

Predição de propriedades termodinâmicas de gases gerados pelos processos de gaseificação da biomassa utilizando equações de estado cúbicas

Werveson Kadson da Silva¹ e Frederico Ribeiro do Carmo²

^[1] Universidade Federal Rural do Semi-Árido, aluno: werveson_kadson@hotmail.com

^[2] Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Orientador: frederico.ribeiro.c@ufersa.edu.br

Resumo: A biomassa é uma fonte de energia renovável altamente promissora e versátil, podendo ser utilizada para a simples produção de calor até como matéria-prima para produção de biocombustíveis. Uma das formas de utilização é através da gaseificação, onde são produzidos gases combustíveis, em especial o gás de síntese. Conhecer o comportamento de certas propriedades dos gases envolvidos em variadas condições de temperatura e pressão é fundamental para projetos de tanque de armazenamento, linhas de transporte, equipamentos de processo ou até mesmo na geração de energia elétrica, trabalhando-se o gaseificador e um gerador movido a combustão. A obtenção experimental de propriedades termodinâmicas dos gases oriundos da gaseificação da biomassa – como massa específica, velocidade do som, entalpia e entropia – em todas as temperaturas e pressões possíveis é impossível. Para sanar este problema, é comum o uso de equações de estado, principalmente implementadas em rotinas computacionais. Neste trabalho, as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (PR) [1] e de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [2] foram avaliadas, em uma ampla faixa de temperatura (20 a 1200 °C) e pressão (1 a 50 bar), para o cálculo das seguintes propriedades dos gases: fator de compressibilidade, massa específica, velocidade do som, entalpia e entropia. Para isso, utilizou-se um código escrito em FORTRAN/ MS Excel®, o qual foi desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Modelagem Termodinâmica da UFERSA, além da ferramenta computacional Coolprop. Como resultados, a equação de SRK apresentou em geral, melhores resultados para média dos desvios relativos absolutos (MDRA), porém para gases como o dióxido de carbono (CO₂) a equação de PR torna-se mais atrativa.

Palavras-chave: biomassa; gaseificação, equação de estado.

1. INTRODUÇÃO

Uma das formas de evidenciar o desenvolvimento de um país é verificando a sua produção e consumo de energia. A principal fonte de energia utilizada na atualidade é de origem fóssil, porém esta fonte apresenta algumas desvantagens, como não ser renovável e bastante poluidora. Esse padrão de consumo deve ser melhorado, estimulando uma maior eficiência energética, e gradativa transição das fontes fósseis para fontes renováveis. Potências mundiais como Estados Unidos, China, Alemanha, entre outras, conhecidas potências econômicas e consumidoras de energia, e consequentemente fortes poluidores do meio ambiente, estão investindo em tecnologias renováveis e sustentáveis. Inúmeros países no mundo estão investindo nas mais variadas fontes renováveis, seja ela eólica, solar, biomassa. O importante é diminuir a dependência dos combustíveis fósseis, e suprir a demanda energética de forma sustentável, afim da conscientização e preservação do meio ambiente.

Entre as fontes renováveis existentes, a biomassa é uma das mais promissoras e versáteis, pode ser originada de florestas, reflorestamento, culturas de campo, produção de algas ou de resíduos de qualquer uma dessas opções. Também pode ser derivada de processos industriais e resíduos municipais. Como produto final, a biomassa pode fornecer a simples produção de calor, até combustível para uma posterior utilização em caldeiras ou motores.

Entre as formas de aproveitamento da biomassa, a gaseificação é uma tecnologia madura, e extensivamente estudada em outros países [3], porém ainda é pouco empregada no Brasil. A gaseificação consiste na conversão termoquímica de um material sólido ou líquido em condições controladas, abaixo das condições estequiométricas, em um combustível gasoso.

Entre as possíveis pesquisas acerca da gaseificação, destacamos o comportamento dos gases produzidos em diferentes faixas de temperatura (T) e pressão (P), sendo fundamental para aprimoramento e maior eficiência na produção e aplicação. Porém a busca por dados experimentais em certas condições podem ser cansativas e demandar tempo, assim, o uso de equações e rotinas computacionais para prever certas propriedades tornam-se atrativas. Podemos citar como artifício o uso das equações de estado.

Existem inúmeras equações de estado, desde a simples equação do gás ideal, a extensas e complicadas. A seleção de qual equação a se usar em uma determinada aplicação depende principalmente da precisão desejada, e quase todas as equações de estado tem seus coeficientes ajustados, ou adaptações específicas para algumas condições P - v - T . [4]. Assim o objetivo principal do trabalho é verificarmos entre equações de estado selecionadas a que apresente melhores resultados quanto a predição de algumas propriedades fundamentais em projetos de engenharia.

Inúmeras pesquisas já realizaram comparações entre equações [5, 6], o diferencial aqui é a aplicação direta nos gases da gaseificação da biomassa, onde avaliamos as equações de Peng-Robinson (PR) [1] e a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [2], equações amplamente utilizadas na predição de propriedades de gases, e aqui em especial o gás de síntese.

2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

2.1. Biomassa

Entende-se por biomassa todo material de origem orgânica ou vegetal, desde a madeira, a resíduos orgânicos de processos industriais, resíduos animais, etc. Do ponto de vista energético, pode ser utilizada de diversas maneiras, onde se pode citar: a sua queima direta, a pirólise, a gaseificação, na síntese de combustíveis, a biodigestão, a fermentação e a conversão físico-química. [7]

Essas tecnologias de transformação da biomassa podem ser divididas em três grupos principais: rotas de combustão direta, rotas termoquímicas e rotas bioquímicas. [8] A combustão direta é bastante utilizada, desde o preparo de alimentos até em caldeiras de pequeno porte para fornecimento de calor para processos ou em caldeiras de grande porte para geração de eletricidade, geralmente ocorrendo poluição atmosférica, incluindo contaminação por cinzas, exceto pelo uso de um aparelho de filtragem adequado [8].

Na rota termoquímica (pirólise, carbonização por gaseificação, absorção, evaporação, etc.), a biomassa é transformada em um combustível do tipo sólido, gás ou líquido para posterior utilização nas mais variadas empresas. Nos métodos bioquímicos são aplicados corpos microbianos sobre as substâncias frescas para fornecer combustíveis voláteis e fluidos como biogás, etanol e metanol. A fermentação é exemplo de um processo bioquímico no qual fungos reprimem açúcares para produzir etanol.

2.2. Gaseificação

Neste trabalho, focou-se no processo termoquímico conhecido como gaseificação, processo no qual há conversão de um material sólido ou líquido em condições controladas, abaixo das estequiométricas, em um combustível gasoso, através da oxidação parcial a temperaturas elevadas, reações numa faixa de temperaturas de 800 a 1100°C, e em pressões 1 bar ou maiores, até 33 bar. Essas reações ocorrem ainda na presença de um agente de gaseificação (ar, vapor, vapor de água e oxigênio, ar e vapor, ar enriquecido com oxigênio, etc), resultando ainda em pequenas quantidades de carvão, alcatrão e de cinzas. [9]

Um dos principais produtos provenientes da gaseificação é conhecido como gás de síntese, uma mistura formada principalmente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Ele representa uma fonte potencialmente crescente na produção de eletricidade isenta de poluentes atmosféricas, como óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Aplicação ainda em células combustíveis e na produção de vários produtos químicos, como a amônia e o metanol. [10]

O processo de gaseificação é realizado em um equipamento denominado gaseificador, um tipo de reator onde ocorre a conversão termoquímica da biomassa em gás, existem diferentes tipos, e com capacidades caloríficas diferentes. Quando o processo de gaseificação é realizado com ar, o gás de síntese tem um teor considerável de nitrogênio (N_2), o qual deve ser removido posteriormente, quando se visa a produção de compostos químicos. É tido ainda como um gás de menor qualidade, ou seja, com baixo poder calorífico, 5,0 MJ/Nm³, em média, dado em condições padrão de temperatura e pressão, sendo um valor comum para aplicações desse gás. [10]

É passível de ser utilizado para a queima direta em fornos e caldeiras, Motor Alternativo de Combustão Interna (MACI), ou em Turbinas a Gás (TG). Muitas vezes é necessária uma série de requisitos que visam a proteção dos acionadores primários, de forma a evitar entupimentos, deposições, corrosão e erosão. As principais impurezas, cujo teor está limitado nestas aplicações, são as partículas, o alcatrão, o sulfeto de hidrogênio e os metais alcalinos. [10]

O que determinará a necessidade de uma melhor qualidade será a aplicação final do produto. Essa qualidade de gás produzido no gaseificadores depende de diferentes fatores, tais como o tipo de reator, parâmetros de operação e agente de gaseificação, podendo assim chegar a poder calorífico na faixa de 10-18 MJ/Nm³, quando utiliza-se O₂ e vapor como agente de gaseificação. [9]

2.3. Propriedades avaliadas

Conhecer algumas propriedades termodinâmicas – como a massa específica, a entalpia e entropia – em uma ampla faixa de temperatura e pressão são fundamentais em diversos projetos de engenharia. Seja na elaboração de queimadores, trocadores de calor, separadores de gases, compressores, entre outros equipamentos.

O comportamento P - v - T de um gás real é notavelmente diferente do comportamento de um gás ideal, principalmente quando submetidos a altas pressões. Uma forma de observarmos esse desvio é aplicando o conceito do fator de compressibilidade (Z), definido pela Equação 1. Onde v é o volume molar, P é a pressão, T é a temperatura absoluta da substância e R é a constante universal dos gases. Quanto mais próximo $Z=1$, mais próximo o gás real está do comportamento ideal. [4]

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (1)$$

A massa específica (ρ), comumente chamada de densidade, é fornecida pela Equação 2. Onde MM é a massa molar e v é o volume molar. Este parâmetro é fundamental em cálculos de projeto de trocadores de calor e compressores, por exemplo. Além de ser parâmetro de entrada em balanço de energia e na modelagem do escoamento em dutos. [4]

$$\rho = \frac{MM}{v} \quad (2)$$

Durante a análise de sistemas envolvendo fluxo de fluidos, são necessários conhecimentos relacionados às energias envolvidas. Uma das formas mais comuns de energia empregada em cálculos de escoamento é a entalpia, definida pela Equação 3. Onde U é a energia interna, e o produto Pv representa a energia de escoamento. [11]

$$H = U + Pv \quad (3)$$

A variação de entalpia está relacionada também à troca de calor durante um processo. Quando relacionamos como a conservação de energia, é possível resolver alguns problemas de mecânica dos fluidos, em simulações computacionais usando algum software CFD. Para gases ideais a entalpia é dada por:

$$dH = C_p^{gi} dT \quad (4)$$

onde, C_p^{gi} é o calor específico para o gás ideal(gi) a pressão constante.

Outra propriedade abordada é a entropia (S), comumente relacionadas ao grau de desordem de um sistema, referindo-se à espontaneidade do mesmo. A variação de entropia de qualquer sistema fechado passando por um processo reversível não infinitesimal é dada pela Equação 5. Onde Q_{rev} é a quantidade de calor em um ciclo reversível. [12]

$$\Delta S^T = \int \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (5)$$

A Equação 6 fornece a variação de entropia entre (T_0, P_0) e (T, P) . Conhecer essa propriedade é fundamental para diversas aplicações, em especial nos estudos dos ciclos em máquinas térmicas.

$$\frac{\Delta S}{T} = \int_{T_0}^T \frac{C_p^{gi}}{R} \frac{dT}{T} - \ln \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

A última propriedade neste trabalho a ser avaliada é a velocidade do som. O som é uma onda mecânica, a qual se propaga por um meio físico – como ar e água. Assim, é de conhecimento que a velocidade do som depende do material e suas condições, como temperatura e pressão. A velocidade de propagação do som em diferentes fluidos tem sua importância no estudo do escoamento dos fluidos em tubulações. Pode ser determinada pela Equação 7.

$$V_{som} = \sqrt{\frac{v}{\frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T}} \quad (7)$$

onde C_v é o calor específico a volume constante.

2.4. Equação de estado

Uma equação de estado é definida como uma relação matemática entre pressão, temperatura e volume específico, para o caso de compostos puros. Quando se trata de misturas, a composição também deve ser considerada. Diversas equações de estado já foram propostas na literatura, algumas simples e outras apresentam certa complexidade, as quais podem ser obtidas por meio de hipóteses físicas e/ou por meio de ajustes a dados experimentais de propriedades termodinâmicas. É válido mencionar que em um sistema físico real as equações existentes não conseguem descrevê-lo completamente. Assim as equações em geral descrevem os sistemas em apenas algumas circunstâncias específicas, devendo ser bem definidas. [13, 14]

As equações de estado têm inúmeras aplicações, podendo calcular diferentes propriedades em diferentes condições de temperatura, como por exemplo, prever propriedades termodinâmicas como compressibilidade isotérmica, entalpia e entropia. São valiosas ainda na análise do comportamento de misturas, amplamente empregadas na indústria química para modelar e prever equilíbrio de fases em projeto e simulação, além de cálculos de avaliações econômicas. [15]

Em mais de um século, os resultados teóricos e experimentais confirmam que as equações de estado permanecem sendo uma ferramenta útil para modelar os comportamentos termodinâmicos das substâncias e misturas. Fato observado nas diversas alterações feitas no perfil original pelo contínuo esforço para desvendar qualquer estado físico da matéria e as respectivas propriedades físicas e químicas. [16]

Uma das equações mais simples e conhecida capaz de descrever o comportamento P - v - T de um gás, é conhecida como *equação do gás ideal*, originária da combinação de leis de Boyle, Charles e Avogadro, chamadas de leis dos gases. A equação pode ser apresentada de diferentes formas, dependendo das unidades dos parâmetros de entrada, assim uma das formas é dada pela Equação 1, para gás ideal $Z=1$, ela pode ser expressa na forma da Equação 8:

$$Pv = RT \quad (8)$$

A equação do gás ideal é bastante simples, porém é muito limitada, não levando em consideração, por exemplo, as forças intermoleculares presentes em um gás real. A equação pode ser usada para alguns gases reais a baixas densidades, como ar, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, hélio, pois apresentam valores próximos ao comportamento de um gás ideal, com erros menores que 1%. [13]

Com a necessidade de determinar o comportamento dos gases reais, foram desenvolvidas ao longo do século equações de estado envolvendo diferentes parâmetros para diferentes propriedades dependentes. Assim, desde que van der Waals propôs seu modelo teórico de equação de estado em 1873, os novos modelos analíticos podem em geral ser classificados em duas categorias: empíricos e teóricos, embora algumas equações, com pelo menos alguma base teórica, possam ser chamadas de semi-empíricas. [15]

Com o objetivo de melhorar a equação de estado do gás ideal, van der Waals em 1873 [17] desenvolveu uma equação que incluiu os efeitos das forças de atração intermoleculares e o volume ocupado pelas moléculas propriamente ditas. Este modelo é representado a seguir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (9)$$

Onde o termo a/V^2 representa as forças intermoleculares repulsivas, geralmente causadas por interações eletrostáticas e eletrodinâmicas. O parâmetro b é o volume ocupado pela molécula do gás na maior compactação possível. A determinação dessas constantes se baseia na observação de que a isoterma crítica de um diagrama P - v tem um ponto de inflexão horizontal no ponto crítico, como observado na Figura 1.

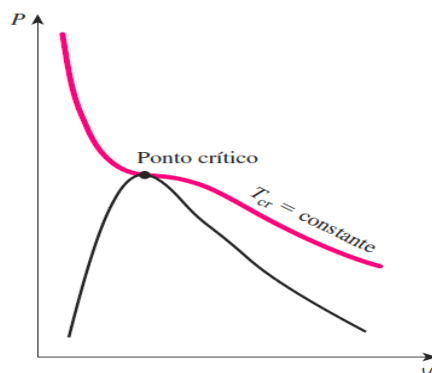


Figura 1 – Inflexão da isoterma crítica da uma substância pura no ponto crítico [13]

Os parâmetros a e b da equação de van der Waals podem ser obtidos em função de T_c e P_c , dado por:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (10)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (11)$$

A equação de estado de van der Waals faz parte da família de equações cúbicas, as quais são amplamente utilizadas em simulações de processos por questão de simplicidade e robustez [18]. Além disso, suas ideias sobre as forças intermoleculares têm sido objeto de muitos estudos ao longo dos anos. [19] Apesar dos aspectos qualitativos corretos do equilíbrio de fases entre líquido e vapor, ela não fornece uma descrição quantitativa razoável, por causa de sua falha em concordar com as propriedades P - v - T dos sistemas reais. [20]

Outras equações do mesmo tipo, provenientes da teoria de van der Waals são as equações de Peng-Robinson (PR) [1] e Soave-Redlich-Kwong (SRK) [2]. Sendo as equações cúbicas mais populares atualmente usadas em pesquisas, simulações e otimizações que exigem propriedades termodinâmicas e de equilíbrio líquido-vapor (VLE). Juntamente com a equação do virial [21], são extensivamente usadas na indústria de petróleo e gás. [22, 23] Predizem muito bem propriedades volumétricas na região de gás, mas a predição destas propriedades na região líquida é válida apenas qualitativamente. [15] Para o estado de vapor as equações cúbicas podem ser generalizadas em Z , conforme apresentado a seguir:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \varepsilon\beta)(Z + \alpha\beta)} \quad (12)$$

onde,

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \quad (13)$$

$$q = \frac{\psi a(T)}{\Omega T_r} \quad (14)$$

A Tabela 1 apresenta o resumo dos ajustes para cada equação. Onde $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$, os parâmetros T_c , P_c e ω são específicos de cada fluido, podendo ser observado na Tabela 2.[19][19, 24]

Tabela 1 – Especificação dos Parâmetros das Equações de Estado.[12]

Equação	σ	ε	$\alpha(T_r)$	Ω	ψ
VdW	0	0	1	1/8	27/64
SRK	1	0	$\alpha_{SRK}(T_r, \omega)^*$	0,08664	0,42748
PR	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	$\alpha_{PR}(T_r, \omega)^{**}$	0,07780	0,45724
$*\alpha_{SRK}(T_r, \omega) = \left[1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2$					
$**\alpha_{PR}(T_r, \omega) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2$					

No caso da entalpia e entropia, as equações de estado fornecem os valores residuais (H^R , S^R), por:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} - 1 \right] qI \quad (15)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} qI \quad (16)$$

onde I , para PR e SRK, é calculado por:

$$I = \frac{\beta}{Z - \varepsilon\beta} \quad (17)$$

Para determinar H e S é realizada a simples adição entre a propriedade no estado ideal e residual, conforme as seguintes equações.

$$H = H_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} dT + H^R \quad (18)$$

$$S = S_0^{gi} + \int_{T_0}^T C_p^{gi} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \quad (19)$$

onde, H_0^{gi} e S_0^{gi} , são valores de referência tabelados para a entalpia e entropia do gás ideal.

3. METODOLOGIA

3.1. Gases

Entre os vários gases presentes na gaseificação foram selecionados os principais, a saber: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 e O_2 . As propriedades avaliadas foram: massa específica, entalpia residual, entropia residual, e velocidade do som, pois são propriedades fundamentais em projetos de engenharia.

3.2. Dados

Os dados experimentais são fornecidos pela biblioteca do Coolprop. O Coolprop trata-se de uma biblioteca C++ que apresenta equações multiparamétricas de alta acurácia, capazes de fornecer dados precisos de propriedades de vários fluidos puros, pseudopuros e misturas. Possui suporte para as arquiteturas 32/64 bits, e em várias plataformas capazes de compilar linguagem C++, como Windows, Linux, etc. Esta biblioteca está em constante atualização e é fornecida gratuitamente. [25]

Para criar o banco de dados, as temperaturas selecionadas foram: 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C. E variando a pressão em 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 bar. Nessa faixa de temperatura e pressão a maioria dos fluidos estudados está em fase gás, crítica ou supercrítica. As regiões em que apareceram em fase líquida foram desconsideradas. No total foram avaliados 5195 dados, considerando todos os gases e propriedades avaliadas.

3.3. Cálculos

Para os cálculos envolvendo as equações de estado cúbicas, um código FORTRAN desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Modelagem Termodinâmica da UFERSA foi usado. O processamento dos dados, bem como o cálculo dos parâmetros estatísticos foram realizados por meio de planilhas eletrônicas do MS Excel®. Para os cálculos das propriedades, é necessário determinar os parâmetros a serem usados nas equações, os mais importantes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados necessários para execução do software [24, 25]

Fluido	T_c [K]	P_c [bar]	ω	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^5$	$D \times 10^8$	$E \times 10^{11}$
CH ₄	190,564	45,990	0,011	4,586	-8,975	3,631	-3,407	1,091
H ₂	33,145	12,970	-0,219	2,883	3,681	0,772	0,692	-0,213
O ₂	154,581	50,430	0,022	3,630	-1,794	0,658	-0,601	0,179
CO	132,860	34,940	0,050	3,912	-3,913	1,182	-1,302	0,515
CO ₂	304,128	73,773	0,225	3,259	1,356	1,502	-2,374	1,056
N ₂	126,192	33,958	0,037	3,539	-0,261	0,007	0,157	-0,099
H ₂ O	647,096	220,640	0,344	4,395	-4,186	1,405	-1,564	0,632

Os parâmetros A , B , C , D , E são necessários para calcular o C_p do gás ideal conforme Equação 20, ou nas integrais de H e S .

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (20)$$

A ferramenta desenvolvida trabalha juntamente como a planilha desenvolvida do MS Excel®, planilha onde armazena os parâmetros da Tabela 2, e os dados de entrada, como temperatura e pressão e o indicador do fluido (Id).

Uma sub-rotina cria o arquivo de texto (dados.txt) com os dados de entrada no código FORTRAN, o qual realiza os cálculos das equações de estados. Outra sub-rotina lê o arquivo-texto com os resultados gerados.

3.4. Erros

Algumas variáveis estatísticas empregadas para analisar os resultados obtidos foram: desvio relativo (DR), desvio relativo absoluto (DRA) e média dos desvios relativos absolutos ($MDRA$). Esses são considerados suficientes para análises pontuais e globais das previsões. O cálculo de cada parâmetros é dado a seguir:

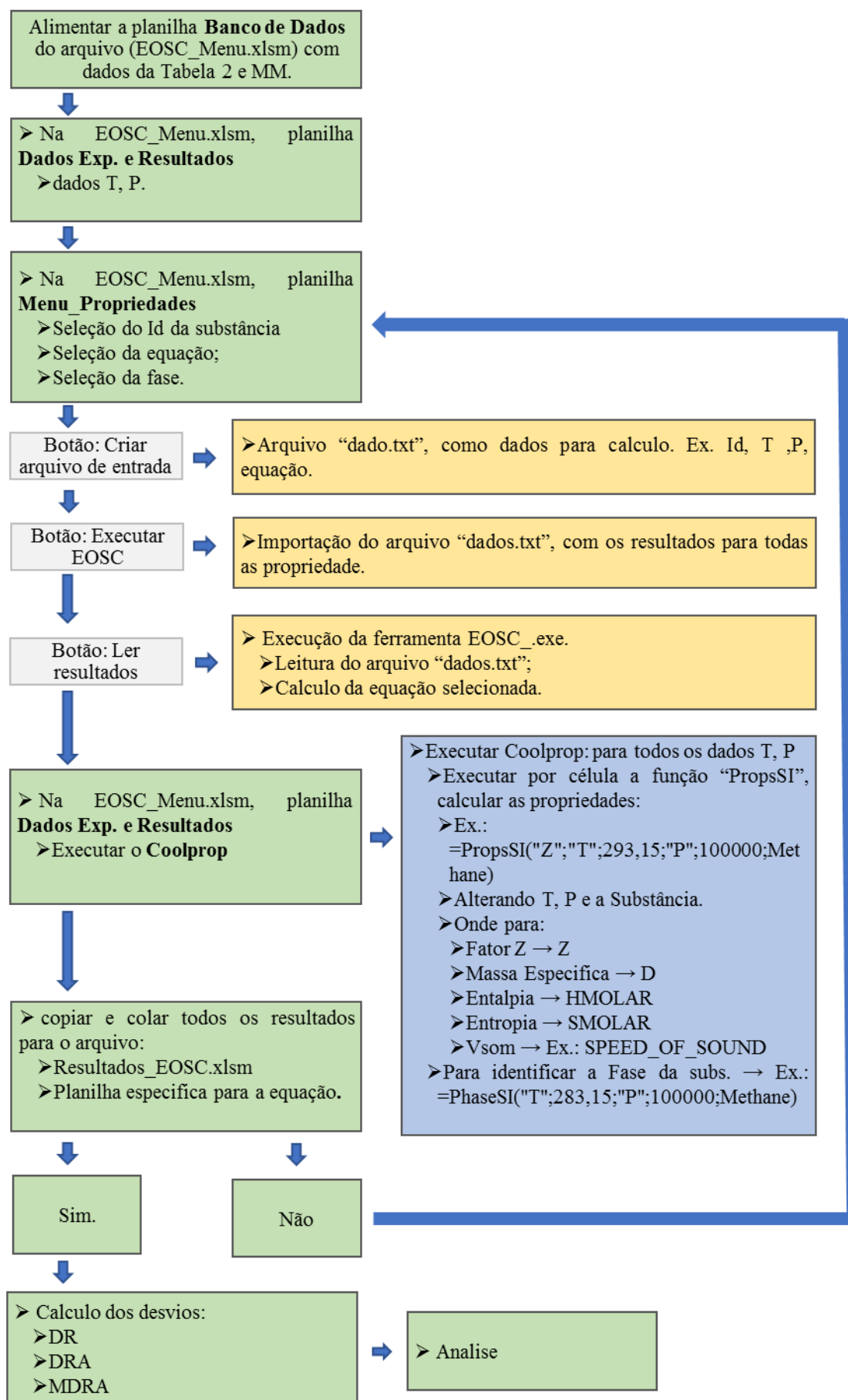
$$DR(\%) = \left(\frac{d_{exp} - d_{cal}}{d_{exp}} \right) \times 100 \quad (21)$$

$$DRA(\%) = \left| \frac{d_{exp} - d_{cal}}{d_{exp}} \right| \times 100 \quad (22)$$

$$MDRA(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{d_{exp} - d_{cal}}{d_{exp}} \right| \times 100 \quad (23)$$

onde, d_{exp} e d_{cal} , referem-se a dado experimental e calculado respectivamente, N o número de dados.

A seguir apresentamos um fluxograma resumindo a metodologia, um passo a passo do que foi executado.

Fluxograma:

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados *MDRA* obtidos para o fator de compressibilidade são apresentados na Tabela 4. Observa-se que, a equação SRK apresentou os melhores resultados quando comparado com a equação PR para a maioria das substâncias estudadas, com exceção da água e dióxido de carbono, porém com valores bem próximos ainda comparados à PR. Entre os *DRA* observados o maior foi para a água, pela equação SRK, sendo de 2,54%.

Tabela 3 – *MDRA* (%) para *Z*

SUBSTÂNCIA	<i>N</i>	PR	SRK
CH ₄	154	0,3467	0,1182
H ₂	154	0,2172	0,0589
O ₂	154	0,2172	0,0996
CO	154	0,2304	0,1548
CO ₂	154	0,2641	0,2862
N ₂	154	0,2411	0,1329
H ₂ O	115	0,2085	0,2258
TOTAL	1039	0,2479	0,1511

Como a massa específica, está ligada diretamente como o fator *Z*, os desvios obedecem a mesma tendência.

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados para a velocidade do som. Novamente, a equação SRK obteve melhores resultados, para a maioria das substâncias, com exceção novamente da H₂O e CO₂. É possível observar ainda valores bem mais próximos, quando se comparam as substâncias. Ainda quanto a essa propriedade observou-se um elevado desvio para o gás H₂, independente da equação usada, e que *DR* (%) para ambas as equações, aumentava com a temperatura, chegando a valores superiores a 12%

Tabela 4 – *MDRA* (%) para *Vsom*

SUBSTÂNCIA	<i>N</i>	PR	SRK
CH ₄	154	0,4188	0,2465
H ₂	154	10,6854	10,4982
O ₂	154	0,2207	0,1390
CO	154	1,0351	0,9640
CO ₂	154	0,6532	0,9968
N ₂	154	0,4450	0,3494
H ₂ O	115	0,8198	0,9184
TOTAL	1039	2,0855	2,0572

Para os casos da entalpia (*H*), SRK continua com melhores resultados para a maioria das substâncias, sendo valores sem grande discrepância em relação a PR. Diferente das propriedades anteriores, PR apresentou melhores resultados para o CO e CO₂, como é possível observar na Tabela 5. O maior valor de *DRA* observado ficou para um dado da H₂O, para equação de SRK com 0,99% de desvio.

Tabela 5 – *MDRA* (%) para *H*

SUBSTÂNCIA	<i>N</i>	PR	SRK
CH ₄	154	0,4243	0,4046
H ₂	154	0,3102	0,2476
O ₂	154	0,3709	0,3644
CO	154	0,2755	0,2937
CO ₂	154	0,3846	0,4025
N ₂	154	0,2706	0,2515
H ₂ O	115	0,4496	0,4169
TOTAL	1039	0,3516	0,3373

Para o caso da entropia (S), observando a Tabela 6, evidenciou-se um maior equilíbrio entre as equações. Onde, sem grande diferença observada, a equação de PR apresentou melhores resultados para CH₄, O₂, CO, CO₂. Observa-se também que dos desvios para o CO₂, são bem mais elevados, quando comparados a outras substâncias, em que alguns DRA chegam a 4,13%.

Tabela 6 – MDRA (%) para S

SUBSTÂNCIA	N	PR	SRK
CH ₄	154	0,1792	0,1800
H ₂	154	0,3023	0,2955
O ₂	154	0,4100	0,4152
CO	154	0,1984	0,2065
CO ₂	154	2,9028	2,9161
N ₂	154	0,0592	0,0508
H ₂ O	115	0,5654	0,5596
TOTAL	1039	0,6631	0,6643

5. CONCLUSÃO

A necessidade de fontes renováveis de energia é evidenciada pela crise ambiental, além de problemas muitas vezes políticos envolvendo combustíveis fósseis. Assim, trabalhos para incentivar e aprimorar os estudos sobre as fontes renováveis é fundamental para o crescimento dessa tecnologia. A gaseificação é uma das formas de trabalhar a biomassa, na produção de gases combustíveis, sendo imprescindível conhecer o comportamento destes para elaboração de um projeto. O que demonstra a importância deste trabalho, ao contribuir na seleção de uma equação capaz de verificar esse comportamento.

Analisando os desvios é possível afirmar que as equações são totalmente aplicáveis na previsão do comportamento *P-v-T* dos gases apresentados. Deixando claro que a equação de SRK apresenta melhores resultados, porém pela proximidade entre os valores de desvios, a escolha por parte da equação está sujeita a escolha por parte do pesquisador, sem grandes problemas. É recomendável em caso de trabalho específico com algum gás, dá prioridade a uma ou outra equação.

Além da comparação de equações de estado, o trabalho demonstra sua importância na divulgação das fontes de energia renováveis no meio acadêmico.

Em função da quantidade de substâncias presentes na gaseificação, recomenda-se para futuros trabalhos a adição destes na análise das equações. Também a introdução de novas equações de estado. E pesando na aplicação final dos gases combustíveis, como por exemplo em um motor a combustão, recomenda-se a ampliação das condições de temperatura e pressão.

6. INFORMAÇÃO DE SUPORTE

Os dados experimentais, dados calculados, parâmetros para cálculo entalpia e entropia, além dos desvios, são apresentados em uma planilha eletrônica do MS Excel®, que acompanha o artigo.

7. AGRADECIMENTOS

A Deus, familiares e amigos. A UFERSA. Ao GPMT (Grupo de Pesquisa em Modelagem Termodinâmica da UFERSA), em especial a Frederico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Peng D-Y, Robinson DB. A New Two-Constant Equation of State. *Ind Eng Chem Fundam* 1976; 15: 59–64.
- [2] Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem Eng Sci* 1972; 27: 1197–1203.
- [3] Martínez JD, Mahkamov K, Andrade R V., et al. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. *Renew Energy* 2012; 38: 1–9.

- [4] Ribeiro FS, Teixeira WLR. *Modelagem Matemática Para Gases Reais Aplicada a Escoamento em Dutos*. Universidade Federal do Espírito Santo. 2008. Disponível em: http://mecanica.ufes.br/sites/engenhariamecanica.ufes.br/files/field/anexo/2008-2_feliperibeiro_wandersonteixeira.pdf
- [5] Shah KK, Thodos G. A COMPARISON OF EQUATIONS OF STATE. *Ind Eng Chem* 1965; 57: 30–37.
- [6] McFee DG, Mueller KH, Lielmezs J. Comparison of Benedict—Webb—Rubin, Starling and Lee—Kesler equations of state for use in P—V—T calculations. *Thermochim Acta* 1982; 54: 9–25.
- [7] Andrade RV. *Gaseificação de Biomassa : Uma Análise Teórica e Experimental*. Universidade Federal de Itajubá, 2007. Disponível em: <http://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/handle/123456789/1720>
- [8] Singh Siwal S, Zhang Q, Sun C, et al. Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review. *Bioresour Technol* 2019; 122481.
- [9] Ardila YC. *Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo*. Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- [10] Silva E, Vieira R, Martinez J, et al. *Biocombustíveis - Volume 1*. Interciência, 2012.
- [11] Çengel YA, Ghajar AJ. *Transferência de Calor e Massa -*. Porto Alegre - RS: AMGH EDITORA LTDA, 2012.
- [12] Smith JM, Van Ness HC, Abbott MM. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª. Rio de Janeiro/RJ: LTC - Livro Técnicos e Científicos S. A., 2007.
- [13] Çengel YA, Boles MA. *Termodinâmica*. 7ª. Porto Alegre - RS: AMGH EDITORA LTDA, 2013.
- [14] Robazzi W da S. *Determinação de Equação de Estado para Monocamadas de Langmuir*. Universidade de São Paulo, 2002. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-20082015-165347/publico/WeberdaSilvaRobazziM.pdf>
- [15] Alves RM de B. *Equação de estado não cúbicas - Aplicação em cálculos de processo*. Universidade Estadual de Campinas, 1998. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267532/1/Alves_RitaMariadeBrito_M.pdf (1998).
- [16] Novellino RA, Campos JS de C. Estudo comparativo de equações de estado : Van der Waals e Berthelot. 2015; 12025: 1–27.
- [17] van der Waals JD. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*. Universiteit Leiden, Leiden, The Netherlands, 1873.
- [18] Oliveira HNM de. *Determinação de dados de Equilíbrio Líquido- Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003. Disponível em: http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/15939/1/HumbertoNMO_tese.pdf (2003).
- [19] Valderrama JO. The state of the cubic equations of state. *Ind Eng Chem Res* 2003; 42: 1603–1618.
- [20] Benedict M, Webb GB, Rubin LC. An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane. *J Chem Phys* 1940; 8: 334–345.
- [21] McMillan WG, Mayer JE. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. *J Chem Phys* 1945; 13: 276–305.
- [22] Pina-Martinez A, Privat R, Jaubert JN, et al. Updated versions of the generalized Soave α -function suitable for the Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of state. *Fluid Phase Equilib* 2019; 485: 264–269.
- [23] Tao G, He L, Sun N, et al. New generation ionic liquids: cations derived from amino acids. *Chem Commun* 2005; 3562.
- [24] POLING BE, PRAUSNITZ JM, O'CONNELL JP. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edit., 2006. Disponível em: <http://72.3.142.35/mghdxreader/jsp/print/FinalDisplayForPrint.jsp;jses...>
- [25] Bell IH, Wronski J, Quoilin S, et al. Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp. *Ind Eng Chem Res* 2014; 53: 2498–2508.