

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA - INQUI

**Análise Comparativa das Rotas de Reforma a Seco e a Vapor do Biogás
via Simulação em DWSIM**

Rayan Peixoto Fleming

Campo Grande – MS

2025

Rayan Peixoto Fleming

**Análise Comparativa das Rotas de Reforma a Seco e a Vapor do Biogás
via Simulação em DWSIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Instituto de Química
como requisito básico para a conclusão do Curso de Engenharia
Química.

Orientador (a): Celso Murilo dos Santos

Campo Grande - MS

2025

RAYAN PEIXOTO FLEMING

**ANÁLISE COMPARATIVA DAS ROTAS DE REFORMA A SECO E A VAPOR DO
BIOGÁS VIA SIMULAÇÃO EM DWSIM**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela
Banca Examinadora para obtenção do Grau de
bacharel, no Curso de Engenharia Química da
Universidade da Universidade Federal de Mato
Grosso do Sul.

Campo Grande, 08 de Dezembro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Murilo dos Santos – UFMS Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

Profa. Dra. Janaína dos Santos Ferreira – UFMS Universidade Federal do Mato Grosso
do Sul

Bruno Henrique Marques – Engenheiro Ambiental e Sanitarista – JBS/Fribol

“Se vi mais longe, foi por estar sobre o ombro de gigantes.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar, antes de tudo, minha mais profunda gratidão à minha família, que sempre foi o alicerce da minha trajetória. Agradeço especialmente ao meu pai, Gil Messias Fleming, e à minha irmã, Raíssa Peixoto Fleming, por todo o apoio incondicional, pelos conselhos sábios, pelos ensinamentos diários e pela confiança depositada em mim em cada etapa deste percurso. Mesmo nos momentos em que as dificuldades pareciam insuperáveis, o amor, a paciência e a força de vocês foram essenciais para que eu reencontrasse o caminho e seguisse em frente com determinação.

Aos meus amigos Gabrielly Delgado, Fátima Maria Alves Lino, Isabela Crivelli, Vitor Dorta Franco e Sanmyr Bezerra, deixo meu sincero agradecimento pela amizade construída ao longo da graduação. Vocês estiveram presentes em todos os momentos — nas longas horas de estudo, nos trabalhos em grupo, nas apresentações e nas revisões de prova — sempre trazendo leveza, bom humor e companheirismo. Essa jornada teria sido muito mais árdua e solitária sem a presença de vocês, que tornaram o ambiente acadêmico um espaço de aprendizado e também de amizade verdadeira.

Agradeço também a todos os professores e servidores da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica e pessoal. Em especial, registro minha gratidão ao meu orientador, professor Celso Murilo dos Santos, pela paciência, dedicação e pela orientação sempre precisa e generosa. Sua disposição em compartilhar conhecimento e seu apoio, tanto nas questões acadêmicas quanto nos momentos de reflexão pessoal, foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Por fim, estendo meus agradecimentos a todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste projeto. Cada gesto de apoio, incentivo ou palavra de encorajamento teve grande importância nesta caminhada, que representou não apenas um desafio acadêmico, mas também um profundo aprendizado pessoal.

RESUMO

A crescente demanda por fontes alternativas e sustentáveis de energia tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias que valorizem o processamento de resíduos orgânicos, como o biogás. Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo comparativo entre duas principais rotas de conversão termoquímica do biogás em gás de síntese: a reforma a seco e a reforma a vapor. O biogás utilizado foi simulado com uma composição típica de 70% de CH₄ e 30% de CO₂, após etapa de purificação. As simulações foram conduzidas no software DWSIM, utilizando o modelo termodinâmico Peng-Robinson, em configurações envolvendo misturador, aquecedor, reator de equilíbrio, trocador de calor e separador. A metodologia consistiu na análise da influência da temperatura (550 °C a 900 °C) na conversão dos reagentes e na composição do gás de síntese, bem como na avaliação da integração energética entre as correntes do processo. Os resultados demonstraram que a reforma a vapor apresenta maior rendimento de H₂ e uma razão H₂/CO mais elevada, ideal para produção de hidrogênio. Por outro lado, a reforma a seco é vantajosa por consumir simultaneamente CH₄ e CO₂, reduzindo gases de efeito estufa e produzindo uma razão H₂/CO próxima de 1, adequada para síntese Fischer-Tropsch. A integração energética implementada resultou em expressiva redução no consumo térmico, superior a 80%, aumentando a eficiência global e a sustentabilidade do processo. A simulação por equilíbrio termodinâmico via minimização da energia livre de Gibbs permitiu observar tendências importantes quanto à eficiência e seletividade dos processos. Este estudo contribui para o avanço técnico da conversão do biogás e fornece subsídios para a escolha da rota mais adequada em função da aplicação desejada e das condições operacionais disponíveis, especialmente em regiões como o Mato Grosso do Sul, com grande potencial de produção de biogás.

Palavras-chave: biogás; gás de síntese; reforma a seco; reforma a vapor; DWSIM.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable energy sources has driven the development of technologies that valorize the processing of organic waste, such as biogas. This work aims to conduct a comparative study between two major thermochemical conversion routes of biogas into synthesis gas: dry reforming and steam reforming. The biogas used was simulated with a typical composition of 70% CH₄ and 30% CO₂, following a purification step. Simulations were carried out using the DWSIM software and the Peng-Robinson thermodynamic model, through a process flow that includes a mixer, heater, heat exchanger, equilibrium reactor, and separator. The methodology analyzed the influence of temperature (550 °C to 900 °C) on reagent conversion and syngas composition, as well as the effect of energy integration between process streams. Results showed that steam reforming offers higher H₂ yield and H₂/CO ratio, which is suitable for hydrogen production. In contrast, dry reforming is advantageous due to its simultaneous consumption of CH₄ and CO₂, contributing to the reduction of greenhouse gases and producing an H₂/CO ratio near 1, ideal for Fischer-Tropsch synthesis. The implemented energy integration resulted in a significant thermal consumption reduction—over 80%—enhancing the overall efficiency and sustainability of the process. The use of thermodynamic equilibrium simulation based on Gibbs free energy minimization enabled the evaluation of the processes' efficiency and selectivity. This study supports technical advancements in biogas conversion and provides guidance for selecting the most appropriate route according to the desired application and available operating conditions, especially in regions like Mato Grosso do Sul, which has significant biogas production potential.

Keywords: biogas; syngas; dry reforming; steam reforming; DWSIM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da composição do Biogás.	16
Figura 2 - Usos do Biogás.	17
Figura 3 - Fontes de Biomassa do Brasil.	18
Figura 4 - Método de purificação de Biogás.	19
Figura 5 - Produtos do gás de Síntese.	24
Figura 6 - Fluxograma da Reforma à Seco.....	37
Figura 7 - Fluxograma da Reforma À Vapor.....	38
Figura 8 - Integração Energética Reforma À Seco.	39
Figura 9 - Integração Energética Reforma À Vapor.	39
Figura 10 - Gráfico de Conversão por Temperatura.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de Desumidificação.....	20
Tabela 2 - Métodos de remoção de compostos sulfurados.	21
Tabela 3 - Métodos de remoção de CO ₂	21
Tabela 4 - Comparativo dos métodos de Reforma de Biogás.	32
Tabela 5 - Comparativo de Modelos Termodinâmicos.....	35
Tabela 6 - Valores de conversão por temperatura.....	40
Tabela 7 - Economia após Integração Energética.	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. JUSTIFICATIVA.....	14
3. OBJETIVOS	15
3.1 GERAL	15
3.2 ESPECÍFICOS.....	15
4. ASPECTOS TEÓRICOS	15
4.1. Biogás.....	15
4.2. Purificação do Biogás.....	19
4.2.2. Remoção de Compostos Sulfurados (H_2S).....	20
4.2.3. Remoção de CO_2 (Upgrading).....	21
4.2.4. Remoção de Siloxanos, NH_3 e COVs	22
4.3. Aplicações do Biogás	22
4.3.1. Aplicações Energéticas	22
4.3.2. Uso como Combustível Veicular (Biometano).....	23
4.3.3. Biogás como Matéria-Prima para a Indústria Química.....	23
4.3.4. Aplicações Industriais	24
4.3.5. Considerações Ambientais e Econômicas	25
4.4. Biodigestores	25
4.4.1. Biodigestores Contínuos.....	25
4.4.2. Biodigestores em Batelada	26
4.4.3. Outros Biodigestores	26
4.5. Reforma do Biogás.....	27
4.5.1. Reforma a Seco (Dry Reforming - RSM).....	27
4.5.2. Reforma a Vapor (Steam Reforming - RVM)	28
4.5.3. Oxidação Parcial (Partial Oxidation - OPM).....	29
4.5.4. Reforma Autotérmica (Autothermal Reforming - RAM)	30
4.5.5. Bi-reforma (Bi-reforming).....	30
4.5.6. Tri-reforma (Tri-reforming).....	31
4.6. Simulação e Modelagem	32
4.6.1. DWSIM	33
4.6.2. Modelos Termodinâmicos	34
5. METODOLOGIA DA PESQUISA	35
5.1. Reforma a Seco.....	36
5.1.1. Composição e Pré-tratamento do Biogás.....	36

5.1.2. Etapas de Simulação no DWSIM.....	36
5.1.3. Equipamentos e Blocos da Simulação	36
5.2. Reforma a Vapor.....	37
5.2.1. Composição e Relação de Alimentação.....	37
5.2.2. Etapas de Simulação no DWSIM.....	37
5.2.3. Equipamentos e Blocos da Simulação	38
5.3. Integração Energética.....	38
5.4. Considerações Finais da Metodologia.....	40
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
6.1. Influência da Temperatura na Conversão	40
6.2. Integração Energética.....	42
6.3. Discussão Comparativa das Rotas de Reforma do Biogás	42
7. CONCLUSÕES	44

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética global, associada à necessidade de mitigar os impactos ambientais oriundos da utilização intensiva de combustíveis fósseis, tem impulsionado o desenvolvimento de fontes alternativas de energia. Nesse contexto, o biogás surge como uma solução promissora, sendo um combustível renovável produzido a partir da decomposição anaeróbia de matéria orgânica em ambientes controlados, como os biodigestores (KAZMI et al., 2021). Além de contribuir para a gestão de resíduos orgânicos, o biogás possui grande potencial energético, principalmente quando submetido a processos de beneficiamento que possibilitam sua conversão em insumos de maior valor agregado, como o gás de síntese (syngas) e o hidrogênio.

A valorização do biogás por meio da sua reforma para geração de gás de síntese representa uma alternativa estratégica para diversificação da matriz energética, viabilizando sua aplicação em setores como a indústria química, a produção de combustíveis sintéticos e a geração de eletricidade de alta eficiência (RAMOS et al., 2020). O gás de síntese, composto majoritariamente por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), pode ser obtido por diversos processos de reforma, sendo os principais: reforma a vapor (Steam Reforming), reforma autotérmica (Autothermal Reforming) e reforma seca (Dry Reforming), cada qual com características distintas de operação, rendimento e viabilidade econômica.

A transformação do biogás em gás de síntese envolve reações catalíticas complexas que ocorrem em condições severas de temperatura e pressão. Nesse sentido, o conhecimento detalhado da cinética das reações, da termodinâmica envolvida e das condições operacionais é fundamental para a otimização do processo. Devido à complexidade dessas variáveis, a simulação computacional torna-se uma ferramenta indispensável, permitindo a modelagem dos processos, a avaliação de cenários operacionais e o desenvolvimento de estratégias de controle e intensificação (TAN et al., 2022).

Ferramentas de simulação como o DWSIM, Aspen Plus e ANSYS Fluent têm sido amplamente empregadas no setor industrial e acadêmico para representar, testar e validar virtualmente processos de engenharia química. Tais softwares permitem a integração de modelos termodinâmicos, reações químicas e operações unitárias, favorecendo o estudo comparativo de diferentes rotas tecnológicas com elevado nível de confiabilidade e baixo custo experimental (RAHMAN et al., 2019). Em particular, o DWSIM, por ser de código aberto e desenvolvido para ensino e pesquisa, se destaca como uma plataforma acessível para modelagem e simulação de processos químicos complexos, incluindo a reforma de biogás.

O presente trabalho tem como objetivo central realizar um estudo comparativo entre diferentes rotas de reforma de biogás para produção de gás de síntese, com foco na análise técnica, econômica e ambiental, a partir de simulações desenvolvidas no software DWSIM. Serão consideradas variáveis como temperatura, razão molar de reagentes, eficiência energética, seletividade dos produtos e consumo energético. A metodologia adotada busca combinar uma revisão bibliográfica aprofundada com modelagem e simulação computacional, visando apresentar resultados consistentes e aplicáveis a contextos industriais e de pesquisa.

Além disso, serão explorados os principais desafios associados à purificação do biogás, destacando os métodos de remoção de compostos indesejáveis como H₂S, CO₂, vapor d'água e siloxanos, cujas presenças impactam negativamente o desempenho catalítico e a durabilidade dos sistemas de reforma (MUÑOZ et al., 2021). A integração entre purificação, reforma e modelagem computacional permite uma abordagem holística do processo, contribuindo significativamente para o avanço tecnológico na área de bioenergia.

Ao final do estudo, espera-se fornecer subsídios técnicos e operacionais que contribuam para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis de aproveitamento do biogás. O trabalho também se propõe a ampliar o conhecimento acadêmico sobre ferramentas de simulação e sua aplicabilidade na indústria, promovendo a formação de profissionais capacitados para atuar em setores estratégicos de energia renovável e transição energética.

2. JUSTIFICATIVA

A transição energética rumo a fontes limpas, descentralizadas e renováveis é um dos principais desafios da atualidade, em resposta às crescentes preocupações com as mudanças climáticas e a segurança energética. Dentro desse contexto, o biogás se destaca como um recurso estratégico, pois possibilita o reaproveitamento energético de resíduos agroindustriais, urbanos e sanitários, promovendo economia circular e sustentabilidade.

O estado do Mato Grosso do Sul (MS) apresenta características particularmente favoráveis à produção de biogás, devido à forte presença de cadeias produtivas agropecuárias, como a suinocultura, avicultura, bovinocultura e usinas sucroenergéticas, que geram grandes volumes de resíduos orgânicos passíveis de biodigestão (SEBRAE/MS, 2023). Além disso, o estado possui uma política estadual de incentivo à bioenergia, como parte de sua estratégia de descarbonização e desenvolvimento regional sustentável (GOVERNO DO MS, 2022).

Paralelamente, o avanço das iniciativas voltadas à produção e uso do biometano tem reforçado o papel do biogás na transição energética do Mato Grosso do Sul. O biometano, obtido por meio da purificação e enriquecimento do biogás até atingir teor de metano superior a 95%, apresenta características semelhantes ao gás natural e pode ser utilizado como combustível veicular ou energético industrial (CIBiogás, 2022; ABiogás, 2023).

Contudo, a utilização do biogás ainda enfrenta barreiras tecnológicas e econômicas para seu aproveitamento pleno. Em sua forma bruta, o biogás apresenta baixo poder calorífico e presença de impurezas (CO₂, H₂S, vapor d'água), que limitam sua aplicação direta em processos de combustão ou geração de energia. Por isso, a reforma do biogás para produção de gás de síntese surge como uma alternativa promissora para agregar valor ao recurso, permitindo sua conversão em hidrogênio ou combustíveis líquidos sintéticos, com maior densidade energética e versatilidade de uso.

Neste cenário, torna-se relevante o desenvolvimento de modelagens e simulações que permitam estudar, comparar e otimizar as diferentes rotas de reforma do biogás, especialmente por meio de ferramentas computacionais gratuitas como o DWSIM, que oferecem acessibilidade a pesquisadores e estudantes. A aplicação de simulações permite

a análise preditiva do desempenho dos processos sem os custos e riscos associados à experimentação direta, sendo fundamental para o desenvolvimento de tecnologias seguras e eficientes.

O presente trabalho justifica-se, portanto, tanto pela pertinência técnica e científica do tema, quanto pela sua aplicabilidade prática para o estado do Mato Grosso do Sul, que busca consolidar-se como polo de bioenergia. Além disso, o estudo contribui para a formação de conhecimento estratégico sobre rotas sustentáveis de conversão energética, alinhadas com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial os de número 7 (energia limpa e acessível) e 13 (ação contra a mudança global do clima).

3. OBJETIVOS

3.1 GERAL

Realizar um estudo comparativo entre diferentes rotas de reforma do biogás (reforma a vapor, reforma seca e reforma autotérmica), por meio de simulações computacionais utilizando o software DWSIM, visando a otimização da produção de gás de síntese com base em parâmetros termodinâmicos, operacionais e de eficiência energética.

3.2 ESPECÍFICOS

- Identificar, por meio de revisão bibliográfica, as principais tecnologias de reforma de biogás aplicadas industrialmente;
- Desenvolver modelos de simulação das rotas de reforma no software DWSIM, com base em dados da literatura científica;
- Comparar as rotas de reforma quanto à composição do gás de síntese gerado, rendimento de hidrogênio e consumo energético;
- Avaliar a influência de variáveis operacionais (como temperatura e razão molar CH₄/CO₂ ou CH₄/H₂O) na performance das reações de reforma;
- Analisar a viabilidade técnica das rotas simuladas para aplicação em regiões com alta disponibilidade de biogás, como o estado do Mato Grosso do Sul;
- Contribuir para o avanço do conhecimento acadêmico na aplicação de ferramentas de simulação de processos químicos sustentáveis.

4. ASPECTOS TEÓRICOS

4.1. Biogás

O biogás representa uma das mais promissoras soluções no panorama energético e ambiental global, posicionando-se como um vetor fundamental na transição para uma economia de baixo carbono. Sua capacidade de converter resíduos orgânicos em energia limpa e produtos de valor agregado o torna uma peça-chave na busca por um desenvolvimento sustentável (SOUZA et al., 2021).

Aspectos Históricos da Descoberta e Utilização do Biogás

A compreensão e o aproveitamento do biogás remontam a séculos, embora sua valorização em larga escala seja um fenômeno mais recente, impulsionado por crises energéticas e crescentes preocupações ambientais. As primeiras tentativas documentadas de utilizar o biogás como fonte de energia datam de meados do século XIX, com registros de instalação de digestores alimentados por lodo de esgoto na Nova Zelândia e na Índia para iluminação pública (CHERNICHARO, 2007).

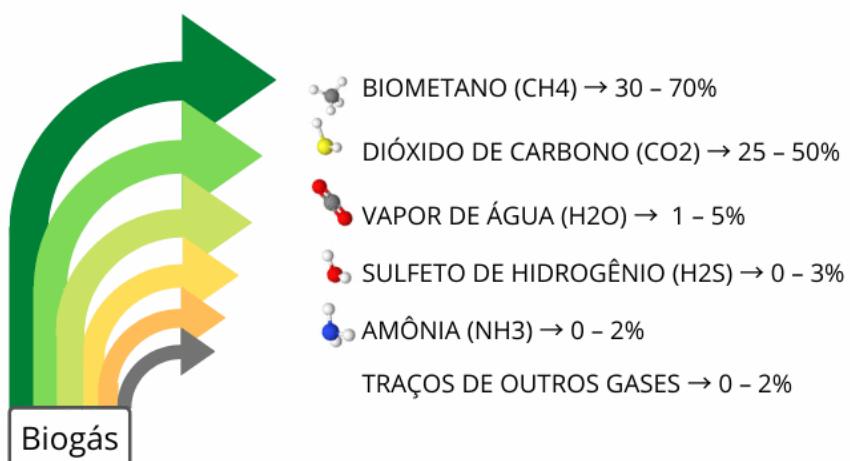
No início do século XX, a Alemanha se destacou no uso do biogás para fins públicos, com a implantação de estações de tratamento de esgoto para o fornecimento de gás. Em 1920, foi estabelecida a primeira instalação pública deste tipo, e, posteriormente, em 1950, surgiu a primeira planta agrícola de biogás. Contudo, a verdadeira aceleração da produção de biogás em escala industrial ocorreu após a crise do petróleo na década de 1970, que motivou a busca por fontes alternativas de energia (FNR, 2017).

No Brasil, o uso do biogás ganhou força no final dos anos 1990 com a implementação do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), instituído pelo Protocolo de Quioto. Desde então, o país tem expandido suas aplicações, com destaque para usos em propriedades rurais, estações de tratamento de esgoto e aterros sanitários (ABILOGÁS, 2023).

Definição e Composição do Biogás

O biogás é uma mistura gasosa combustível formada por meio da decomposição da matéria orgânica pela ação de microrganismos em ambientes anaeróbios. Seus componentes principais são o metano (CH_4), variando de 30% a 70%, e o dióxido de carbono (CO_2), entre 25% a 50% (KUNZ et al., 2019). Além disso, podem estar presentes em concentrações menores gases como H_2 , H_2S , NH_3 , N_2 , O_2 e vapor d'água, como observado na Figura 1 abaixo.

Figura 1 - Representação esquemática da composição do Biogás.



Fonte: <https://sebraepr.com.br/comunidade/artigo/conceitos-biogas>

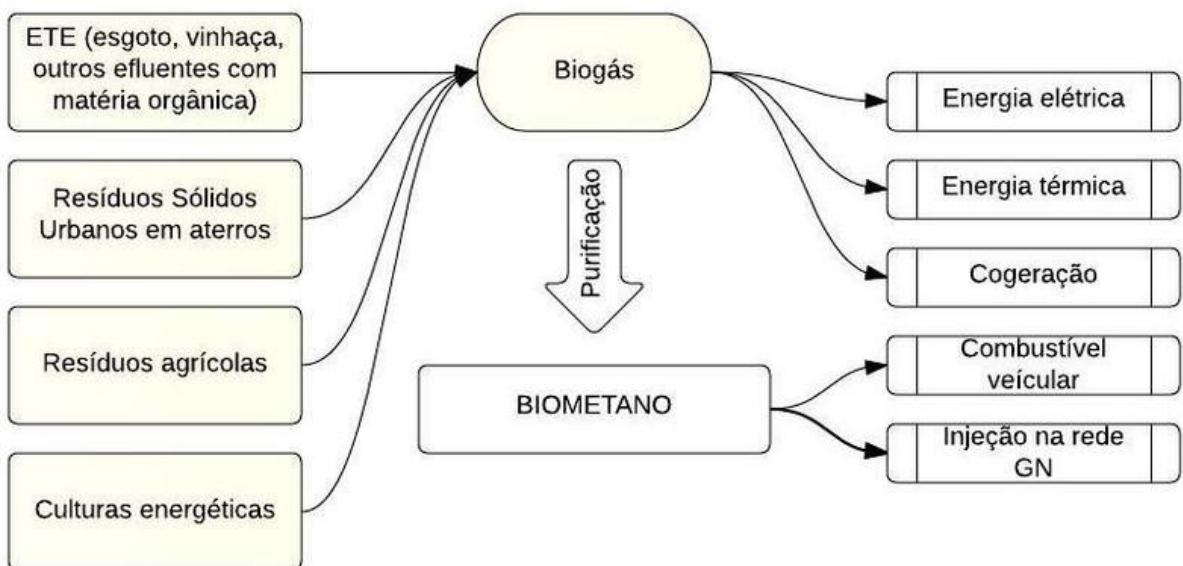
A composição do biogás depende do tipo de substrato utilizado, do processo de biodigestão empregado e das condições operacionais do biodigestor (temperatura, pH,

tempo de retenção). Fisicamente, trata-se de um gás incolor, com odor característico apenas quando há presença significativa de H₂S.

Importância Energética e Ambiental

O biogás possui um papel relevante na mitigação das mudanças climáticas, pois seu aproveitamento contribui para a captura e conversão de metano, um GEE (Gás de Efeito Estufa) com potencial de aquecimento global 25 vezes maior que o CO₂ em um horizonte de 100 anos (IPCC, 2021). A geração de energia a partir do biogás permite substituir combustíveis fósseis e reduzir o impacto ambiental do descarte de resíduos orgânicos de diversas formas, demonstradas na Figura 2.

Figura 2 - Usos do Biogás.



Fonte: Veiga & Seger, 2015.

Do ponto de vista energético, o biogás pode ser empregado para:

- Geração de energia elétrica e térmica em sistemas de cogeração;
- Produção de biometano, via purificação, como substituto ao gás natural;
- Matéria-prima para a produção de gás de síntese ou hidrogênio.

A purificação é essencial para o uso eficiente e seguro do biogás, removendo compostos indesejáveis como H₂S, siloxanos, vapor d'água e particulados, melhorando seu poder calorífico e aplicabilidade (FONSECA et al., 2020).

Produção Nacional de Biogás e Principais Fontes

O Brasil possui condições climáticas e produtivas ideais para o desenvolvimento da biodigestão anaeróbica, com destaque para a ampla disponibilidade de biomassa residual agropecuária e urbana. Segundo o Panorama do Biogás 2023 (ABIOPGÁS, 2023), o país conta com 1.365 plantas de biogás em operação, sendo que a produção anual consolidada é de aproximadamente 4,6 bilhões de Nm³/ano. Este volume representa apenas 5,4% do potencial nacional total estimado, que alcança 84,6 bilhões de Nm³/ano.

As principais fontes de biogás no Brasil incluem:

- Resíduos agroindustriais: vinhaça da cana-de-açúcar, manipueira, glicerol, tortas de filtro e efluentes de laticínios.
- Resíduos pecuários: dejetos de suínos, bovinos e aves, provenientes da limpeza de estrebarias, galpões e ordenhadeiras.
- Aterros sanitários: atualmente os maiores produtores de biogás no país, com aproveitamento via captação e queima ou geração de energia.
- Esgoto sanitário: o lodo gerado nas ETEs é uma fonte relevante, sobretudo em reatores do tipo UASB.
- Resíduos vegetais e de colheitas: palhadas, bagaço de cana, restos vegetais diversos.

A Figura 3 descreve e correlaciona as fontes de biomassa brasileiras.

Figura 3 - Fontes de Biomassa do Brasil.

Atividade Produtiva	Resíduos e Efluentes
Agricultura e Pecuária	Cascas, fezes, urina, palha e substratos utilizados no recobrimento de currais
Cervejarias	Bagaço de malte, restos de filtro e efluentes
Curtume	Resíduos das operações de descarne e divisão de tripa, licores de curtimento sem cromo e lodo de sistemas de tratamento
Indústrias farmacêuticas	Efluentes e resíduos com alto teor de substâncias biodegradáveis
Panificação	Efluentes da produção, resíduos da limpeza e lotes de produtos inadequados ao consumo
Produção de açúcar e etanol	Vinhaça, torta de filtro e bagaço
Produção de amidos e farinhas de cereais, mandioca, batatas	Efluentes e restos da produção
Produção de café e chás	Efluentes e biomassas geradas na separação e na filtração
Produção de carne e açaougues	Efluentes, sangue, intestinos, carne não comercializável e gordura
Produção de celulose, papéis e cartonagens	Lodo da lixívia verde, lodo de branqueamento, rejeitos e lodos de fibras e outros efluentes da produção
Produção de conservas	Efluentes, resíduos e restos da produção
Produção de laticínios	Soro de leite, lotes estragados e resíduos dos separadores de gordura
Produção de leveduras, doces e outros produtos	Efluentes e resíduos da produção
Produção de óleos e margarinas	Efluentes, torta de filtro de gordura e outros resíduos da produção
Produção de refrigerantes	Efluentes e restos de produção
Produção de sucos e vinhos	Efluentes, lotes estragados e biomassas geradas na filtração
Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (FORSU)	Resíduos orgânicos sem contaminantes, separados na fonte, e resíduos orgânicos obtidos após triagem

Fonte: Adaptado de Fundação Estadual do Meio Ambiente (2015).

Dentre os estados brasileiros, o Paraná se destaca como o maior produtor, com 391 plantas em operação em 2023 e produção anual de cerca de 400 milhões de Nm³. O estado possui elevado potencial de aproveitamento de dejetos animais e resíduos agroindustriais, com estimativa teórica total de 1,19 bilhão de m³/ano (SOUZA et al., 2021).

As mesorregiões do estado com maior destaque são:

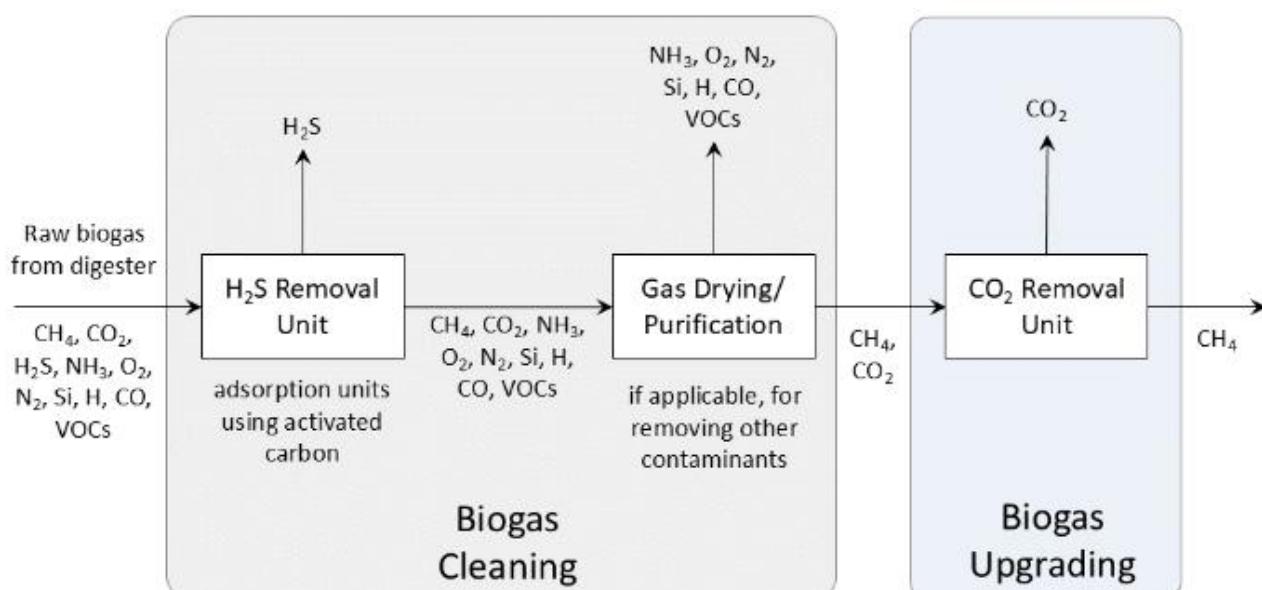
- Oeste: maior número de plantas, concentração de suinocultura e agroindústrias.
- Noroeste: forte em bovinocultura e mandioca.
- Norte Central e Centro Oriental: destaque para a avicultura e suinocultura.

Essa distribuição evidencia o papel estratégico do biogás na descentralização energética e na valorização de resíduos que pode ser aplicada futuramente em todo o território nacional.

4.2. Purificação do Biogás

A purificação do biogás constitui uma etapa fundamental para seu aproveitamento energético ou como matéria-prima em rotas químicas avançadas, como a reforma para produção de gás de síntese e hidrogênio. O biogás bruto, formado principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), contém também uma série de impurezas como sulfeto de hidrogênio (H₂S), vapor d'água (H₂O), siloxanos, amônia (NH₃), compostos orgânicos voláteis (COVs), oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂), além de partículas sólidas. Essas impurezas comprometem a eficiência de equipamentos e processos, além de representarem sérios riscos ambientais e operacionais. O método de purificação é descrito na Figura 4 abaixo.

Figura 4 - Método de purificação de Biogás.



Fonte: Adaptado de Adha & Rahmadi, 2024.

Segundo Ryckebosch et al. (2011), os principais objetivos da purificação do biogás incluem o aumento do poder calorífico (pela remoção de CO₂), a proteção de catalisadores e turbinas (pela remoção de compostos como H₂S e siloxanos) e a adequação às normas regulatórias para injeção em redes ou uso veicular. Neste contexto, tecnologias modernas e eficientes têm sido desenvolvidas para tratar o biogás de forma segura, econômica e ambientalmente correta.

4.2.1. Desumidificação

A remoção de vapor d'água é geralmente a primeira etapa da purificação. A umidade elevada pode causar corrosão em tubulações e componentes metálicos, além de prejudicar processos subsequentes como adsorção e compressão.

Os principais métodos utilizados são:

- Condensação por resfriamento: Resfriamento do biogás abaixo do ponto de orvalho para promover condensação do vapor d'água. É o método mais simples e amplamente utilizado.
- Adsorção física: Utiliza materiais como sílica gel ou zeólitas para adsorver a umidade. Ideal para biogás de pequena escala com alta estabilidade.
- Membranas seletivas: Uso de membranas que permitem a passagem seletiva da água, com vantagens em termos de compactade e menor consumo energético.

Abaixo temos a Tabela 1 comparando os métodos de desumidificação.

Tabela 1 - Métodos de Desumidificação.

Método	Eficiência de Remoção	Vantagens	Desvantagens
Resfriamento	90–95%	Simples, de baixo custo	Requer sistema de refrigeração
Adsorção com sílica	95–99%	Alta eficiência, regenerável	Saturação rápida
Membrana de secagem	90–98%	Compacto, automatizável	Custo inicial elevado

Fonte: RYCKEBOSCH et al., 2011; KHARITONOV et al., 2021

4.2.2. Remoção de Compostos Sulfurados (H₂S)

O H₂S é altamente corrosivo e tóxico, mesmo em baixas concentrações. Sua remoção é prioritária em qualquer sistema de purificação.

As principais tecnologias são:

- Adsorção com óxidos metálicos (Fe₂O₃, ZnO): O H₂S reage com o metal formando sulfetos sólidos. Utilizado em reatores fixos ou leitos móveis.
- Lavagem química (scrubbing alcalino): Uso de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou carbonatos para reagir com o H₂S e formar compostos solúveis.

- Oxidação biológica: Utiliza bactérias sulfurosas (*Thiobacillus sp.*) para oxidar o H₂S a enxofre elementar ou sulfato. Pode ser feito em biofiltros ou biorreatores.

A comparação dos métodos de remoção está na Tabela 2.

Tabela 2 - Métodos de remoção de compostos sulfurados.

Tecnologia	Eficiência de remoção	Vantagens	Desvantagens
Adsorção com óxidos	90-99%	Fácil operação, baixo custo	Regeneração limitada
Lavagem química	>99%	Alta eficiência, controle preciso	Geração de efluente líquido
Oxidação Biológica	95-98%	Sustentável, baixa emissão	Tempo de adaptação biológica

Fonte: AMIN et al., 2010; SINGH & MISHRA, 2021

4.2.3. Remoção de CO₂ (Upgrading)

A remoção do CO₂ aumenta o poder calorífico do biogás e permite sua conversão em biometano (CH₄ > 96%), adequando-o para uso em redes de gás natural ou como combustível veicular.

Os métodos mais utilizados incluem:

- Scrubbing com água pressurizada: Solubilização seletiva de CO₂ em água sob alta pressão.
- Scrubbing com aminas (MEA, DEA): Remoção química por absorção e reação com aminas.
- Adsorção por oscilação de pressão (PSA): Adsorção do CO₂ em materiais sólidos e liberação por redução de pressão.
- Membranas poliméricas: Separação física com base na difusividade diferencial entre CH₄ e CO₂.

A Tabela 3 abaixo compara os métodos de remoção de CO₂.

Tabela 3 - Métodos de remoção de CO₂.

Tecnologia	Eficiência de CH ₄ (%)	Vantagens	Desvantagens
Scrubbing com água	96-98%	Sem reagentes químicos	Alto consumo energético
Scrubbing com Aminas	> 99%	Alta seletividade e Pureza	Degradação de reagente, corrosivo
PSA	95-98%	Modular, automatizável	Custo de adsorvente
Membranas	96-99%	Operação continua, compacta	Fluxo permeado precisa ser tratado

Fonte: SUN et al., 2015; ZUBAIR et al., 2022.

4.2.4. Remoção de Siloxanos, NH₃ e COVs

- Siloxanos são compostos oriundos de cosméticos e produtos de higiene descartados em resíduos urbanos. Podem formar sílica abrasiva ao serem queimados, danificando motores e turbinas. Sua remoção ocorre geralmente por adsorção em carvão ativado.
- Amônia (NH₃), resultante de resíduos nitrogenados, é removida por lavagem ácida ou por adsorção química.
- Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) incluem hidrocarbonetos leves e aromáticos, sendo retirados por oxidação térmica, adsorção em carvão ou lavagem química.

Considerações Finais sobre a purificação do Biogás

A escolha do sistema de purificação depende da composição do biogás, da escala de produção, do destino final e da viabilidade econômica. Em aplicações modernas, é comum o uso de sistemas integrados, combinando diferentes etapas (secagem + remoção de H₂S + upgrading), otimizando eficiência e custo.

Com o crescimento da produção de biogás no Brasil e no mundo, novas tecnologias vêm sendo estudadas, como sistemas híbridos com membranas orgânicas-inorgânicas, materiais adsorventes de alta capacidade (MOFs) e processos integrados de purificação com reforma catalítica.

4.3. Aplicações do Biogás

O biogás, uma mistura composta majoritariamente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), destaca-se como um recurso energético de significativa relevância para a transição energética sustentável. Além de ser uma fonte renovável, sua queima controlada contribui para a mitigação de gases de efeito estufa, especialmente o metano, que apresenta um potencial de aquecimento global cerca de 25 vezes superior ao CO₂ (ROSA et al., 2021). A valorização do biogás vai além do aspecto ambiental, estendendo-se às suas diversas aplicações industriais, energéticas e como insumo químico.

4.3.1. Aplicações Energéticas

A principal aplicação do biogás está no setor energético, devido ao seu elevado teor energético e à possibilidade de aproveitamento em tecnologias já consolidadas. O biogás pode ser utilizado diretamente em sistemas de queima para geração de calor ou ser convertido em energia elétrica e mecânica.

a) Geração de Energia Elétrica

O biogás pode ser empregado na geração de energia elétrica por meio de motogeradores, turbinas ou microturbinas, adaptados para utilizar gases com baixo poder calorífico. No Brasil, estima-se que o potencial de geração de energia elétrica a partir do biogás ultrapassa 3 GW, especialmente em regiões com forte atividade agropecuária (CIBiogás, 2022). Estados como o Paraná já operam com mais de 400 milhões de Nm³ de biogás por ano, dos quais cerca de 57% são destinados à geração elétrica.

b) Cogeração (CHP - Combined Heat and Power)

A cogeração representa uma alternativa de elevada eficiência energética, utilizando o biogás para produção simultânea de eletricidade e calor. A eficiência global de sistemas de cogeração pode ultrapassar 80%, sendo uma solução ideal para indústrias que necessitam de energia térmica e elétrica simultaneamente (SOUZA et al., 2020).

c) Produção de Calor e Vapor

Em caldeiras, o biogás pode ser utilizado para aquecimento de água e geração de vapor, sobretudo em processos industriais como os da indústria de alimentos, papel e celulose, e têxtil. Essa aplicação direta permite substituir combustíveis fósseis como óleo combustível ou gás natural.

4.3.2. Uso como Combustível Veicular (Biometano)

Após a purificação do biogás — com a remoção de CO₂, H₂S e outros contaminantes — o produto final é o biometano, que possui características similares ao gás natural. O biometano pode ser comprimido e utilizado como combustível veicular (GNV), apresentando vantagens econômicas e ambientais. O Programa RenovaBio, instituído no Brasil, reconhece o biometano como biocombustível, o que incentiva sua produção e uso no setor de transportes (ANP, 2023).

Empresas de transporte urbano, como as de São Paulo e Curitiba, já testam frotas movidas a biometano. Além disso, o uso em tratores e caminhões no setor agrícola apresenta forte potencial de expansão.

4.3.3. Biogás como Matéria-Prima para a Indústria Química

Uma das rotas mais promissoras é o uso do biogás como matéria-prima para obtenção de gás de síntese (syngas), uma mistura de H₂ e CO, essencial na produção de combustíveis sintéticos e compostos químicos de alto valor agregado.

a) Reforma do Biogás

O processo de reforma consiste na conversão termoquímica do biogás em syngas. As principais rotas são:

- Reforma a vapor (SMR): Utiliza vapor d'água para reagir com o metano.
- Reforma seca (DRM): Reação direta entre CH₄ e CO₂.
- Bi-reforma: Combinação da SMR e DRM.
- Tri-reforma: Adição de oxidação parcial ao processo.

Essas rotas permitem ajustar a razão H₂/CO do syngas, tornando-o adequado para diferentes aplicações (JAKOBI et al., 2022). A escolha da rota depende das condições operacionais, eficiência energética e composição desejada do produto.

b) Produção de Hidrogênio

O hidrogênio produzido a partir do biogás é considerado renovável e possui grande relevância no contexto da economia do hidrogênio. Pode ser utilizado em células a combustível, como vetor energético, ou na indústria química.

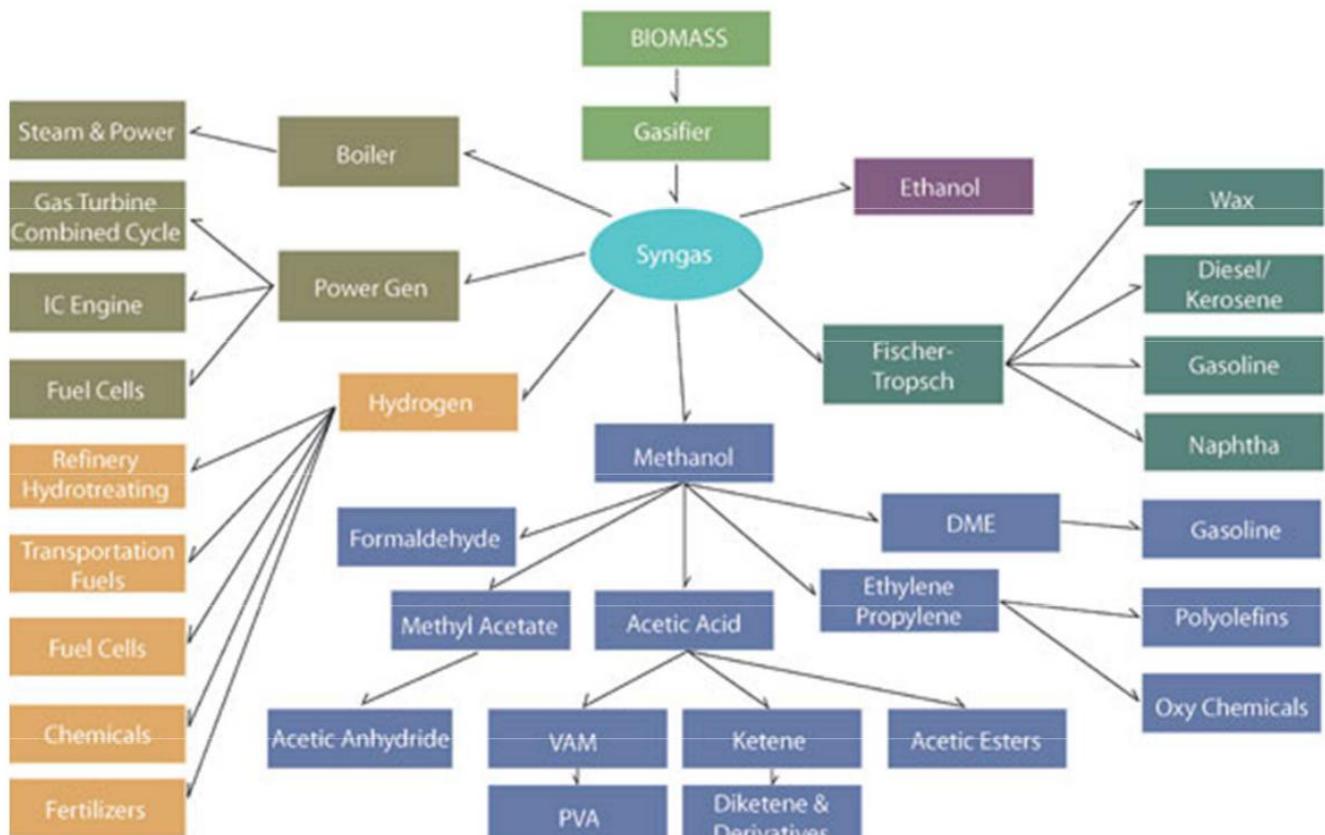
O Brasil possui grande potencial para se tornar um player global na produção de hidrogênio verde e renovável a partir do biogás, principalmente devido à disponibilidade de biomassa e clima favorável à digestão anaeróbia (ABiogás, 2021).

4.3.4. Aplicações Industriais

O syngas e o H₂ obtidos a partir do biogás são empregados na produção de diversos produtos químicos, os principais enumerados e ademais abaixo na Figura 5:

- Amônia (NH₃): Usada principalmente como fertilizante. A substituição do H₂ fóssil por H₂ renovável contribui para a descarbonização do setor agroindustrial.
- Metanol (CH₃OH): Componente de resinas, solventes e combustível. O metanol renovável também serve como intermediário para produção de olefinas e biodiesel.
- Hidrocarbonetos sintéticos: Via síntese de Fischer-Tropsch, o syngas pode originar diesel sintético, ceras e outros combustíveis líquidos.

Figura 5 - Produtos do gás de Síntese.



Fonte: Biomass Magazine, Janeiro, 2008.

4.3.5. Considerações Ambientais e Econômicas

A aplicação do biogás contribui para a economia circular, reduzindo resíduos orgânicos e gerando subprodutos como biofertilizantes. Além disso, substitui combustíveis fósseis e promove a geração descentralizada de energia. Os investimentos em infraestrutura e políticas públicas, como incentivos fiscais e regulação específica, são essenciais para fomentar o uso do biogás em larga escala (GONÇALVES et al., 2023).

4.4. Biodigestores

4.4.1. Biodigestores Contínuos

Os biodigestores contínuos constituem uma das principais formas de reatores utilizados na digestão anaeróbia, sendo amplamente empregados em sistemas agrícolas e industriais devido à sua operação estável e elevada eficiência na conversão de resíduos orgânicos em biogás. Historicamente, esses sistemas evoluíram a partir de modelos rudimentares desenvolvidos no século XIX, quando o processo de digestão anaeróbia começou a ser estudado mais sistematicamente na Europa, especialmente na Alemanha e na Inglaterra (KOTTNER et al., 1987).

A característica fundamental dos biodigestores contínuos é a alimentação regular com substrato fresco e a retirada simultânea de digestato, mantendo-se o volume constante dentro do reator. Isso permite um controle mais eficaz das variáveis operacionais, como o tempo de retenção hidráulica (HRT), a carga orgânica (OLR) e a temperatura, resultando em uma produção contínua de biogás (CHERNICHARO, 2007).

Existem diversos tipos de biodigestores contínuos, cada um adaptado a diferentes condições de operação e tipos de substrato. Os mais comuns incluem:

- **Reator de Mistura Completa (CSTR - Continuous Stirred Tank Reactor):**

Este modelo é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e eficiência. O substrato é misturado continuamente para garantir uma digestão uniforme. Sua principal limitação é o consumo energético para agitação e a necessidade de tratamento posterior do efluente (CHERNICHARO, 2007).

- **Reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket):** Embora originalmente projetado para águas residuárias, o UASB também é considerado contínuo. A biomassa forma um leito de lodo em suspensão, permitindo alta taxa de conversão de matéria orgânica (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

- **Reatores de Leito Fixo (Fixed Bed):** Utilizam material inerte como suporte para a biomassa. São mais compactos e eficientes para efluentes com baixa carga de sólidos (DEGREMONT, 1991).

- **Reatores de Leito Expansível (Fluidized Bed):** Semelhantes aos reatores de leito fixo, mas com o leito mantido em suspensão por meio do fluxo ascendente do líquido. Oferecem alta eficiência na remoção de matéria orgânica e compactação (TCHOBANOGLOUS et al., 2003).

Além das vantagens como estabilidade operacional, menor geração de odores e boa conversão energética, os biodigestores contínuos demandam investimentos maiores em sistemas de controle e manutenção, o que pode limitar seu uso em pequenas propriedades (SOUZA et al., 2012).

4.4.2. Biodigestores em Batelada

Os biodigestores em batelada, também conhecidos como reatores descontínuos, representam uma das formas mais antigas de sistemas anaeróbios, tendo sido utilizados tradicionalmente em regiões rurais, especialmente na China e na Índia, desde o início do século XX. Esses sistemas operam de maneira simples: o reator é carregado com substrato, selado, e deixado em digestão até o término do ciclo, após o qual o digestato é removido e uma nova carga é introduzida (NIJAGUNA, 2002).

Apesar da operação mais simples, os biodigestores em batelada apresentam limitações, como a produção intermitente de biogás e menor controle sobre parâmetros operacionais. No entanto, são uma alternativa viável em locais com recursos limitados e onde a simplicidade operacional é essencial (SANTOS et al., 2015).

Os principais tipos de biodigestores em batelada incluem:

- **Modelo Indiano (KVIC):** Desenvolvido pelo Khadi and Village Industries Commission, é feito geralmente de alvenaria, com campânula móvel para armazenar o biogás gerado. Apesar de mais utilizado em sistema contínuo, versões adaptadas podem operar em batelada (NIJAGUNA, 2002).

- **Modelo Chinês:** Um dos mais antigos, construído em tijolos ou concreto, com domo fixo. É completamente selado, o que permite maior segurança na operação, mas exige tempo de retenção mais longo (SANTOS et al., 2015).

- **Reatores de Batelada Seqüencial (SBR - Sequencing Batch Reactor):** Uma adaptação moderna do conceito de batelada, permitindo múltiplos reatores em operação em diferentes fases do ciclo de digestão. Isso suaviza a variação na produção de biogás (TCHOBANOGLOUS et al., 2003).

Os sistemas em batelada são especialmente atrativos para o tratamento de resíduos agrícolas sazonais, pois permitem o armazenamento e tratamento em momentos específicos. Também são amplamente utilizados em pesquisas laboratoriais e projetos de pequena escala (CHERNICHARO, 2007).

4.4.3. Outros Biodigestores

Além dos modelos contínuos e em batelada, existem outros tipos de biodigestores que visam atender demandas específicas de substrato, espaço, tempo de retenção e eficiência energética. Essas tecnologias vêm ganhando destaque em contextos urbanos e industriais devido à sua adaptabilidade e desempenho superior.

- **Biodigestores de Alta Taxa:** Englobam reatores como o EGSB (Expanded Granular Sludge Bed) e IC (Internal Circulation). São adaptações do UASB que operam com maior taxa de ascensão e promovem maior contato entre substrato e biomassa, aumentando a taxa de conversão e reduzindo o tempo de retenção hidráulica (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994).

- **Biodigestores de Membrana (AnMBR - Anaerobic Membrane Bioreactor):** Integram a digestão anaeróbia com a separação por membranas, promovendo alta

retenção de sólidos e efluente de melhor qualidade. São promissores para o reúso de água em processos industriais (JUDD, 2006).

- **Biodigestores Psicrófilos e Termofílicos:** Classificados de acordo com a faixa de temperatura de operação. Os psicrófilos operam abaixo de 20 °C, sendo úteis em regiões frias, enquanto os termofílicos operam acima de 50 °C e apresentam maior taxa de reação, embora exijam mais energia para aquecimento (CHERNICHARO, 2007).

- **Biodigestores Secos ou de Alta Sólidos:** Operam com baixa umidade (15–25%), sendo ideais para resíduos sólidos urbanos ou estercos com baixa diluição. Destacam-se pelo menor consumo de água e menor volume de efluente gerado (BROWN et al., 2012).

Esses modelos alternativos demonstram o contínuo avanço na engenharia de biodigestores, especialmente para integração com sistemas de purificação de biogás, cogeração e economia circular. Sua escolha depende das características do resíduo, do investimento disponível e do objetivo energético ou ambiental do projeto (SOUZA et al., 2012).

4.5. Reforma do Biogás

A reforma do biogás é uma etapa tecnológica fundamental para a transformação de biogás, composto principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), em gases de maior valor agregado, notadamente hidrogênio (H₂) e gás de síntese (uma mistura de H₂ e monóxido de carbono - CO). Esses produtos são de grande interesse para a indústria química, energia e combustíveis, por exemplo, na produção de metanol, amônia, combustíveis líquidos (através da síntese Fischer-Tropsch) e para células a combustível. Apesar das semelhanças com a reforma do gás natural, o biogás apresenta desafios específicos devido à maior concentração de CO₂ e impurezas, o que impacta as condições operacionais e o projeto dos catalisadores.

Diversas tecnologias de reforma foram desenvolvidas e adaptadas para o biogás, com destaque para a reforma a seco, reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e suas combinações: bi-reforma e tri-reforma. Cada processo tem características próprias quanto ao consumo energético, formação de subprodutos (como coque), condições operacionais, eficiência e aplicabilidade industrial.

4.5.1. Reforma a Seco (Dry Reforming - RSM)

A reforma a seco do biogás é um processo termoquímico no qual o metano reage diretamente com o dióxido de carbono, formando monóxido de carbono e hidrogênio segundo a reação:



Esta reação é altamente endotérmica, o que implica a necessidade de temperaturas elevadas, tipicamente entre 600 e 800 °C, para garantir um desempenho adequado. Além do fornecimento de calor, o equilíbrio químico favorece temperaturas altas para maximizar a conversão do metano e do dióxido de carbono.

Uma das principais vantagens da reforma a seco reside no seu impacto ambiental positivo, pois consome dois gases de efeito estufa simultaneamente, o metano e o CO₂, contribuindo para a redução das emissões que seriam liberadas diretamente para a atmosfera (ZHANG et al., 2021). Essa característica torna o processo particularmente interessante no contexto da sustentabilidade e economia circular.

No entanto, um dos maiores desafios técnicos é a formação de coque, um depósito sólido de carbono que se acumula sobre o catalisador, causando sua rápida desativação. A formação de coque ocorre via reações paralelas, como a decomposição do metano:



e a reação de Boudouard:



Esses processos reduzem a área ativa dos catalisadores, exigindo o desenvolvimento de catalisadores com alta resistência e estratégias operacionais que minimizem essa deposição (KIM et al., 2018). Além disso, o alto gasto energético requerido para manter as temperaturas elevadas torna a reforma a seco menos econômica, quando comparada com processos que aproveitam parte do calor gerado internamente.

A seleção do catalisador é crucial para o sucesso da reforma a seco. Catalisadores à base de níquel suportados em alumina são amplamente utilizados devido à sua atividade e custo-benefício, mas requerem modificações, como a incorporação de promotores metálicos (Li, Ca, La) e uso de suportes especiais, para melhorar a resistência ao coque (WANG et al., 2020). Novas pesquisas também exploram catalisadores de óxidos mistos e perovskitas para otimizar a performance.

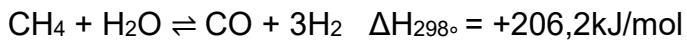
Além disso, o pré-tratamento do biogás para remoção de impurezas, especialmente compostos sulfurados como o H₂S, é indispensável, pois o enxofre atua como um veneno catalítico, comprometendo a durabilidade dos catalisadores.

Por fim, a reforma a seco produz um gás de síntese com razão molar H₂/CO próxima de 1, o que é ideal para a síntese Fischer-Tropsch e a produção de metanol, conferindo-lhe vantagens específicas para essas aplicações industriais (GARCIA et al., 2022).

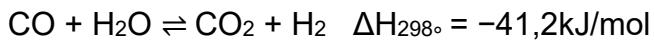
4.5.2. Reforma a Vapor (Steam Reforming - RVM)

A reforma a vapor é o processo mais consolidado e amplamente utilizado industrialmente para produção de hidrogênio a partir do metano, podendo ser adaptada ao biogás com modificações no pré-tratamento e nos parâmetros operacionais.

A reação principal ocorre entre o metano e o vapor d'água, conforme:



Posteriormente, o monóxido de carbono reage com vapor d'água na reação de deslocamento gás-água (WGS):



Esta reação secundária é exotérmica e ocorre em etapas subsequentes para aumentar o rendimento de hidrogênio.

Operando em temperaturas elevadas, de 700 a 900 °C (e pressões variadas), o processo gera um gás com razão H₂/CO próxima de 3, que é ideal para a produção de hidrogênio puro. Em muitas indústrias, o hidrogênio gerado passa por sistemas de purificação, como adsorção por variação de pressão (PSA), para separação do CO₂ e obtenção do hidrogênio de alta pureza (LIU et al., 2021).

Um dos principais desafios é a formação de coque, embora esta seja reduzida pela presença de vapor d'água que atua para “limpar” a superfície do catalisador. Ainda assim, é fundamental o uso de catalisadores à base de níquel com alta resistência e um pré-tratamento rigoroso para a remoção de contaminantes, principalmente enxofre, que pode rapidamente degradar a atividade catalítica (KUMAR et al., 2019).

Além disso, a reforma a vapor requer alto consumo energético para geração de vapor e manutenção das temperaturas, impactando o custo operacional.

Apesar desses desafios, a tecnologia é amplamente adotada devido à sua confiabilidade e eficiência comprovada, sendo a base da produção mundial de hidrogênio para uso industrial (RAO et al., 2020).

4.5.3. Oxidação Parcial (Partial Oxidation - OPM)

Na oxidação parcial, o metano reage com oxigênio em quantidades limitadas, gerando gás de síntese e liberando energia:



Este processo é exotérmico, o que implica que não requer fornecimento externo de calor, podendo ser considerado energeticamente mais eficiente que a reforma a vapor. As temperaturas operacionais estão na faixa de 780 a 900 °C, geralmente sob pressões elevadas (25 a 35 atm) (SINGH et al., 2018).

A principal vantagem da oxidação parcial é a redução do custo energético e a produção de gás de síntese com razão H₂/CO próxima a 2, adequada para aplicações em síntese química como metanol e Fischer-Tropsch.

Entretanto, a necessidade de uma unidade de separação de oxigênio é um fator limitante, pois a separação do ar para obtenção de oxigênio puro envolve alto investimento e consumo energético. Quando o oxigênio não é separado, a presença do nitrogênio dilui o hidrogênio no produto, reduzindo a eficiência para aplicações em células a combustível (MARTINS et al., 2019).

Além disso, a operação com oxigênio requer cuidados rigorosos de segurança devido à natureza altamente reativa e a risco de explosões.

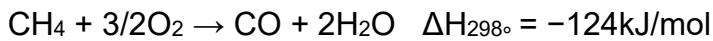
Em alguns sistemas, a oxidação parcial é acoplada à reforma a seco para aproveitar o excesso de metano e melhorar a eficiência global (CHEN et al., 2020).

4.5.4. Reforma Autotérmica (Autothermal Reforming - RAM)

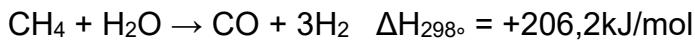
A reforma autotérmica é uma tecnologia híbrida que combina a reforma a vapor e a oxidação parcial em um único reator. A energia liberada pela oxidação parcial é utilizada para suprir o calor necessário à reação endotérmica da reforma a vapor, resultando em um processo energeticamente autossuficiente.

As principais reações no processo são:

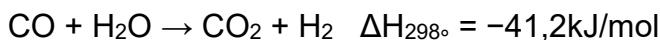
- Combustão parcial:



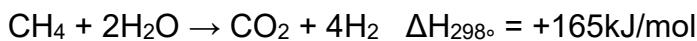
- Reforma a vapor:



- Deslocamento gás-água (WGS):



A reação global é:



Operando em temperaturas elevadas (900 a 1150 °C) e pressões altas (20 a 40 bar), a reforma autotérmica é caracterizada por maior compactação do sistema, eliminação da necessidade de fontes externas de calor e redução do investimento inicial (WANG & LIAO, 2021).

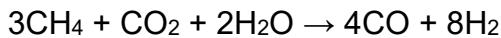
Além disso, apresenta controle aprimorado da alimentação dos reagentes, evitando a formação de pontos quentes e a deposição de coque. Contudo, a operação em pressões abaixo de 12 bar é desfavorável devido à formação de fuligem, restringindo a faixa operacional (ZHOU et al., 2021).

A razão média H₂/CO do gás produzido é de aproximadamente 2,53 mol/mol, valor intermediário que possibilita flexibilidade para várias aplicações industriais.

4.5.5. Bi-reforma (Bi-reforming)

A bi-reforma combina os processos de reforma a vapor e reforma a seco, permitindo o aproveitamento das vantagens de ambos os métodos, ao mesmo tempo que mitiga seus desafios.

A reação global pode ser representada como:



A presença de vapor d'água auxilia na minimização da formação de carbono sólido, reduzindo a desativação dos catalisadores, enquanto o CO₂ promove o consumo do metano e contribui para o equilíbrio químico (HUANG et al., 2020).

Outro ponto importante é o controle da razão H₂/CO no gás de síntese, que pode ser ajustado entre aproximadamente 0,9 e 3,3 por meio da variação da relação H₂O/CO₂ na alimentação, conferindo versatilidade ao processo para atender diferentes demandas industriais (GONÇALVES et al., 2022).

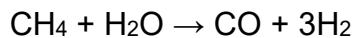
Operando sob temperaturas entre 600 e 850 °C e pressão atmosférica, a bi-reforma apresenta menor gasto energético comparado à reforma a seco.

4.5.6. Tri-reforma (Tri-reforming)

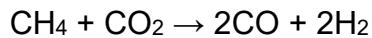
A tri-reforma representa a combinação das três principais rotas de reforma — reforma a vapor, reforma a seco e oxidação parcial — buscando maximizar eficiência, reduzir consumo energético e controlar a formação de coque.

Integrando as reações:

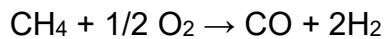
- Reforma a vapor:



- Reforma a seco:



- Oxidação parcial:



O processo de tri-reforma consome em média 45,8% menos energia que a reforma a seco isolada e apresenta elevada resistência à deposição de carbono (LI et al., 2021). Isso resulta em uma operação mais estável e prolonga a vida útil dos catalisadores.

As condições típicas de operação são temperaturas entre 600 e 850 °C e pressão atmosférica, semelhantes às da bi-reforma.

Apesar da complexidade adicional e da necessidade de mais etapas de purificação do biogás, a tri-reforma é considerada uma tecnologia promissora para produção eficiente de gás de síntese com razões H₂/CO em torno de 2, adequadas para múltiplas aplicações industriais (MARTINS & SOUSA, 2023).

Na tabela 4 abaixo é feita a comparação dos métodos de reforma.

Tabela 4 - Comparativo dos métodos de Reforma de Biogás.

Parâmetro	Reforma a Seco (RSM)	Reforma a Vapor (RVM)	Oxidação Parcial (OPM)	Reforma Autotérmica (RAM)	Bi-reforma	Tri-reforma
Reação Principal	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Combina RVM + OPM	Combina RVM + RSM	Combina RVM + RSM + OPM
Variação de Entalpia	Endotérmica	Endotérmica	Exotérmica	Autotérmica	Endotérmica	Autotérmica
Razão H₂/CO	Próxima de 1	Próxima de 3	Próxima de 2	Média ~2,53	Ajustável entre 0,9 e 3,3	Próxima de 2
Consumo Energético	Alto	Alto	Baixo	Autossuficiente	Médio	Baixo
Formação de coque	Alta	Moderada	Baixa	Controlada	Baixa	Baixa
Complexidade do sistema	Baixa	Média	Alta	Média	Média	Alta
Vantagens	Consumo CH ₄ e CO ₂ , redução de GEE, relação H ₂ /CO ideal	Produção de hidrogênio puro, tecnologia madura	Processo energeticamente eficiente, gera calor	Processo autossuficiente, compacto, menor custo	Flexibilidade na razão H ₂ /CO, minimiza coque	Maior eficiência energética e resistência ao coque
Desvantagens	Elevada formação de coque, alta demanda energética	Alto consumo energético, sensível ao enxofre	Custo elevado da separação de oxigênio	Requer alta pressão, fuligem em baixas pressões	Necessita purificação rigorosa do biogás	Elevada complexidade, purificação exigente

Fonte: Autor, 2025.

4.6. Simulação e Modelagem

A simulação e modelagem computacional de processos químicos se consolidaram como ferramentas indispensáveis na indústria moderna, permitindo a análise detalhada de fenômenos complexos sem a necessidade de testes experimentais exaustivos. O uso desses recursos permite otimizar processos, prever comportamentos em condições extremas e economizar recursos, especialmente em projetos de engenharia de alta complexidade, como o beneficiamento de biogás e a reforma para produção de gás de síntese e hidrogênio.

Historicamente, a modelagem computacional surgiu a partir da necessidade de resolver problemas matemáticos complexos, principalmente durante a Segunda Guerra Mundial. No contexto da engenharia química, os avanços começaram a se intensificar nos anos 1960, com o desenvolvimento de algoritmos voltados para balanços de massa e energia, além de modelos de reatores químicos (SMITH, 2005). Com o advento da microinformática e o aumento do poder computacional, softwares especializados se tornaram amplamente acessíveis, consolidando-se como pilares na concepção e otimização de plantas industriais.

A importância da simulação é ainda mais evidente quando aplicada ao setor de energias renováveis e tecnologias limpas, como é o caso da digestão anaeróbia e da subsequente purificação e conversão do biogás. Processos como a reforma a vapor (steam reforming) ou reforma autotérmica são altamente dependentes de variáveis operacionais que, quando mal controladas, comprometem a eficiência energética e econômica da planta.

Nesse cenário, a modelagem é utilizada para avaliar a termodinâmica e a cinética das reações envolvidas, simular diferentes condições de operação e prever as características dos produtos finais (RAFAI et al., 2020).

Os principais softwares utilizados na indústria para simulação e modelagem incluem o Aspen Plus, DWSIM, Ansys Fluent, COMSOL Multiphysics e CHEMCAD, cada um com suas especificidades e vantagens. O Aspen Plus é amplamente utilizado por sua robustez na modelagem de processos químicos contínuos e por conter vastas bibliotecas termodinâmicas e cinéticas. O DWSIM, por sua vez, destaca-se por ser uma plataforma de código aberto, gratuita e com boa precisão para simulações de separações físicas e reações químicas. O Ansys Fluent e o COMSOL são mais utilizados em contextos de fluidodinâmica computacional (CFD) e análise de transferência de calor e massa, sendo fundamentais para compreender fenômenos como a dispersão de gases, comportamento multifásico e dimensionamento de equipamentos (RAJAGOPALAN et al., 2021).

No caso da simulação do beneficiamento de biogás, o uso combinado de diferentes ferramentas pode ser ideal: enquanto o Aspen Plus ou DWSIM podem modelar a purificação por absorção, adsorção e separação por membranas, softwares como Fluent e COMSOL podem modelar a difusão de gases ou a transferência de calor em leitos porosos. Além disso, as simulações contribuem para avaliar o impacto de impurezas como H₂S e CO₂ nas reações de reforma e viabilizar o reaproveitamento térmico (MENG et al., 2019).

A simulação de processos que envolvem reformadores exige um conhecimento apurado dos mecanismos de reação, além da definição de modelos termodinâmicos precisos. A adoção de modelos como Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong e NRTL permite prever o comportamento de sistemas multicomponentes com alto grau de confiabilidade, sendo particularmente importante quando se trabalha com misturas complexas como o biogás (LEAL et al., 2022). A seleção adequada do modelo influencia diretamente a acurácia da simulação e pode ser crucial para o sucesso do projeto.

Portanto, a simulação e modelagem não apenas otimizam os processos, mas também contribuem para a sustentabilidade, segurança e viabilidade econômica de plantas voltadas à conversão energética de resíduos. No contexto do presente trabalho, que aborda a reforma do biogás e a geração de gás de síntese e hidrogênio, o uso dessas ferramentas é não apenas desejável, mas essencial para uma engenharia mais precisa e responsável.

4.6.1. DWSIM

O DWSIM (Design With Simulation) é um simulador de processos químicos de código aberto desenvolvido em VB.NET e C#, que se destaca por sua acessibilidade, flexibilidade e ampla comunidade de usuários. Diferentemente de softwares comerciais como Aspen Plus e CHEMCAD, o DWSIM é gratuito e permite que estudantes, pesquisadores e engenheiros desenvolvam simulações completas de processos industriais sem custos de licenciamento (MELO; COSTA, 2018).

No contexto do beneficiamento e reforma do biogás, o DWSIM se mostra particularmente útil para simular etapas como: remoção de impurezas (CO₂, H₂S, H₂O), purificação por absorção física ou química, compressão, aquecimento, e reações de reforma a vapor ou autotérmica. O software permite configurar colunas de absorção com diferentes solventes, reatores com modelos cinéticos ou estequiométricos, trocadores de

calor e sistemas de recirculação, proporcionando uma visão completa do processo (SANTOS et al., 2020).

Uma das principais vantagens do DWSIM é a variedade de modelos termodinâmicos disponíveis, incluindo Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, NRTL e UNIFAC, que podem ser escolhidos conforme as características do sistema simulado. A interface gráfica permite o arraste e conexão dos blocos de forma intuitiva, e os resultados podem ser exportados em diversos formatos, como Excel, PDF e arquivos de imagem.

Além disso, o DWSIM permite simulações dinâmicas e sensibilidade paramétrica, funcionalidades cruciais para avaliar como a variação da temperatura, pressão e composição do biogás afeta o desempenho da reforma e a conversão para gás de síntese. Por exemplo, é possível testar o impacto da razão vapor/carbono na eficiência de produção de H₂ e CO, ou observar a influência da presença de CO₂ residual na seletividade da reação (SANTOS et al., 2020; RAFAI et al., 2020).

Portanto, o DWSIM se apresenta como uma plataforma viável e eficiente para estudos acadêmicos e prototipagens industriais no contexto do aproveitamento energético de resíduos orgânicos, contribuindo significativamente para a inovação e democratização da engenharia química de processos.

4.6.2. Modelos Termodinâmicos

A escolha adequada de modelos termodinâmicos é fundamental para simulações confiáveis, especialmente em sistemas multicomponentes como o biogás, que contém metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), vapor d'água (H₂O), sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂) e, após a reforma, hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). A precisão na previsão de propriedades como entalpia, volume molar e coeficiente de fugacidade depende diretamente da modelagem termodinâmica utilizada (LEAL et al., 2022).

Entre os modelos mais aplicáveis para sistemas de gases sob alta temperatura e pressão (como ocorre na reforma do biogás), destacam-se os modelos de equação de estado cúbica: Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). O modelo PR é amplamente utilizado por oferecer boa acurácia em simulações envolvendo hidrocarbonetos leves, água e gases ácidos. Já o SRK tende a ser preferido em condições de alta temperatura com menor exigência quanto ao equilíbrio líquido-vapor (SMITH, 2005).

Para simulações de absorção e purificação em fase líquida (como a remoção de CO₂ com monoetanolamina), os modelos de coeficientes de atividade como NRTL (Non-Random Two-Liquid) e UNIQUAC são mais indicados. Esses modelos consideram as interações moleculares não ideais, sendo fundamentais para simular colunas de absorção, extração líquido-líquido e reações em fase líquida (LEAL et al., 2022; GROPPELLI; SANDLER, 2016).

Abaixo, apresenta-se uma tabela comparativa entre os modelos mais comuns aplicáveis ao tema do trabalho:

Tabela 5 - Comparativo de Modelos Termodinâmicos.

Modelo Termodinâmico	Aplicação Principal	Vantagens	Limitações
Peng-Robinson (PR)	Reformas gasosas, equilíbrio VLE	Boa para hidrocarbonetos e gases ácidos	Menor precisão para líquidos fortemente não ideais
SRK	Gases leves, alta temperatura	Simplicidade matemática e bom desempenho geral	Menos preciso com água e misturas complexas
NRTL	Absorção de CO ₂ , líquidos não ideais	Alta precisão para líquidos binários ou multicomponentes	Exige parâmetros específicos, nem sempre disponíveis
UNIFAC	Estimativa preditiva de coef. de atividade	Dispensa dados experimentais, útil para triagem	Menor acurácia para sistemas complexos com água
UNIQUAC	Absorção e extração líquido-líquido	Alta acurácia, mesmo em misturas concentradas	Requer parâmetros de interação bem definidos

Fonte: Autor, 2025.

5. METODOLOGIA DA PESQUISA

Esta pesquisa foi conduzida por meio de simulações computacionais utilizando o software DWSIM, uma plataforma livre de simulação de processos químicos que emprega modelos termodinâmicos rigorosos para a análise de processos industriais (COSTA; PINTO, 2012). A escolha do DWSIM deve-se à sua interface acessível, compatibilidade com múltiplos modelos de reatores, e capacidade de realizar simulações rigorosas de equilíbrio e cinética química, tornando-o adequado tanto para estudos acadêmicos quanto para análises industriais em larga escala (MACHADO et al., 2014).

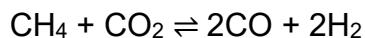
O objetivo principal da metodologia foi comparar duas rotas tecnológicas para a conversão do biogás em gás de síntese — a reforma a seco e a reforma a vapor —, por meio da simulação de ambas as rotas em condições operacionais similares, visando avaliar o desempenho de cada uma com relação à conversão de metano (CH₄), produção de hidrogênio (H₂) e razão molar H₂/CO.

O biogás considerado neste estudo é composto por 70% de metano (CH₄) e 30% de dióxido de carbono (CO₂) em mol, representando uma composição média de biogás proveniente de digestores anaeróbios agroindustriais no estado do Mato Grosso do Sul (SILVA et al., 2021). Antes da simulação, assume-se que o biogás passou por etapas prévias de purificação, removendo impurezas como H₂S, umidade e partículas sólidas — contaminantes que poderiam desativar catalisadores e comprometer a eficiência do processo de reforma (BAZARGAN et al., 2017).

5.1. Reforma a Seco

5.1.1. Composição e Pré-tratamento do Biogás

A composição do biogás adotada foi mantida em 70% de metano e 30% de CO₂. Após purificação, o gás alimentado na simulação da reforma a seco foi ajustado com adição extra de CO₂, a fim de garantir a proporção estequiométrica exata da reação principal:



Essa proporção é fundamental para maximizar a conversão e minimizar a formação de carbono sólido, uma das principais limitações da reforma a seco (ROSTRUP-NIELSEN; NIELSEN, 2007).

5.1.2. Etapas de Simulação no DWSIM

A simulação foi realizada no DWSIM com base nos seguintes passos:

1. **Sistema de unidades:** Adotou-se o sistema de unidades C5, no qual a pressão é expressa em bar, a temperatura em °C, a energia em kJ, a vazão mássica em kg/h, e a quantidade de substância em mol.

2. **Componentes inseridos:** Foram adicionados à base de dados os seguintes compostos:

- CH₄ (metano)
- CO₂ (dióxido de carbono)
- CO (monóxido de carbono)
- H₂ (hidrogênio)

3. **Modelo termodinâmico:** O modelo Peng-Robinson foi selecionado por sua ampla aplicabilidade em sistemas gasosos de alta temperatura e pressão, além de ser compatível com as propriedades termodinâmicas envolvidas nas reações de reforma (SMITH; VANN NESS; ABBOTT, 2007).

4. **Inserção das reações:** A reação principal da reforma a seco foi configurada como reação de equilíbrio no DWSIM, sendo sua conversão determinada a partir da minimização da energia livre de Gibbs, critério fundamental para reações de reforma não catalítica e usado amplamente em simulações industriais (TURTON et al., 2018).

5.1.3. Equipamentos e Blocos da Simulação

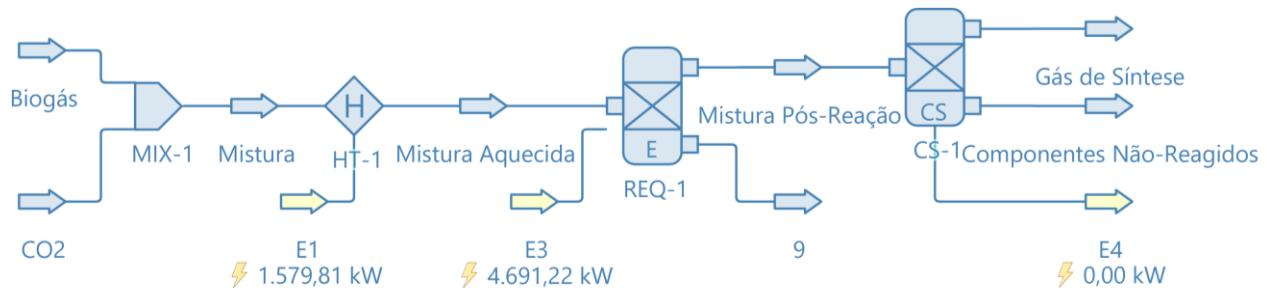
A configuração do fluxograma seguiu os seguintes blocos principais e pode ser visualizada na Figura 6:

- **Misturador (MIX-1):** Onde o biogás purificado e uma corrente extra de CO₂ foram combinados.
- **Aquecedor (HT-1):** A mistura foi aquecida de 550 até 900 °C, valores para análise para a reação endotérmica.

• **Reator de Equilíbrio (REQ-1):** Onde a conversão foi determinada com base na termodinâmica de equilíbrio.

• **Separador (CS-1):** Utilizado para visualizar a composição do gás de síntese formado e os componentes residuais.

Figura 6 - Fluxograma da Reforma à Seco.

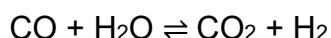
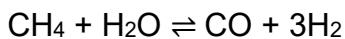


Fonte: Autor, 2025.

5.2. Reforma a Vapor

5.2.1. Composição e Relação de Alimentação

A reforma a vapor do metano é a tecnologia mais consagrada na indústria para a produção de hidrogênio (CHEN et al., 2020). Para esta simulação, o biogás purificado (70% CH₄, 30% CO₂) foi suplementado com vapor d'água (H₂O) em relação molar de 2:1 (H₂O:CH₄), valor típico adotado para favorecer as reações, considerando-se a reação de deslocamento gás-água (WGS), presente nos reformadores industriais:



5.2.2. Etapas de Simulação no DWSIM

O procedimento de simulação foi semelhante ao da reforma a seco, com as seguintes adaptações:

1. **Sistema de unidades:** Sistema de unidades C5.

2. **Componentes inseridos:**

- CH₄ (metano)
- H₂O (água/vapor)
- CO (monóxido de carbono)
- CO₂ (dióxido de carbono)
- H₂ (hidrogênio)

3. **Modelo termodinâmico:** Novamente foi utilizado o modelo Peng-Robinson, adequado para os sistemas operando em alta temperatura com fase gasosa predominante.

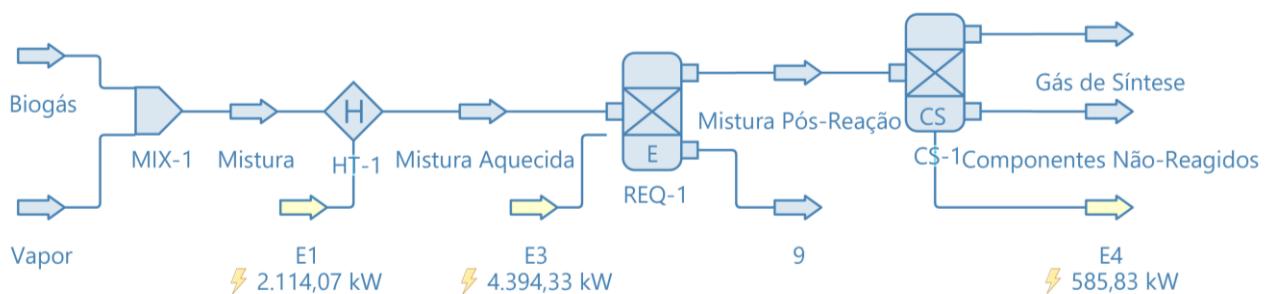
4. **Inserção das reações:** As reações de reforma a vapor e WGS foram configuradas no módulo de reações de equilíbrio, com a conversão calculada pelo critério da energia livre de Gibbs mínima, segundo o mesmo princípio aplicado na reforma a seco (COSTA; PINTO, 2012).

5.2.3. Equipamentos e Blocos da Simulação

A estrutura da simulação foi replicada, com as seguintes etapas e está representada na Figura 7 abaixo:

- **Misturador (MIX-1):** Mistura do biogás com vapor d'água na relação molar adequada.
- **Aquecedor (HT-1):** Aquecimento da mistura até temperaturas entre 550–900 °C, otimizando a conversão da reação principal.
- **Reator de Equilíbrio (REQ-1):** Cálculo da conversão total de CH₄ e CO.
- **Separador (CS-1):** Identificação e quantificação do gás de síntese (H₂ + CO), além dos componentes residuais.

Figura 7 - Fluxograma da Reforma À Vapor.



Fonte: Autor, 2025.

5.3. Integração Energética

A integração energética é uma etapa fundamental no desenvolvimento e otimização de processos químicos, especialmente em sistemas que envolvem reações endotérmicas de alta demanda térmica, como a reforma de biogás para produção de gás de síntese. Essa prática visa maximizar o aproveitamento do calor gerado internamente, reduzindo o consumo energético externo e elevando a eficiência global do processo (SMITH, 2016).

No presente estudo, foi implementada uma estratégia de integração energética com o objetivo de recuperar parte do calor contido na corrente de saída do reator de reforma, denominada “Mistura Pós-Reação”, que apresenta temperatura de aproximadamente 800 °C. Essa corrente, rica em energia térmica, foi utilizada para pré-aquecer a corrente de alimentação do processo, a “Mistura”, composta por biogás e dióxido de carbono (na reforma a seco) ou biogás e vapor d'água (na reforma a vapor).

Para isso, foi inserido um trocador de calor do tipo casco e tubo (HX-1), responsável pela transferência de calor entre as duas correntes. O fluido quente (saída do reator) cede energia ao fluido frio (alimentação), elevando a temperatura desta antes de entrar no reator.

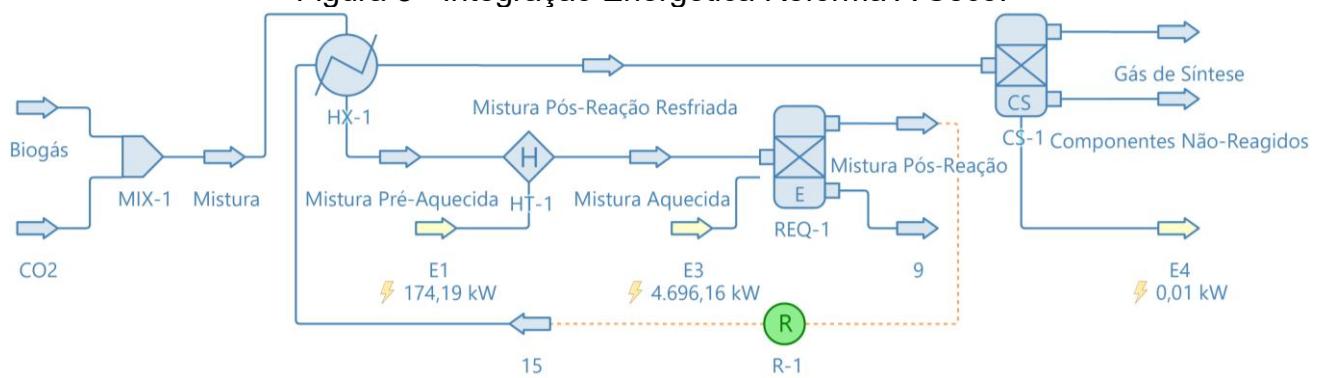
Essa configuração permite que o processo atinja as condições reacionais adequadas com menor aporte energético externo, reduzindo significativamente o consumo de utilidades térmicas.

Além do trocador, foi adicionado um bloco de reciclo (R-1), responsável por garantir o reaproveitamento da energia térmica e o fechamento do balanço de massa e energia no simulador DWSIM. Essa operação assegura estabilidade nas condições de operação e convergência termodinâmica, representando de forma mais realista o comportamento de uma unidade industrial integrada.

Na reforma a seco, a corrente de alimentação entra inicialmente a 25 °C, sendo pré-aquecida pela corrente de alta temperatura proveniente do reator. Já na reforma a vapor, a alimentação é introduzida a 100 °C, refletindo a presença do vapor como reagente e o menor gradiente térmico requerido para atingir a temperatura operacional. Em ambos os casos, o aproveitamento do calor da corrente de saída contribui para melhorar o desempenho energético global, minimizar perdas de exergia e reduzir o custo operacional associado ao aquecimento externo.

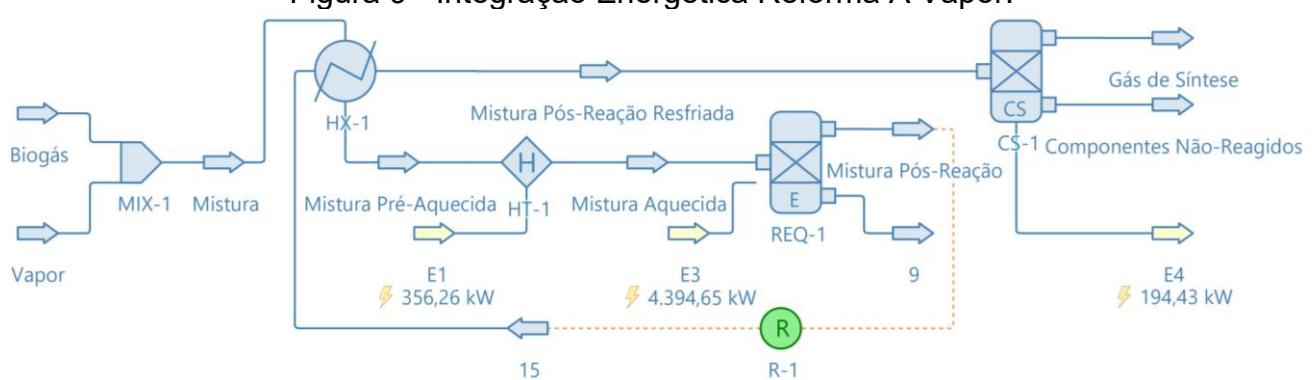
Essa integração representa uma aplicação direta dos princípios de reaproveitamento energético, amplamente utilizados na otimização de plantas químicas, promovendo a sustentabilidade e o uso racional da energia (KLEMEŠ et al., 2020). Além de reduzir o consumo de combustível e emissões de gases de efeito estufa, a integração energética torna o processo de reforma mais competitivo e ambientalmente eficiente. As simulações são demonstradas abaixo na Figura 8 e na Figura 9.

Figura 8 - Integração Energética Reforma À Seco.



Fonte: Autor, 2025.

Figura 9 - Integração Energética Reforma À Vapor.



Fonte: Autor, 2025.

5.4. Considerações Finais da Metodologia

A utilização do DWSIM para simulação de processos de reforma do biogás mostra-se vantajosa por permitir a modelagem detalhada com base em modelos termodinâmicos de referência e permitir variações nas variáveis de processo, como temperatura e pressão. O uso de reatores de equilíbrio garante uma boa estimativa da conversão máxima possível, o que é útil para estudos comparativos.

A estrutura dos fluxogramas foi mantida uniforme para ambas as rotas de reforma, assegurando que as comparações entre conversão de CH₄, produção de H₂, razão H₂/CO e eficiência energética possam ser feitas com base em condições equânicas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados obtidos por meio das simulações termodinâmicas realizadas no simulador DWSIM, com base em um biogás previamente purificado e composto por 70% de metano (CH₄) e 30% de dióxido de carbono (CO₂). Foram simuladas as rotas de reforma a seco (RSM) e reforma a vapor (RVM), utilizando modelo termodinâmico Peng-Robinson, sistema de unidades C5, e um reator de equilíbrio com base na minimização da energia livre de Gibbs.

As análises foram conduzidas em duas etapas: primeiro, variando-se a temperatura de operação de 550 a 900 °C com pressão constante de 1 bar; e, posteriormente, mantendo-se a temperatura em 800 °C, foi realizada a integração energética do sistema com a corrente de saída do reator e a corrente de entrada para o aquecedor.

6.1. Influência da Temperatura na Conversão

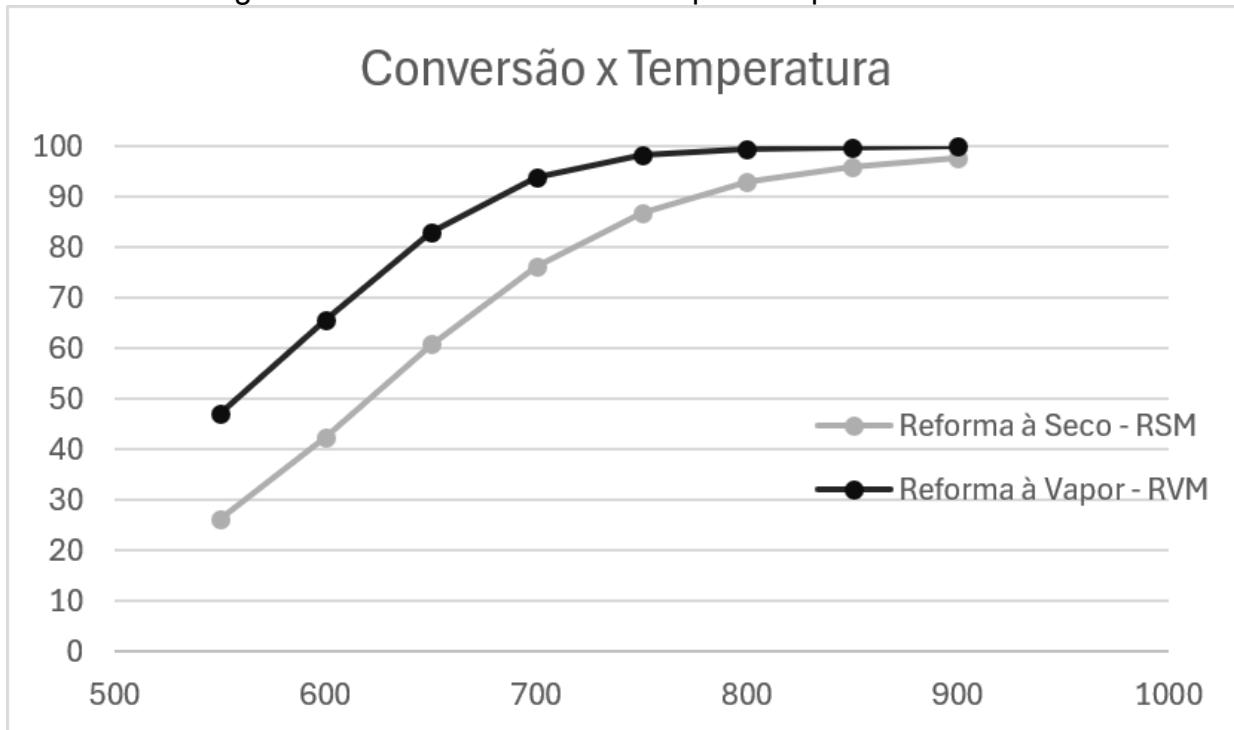
A Figura 8 e a Tabela 6 demonstram a influência da variação de temperatura sobre a conversão global do metano para as duas rotas estudadas. Observa-se um comportamento crescente para ambas as reações com o aumento da temperatura, conforme descrito a seguir:

Tabela 6 - Valores de conversão por temperatura.

Temperatura (°C)	Reforma a Seco (%)	Reforma a Vapor (%)
550	26,304	47,093
600	42,509	65,539
650	60,798	83,091
700	76,326	94,033
750	86,811	98,249
800	92,921	99,486
850	96,059	99,837
900	97,762	99,943

Fonte: Autor, 2025.

Figura 10 - Gráfico de Conversão por Temperatura.



Fonte: Autor, 2025.

Análise dos Resultados:

A tendência de aumento da conversão com o aumento da temperatura é condizente com a natureza endotérmica das reações de reforma do metano, tanto na rota seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ \approx +247 \text{ kJ/mol}$) quanto na vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H^\circ \approx +206 \text{ kJ/mol}$). Reações endotérmicas são favorecidas termodinamicamente por temperaturas elevadas, conforme preceitos da lei de Le Chatelier (ATKINS, 2020).

Além disso, observa-se que a reforma a vapor apresenta valores significativamente superiores de conversão em todas as faixas de temperatura. Isso se deve à maior reatividade da molécula de H_2O em relação ao CO_2 como agente oxidante do CH_4 , resultando em uma conversão mais eficiente (LI et al., 2000). A presença de vapor d'água também inibe a formação de coque no catalisador e favorece a reação de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), aumentando ainda mais a produção de hidrogênio.

Na faixa de 550 a 700 °C, o incremento de temperatura promove aumentos acentuados na conversão em ambas as rotas. No entanto, acima de 800 °C, os ganhos passam a ser marginais, sugerindo uma tendência de aproximação do equilíbrio termodinâmico máximo. A reforma a seco, por outro lado, mostra-se menos eficiente até temperaturas acima de 800 °C, sendo fortemente dependente do aumento térmico para atingir conversões similares à rota a vapor.

6.2. Integração Energética

A implementação da integração energética no processo de reforma do biogás apresentou resultados expressivos em termos de redução do consumo de energia térmica. A Tabela 7 sintetiza os valores obtidos nas simulações realizadas no DWSIM, comparando o gasto energético total do sistema antes e após a integração para os dois tipos de reforma estudados, a seco e a vapor.

Tabela 7 - Economia após Integração Energética.

	Gasto Energético Inicial (kW)	Após Integração Energética (kW)	Economia (%)
Reforma à Seco	1579,81	174,19	88,97
Reforma à Vapor	2114,07	356,26	83,15

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados indicam uma redução de 88,97% no consumo energético para a reforma a seco e de 83,15% para a reforma a vapor. Essa diferença está relacionada principalmente à natureza dos reagentes e às condições operacionais de cada processo. A reforma a vapor, por envolver a vaporização da água e operar com excesso de vapor para evitar deposição de carbono, demanda maior energia térmica inicial. Entretanto, após a integração, ambos os processos apresentaram ganhos significativos de eficiência, evidenciando a eficácia da recuperação de calor da corrente de saída do reator para o pré-aquecimento da alimentação.

A redução no consumo térmico global é consequência direta do aproveitamento da energia sensível da corrente “Mistura Pós-Reação”, que deixa o reator a aproximadamente 800 °C. Ao transferir esse calor para a corrente de alimentação fria, a necessidade de aquecimento externo por resistências ou utilidades térmicas é drasticamente diminuída. Além de representar uma economia energética superior a 80%, esse resultado implica também em redução das emissões associadas ao uso de combustíveis fósseis para suprimento térmico, contribuindo para o desempenho ambiental do processo.

Do ponto de vista termodinâmico, a integração energética favorece a redução da destruição de exergia e melhora a eficiência global do sistema, aproximando o processo de uma configuração mais sustentável e economicamente viável (SMITH, 2016; KLEMEŠ et al., 2020). A significativa economia obtida reforça a importância da recuperação de calor em unidades de reforma catalítica e demonstra que a otimização energética é um dos caminhos mais eficazes para tornar o beneficiamento de biogás em gás de síntese tecnicamente competitivo.

6.3. Discussão Comparativa das Rotas de Reforma do Biogás

A análise comparativa entre os processos de reforma a seco (RSM) e reforma a vapor (RVM) do biogás permite uma compreensão mais abrangente da viabilidade técnico-econômica de cada rota, considerando suas características reacionais, condições operacionais e aplicações industriais. Os resultados obtidos nas simulações mostraram diferenças significativas no comportamento das conversões em função da temperatura, e demonstram boa economia através da integração energética do sistema.

Eficiência térmica e termodinâmica

A reforma a vapor demonstrou conversões superiores ao longo de toda a faixa de temperaturas simuladas, atingindo mais de 99% de conversão a partir de 800 °C, ao passo que a reforma a seco atingiu valores próximos a 97% apenas na faixa de 900 °C. Essa diferença está diretamente relacionada à reatividade intrínseca dos reagentes, ao calor de reação e ao modelo termodinâmico de equilíbrio utilizado no simulador (minimização da energia livre de Gibbs). Como destacado por Er-rbib et al. (2012), o vapor d'água possui uma capacidade oxidante superior ao CO₂, sendo mais eficaz na quebra da molécula de CH₄, fator que contribui para o maior rendimento da RVM mesmo em temperaturas moderadas.

Do ponto de vista termodinâmico, ambas as reações são endotérmicas, mas a RVM apresenta uma maior variação de entalpia padrão ($\Delta H^\circ \approx +206$ kJ/mol) em relação à RSM ($\Delta H^\circ \approx +165$ a +247 kJ/mol, dependendo da fonte), o que significa que a reação a vapor demanda mais energia para ocorrer, mas também fornece uma maior quantidade de produtos gasosos por mol de CH₄ consumido. Essa característica confere à RVM uma maior razão molar H₂/CO (~3), ideal para a produção de hidrogênio puro ou para aplicação em células a combustível, enquanto a RSM apresenta uma razão H₂/CO próxima de 1, mais compatível com a síntese de metanol e hidrocarbonetos líquidos (Fischer-Tropsch), conforme reforçado por Zhang et al. (2016).

Integração Energética

A introdução da integração energética nos dois processos resultou em ganhos expressivos de eficiência e sustentabilidade, reforçando sua importância na viabilidade das rotas de reforma. Tanto a RSM quanto a RVM apresentaram significativa redução no consumo de energia térmica após a recuperação do calor da corrente de saída do reator para o pré-aquecimento da alimentação. Esse aproveitamento interno de energia demonstrou que, embora a RVM demande maior aporte energético devido à presença de vapor, a implementação de trocadores de calor e reciclos é capaz de mitigar substancialmente esse impacto. Dessa forma, a integração energética se mostrou essencial não apenas para a otimização do balanço térmico, mas também como estratégia de descarbonização e economia operacional, tornando ambas as rotas mais competitivas do ponto de vista técnico e ambiental.

Aspectos operacionais e aplicação industrial

Do ponto de vista prático, a reforma a vapor é o processo mais consolidado industrialmente para a produção de hidrogênio em larga escala, sendo empregada em refinarias e indústrias petroquímicas há décadas. Entretanto, sua operação requer grande aporte de energia térmica, sistemas de geração e reciclo de vapor, e controle rigoroso da relação vapor/gás para evitar formação de coque e manter a estabilidade do catalisador (Zhou et al., 2017). Em contrapartida, a reforma a seco, embora menos eficiente em conversão, apresenta vantagens ambientais significativas, pois consome dois importantes gases de efeito estufa: CH₄ e CO₂. Isso a torna uma alternativa promissora em contextos de descarbonização e uso de fontes renováveis, como é o caso de resíduos agroindustriais amplamente disponíveis no estado do Mato Grosso do Sul.

Outro aspecto relevante é a simplicidade do processo da RSM, que dispensa sistemas de geração de vapor e pode operar com biogás bruto, desde que pré-purificado de

contaminantes como H₂S e umidade. Essa característica reduz os custos operacionais e de capital, tornando a RSM uma opção atrativa para plantas descentralizadas e de pequeno porte, como as encontradas em áreas rurais e agroindustriais no Centro-Oeste do Brasil (BRANCO et al., 2019).

Considerações finais desta comparação

- **Conversão de metano:** A RVM apresenta desempenho superior em toda a faixa de temperaturas, mas a RSM se aproxima com o aumento térmico.
- **Razão H₂/CO:** A RVM gera mais hidrogênio, enquanto a RSM fornece uma razão ideal para produção de metanol e hidrocarbonetos líquidos.
- **Integração Energética:** ambas as rotas apresentaram economia superior a 80% no consumo térmico.
- **Complexidade operacional:** A RSM é mais simples, porém termicamente exigente; a RVM é eficiente, mas requer infraestrutura mais robusta.
- **Aplicações:** A RVM é mais indicada para produção de H₂ puro e aplicações industriais centralizadas; a RSM é viável em regiões com excesso de CO₂ e biomassa residual, como no MS.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo entre duas rotas termoquímicas principais de conversão do biogás em gás de síntese: a reforma a seco e a reforma a vapor, que possibilitam nova abordagem de uso para o biogás, utilizando como ferramenta de análise o simulador computacional DWSIMA metodologia adotada permitiu a avaliação dos efeitos de variáveis operacionais críticas, como temperatura e concentração, na conversão dos reagentes, na composição dos produtos e na eficiência dos processos simulados.

A reforma a vapor demonstrou-se mais eficiente na produção de hidrogênio, apresentando razões H₂/CO próximas a 3, o que a torna particularmente adequada para processos que requerem hidrogênio puro, como o uso em células a combustível, na amônia ou na produção de combustíveis sintéticos avançados. Essa rota, no entanto, é fortemente dependente de altas temperaturas (acima de 700 °C) e de uma proporção elevada de vapor d'água, o que implica maior consumo energético e necessidade de controle operacional mais rigoroso. Além disso, embora a formação de coque seja menos intensa do que na reforma a seco, ainda representa um desafio a longo prazo para a estabilidade catalítica.

Por outro lado, a reforma a seco, utilizando a própria fração de CO₂ presente no biogás como agente oxidante, se destaca por sua eficiência ambiental, ao possibilitar a valorização simultânea de dois gases de efeito estufa (CH₄ e CO₂). Essa rota apresentou razões H₂/CO próximas de 1, o que a torna mais adequada para processos como a síntese de Fischer-Tropsch e a produção de metanol. A reforma a seco, entretanto, demonstrou ser mais sensível à formação de carbono sólido (coque), o que demanda o uso de catalisadores mais robustos e resistentes à desativação. Do ponto de vista energético, também se mostrou exigente, necessitando de temperaturas superiores a 800 °C para atingir conversões relevantes.

As simulações baseadas em equilíbrio termodinâmico (minimização da energia livre de Gibbs) mostraram-se eficazes para prever tendências de comportamento dos processos em função das variáveis operacionais, apesar de não representarem efeitos cinéticos ou limitações catalíticas. A modelagem revelou que, ao elevar a temperatura de operação, ambos os processos apresentaram aumento na conversão de metano e melhoria da seletividade para gás de síntese. Além disso, a integração energética implementada demonstrou expressiva redução do consumo térmico — superior a 80% para ambas as rotas —, evidenciando o potencial da recuperação de calor para elevar a eficiência global do sistema e reduzir a dependência de aquecimento externo, tornando os processos mais sustentáveis e energeticamente viáveis.

A partir dos dados obtidos, observa-se que a escolha da rota tecnológica mais adequada depende do objetivo final do processo. Se a demanda for pela produção de hidrogênio puro, a reforma a vapor é a opção mais indicada. Já se o objetivo for a produção de gás de síntese com razão H₂/CO próxima de 1, a reforma a seco se apresenta como a solução mais estratégica, especialmente por utilizar o próprio CO₂ como reagente, alinhando-se com políticas de mitigação de carbono e transição energética.

Além dos aspectos técnicos, este estudo também possui importante relevância regional, uma vez que o estado do Mato Grosso do Sul possui elevado potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais, como os provenientes da suinocultura, da cana-de-açúcar e do setor de tratamento de efluentes. A adoção de tecnologias de reforma e valorização do biogás representa uma oportunidade estratégica para fortalecer a matriz energética estadual, reduzir a emissão de poluentes, gerar energia renovável localmente e fomentar o desenvolvimento sustentável e descentralizado.

Em suma, este trabalho evidencia o valor da simulação computacional como ferramenta poderosa no auxílio à tomada de decisão em engenharia de processos, oferecendo uma base técnica robusta para análise, comparação e dimensionamento de rotas tecnológicas. Para estudos futuros, recomenda-se a implementação de modelos cinéticos detalhados, a avaliação da durabilidade e seletividade de catalisadores, e a consideração de análises econômicas e ambientais completas, de forma a integrar ciência, engenharia e sustentabilidade no aproveitamento do biogás como vetor energético promissor para o Brasil.

REFERÊNCIAS

ABIOGÁS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO BIOGÁS. O potencial do biogás no Brasil. Relatório Técnico, 2021. Disponível em: <https://www.abiogas.org.br>. Acesso em: 28 jul. 2025.

ABIOGÁS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO BIOGÁS. Panorama do Biogás no Brasil 2023. Disponível em: <https://www.abiogas.org.br>. Acesso em: 28 jul. 2025.

AMIN, F. R. et al. A review on biomass-based hydrogen production and utilization pathways. *Bioresource Technology*, v. 299, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122585>.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 685/2023.

BAZARGAN, A.; ZHANG, J.; VAGHEFI, H. Biogas cleaning for fuel cells using sorbents: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 1099–1107, 2017.

BROWN, D.; LI, Y. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 12, p. 199–214, 2012.

CERNICHARO, C. A. L. Reatores biológicos anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. 1. ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 2007.

CHEN, W.-H. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biogas dry reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 3, p. 1692–1705, 2020.

CHEN, Y. et al. Integrated hydrogen and power production from biogas reforming in solid oxide fuel cell systems. *Renewable Energy*, v. 72, p. 1–8, 2014.

CIBIOGÁS – CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS – BIOGÁS. Atlas do Biogás Brasileiro. 2022.

COSTA, A. L. H.; PINTO, J. C. Simulação de processos químicos com DWSIM. Rio de Janeiro: UFRJ – Escola de Química, 2012.

DEGREMONT. *Water Treatment Handbook*. 6. ed. Paris: Lavoisier, 1991.

ER-RBIB, H.; BOUALLAGUI, H.; STEYER, J.-P.; HAMDI, M. *Thermodynamic analysis of combined dry and steam reforming of methane for synthesis gas production*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 11, p. 9423–9432, 2012.

FERNANDES, D. R. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol: thermodynamic analysis and reaction mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 12, p. 3489–3495, 2008.

FONSECA, R. C. et al. Biogás: tecnologias de produção, purificação e conversão. *Revista Brasileira de Energia Renovável*, v. 9, n. 1, p. 143–161, 2020.

GONÇALVES, R. A.; LIMA, P. A.; SILVA, T. R. Potencial técnico e econômico do biogás no Brasil. *Revista Brasileira de Energia Renovável*, v. 12, n. 4, p. 1–15, 2023.

GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO DO SUL. Plano Estadual de Bioenergia: 2022–2030. Campo Grande: SEMAGRO, 2022.

GROPPELLI, G.; SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

IPCC – INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. *Sixth Assessment Report*. Geneva: IPCC, 2021.

JACOBSEN, J. L.; BROWN, R. C. Biogas reforming and syngas production. In: BROWN, R. C. (Ed.). *Thermochemical Processing of Biomass*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. p. 183–207.

JAKOBI, M. et al. Reforming of biogas to syngas: recent advances and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 165, p. 112596, 2022.

JUDD, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Oxford: Elsevier, 2006.

KAZMI, A. et al. A comprehensive review of biogas reforming for syngas production: challenges and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 146, p. 111104, 2021.

KHARITONOV, V. V. et al. Efficient membrane-based dehydration technologies for biogas. *Membranes*, v. 11, n. 2, 2021.

KLEMEŠ, J. J. et al. *Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions*. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020.

KOTTNER, M. et al. Anaerobic digestion of organic wastes. *Energy in Agriculture*, v. 6, p. 245–263, 1987.

KUNZ, A. et al. *Biogás: Fundamentos, Tecnologias e Aplicabilidades*. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2019.

LEAL, R. F. et al. *Termodinâmica Aplicada à Engenharia Química*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

MACHADO, G. M. et al. DWSIM: simulador de processos livre aplicado ao ensino de engenharia química. *Revista de Ensino de Engenharia*, v. 33, n. 3, p. 1–10, 2014.

MELO, M. S.; COSTA, A. L. Análise de simulação de processos químicos com o software livre DWSIM. *Revista Processos Químicos*, v. 12, n. 23, p. 13–20, 2018.

MENG, X. et al. Simulation and optimization of syngas production from biogas reforming. *Renewable Energy*, v. 140, p. 1–10, 2019.

MUÑOZ, R. et al. Biogas purification: state-of-the-art and future trends. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 105, p. 1–19, 2021.

NIJAGUNA, B. T. *Biogas Technology*. New Delhi: New Age International, 2002.

RAFAI, M. et al. Modeling and optimization of hydrogen production via biogas reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 17, p. 10317–10326, 2020.

RAHMAN, M. A. et al. Modelling and simulation of hydrogen production by steam reforming of biogas using Aspen Plus. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 34, p. 18556–18570, 2019.

- RAHMAN, S. M.; AZIZ, M.** Thermodynamic assessment and comparison of hydrogen production from various reforming pathways of biogas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 5, p. 3544–3556, 2020.
- RAJAGOPALAN, A. et al.** *Multiphysics Simulation Using COMSOL: Modeling, Simulation, and Application*. Cham: Springer, 2021.
- RAMOS, D. A. et al.** Production of hydrogen-rich syngas from biogas reforming: a review on process intensification. *Energy Conversion and Management*, v. 226, p. 113525, 2020.
- RASEL, M.; CHOWDHURY, M.** Review on steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 4, p. 100063, 2020.
- ROSA, L. M. et al.** Análise do impacto ambiental da substituição do diesel pelo biogás. *Revista Ambiente & Sociedade*, v. 24, e01279, 2021.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; NIELSEN, R.** Reforming hydrocarbon for fuel cells and hydrogen production. *Catalysis Today*, v. 106, n. 1–4, p. 1–9, 2007.
- RYCKEBOSCH, E. et al.** Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011.
- SANTOS, R. C.; GUERRA, S. M. G.; LIMA, A. S.** Aplicações e desempenho de biodigestores rurais no semiárido brasileiro. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 10, n. 1, p. 134–141, 2015.
- SANTOS, R. F. et al.** Aplicação do simulador DWSIM na simulação de processos de separação química. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, v. 4, n. 7, p. 189–203, 2020.
- SEBRAE/MS.** Potencial de produção de biogás e biometano no Mato Grosso do Sul. Campo Grande: Sebrae-MS, 2023. Disponível em: <https://ms.sebrae.com.br>. Acesso em: 29 jul. 2025.
- SILVA, S. R. C. et al.** Análise termodinâmica da reforma do biogás para produção de gás de síntese. *Revista Brasileira de Energia*, v. 27, n. 1, p. 89–104, 2021.
- SINGH, A.; MISHRA, A.** Biological desulfurization of biogas: a review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 21, 2021.
- SMITH, J. M.; VANN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.** *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SMITH, R.** *Chemical Process: Design and Integration*. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
- SOUZA, R. C. et al.** Cogeração com biogás: análise de desempenho em plantas brasileiras. *Cadernos de Energia*, v. 3, n. 1, p. 22–35, 2020.
- SOUZA, S. N. M. de et al.** Produção e aproveitamento do biogás no Brasil. *Revista Brasileira de Energia*, v. 27, n. 2, p. 45–58, 2021.
- SOUZA, S. N. M. et al.** Potencial de produção de biogás em propriedades rurais. *Revista Engenharia na Agricultura*, v. 20, n. 4, p. 349–358, 2012.

TAN, C. S. et al. Computational simulation and optimization of biomass conversion technologies: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, v. 360, p. 132233, 2022.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4. ed. New York: Metcalf & Eddy, 2003.

TURTON, R. et al. *Análise, Síntese e Projeto da Engenharia Química*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2018.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. *Anaerobic Sewage Treatment: A Practical Guide for Regions with a Hot Climate*. Chichester: Wiley, 1994.

ZAMFIR, S.; BANDI, A.; MACOVEANU, M. Catalytic steam reforming of biogas for syngas and hydrogen production: a review. *Catalysis Today*, v. 332, p. 172–181, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.031>.

ZUBAIR, M. et al. Recent advancements in biogas upgrading technologies and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 153, 2022.