Design Ltd White Paper; 2001.

EPE. Balanço Energético Nacional 2019: Ano Base 2018. Rio de Janeiro, 2019. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>.

EUBANK, P. T.; ELHASSAN, A. E.; BARRUFET, M. A.; WHITING, W. B. Area method for prediction of fluid phase equilibria. Industrial Engineering and Chemical Research 31, 942/949, 1992.

FALK J. E.; SOLAND R. M. An algorithm for separable nonconvex programming problems, 1969.

FALKOWSKY, P.G. Primary productivity in the sea. In: Falkowski, P.G. (Ed.), Environmental Science Research, vol. 19. Plenum Press, New York/London, 1980.

FEDORS, R. F. A method to estimate critical volumes, 1979.

FEDORS, R. F. A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature. Chem. Eng. Commun., 16, 149, 1982.

FEKETE, B. M. Biomass. Climate Vulnerability, 83–87, 2013.

FELLER, RAFAEL & MATOS, ÂNGELO & MOECKE, ELISA & JR, R. & LOPES, RAFAEL & CAMARGO, C. & SANT'ANNA, E. & DERNER, ROBERTO & OLIVEIRA, J. & FURIGO JR, AGENOR. Comparative study of biochemical composition of five microalgae for biodiesel/bioproducts application, 2015. FARRET, F. A. E SIMÕES, M. G. Integration of alternative sources of energy, 2006.

FIDALGO, BEATRIZ; MENÉNDEZ, J. ANGEL. Syngas production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating-challenges and opportunities. Syngas: Production, Applications and Environmental Impact. 121-149, 2013.

FLEMING, P. F.; CHURCH, B. J. Gas. Plant Engineer's Reference Book, 13–1–13–35, 2002.

FLOUDAS C. A.; VISWESWARAN V. A global optimization algorithm (GOP) for certain classes of nonconvex NLPs: I. Theory, 1990.

FLOUDAS C. A.; VISWESWARAN V., A primal-relaxed dual global optimization approach, JOTA, 78, 187, 1993.

FREDENSLUND, A., Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac: A Group-Contribution Method, 1977.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., E RASMUSSEN, P. The unifac group-contribution method. Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac, 1997.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 313 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2015.

FREITAS A. C. D.; GUIRARDELLO R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and syngas production: Thermodynamic Equilibrium analysis, Journal of Natural Gas Chemistry 21, 571-580, 2012.

FRIEDL, ANTON; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. Analytica Chimica Acta. 544. 191-198, 2005.

GANI, R.; CONSTANTINOU, L. Molecular structure based in estimation of properties for process design. Fluid Phase Equilibria, Vol.116, No.1-2, pp. 75-86, ISSN 0378-3812, 1996.

GANI, R.; CONSTANTINOU, L. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. AIChE Journal, v.40, p.1697-1710, 1994.

GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy. AIChE Journal, 25(6), 991-999, 1979.

GILL, P. E.; MURRAY, W.; SAUNDERS, M. A.; WRIGHT, M. H. Aspects of mathematical modelling related to optimization. Applied Mathematical Modelling, 5(2), 71-83, 1981.

GRIERSON, S.; STREZOV, V.; SHAH, P. Properties of oil and char derived from slow pyrolysis of Tetraselmis chui. Bioresource Technology, 2011.

GROMIHA, M. M. Proteins. Protein Bioinformatics, 1-27, 2010.

GOLDBARG, M. C.; LUNA, H. P. L. Otimização combinatória e programação linear. 2 ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008.

GONZÁLEZ, H. E.; ABILDSKOV, J.; GANI, R. Computer-aided framework for pure component properties and phase equilibria prediction for organic systems. Fluid Phase Equilibria, Vol.261, No.1-2, pp. 199-204, ISSN 0378-3812, 2007.

GRIS, B.; MOROSINOTTO, T.; GIACOMETTI, G. M.; BERTUCCO, A.; SFORZA, E. Cultivation of Scenedesmus obliquus in Photobioreactors: Effects of Light Intensities and

Light–Dark Cycles on Growth, Productivity, and Biochemical Composition. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013.

GUAN, Q.; WEI, C.; SAVAGE, P. E. Kinetic model for supercritical water gasification of algae. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(9), 3140, 2012.

GUEDES, C. L. B. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018.

GUIRY, M. D. How many species of algae are there? *Journal of Phycology*, 2012.

HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. *Biotechnology Advances*, 30(3), 709–732, 2012.

HEILMANN SM, *et al.*, Hydrothermal carbonization of microalgae, *Biomass and Bioenergy*, 2010.

HENS, L. QUYNH, L. X. Environmental Space. *Encyclopedia of Ecology*, 1356–1363, 2008

HILLIER, F.S.; LIEBERMAN, G.J. *Introduction to Mathematical Programming*, 2 ed. New York: McGraw-Hill, 1995.

HOEK C VD; MANN DG; JAHNS HM. *Algae: An Introduction to Phycology*, Cambridge University Press, New York, NY 10011-4211, USA, 1995.

HOSSAIN, NAZIA; JALIL, RAFIDAH; MAHLIA, T M INDRA; HAJI ZAINI, JULIANA. Calorific value analysis of *Azadirachta excelsa* and *endospermum malaccense* as potential solid fuels feedstock. *International Journal of Technology*. 8. 634-643, 2017.

HU, Z.; ZHENG, Y.; YAN, F.; XIAO, B.; LIU, S. Bio-oil production through pyrolysis of blue-green algae blooms (BGAB): Product distribution and bio-oil characterization, 2013.

HUANG, Y.; CHEN, Y.; XIE, J.; LIU, H.; YIN, X.; WU, C. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of high-protein high-ash microalgae including wild *Cyanobacteria* sp. and cultivated *Bacillariophyta* sp. *Fuel*, 183, 9–19, 2016.

ISAHAK, W. N. R. W.; HISHAM, M. W. M.; YARMO, M. A.; YUN HIN, T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5910–5923, 2012.

JAIN, TARUN; SINGH, PARMINDER. Estimation of Activity Coefficients for binary mixture VLE Data using MATLAB. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2007.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conversion and Management*, 49(6), 1345–1356, 2008.

JESUS, L. B. Aplicação de Simulated annealing para o Cálculo de Equilíbrio de Fases de Misturas Complexas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, 2007.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chemical Engineering Communications*, Vol.57, No.1-6, pp. 233-243, 1987.

JOHANSSON, T.; KELLY, H.; REDDY, A.; WILLIAMS, R. Renewable Fuels and Electricity for a Growing World Economy: Defining and Achieving the Potential. *Energy Studies Review*, 1993.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. C. Particle swarm optimization. In *Proceedings of the IEEE international conference on neural networks IV* (pp. 1942–1948), 1995.

KLASS, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998.

KLINCEWICZ, K. M.; REID, R. C. Estimation of critical properties with group contribution methods, 1984.

KONTOGEORGIS, G. M; GEORGIOS K. F., “Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories.” (2010).

KOUFOPANOS, C. A.; LUCCHESI, A.; MASCHIO, G. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1989.

KUMAR, A.; KUMAR, N.; BARENDAR, P.; SHUKLA, A. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 530–539, 2015.

KUMAR, N.; DILAWARI, V.; BANSAL, A. Chemical equilibrium analysis of energetic materials using Particle Swarm Optimization, 2020.

KOLSKA, Z.; ZABRANSKY, M.; RANDOV, A. Group Contribution Methods for Estimation of Selected Physico-Chemical Properties of Organic Compounds. *Thermodynamics - Fundamentals and Its Application in Science*, 2012.

KUDCHADKER, A. P.; C. H. ALANI; B. J. ZWOLINSKI. *The Critical Constants of Organic Substances*, 1968.

LAURENS, L. M. L.; DEMPSTER, T. A.; JONES, H. D. T.; WOLFRUM, E. J.; VAN WYCHEN, S.; MCALLISTER, J. S. P.; GLOE, L. M. Algal Biomass Constituent Analysis: Method Uncertainties and Investigation of the Underlying Measuring Chemistries, 2012.

LAURENS, L. M. L.; OLSTAD, J. L.; TEMPLETON, D. W. Total Protein Content Determination of Microalgal Biomass by Elemental Nitrogen Analysis and a Dedicated Nitrogen-to-Protein Conversion Factor. *Methods in Molecular Biology*, 2018.

LEE, Y.; RANGAIAH, G.; ELUUS, R. Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization, 1999.

LI G.; XIANG S. N.; JI F.; ZHOU Y.G.; HUANG Z.G. Thermal cracking products and bio-oil production from microalgae *Desmodesmus* sp. *Int J Agric & Biol Eng*, 2017.

LI, Y.; HORSMAN, M.; WU, N.; LAN, C.Q.; DUBOIS-CALERO, N. Biofuels from Microalgae. *Biotechnology Progress*, v. 24, p, 815-820, 2008.

LIN, MING-HUA; TSAI, JUNG-FA.; YU, CHIAN-SON. A Review of Deterministic Optimization Methods in Engineering and Management. *Mathematical Problems in Engineering*, 2012.

LUMBRERAS, S.; RAMOS, A. Better Transmission Networks for a Smarter Global System. *Pathways to a Smarter Power System*, 205–223, 2019.

LYDERSEN, A.L., "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds," Univ. Coil. Exp. Stn., Rept., Madison, WI, April, 1955.

MANE, M. B.; SHINDE, S. N. Vapor liquid equilibria: A review. *Sci. Revs. Chem. Commun*, 2012.

MARGULES, M. S; AKAD. B. WIEN. *Math-Naturwiss. KI. II* 1895.

MCKENDRY, PETER. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, 2002.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global Optimization and Analysis for the Gibbs Free Energy Function Using the UNIFAC, Wilson, and ASOG Equations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1674–1687, 1995.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem, 1997.

MESBAH, M.; BAHADORI, A. Tuning Equations of State. *Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs*, 189–248, 2017.

MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.; LUNA, E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Computers & Chemical Engineering*, 26(12), 1703–1724, 2002.

OLIVEIRA, M. B.; RIBEIRO, V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling Phase Equilibria Relevant to Biodiesel Production: A Comparison of E Models, Cubic EoS, EoS-gEand Association EoS. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4), 2348–2358, 2011.

ONAY, Ö.; BEIS, S.; KOÇKAR, Ö. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001.

OWUSU, P. A.; ASUMADU-SARKODIE, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, 2016.

PANWAR, N.; KAUSHIK, S.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011.

PARK, J.; LEE, Y.; RYU, C.; PARK, Y. K. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields, *Bioresour*, 2014.

PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486–1499, 2016.

PEDERSEN, K.S.; CHRISTENSEN, P.L. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2007.

PELTON, A. D. *Thermodynamics Fundamentals. Phase Diagrams and Thermodynamic Modeling of Solutions*, 9–31, 2019.

PHUKAN, M. M.; CHUTIA, S. R.; KONWAR, K. B.; KATAKI, R. Microalgae *Chlorella* as a potential bio-energy feedstock. *Applied Energy*, v. 88, p. 3307- 3312, 2011.

PIEPER, S.; UNTERIESER, I.; MANN, F.; MISCHNICK, P. A new arabinomannan from the cell wall of the chlorococcal algae *Chlorella vulgaris*. *Carbohydrate Research*, 352, 166–176, 2012.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, fifth edition. McGraw-Hill, ISBN 0-07-011682-2, New York, USA, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALERE, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2• ed, 1986.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010.

RAAL, J. D.; E A. L. MUHLBAUER. *Phase Equilibrium: Measurement and Computation*, 1998.

RAMDHAREE, S.; MUZENDA, E.; BELAID, M. *A Review of the Equations of State and their Applicability in Phase Equilibrium Modeling*, 2013.

RANGAIAH G.P., Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems, *Fluid Phase Equilibria*, 2001.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. *Biologia Vegetal*. 7^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 906, 2007.

RAZZAK SA; HOSSAIN MA; LUCKY RA; BASSI AS; LASA H. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing — A review, *Renew Sust Energ Rev* 27: 622–653, 2013.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Reviews*, 1949.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, I.M.; POLING, B.E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Co., New York, 4th ed., 1987.

REN, R.; HAN, X.; ZHANG, H.; LIN, H.; ZHAO, J.; ZHENG, Y.; WANG, H. High yield bio-oil production by hydrothermal liquefaction of a hydrocarbon-rich microalgae and biocrude upgrading. *Carbon Resources Conversion*, 2018.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1969.

RENON, H. NRTL: An empirical equation or an inspiring model for fluids mixtures properties? *Fluid Phase Equilibria*, 1985.

RICHMOND, A. *Handbook of Microalgal Culture*. Editora Blackwell Publishing Company, Oxford, England, 2004.

RISMANI-YAZDI, H.; HAZNEDAROGLU, B. Z.; BIBBY, K.; PECCIA, J. Transcriptome sequencing and annotation of the microalgae *Dunaliella tertiolecta*: pathway description and gene discovery for production of next-generation biofuels, *BMC Genomics* 12, 2011.

- ROBINSON, D. B.; PENG, D.-Y.; CHUNG, S. Y.-K. The development of the Peng - Robinson equation and its application to phase equilibrium in a system containing methanol. *Fluid Phase Equilibria*, 24(1-2), 25–41, 1985.
- ROSENTHAL, RICHARD E. GAMS — A User's Guide, 2008.
- ROSSI, C.C.R.S.; L. CARDOZO-FILHOA; R. GUIRARDELLO. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming, 2009.
- ROSSI, C.C.R.S.; M.E. Berezuk; L. CARDOZO-FILHO; R. GUIRARDELLO. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis, 2011.
- ROWLINSON, J. S.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *Liquid - STATE OF MATTER*, 2019.
- SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A Review on Biomass as a Fuel for Boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289, 2011.
- SALAM, K. A.; VELASQUEZ-ORTA, S. B.; HARVEY, A. P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 1179–1198, 2016.
- SANDERSON, R. V.; CHIEN, H. H. Y. *Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation*, 1973.
- SCHULZE, C.; STREHLE, A.; MERDIVAN, S.; MUNDT, S. Carbohydrates in microalgae: Comparative determination by TLC, LC-MS without derivatization, and the photometric thymol-sulfuric acid method. *Algal Research*, 25, 372–380, 2017.
- SCOTT SA; DAVEY MP; DENNIS JS; HORST I; HOWE CJ; LEA-SMITH DJ; SMITH AG; *Biodiesel from algae: challenges and prospects*, 2010.
- SEKAR, S.; CHANDRAMOHAN, M. Phycobiliproteins as a commodity: trends in applied research, patents and commercialization. *Journal of Applied Phycology*, 2007.
- SHENG, C; J.L.T. AZEVEDO. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass Bioenergy*, 28: 499-507, 2005
- SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; KALEEM, I.; CHUN, L.; TONG, J. Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake. *Energy*, 35(12), 5406–5411, 2010.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C; ABBOTT, M.M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 7th International Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series. McGraw-Hill, Boston, 2005.

SOARES M. E.; MEDINA A. G.; MCDERMOTT C. AND ASHTON N., Non-Uniqueness in phase and reaction equilibrium computations, 1982.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state, 1971.

SOUSA, A.; ANDRADE, T.; ERRICO, M.; COELHO, J.; FILIPE, R.; MATOS, H. Fatty Acid Content in Biomasses: State-of-the-Art and Novel Physical Property Estimation Methods. International Journal of Chemical Engineering. 2019.

SOUZA, A. T. de. Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo de Equilíbrio Termodinâmico. 106p. Tese de doutorado em Engenharia Química – FEQ/Unicamp, 2004.

SPOLAORE P, JOANNIS-CASSAN C, DURAN E, ISAMBERT A. Commercial applications of microalgae, 2006.

TANG H.; KITAGAWA K. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization, 2005.

TEMPLETON, D. W.; QUINN, M.; VAN WYCHEN, S.; HYMAN, D.; LAURENS, L. M. L. Separation and quantification of microalgal carbohydrates. Journal of Chromatography A, 1270, 225–234, 2012.

TENNY KM; COOPER JS. Ideal Gas Behavior, atualização de 2019.

TEH, Y. S.; RANGAIAH, G. P. A Study of Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations. Chemical Engineering, 2002.

TIBBETTS, S. M.; MILLEY, J. E.; LALL, S. P. Chemical composition and nutritional properties of freshwater and marine microalgal biomass cultured in photobioreactors. Journal of Applied Phycology, 27(3), 1109–1119, 2014.

TILLMAN, D. A.; DUONG, D. N. B.; HARDING, N. S. Modeling and Fuel Blending. Solid Fuel Blending, 271–293, 2012.

TIONG, L.; KOMIYAMA, M.; UEMURA, Y.; NGUYEN, T. T. Catalytic supercritical water gasification of microalgae: Comparison of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*. The Journal of Supercritical Fluids, 107, 408–413, 2016.

TOMASELLI, L. The microalgal cell. In: RICHMOND, A. (Ed). Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. Oxford: Blackwell Science p.3-19, 2004.

U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, Independent Statistics & Analysis.

VAN LAAR, J. J. Z. *Phys. Chem.* 1910, 72, 723–751.

VASCONCELOS, G. C. DE. Energia lignocelulosica da biomassa: uma perspectiva sustentável. Resumos do II Congresso Brasileiro de Agroecologia. *Revista Brasileira Agroecologia*, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 1017-1020, 2007.

VETERE, A. *An Empirical Method for Evaluating Critical Molar Volumes*, 1976.

VOLKMANN, H.; IMIANOVSKY, U.; OLIVEIRA, J.R.B.; SANT'ANNA, E.S. Cultivation of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* in desalinator wastewater and salinated synthetic medium: protein content and amino-acid profile. *Braz. J. Microbiol.* 39: 98–101, 2008.

WALAS, S. M. Activity Coefficients. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, 165–244, 1985.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, 46(1), 169–196, 2000.

WESOFF, ERIC. *Growing Algae: Open Pond vs. Closed Bioreactors*, 2009.

WETTER, M.; WRIGHT, J. A comparison of deterministic and probabilistic optimization algorithms for nonsmooth simulation-based optimization. *Building and Environment*, 2004.

W.B. WHITE; S.M. JOHNSON; G.B. DANTZIG, Chemical equilibrium in complex mixtures, *J.Chem. Phys.*, 28(5):751, 1958.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), 127–130, 1964.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003.

WONG, K. F.; ECKERT, C. A. (1971). Dilute Solution Behavior of Two Cyclic Anhydrides. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*.

XIAO, W.-D.; ZHU, K.-H.; YUAN, W.-K.; CHIEN, H.H.-Y. An algorithm for simultaneous chemical and phase equilibrium calculation, 1989.

YANG, Y.-H.; DU, L.; HOSOKAWA, M.; MIYASHITA, K.; KOKUBUN, Y.; ARAI, H.; TARODA, H. Fatty Acid and Lipid Class Composition of the Microalga *Phaeodactylum tricornutum*. *Journal of Oleo Science*, 66(4), 363–368, 2017.

YAO L.; GERDE JA.; LEE SL.; WANG T.; HARRATA KA. Microalgae lipid characterization. *J Agric Food Chem.*, 2015.

YAWS C.L. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*. New York : McGraw Hill, 1999.

YI SHANG. *Global Search Methods For Solving Nonlinear Optimization Problems*. Technical Report. University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 1997.

ZAMANI-GARGARI, M.; NAZARI-HERIS, M.; MOHAMMADI-IVATLOO, B. *Application of Particle Swarm Optimization Algorithm in Power System Problems*, 2017.

ZHANG H.; BONILLA-PETRICIOLET A.; RANGAIAH G.P. A review on global optimization methods for phase equilibrium modeling and calculations. *The Open Thermodynamics Journal*, 2011.

ZOHURI, B. *Properties of Pure Substances*. *Physics of Cryogenics*, 53–79, 2018.

APÊNDICE A: PROPRIEDADES EXPERIMENTAIS E ESTIMADAS

Para o modelo desenvolvido para minimização da energia livre de Gibbs algumas propriedades físicas e termodinâmicas dos compostos precisam ser conhecidas. Quanto aos compostos sem disponibilidade de dados experimentais na literatura aplicou-se as técnicas apresentadas no Capítulo 3 e estão disponíveis para visualização nas tabelas a seguir.

Na Tabela A.1 pode-se observar a entalpia padrão de formação e Gibbs padrão de formação do gás ideal para os compostos presente no sistema reacional.

Tabela A.1 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação do gás ideal para os compostos do sistema reacional.

Composto	Δh_f^0 (kJ/mol)	Δg_f^0 (kJ/mol)
Hidrogênio	0,00	0,00
Metano	-50,49	-74,52
Etileno	52,51	68,44
Etano	-83,82	-31,92
Monóxido de carbono	-110,53	-137,15
Dióxido de carbono	-393,51	-394,37
Nitrogênio	0,00	0,00
Amônia	-45,898	-16,4
Cianeto de hidrogênio	135,14	124,73
Óxido nítrico	90,25	86,57
Água	-241,81	-228,59
Ácido palmitoleico	-607,63 ^b	-182,63 ^c
Hexadecanamida	-528,98	-44,37
Ácido palmítico	-723	-260
Glicose	-1134 ^a	-837,42 ^b
Ácido glutâmico	-824	-647
Carbono	716,68	671,29

^a Kabos *et al.*, 2013. ^b Estimado pelo método Constantinou-Gani. ^c Estimado pelo método Benson.

* As demais propriedades sem sobrescrito foram extraídas de ¹ DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

Para o cálculo dos parâmetros da capacidade calorífica (A, B, C e D) foi realizada uma regressão de dados com os dados experimentais previamente conhecidos e retirados de banco de dados (DIPPR®) para cada um dos compostos, apresentados na Tabela A.2. O cálculo da capacidade calorífica, relacionando os parâmetros e a temperatura, é dado pela Equação A.1.

$$C_p = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \quad (\text{A.1})$$

Tabela A.2 – Coeficientes para determinação da capacidade calorífica dos componentes presentes na fase gasosa.

Composto	A	B (10 ⁻²)	C (10 ⁻⁵)	D (10 ⁻⁹)	R ^{2c}	Rss ^d	Faixa
Hidrogênio ^a	32,642	-1,252	1,395	-3,861	0,9999	8,271·10 ⁻⁴	550-1300
Metano ^a	10,73	7,985	-1,596	-1,823	0,9999	5,460·10 ⁻³	550-1300
Etileno ^a	2,516	15,4	-7,59	13,76	0,9999	2,003·10 ⁻³	550-1300
Etano ^a	2,623	18,518	-7,471	9,713	0,9999	1,546·10 ⁻²	550-1300
Monóxido de carbono ^a	26,065	0,634	0,287	-2,098	0,9999	3,818·10 ⁻³	550-1300
Dióxido de carbono ^a	27,497	4,411	-2,109	3,663	0,9999	1,299·10 ⁻⁴	550-1300
Nitrogênio ^a	27,558	0,0837	0,7804	-3,508	0,9999	4,112·10 ⁻³	550-1300
Amônia ^a	26,665	3,003	0,435	-4,537	0,9999	7,071·10 ⁻⁴	550-1300
Cianeto de hidrogênio ^a	30,763	2,385	-0,2741	-1,598	0,9999	1,182·10 ⁻³	550-1300
Óxido nítrico ^a	25,913	0,7217	0,4582	-3,611	0,9997	1,826·10 ⁻²	550-1300
Água ^a	31,77	0,2629	1,0457	-3,601	0,9999	3,063·10 ⁻⁴	550-1300
Ácido palmitoleico ^b	12,184	146,85	-85,75	177,39	0,9999	7,4630	550-1300
Hexadecanamida ^b	2,194	155,77	-87,13	181,16	1	9,465·10 ⁻¹⁵	550-1300
Ácido palmítico ^a	23,145	146,96	-81,001	173,33	0,9999	0,96987	550-1300
Glicose ^a	66,32	71,551	-49,664	136,19	0,9998	4,8204	550-1300
Ácido glutâmico ^a	44,846	51,389	-30,5	66,563	0,9999	4,643·10 ⁻²	550-1200
Carbono ^a	20,902	-155,19	-3135,4	568,76	0,9996	2,36·10 ⁻⁶	550-1300

^a DIPPR® Diadem public v.1.2.0. ^b Método Joback. ^c Coeficiente de determinação. ^d Soma dos quadrados dos resíduos.

Estão dispostos na Tabela A.3 os coeficientes do polinômio de terceiro grau para a pressão de saturação. Foram considerados apenas os compostos com temperatura crítica superior a temperatura mínima do sistema reacional. O cálculo da pressão de saturação, que relaciona os parâmetros e a temperatura, é dado pela Equação A.2.

$$P_i^{sat} = E_i + F_i T + G_i T^2 + H_i T^3 \quad (3.23)$$

Tabela A.3 – Coeficientes para determinação da pressão de vapor dos componentes presentes no sistema reacional.

Composto	E(10 ³)	F	G(10 ⁻²)	H(10 ⁻⁵)	R ²	Rss	Aplicação
Água ^a	-2,1779	13,161	-2,7366	1,9707	0,9999	6,7409·10 ⁻³	[550-647,1]
Ácido palmitoleico ^b	-0,2963	1,5025	-0,2552	0,1454	0,9997	6,5862·10 ⁻¹	[550-789]
Hexadecanamida ^b	-0,1736	0,9169	-0,1614	0,0948	0,9985	6,5862·10 ⁻¹	[550-805,3]
Ácido palmítico ^a	-0,3486	1,7548	-0,2956	0,1669	0,9988	4,3996·10 ⁻¹	[550-785]
Glicose ^a	-2,634	13,217	-2,2084	1,2294	0,9970	10,8676	[550-755]
Ácido glutâmico ^a	-0,87	4,45	-0,7615	0,4365	0,9995	1,14555	[550-782]

^a DIPPR® Diadem public v.1.2.0. ^b Método Riedel.

Tabela A.4 – Temperatura de ebulição e fator acêntrico dos compostos do sistema reacional.

Composto	Temperatura de ebulição (K)	Fator acêntrico
Hidrogênio	20,39	-0,21599
Metano	111,66	0,01155
Etileno	169,41	0,08625
Etano	184,55	0,09949
Monóxido de carbono	81,7	0,04816
Dióxido de carbono	185,14	0,22362
Nitrogênio	77,344	0,03772
Amônia	239,72	0,2561
Cianeto de hidrogênio	298,85	0,40991
Óxido nítrico	121,379	0,58294
Água	373,15	0,34486
Ácido palmitoleico	632,5 ^a	1,088 ^a
Hexadecanamida	650,713 ^b	1,01816 ^c
Ácido palmítico	624,15	0,98271
Glicose	617	2,387
Ácido glutâmico	591	1,183

^a NIST (SOUSA *et al.*, 2019). ^b Estimado por Constantinou-Gani. ^c Estimado por Lee-Kesler.

* Todas as demais propriedades foram extraídas de DIPPR® Diadem public v.1.2.0.

Tabela A.5 – Propriedades críticas e reduzidas dos compostos do sistema reacional.

Composto	T_c	P_c	V_c	T_{reduzida} Máxima*	T_{reduzida} Mínima*	P_{reduzida}
Hidrogênio ^a	33,19	13,13	0,064	16,571	39,168	0,0762
Metano ^a	190,564	45,99	0,0986	2,886	6,822	0,0217
Etileno ^a	282,34	50,41	0,131	1,948	4,604	0,0198
Etano ^a	305,32	48,72	0,1455	1,801	4,258	0,0205
Monóxido de carbono ^a	132,92	34,99	0,0944	4,138	9,780	0,0286
Dióxido de carbono ^a	304,21	73,83	0,094	1,808	4,273	0,0135
Nitrogênio ^a	126,2	34	0,0892	4,358	10,301	0,0294
Amônia ^a	405,65	112,8	0,07247	1,356	3,205	0,0089
Cianeto de hidrogênio ^a	456,65	53,9	0,139	1,204	2,847	0,0186
Óxido nítrico ^a	180,15	64,8	0,058	3,053	7,216	0,0154
Água ^a	647,13	220,55	0,05595	0,850	2,009	0,0045
Ácido palmitoleico ^b	789	14,88	0,898	0,697	1,648	0,0672
Hexadecanamida	805,29 ^c	151,17 ^c	0,953 ^d	0,683	1,614	0,0066
Ácido palmítico ^a	785	15,1	0,917	0,701	1,656	0,0662
Glicose ^a	755	48,2	0,414	0,728	1,722	0,0207
Ácido glutâmico ^a	782	41,3	0,42	0,703	1,662	0,0242
Carbono ^a	6810	2230	0,0188	0,081	0,191	0,00044

^a DIPPR® Diadem public v.1.1.2.0. ^b NIST (SOUSA *et al.*, 2019). ^c Estimado pelo método Lydersen. ^d Estimado pelo método Fedors.

*Temperatura reduzida máxima e mínima foi calculada a partir dos limites de temperatura aplicados ao sistema.

Tabela A.6 – Descrição molecular de todos os componentes presentes no modelo.

Composto	Fórmula molecular	C	H	O	N
Hidrogênio	H ₂	-	2	-	-
Metano	CH ₄	1	4	-	-
Etileno	C ₂ H ₄	2	4	-	-
Etano	C ₂ H ₆	2	6	-	-
Monóxido de carbono	CO	1	-	1	-
Dióxido de carbono	CO ₂	1	-	2	-
Nitrogênio	N ₂	-	-	2	-
Amônia	NH ₃	-	3	-	1
Cianeto de hidrogênio	CN	1	-	1	-
Óxido nítrico	NO	-	-	1	1
Água	H ₂ O	-	2	1	-
Ácido palmitoleico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16	30	2	-
Hexadecanamida	C ₁₆ H ₃₃ NO	16	33	1	1
Ácido palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16	32	2	-
Glicose	C ₆ H ₁₂ O ₆	6	12	6	-
Ácido glutâmico	C ₅ H ₉ NO ₄	5	9	4	1

APÊNDICE B: PARÂMETROS PARA O MODELO UNIFAC

Tabela B.1 – Grupos UNIFAC dos compostos representantes da fase líquida do bio-óleo.

Composto	CH ₃	CH ₂	CH	COOH	CONH ₂	CH ₂ NH ₂	H ₂ O	CHO	OH
Água	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Ác. Palmitoleico	1	12	2	1	-	-	-	-	-
Hexadecanamida	1	14	-	1	1	-	-	-	-
Ácido Palmítico	1	14	-	1	-	-	-	-	-
Glicose	-	1	4	-	-	-	-	1	5
Ácido Glutâmico	-	2	-	2	-	1	-	-	-

Fonte: Poling *et al.*, The Properties of Gases and Liquids, 2001.

Tabela B.2 – Parâmetros UNIFAC para os compostos da fase líquida do bio-óleo.

Grupos	Primário	Secundário	R _K	Q _K
CH ₃	1	1	0,9011	0,848
CH ₂	1	2	0,6744	0,54
CH	1	3	0,4469	0,228
COOH	1	3	1,3013	1,224
CONH ₂	1	1	01,4515	1,248
CH ₂ NH ₂	1	2		
H ₂ O	20	42	0,92	1,4
CHO	1	1	0,998	0,948
OH	1	2	1,00	1,2

Fonte: Poling *et al.*, The Properties of Gases and Liquids, 2001.

Tabela B.3 – Parâmetros de interação binária, a_{mn} , entre os grupos nos compostos do modelo UNIFAC para a fase líquida do bio-óleo.

$a_{m,n}$	CH ₃	CH ₂	CH	COOH	CONH ₂	CH ₂ NH ₂	H ₂ O	CHO	OH
CH ₃	0	0	0	663,5	390,9	391,5	1318	677	986,5
CH ₂	0	0	0	663,5	390,9	391,5	1318	677	986,5
CH	0	0	0	663,5	390,9	391,5	1318	677	986,5
COOH	315,3	315,3	315,3	0	-322,3	NA	-66,17	-165,5	-151
CONH ₂	27,97	27,97	27,97	-70,25	0	NA	-509,3	NA	394,8
CH ₂ NH ₂	-30,48	-30,48	-30,48	NA	NA	0	-330,4	NA	-242,8
H ₂ O	300	300	300	-14,09	835,6	48,89	0	-116	-229,1
CHO	507,7	507,7	507,7	497,5	NA	NA	480,8	0	529
OH	156,4	156,4	156,4	199	-382,7	8,642	353,5	-203,6	0

Fonte: Poling *et al.*, The Properties of Gases and Liquids, 2001.

NA – Parâmetros de interação binária indisponíveis.

APÊNDICE C: ALGORITMO DE MINIMIZAÇÃO (PSO)

```
// Este Programa calcula o EQ químico e de fases da pirólise de microalga
// utilizando o modelo gás ideal, UNIFAC e o método do enxame de
// partículas PSO com decaimento linear do fator de inércia.

// Parâmetros do algoritmo: w: 1.0 - 0; c1 = c2 = 2.0

clear
clc
format(16)
tic();

// Parâmetros do Enxame de Partículas
c1 = 2.0; //fator cognitivo
c2 = 2.0; //fator social
wi = 1.0; //fator de inércia inicial
wf = 0.0; //fator de inércia final
Npart = 12000; //Número de partículas
It = 1200; //Número de iterações
Nep = 5; //Número de repetições do Enxame de partículas
fp=1E8; //Fator penalidade

// Compostos: 1Hidrogênio; 2Metano; 3Etileno; 4Etano; 5CO; 6CO2 ; 7Nitrogênio;
// 8Amônia; 9Cianeto; 10nitríco; *11Água; *12acpalmitoleico; *13Hexadecanamida
// *14acpalmitico; *15Glicose; *16acglutâmico; (carbono);

//Dados de Entrada

//Pressão do Sistema (pa)
P = 1E5;

//Temperatura do Sistema (K)
T = 700;

//Umidade percentual em base seca (%)
U=5;

//Composição inicial:
ngi = [0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0.025380152 0.033450656 0.078642726];

//Massa Molar
MM = [2.016 16.043 28.054 30.07 28.01 44.01 28.014 17.031 27.026 30.006 18.015 254.41 255.44 256.43
180.158 147.131];

ngi(11) = (U/100)*(MM*ngi'/MM(11));

// Número de Átomos de C H O e N em cada composto
CHON = [0 12 21 100 100 16 16 16 6 5
2 4 4 6 0 0 0 3 0 0 2 30 33 32 12 9
0 0 0 0 1 2 0 0 1 1 1 2 1 2 6 4
0 0 0 0 0 2 1 0 1 0 0 1 0 0 1];

// Número de Mols total para cada átomo de C H O e N no sistema
nCHON = CHON*ngi';

// Número máximo de mols que pode ser obtido de cada composto
maxng = min(nCHON*(ones(size(ngi)(1),size(ngi)(2)))./CHON,"r");

// Inicialização do Enxame de partículas
```

for l = 1:Nep,

//Variáveis independentes iniciadas randomicamente

*//1Hidrogênio; 2Metano; 3Etileno; 4Etano; 5CO; 6CO2 ; 7Nitrogênio;
// 8Amônia; 9Cianeto; 10nitríco; *11Água; *12acpalmitoleico; *13Hexadecanamida
// *14acpalmítico; *15Glicose; *16acglutâmico; (carbono)*

xCH4 = rand(Npart,1)*maxng(2);
xEti = rand(Npart,1)*maxng(3);
xEta = rand(Npart,1)*maxng(4);
xCO2 = rand(Npart,1)*maxng(6);
xNH3 = rand(Npart,1)*maxng(8);
xCia = rand(Npart,1)*maxng(9);
xNit = rand(Npart,1)*maxng(10);
xH2O = rand(Npart,1)*maxng(11);
xAcPa = rand(Npart,1)*maxng(12);
xHex = rand(Npart,1)*maxng(13);
xAcPo = rand(Npart,1)*maxng(14);
xGli = rand(Npart,1)*maxng(15);
xGlu = rand(Npart,1)*maxng(16);

xlH2O = rand(Npart,1)*maxng(11);
xlAcPa = rand(Npart,1)*maxng(12);
xlHex = rand(Npart,1)*maxng(13);
xlAcPo = rand(Npart,1)*maxng(14);
xlGli = rand(Npart,1)*maxng(15);
xlGlu = rand(Npart,1)*maxng(16);

x = [xCH4 xEti xEta xCO2 xNH3 xCia xNit xH2O xAcPa xHex xAcPo xGli xGlu xlH2O xlAcPa xlHex xlAcPo xlGli xlGlu];

//Cálculo das variáveis dependentes

BC = nCHON(1) - (xCH4*CHON(1,2)+xEti*CHON(1,3)+xEta*CHON(1,4)+xCO2*CHON(1,6)...
+xNH3*CHON(1,8)+xCia*CHON(1,9)+xNit*CHON(1,10)+xH2O*CHON(1,11)+xAcPa*CHON(1,12)...
+xHex*CHON(1,13)+xAcPo*CHON(1,14)+xGli*CHON(1,15)+xGlu*CHON(1,16)+xlH2O*CHON(1,11)+...
xlAcPa*CHON(1,12)+xlHex*CHON(1,13)+xlAcPo*CHON(1,14)+xlGli*CHON(1,15)+xlGlu*CHON(1,16));

BH = nCHON(2) - (xCH4*CHON(2,2)+xEti*CHON(2,3)+xEta*CHON(2,4)+xCO2*CHON(2,6)...
+xNH3*CHON(2,8)+xCia*CHON(2,9)+xNit*CHON(2,10)+xH2O*CHON(2,11)+xAcPa*CHON(2,12)...
+xHex*CHON(2,13)+xAcPo*CHON(2,14)+xGli*CHON(2,15)+xGlu*CHON(2,16)+xlH2O*CHON(2,11)+...
xlAcPa*CHON(2,12)+xlHex*CHON(2,13)+xlAcPo*CHON(2,14)+xlGli*CHON(2,15)+xlGlu*CHON(2,16));

BO = nCHON(3) - (xCH4*CHON(3,2)+xEti*CHON(3,3)+xEta*CHON(3,4)+xCO2*CHON(3,6)...
+xNH3*CHON(3,8)+xCia*CHON(3,9)+xNit*CHON(3,10)+xH2O*CHON(3,11)+xAcPa*CHON(3,12)...
+xHex*CHON(3,13)+xAcPo*CHON(3,14)+xGli*CHON(3,15)+xGlu*CHON(3,16)+xlH2O*CHON(3,11)+...
xlAcPa*CHON(3,12)+xlHex*CHON(3,13)+xlAcPo*CHON(3,14)+xlGli*CHON(3,15)+xlGlu*CHON(3,16));

BN = nCHON(4) - (xCH4*CHON(4,2)+xEti*CHON(4,3)+xEta*CHON(4,4)+xCO2*CHON(4,6)...
+xNH3*CHON(4,8)+xCia*CHON(4,9)+xNit*CHON(4,10)+xH2O*CHON(4,11)+xAcPa*CHON(4,12)...
+xHex*CHON(4,13)+xAcPo*CHON(4,14)+xGli*CHON(4,15)+xGlu*CHON(4,16)+xlH2O*CHON(4,11)+...
xlAcPa*CHON(4,12)+xlHex*CHON(4,13)+xlAcPo*CHON(4,14)+xlGli*CHON(4,15)+xlGlu*CHON(4,16));

yH2 = BH/CHON(2,1);

yN2 = BN/CHON(4,7);

yCO = BO/CHON(3,5);

yC = BC - yCO;

```
//Velocidade inicializadas randomicamente
```

```
vCH4 = rand(Npart,1)*2*maxng(2)/5-maxng(2)/5;  
vEti = rand(Npart,1)*2*maxng(3)/5-maxng(3)/5;  
vEta = rand(Npart,1)*2*maxng(4)/5-maxng(4)/5;  
vCO2 = rand(Npart,1)*2*maxng(6)/5-maxng(6)/5;  
vNH3 = rand(Npart,1)*2*maxng(8)/5-maxng(8)/5;  
vCia = rand(Npart,1)*2*maxng(9)/5-maxng(9)/5;  
vNit = rand(Npart,1)*2*maxng(10)/5-maxng(10)/5;  
vH2O = rand(Npart,1)*2*maxng(11)/5-maxng(11)/5;  
vAcPa = rand(Npart,1)*2*maxng(12)/5-maxng(12)/5;  
vHex = rand(Npart,1)*2*maxng(13)/5-maxng(13)/5;  
vAcPo = rand(Npart,1)*2*maxng(14)/5-maxng(14)/5;  
vGli = rand(Npart,1)*2*maxng(15)/5-maxng(15)/5;  
vGlu = rand(Npart,1)*2*maxng(16)/5-maxng(16)/5;
```

```
vlH2O = rand(Npart,1)*2*maxng(11)/5-maxng(11)/5;  
vlAcPa = rand(Npart,1)*2*maxng(12)/5-maxng(12)/5;  
vlHex = rand(Npart,1)*2*maxng(13)/5-maxng(13)/5;  
vlAcPo = rand(Npart,1)*2*maxng(14)/5-maxng(14)/5;  
vlGli = rand(Npart,1)*2*maxng(15)/5-maxng(15)/5;  
vlGlu = rand(Npart,1)*2*maxng(16)/5-maxng(16)/5;
```

```
v = [vCH4 vEti vEta vCO2 vNH3 vCia vNit vH2O vAcPa vHex vAcPo vGli vGlu vlH2O vlAcPa vlHex vlAcPo vlGli  
vlGlu];
```

```
Gt=zeros(Npart,1);
```

```
Penal=zeros(Npart,1);
```

```
//Observar com atenção o endereço abaixo corresponde ao da função GPRVDW.
```

```
exec('C:\Users\junni\OneDrive\Área de Trabalho\mestrado\GUNIFACjunnio.sci', -1)
```

```
for i=1:Npart,  
if yH2(i,1)<0 then  
Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yH2(i,1)/maxng(1))*fp;  
yH2(i,1)=0;  
end,  
if yCO(i,1)<0 then  
Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yCO(i,1)/maxng(5))*fp;  
yCO(i,1)=0;  
end,  
if yC(i,1)<0 then  
Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yC(i,1)/nCHON(1))*fp;  
yC(i,1)=0;  
end,  
if yN2(i,1)<0 then  
Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yN2(i,1)/maxng(7))*fp;  
yN2(i,1)=0;  
end,  
end
```

```
//1Hidrogênio; 2Metano; 3Etileno; 4Etano; 5CO; 6CO2 ; 7Nitrogênio;  
// 8Amônia; 9Cianeto; 10nitríco; *11Água; *12acpalmitoleico; *13Hexadecanamida  
// *14acpalmitico; *15Glicose; *16acglutâmico;
```

```
ng = [yH2, xCH4, xEti, xEta, yCO, xCO2, yN2, xNH3, xCia, xNit, xH2O, xAcPa, xHex, xAcPo, xGli, xGlu];
```

```
nl = [xlH2O, xlAcPa, xlHex, xlAcPo, xlGli, xlGlu];
```

```
for i=1:Npart,
```

```

[Gt(i)] = GUNIFAC3(T,P,ng(i,:),yC(i),nl(i,:));
end

F=Gt+Penal;

Fmi = F;
xmi = x;

[FG,ord]=min(Fmi);
XG = xmi(ord,:);

for k=1:It,

Gk(l,k+1)=min(Gt);
Fk(l,k+1)=FG;
Pk(l,k+1)=Penal(ord);
Xk(l,k+1,:)=XG;

w=wi+(wf-wi)*(k/It);

x = x+v;

for i=1:Npart,
    for j=1:19,
        if x(i,j)<0 then
            x(i,j)=0;
        end,
    end
end

v = w*v+c1*rand(Npart,19).*(xmi-x)+c2*rand(Npart,19).*(ones(Npart,1)*XG-x);

xCH4 = x(:,1);
xEti = x(:,2);
xEta = x(:,3);
xCO2 = x(:,4);
xNH3 = x(:,5);
xCia = x(:,6);
xNit = x(:,7);
xH2O = x(:,8);
xAcPa = x(:,9);
xHex = x(:,10);
xAcPo = x(:,11);
xGli = x(:,12);
xGlu = x(:,13);

xlH2O = x(:,14);
xlAcPa = x(:,15);
xlHex = x(:,16);
xlAcPo = x(:,17);
xlGli = x(:,18);
xlGlu = x(:,19);

//Cálculo das variáveis dependentes

BC = nCHON(1) - (xCH4*CHON(1,2)+xEti*CHON(1,3)+xEta*CHON(1,4)+xCO2*CHON(1,6)...
+xNH3*CHON(1,8)+xCia*CHON(1,9)+xNit*CHON(1,10)+xH2O*CHON(1,11)+xAcPa*CHON(1,12)...
+xHex*CHON(1,13)+xAcPo*CHON(1,14)+xGli*CHON(1,15)+xGlu*CHON(1,16)+xlH2O*CHON(1,11)+...
xlAcPa*CHON(1,12)+xlHex*CHON(1,13)+xlAcPo*CHON(1,14)+xlGli*CHON(1,15)+xlGlu*CHON(1,16));

BH = nCHON(2) - (xCH4*CHON(2,2)+xEti*CHON(2,3)+xEta*CHON(2,4)+xCO2*CHON(2,6)...
+xNH3*CHON(2,8)+xCia*CHON(2,9)+xNit*CHON(2,10)+xH2O*CHON(2,11)+xAcPa*CHON(2,12)...

```

```
+xHex*CHON(2,13)+xAcPo*CHON(2,14)+xGli*CHON(2,15)+xGlu*CHON(2,16)+xlH2O*CHON(2,11)+...
xlAcPa*CHON(2,12)+xlHex*CHON(2,13)+xlAcPo*CHON(2,14)+xlGli*CHON(2,15)+xlGlu*CHON(2,16));
```

```
BO = nCHON(3) - (xCH4*CHON(3,2)+xEti*CHON(3,3)+xEta*CHON(3,4)+xCO2*CHON(3,6)...
+xNH3*CHON(3,8)+xCia*CHON(3,9)+xNit*CHON(3,10)+xH2O*CHON(3,11)+xAcPa*CHON(3,12)...
+xHex*CHON(3,13)+xAcPo*CHON(3,14)+xGli*CHON(3,15)+xGlu*CHON(3,16)+xlH2O*CHON(3,11)+...
xlAcPa*CHON(3,12)+xlHex*CHON(3,13)+xlAcPo*CHON(3,14)+xlGli*CHON(3,15)+xlGlu*CHON(3,16));
```

```
BN = nCHON(4) - (xCH4*CHON(4,2)+xEti*CHON(4,3)+xEta*CHON(4,4)+xCO2*CHON(4,6)...
+xNH3*CHON(4,8)+xCia*CHON(4,9)+xNit*CHON(4,10)+xH2O*CHON(4,11)+xAcPa*CHON(4,12)...
+xHex*CHON(4,13)+xAcPo*CHON(4,14)+xGli*CHON(4,15)+xGlu*CHON(4,16)+xlH2O*CHON(4,11)+...
xlAcPa*CHON(4,12)+xlHex*CHON(4,13)+xlAcPo*CHON(4,14)+xlGli*CHON(4,15)+xlGlu*CHON(4,16));
```

```
yH2 = BH/CHON(2,1);
```

```
yN2 = BN/CHON(4,7);
```

```
yCO = BO/CHON(3,5);
```

```
yC = BC - yCO;
```

```
Penal=zeros(Npart,1);
```

```
for i=1:Npart,
    if yH2(i,1)<0 then
        Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yH2(i,1)/maxng(1))*fp;
        yH2(i,1)=0;
    end,
    if yCO(i,1)<0 then
        Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yCO(i,1)/maxng(5))*fp;
        yCO(i,1)=0;
    end,
    if yC(i,1)<0 then
        Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yC(i,1)/nCHON(1))*fp;
        yC(i,1)=0;
    end,
    if yN2(i,1)<0 then
        Penal(i,1) = Penal(i,1) - (yN2(i,1)/maxng(7))*fp;
        yN2(i,1)=0;
    end,
end
```

```
ng = [yH2, xCH4, xEti, xEta, yCO, xCO2, yN2, xNH3, xCia, xNit, xH2O, xAcPa, xHex, xAcPo, xGli, xGlu];
```

```
nl = [xlH2O, xlAcPa, xlHex, xlAcPo, xlGli, xlGlu];
```

```
for i=1:Npart,
    [Gt(i)] = GUNIFAC3(T,P,ng(i,:),yC(i),nl(i,:));
end
```

```
F=Gt+Penal;
```

```
[Fmi, ord] = min(real([Fmi F]),'c');
```

```
xm(:,1) = xmi;
```

```
xm(:,2) = x;
```

```
for i = 1:Npart,
    xmi(i,:) = xm(i,ord(i));
end
```

```
[FG,ord] = min([Fmi;FG]);
```

```

XG = [xmi;XG](ord,:);

Gk(l,k+1)=[Gt;Gk(l,k)](ord);
Fk(l,k+1)=FG;
Pk(l,k+1)=[Penal;Pk(l,k)](ord);
Xk(l,k+1,:)=XG;
end
end

tempo = toc();

xp=(0:1:It);

// O GRAFICO DA FUNÇÃO OBJETIVO AO LONGO DAS ITERAÇÕES PARA A MELHOR SOLUÇÃO DE CADA ENXAME
RODADO
figure(1)
plot(xp', Fk')
xlabel("Função objetivo", "Iterações k", "Fk")

// O GRÁFICO DA FUNÇÃO PENALIDADE AO LONGO DAS ITERAÇÕES PARA A MELHOR SOLUÇÃO DE CADA
ENXAME RODADO
figure(2)
plot(xp', Pk')
xlabel("Função Penalidade", "Iterações k", "Pk")

// O GRÁFICO DE GIBBS AO LONGO DAS ITERAÇÕES PARA A MELHOR SOLUÇÃO DE CADA ENXAME RODADO
figure(3)
plot(xp', Gk')
xlabel("Gibbs", "Iterações k", "Gk")

Xk(:,It+1,:);

for i=1:19,
    Xkmax(i)=max(Xk(:,It+1,i), 'r');
    Xkmin(i)=min(Xk(:,It+1,i), 'r');
end

//Xkmax = max(Xk(:,It+1,:), 'r');
//Xkmin=min(Xk(:,It+1,:), 'r');
figure(4)
bar(Xkmax-Xkmin)
xlabel("Avaliação dos resultados da última iteração", "Variáveis independentes", "Xkmax-Xkmin")

Xmaxng = [maxng(2); maxng(3); maxng(4); maxng(6); maxng(8); maxng(9); maxng(10); maxng(11); ...
maxng(12); maxng(13); maxng(14); maxng(15); maxng(16); maxng(11); maxng(12); maxng(13); ...
maxng(14); maxng(15); maxng(16)];

figure(5)
bar((Xkmax-Xkmin)./Xmaxng*100)
xlabel("Avaliação dos resultados da última iteração", "Variáveis independentes", "(Xkmax-Xkmin)/Xmaxng
(%)" )

[Gmin, ord] = min(Gk(:,It+1));
for i=1:19,
    XB(i) = Xk(ord,It+1,i);
end

```


APÊNDICE D: RESULTADOS OBTIDOS COM A MINIMIZAÇÃO (ALGORITMO PSO)

Os gráficos e demais informações contidas neste apêndice referem-se à simulação do sistema reacional de pirólise submetidos a temperatura de 700 K, umidade de 10% da biomassa seca e pressão de 1 bar.

A Figura D.1 corresponde a minimização da função objetivo. Pode-se observar os valores encontrados para minimização da função objetivo ao longo das iterações. O processo foi realizado cinco vezes a fim de observar a convergência do algoritmo. A partir da iteração de número 13 observa-se que houve uma redução no ruído e as repetições começaram a convergir para um valor ótimo.

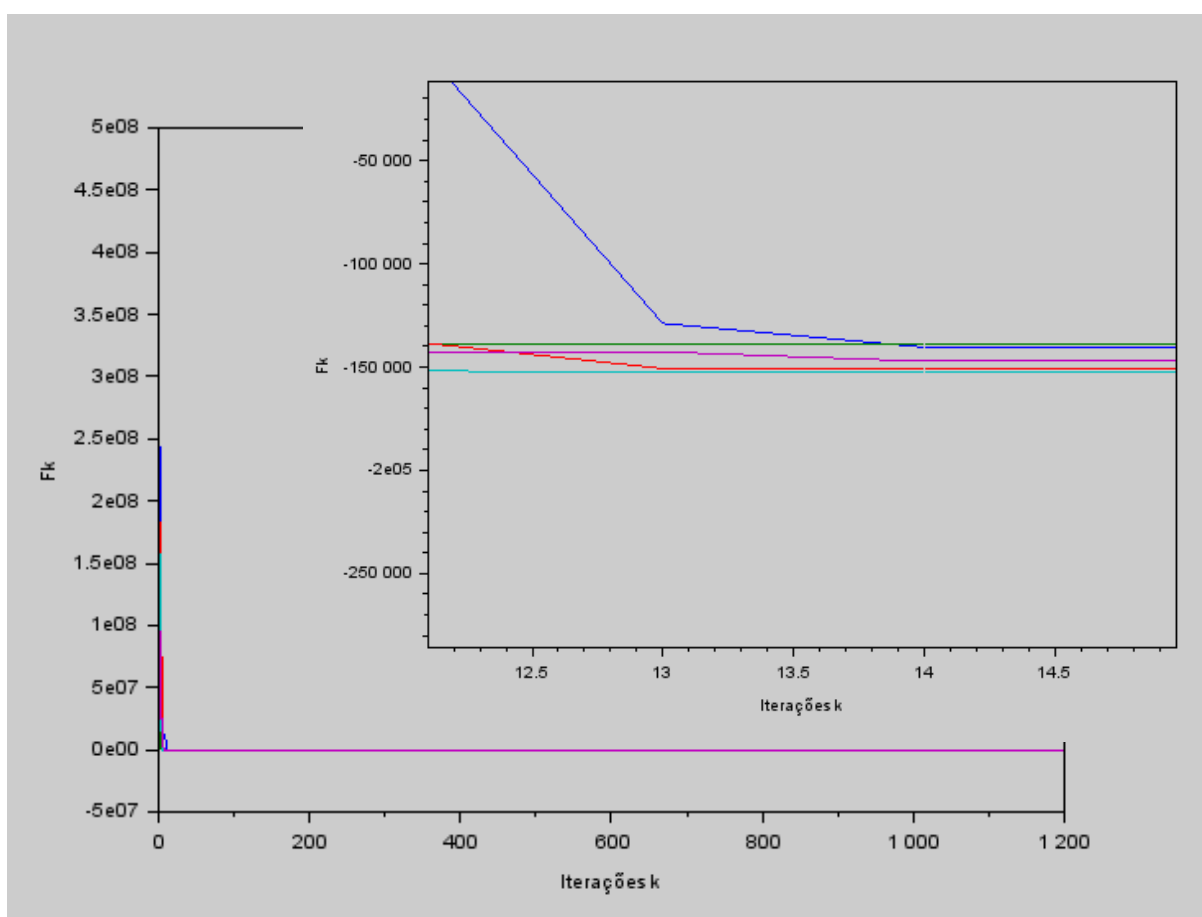


Figura D.1 – Minimização da função objetivo ao longo das iterações.

Na figura D.2 observa-se o comportamento da função penalidade ao longo das iterações na execução do algoritmo. A função penalidade é dada em função da distância relativa entre as partículas, durante o processo de “varredura” das condições exploradas, e aquela com melhor ajuste até então. De modo que a função penalidade convergirá para zero quando todas as partículas se encontram num ponto ótimo.

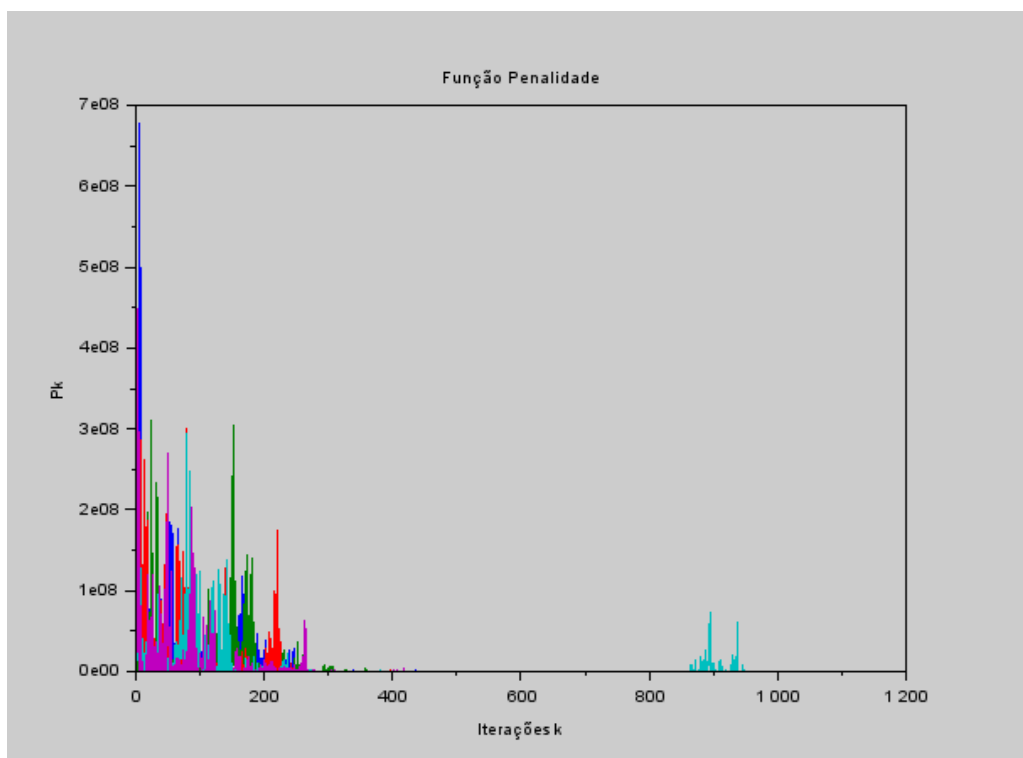


Figura D.2 – Convergência da função penalidade ao longo das iterações.

A Figura D.3 traz energia livre de Gibbs mínima encontrada durante o processo iterativo. Obviamente, as regiões com maior ruído para a função penalidade serão as mesmas para o gráfico da Figura D.3. Ao fim das 1200 iterações observa-se boa concordância entre as repetições, indicando que o algoritmo está convergindo para um mesmo ponto ótimo.

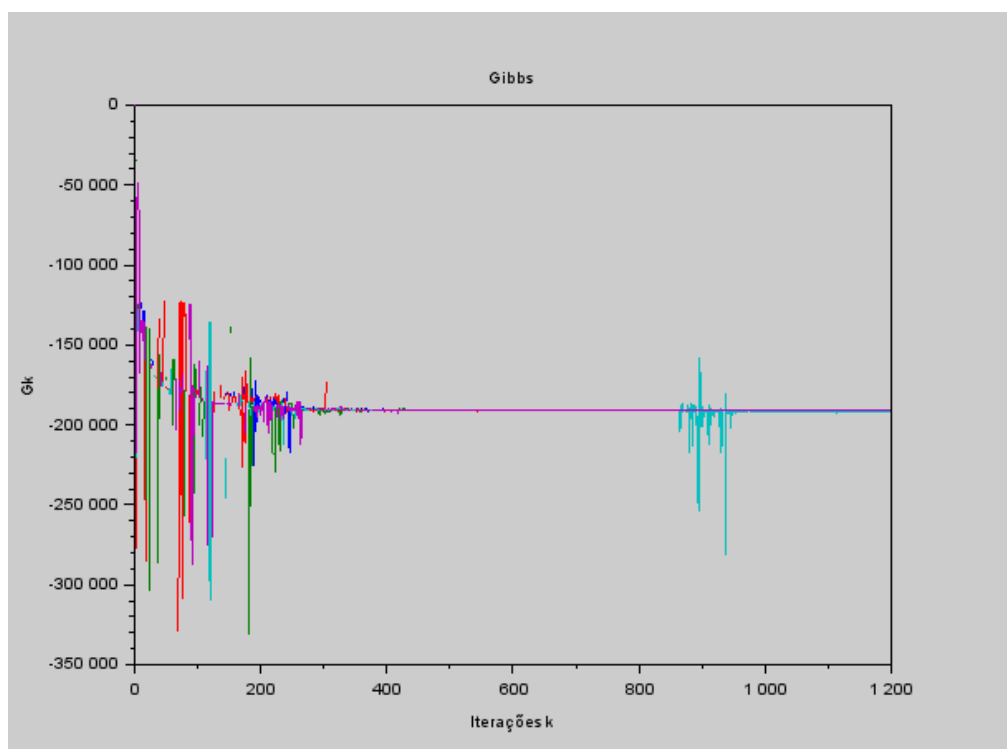


Figura D.3 – Convergência do mínimo global de Gibbs objetivo ao longo das iterações.

O gráfico da Figura D.4 refere-se a diferença, entre as composições de equilíbrio máximas e mínimas para os compostos investigados pelo algoritmo enxame de partículas, dentre todas as repetições realizadas. Na maioria dos casos, especialmente em alta umidade e baixa temperatura, a água foi com a maior variação, em contrapartida também é o composto com maior composição no equilíbrio. Todas as diferenças foram calculadas com base na última iteração e levando em consideração apenas as variáveis independentes, ou seja, desconsiderou-se o hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e carbono.

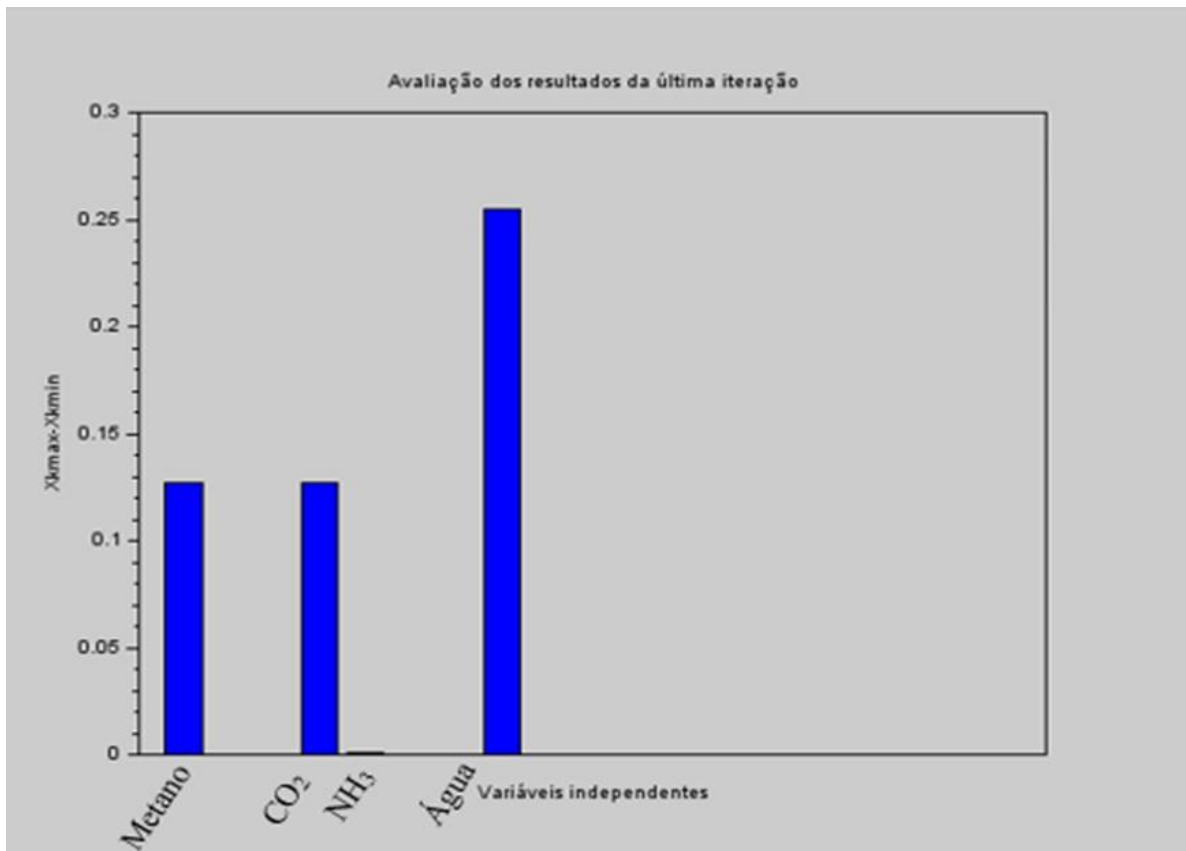


Figura D.4 – Diferença entre os extremos da composição de equilíbrio avaliando todas as iterações.

Os resultados para composição de equilíbrio, em mol por mol de carbono alimentado, submetidos a temperatura de 700 K e umidade de 10%, obtidos a partir o método de otimização estocástico, enxame de partículas, podem ser visualizados na Tabela D.1. A composição encontrada é correspondente a última iteração do algoritmo e com base na repetição que encontrou o menor valor global para energia livre de Gibbs. Como mencionado, os compostos referentes a fase líquida foram encontrados com ordem de 10^{-6} , e outros como amônia, etano e etileno não foram identificados na fase gasosa.

Tabela D.1 – Composição no equilíbrio do algoritmo utilizando o enxame de partículas.

Composto	Composição (mol/mol)
Metano	0,31947708
Etileno	0
Etano	0
Dióxido de Carbono	0,127245068
Amônia	0
Cianeto	0
Ácido Nítrico	0
Água	0,445204965
Ácido Palmítico	0
Hexadecanamida	0
Ácido Palmitoleico	0
Glicose	0
Ácido Glutâmico	0
Água (fase líquida)	7,93E-06
Ácido Palmítico (fase líquida)	7,83E-06
Hexadecanamida (fase líquida)	7,82E-06
Ácido Palmitoleico (fase líquida)	7,84E-06
Glicose (fase líquida)	7,80E-06
Ácido Glutâmico (fase líquida)	7,85E-06
Hidrogênio	9,87E-03
Nitrogênio	0,039313525
Monóxido de Carbono	2,2249E-05
Carbono (sólido)	5,53E-01