

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Tatiana Ramos Pacioni

**GASEIFICAÇÃO DE *BIOCHARS* DE BAGAÇO DE MAÇÃ E DE
BORRA DE CAFÉ COM CO₂: ESTUDO CINÉTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pacioni, Tatiana Ramos

Gaseificação de *biochars* de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂ : Estudo cinético / Tatiana Ramos Pacioni ; orientador, Humberto Jorge José - Florianópolis, SC, 2013. 134 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. gaseificação de biomassa. 3. cinética. 4. bagaço de maçã. 5. borra de café. I. José, Humberto Jorge . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Tatiana Ramos Pacioni

GASEIFICAÇÃO DE *BIOCHARS* DE BAGAÇO DE MAÇÃ E DE BORRA DE CAFÉ COM CO₂: ESTUDO CINÉTICO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, Área de Concentração *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 7 de março 2013.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi

Dedico aos meus pais, Dina Bastos
Ramos e Rogerio Luciano Pacioni.

AGRADECIMENTOS

Ao Breno, pelo companheirismo e por fazer os meus dias mais felizes.

Aos meus pais, Dina e Rogerio, pelo amor e apoio em todos os momentos da minha vida. Aos meus irmãos Ri, Beto e Rodrigo, pelos laços que vão além do sanguíneo. Aos meus sobrinhos queridos, Ricardo, Elis e Renato. À minha cunhada Débora pelos exemplos de vida.

Ao Professor Humberto e à Professora Regina, pela oportunidade que me foi dada de fazer parte da equipe do LEMA e pelos ensinamentos.

A todos os colegas do laboratório, pela companhia, trocas de experiência e risadas. Trabalhar com vocês foi muito gratificante. Em especial, agradeço à Astrid, Suélen, Luciane, Gabriela e Michele.

Aos professores da banca de defesa pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições.

Aos professores e colegas da Unicamp, que fizeram parte de uma etapa muito importante pra mim e ajudaram a construir minhas bases acadêmicas e pessoais.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pelo fornecimento das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Processo CNPq Nº. 484329/2010-3).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

A gaseificação de resíduos agroindustriais tem sido apontada como uma alternativa viável de geração de energia, atuando ao mesmo tempo como solução para a disposição final destes rejeitos. Neste trabalho foi estudada a cinética da reação de gaseificação com CO_2 de duas biomassas desta categoria, a saber, bagaço de maçã (BM) e borra de café (BC). Como primeira etapa, as duas amostras foram submetidas a uma pirólise lenta em um reator de quartzo tubular de leito fixo, em atmosfera de N_2 , com taxa média de aquecimento de $11,7 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e tempo de residência de 60 minutos em $600 \text{ }^\circ\text{C}$. O BM foi submetido também a uma pirólise rápida, onde a taxa média de aquecimento aplicada foi de $227,9 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e o tempo de residência foi de 15 minutos em $900 \text{ }^\circ\text{C}$. A etapa de gaseificação dos resíduos carbonosos (*chars*) foi realizada em um reator diferencial, em condições onde se determinou, experimentalmente, que o regime era controlado pela reação química, ou seja, fluxo de CO_2 de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tamanho de partícula menor do que $106 \text{ }\mu\text{m}$ e massa de 12 mg . As reações foram conduzidas isotermicamente em um analisador termogravimétrico nas temperaturas de 760 , 810 e $855 \text{ }^\circ\text{C}$, em pressão atmosférica. Os resultados apresentaram uma reatividade maior para o bagaço de maçã em relação à borra de café, o que foi atribuído ao efeito catalítico do potássio, presente em grande quantidade no BM. Entre os *chars* de bagaço de maçã, a reatividade maior foi alcançada para o produto da pirólise rápida, como consequência das alterações estruturais propiciadas pelas condições operacionais aplicadas. Quatro modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais da gaseificação, entre eles três teóricos: Modelo Homogêneo (MH), Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR) e Modelo de Poros Randômicos (MPR); e um semiempírico: Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM). A ordem obtida de melhor predição foi $\text{MPRM} > \text{MPR} > \text{MNNR} > \text{MH}$. Os parâmetros cinéticos calculados ficaram dentro da faixa encontrada na literatura, com as energias de ativação variando entre $147,1$ e $190,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e os fatores pré-exponenciais entre $7,8\cdot 10^4$ e $2,2\cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$.

Palavras-chave: Gaseificação, Energia, Biomassa, Bagaço de maçã, Borra de café, Resíduos agroindustriais como combustíveis.

ABSTRACT

The gasification of agro-industrial residues has been identified as a viable alternative for energy generation, acting, at the same time, as a solution for the final disposal of these wastes. In the present work, the gasification kinetics of two biomasses, namely apple pomace (AP) and spent coffee grounds (SCG), with CO_2 was investigated. As a first step, the slow pyrolysis of AP and SCG took place in a fixed-bed tubular quartz reactor under N_2 , with average heating rate of $11.7\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ and a residence time of 60 min at $600\text{ }^\circ\text{C}$. A fast pyrolysis of AP was also performed, where the average heating rate applied was $227.9\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and the residence time was 15 min at $900\text{ }^\circ\text{C}$. The CO_2 gasification of the carbonaceous residues (chars) was conducted in a differential reactor under conditions where it was determined experimentally that the system was in the kinetically controlled regime, ie., flow of $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, particle diameter smaller than $106\text{ }\mu\text{m}$ and amount of sample around 12 mg. The reactions were carried out isothermally in a thermogravimetric analyzer at temperatures of 760, 810 and $855\text{ }^\circ\text{C}$, at atmospheric pressure. The results showed a greater reactivity to apple pomace in relation to spent coffee grounds, which was attributed to the catalytic effect of potassium, present in large amounts in AP. Among the chars of apple pomace, the greater reactivity was achieved for the product of fast pyrolysis, as a consequence of structural changes due to operating conditions applied. Four kinetic models were fitted to experimental data of gasification, among them three theoretical: Volume-Reaction Model (VRM), Shrinking Core Model (SCM) and Random Pore Model (RPM); and one semi-empirical: Modified Random Pore Model (MRPM). The best fit order obtained was $\text{MRPM} > \text{RPM} > \text{SCM} > \text{VRM}$. The kinetic parameters calculated were within the range found in the literature, with activation energies varying between 147.1 and $190.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the pre-exponential factors between $7.8\cdot 10^4$ and $2.2\cdot 10^7\text{ min}^{-1}$.

Keywords: Gasification, Energy, Biomass, Apple pomace, Spent coffee grounds, Agro-industrial waste as fuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Oferta interna de energia no Brasil (2011).....	27
Figura 3.1 – Ciclo de carbono em escala local.....	33
Figura 3.2 – Produção sustentável de combustíveis através da biomassa em um sistema integrado de produção e conversão.	34
Figura 3.3 – Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.	36
Figura 3.4 – Produção de maçã no Brasil e no mundo, no período de 1961 a 2011.....	38
Figura 3.5 – Mapa com os principais produtores brasileiros de maçã... ..	39
Figura 3.6 – Evolução do consumo interno de café no Brasil.....	40
Figura 3.7 – Fluxograma simplificado do processo de produção do café solúvel.....	41
Figura 3.8 – Composição imediata média de diferentes tipos de combustíveis sólidos, % em massa.....	44
Figura 3.9 – Composição elementar média de diferentes tipos de combustíveis sólidos, % em massa.....	45
Figura 3.10 – Bases para expressar a composição de um combustível.	46
Figura 3.11 – Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.	47
Figura 3.12 – Etapas da pirólise: secagem, pirólise primária e pirólise secundária.....	50
Figura 3.13 – Capacidade mundial e produção planejada da gaseificação – acumulado por ano.	53
Figura 3.14 – Capacidade mundial e produção planejada da gaseificação – por região.	53
Figura 3.15 – Rotas de gaseificação baseada no tipo de agente gaseificante.....	56
Figura 3.16 – Etapas da reação de Boudouard.	59
Figura 3.17 – Regimes cinéticos da gaseificação em uma partícula porosas de <i>char</i>	60
Figura 3.18 – Esquema ilustrativo do modelo homogêneo: evolução da conversão com o tempo em uma partícula.....	62
Figura 3.19 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MH, em função da variação de k_{MH}	63
Figura 3.20 – Esquema ilustrativo do modelo do núcleo não reagido: evolução da conversão com o tempo em uma partícula.....	63
Figura 3.21 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MNRR, em função da variação de k_{MNRR}	64

Figura 3.22 – Esquema ilustrativo do modelo de poros randômicos: evolução da conversão com o tempo em uma partícula.....	65
Figura 3.23 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MPR: (a) em função da variação de k_{MPR} , para ψ fixo; (b) em função da variação de ψ , para k_{MPR} fixo.....	66
Figura 3.24 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MPRM: (a) em função da variação de c ; (b) em função da variação de p	67
Figura 4.1 – Fluxograma das etapas experimentais envolvida neste trabalho	71
Figura 4.2 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise	74
Figura 4.3 – Esquema do reator de pirólise: (a) Corte lateral do reator no interior do forno; (b) Perfil de temperatura dentro do reator.	75
Figura 4.4 – Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise lenta.	76
Figura 4.5 – Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise rápida.	77
Figura 4.6 – Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico.....	78
Figura 4.7 – Concentração de oxigênio na saída do analisador termogravimétrico. (Temperatura de purga: 35 °C; Taxa de aquecimento: 40 °C·min ⁻¹).....	80
Figura 5.1 – Análise imediata da amostra BM.....	90
Figura 5.2 – Análise imediata da amostra BC.....	90
Figura 5.3 – Análise imediata da amostra <i>char</i> -BM-PL	91
Figura 5.4 – Análise imediata da amostra <i>char</i> -BC-PL	91
Figura 5.5 – Análise imediata da amostra <i>char</i> -BM-PR.....	91
Figura 5.6 – Composição imediata das biomassas estudadas, % em massa	93
Figura 5.7 – Composição elementar das biomassas estudadas, % em massa.....	93
Figura 5.8 – Diagrama de Van Krevelen para as biomassas estudadas	94
Figura 5.9 – Difractogramas DRX para a biomassa borra de café e o respectivo <i>char</i> originado na pirólise lenta.	94
Figura 5.10 – Difractogramas DRX para a biomassa bagaço de maçã e o respectivo <i>char</i> originado na pirólise lenta.	95
Figura 5.11 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,5; temperatura 885° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$	97
Figura 5.12 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,5; temperatura 830° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$	97
Figura 5.13 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,6; temperatura 855° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$	98

Figura 5.14 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,6; temperatura 855° C e $d_p < 106 \mu\text{m}$	98
Figura 5.15 – Perfil de reatividade em função da conversão para o <i>char</i> BM-PL.....	100
Figura 5.16 – Perfil de reatividade em função da conversão para o <i>char</i> BC-PL	101
Figura 5.17 – Perfil de reatividade em função da conversão para o <i>char</i> BM-PR	101
Figura 5.18 – Modelo Homogêneo para o <i>char</i> BM-PL: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado...	105
Figura 5.19 – Modelo Homogêneo para o <i>char</i> BC-PL: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado...	105
Figura 5.20 – Modelo Homogêneo para o <i>char</i> BM-PR: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado...	105
Figura 5.21 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para o Modelo Homogêneo.	107
Figura 5.22 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o <i>char</i> BM-PL: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.	107
Figura 5.23 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o <i>char</i> BC-PL: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.	108
Figura 5.24 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o <i>char</i> BM-PR: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.	108
Figura 5.25 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo do Núcleo Não Reagido.	109
Figura 5.26 – Modelo de Poros Randômicos para o <i>char</i> BM-PL: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.	110
Figura 5.27 – Modelo de Poros Randômicos para o <i>char</i> BC-PL: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.	110
Figura 5.28 – Modelo de Poros Randômicos para o <i>char</i> BM-PR: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.	111
Figura 5.29 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo de Poros Randômicos.....	112
Figura 5.30 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o <i>char</i> BM-PL: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.	113

Figura 5.31 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o <i>char</i> BC-PL: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.	113
Figura 5.32 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o <i>char</i> BM-PR: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.	114
Figura 5.33 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo de Poros Randômicos Modificado.	115
Figura 5.34 – Valores médios das energias de ativação para cada modelo com os respectivos desvios padrão da média.	116
Figura 5.35 – Reatividade teórica em 50 % de conversão em T=850 °C, para MPRM.	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Reações típicas da gaseificação.....	54
Quadro 4.1 – Características do Analisador Termogravimétrico DTG-60/60H Shimadzu.....	79
Quadro 4.2 – Listagem dos experimentos de gaseificação.....	81
Quadro 4.3 – Experimentos para determinação do regime cinético.....	81
Quadro 4.4 – Termos x_i e $x_{i, cal}$ para o cálculo do coeficiente de determinação ajustado de cada modelo.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Análise elementar das biomassas Bagaço de Maçã (BM) e Borra de Café (BC).	69
Tabela 4.2 – Composição química das cinzas (% , b.s.).	70
Tabela 4.3 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata no DTG-60 da <i>Shimadzu</i>	72
Tabela 5.1 – Resultados de análise imediata, análise elementar e poder calorífico.	89
Tabela 5.2 – Taxa de aquecimento real da pirólise lenta e da pirólise rápida.....	96
Tabela 5.3 – Rendimento médio da pirólise lenta e da pirólise rápida..	96
Tabela 5.4 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo Homogêneo.....	106
Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MH.	107
Tabela 5.6 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo do Núcleo Não Reagido.....	109
Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MNRR.	110
Tabela 5.8 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo de Poros Randômicos.	111
Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MPR.....	112
Tabela 5.10 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo de Poros Randômicos Modificado.....	114
Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MPRM.	115
Tabela 5.12 – Dados de parâmetros cinéticos da gasificação da Literatura.	117

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
(B/A) _{+P}	Índice de fusibilidade das cinzas
BC	Borra de café
BM	Bagaço de maçã
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BRDE	Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul
b.s.	Base seca
C	Fração de carbono na amostra, % em massa
c	Parâmetro adimensional do MPRM
CF	Fração de carbono fixo, % em massa
<i>char-BC-PL</i>	<i>Char</i> de borra de café da pirólise lenta
<i>char-BM-PL</i>	<i>Char</i> de bagaço de maçã da pirólise lenta
<i>char-BM-PR</i>	<i>Char</i> de bagaço de maçã da pirólise rápida
CZ	Fração de cinzas, % em massa
d _p	Tamanho da partícula, μm
DRX	Difração de raios X
dX/dt	Taxa da reação, min ⁻¹
E	Desvio médio relativo, %
E _A	Energia de ativação, kJ·mol ⁻¹
f	Parâmetro do método da unificação
F	Fluxo, mL·min ⁻¹
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
h	Incremento do método de Runge-Kutta

H	Fração de hidrogênio na amostra, % em massa
HR	Taxa de aquecimento, °C·min ⁻¹
h_g	Calor latente do vapor, kcal·kg ⁻¹
IAC	<i>InterAcademic Concil</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA	Agência Internacional de Energia
$k(T)$	Constante da taxa, min ⁻¹
k_0	Fator pré-exponencial, min ⁻¹
k_i	Parâmetro do método de Runge-Kutta, i=1,2,3 e 4
k_{MH}	Constante da taxa para MH, min ⁻¹
k_{MNNR}	Constante da taxa para MNNR, min ⁻¹
k_{MPR}	Constante da taxa para MPR, min ⁻¹
k_{MPRM}	Constante da taxa para MPRM, min ⁻¹
L_0	Comprimento específico médio inicial dos poros, m·kg ⁻¹
l.u.c.	Base livre de umidade e cinzas
m	Massa, mg
m_0	Massa inicial, mg
MH	Modelo Homogêneo
MME	Ministério de Minas e Energia
MNNR	Modelo do Núcleo Não Reagido
MPR	Modelo de Poros Randômicos
MPRM	Modelo de Poros Randômicos Modificado (ZHANG et al., 2008)
MV	Fração de matéria volátil, % em massa
NETL	Laboratório Nacional de Tecnologia da Energia
O	Fração de oxigênio na amostra, % em massa
OIE	Oferta Interna de Energia
p	Parâmetro adimensional do MPRM
P_{CO_2}	Pressão parcial de CO ₂ , Pa

PC	Poder Calorífico, kcal·kg ⁻¹
PCI	Poder calorífico inferior, kcal·kg ⁻¹
PCS	Poder calorífico superior, kcal·kg ⁻¹
r	Taxa da reação, ou reatividade, min ⁻¹
R	Constante dos gases, J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
R _a ²	Coefficiente de determinação ajustado
S	Fração de enxofre na amostra, % em massa
S ₀	Área superficial específica média inicial dos poros, m ² ·kg ⁻¹
T	Temperatura, K
t	Tempo, min
tep	Toneladas Equivalentes de Petróleo
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
U	Fração de umidade, % em massa
X	Grau de conversão, %
X'	Grau de conversão para o método da unificação, %
WEA	World Energy Assessment
W	Massa, mg
ψ	Parâmetro estrutural do MPR
ρ _s	Massa específica do sólido, kg·m ⁻³
τ	Tempo adimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	31
2.1 Objetivo Geral	31
2.2 Objetivos Específicos	31
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	33
3.1 Biomassa	33
3.1.1 Resíduos Agroindustriais	37
3.1.2 Caracterização da biomassa	42
3.1.3 Composição e Propriedades das Cinzas	48
3.2 Processos de conversão termoquímica	49
3.2.1 Pirólise.....	49
3.2.2 Gaseificação	52
3.2.3 Combustão.....	57
3.3 Análise termogravimétrica	58
3.4 Regime cinético	59
3.5 Modelos cinéticos.....	61
3.5.1 Modelo Homogêneo (MH).....	62
3.5.2 Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)	63
3.5.3 Modelo de Poros Randômicos (MPR).....	64
3.5.4 Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM)	66
4 MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1 Preparo das biomassas.....	69
4.2 Caracterização	70
4.2.1 Análise imediata.....	72
4.2.2 Análise elementar.....	72
4.2.3 Difração de raios X	73
4.2.4 Poder Calorífico	73
4.3 Pirólise.....	73
4.3.1 Equipamentos	74

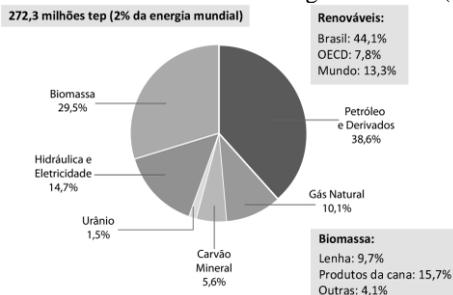
4.3.2 Pirólise lenta.....	75
4.3.3 Pirólise rápida	76
4.4 Gaseificação	78
4.4.1 Equipamento	78
4.4.2 Procedimento experimental.....	79
4.4.3 Teste para avaliar a resistência à transferência de massa externa.....	81
4.4.4 Análise dos dados	81
4.5 Modelos cinéticos.....	83
4.5.1 Modelo Homogêneo (MH).....	83
4.5.2 Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)	83
4.5.3 Modelo de Poros Randômicos (MPR)	84
4.5.4 Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM)	85
4.6 Parâmetros estatísticos	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1 Caracterização	89
5.1.1 Análise imediata, análise elementar e poder calorífico.....	89
5.1.2 DRX	94
5.2 Pirólise	96
5.3 Gaseificação	96
5.3.1 Transferência de massa externa e interna.....	96
5.3.2 Curvas de reatividade.....	99
5.3.3 Modelos cinéticos	104
6 CONCLUSÕES	119
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
REFERÊNCIAS.....	123

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de uma nação, seja ele no âmbito social, econômico, tecnológico ou ambiental, está intimamente atrelado à utilização dos recursos energéticos disponíveis. O principal marco da história da matriz energética mundial aconteceu entre os séculos XVIII e XIX, com o início da utilização, em grande escala, de combustíveis fósseis (carvão e petróleo) e a invenção da eletricidade, gerando um aumento significativo na demanda energética para manutenção do novo estilo de vida proporcionado pelo aprimoramento das tecnologias da época. Por exemplo, estima-se que o consumo médio de energia por pessoa no fim da Idade Média era de 26 mil kcal/dia. Enquanto que, por volta de 1875, este valor subiu para 77 mil kcal/dia (TESSMER, 2002). Nos últimos anos, o aumento do consumo de energia é justificado, principalmente, pelos avanços socioeconômicos dos países em desenvolvimento. Além disso, alguns fatores observados na atualidade, como o crescimento populacional, a estrutura econômica, padrões de desenvolvimento social, entre outros, fazem com que a projeção do gasto energético mundial seja sempre crescente (IAC, 2007).

Tomando como referência uma média global, nota-se que, atualmente, cerca de 80 % do fornecimento de energia são oriundos de carvão, petróleo e gás natural. Esta grande dependência gera alguns desafios, entre eles pode-se citar o significativo aumento do preço dos combustíveis fósseis, o esgotamento das reservas, questões ambientais e conflitos militares e geopolíticos (ASIF e MUNEER, 2007). No caso do Brasil, a distribuição das matrizes de energia é muito diferente da média mundial por conta da grande parcela referente às fontes renováveis, principalmente a biomassa e hidráulica. A Figura 1.1 apresenta o cenário nacional de 2011.

Figura 1.1 – Oferta interna de energia no Brasil (2011)



Fonte: Resenha Energética Brasileira, MME (2012).

Segundo o relatório divulgado na Resenha Energética Brasileira do Ministério de Minas e Energia de 2012, a Oferta Interna de Energia (OIE) em 2011 no Brasil foi de 272,3 milhões de tep¹, o que significou um aumento de 1,3 % em relação ao ano anterior e representa 2 % da energia mundial para o mesmo período. A parte relativa à bioenergia, que corresponde a 29,5 % do total, é composta, em sua maioria, pelos produtos derivados da cana (bagaço e etanol) e é justificada, principalmente, pela comercialização de veículos *flex-fuel*.

Embora as fontes de energia no Brasil não estejam tão concentradas como em outras partes do mundo, ainda assim o seu modelo energético está longe de ser o ideal. A abundância de recursos hídricos no país favoreceu o estabelecimento de um sistema de produção de energia hidrelétrica. Porém, apesar de ser considerado um tipo de energia proveniente de uma fonte limpa, há algumas possíveis desvantagens em seu uso, como as inundações de grandes extensões de terra para a construção das usinas hidrelétricas e as emissões de gases (gás carbônico, metano e óxido nitroso) derivados da decomposição da vegetação submersa. A energia nuclear apresenta algumas questões ainda mais controversas: segurança das instalações nucleares, armazenamento e disposição dos resíduos radioativos, proliferação de armas nucleares, etc. (WEA, 2000). Mesmo o combustível derivado da cana tem suas implicações por conta da sazonalidade da plantação e das queimadas das folhas para colheita, por exemplo.

A diversificação da matriz energética pode se mostrar como uma forma sustentável de suprir as demandas no futuro, sem comprometer os recursos existentes. Por isso, há de se considerar a importância de pesquisas que visam o aprimoramento e o desenvolvimento de outras tecnologias para obtenção de energia.

Outro grande problema a ser contornado no mundo moderno é a gestão dos resíduos sólidos, cuja geração tem crescido a cada ano. Segundo dados divulgados pela ABRELPE² (2012), em 2011 foram produzidos 61,9 milhões de toneladas de resíduos urbanos no Brasil, dos quais 6,4 milhões deixaram de ser coletados e, por consequência, tiveram destino impróprio. As intensas atividades industriais e agroindustriais brasileiras também geram grandes quantidades de resíduos – 97,7 e 290,8 mil ton/ano, respectivamente, segundo dados do Ministério do Meio Ambiente (2011). Devido à relevância desta questão, recentemente foi aprovada a Lei Nº 12.305/2010 regulamentando a Política Nacional

¹ Toneladas equivalentes de petróleo.

² Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

de Resíduos Sólidos. Abaixo, mostra-se um trecho da referida lei que trata do aproveitamento energético destes resíduos:

Capítulo II, Art. 3º - Para os efeitos desta Lei, entende-se por:

VII - destinação final ambientalmente adequada: destinação de resíduos que inclui a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes do Sisnama, do SNVS e do Suasa, entre elas a disposição final, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos; reciclagem; disposição em aterro sanitário; fonte de energia.

Neste contexto, a conversão termoquímica da biomassa se apresenta como uma das alternativas mais convenientes para a produção de energia a partir de resíduos, porque ainda atua como uma forma adequada de descarte dos mesmos. Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área de aproveitamento energético de biomassas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina. Por exemplo, nos trabalhos de Virmond (2007 e 2011) e Bork (2011), eles avaliaram o uso potencial de diferentes biomassas (lodos frigorífico e sanitário e resíduos agroindustriais) na geração de energia por meio da combustão, tanto em termos de eficiência quanto em controle de emissão de poluentes. Neto (2012) estudou a pirólise de lodos sanitários como opção de pré-tratamento térmico, visando a utilização destes materiais no processo acoplado de pós-combustão. No campo da gaseificação, o trabalho mais recente foi de Altamar-Consuegra (2013), no qual foi estudada a reação com CO₂ das biomassas de bagaço de laranja, serragem de madeira e suas misturas, tanto em condições isotérmicas quanto não isotérmicas. Altamar-Consuegra ainda estudou o efeito da inibição do CO no processo. Devido à relevância do tema, e também à necessidade atual de desenvolvimento e aperfeiçoamento desta tecnologia, a proposta da presente dissertação foi dar continuidade ao estudo da gaseificação, trabalhando com o bagaço de maçã e da borra de café. Por um lado, as duas biomassas correspondem a resíduos gerados em grande quantidade durante os respectivos processos agroindustriais, o que representa um grande potencial para geração de energia, ainda não aproveitado adequadamente. Além disso, o estudo da gaseificação destes

dois materiais, de composição distinta, e o estudo de duas condições de pirólise diferentes torna possível a avaliação de parâmetros importantes para o aproveitamento energético desta classe de biomassa, assunto, até o momento, relativamente pouco explorado na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desta dissertação foi realizar um estudo cinético da gaseificação com CO_2 de *biochars* de bagaço de maçã e de borra de café.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar propriedades físico-químicas, relevantes para a gaseificação, das amostras brutas de bagaço de maçã e borra de café e dos respectivos *chars*, a partir das análises de caracterização;
- estudar a gaseificação dos *chars* com CO_2 em três temperaturas, dentro do regime cinético;
- avaliar o efeito de duas condições de pirólise distintas na gaseificação de uma mesma biomassa;
- avaliar o efeito da diversidade na composição das cinzas das duas biomassas estudadas nas reações de gaseificação;
- avaliar o ajuste de modelos cinéticos, usados para descrever as reações de gaseificação, aos dados experimentais e, assim, calcular os respectivos parâmetros cinéticos.

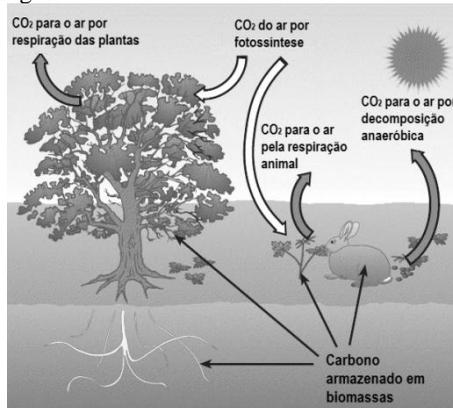
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA

Biomassa é o termo utilizado para se referir à matéria orgânica recente, não fossilizada e biodegradável, tanto a que foi gerada através de processos naturais quanto antropogênicos (tecnogênicos). Inclui todos os elementos derivados de vegetais que por definição utilizam a energia do sol para se desenvolverem; ou seja, além de plantas, animais e microrganismos, a definição de biomassa envolve também produtos e subprodutos da fotossíntese, resíduos agrícolas e florestais, e rejeitos industriais e urbanos. A biomassa é formada assim que uma semente é germinada ou que a vida animal é concebida, e este é o principal ponto que a diferencia dos combustíveis fósseis, que necessitam de milhões de anos para serem gerados.

As plantas são capazes de produzir energia química, armazenada em forma de carboidrato, por meio da fotossíntese. Os animais crescem e se desenvolvem também utilizando, direta ou indiretamente, esta energia que foi armazenada pelas plantas. Os processos do ciclo natural do carbono na atmosfera terrestre são ilustrados na Figura 3.1.

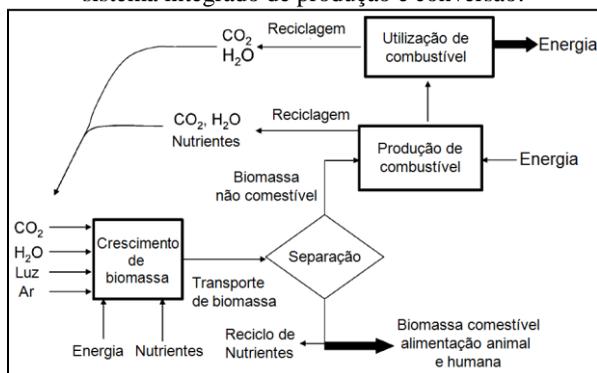
Figura 3.1 – Ciclo de carbono em escala local.



Fonte: Modificado de Larkin, Ramage e Scurlock (2004).

Quando sofre algum processo de conversão térmica, a biomassa libera dióxido de carbono no ambiente, e este por sua vez será, então, reabsorvido por outros vegetais, de maneira cíclica. A Figura 3.2 mostra um esquema de produção e conversão da biomassa.

Figura 3.2 – Produção sustentável de combustíveis através da biomassa em um sistema integrado de produção e conversão.

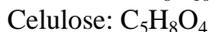


Fonte: Modificado de Huber, Iborra e Corma (2006).

É por conta do mecanismo de subsistência dos seres vivos, absorção/liberação de CO_2 , citados anteriormente, que a biomassa, quando utilizada para obtenção de energia, recebe o caráter de combustível renovável e sustentável.

Sob o ponto de vista estrutural, a biomassa, assim como petróleo, é um hidrocarboneto. O que os diferencia é a presença de átomos de oxigênio na composição da biomassa.

A biomassa vegetal é constituída, principalmente, de três compostos: hemicelulose, celulose e lignina. Outras espécies estão presentes em menor quantidade como, por exemplo, compostos alifáticos e fenólicos (BARRETO, RENDEIRO E NOGUEIRA, 2008). As fórmulas empíricas dessas substâncias são:



Uma das maneiras mais comuns de se referir aos diferentes tipos de biomassa como recurso energético é pelas seguintes categorias (BASU, 2010):

Biomassa agrícola: grãos de alimentos, bagaço (p. ex., cana tritura), talos de milho, palha, cascas de sementes, cascas de nozes e esturme de gados, aves e suínos;

Biomassa florestal: árvores, resíduos lenhosos, madeira ou cascas, serragem, lascas de madeira e resíduos das fábricas de celulose e papel;

Biomassa municipal: lodo de esgoto, combustíveis derivados de resíduos, resíduos de comida, resíduos de papel e aparas de jardim;

Biomassa biológica: resíduos animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

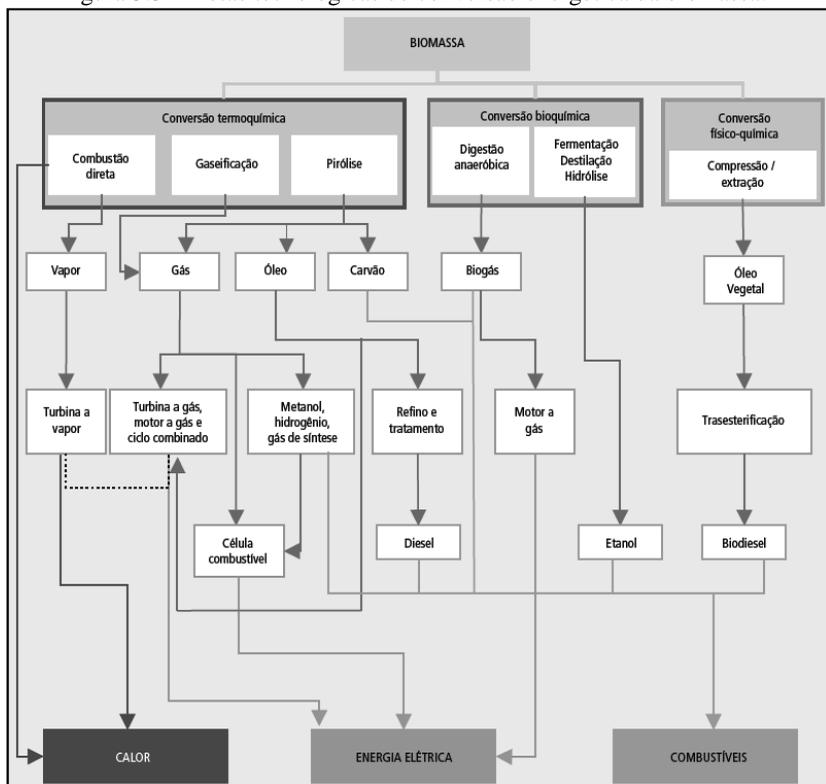
O potencial de energia dos resíduos das biomassas agrícolas e florestais no mundo é estimado em aproximadamente 30 EJ/ano, enquanto que a demanda energética mundial é em torno de 400 EJ/ano (MCKENDRY, 2002a). Os resíduos de biomassa de uma maneira geral representam uma fonte muito importante de geração de energia, quando bem aproveitados.

Existem diferentes rotas no processo de conversão energética da biomassa e, dependendo das características específicas de cada grupo, há uma grande variedade de tecnologias envolvidas, e cada uma gera resultados distintos. Os processos tecnológicos de aproveitamento da biomassa podem ser subdivididos de acordo com o tipo de conversão empregado. A Figura 3.3 mostra os processos e os produtos para as três formas de conversão correntes: termoquímica, bioquímica e físico-química.

Outra forma comum de se classificar a tecnologia termoquímica é de acordo com o emprego da biomassa na geração de energia (MME, 2007):

- **Tecnologias tradicionais de uso da biomassa:** combustão direta de madeira, lenha, carvão vegetal, resíduos agrícolas, resíduos de animais e urbanos para cocção, secagem e produção de carvão;
- **Tecnologias “aperfeiçoadas” de uso da biomassa:** tecnologias aperfeiçoadas e mais eficientes de combustão direta de biomassa, tais como fogões e fornos.
- **Tecnologias modernas de uso da biomassa:** tecnologias avançadas de conversão de biomassa em eletricidade e o uso de bio-combustíveis.

Figura 3.3 – Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.



Fonte: Plano Nacional de Energia 2030, MME (2007).

Nos dias de hoje, a combustão da biomassa já é aplicada comercialmente. A pirólise e a gaseificação ainda se encontram em fase inicial de aplicação, necessitando o desenvolvimento de pesquisas e aprimoramentos. Entre todos estes processos, para a produção de eletricidade, a gaseificação da biomassa é uma das tecnologias mais eficientes e rentáveis economicamente. A combustão ainda é mais adequada se o objetivo for simplesmente a geração de calor através da biomassa (MME, 2007). Estes três processos serão tratados em detalhes no item 3.2.

O Brasil é um país muito favorecido em termos de potencial agrícola, pois possui grandes áreas cultiváveis, recebe intensa radiação solar em todas as estações do ano, tem condições climáticas favoráveis e já alcançou um desenvolvimento científico e tecnológico agrícola específico para a zona tropical. Estes fatores favorecem a utilização da biomassa

para obtenção de energia. Atualmente, a biomassa moderna já é empregada com estes fins, pelas vias mostradas na Figura 3.3. Porém, como foi dito, ainda é importante aprimorar estes processos e, principalmente, aplicar e desenvolver outras tecnologias que utilizam esta matéria-prima, tornando, assim, o uso da biomassa mais difundido e diversificando ainda mais as fontes energéticas do país.

Pela perspectiva social, a biomassa ainda apresenta como vantagem a promoção da geração de empregos diretos e indiretos, reduz o êxodo rural, promovendo um aumento no nível de consumo e qualidade de vida das pessoas que vivem no campo, além de promover um fortalecimento da indústria local.

3.1.1 Resíduos Agroindustriais

No Brasil são gerados, anualmente, milhões de toneladas de resíduos decorrentes das atividades agroindustriais como, por exemplo, materiais derivados de processamentos de alimentos, fibras ou madeira. Estes rejeitos representam um potencial poluidor quando dispostos inadequadamente na natureza, pois mesmo sendo biodegradáveis, o volume excessivo e o alto teor de umidade dificultam o processo natural de degradação e favorecem a fermentação do material, além de ser habitat para proliferação de micro (bactérias, fungos, vírus, protozoários, etc.) e macrovetores (moscas, mosquitos, baratas e ratos) (MATOS, 2005).

Neste trabalho foi estudado o uso potencial especificamente de dois resíduos agroindustriais para geração de energia através da gaseificação: o bagaço de maçã e a borra de café.

3.1.1.1 Bagaço de maçã

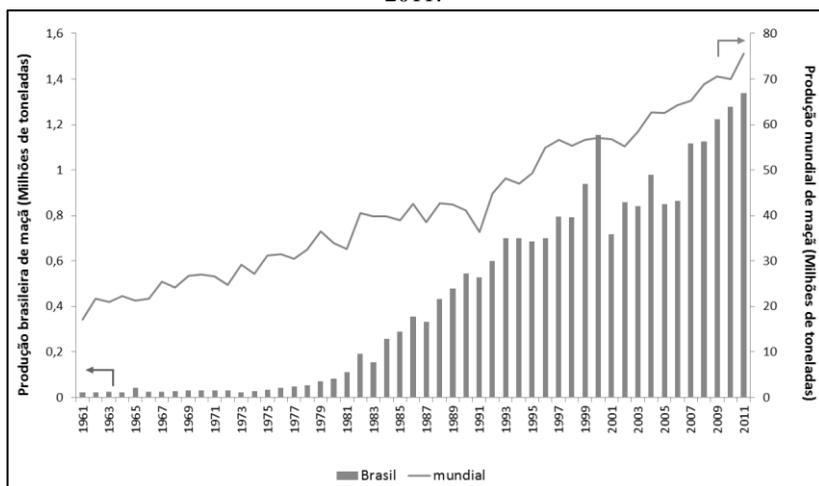
O maior produtor mundial de maçã atualmente é a China, com uma produção de quase 36 milhões de toneladas de maçã em 2011, segundo dados da FAO³, o que corresponde a 47,58 % da produção mundial no mesmo período. Na América do Sul, os principais produtores são, nessa ordem, Brasil (9°), Chile (11°) e Argentina (12°). A quantidade produzida no Brasil é da ordem de 1,3 milhões de toneladas, sendo equivalente a 1,77 % do total produzido no mundo.

³ Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

A Figura 3.4 apresenta os dados de produção de maçã fornecidos pela FAO, tanto no Brasil quanto no mundo, no período de 1961 a 2011.

Só nos últimos 30 anos a produção mundial cresceu 132 % e a brasileira 1123 % e, como se pode observar do gráfico abaixo a tendência, em ambos os casos, é de crescimento contínuo, apesar das variações decorrentes de oscilações climáticas (BRDE, 2011).

Figura 3.4 – Produção de maçã no Brasil e no mundo, no período de 1961 a 2011.

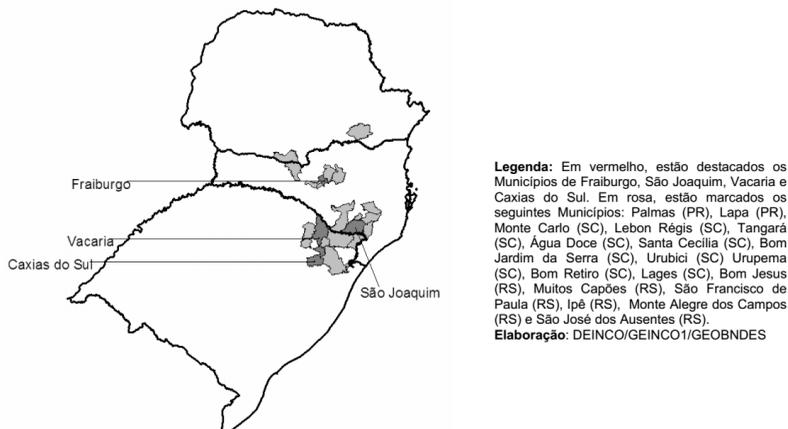


Fonte: Elaborado com os dados da FAOSTAT.

O início da produção em escala comercial de maçã no Brasil se deu a partir do final da década de 1960 em Fraiburgo, Santa Catarina, estimulado pela Lei de Incentivos Fiscais para Reflorestamento, que incluiu a macieira no programa. Até os dias de hoje, a região sul do Brasil concentra a maior parte da produção nacional, chegando em 2011 a 99,9 %, dos quais 48 % são referentes à Santa Catarina e 47,5 % é referente ao Rio Grande do Sul (IBGE, 2012).

A Figura 3.5 apresenta um mapa com os principais municípios produtores de maçã.

Figura 3.5 – Mapa com os principais produtores brasileiros de maçã.



Fonte: BNDES, 2010

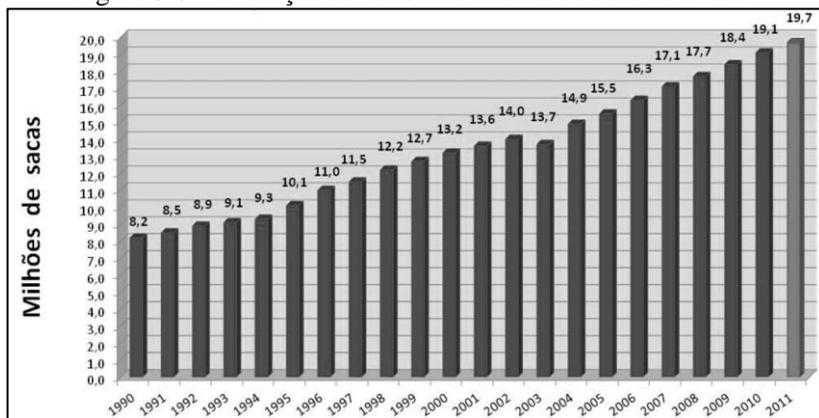
A agroindústria brasileira que processa a maçã para produção de sucos, geleias, doces, aromas, essências, vinagre, entre outros produtos, utiliza como matéria-prima as frutas que foram descartadas para consumo *in natura*, por não alcançarem o padrão comercial exigido. Isso corresponde a cerca de 30 % do total de maçãs produzidas. Somente a fabricação de diferentes tipos de suco é responsável pelo processamento de metade das maçãs industriais (BRDE, 2011).

O beneficiamento de fruta para obtenção do suco se baseia na prensagem das maçãs para extração do líquido. O resíduo gerado é chamado de bagaço e é constituído por uma mistura heterogênea de polpa, sementes e cascas. O rendimento do bagaço varia entre 25 e 35 % (GULLÓN et al., 2007). Ou seja, em 2011 cerca de 200 mil toneladas de maçãs foram processadas na indústria de suco gerando, aproximadamente, 60 mil toneladas de bagaço. Este resíduo tradicionalmente é dispensado no solo como adubo orgânico ou utilizado em ração animal, apesar do baixo teor proteico (ZHENG e SHETTY, 1998). Pesquisas recentes apontam como opção a utilização deste resíduo na produção de etanol (fermentação em estado sólido), ácido cítrico, pectinas, enzimas, extração de fibras, entre outros (MAHAWAR, SINGH e JALGAONKAR, 2012; REIS, RAI e ABU-GHANNAM, 2012; KUMAR, VERMA e BHALLA, 2010; DHILLON et al., 2012; SHALINI e GUPTA, 2010). Não foram encontrados na literatura estudos referentes à gaseificação do bagaço de maçã.

3.1.1.2 Borra de café

A cafeicultura é um dos agronegócios mais importantes no mundo. Segundo os dados da FAO, só em 2011 foram produzidos 8,3 milhões de toneladas, dos quais 32,6 % tiveram como origem o Brasil, mantendo o país como líder deste mercado, tanto como produtor quanto como exportador. O consumo interno do café também é muito significativo, e vem apresentando um aumento gradativo, conforme mostrado no gráfico da Figura 3.6.

Figura 3.6 – Evolução do consumo interno de café no Brasil.



Fonte: ABIC (2012).

O centro-sul do Brasil concentra as maiores áreas cafeeiras, onde os seguintes estados são os maiores produtores: Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo e Paraná. O destaque fica para Minas Gerais que concentra metade de toda produção nacional (IBGE, 2012).

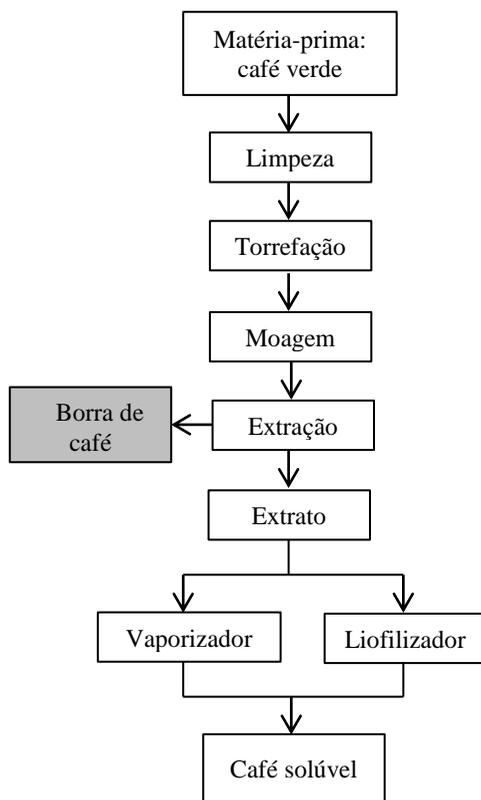
A indústria do café pode ser dividida em dois ramos: o primeiro e maior, chamado de primeiro processamento, no qual são desempenhadas atividades de higienização, descascamento, classificação; o segundo é dividido em duas áreas distintas: torrefação/moagem e solubilização do café (VEGRO e CARVALHO, 1994).

Os setores de processamento do café são responsáveis pela geração de muitos subprodutos. Na produção de café solúvel o resíduo, chamado de 'borra de café', é formado na etapa de extração, onde o café já torrado e moído é colocado em contato com água quente pressurizada para extrair os materiais solúveis, responsáveis pelo aroma e sabor da bebida. O extrato líquido sofre um processo térmico (em vaporizadores

ou liofilizadores) para retirada da água e o pó restante é o café solúvel, na forma de pó ou granulado. O sólido que resultou da extração é a borra de café (MURTHY e NAIDU, 2012; TSAI, LIU e HSIEH, 2012; ZUORRO e LAVECCHIA, 2012). O fluxograma da Figura 3.7 ilustra melhor as etapas do processo descrito.

A borra de café gerada no processo, cerca de 50 % do peso inicial da matéria-prima, é um resíduo de partículas pequenas, alta umidade (em torno de 80 a 85 %), alto teor de acidez e rico em matéria orgânica (MUSSATTO et al., 2011).

Figura 3.7 – Fluxograma simplificado do processo de produção do café solúvel.



Segundo Ramalakshmi et al. (2009), metade da produção mundial de café é destinada para fabricação de café solúvel, o que significa quantidades elevadas de resíduos que até hoje não possuem um destino nobre. Assim como o bagaço de maçã, a borra de café historicamente tem

sido utilizada como ração animal ou adubo (VEGRO e CARVALHO, 1994). Encontra-se na literatura estudos que buscam uma utilização alternativa para esta biomassa como, por exemplo, produção de fenóis, carvão ativado, etanol, aromas, extração de óleos, adsorção de corantes (ZUORRO e LAVECCHIA, 2012; MUSSATTO et al., 2011; AL-HAMAMRE et al., 2012; GOUVEA et al., 2009; KANTE et al., 2012; MURTHY e NAIDU, 2012; HIRATA et al., 2002; KONDAMUDI, MOHAPATRA e MISRA, 2008; FRANCA, OLIVEIRA e FERREIRA, 2009). Tsai, Liu e Hsieh (2012) avaliaram as características potenciais da borra de café como um biocombustível para geração de energia através da conversão termoquímica, mais especificamente a pirólise.

3.1.2 Caracterização da biomassa

As pesquisas envolvendo combustíveis sólidos, em geral, iniciam com a realização de uma série de investigações e caracterizações. Esta primeira etapa é muito importante, pois com o conhecimento das propriedades físicas e químicas é possível determinar as particularidades, qualidades, aplicações potenciais e problemas ambientais relacionados aos combustíveis em estudo (VASSILEV et al., 2010). Estas características são fundamentais para se avaliar e selecionar a tecnologia mais adequada para a obtenção de energia.

Quando o combustível em questão se trata de alguma biomassa, é ainda mais relevante ter o conhecimento destes aspectos. Além de existir diversos tipos de biomassa, cada tipo pode variar de composição em função das condições climáticas e de variações sazonais (NAYK et al., 2010).

Para realizar o projeto de um sistema de conversão termoquímica da biomassa para geração de energia, seja um gaseificador ou um combustor, é preciso necessariamente conhecer a composição e o conteúdo energético do combustível. Três grupos de procedimentos são empregados para a aferição dessas propriedades, sendo eles: análise elementar, análise imediata e determinação do poder calorífico. As análises são feitas através de normas específicas. As mais aplicadas são as da *ASTM international*.

3.1.2.1 Análise imediata

Com a análise imediata é possível encontrar os teores de umidade, cinzas, compostos voláteis e carbono fixo. Os procedimentos são mais simples e mais baratos do que no caso da análise elementar.

A análise da umidade é a primeira a ser feita. Esta característica é muito relevante para o desempenho da conversão térmica, e deve ser conhecida para se avaliar os custos ou as penalidades na secagem da biomassa.

O aumento do teor de umidade diminui o poder calorífico, torna necessário o projeto de equipamentos maiores e causa dificuldades na manutenção. Uma vez que a energia usada na evaporação não é recuperada, a umidade esgota uma quantidade considerável de energia liberada em uma planta de gaseificação (BASU, 2010). Além disso, segundo García et al. (2012), a umidade da biomassa promove uma atividade microbiana respiratória rápida, podendo deteriorar a qualidade física do combustível e dos gases da pirólise. As biomassas em geral possuem um teor muito alto de umidade, chegando a até 90 % em espécies *in natura*.

As cinzas dizem respeito aos resíduos sólidos inorgânicos remanescentes da oxidação completa da biomassa. A quantidade total de cinzas é muito variável, podendo ser entre 1 %, para o caso da madeira, até 40 % para resíduos agrícolas, por exemplo (GARCÍA et al., 2012). A matéria inorgânica presente nas cinzas desempenha um papel muito importante na utilização adequada da biomassa como combustível.

A matéria volátil da biomassa se refere aos gases que são liberados quando o combustível é aquecido, excetuando a umidade. Pode ser composto por uma parte de gases combustíveis (gases C_xH_y , CO ou H_2) e outra parte de gases não combustíveis (CO_2 , SO_2 ou NO_x). Em geral, biomassas contêm uma quantidade elevada de materiais voláteis e, por causa disso, biocombustíveis são de fácil ignição mesmo em temperaturas relativamente baixas, quando comparados com combustíveis fósseis como o carvão.

A fração mássica de carbono fixo (CF) representa o carbono sólido da biomassa resultante no *char* no processo de pirólise depois da liberação dos voláteis, excluindo a quantidade de cinzas e umidade. A porcentagem de carbono fixo é determinada através dos dados anteriores da análise imediata, conforme a Equação (3-1).

$$CF = 100 - U - MV - CZ \quad (3-1)$$

onde CF, U, MV e CZ é a fração mássica de carbono fixo, umidade, matéria volátil e cinzas, respectivamente.

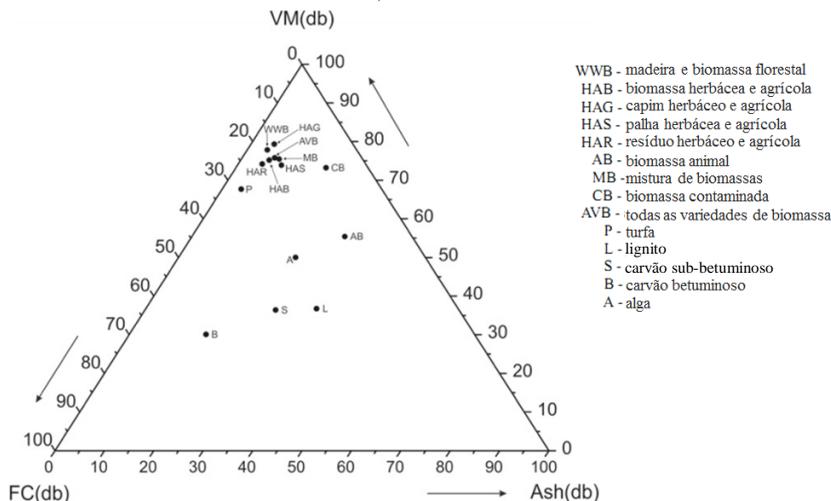
O carbono da biomassa é decorrente da fixação fotossintética de CO_2 . Durante a determinação de materiais voláteis, uma parte do carbono orgânico é transformado em material carbonáceo chamado de carbono pirólitico. Como o CF depende da quantidade de material volátil, ele

não é determinado diretamente. A MV também varia com a taxa de aquecimento. Portanto, o CF não é uma quantidade fixada, mas o seu valor, medido em condições padrões, fornece um parâmetro útil de avaliação do combustível. Para a análise da gaseificação, o carbono fixo é um parâmetro importante porque na maioria dos gaseificadores a conversão do carbono fixo em gases determina a taxa da gaseificação e o rendimento. A taxa da conversão da reação é utilizada para determinar o tamanho do gaseificador.

A Figura 3.8 apresenta a composição imediata média de diferentes tipos de biomassas e combustíveis sólidos.

Assim como com a composição elementar, observa-se que os diferentes tipos de biomassa apresentam valores muito próximos entre si, porém muito distintos dos outros combustíveis. Em geral, biomassas possuem alto teor de matéria volátil e baixa quantidade de carbono fixo.

Figura 3.8 – Composição imediata média de diferentes tipos de combustíveis sólidos, % em massa.



Fonte: Modificado de Vassilev et al. (2010).

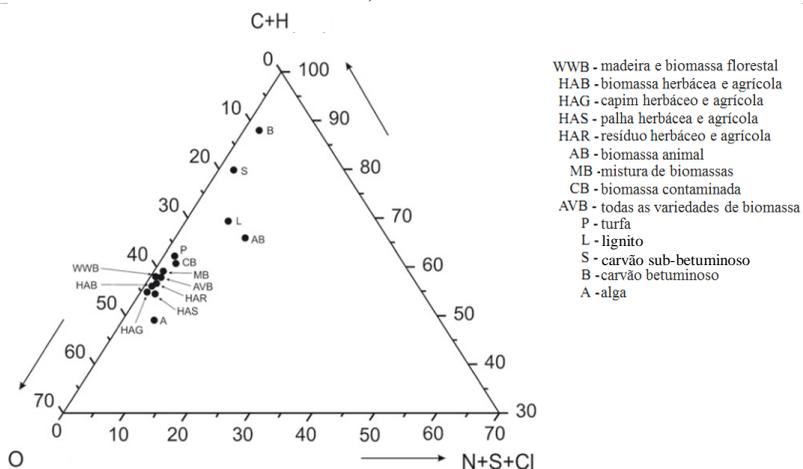
Siglas (em inglês): VM: Matéria Volátil; FC: Carbono Fixo, Ash: Cinzas e db: base seca.

3.1.2.2 Análise elementar

O propósito da análise elementar é encontrar a composição precisa dos elementos que constituem a biomassa, e os valores são dados em porcentagens mássicas. Os elementos quantificados são carbono, oxigênio

nio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os três primeiros são os mais importantes e abundantes. Para biomassas de rápido crescimento, como a palha, é importante também determinar o cloro presente porque ele pode representar um possível poluente, além de ser um agente corrosivo para os sistemas de pirólise, gaseificação e combustão. Convencionalmente, todos os dados são gerados em base seca, porque, de outra maneira, a umidade do material pode indicar átomos de hidrogênio e oxigênio adicionais, mascarando o resultado final (STAHL e HENRICH, 2004). A Figura 3.9 ilustra a composição elemental média de diferentes tipos de biomassas e combustíveis.

Figura 3.9 – Composição elemental média de diferentes tipos de combustíveis sólidos, % em massa

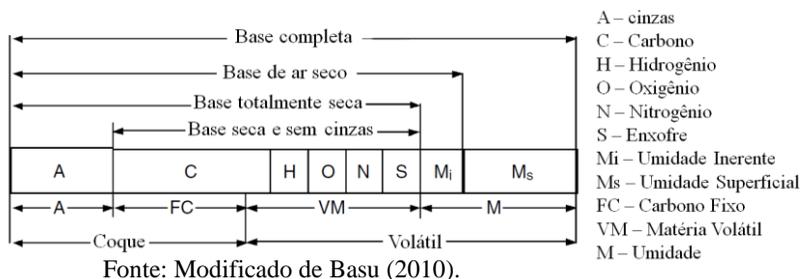


Fonte: Modificado de Vassilev et al. (2010).

É possível observar na Figura 3.9 que a composição elemental das biomassas são muito próximas entre as respectivas variações e, por sua vez, são bem distintas da composição dos carvões. As biomassas apresentam concentrações maiores de oxigênio em relação aos outros combustíveis, porém a proporção de carbono e hidrogênio é consideravelmente menor.

Na Figura 3.10 está representado um resumo com todas as possíveis bases de cálculo utilizadas para expressar a composição de um combustível, tanto da análise elemental quanto da análise imediata.

Figura 3.10 – Bases para expressar a composição de um combustível.



3.1.2.3 Poder Calorífico

O poder calorífico representa a energia liberada na forma de calor quando uma biomassa é queimada completamente, a uma dada temperatura (geralmente 18 °C ou 25 °C). Esta variável pode ser expressa em unidade mássica ou volumétrica, que no Sistema Internacional corresponde a kJ kg^{-1} ou kJ m^{-3} . O Poder Calorífico das biomassas é relativamente baixo, especialmente em base volumétrica, devido à baixa densidade das mesmas.

Há duas maneiras se expressar o poder calorífico: Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI). No primeiro caso, inclui-se o calor latente de vaporização da água. Assim, a água formada na combustão (tanto a presente na forma de umidade, quanto a obtida através da oxidação do hidrogênio do combustível) é tida na forma condensada. Portanto, o valor do PCI é calculado para a água do produto da combustão no estado gasoso, descontando o calor latente do valor do PCS segundo a fórmula abaixo:

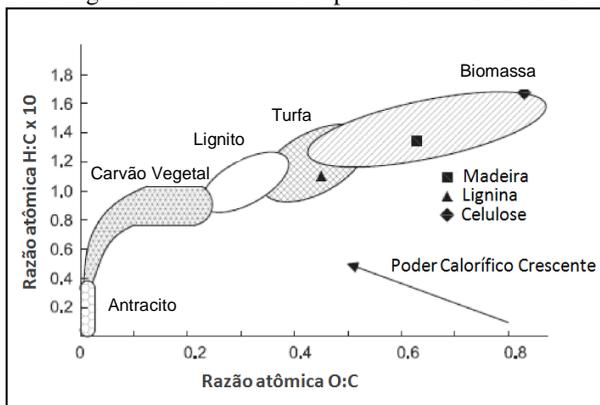
$$PCI = PCS - h_g \cdot \left(\frac{9H}{100} + \frac{U}{100} \right) \quad (3-2)$$

onde H e U são as porcentagens de hidrogênio e umidade, respectivamente, na base de trabalho. A temperatura de saída dos gases nas plantas industriais é, geralmente, maior do que a temperatura de condensação da água. Por isso, na prática, o PCI tem mais aplicação do que o PCS (CORTEZ, LORA E GÓMEZ, 2008).

A composição da biomassa tem grande influência no valor quantitativo do poder calorífico. Como a evaporação da água é endotérmica, o PC de uma determinada biomassa diminui com o aumento da quantidade de umidade presente no combustível. A quantidade de cinzas tam-

bém tem um efeito negativo sobre o PC por não contribuir para o calor liberado na combustão. A contribuição da fração de carbono, hidrogênio e oxigênio na variação do poder calorífico é ilustrada na Figura 3.11. Nesta figura é possível observar que a grande proporção de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono na biomassa, quando comparado com outros combustíveis fósseis, reduz o valor do PC. Isso é explicado pelo fato de que as ligações C-O e C-H possuem menos energia do que as ligações C-C.

Figura 3.11 – Diagrama de Van Krevelen para diferentes combustíveis sólidos.



Fonte: Modificado de Lasa et al. (2011).

Há dois modos de se determinar o poder calorífico de um combustível: experimentalmente e empiricamente. No procedimento experimental é utilizada uma bomba calorimétrica que mede a mudança de entalpia entre os reagentes e produtos. Porém, o processo é mais caro, complicado e demorado. Já o método empírico se baseia em equações que utilizam os resultados das análises elementar e imediata da biomassa para estimar o valor do PC (SHENG e AZEVEDO, 2005).

Os resultados dos elementos tratados neste capítulo (análises imediata e elementar e do poder calorífico) fornecem as informações necessárias para conhecer a composição e o comportamento térmico da biomassa nos processos de conversão. Com isso é possível prever o rendimento energético, elaborar a análise econômica e selecionar e desenvolver tecnologias mais eficientes para a geração de energia através da biomassa (NAIK et al., 2010).

3.1.2.4 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica aplicada na caracterização de compostos, orgânicos ou inorgânicos, através da estrutura cristalina de seus componentes. O método se baseia na incidência de fótons de raios X sobre o material a ser caracterizado. Quando isso ocorre os átomos da amostra difratam os fótons recebidos com outra trajetória, que é então detectada e transformada em sinais. Se houver a presença de uma rede cristalina ou uma periodicidade do arranjo atômico haverá interferências construtivas entre as ondas eletromagnéticas. Os sinais são descritos em um gráfico de intensidade em função do ângulo de varredura (2θ , chamado de ângulo de Bragg).

Entre as aplicações do método DRX, pode-se citar a caracterização de materiais, a identificação do nível de cristalinidade, a determinação da pureza e até a realização de medidas quantitativas do tamanho dos cristalitos.

3.1.3 Composição e Propriedades das Cinzas

Não só a quantidade de cinzas, como também sua composição química, deve ser levada em consideração no momento de selecionar o processo de conversão termoquímica a ser empregado para uma dada biomassa. Nas reações de gaseificação, os elementos constituintes das cinzas podem atuar como catalisadores ou como inibidores. A matéria inorgânica presente é variável entre cada tipo de biomassa mas, em geral, os elementos mais abundantes são Ca, K, Si e P (LIVINGSTON, 2007). Diversos trabalhos avaliaram o efeito catalítico dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (DUPONT et al., 2011; ZHANG et al., 2008; ASADULLAH, ZHANG e YIMSIRI, 2010; STRUIS et al., 2002; LV et al., 2010; YIP et al., 2010; MITSUOKA et al., 2011). O resultado obtido em todos os casos aponta o aumento na reatividade do *char* devido à presença, principalmente, de potássio e cálcio. Em função deste efeito, alguns autores sugerem a utilização da biomassa na co-gaseificação com carvão (ZHU, SONG e LIN, 2008; KAJITANI et al., 2010; HABIBI et al., 2013). A grande vantagem se deve ao baixo custo da biomassa quando comparada ao catalisador comercial e à diminuição da temperatura de reação.

Por outro lado, estes componentes podem produzir aglomerações, incrustações ou corrosão nas caldeiras e nos gaseificadores, gerando resistência térmica, problemas com manutenção dos equipamentos e gastos operacionais (BASU, 2010). Pronobis (2005) sugeriu uma corre-

lação para a fusibilidade de cinzas a partir da constituição da matéria mineral, em fração mássica, mostrada na Equação (3-3).

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{+P} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + (P_2O_5)}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (3-3)$$

A equação acima é uma relação entre os óxidos básicos e ácidos, porém leva também em consideração o fósforo na forma de P_2O_5 , por isso a presença do índice '+P'. Quanto maior o valor de $\left(\frac{B}{A}\right)_{+P}$, maior a tendência à incrustação.

Outros problemas causados pelas cinzas são a diminuição do rendimento e do poder calorífico, além da questão do descarte do resíduo sólido gerado na planta. Algumas aplicações têm sido propostas, como na produção de concreto ou disposição no solo de florestas (GARCÍA et al., 2012).

3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

Como visto na Figura 3.3, as rotas de conversão termoquímica de materiais lignocelulósicos contempla tecnologias como a pirólise, a gaseificação e a combustão. A seguir são tratadas algumas das particularidades de cada uma destas tecnologias.

3.2.1 Pirólise

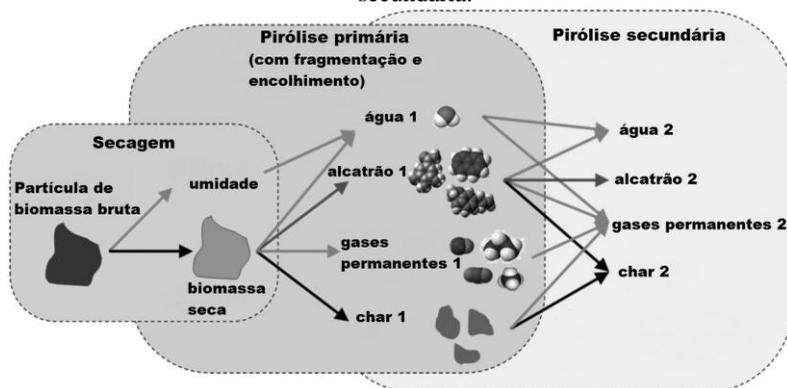
Pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio, ar ou qualquer outro agente gaseificante. A temperatura típica para ocorrer a pirólise é entre 400 e 700 °C. Nestas condições ocorrem reações complexas de transformações físicas e químicas, onde as moléculas grandes da biomassa se rompem dando origem a produtos gasosos (como H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O , NH_3), alcatrão (vapores de hidrocarbonetos condensáveis que se desprendem da matriz do sólido em um misto de gás e líquido) e *char* (o resíduo sólido restante) (ARENA, 2011).

Como já foi discutido anteriormente, as biomassas, em geral, possuem composição elementar parecida (~ 40 a 60 % de carbono, 30 a 50 % de oxigênio e 5 a 8 % de hidrogênio). Porém, estes elementos químicos são ligados ao combustível na forma de diferentes estruturas químicas, como a celulose, a lignina e a hemicelulose, que, por sua, vez estão presentes em diferentes quantidades. O produto volátil da pirólise

de biomassa depende fortemente dessas ligações, uma vez que elas são pirolisadas por diferentes mecanismos e com diferentes taxas. Por exemplo, a celulose e a hemicelulose se decompõem em uma faixa de temperatura bem menor quando comparadas com a lignina (DEMIRBAS e ARIN, 2002).

A pirólise pode ser dividida em 3 etapas (NEVES et al., 2011), conforme é ilustrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Etapas da pirólise: secagem, pirólise primária e pirólise secundária.



Fonte: Modificado de Neves et al. (2011).

Primeiramente, devido ao aumento inicial de temperatura, a umidade presente na partícula de biomassa é liberada, na chamada etapa de secagem. Com a continuidade do aquecimento há a formação de espécies condensáveis em temperatura ambiente (descritos na figura como “alcatrão 1” e “água 1”), do sólido residual rico em carvão e em matéria mineral (“char 1”) e dos primeiros voláteis (“gases permanentes 1”), sendo estes últimos formados pela cisão térmica de ligações químicas dos componentes da biomassa citados anteriormente. Esta parte do processo, chamada de pirólise primária, se completa a temperaturas relativamente baixas, em torno de 500 °C. Seguindo o aquecimento, uma variedade de reações homogêneas e heterogêneas como, por exemplo, craqueamento, reforma, desidratação, condensação, polimerização, oxidação e gaseificação, passam a ocorrer no sistema. Esta última etapa é identificada na Figura 3.12 como pirólise secundária. As reações ocorrem tanto com o produto sólido da pirólise primária quanto com o produto volátil, porém a taxa é muito mais rápida na conversão dos voláteis.

A composição dos principais produtos pirólíticos, incluindo o efeito de combinação das conversões da pirólise primária e secundária, é: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , outros hidrocarbonetos leves não condensáveis (C_xH_y), compostos orgânicos condensáveis (líquidos em temperatura ambiente), chamados genericamente de alcatrão, e o resíduo sólido, *char*.

A pirólise é muito importante, pois além de ser um método de conversão termoquímica em si, também é o passo inicial de outros processos, como a gaseificação e a combustão. Para estes processos, o produto de interesse é o sólido produzido, por isso é importante encontrar as melhores condições de pirólise para gerar um *char* de alta reatividade.

3.2.1.1 Fatores que afetam a pirólise

As quantidades, composições e características das espécies químicas liberadas nesta etapa variam de acordo com alguns fatores como:

Taxa de aquecimento

Altas taxas de aquecimento levam a maiores rendimentos dos produtos voláteis porque as condições favorecem as reações de quebra de ligações. A alta pressão gerada por esse rápido desprendimento dos voláteis acaba encadeando outras fragmentações da estrutura do *char*, tornando-a mais porosa (ZANZI et al., 1995). Taxas mais baixas têm o efeito oposto, o produto originado tem um maior rendimento de *char*, porque, neste caso, são favorecidas as reações de recombinação dos fragmentos de alcatrão, também chamadas de reações de carbonização. Isso diminui a concentração de sítios ativos na partícula, o que diminui a reatividade da gaseificação.

Temperatura

A reatividade do *char* diminui para temperaturas mais altas de pirólise (ASADULLAH et al., 2010). Já Zhu, Song e Lin (2008) encontraram que a diferença dos efeitos, químicos e físicos, gerados pela diferença de temperatura durante a pirólise na reatividade do *char* é removido quando na gaseificação as amostras são aquecidas à mesma temperatura, maior do que a temperatura de pirólise.

Tamanho da partícula

Partículas pequenas passam por uma taxa de aquecimento homogêneo e as etapas da pirólise acontecem rapidamente e, em sequência, os produtos são liberados e a interação entre o volátil e o sólido é pequena,

diminuindo a extensão da pirólise secundária. Por outro lado, a concentração de alcatrão no interior do *char*, durante a pirólise, aumenta com o aumento do tamanho da partícula e uma maior concentração de alcatrão implica em extensivas recombinações dos compostos do alcatrão na superfície interna do *char*, resultando em uma menor perda de massa de *char*. Em segundo lugar, a distribuição de temperatura da superfície para o centro da partícula durante a pirólise é diferente para partículas grandes. A parte central sempre possui uma temperatura mais baixa (devido ao consumo de energia pelo processo endotérmico da pirólise nas regiões mais externas da partícula e também devido à baixa condutividade térmica da biomassa). Com isso, a devolatilização na parte central é mais lenta, levando à recombinação dos voláteis, de tal forma que o rendimento do *char* aumenta para partículas maiores. Além disso, a reatividade do *char* é maior para tamanho de partículas maiores (ASA-DULLAH et al., 2010).

Gás de arraste

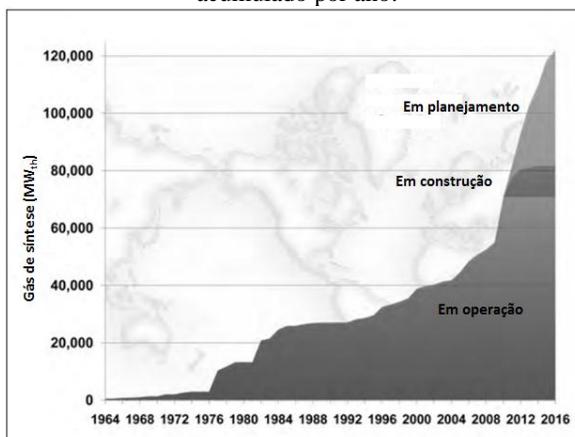
O fluxo do gás de arraste, que deve ser inerte, atua de duas formas nas reações secundárias entre os produtos: diluindo os voláteis e afastando-os da superfície quente do sólido (NEVES, 2011).

3.2.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo antigo utilizado para converter materiais carbonosos em combustíveis gasosos e em outros produtos químicos. A primeira pesquisa de que se tem notícia a respeito desta técnica foram estudos de Thomas Shirley em 1659 (BASU, 2010). O primeiro gaseificador comercial foi instalado em 1839 na Alemanha. Até 1920 muitos avanços foram alcançados e a tecnologia da gaseificação foi sendo desenvolvida para diferentes combustíveis e aplicações. Porém, a propagação do emprego de combustíveis fósseis acabou tirando o foco sobre a gaseificação, que só voltou a despertar interesse depois da crise energética de 1970 (QUAAK, KNOEF e STASSEN, 1999). A Figura 3.13 mostra este comportamento através dos dados de produção mundial de gás de síntese pela gaseificação.

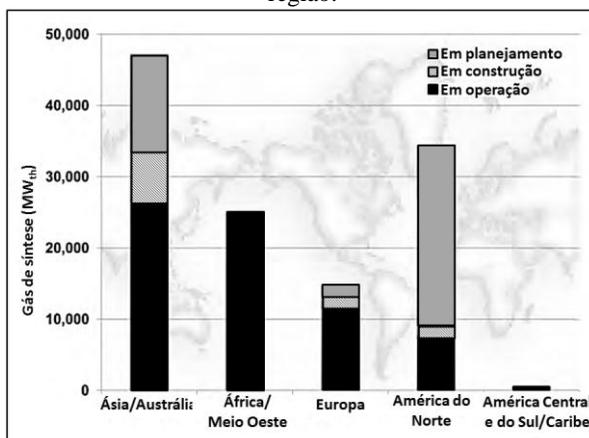
Em 2010, as plantas de gaseificação já estavam espalhadas por 29 países ao redor do mundo, com Américas Central e do Sul correspondendo a menor parte (Figura 3.14).

Figura 3.13 – Capacidade mundial e produção planejada da gaseificação – acumulado por ano.



Fonte: Modificado de Worldwide Gasification Database, NETL (2010).

Figura 3.14 – Capacidade mundial e produção planejada da gaseificação – por região.



Fonte: Modificado de Worldwide Gasification Database, NETL (2010).

Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (U.S. DoE), em 2010 havia 144 plantas de gaseificação e 427 gaseificadores em operação no mundo, a maioria funcionando a base de carvão e petróleo. A China é o principal país onde, a partir de 2001, tem se construído as plantas mais recentes. Na Europa, a Alemanha é o país onde se con-

centra o maior número de gaseificadores (KIRKELS e VERBONG, 2011).

3.2.2.1 Princípios da gaseificação

A gaseificação é um processo onde ocorre uma oxidação parcial de combustíveis sólidos ou líquidos a altas temperaturas. Através deste processo, em um gaseificador, ocorre a produção, sobretudo do chamado gás de síntese, além de CH_4 , CO_2 , N_2 e vapor d'água. Em pequena quantidade também são formadas cinzas, e compostos condensados (alcatrão e óleos), dependendo das características intrínsecas do processo e da composição do combustível gaseificado (PUIG-ARNAVAT, BRUNO e CORONAS, 2010).

O gás de síntese recebe este nome pois o produto gasoso da gaseificação, em seus primórdios, era utilizado para produção de gás natural sintético. Sua composição é basicamente monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), gases sem cor, cheiro e altamente inflamáveis. O uso do gás de síntese é muito amplo, abrangendo a geração de eletricidade, produção de hidrogênio puro, produtos químicos diversos e combustíveis de transporte líquidos.

3.2.2.2 Reações da Gaseificação

No decorrer da gaseificação ocorrem, principalmente, reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução (SÁNCHEZ, 2010). As reações podem ser tanto heterogêneas, envolvendo sólidos e gases, quanto homogêneas, apenas na fase gasosa. O Quadro 3.1 lista as reações químicas mais importantes que acontecem dentro do gaseificador.

Quadro 3.1 – Reações típicas da gaseificação.

Tipo de Reação	Reação
Reações com Carbono	
R1 (Reação de Boudouard)	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 172 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R2 (Reação de gás-d'água)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 + 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R3 (Hidrogaseificação)	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 - 74,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R4	$\text{C} + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} - 111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quadro 3.1 – Reações típicas da gaseificação. (continuação)

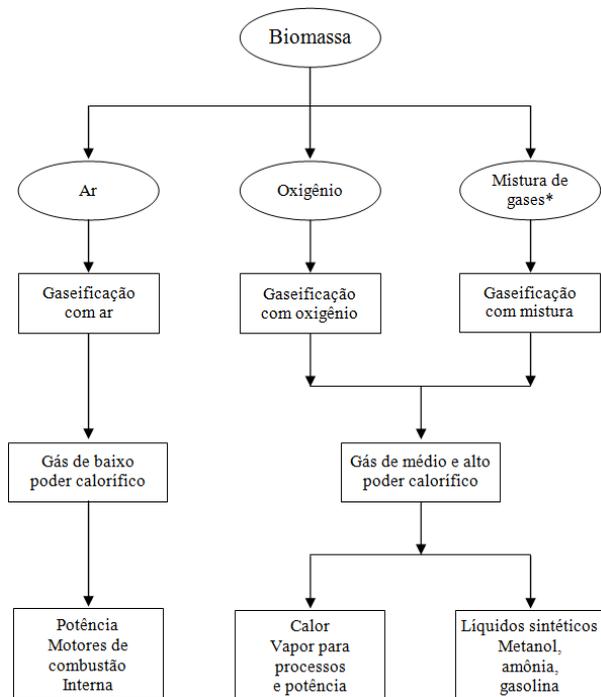
Reações de Oxidação	
R5	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 - 394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R6	$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2 - 284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R8	$H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O - 242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Reação de Shift	
R9	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 - 41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Reações de Metanação	
R10	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R11	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R14	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Reações de Reforma a Vapor	
R12	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
R13	$CH_4 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Fonte: Basu (2010).

3.2.2.3 Agentes Gaseificantes

A aplicação de diferentes agentes gaseificantes produz diversos efeitos nas rotas de gaseificação, onde a principal consequência é a variedade na composição e no poder calorífico dos produtos, afetando, assim, a aplicação final dos mesmos. A Figura 3.15 mostra esquematicamente essa relação entre os agentes gaseificantes mais comuns utilizados em gaseificadores industriais e os respectivos produtos. Em escala de laboratório é muito comum a utilização do CO_2 como agente gaseificante, envolvendo apenas a reação de Boudouard, devido à menor velocidade da reação, o que possibilita um melhor controle sobre o processo (ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007).

Figura 3.15 – Rotas de gaseificação baseada no tipo de agente gaseificante.



*Mistura basicamente de oxigênio e vapor d'água ou ar enriquecido com oxigênio e vapor d'água.

Fonte: Cortez, Lora e Gómez (2008).

3.2.2.4 Gaseificação com CO_2

A reação entre o *char* e o dióxido de carbono é mais simples do que com água, uma vez que há apenas um produto envolvido (CO) e é relativamente mais lenta, tornando a análise simples e confiável (SAWETTAPORN, BUNYAKIAT e KITTYANAN, 2009). O mecanismo da reação de Boudouard não catalisada é postulado da seguinte forma (DI BLASI, 2009):



onde k_1 , k_2 e k_3 são as constantes da taxa de Arrhenius, C_f representa um sítio ativo de carbono e $C(O)$ um complexo carbono-oxigênio. A presença de CO pode inibir a reação, de acordo com a Equação (3-5). Em baixas concentrações de CO , o seguinte mecanismo simplificado é considerado:



Segundo Gañán et al. (2006), em comparação com o agente gaseificante O_2 , o CO_2 possui uma capacidade inferior de adsorção, demandando uma energia de ativação maior para a reação ocorrer. Além disso, os sítios ativos efetivos também são reduzidos devido à maneira como se dá a quimissorção do CO_2 .

Entre os fatores que afetam a velocidade da gaseificação, segundo Di Blasi (2009) e Dupont et al. (2011), a área superficial e, por consequência, a estrutura morfológica da partícula de combustível exercem menos influência na reatividade do que o conteúdo dos elementos inorgânicos e, particularmente, os minerais solúveis. Ademais, foi reportado por Jensen et al. (2000) que poucos compostos alcalinos são liberados em pirólises com temperatura menor do que $800\text{ }^\circ\text{C}$. Logo, nessas condições, a proporção de metais alcalinos nas cinzas da biomassa aumenta para menores rendimentos de *char* durante a pirólise, atribuindo um efeito positivo na taxa da reação de gaseificação.

3.2.3 Combustão

O processo de combustão envolve uma grande quantidade de aspectos físicos e químicos de alta complexidade (LOO e KOPPEJAN, 2008). Simplificadamente, ele pode ser definido como a oxidação completa de uma amostra, onde o agente oxidante mais utilizado é o oxigênio. Na combustão completa os componentes elementares presentes no combustível, principalmente carbono e hidrogênio, são transformados em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), respectivamente, liberando energia.

A secagem e a pirólise/gaseificação sempre compõem o primeiro estágio em um processo de combustão. Assim, a umidade da biomassa representa um parâmetro fundamental para o desempenho da combustão. Quanto maior o teor de umidade, mais energia será utilizada na evaporação e menor será o rendimento energético obtido (FAAIJ, 2004).

Dependendo das condições operacionais e das características do combustível, diferentes contaminantes podem ser lançados com os pro-

duto principais, entre eles pode-se citar NO_x , SO_x , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos orgânicos voláteis (COV). Neste ponto, a gaseificação atua como uma possibilidade de conversão térmica com controle das emissões gasosas e particuladas (BUTTERMAN e CASTALDI, 2007). Isso porque os gases produzidos em um gaseificador possuem menor volume e temperatura dos que os produtos saídos de um combustor. Essas características proporcionam a possibilidade de limpar e condicionar os gases antes da utilização dos mesmos. Além disso, a própria combustão do biogás gerado na gaseificação pode ser controlada com mais precisão do que a combustão da biomassa sólida (REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005).

3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica, TGA⁴, é uma técnica quantitativa que consiste na medição da variação da massa de uma amostra em função do tempo em temperatura constante (método isotérmico) ou da temperatura (método não isotérmico), enquanto é submetida em uma programação pré-definida. As curvas geradas com os dados da perda de massa (Δm) são chamadas de curvas termogravimétricas e podem ter diversas aplicações (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001):

- determinação da temperatura de decomposição de diferentes substâncias;
- pirólise;
- determinação de umidade, teor de voláteis e cinzas;
- estudos de degradação e higroscopicidade;
- oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas;
- curvas de adsorção e dessorção;
- Estudo cinético de reações.

Em particular, esta técnica é amplamente utilizada no estudo cinético de gaseificação. A reação heterogênea gás-sólido é acompanhada continuamente através dos dados coletados pelo equipamento e, assim, o conhecimento da taxa com que ocorre a perda de massa torna possível o cálculo dos parâmetros cinéticos. O controle sobre o regime atuante na reação é importante para garantir a determinação dos parâmetros intrínsecos.

⁴ Sigla em inglês para *Thermogravimetric Analysis*.

3.4 REGIME CINÉTICO

A reação de Boudouard se enquadra na definição de reação heterogênea, onde o reagente gasoso, CO_2 , consome o reagente sólido, C. Esta reação ocorre na seguinte sequência (SZEKELY, EVANS e SOHN, 1976):

1 – Difusão do CO_2 através do filme gasoso até a superfície do *char*. Esta etapa é chamada de difusão externa

2 – Difusão do CO_2 através dos poros do *char*. Esta etapa é chamada de difusão interna

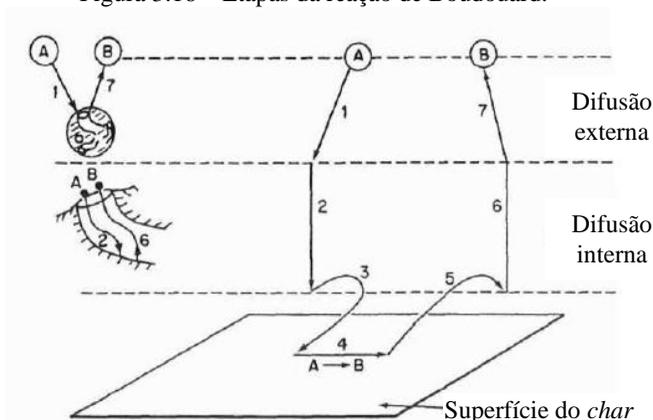
3, 4 e 5 – Adsorção do CO_2 , reação química e dessorção dos produtos gasosos

6 – Difusão dos produtos gasosos através dos poros do *char*, em direção à superfície da partícula

7 – Difusão dos produtos gasosos através do filme gasoso até o meio gasoso externo

A Figura 3.16 ilustra as etapas acima, onde A representa o reagente gasoso e B representa os produtos gasosos formados.

Figura 3.16 – Etapas da reação de Boudouard.

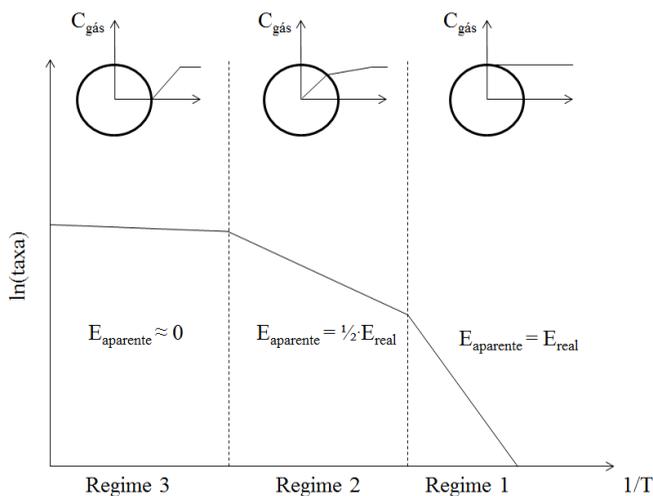


Fonte: Modificado de Fogler (2006).

A taxa global da reação é igual à taxa da etapa que for mais lenta, também chamada de etapa controladora. A Figura 3.17 apresenta um esquema dos regimes cinéticos em partículas porosas. No caso da gaseificação, a dessorção e as difusões interna e externa do produto não exercem muita influência. Assim, quando a etapa de reação química é mais

rápida do que a difusão do CO_2 , tanto no meio gasoso quanto no interior da partícula, todas as moléculas transportadas são instantaneamente consumidas, e a extensão da região reativa da partícula de *char* se restringe às partes mais externas (regime 3). Neste caso a concentração do reagente é nula na superfície do sólido. Porém, quando a reação é lenta, as moléculas de CO_2 conseguem se difundir para o interior dos poros, onde a reação ocorre. Desta forma, não há gradiente de concentração entre o exterior e o interior do *char* (regime 1). Entre essas duas situações ocorre um regime intermediário (ou regime 2) (BASU, 2010). Estes estágios, tanto físicos quanto químicos, são controlados pela zona de temperatura onde ocorre a reação. Estas relações podem ser interpretadas de acordo com o desvio da relação linear de Arrhenius.

Figura 3.17 – Regimes cinéticos da gaseificação em uma partícula porosas de *char*.



Para calcular os parâmetros cinéticos como, por exemplo, a energia de ativação real, se faz necessário que o experimento esteja nas condições onde regime é controlado pela reação química. A transição dos regimes e o intervalo de temperatura onde eles ocorrem depende de alguns parâmetros, como o fluxo da fase gasosa e o diâmetro da partícula.

3.5 MODELOS CINÉTICOS

Uma forma geral de expressar a taxa da reação é pela Equação (3-8) (SEO et al., 2010; FERMOSO et al., 2008; NOWICKI et al., 2011).

$$\frac{dX}{dt} = k(T, p_{CO_2}) \cdot f(X) \quad (3-8)$$

onde a constante da taxa, k , é um parâmetro dependente da temperatura e da pressão parcial de CO_2 . Com a utilização de um reator diferencial, é possível assumir que a pressão parcial de CO_2 permanece constante durante a reação. Assim, nestas condições, a constante da taxa pode ser expressa pela equação de Arrhenius, da seguinte forma:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3-9)$$

onde k_0 , E_A , R e T são o fator pré-exponencial, a energia de ativação, a constante dos gases e a temperatura, respectivamente. Conhecer os valores de E_A e k_0 da uma reação é muito importante para diversas aplicações, como a interpretação dos mecanismos da reação, do fenômeno catalítico e do comportamento molecular, o desenvolvimento de projetos e a otimização dos parâmetros de gaseificadores e também para a modelagem e a simulação dos reatores (NOWICKI et al., 2011).

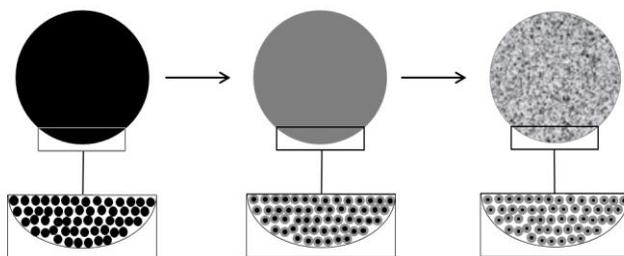
Uma vez que o regime 1 é satisfeito, diversos modelos possibilitam a expressão da reatividade do *char* carbonoso a partir dos dados experimentais. Cada modelo contempla uma forma diferente da função $f(X)$ da Equação (3-8), que descreve variações das propriedades físicas ou químicas da amostra durante a gaseificação. Eles podem ser classificados, de acordo com sua origem, como modelos empíricos, semiempíricos ou teóricos. Neste trabalho foram aplicados três modelos teóricos: Modelo Homogêneo (MH), Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR) e Modelo de Poros Randômicos (MPR); e um modelo semiempírico: Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM).

Dentre os modelos teóricos, o MPR leva em consideração a evolução estrutural do sólido durante a gaseificação (MURILLO et al., 2004).

3.5.1 Modelo Homogêneo (MH)

O Modelo Homogêneo, também chamado de modelo volumétrico, é o mais simples dos modelos selecionados. Nele se assume que a reação ocorre em sítios ativos que estão distribuídos uniformemente por toda a partícula, tanto no interior como na superfície, ou seja, é uma simplificação da reação heterogênea gás-sólido. A Figura 3.18 ilustra este comportamento.

Figura 3.18 – Esquema ilustrativo do modelo homogêneo: evolução da conversão com o tempo em uma partícula



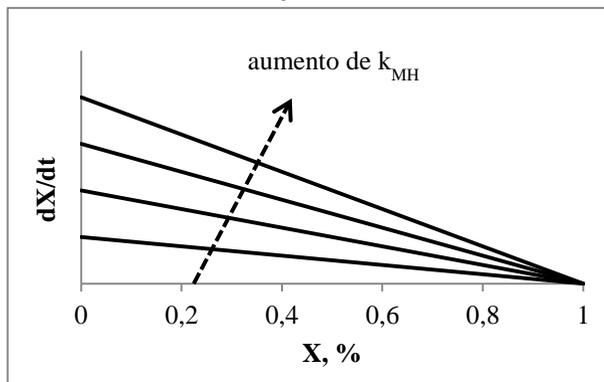
Conforme a reação procede, há um decaimento linear da área superficial reativa. Porém, o tamanho da partícula permanece constante, diminuindo a massa específica da mesma (YE, AGNEW e ZHANG, 1998; FERMOSO et al., 2008).

A expressão cinética para a taxa da reação segundo este modelo é descrita pela Equação (3-10).

$$\frac{dX}{dt} = k_{MH} \cdot (1 - X) \quad (3-10)$$

A Figura 3.19 mostra, para diferentes valores da constante k_{MH} , o perfil da taxa da reação que é descrita pelo MH. É possível observar que a taxa máxima ocorre no início da reação, e é diretamente proporcional ao valor de k_{MH} . O decaimento da taxa é linearmente constante com X , até o final da reação.

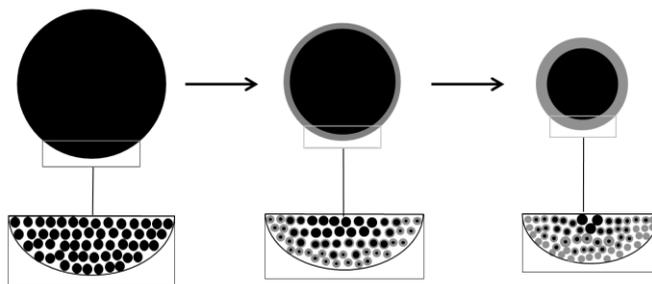
Figura 3.19 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MH, em função da variação de k_{MH} .



3.5.2 Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)

O modelo do núcleo não reagido, proposto por Székely e Evans (1971), assume que a partícula é composta por uma porção de grãos uniformes não porosos que formam a rede porosa do sólido. Segundo este modelo, a reação ocorre inicialmente nos grãos da superfície externa da partícula de *char*. O núcleo sem reagir de cada um dos grãos vai diminuindo com o progresso da reação, ao mesmo tempo que a zona global de reação vai se movendo para o interior da partícula (SZÉKELY E EVANS, 1971; FERMOSO et al., 2008), como ilustra a Figura 3.20.

Figura 3.20 – Esquema ilustrativo do modelo do núcleo não reagido: evolução da conversão com o tempo em uma partícula



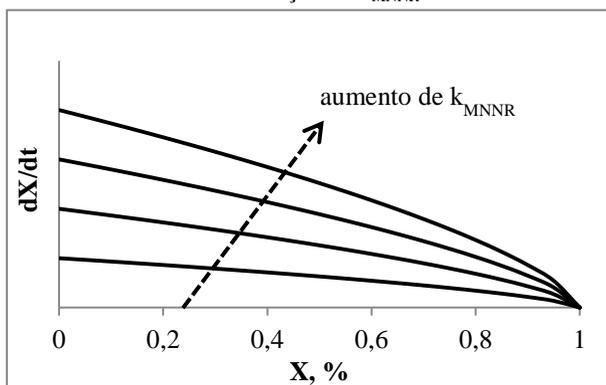
Este modelo, para uma partícula esférica, é descrito pela Equação (3-11).

$$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR} \cdot (1 - X)^{2/3} \quad (3-11)$$

Como a área superficial de cada grão diminui durante a reação, está prevista a diminuição da área superficial reativa e da taxa da reação na mesma proporção.

A Figura 3.21 apresenta como varia a taxa da reação para diferentes constantes da taxa, k_{MNNR} . O perfil das curvas é similar aos resultados do Modelo Homogêneo, mostrados na Figura 3.19: a reatividade máxima ocorre no início da reação e diminui ao longo da reação. Porém, neste caso, o decaimento não é linear e, para conversões mais altas, há uma queda acentuada da taxa.

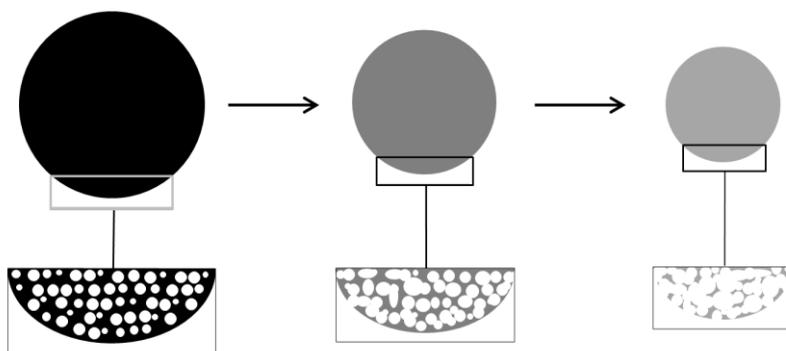
Figura 3.21 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MNNR, em função da variação de k_{MNNR} .



3.5.3 Modelo de Poros Randômicos (MPR)

Este modelo foi desenvolvido simultaneamente por Gavalas (1980) e Bhatia e Perlmutter (1980). O modelo de poros randômicos assume que os poros se sobrepõem conforme a reação ocorre, como ilustrado na Figura 3.22.

Figura 3.22 – Esquema ilustrativo do modelo de poros randômicos: evolução da conversão com o tempo em uma partícula.



A expressão que descreve a reatividade de uma partícula que segue este comportamento é dada a seguir:

$$\frac{dX}{dt} = k_{\text{MPR}} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \quad (3-12)$$

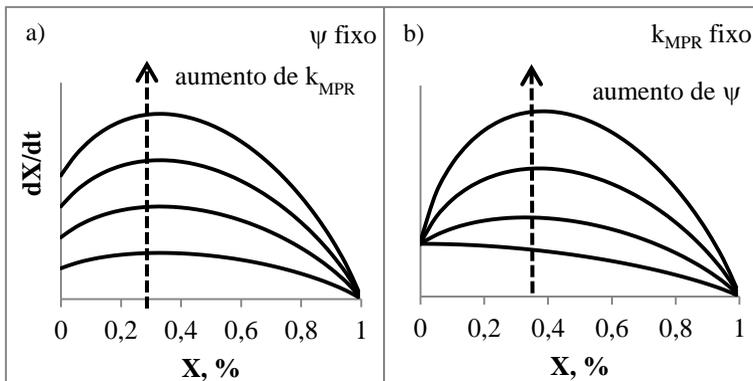
Na Equação (3-12), ψ é um parâmetro relacionado com a estrutura porosa inicial do *char*, e pode ser calculado pela Equação (3-13):

$$\psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot L_0}{\rho_s \cdot S_0^2} \quad (3-13)$$

onde S_0 , L_0 e ρ_s são a área superficial do poro, o comprimento dos poros e a massa específica do sólido, respectivamente.

Este modelo prediz um valor máximo da reatividade com o decorrer da reação porque considera simultaneamente os efeitos do crescimento dos poros durante as fases iniciais da gaseificação (devido às reações que ocorrem na superfície dos poros) e também a destruição dos poros devido a coalescência de poros adjacentes (SEO et al., 2010; FERMOSO, 2008; GIL, 2010). O perfil da taxa é mostrado na Figura 3.23, em função da influência dos parâmetros k_{MPR} e ψ , individualmente.

Figura 3.23 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MPR: (a) em função da variação de k_{MPR} , para ψ fixo; (b) em função da variação de ψ , para k_{MPR} fixo.



Pela Figura 3.23 percebe-se que este modelo prevê uma taxa máxima para conversões em torno de 30 %. Quanto menor o valor de ψ , menor o valor de máximo da taxa. Para ψ igual a zero, a Equação (3-12) se reduz à equação do Modelo Homogêneo, Equação (3-10).

3.5.4 Modelo de Poros Randômicos Modificado⁵ (MPRM)

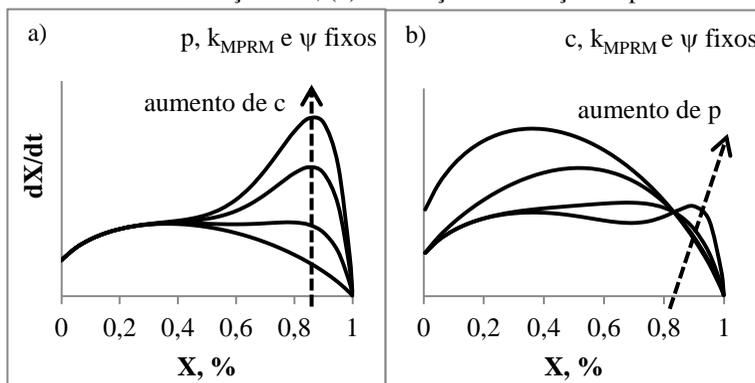
Como mostrado anteriormente, o MPR descreve apenas os sistemas que apresentam uma reatividade máxima em conversões menores do que 0,393, ou ainda que apresentam uma queda constante na reatividade com o aumento da conversão. Porém, alguns autores reportaram reatividades máximas para conversões maiores, o que geralmente é atribuído, principalmente, à presença de potássio nas cinzas das amostras (FERMOSO et al, 2008; MARQUEZ-MONTESINOS et al, 2002). Portanto, o MPR não é aplicável para estes sistemas. Zhang et al. (2008) sugeriram uma modificação no modelo introduzindo dois parâmetros adimensionais, c e p . O modelo semiempírico é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = k_{\text{MPRM}} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p) \quad (3-14)$$

⁵ Esta modificação ao Modelo de Poros Randômicos, que foi proposta por Zhang et al. (2008), será nomeada neste trabalho, para fins práticos, apenas como *Modelo de Poros Randômicos Modificado*.

A influência dos novos parâmetros no perfil da taxa é apresentada na Figura 3.24.

Figura 3.24 – Perfil geral da taxa da reação descrita pelo MPRM: (a) em função da variação de c ; (b) em função da variação de p .



Analisando as curvas da Figura 3.24 percebe-se que o aumento nos dois parâmetros leva a um desvio maior do comportamento original do Modelo de Poros Randômicos. Quanto maior o valor de c , maior é a taxa máxima da reação. No entanto, quando este parâmetro é igual a zero, a Equação (3-14) passa a ser igual à equação do MPR, (3-12). O mesmo ocorre para o parâmetro p , que também pode ser responsável pela geração de dois pontos de máximo na curva.

O modelo em questão é semiempírico e, portanto, os parâmetros inseridos não possuem significado físico. Ainda assim, Zhang et al. (2008) procuraram estabelecer uma relação entre os parâmetros e a quantidade de potássio das biomassas analisadas por eles. Eles encontraram uma correlação inversamente proporcional entre p e o teor deste metal nas amostras, enquanto que para o valor de c essa correlação se mostrou diretamente proporcional.

Em suma, com a análise dos resultados da aplicação de cada um destes modelos cinéticos apresentados aos dados experimentais, é possível conhecer melhor as reações de gaseificação das biomassas estudadas. Além disso, estes resultados junto com as informações obtidas nas análises de caracterização torna possível inferir os efeitos de composição e de condições diferentes de pirólise na formação do *char*. No próximo capítulo serão apresentadas detalhadamente as etapas experimentais e o tratamento dos dados utilizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS BIOMASSAS

As biomassas utilizadas neste estudo foram o bagaço de maçã (BM) e a borra de café (BC), resíduos gerados na produção de suco de maçã e na produção de café solúvel, respectivamente. A empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A. recebeu amostras desses rejeitos dos setores industriais correspondentes e realizou a secagem em um secador granulador do tipo tambor rotativo (modelo Bruthus, Albrecht, Brasil), com capacidade operacional de 400 kg h^{-1} , resultando em um produto com teor de umidade entre, aproximadamente, 10 e 30 %. As amostras secas foram, então, repassadas para o Laboratório de Energia e Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA/UFSC), junto com outras biomassas que passaram pelo mesmo processo, para pesquisas posteriores.

A caracterização completa destes materiais foi realizada por José et al. (2010). Os resultados obtidos na análise elementar – feita segundo o método ASTM 3176 (ASTM, 1989) e na análise de composição das cinzas – seguindo o método DIN 51729-10 (DIN, 1996), são apresentados nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2 para as biomassas de interesse.

Tabela 4.1 – Análise elementar das biomassas Bagaço de Maçã (BM) e Borra de Café (BC).

	BM	BC
C (% , b.s. ^a)	52,15	55,56
H (% , b.s.)	7,79	7,50
N (% , b.s.)	1,71	2,36
S (% , b.s.)	<0,01 ^b	0,15
O ^c (% , b.s.)	36,02	29,98
Cl (% , b.s.)	<0,01	0,21
F (ppm, b.s.)	<0,10 ^d	n.d. ^e
P (% , b.s.)	0,08	n.d.

^a Base seca; ^b Não quantificável, limite inferior de quantificação igual a 0,01%;

^c Valor obtido por diferença; ^d Não quantificável, limite de quantificação inferior igual a 0,10 ppm; ^e Não determinado.

Fonte: José et al.(2010).

Tabela 4.2 – Composição química das cinzas (% , b.s.).

	BM	BC
Fe ₂ O ₃	5,92	13,66
CaO	13,44	26,68
MgO	8,98	7,00
Na ₂ O	0,93	0,78
K ₂ O	31,27	5,16
SiO ₂	6,58	19,59
Al ₂ O ₃	2,65	10,50
TiO ₂	2,48	0,27
P ₂ O ₅	18,52	8,88
MnO	0,24	0,97
SO ₄	3,44	4,27
PF e outros	5,55	2,24

Fonte: José et al. (2010).

As duas biomassas foram selecionadas pela diferença que apresentaram na composição das cinzas. Com isso foi possível verificar o efeito dos metais alcalinos e alcalinos terrosos na reatividade das mesmas.

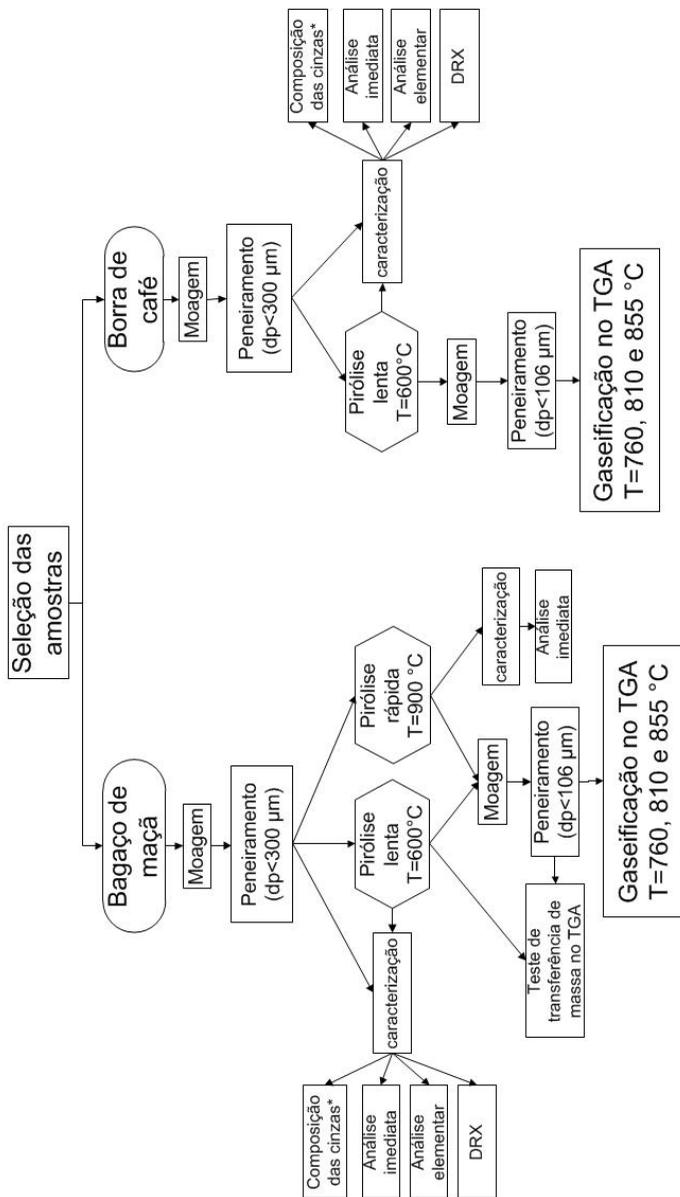
As amostras utilizadas neste trabalho foram previamente moídas e peneiradas (50 mesh) e, então, acondicionadas em frasco vedado até o momento da aplicação. Antes de cada experimento as amostras foram secas na temperatura de 105 °C, utilizando-se o equipamento *Moisture Analyser* modelo MX-50.

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma com uma síntese dos experimentos envolvidos neste estudo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

Para complementar a caracterização prévia das amostras brutas, as mesmas foram submetidas a uma análise imediata e uma análise por DRX. Já os *chars* produzidos na pirólise foram caracterizados com as seguintes análises: análise imediata (umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo); análise elementar (C, H, N, S e O por diferença) e análise por DRX. Desta forma foi possível analisar o efeito da pirólise no *char* e avaliar o potencial de conversão termoquímica das biomassas.

Figura 4.1 – Fluxograma das etapas experimentais envolvida neste trabalho



*Realizado por José et al. (2010)

4.2.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), segundo as metodologias descritas pelas normas ASTM E 1131 (ASTM, 2003), ASTM E 830 (ASTM, 1987) e ASTM E 897 (ASTM, 1988), em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca *Shimadzu*. As propriedades determinadas foram os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de combustíveis sólidos. O procedimento aplicado para este ensaio, validado anteriormente por (BORK, 2011), consistiu na utilização de aproximadamente 40 gramas de amostra com tamanho de partícula menor do que 150 μm e vazão de 200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A programação da análise está descrita na Tabela 4.3, onde o primeiro segmento representa a etapa de purga da câmara de reação do analisador termogravimétrico. Os experimentos foram feitos em duplicata.

Tabela 4.3 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata no DTG-60 da *Shimadzu*

Segmento	Taxa de aq. ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Gás de arraste
1	10	35	60	N_2
2	50	50	5	N_2
3	50	110	5	N_2
4	90	950	15	N_2
5	-90	800	0	N_2
6	-0,10	800	Até massa constante	Ar sintético

4.2.2 Análise elementar

A análise elementar das amostras de *char* do bagaço de maçã e da borra de café foi realizada no Laboratório de Análise de Carvões e Rochas Geradoras de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) em equipamento da marca Elementar modelo Vario MA-CRO. O procedimento analítico seguiu a norma ASTM D 5373 (ASTM2002), a qual se baseia na queima das amostras individualmente, em ambiente oxidante ao passar por dois fornos, um de combustão e outro de oxidação, com temperaturas 1.155 $^{\circ}\text{C}$ e 850 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

te. O teor de oxigênio foi calculado por diferença entre o somatório dos teores de C, H, N, S e cinzas. Os experimentos foram feitos em duplicata.

4.2.3 Difração de raios X

A análise de difração de raios X das cinzas das biomassas e dos *chars* foi realizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi um difratômetro XPERT Multi-Purpose (Philips). A velocidade de varredura foi de 2°min^{-1} com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (0,15 nm). Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 0-80 graus e as fases cristalinas foram identificadas por referência dos picos padrões do Joint Committee on Power Diffraction Standards Data, JCPDS 1993, através do software Philips.

A preparação das cinzas para esta análise foi feita segundo a metodologia da norma ASTM E 1755 (ASTM, 1984).

4.2.4 Poder Calorífico

Estimativas teóricas do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos combustíveis foram feitas com base na análise elementar determinada experimentalmente através da Equação (4.1), conhecida como equação de Dulong.

$$\text{PCS} = 8.100 \cdot C + 34.400 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2.500 \cdot S \quad (4-1)$$

Sendo o PCS dado em kcal.kg^{-1} , e C, H, O e S a fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre na amostra.

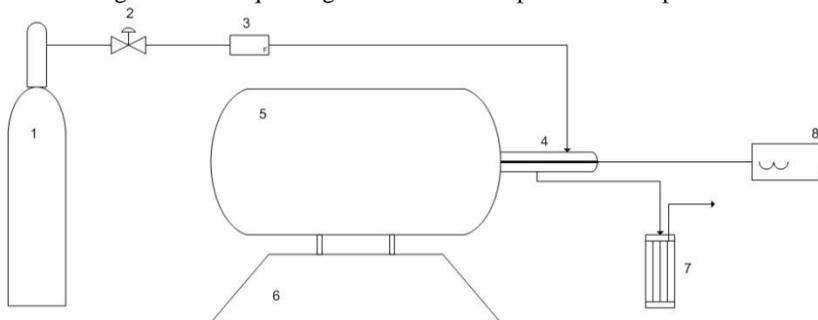
4.3 PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram conduzidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) em escala de bancada e, portanto, foi necessário uma série de bateladas para cada condição experimental até a obtenção da quantidade suficiente de material para as análises posteriores de caracterização e reatividade.

4.3.1 Equipamentos

A Figura 4.2 apresenta um esquema geral do sistema utilizado, que conta com dois equipamentos principais: um forno elétrico tubular MOD DI-600RP (DIST) com potência de 2300 W e temperatura máxima de operação de 1150 °C acoplado a um controlador de temperatura digital microprocessado com autossintonia PID; e um reator tubular de quartzo de leito fixo, dentro do qual a amostra é colocada. O aparato ainda inclui o sistema de gás de arraste, neste caso um cilindro de nitrogênio (4.6 FID), uma válvula agulha e um rotâmetro para controlar o fluxo, um termopar tipo K (Ecil) inserido no reator e ligado a um multímetro digital Minipa (modelo MT-525) para medição da temperatura da amostra ao longo da pirólise, além de um condensador em série com tubulação de saída de gás e produtos, acomodado dentro de um banho de gelo.

Figura 4.2 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise



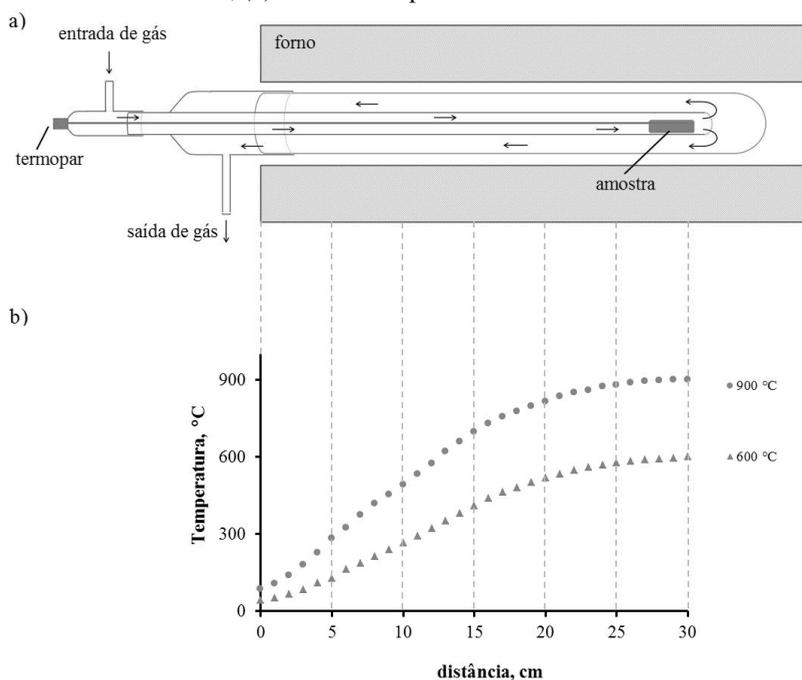
Legenda: 1 Cilindro de Nitrogênio; 2 Válvula agulha; 3 Rotâmetro; 4 Reator de quartzo; 5 Forno tubular; 6 Medidor e controlador de temperatura do forno; 7 Condensador; 8 Medidor de temperatura da amostra.

A Figura 4.3a mostra, em detalhe, um corte lateral do reator dentro do forno com destaque para o percurso percorrido pelo gás. O reator de quartzo é formado por três partes separadas. O comprimento total do reator montado é 53,5 cm, o diâmetro do tubo externo é de 2,5 cm e o diâmetro do tubo interno é 1,7 cm. A Figura 4.3b apresenta o perfil de temperatura ao longo do reator para as duas temperaturas que foram utilizadas nos experimentos, 600 e 900 °C. A medição das temperaturas foi feita em intervalos de 1 centímetro, com o auxílio de termopar tipo K, nas condições dos respectivos ensaios de pirólise. Com as informa-

ções da Figura 4.3b foi possível determinar a posição e a quantidade de amostra que seria utilizada.

Os dois procedimentos experimentais de pirólise realizados neste trabalho serão nomeados de ‘pirólise lenta’ e ‘pirólise rápida’. Para a biomassa borra de café (BC) foi aplicada apenas a pirólise lenta, e o produto obtido foi identificado como *char-BC-PL*. Já o bagaço de maçã (BM) foi submetido aos dois procedimentos. Assim os produtos obtidos na pirólise lenta e rápida foram identificados como *char-BM-PL* e *char-BM-PR*, respectivamente. Em todos os casos, a vazão do gás de arraste foi de 400 mL min^{-1} , a pressão do sistema foi de 1 atm e as partículas foram utilizadas com tamanho menor do que $300 \mu\text{m}$. As duas metodologias são descritas a seguir.

Figura 4.3 – Esquema do reator de pirólise: (a) Corte lateral do reator no interior do forno; (b) Perfil de temperatura dentro do reator.



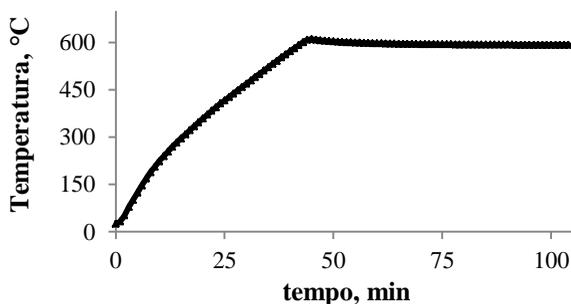
4.3.2 Pirólise lenta

As etapas seguidas para a realização da pirólise lenta foram:

- secagem da amostra na balança de umidade (*Moisture Analyser*, modelo MX-50);
- Determinação da massa da amostra na balança analítica (Mark, modelo 205A). As massas utilizadas variaram entre 0,8 e 1,2 g, dependendo da biomassa;
- acomodação da amostra no tubo interno do reator (no local indicado na Figura 4.3) e encaixe das peças do reator e das tubulações de entrada e saída de gás;
- purga com N_2 ($400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em temperatura ambiente por 15 minutos;
- inserção do reator no forno pré-aquecido a $200 \text{ }^\circ\text{C}$;
- aquecimento até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa programada de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, mantendo por uma hora depois de atingida a temperatura final;
- retirada do reator de dentro do forno, mantendo a passagem do gás de arraste até a amostra atingir temperatura ambiente;
- determinação da massa final e acondicionamento da amostra.

A temperatura da amostra foi coletada em intervalos de 1 minuto. A Figura 4.4 mostra um exemplo de perfil de temperatura coletado durante um dos procedimentos de pirólise lenta. Todos os experimentos apresentaram o mesmo comportamento.

Figura 4.4 – Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise lenta.



4.3.3 Pirólise rápida

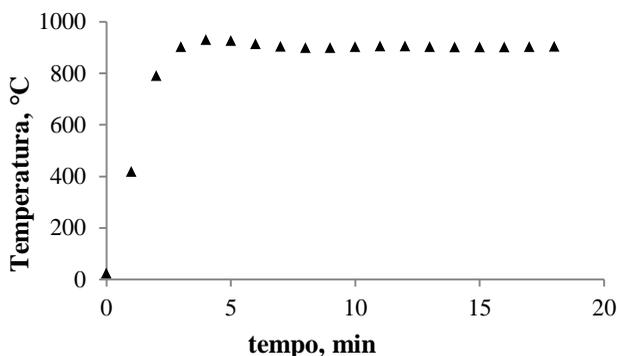
As etapas seguidas para a realização da pirólise rápida foram:

- secagem da amostra na balança de umidade (*Moisture Analyser*, modelo MX-50);

- determinação da massa da amostra na balança analítica (Mark, modelo 205A). As massas utilizadas variaram entre 0,8 e 0,9 g;
- acomodação da amostra no tubo interno do reator (no local indicado na Figura 4.3) e encaixe das peças do reator e das tubulações de entrada e saída de gás;
- purga com N_2 ($400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em temperatura ambiente por 15 minutos;
- inserção do reator no forno pré-aquecido a $900 \text{ }^\circ\text{C}$;
- tempo de residência no reator de 18 min;
- retirada do reator de dentro do forno, mantendo a passagem do gás de arraste até a amostra atingir temperatura ambiente;
- determinação da massa final e acondicionamento da amostra.

A temperatura da amostra também foi coletada em intervalos de 1 minuto. A Figura 4.5 mostra um exemplo de perfil de temperatura coletado durante a pirólise rápida. Todos os experimentos apresentaram o mesmo comportamento.

Figura 4.5 – Perfil de temperatura da amostra durante a pirólise rápida.



As taxas de aquecimento, HR, foram calculadas a partir da Equação (4-2).

$$HR = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \quad (4-2)$$

onde, t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do aquecimento, e T_1 e T_2 são as temperaturas em t_1 e t_2 , respectivamente.

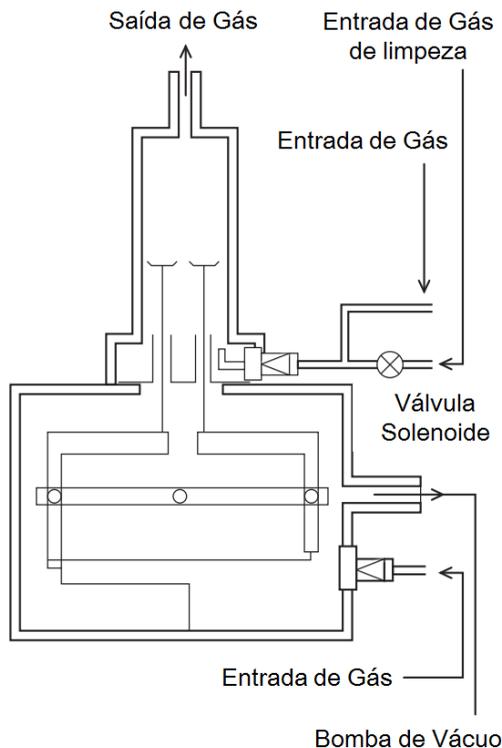
4.4 GASEIFICAÇÃO

Foram estudadas as características de gaseificação dos 2 *chars* submetidos à pirólise lenta: biomassa Bagaço de Maçã (*char*-BM-PL) e Borra de Café (*char*-BC-PL), além do *char* submetido à pirólise rápida: biomassa Bagaço de Maçã (*char*-BM-PR). Para tal foram realizadas análises termogravimétricas pelo método isotérmico.

4.4.1 Equipamento

Os ensaios de gaseificação foram conduzidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG-60/60H). A Figura 4.6 apresenta um esquema interno do equipamento.

Figura 4.6 – Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico.



Fonte: Modificado de Shimadzu Thermal Analysis Instruments.

Este equipamento é constituído por uma balança cujo sistema de equilíbrio (mecanismo Roberval) permite alta precisão das medidas, prevenindo mudanças na sensibilidade que seriam geradas por fatores como expansão térmica. Além disso, o ponto de apoio da balança é constituído de tiras finas de metal, com pequeno coeficiente térmico, que estão dispostas em forma de X, tornando o sistema estável, com baixo atrito e resistente à vibrações. O software (Shimadzu Thermal Analysis Software TA-60WS) do equipamento possibilita o controle automático da temperatura e da atmosfera. O Quadro 4.1 contém as especificações técnicas do TGA utilizado.

Quadro 4.1 – Características do Analisador Termogravimétrico DTG-60/60H Shimadzu.

Especificações	
Temperatura máxima	1100 °C
Tipo de balança	"TOP PLAN" de guia diferencial paralela
Taxa de aquecimento	±0,1 a 99,9°C/min
Mínima leitura	0,001 mg
Precisão da medição	±1%
Faixa mensurável (TG)	±500 mg
Faixa mensurável (DTA)	±1000 µv
Quantidade de amostra	1 g máx

Fonte: Shimadzu Thermal Analysis Instruments.

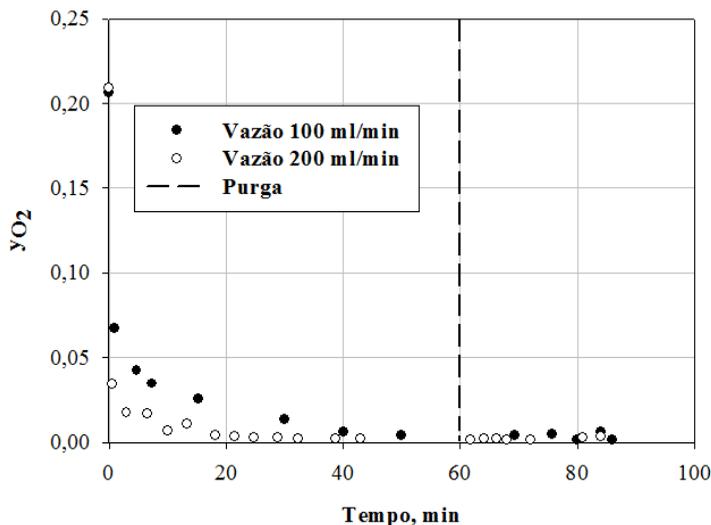
4.4.2 Procedimento experimental

Para as análises termogravimétricas utilizou-se nitrogênio (99,996 % de pureza) como gás de purga e dióxido de carbono (industrial) para a gaseificação, ambos fornecidos pela empresa White Martins em cilindros de alta pressão. Em cada experimento foram analisados cerca de 12 mg de *char* com tamanho de partícula menor do que 106 µm (150 mesh), previamente secos na balança de umidade, utilizando um cadinho de alumina com 0,58 cm de diâmetro e 0,25 cm de altura. As amostras foram submetidas a três estágios subsequentes:

- Purga

O gás de purga utilizado foi o nitrogênio, a uma vazão de 200 mL·min⁻¹, em temperatura ambiente, durante um período de 60 minutos. Este tempo foi estabelecido a partir da medição da concentração de oxigênio na saída do analisador termogravimétrico, conforme a Figura 4.7 (ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013).

Figura 4.7 – Concentração de oxigênio na saída do analisador termogravimétrico. (Temperatura de purga: 35 °C; Taxa de aquecimento: 40 °C·min⁻¹).



Fonte: Altamar-Consuegra (2013).

- Rampa de aquecimento

Após os 60 minutos de purga, ainda com N₂ a 200 mL·min⁻¹, foi programada uma taxa de aquecimento de 50 °C·min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até 900 °C para, em seguida, reduzir até a temperatura de *set point* (760 °C, 810 °C ou 855 °C). Este procedimento foi utilizado devido a transformações estruturais que podem ocorrer no *char* em altas temperaturas, levando a possíveis diferenças na reatividade do sólido. Assim, ao elevar todas as amostras até uma temperatura em comum procurou-se garantir que todas as amostras iniciaram a etapa seguinte nas mesmas condições.

-Gaseificação Isotérmica

Após atingir a temperatura de *set point*, o gás foi trocado para CO₂, com a mesma vazão de 200 mL·min⁻¹. O sistema foi mantido nestas condições até não haver mais variação na massa da amostra.

Para cada temperatura foi realizado um teste em branco, nas mesmas condições descritas acima, porém sem amostra no cadinho. No Quadro 4.2 há um resumo dos experimentos de gaseificação realizados.

Quadro 4.2 – Listagem dos experimentos de gaseificação

Amostra	Temperatura (°C) e replicatas		
	<i>char</i> -BC-PL	760 (A,B,C)	810 (A,B,C)
<i>char</i> -BM-PL	760 (A,B,C)	810 (A,B,C)	855 (A,B,C)
<i>char</i> -BM-PR	760 (A,B)	810 (A,B)	855 (A,B)

4.4.3 Teste para avaliar a resistência à transferência de massa externa

Uma série de experimentos foi realizada para avaliar o regime de controle da reação. As análises foram feitas para a amostra *char*-BM-PL, utilizando o procedimento experimental da gaseificação descrito no item 4.4.2. O bagaço de maçã foi selecionado para estes testes por ser mais reativo do que a borra de café. As condições experimentais utilizadas estão descritas no Quadro 4.3. A contribuição na mudança do fluxo está implícita no tempo de residência, W/F, calculado como a razão entre a massa da amostra e o fluxo. A metodologia de análise dos dados utilizada é reportada por vários autores (ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013; BU, 2009; SOFEKUN E DORAISWAMY, 1996) e se baseia no comportamento da curva de conversão em função do tempo, que deve ser independente do fluxo quando mantido o tempo de residência fixo.

Quadro 4.3 – Experimentos para determinação do regime cinético

Experimento	T	W/F	d_p	Massa (mg)
1	900	0,05	300	10 e 7,5
2	850	0,05	300	10 e 7,5
3	875	0,06	300	12 e 9
4	875	0,06	100	12 e 9

4.4.4 Análise dos dados

Os dados do TGA são fornecidos em valores de massa em função do tempo. O primeiro passo do tratamento dos dados obtidos foi a correção da curva da perda de massa com a subtração da curva do branco realizado nas mesmas condições. Os dados, então, foram suavizados pelo método da média móvel com número de períodos igual a 60 (ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013).

O grau de conversão, X , pode ser definido como a razão entre o carbono gaseificado em um tempo t e a massa inicial de *char* (em base livre de cinzas e umidade):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (4-3)$$

onde m_0 é a massa inicial e m é a massa no instante t .

A taxa da reação, ou reatividade, é definida pela Equação (4-4):

$$r = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (4-4)$$

No cálculo dos modelos foi considerada uma simplificação da Equação (3-8), porque, em todos os experimentos, a concentração de CO_2 foi assumida como sendo constante.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (4-5)$$

Para cada modelo cinético, que sugere diferentes formas da função $f(X)$, foi encontrado um valor da constante da taxa, $k(T)$, em três temperaturas: 760, 810 e 855 °C. A Equação (3-9) foi, então, aplicada aos dados para a determinação dos parâmetros cinéticos energia de ativação, E_a , e fator pré-exponencial, k_0 .

Há duas formas de análise dos dados: o método integral e o método diferencial (FOGLER, 2006). Na primeira abordagem calcula-se a integral indefinida da equação da taxa proposta pelo modelo, utilizando o método da separação de variáveis. Com isso, encontra-se uma relação linear entre a conversão e o tempo. Os dados experimentais são, então, confrontados com a relação linear obtida. Já no método diferencial, a taxa da reação (Equação (4-4)) é obtida através dos dados experimentais, e o resultado é relacionado diretamente com a taxa calculada pela equação dos modelos (Equação (4-5)). Em ambos os casos, os parâmetros podem ser encontrados pelo método dos mínimos quadrados, aplicado através da função 'solver' do Excel.

Nos três modelos teóricos foi aplicado o método integral e os dados foram truncados em conversões entre 5 e 80 %. Neste tipo de análise é usual desconsiderar os pontos extremos, isso porque nos instantes iniciais da gaseificação a atmosfera ainda não foi totalmente tomada

pelo CO₂. Além disso, nos instantes finais, quando a maior parte do carbono fixo já foi consumida, outros mecanismos passam a ter influência na reação. Estes mecanismos não estão contemplados nos modelos teóricos avaliados.

4.5 MODELOS CINÉTICOS

4.5.1 Modelo Homogêneo (MH)

Para o Modelo Homogêneo foi utilizado o método integral de análise. Assim, a Equação (3-10) é escrita da seguinte forma:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1-X)} = k_{MV} \cdot \int_{t_0}^t dt \quad (4-6)$$

A conversão no tempo inicial é zero, ou seja, $X_0 = 0$ para $t_0 = 0$. Aplicando esta condição de contorno na Equação (4-6) e integrando tem-se:

$$-\ln(1-X) = k_{MH} \cdot t \quad (4-7)$$

A expressão (4-7) foi empregada para estimar a constante da taxa, k_{MV} , a partir da regressão linear dos dados experimentais. Com este dado, a estimativa da conversão em função do tempo para o modelo foi calculada com a seguinte equação:

$$X = 1 - \exp(-k_{MV} \cdot t) \quad (4-8)$$

4.5.2 Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)

A forma integral da Equação (3-11) é:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = k_{MNNR} \cdot \int_0^t dt \quad (4-9)$$

$$3[1 - (1-X)^{1/3}] = k_{MNNR} \cdot t \quad (4-10)$$

Após a avaliação do parâmetro k_{MNNR} pela regressão linear da Equação (4-10), estimou-se a conversão em função do tempo através da expressão abaixo:

$$X = 1 - \left(1 - \frac{k_{MNNR} \cdot t}{3}\right)^3 \quad (4-11)$$

4.5.3 Modelo de Poros Randômicos (MPR)

O método da unificação (RAGHUNATHAN e YANG, 1989; LIU et al., 2003; LAHIJANI, 2012) foi utilizado para o cálculo do parâmetro ψ da equação do MPR. Este método consiste na construção de um gráfico com a conversão, $X(\tau)$, calculada experimentalmente em função do tempo adimensional, τ , para as três temperaturas. Desta forma, as curvas obtidas são aproximadamente iguais. A expressão para a curva da unificação para o MPR é mostrada abaixo:

$$X' = 1 - \exp\left[-f \cdot \left(\tau + \frac{f \cdot \psi \cdot \tau^2}{4}\right)\right] \quad (4-12)$$

onde,

$$f = \frac{2 \cdot [\sqrt{1 + \psi \cdot \ln(2)} - 1]}{\psi} \quad (4-13)$$

$$\tau = \frac{t}{t_{0,5}} \quad (4-14)$$

O parâmetro ψ foi calculado pelo método dos mínimos quadrados, de maneira a que curva da Equação (4-12) ficasse mais próxima da curva experimental unificada. Este parâmetro é igual para as três temperaturas, pois ele está relacionado com a estrutura porosa inicial da partícula.

O cálculo da constante da taxa foi feito da mesma forma que os outros modelos. A forma integral da Equação (3-12) é dada abaixo:

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1-X)}} = k_{MPR} \cdot \int_0^t dt \quad (4-15)$$

$$\left(\frac{2}{\psi}\right) \cdot [\sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1-X)} - 1] = k_{MPR} \cdot t \quad (4-16)$$

De posse dos parâmetros k_{MPR} e ψ , a conversão em função do tempo foi calculada através da Equação (4-17):

$$X = 1 - \exp \left[\frac{1 - (1 + \psi \cdot k_{MPR} \cdot t/2)^2}{\psi} \right] \quad (4-17)$$

4.5.4 Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM)

O método integral não foi aplicado para o modelo de poros randômicos devido à complexidade da expressão da taxa. Portanto, a análise foi feita com o método diferencial para a Equação (4-18). O parâmetro ψ utilizado foi o ajustado para o MPR, enquanto os parâmetros k_{MPRM} , c e p foram obtidos com o melhor ajuste para cada temperatura, utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$\frac{dX}{dt} = k_{MPRM} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p) \quad (4-18)$$

Para o cálculo da conversão segundo o Modelo de Poros Randômicos Modificado foi utilizado o método numérico de Runge Kutta de ordem 4. Abaixo são apresentadas as equações utilizadas. O método foi implementado utilizando o software Excel.

$$f(X) = k_{MPRM} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p) \quad (4-19)$$

$$h = 0,05; \quad X_0 = 0 \quad e \quad t_0 = 0 \quad (4-20)$$

$$t_{n+1} = t_n + h \quad (4-21)$$

$$X_{n+1} = X_n + \frac{h}{6} \cdot (k_1 + 2 \cdot k_2 + 2 \cdot k_3 + k_4) \quad (4-22)$$

Onde k_1 , k_2 , k_3 e k_4 são calculados pelas seguintes relações:

$$k_1 = f(X_n) \quad (4-23)$$

$$k_2 = f \left(X_n + \frac{h}{2} \cdot k_1 \right) \quad (4-24)$$

$$k_3 = f\left(X_n + \frac{h}{2} \cdot k_2\right) \quad (4-25)$$

$$k_4 = f(X_n + h \cdot k_3) \quad (4-26)$$

4.6 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Para avaliar quantitativamente a qualidade dos ajustes obtidos para cada modelo, foi utilizado o coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , calculado através das equações abaixo.

$$R_a^2 = 1 - \frac{(n_a - 1) \cdot SSE}{(n_a - k) \cdot SST} \quad (4-27)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - x_{i,calc})^2 \quad (4-28)$$

$$SST = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - \bar{x})^2 \quad (4-29)$$

onde,

SST: soma de erros totais;

SSE: soma de erros;

x_i : termo calculado no tempo t_i , utilizando conversão experimental;

$x_{i,calc}$: termo calculado no tempo t_i , utilizando os parâmetros ajustados;

\bar{x} : termo médio de x_i ;

n_a : número de dados utilizados para ajustar cada modelo;

k : número de parâmetros do modelo.

O quadro 4-4 apresenta os termos x_i e $x_{i,cal}$ para cada modelo.

Quadro 4.4 – Termos x_i e $x_{i, cal}$ para o cálculo do coeficiente de determinação ajustado de cada modelo.

Modelo	x_i	$x_{i, cal}$
MH	$-\ln(1 - X_i)$	$k_{MH} \cdot t_i$
MNNR	$3[1 - (1 - X_i)^{1/3}]$	$k_{MNNR} \cdot t_i$
MPR	$\left(\frac{2}{\psi}\right) \cdot [\sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X_i)} - 1]$	$k_{MPR} \cdot t_i$
MPRM	$\left.\frac{dX}{dt}\right _{no\ ponto\ i}$	$\frac{k_{MPRM} \cdot (1 - X_i) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X_i)}}{(1 + (c \cdot X_i)^p)}$

Além disso, foi calculado o desvio médio relativo, E, para os dados de concentração em função do tempo, segundo a equação (4-29).

$$E = \frac{100}{n_x} \sum_{i=1}^{n_x} \frac{|X_i - X_{i,calc}|}{X_i} \quad (4-30)$$

onde, X_i é a conversão experimental no tempo i e $X_{i,cal}$ é a conversão no tempo i calculada pelos modelos com os parâmetros previamente ajustados. O desvio médio relativo foi obtido para toda faixa de reação, enquanto que o coeficiente de determinação ajustado foi obtido apenas para a faixa de conversão onde foi realizado o ajuste dos respectivos modelos.

O desvio padrão das energias de ativação foi calculado com a seguinte relação:

$$\sigma_{\overline{E_a}} = \sqrt{\frac{1}{N \cdot (N - 1)} \sum_{i=1}^N (E_{a,i} - \overline{E_a})^2} \quad (4-31)$$

onde N é o número de replicatas.

No capítulo seguinte serão apresentados os resultados de todos os procedimentos apresentados anteriormente, além de uma discussão fundamentada nos tratamentos de cada dado obtido e nas informações trazidas da Fundamentação Teórica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Análise imediata, análise elementar e poder calorífico

A Tabela 5.1 apresenta a média dos resultados dos ensaios de análise imediata e análise elementar e do poder calorífico das biomassas investigadas, bagaço de maçã (BM) e borra de café (BC), dos *chars* produzidos na pirólise lenta (*char*-BM PL e *char*-BC PL) e do *char* produzido na pirólise rápida (*char*-BM PR).

Tabela 5.1 – Resultados de análise imediata, análise elementar e poder calorífico.

Amostra	BC	BM	<i>char</i> -BC PL	<i>char</i> -BM PL	<i>char</i> -BM PR
<i>Análise imediata</i>					
U (% , bruta)	0,55	0,87	0,90	1,11	1,86
MV (% , b.s. ^a)	75,52	80,55	17,02	14,24	10,28
CF (% , b.s.)	20,82	17,66	71,12	78,42	80,62
CZ (% , b.s.)	3,67	1,79	11,86	7,34	9,11
<i>Análise elementar</i>					
C (% , l.u.c. ^b)	57,68 ^c	53,10 ^c	86,63	88,11	n.d. ^d
H (% , l.u.c.)	7,79 ^c	7,93 ^c	2,58	2,55	n.d.
S (% , l.u.c.)	0,16 ^c	<0,01 ^{c,e}	0,41	0,21	n.d.
N (% , l.u.c.)	2,45 ^c	1,74 ^c	3,38	2,15	n.d.
O (% , l.u.c. ^f)	31,71 ^c	37,14 ^c	7,00	6,99	n.d.
Cl (% , l.u.c.)	0,22 ^c	<0,01 ^c	n.d.	n.d.	n.d.
F (ppm, l.u.c.)	n.d.	<0,10 ^{c,e}	n.d.	n.d.	n.d.
P (% , l.u.c.)	n.d.	0,08 ^c	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Poder Calorífico</i>					
PCS (<i>kcal kg⁻¹</i> , b.s.)	5770,46	5335,27	6709,73	7150,79	n.d.
PCI (<i>kcal kg⁻¹</i> , b.s.)	5375,77	4923,59	6586,02	7021,16	n.d.

^a Base seca; ^b Base livre de umidade e cinzas; ^c Fonte: José et al. (2011); ^d Não determinado; ^e Não quantificável; ^f Valor obtido por diferença.

Da Tabela 5.1 é possível observar que as duas biomassas, na sua forma bruta, possuem uma composição parecida, e tiveram um resultado parecido na etapa de devolatilização, sendo que o *char*-BM-PL apresentou um teor levemente mais baixo de matéria volátil em relação ao

char-BC-PL e a amostra pirolisada a uma taxa alta (*char-BM-PR*) apresentou uma concentração ainda menor.

Os gráficos obtidos na análise imediata de todas as amostras são mostrados nas Figuras 5.1 a 5.5:

Figura 5.1 – Análise imediata da amostra BM

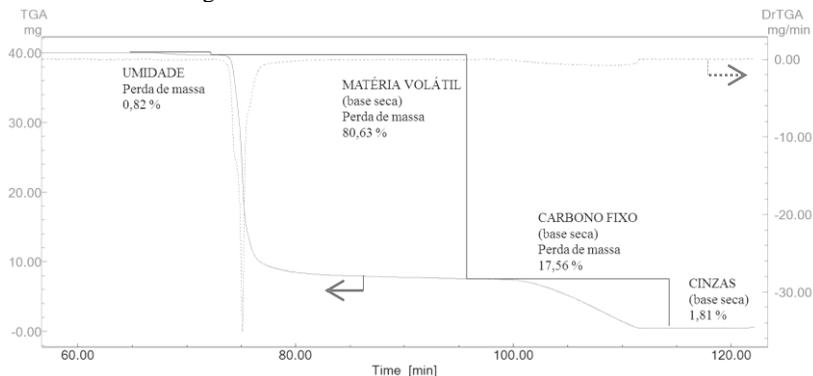


Figura 5.2 – Análise imediata da amostra BC

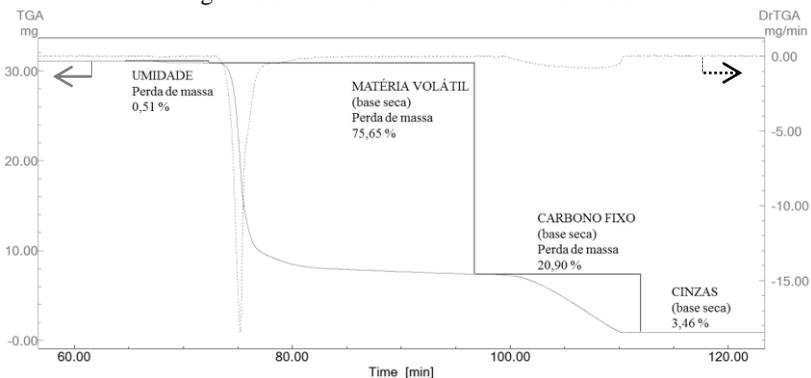
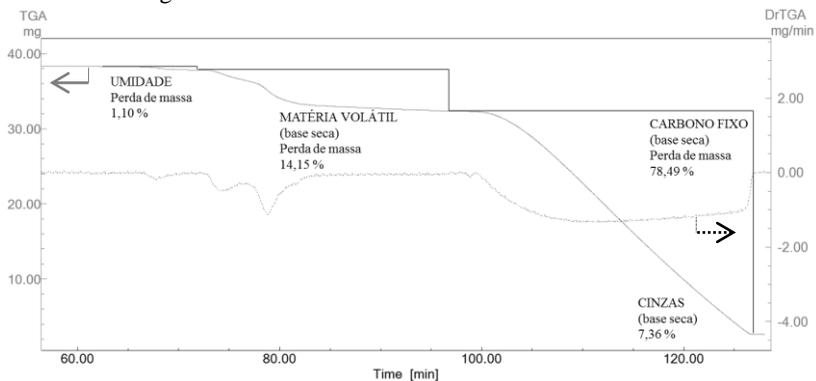
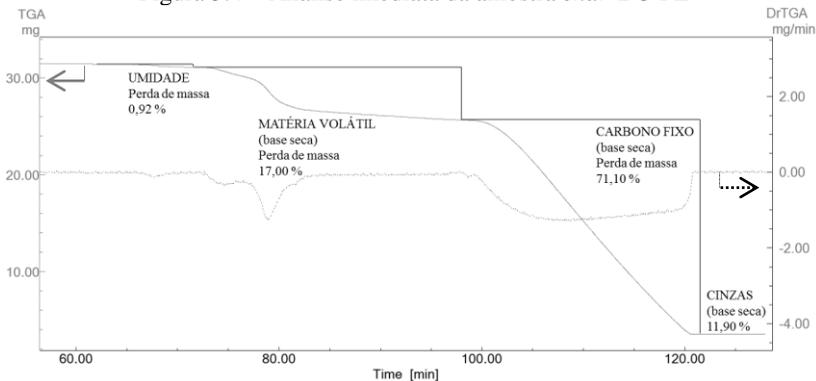
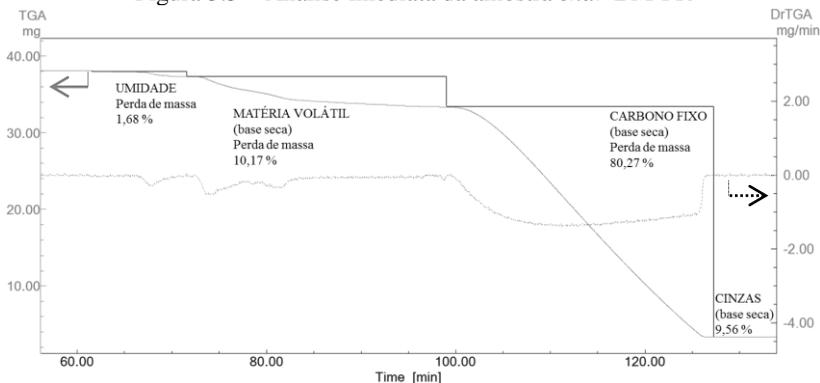


Figura 5.3 – Análise imediata da amostra *char-BM-PL*Figura 5.4 – Análise imediata da amostra *char-BC-PL*Figura 5.5 – Análise imediata da amostra *char-BM-PR*

Em todos os casos avaliados é possível observar três estágios distintos de perda de massa:

- o primeiro é atribuído à perda de umidade, que nesse caso é uma umidade residual porque, como descrito no item 4.1, a amostra foi seca antes de realizar a análise;

- o segundo estágio corresponde à liberação da matéria volátil, e é possível observar uma tendência no perfil da curva diferencial de perda de massa (escala à direita nos gráficos) de acordo com o tipo da amostra. As duas biomassas brutas apresentam um único pico de perda de massa logo no início da rampa de temperatura, ou seja, a maior parte da matéria volátil foi liberada em um curto espaço de tempo. Os *chars* resultantes da pirólise lenta apresentaram dois picos de perda de massa, com o último sendo um pouco mais intenso. No resíduo da pirólise rápida também houve a ocorrência do mesmo par de picos, porém o segundo foi bem menor. Do resultado apresentado na Tabela 5.1 nota-se que o *char*-BM-PR apresenta o menor teor de matéria volátil, o que indica uma diferença nas propriedades estruturais do sólido em relação ao *char* gerado na pirólise lenta;

- o último estágio representa a perda de carbono fixo, oxidado pelo oxigênio em temperatura elevada. A massa final consiste nas cinzas do material.

O efeito mais pronunciado da pirólise na análise elementar da amostra foi o enriquecimento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio no produto sólido do combustível em relação à amostra bruta. A consequência direta disso é o aumento no poder calorífico dos *chars*. As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram a localização das biomassas nos gráficos de combustíveis padrões apresentados no item 3 de Fundamentação Teórica, ficando evidente as variações no sólido que foram discutidas acima.

Figura 5.6 – Composição imediata das biomasses estudadas, % em massa

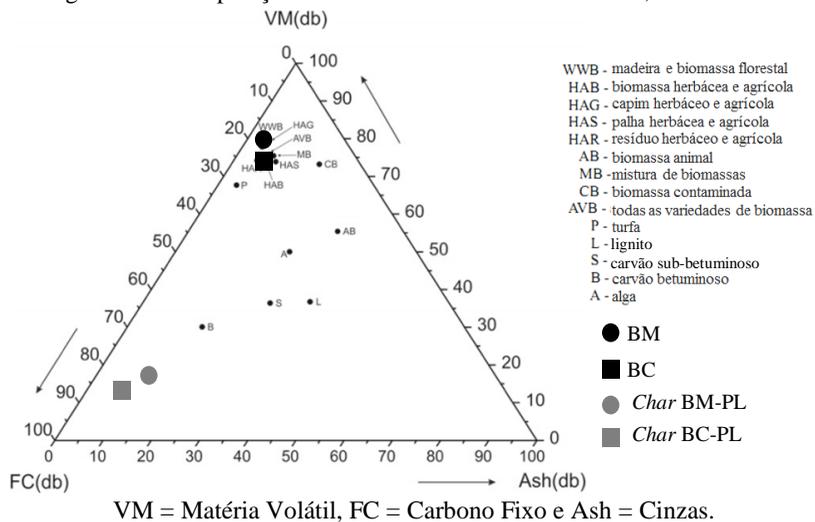


Figura 5.7 – Composição elemental das biomasses estudadas, % em massa

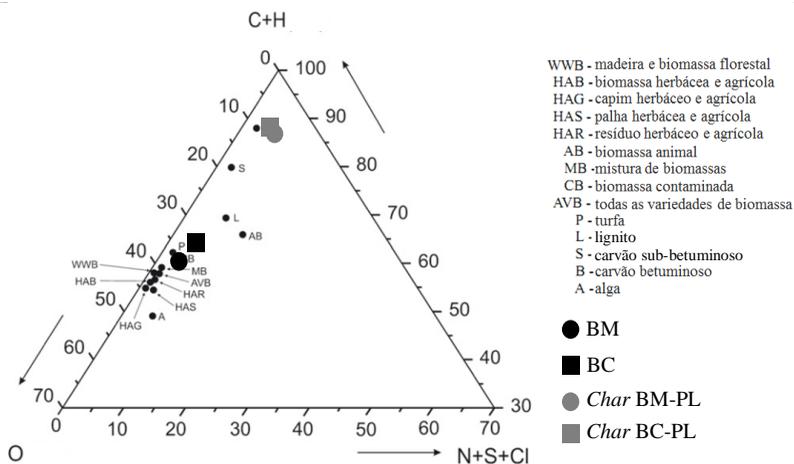
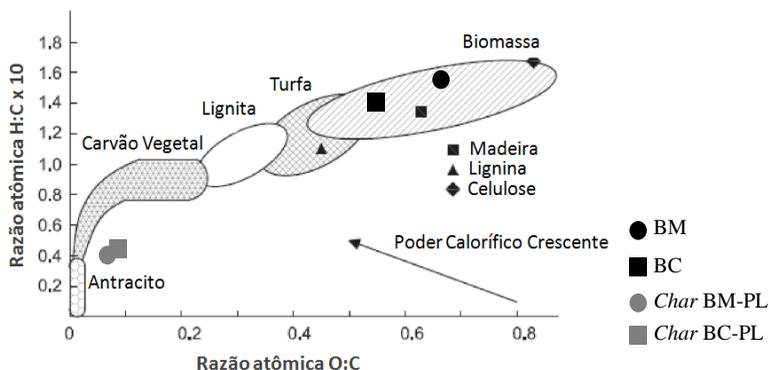


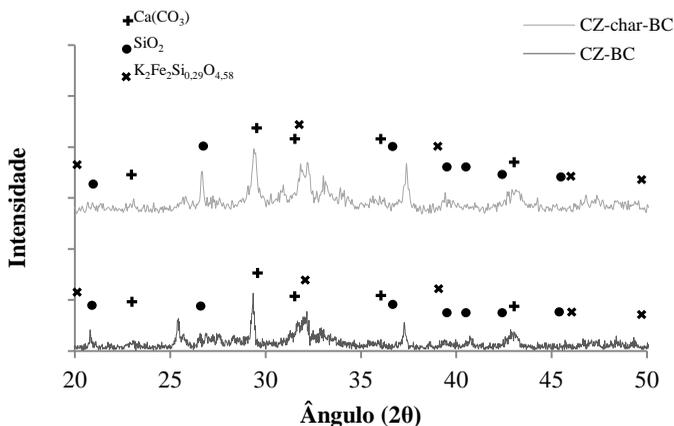
Figura 5.8 – Diagrama de Van Krevelen para as biomassas estudadas



5.1.2 DRX

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os dados da análise de difração de raios X das cinzas das amostras brutas da borra de café (CZ-BC) e do bagaço da maçã (CZ-BM) e das cinzas dos respectivos chars (CZ-char-BC e CZ-char-BM).

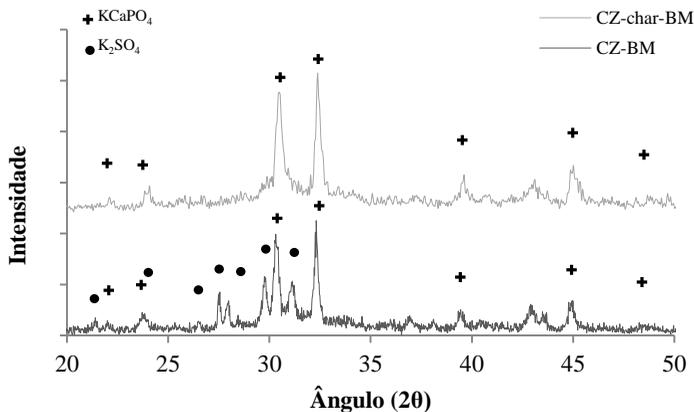
Figura 5.9 – Difratoogramas DRX para a biomassa borra de café e o respectivo char originado na pirólise lenta.



É possível concluir da figura acima que os sólidos são pouco cristalinos e que o tratamento térmico não teve muita influência na cristali-

nidade da amostra. As fases cristalinas destacadas correspondem aos principais componentes das cinzas (Tabela 4.2): CaO (26,68 %), SiO_2 (19,59 %) e Fe_2O_3 (13,66 %).

Figura 5.10 – Difratogramas DRX para a biomassa bagaço de maçã e o respectivo *char* originado na pirólise lenta.



Os resultados para o bagaço de maçã mostraram que, assim como a borra de café, o sólido apresenta baixo grau de cristalinidade. Duas fases cristalinas principais foram identificadas na amostra bruta, enquanto que no *char* foi apenas uma, em consequência do tratamento térmico aplicado. As fases cristalinas destacadas correspondem aos principais componentes das cinzas (Tabela 4.2): K_2O (31,27 %), P_2O_5 (18,52 %) e CaO (13,44 %).

Segundo Asadullah et al. (2010), *chars* de biomassa são materiais carbonosos altamente desorganizados que apresentam uma pequena quantidade de estrutura policristalina organizada.

Xiao et al. (2011) estudaram o efeito da temperatura na composição das cinzas de três biomassas (palha de arroz, serragem de pinus e folhas de parasol – árvore chinesa). Os autores concluíram que o aumento da temperatura aplicada na amostra leva a uma diminuição na intensidade do pico de difração dos metais.

Suárez-García et al. (2002) caracterizaram, através de DRX, algumas amostras de biomassa lignocelulósicas, entre elas a polpa de maçã residual da produção de suco e cidra. O difratograma obtido pelos autores é bastante similar ao da

Figura 5.10, onde também foi identificada a fase cristalina K_2SO_4 .

5.2 PIRÓLISE

A rampa de aquecimento controlada da pirólise lenta foi definida para iniciar com a temperatura de 200 °C, pois as reações pirolíticas começam a acontecer a partir desta temperatura. Assim, a taxa de aquecimento real dos ensaios foi calculada com a Equação (4-2). A Tabela 5.2 mostra os resultados médios obtidos:

Tabela 5.2 – Taxa de aquecimento real da pirólise lenta e da pirólise rápida.

	Pirólise Lenta	Pirólise Rápida
Taxa de aquecimento (°C·min ⁻¹)	11,7	227,9

O rendimento médio da pirólise lenta e rápida é mostrado na Tabela 5.3 para cada biomassa;

Tabela 5.3 – Rendimento médio da pirólise lenta e da pirólise rápida.

	BC-PL	BM-PL	BM-PR
Rendimento (%)	30,7	23,2	17,7

Da Tabela 5.3 observa-se que o rendimento da pirólise é diferente para as duas biomassas, e está relacionado com a quantidade de cinzas e carbono fixo (CZ+CF) de cada amostra (ZHANG et al., 2008). Para a borra de café CZ + CF é 24,49 e para o bagaço de maçã é 19,45. Em ambos os casos de pirólise lenta o rendimento foi um pouco maior do que este valor, enquanto para a pirólise rápida do BM o valor foi menor. Esta observação está de acordo com o que foi discutido anteriormente a respeito da influência das condições de pirólise na carbonização da biomassa: o rendimento da pirólise rápida é menor, pois a matéria volátil reage com o resíduo carbonoso. Além disso, também foi observado nos perfis termogravimétricos da análise imediata que os *chars* da pirólise lenta apresentaram teores maiores de matéria volátil, o que justifica o valor excedente de CZ+CF no rendimento.

5.3 GASEIFICAÇÃO

5.3.1 Transferência de massa externa e interna

Os efeitos de difusão foram avaliados de acordo com a variação

de temperatura, massa, tamanho de partícula e relação entre massa e fluxo, W/F, de acordo com o planejamento do Quadro 4.3. Os experimentos foram avaliados em pares de W/F constante e os resultados são apresentados nas Figuras 5.11 a 5.14.

Figura 5.11 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,5; temperatura 885° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$.

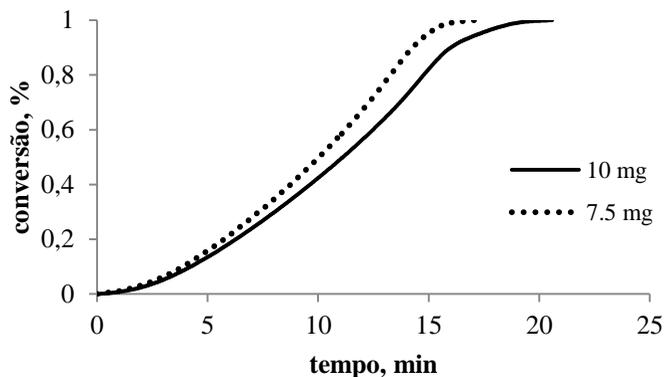


Figura 5.12 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,5; temperatura 830° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$.

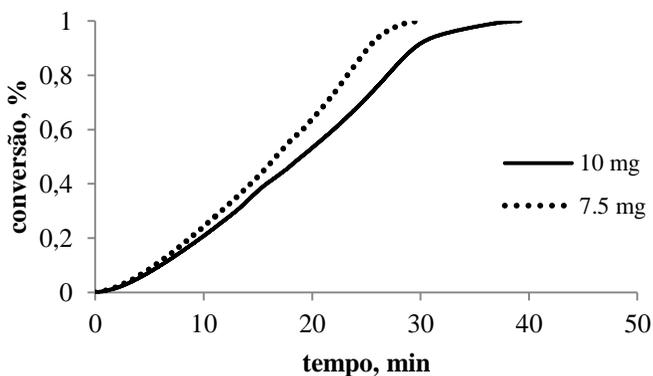


Figura 5.13 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,6; temperatura 855° C e $d_p < 300 \mu\text{m}$.

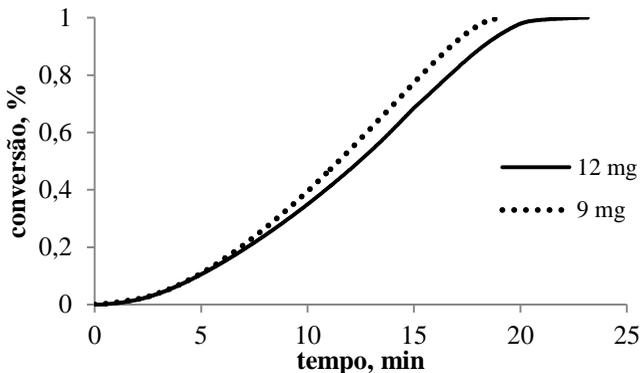
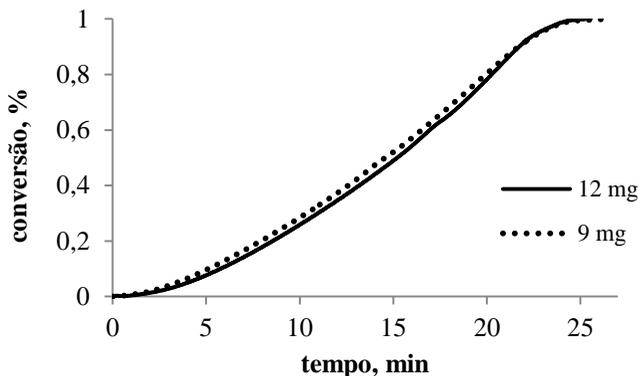


Figura 5.14 – Avaliação do regime controlador da reação. Condições experimentais: W/F 0,6; temperatura 855° C e $d_p < 106 \mu\text{m}$.



A primeira condição testada foi com uma temperatura de 900 °C e tamanho de partícula menor do que 300 μm . Este foi o tamanho de partícula utilizado para a pirólise da biomassa, mas é comum admitir que este parâmetro não sofre muita alteração durante a formação do *char*. Na Figura 5.11 é possível verificar o efeito da resistência à transferência de massa, uma vez que, neste caso, existe uma diferença de até 15 % entre as duas curvas de conversão com tempo, mantida a razão W/F fixa.

O próximo conjunto de experimentos teve como intuito avaliar o efeito da temperatura. A faixa de temperatura do regime cinético para as biomassas costuma ser um pouco mais baixa do que é notado para os

carvões. Bhat, Bheemarasetti e Rao (2001), por exemplo, estudaram a gaseificação da casca de arroz e, pelo ajuste dos modelos cinéticos, verificaram que em 885 °C o mecanismo da reação era influenciado pela resistência difusional.

Assim, na Figura 5.12 apresentam-se os resultados obtidos com as mesmas condições da figura anterior, apenas reduzindo a temperatura para 830 °C. É possível observar que não houve muita influência na diferença entre as curvas de conversão, a diferença máxima entre as curvas foi de 18 % para um mesmo tempo.

Para estudar o efeito da influência da difusão do gás através da região livre do cadinho até leito sólido, aumentou-se as massas para 12 e 9 mg. O fluxo necessário para manter a razão W/F igual a dos outros experimentos seria 240 mL·min⁻¹. Porém, este valor é superior ao fluxo máximo do equipamento. Desta forma foram utilizados os mesmos valores de fluxo: 150 e 200 mL·min⁻¹. Como a temperatura não exerceu muita influência, para o terceiro *set* de experimentos foi selecionada uma temperatura intermediária, de maneira a não restringir muito a faixa de temperatura de trabalho.

O resultado da Figura 5.13 confirma o efeito da altura do leito de *char* no cadinho. Uma massa maior implica em uma distância menor entre a superfície do cadinho e a amostra. Com isso uma pequena melhora foi observada em relação às outras duas condições estudadas, com um desvio máximo de 10 %.

Por fim, o último parâmetro alterado foi o tamanho da partícula ($d_p < 106 \mu\text{m}$), as outras condições foram mantidas do *set* de experimentos anterior. O comportamento das curvas na Figura 5.14 mostra que nestas condições a reação não sofre influência significativa da transferência de massa, com um desvio menor do que 3 % entre as curvas, comparando para um mesmo tempo.

A partir dos resultados obtidos, optou-se por trabalhar com as condições da Figura 5.14, ou seja, tamanho de partícula de 106 μm , tempo de residência de 0,6 mg·min·mL⁻¹ e temperatura máxima de 855 °C. A massa elegida foi 12 mg, por dois motivos principais: (i) quantidade representativa de amostra; (ii) minimizar a influência na medida da massa em função das variações do fluxo com a temperatura (MURILLO et al., 2006).

5.3.2 Curvas de reatividade

Muitos estudos têm sido feitos para correlacionar o comporta-

mento da reatividade de uma biomassa com suas características, principalmente em relação ao conteúdo mineral e à estrutura do *char*.

Uma das maneiras de se avaliar o efeito da matéria inorgânica é comparando diretamente múltiplas amostras com composições diferentes. Segundo Dupont et al. (2011), ao pirolisar e gaseificar estas amostras nas mesmas condições, as diferenças na reatividade podem ser atribuídas apenas às diferenças na estrutura morfológica e nos elementos inorgânicos presentes.

Por outro lado, variando as condições de pirólise, é possível estimar o efeito que gera a diferença na estrutura do *char* na reatividade do mesmo.

Neste trabalho foram utilizadas as duas abordagens de comparação citadas. Estudou-se a reatividade do *char* de duas biomassas de composição diferente e conhecida, pirolisadas na mesma condição: o *char* do bagaço de maçã obtido na pirólise lenta (BM-PL) e o *char* da borra de café também obtido na pirólise lenta (BC-PL). Analisou-se também a reatividade do *char* do bagaço de maçã obtido na pirólise rápida (BM-PR) para comparação com os resultados do BM-PL.

As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam as curvas de reatividade em função da conversão, nas três temperaturas estudadas. A diminuição da reatividade com a temperatura em todos os casos é consequência do caráter endotérmico da Reação de Boudouard.

Figura 5.15 – Perfil de reatividade em função da conversão para o *char* BM-PL

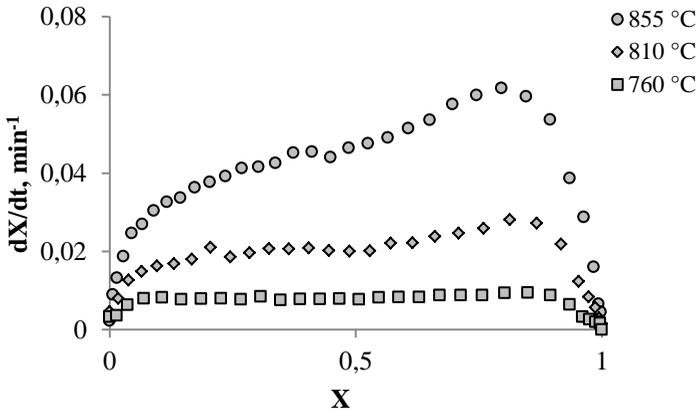
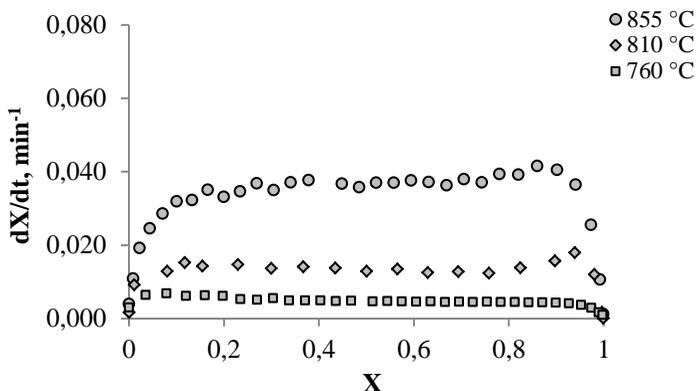
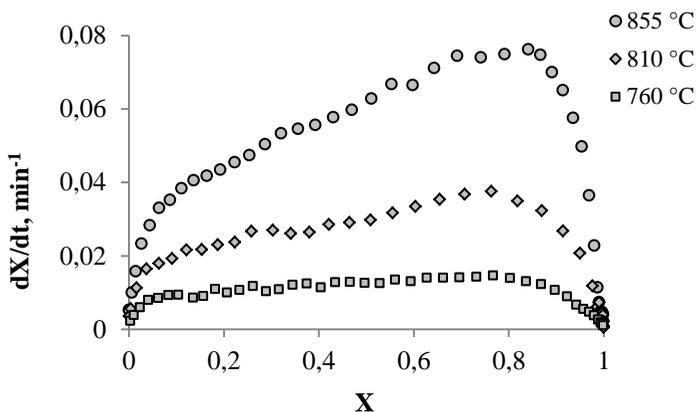


Figura 5.16 – Perfil de reatividade em função da conversão para o *char* BC-PLFigura 5.17 – Perfil de reatividade em função da conversão para o *char* BM-PR

Influência da matéria inorgânica

Como dito anteriormente, as diferenças de comportamento observadas nas Figuras 5.15 e 5.16 podem ser atribuídas à influência da composição de cada material. Enquanto para o bagaço de maçã, conforme a Tabela 4.2, as cinzas são compostas majoritariamente por $K_2O > P_2O_5 > CaO$, para a borra de café tem-se $CaO > SiO_2 > Fe_2O_3$.

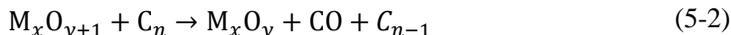
Os metais alcalinos e alcalinos terrosos são espécies reconhecidamente capazes de catalisar a gaseificação, principalmente o potássio e o cálcio. Zhang et al. (2008) avaliaram o efeito catalítico desta classe de metais e descobriram que os metais alcalinos (K e Na) possuem uma

maior atividade catalítica em relação aos metais alcalinos terrosos (Ca e Mg), com destaque para o potássio. Suzuki et al. (2011) obtiveram um resultado semelhante através da análise da reatividade de 28 amostras de biomassa, entre elas sete desmineralizadas ou impregnadas com metal. Os autores aplicaram nas amostras as mesmas condições de pirólise e gaseificação, e observaram três tipos de comportamento da reatividade: (1) a taxa da gaseificação atingindo um máximo em regiões de alta conversão; (2) o perfil da taxa mostrando dois picos de máximo, um no início e outro no final; e (3) a taxa não apresentando aumentos significativos durante toda faixa de conversão. Eles então relacionaram estes três grupos com a composição das biomassas. O perfil do grupo (1) é característico da ação catalítica do potássio, no grupo (2) a ação do cálcio é a predominante, e no grupo (3) foi o efeito inibidor do SiO₂ sobre a ação catalítica do potássio que levou aos resultados obtidos.

O potássio se encontra no estado líquido ou gasoso nas temperaturas de gaseificação. Isso facilita a movimentação do metal entre os sítios ativos. Com o avanço da reação, os poros internos são abertos e os voláteis remanescentes são liberados, elevando a área superficial da reação (ZHU, SONG e LIN, 2008). Além disso, também aumenta a razão metal/carbono, o que contribui com a elevação da reatividade da reação em conversões mais altas. O resultado para o *char* BM-PL, mostrado na Figura 5.15, se encaixa nesta definição do grupo (1), e a elevada quantidade de potássio na amostra vai ao encontro do que foi discutido. Observa-se na Figura 5.15 que o aumento do valor máximo da taxa é mais acentuado nas temperaturas mais altas. Uma possível explicação para este aspecto seria a influência da temperatura no estado físico do catalisador e, por consequência, na sua mobilidade pela estrutura do *char*.

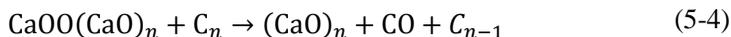
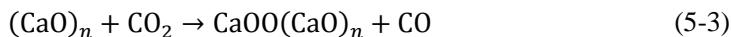
A partir da análise dos centros ativos do *char*, Suzuki et al. (2011) sugeriram duas possíveis justificativas para a rápida diminuição da taxa no final da reação: (1) a chegada da razão metal/carbono num valor muito alto onde o metal revestiria a pequena quantidade de carbono não reagido. Neste ponto, o acesso do CO₂ ao C seria a etapa limitante; (2): devido à alta pressão de vapor do potássio, a evaporação dele procederia em avançados estágios da gaseificação.

Suzuki et al. (2011) sugeriram o seguinte mecanismo para a gaseificação catalisada por metais alcalinos:



onde C_n corresponde ao carbono do sólido.

Já o cálcio está presente na forma de um óxido que sinteriza gradualmente com o avanço da gaseificação, conforme diminui a quantidade de carbono no qual ele está suportado. O mecanismo da reação, sugerido por Suzuki et al. (2011), é mais complexo que o do metal alcalino:



onde $(CaO)_n$ representa o CaO suportado no carbono. Assim, apenas uma parte do metal reage com o agente gaseificante.

Desta forma, o *char* BC-PL, mostrado no gráfico da Figura 5.16, pode ser classificado como integrante do grupo (2), pois seu comportamento e sua composição se encaixam na definição apresentada. Além do Ca, o ferro também é admitido como catalisador da reação. O efeito inibidor do SiO_2 não é relevante neste caso porque é sobre o K que ele atua preferencialmente, formando formas inativas de silicato de potássio. Kannan e Richards (1990) consideram esta preferência uma consequência da basicidade relativamente maior do potássio e da baixa mobilidade das espécies de cálcio.

Influência das condições da pirólise

Observando as Figuras 5.15 e 5.17 é possível analisar o efeito causado pela diferença na história térmica do *char*. O *char* BM-PL foi submetido a um aquecimento lento ($\sim 12 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), uma temperatura relativamente baixa ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e um longo tempo de residência (60 minutos). Já o *char* BM-PR foi preparado com condições opostas a essas: aquecimento rápido ($\sim 230 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), uma temperatura relativamente alta ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) e um curto tempo de residência (15 minutos). Cada um destes fatores é reportado na literatura como exercendo uma influência individual na taxa da reação: o aumento da taxa de aquecimento aumenta a reatividade, enquanto que temperaturas e tempos de residência maiores contribuem para a sua diminuição. O efeito sinérgico das variações testadas resultou no aumento da reatividade para as três temperaturas, ou seja, a influência positiva do aumento da taxa de aquecimento e da diminuição do tempo de residência foi mais expressiva do que a influência negativa do aumento na temperatura.

Kumar e Gupta (1994) estudaram a dependência da reatividade de duas biomassas de madeira em relação às mesmas variáveis. Aumentando a temperatura de pirólise em 200 °C eles obtiveram uma diminuição na reatividade de ~15 % para uma amostra e ~40 % para a outra (para gaseificação em 900 °C). Alterando a taxa de aquecimento de 4 °C·min⁻¹ para 30 °C·min⁻¹, o incremento da reatividade das amostras, na mesma temperatura de gaseificação anterior, foi de ~31 % e ~78 %. Por fim, a variação do tempo de residência se mostrou mais influente em temperaturas de gaseificação mais altas. Aumentando em uma hora este parâmetro a diminuição da reatividade foi ~21 % e ~58%. Todas as variações foram relacionadas com o aumento na organização estrutural da matriz carbonosa, o que tende a diminuir a quantidade de sítios de reação. Os resultados também permitem observar que uma das amostras foi mais sensível às alterações do que a outra. Porém o comportamento foi o mesmo.

O perfil das curvas das Figuras 5.15 e 5.16 manteve o mesmo comportamento, aumentando até atingir um ponto de máximo para conversões altas. Esta observação, levando em consideração a discussão sobre o efeito catalítico dos metais alcalinos, sugere que o potássio permaneceu na amostra mesmo nas condições mais extremas da pirólise rápida. Altamar-Consuegra (2013) aplicou as mesmas condições de pirólise rápida para a biomassa do bagaço de laranja que, assim como o bagaço de maçã, também possui altos teores de potássio. Através de análises por ICP-MS, a autora concluiu que a perda do potássio durante a pirólise foi desprezível.

5.3.3 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos testados para os três *chars* foram: Modelo Homogêneo, Modelo do Núcleo Não Reagido, Modelo de Poros Randômicos e Modelo de Poros Randômicos modificado. Os resultados experimentais e os calculados pelos 4 modelos são descritos em detalhes nos itens a seguir.

5.3.3.1 Modelo Homogêneo (MH)

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 apresentam o ajuste do MH para os dados das três amostras de *char* gaseificadas, no intervalo de conversão entre 5 e 80 %, e o resultado do ajuste em termos de conversão em função do tempo, para toda a faixa de reação.

Figura 5.18 – Modelo Homogêneo para o *char* BM-PL: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado.

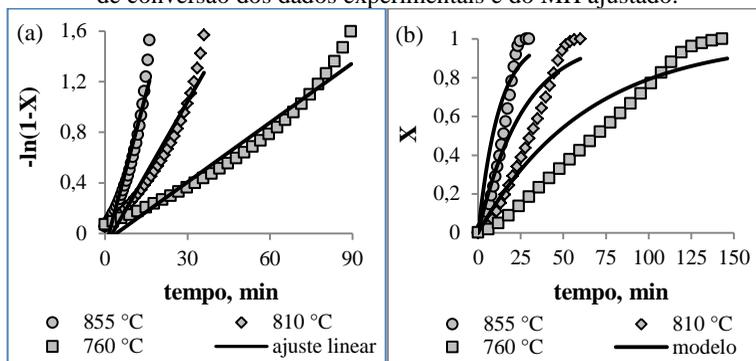


Figura 5.19 – Modelo Homogêneo para o *char* BC-PL: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado.

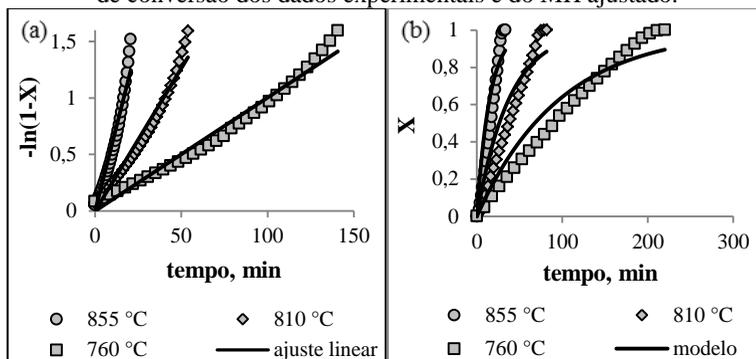
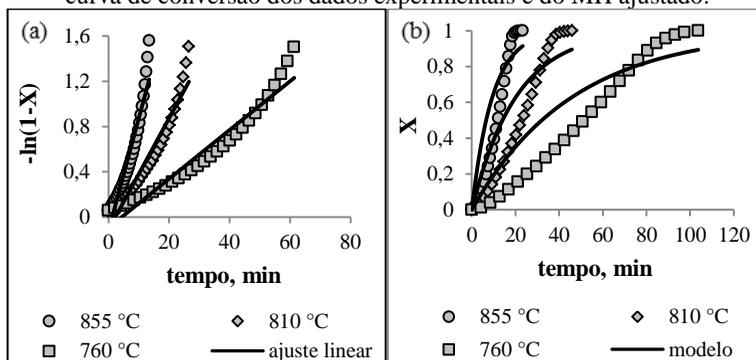


Figura 5.20 – Modelo Homogêneo para o *char* BM-PR: (a) ajuste MH; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MH ajustado.



A Tabela 5.4 apresenta os valores do coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , para os ajustes do Modelo Homogêneo, referentes às Figuras 5.18a, 5.19a e 5.20a, e o desvio relativo médio, E, das curvas de conversão em função do tempo geradas a partir dos respectivos ajustes, referente às Figuras 5.18b, 5.19b e 5.20b.

Tabela 5.4 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo Homogêneo.

Temperatura, °C	BM-PL			BC-PL			BM-PR		
	855	810	760	855	810	760	855	810	760
R_a^2	0,924	0,945	0,955	0,958	0,971	0,979	0,913	0,924	0,939
E (%)	134	126	62	87	47	21	150	103	90

O modelo homogêneo não se mostrou apropriado para representar os dados experimentais porque, como foi exposto na fundamentação teórica, este modelo supõe que a taxa da reação é proporcional ao sólido que ainda não reagiu, que por sua vez diminui homogeneamente com o tempo. Pelas Figuras 5.15 a 5.17 percebe-se claramente que este não é o comportamento das amostras estudadas.

Devido à sua simplicidade, este modelo é amplamente aplicado em análises cinéticas. Bhat, Bheemarasetti e Rao (2001) encontraram boa concordância com os dados experimentais da gaseificação de casca de arroz, tanto para o modelo homogêneo quanto para o modelo do núcleo não reagido. Resultado semelhante foi descrito por Ye, Agnew e Zhang (1998) quando avaliaram a cinética da gaseificação de um carvão australiano de baixo *rank*. Neste caso, eles perceberam pelos resultados obtidos que a contribuição da área superficial externa na taxa da reação era pequena e, por tal motivo, o modelo homogêneo foi considerado o mais adequado para o sistema estudado. Zhang et al. (2006), por sua vez, encontraram um bom ajuste do modelo homogêneo na gaseificação de antracito com vapor d'água. Porém, para mesma amostra gaseificada com CO₂, o modelo não se mostrou adequado.

Na Figura 5.21 apresenta-se o gráfico de Arrhenius com as constantes da taxa ajustadas pelo MH, para cada *char*. As constantes cinéticas calculadas pela Equação (3-9) são mostradas na Tabela 5.5.

Figura 5.21 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para o Modelo Homô-
neo.

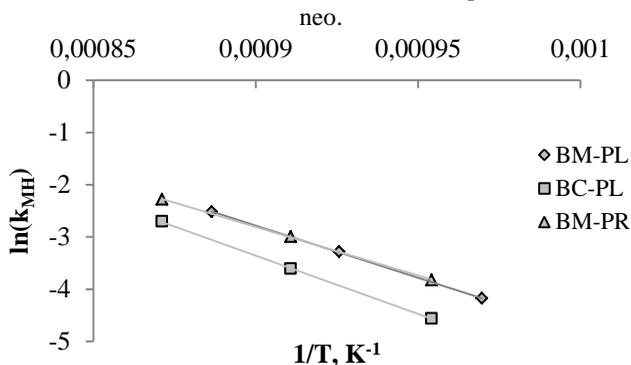


Tabela 5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MH.

	BM-PL	BC-PL	BM-PR
E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	165,8	185,8	154,8
k_0 , min^{-1} ($\times 10^{-6}$)	4,02	20,07	1,19

5.3.3.2 Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam o ajuste do Modelo do Núcleo Não Reagido, no intervalo de conversão entre 5 e 80 %, e o resultado do ajuste em termos de conversão em função do tempo, para toda a faixa de reação.

Figura 5.22 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o *char* BM-PL: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.

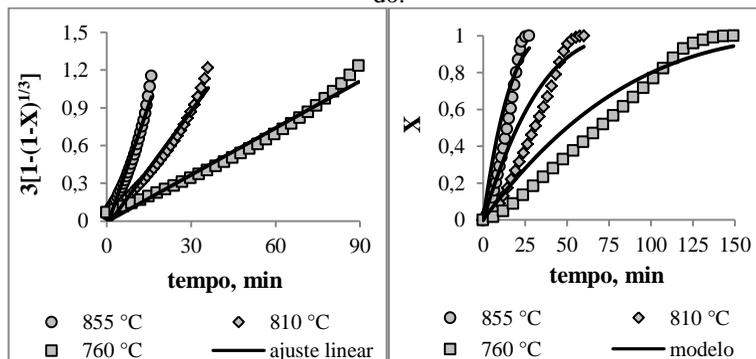


Figura 5.23 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o *char* BC-PL: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.

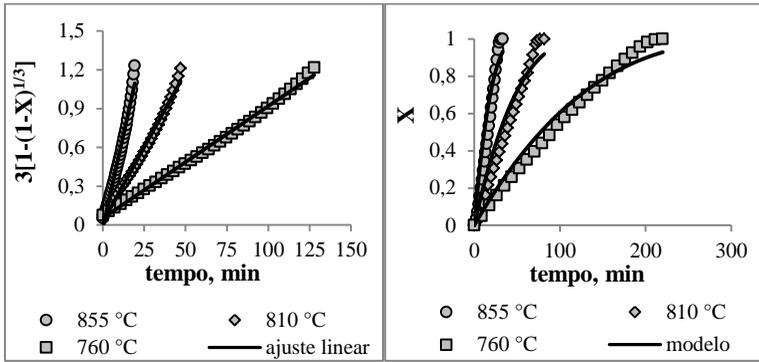
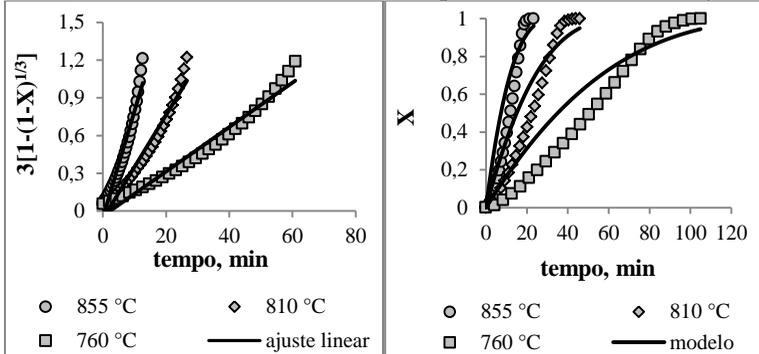


Figura 5.24 – Modelo do Núcleo Não Reagido para o *char* BM-PR: (a) ajuste MNNR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MNNR ajustado.



A Tabela 5.6 apresenta os valores do coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , para os ajustes do Modelo do Núcleo Não Reagido, referentes às Figuras 5.22a, 5.23a e 5.24a, e o desvio relativo médio, E , das curvas de conversão em função do tempo, referente às Figuras 5.22b, 5.23b e 5.24b.

Tabela 5.6 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo do Núcleo Não Reagido.

Temperatura, °C	BM-PL			BC-PL			BM-PR		
	855	810	760	855	810	760	855	810	760
R_a^2	0,955	0,971	0,979	0,981	0,989	0,994	0,947	0,956	0,966
E (%)	111	103	48	69	33	11	125	84	73

De forma parecida com o MH, o MNRR não prevê uma reatividade máxima, pois neste caso a equação do modelo descreve uma dependência da taxa com o tamanho do raio da partícula, que também diminui com o tempo de reação. O perfil dos gráficos gerados é semelhante aos resultados mostrados para o modelo homogêneo. Esta similaridade é decorrente da base teórica dos mesmos – como foi mostrado nas Figuras 3.19 e 3.21 – e pode ser observada em outros trabalhos (FERMOSO et al., 2009; BHAT, BHEEMARASETTI E RAJESWARA 2001; REEDY, AHMED E SRINIVASAKANNAN, 2013). Dentre as amostras estudadas, tem-se, pelos resultados da Tabela 5.6, que o menor desvio com este modelo foi obtido para *char* BC-PL.

Na Figura 5.25 apresenta-se o gráfico de Arrhenius com as constantes da taxa ajustadas pelo Modelo de Núcleo Não Reagido. As respectivas constantes cinéticas estão presentes na Tabela 5.7.

Figura 5.25 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo do Núcleo Não Reagido.

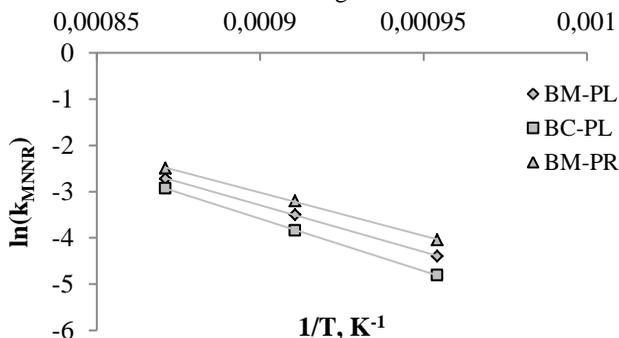


Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MNRR.

	BM-PL	BC-PL	BM-PR
E_a , kJ·mol ⁻¹	167,1	187,8	154,8
k_0 , min ⁻¹ (x10 ⁻⁶)	2,69	19,94	0,96

5.3.3.3 Modelo de Poros Randômicos (MPR)

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 mostram o ajuste obtido para o Modelo de Poros Randômicos.

Figura 5.26 – Modelo de Poros Randômicos para o *char* BM-PL: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.

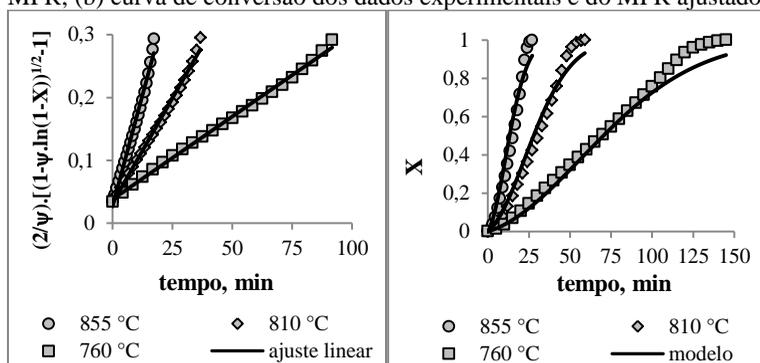


Figura 5.27 – Modelo de Poros Randômicos para o *char* BC-PL: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.

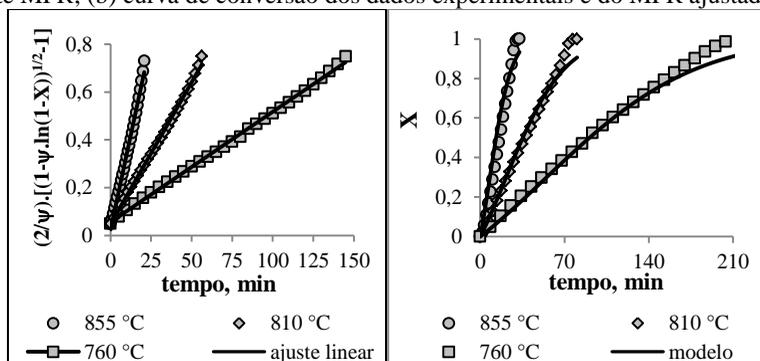
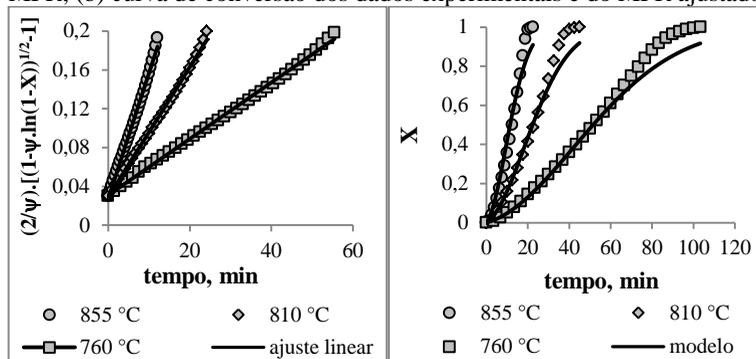


Figura 5.28 – Modelo de Poros Randômicos para o *char* BM-PR: (a) ajuste MPR; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPR ajustado.



A Tabela 5.8 apresenta os valores do coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , para os ajustes do Modelo de Poros Randômicos, referentes às Figuras 5.26a, 5.27a e 5.28a, e o desvio relativo médio, E, das curvas de conversão em função do tempo, referente às Figuras 5.26b, 5.27b e 5.28b.

Tabela 5.8 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo de Poros Randômicos.

Temperatura, °C	BM-PL			BC-PL			BM-PR		
	855	810	760	855	810	760	855	810	760
R_a^2	0,999	0,995	0,997	0,994	0,997	0,999	0,995	0,997	0,998
E (%)	39	23	8	50	19	9	24	10	7

Conforme comentado anteriormente, o ponto máximo da taxa que é previsto pelo modelo leva em consideração dois efeitos opostos: o aumento da superfície de reação associado aos poros e a diminuição dessa superfície conforme os poros colapsam progressivamente por intersecção. Porém, a conversão máxima para a qual o modelo consegue prever o auge da reatividade é em 0,393. As Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 confirmam que este não é o caso das amostras estudadas. Isto porque o modelo MPR não considera a ação catalítica da matéria mineral presente na biomassa (FERMOSO et al., 2008). Por este motivo, o modelo apresentou um desvio em conversões altas. Ainda assim, o resultado se mostrou muito mais satisfatório do que para os modelos MH e MNRR. Murillo et al. (2004), apesar de terem os dados bem representados por

um modelo semiempírico (Modelo Homogêneo Modificado), preferiram atribuir o melhor ajuste para o MPR, devido à sua base física que permitiu descrever a taxa da reação e também a evolução estrutural do sólido.

Na Figura 5.29 apresenta-se o gráfico de Arrhenius com as constantes da taxa ajustadas pelo MPR, para os três *chars*. As constantes cinéticas são mostradas na Tabela 5.9.

Figura 5.29 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo de Poros Randômicos.

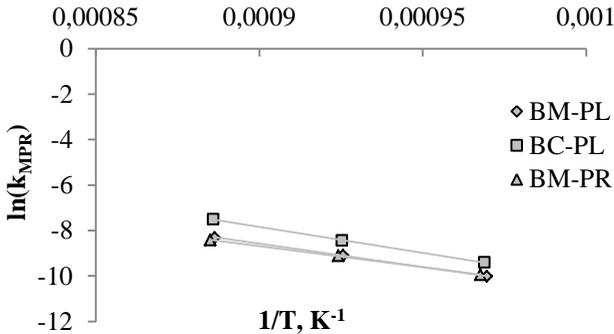


Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MPR.

	BM-PL	BC-PL	BM-PR
E_a , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	170,5	190,4	153,8
k_0 , min^{-1} ($\times 10^{-6}$)	1,20	22,3	0,18
ψ	51,8	5,6	101,0

Quando o parâmetro Ψ se aproxima de zero, o modelo prevê uma diminuição na reatividade em função da conversão, da mesma maneira que o MH e o MNNR (FERMOSO et al., 2008). Alguns autores encontraram uma relação entre o aumento da área superficial com o aumento da reatividade (TANGSATHITKULCHAI, JUNPIROM e KATESA, 2013, SEO et al., 2010), o que corrobora a teoria envolvida no modelo de poros randômicos.

Fermoso et al. (2008) estudaram a reatividade de 5 amostras com vapor de água, entre elas duas biomassas. Ele utilizou em suas análises o MPR, que forneceu um bom ajuste para uma das biomassas, mas não representou tão bem os dados da outra, cuja reatividade máxima se deu entre conversões altas (0,7 – 0,8) e cujo teor de potássio era muito mais

elevado do que da outra biomassa. O melhor ajuste foi obtido para a biomassa com menor valor de Ψ .

5.3.3.4 Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM)

As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 apresentam o ajuste do Modelo de Poros Randômicos para as três amostras gaseificadas.

Figura 5.30 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o *char* BM-PL: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.

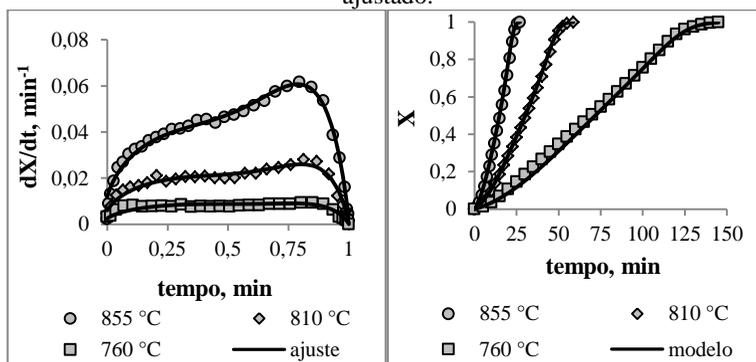


Figura 5.31 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o *char* BC-PL: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.

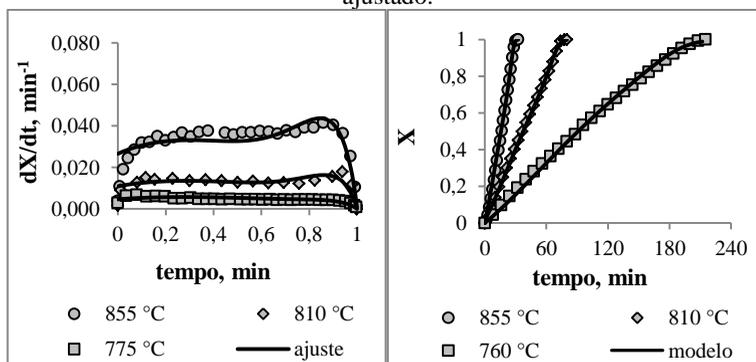
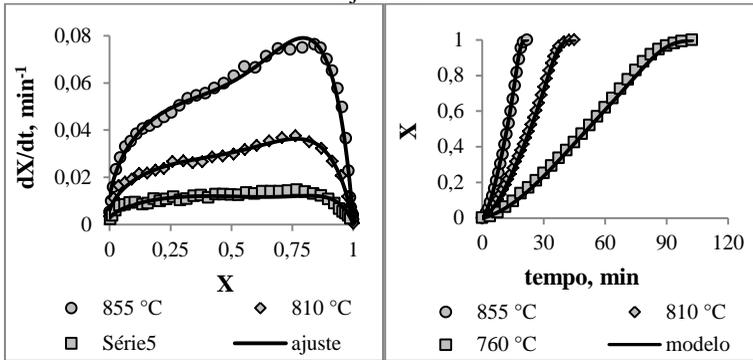


Figura 5.32 – Modelo de Poros Randômicos Modificado para o *char* BM-PR: (a) ajuste MPRM; (b) curva de conversão dos dados experimentais e do MPRM ajustado.



A Tabela 5.10 apresenta os valores do coeficiente de determinação ajustado, R_a^2 , para os ajustes do Modelo de Poros Randômicos Modificado, referentes às Figuras 5.30a, 5.31a e 5.32a, e o desvio relativo médio, E, das curvas de conversão em função do tempo, referente às Figuras 5.30b, 5.31b e 5.32b.

Tabela 5.10 – Coeficientes de determinação ajustado e desvios relativos médios para o Modelo de Poros Randômicos Modificado.

Temperatura, °C	BM-PL			BC-PL			BM-PR		
	855	810	760	855	810	760	855	810	760
R_a^2	0,983	0,957	0,851	0,719	0,687	0,689	0,988	0,984	0,897
E (%)	14	11	9	25	8	4	13	5	6

Este modelo semiempírico foi proposto por Zhang et al. (2008) com o objetivo de descrever os dados experimentais que apresentassem uma divergência com o que é previsto pelo modelo de poros randômicos, em relação ao comportamento da reatividade em função da conversão. Outros autores também têm sugerido modelos empíricos com a mesma finalidade (DUPONT et al., 2011; STRUIS et al., 2002; KHALIL et al., 2009).

Os resultados obtidos para este modelo foram altamente satisfatórios para todas as amostras, em todas as temperaturas. Zhang et al. (2008) aplicaram o MPRM em 14 biomassas. Os resultados para os

parâmetros c e p são semelhantes aos obtidos para os *chars* BM-PL, BC-PL e BM-PR.

Na Figura 5.33 apresenta-se o gráfico de Arrhenius com as constantes da taxa ajustadas pelo MPRM, para cada *char*. As constantes cinéticas são mostradas na Tabela 5.11.

Figura 5.33 – Gráfico de Arrhenius das três amostras para Modelo de Poros Randômicos Modificado.

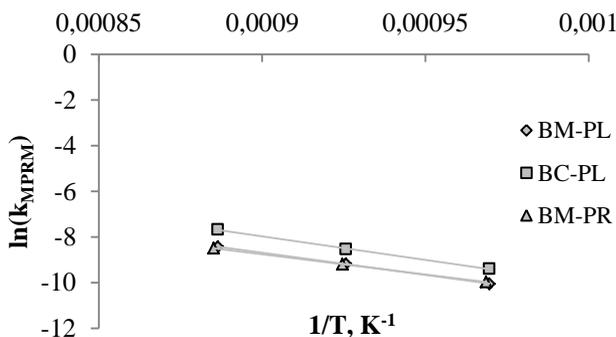


Tabela 5.11 – Parâmetros cinéticos obtidos com o MPRM.

	BM-PL	BC-PL	BM-PR
E_a , kJ·mol ⁻¹	161,5	171,6	147,1
k_0 , min ⁻¹ (x10 ⁻⁵)	4,4	27,0	0,78
ψ	57,8	5,6	101,0
c	1,30	1,24	1,30
p	4,96	7,43	4,98

Os valores obtidos das constantes c e p , para o MPRM das três amostras, estão coerentes com os resultados apresentados por Zhang et al. (2008), quando eles relacionaram estes parâmetros com a quantidade de potássio na amostra. Segundo estes autores, quanto maior o teor de potássio na amostra, menor o valor de p e maior o valor de c . Conforme mostrado na Tabela 5.11, os *chars* de bagaço de maçã apresentaram valores muito próximos, o que mais uma vez sugere que o metal não foi volatilizado nas duas condições de pirólise aplicadas à biomassa.

Em todos os casos mostrados anteriormente, o comportamento linear da constante da taxa com a temperatura nos gráficos de Arrhenius,

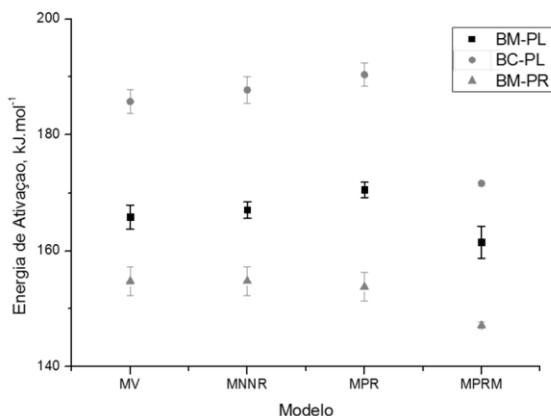
confirma que as condições experimentais usadas são apropriadas e o regime controlador é o da reação química em toda faixa de temperatura utilizada.

Entre os modelos teóricos aplicados, o MPR foi o que melhor representou os dados experimentais, embora para o final da reação as curvas de conversão tenha apresentado um afastamento entre os dados experimentais e os dados calculados pelo ajuste do modelo. Isto já era esperado, uma vez que o modelo leva em conta apenas as transformações estruturais da partícula, sem considerar os efeitos causados pelos componentes das cinzas. Em relação ao modelo semiempírico, os dados apresentaram um baixo desvio, o que também era esperado, pois como foi visto no item de revisão bibliográfica, este modelo é capaz de prever os casos onde a reatividade máxima se dá em altas conversões.

Os desvios relativos médios presentes nas Tabelas 5.4, 5.6, 5.8 e 5.10 conferem a seguinte ordem de adequação dos modelos: MPRM > MPR > MNNR > MH.

Os resultados indicam uma diminuição na energia de ativação da amostra de bagaço de maçã que foi pirolisada com taxa de aquecimento alta, em relação à amostra da pirólise lenta, confirmando as discussões do item anterior. A borra de café apresentou a maior energia de ativação e fator pré-exponencial. A Figura 5.34 mostra os valores de energia de ativação com o desvio padrão da média.

Figura 5.34 – Valores médios das energias de ativação para cada modelo com os respectivos desvios padrão da média.



É interessante observar na Figura 5.34 que a energia de ativação para os modelos teóricos ficou aproximadamente igual para as três amostras. Os modelos teóricos apresentaram os maiores valores, enquanto o modelo de poros randômicos modificado apresentou os menores. A ordem de grandeza é compatível com os dados da literatura, como é possível observar na Tabela 5.12. Como dito anteriormente, Altamar-Consuegra (2013) gaseificou o *char* de bagaço de laranja (BL), que foi submetido às mesmas condições de pirólise rápida do *char* BM-PR e o BL apresenta quantidade de potássio nas cinzas (31,48 %) que é equivalente ao BM (31,27 %). Comparando os resultados dos parâmetros cinéticos destas duas biomassas, encontra-se uma boa concordância.

Tabela 5.12 – Dados de parâmetros cinéticos da gasificação da Literatura.

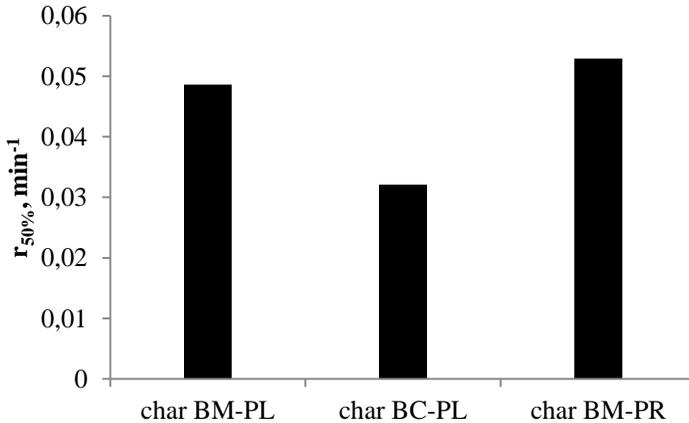
Amostra	Modelo	k_0 (min⁻¹)	E_a (kJ·mol⁻¹)	Referência
Serragem de Pinus	MH	$9,03 \cdot 10^5$	172	Seo et al. (2010)
Serragem de Pinus	MNNR	$3,75 \cdot 10^4$	142	Seo et al. (2010)
Serragem de Pinus	MPR	$1,51 \cdot 10^4$	134	Seo et al. (2010)
Caroço de azeitona	MH	$5,32 \cdot 10^6$	167	Fermoso et al. (2008)
Caroço de azeitona	MNNR	$4,26 \cdot 10^6$	167	Fermoso et al. (2008)
Caroço de azeitona	MPR	$1,33 \cdot 10^6$	167	Fermoso <i>et al.</i> (2008)
Bagaço de Laranja	MH	$7,56 \cdot 10^7$	179,6	Altamar-Consuegra (2013)
Bagaço de Laranja	MNNR	$2,08 \cdot 10^7$	169,5	Altamar-Consuegra (2013)
Bagaço de Laranja	MPR	$3,37 \cdot 10^5$	143,3	Altamar-Consuegra (2013)

A seleção do melhor modelo, segundo Molina e Mondragón (1998), depende de alguns fatores, como o tipo de amostra, o objetivo da modelagem e as condições experimentais. Os modelos teóricos que não levam em consideração as mudanças estruturais dos sólidos são os mais simples (MH e MNNR). Porém, para os casos expostos aqui, eles não se mostraram adequados na predição do avanço da conversão com o tempo. Já o modelo teórico que contabiliza as mudanças estruturais (MPR) é um pouco mais complexo e exige o cálculo de um parâmetro adicional.

Os modelos semiempíricos, apesar de serem capazes de prever os dados experimentais com sucesso, não possuem significado físico. A situação ideal seria a aplicação de um modelo teórico que fosse capaz de descrever tanto as mudanças estruturais que ocorrem na superfície dos sólidos, quanto o efeito catalítico dos metais alcalinos terrosos presentes nas cinzas das biomassas. Na ausência de um modelo ideal, para as condições apresentadas neste trabalho, considerou-se o Modelo de Poros Randômicos Modificado como mais adequado para representar os dados experimentais.

A Figura 5.35 apresenta a reatividade dos três chars, calculada com os parâmetros obtidos com o MPRM (apresentados na Tabela 5.11), para $X=50\%$ e $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$. É possível observar uma boa correlação com os dados experimentais, como foi discutido no item 5.3.2. A ordem de reatividade ficou $\text{char BM-PR} > \text{char BM-PL} > \text{char BC-PL}$, o que vai ao encontro de todas as conclusões apresentadas até o momento.

Figura 5.35 – Reatividade teórica em 50 % de conversão em $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$, para MPRM.



6 CONCLUSÕES

Das análises de caracterização das biomassas de bagaço de maçã e borra de café foi possível constatar que as biomassas possuem composições imediata e elementar parecidas, com valores próximos aos da literatura, para esta classe de combustível. Por outro lado, elas apresentaram diferenças significativas na composição inorgânica das cinzas. Estes materiais, quando submetidos à pirólise lenta, mostraram uma elevação dos teores de carbono fixo e uma diminuição nos teores de matéria volátil, assim como o aumento da quantidade de carbono e hidrogênio e a diminuição da quantidade proporcional de oxigênio. Estas características tornam os resíduos da pirólise potenciais matérias-primas para a gaseificação, equivalentes aos combustíveis fósseis. A análise de difração de raios X indicou que as condições de pirólise aplicadas pouco influenciaram as fases cristalinas das amostras e que os principais componentes inorgânicos permaneceram no sólido residual gerado. Comparando o resultado da pirólise lenta com o resultado da rápida, ambas aplicadas ao BM, foi possível constatar um maior rendimento para a lenta, confirmando as reações secundárias de carbonização que a taxa de aquecimento lenta proporciona durante o processo de pirólise.

A partir das curvas experimentais de reatividade em função do tempo foi possível verificar tanto a influência da matéria orgânica na catálise da reação, quanto a influência das condições de pirólise na taxa da reação. Enquanto o *char* do BM apresentou um perfil de reatividade típico de amostras ricas em potássio (aumento gradativo da reatividade até um ponto de máximo em altas conversões), o *char* da BC, pirolisado nas mesmas condições, apresentou características de amostras com predominância de cálcio (taxas altas no início e no fim da reação). Além disso, a taxa máxima obtida nas três temperaturas estudadas foi maior para o BM. Isso também está de acordo com a teoria que diz que os metais alcalinos possuem uma atividade catalítica maior do que os metais alcalinos terrosos. O efeito sinérgico das variações aplicadas nos parâmetros da pirólise resultou no aumento da reatividade do *char*, mantendo o mesmo perfil típico de gaseificação catalisada com potássio. O que sugere que, mesmo com as condições mais extremas (taxa e temperatura maiores), o potássio não evaporou durante o processo.

Dentre os modelos teóricos aplicados aos dados experimentais das três amostras gaseificadas, o melhor resultado foi para o Modelo de Poros Randômicos. Porém, ainda assim, o ajuste apresentou um desvio para concentrações acima de 70 %, o que é coerente com a teoria do modelo, que prevê um máximo considerando apenas os efeitos estrutu-

rais; o efeito catalítico dos metais alcalinos e alcalinos terrosos não é considerado. O Modelo de Poros Randômicos Modificado proposto por Zhang et al. (2008), foi o que forneceu a melhor predição dos dados de conversão. O modelo é mais complexo e a modificação tem como objetivo incluir os efeitos catalíticos na reação. Para todas as amostras, com este modelo, o desvio relativo médio ficou menor do que 25 %. A ordem geral obtida de qualidade do ajuste da conversão foi MPRM > MPR > MNRR > MH. Os parâmetros cinéticos calculados ficaram dentro da faixa encontrada na literatura, com as Energias de Ativação variando entre 147,1 e 190,4 kJ·mol⁻¹, e os fatores pré-exponenciais entre 7,8·10⁴ e 2,2·10⁷ min⁻¹.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Elaboração de um modelo teórico que seja capaz de descrever tanto as mudanças estruturais que ocorrem na superfície dos sólidos durante a gaseificação quanto o efeito catalítico dos metais alcalinos terrosos presentes nas cinzas das biomassas.

- caracterização dos *chars* em termos estruturais, antes e durante as reações de gaseificação, para relacionar estes parâmetros com o mecanismo da reação;

- otimização da pirólise para obter os *chars* com menor quantidade de matéria volátil e maior reatividade, alterando os principais parâmetros operacionais;

- gaseificação dos *chars* com outros agentes gaseificantes, principalmente vapor d'água, para comparar os dados de reatividade e estudar outras reações envolvidas neste tipo de conversão termoquímica;

- medição dos gases produzidos durante a gaseificação e a pirólise, para acompanhar o progresso das reações a partir dos produtos.

REFERÊNCIAS

ABIC – Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da Indústria de Café no Brasil - 2011**. Desempenho da Produção e Consumo Interno. Rio de Janeiro, 2012.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil**. 2012.

AL-HAMAMRE, Z.; FOERSTER, S.; HARTMANN, F.; KRÖGER, M.; KALTSCHMITT, M. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. **Fuel**. v. 96, p 70-76, 2012.

ALTAMAR-CONSUEGRA, A. S. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. 2013. 146 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

ARENA, U. Process and Technological Aspects of Municipal Solid Waste Gasification. A Review. **Waste Management**. v. 32, n. 4, p. 625-639, 2011.

ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; MIN, Z.; YIMSIRI, P.; LI, C.-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7935-7943, 2010.

ASIF, M.; MUNEEB, T. Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 11, n. 7, p. 1388-1413, 2007.

ASTM. E 1755. Standard test method for ash in biomass., 1984.

ASTM D 3176, Standard practice for ultimate analysis of coal and coke, September 29, 1989. Reaprovada 1997.

ASTM. D 5373. Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke, 2002.

ASTM. E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry., 2003.

ASTM. E 830. Standard test method for ash in the analysis sample of refuse-derived fuel, 1987. Reaprovada 2004.

ASTM. E 897. Standard test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel, 1988. Reaprovada 2004.

BARRETO, E. J. F.; RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. Caracterização energética da biomassa vegetal. In: **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: Soluções energéticas para a Amazônia**. Brasília, 2008, p. 52-63.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design**. Elsevier, 2010.

BHAT, A.; RAM BHEEMARASETTI, J. V. and RAJESWARA RAO, T. Kinetics of rice husk char gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 18, p. 2061-2069, 2001.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. **AIChE Journal**. v. 26, n. 3, p. 379-386, 1980.

BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. 2011. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Informativo Técnico SEAGRI. **Fruticultura: A Produção de Maçã no Brasil**. Novembro, 2010.

BRDE – Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. Superintendência de Planejamento. **Cadeia Produtiva de Maçã no Brasil: Limitações e Potencialidades**. Porto Alegre, Junho, 2011.

BU, J. **Kinetic analysis of coal and biomass co-gasification with Carbon Dioxide**. Dissertação (MSc). 2009. 190 p. West Virginia University. Morgantown, 2009.

BUTTERMAN, H. C.; CASTALDI, M. J. Influence of CO₂ Injection on Biomass Gasification. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 46, n. 26, p. 8875-8886, 2007.

ÇAKAL, G. Ö.; YÜCEL, H.; GÜRÜZ, A. G. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 262-268, 2007.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas, 2008.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of biomass pyrolysis. **Energy Sources**. v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; BRAR, S. K.; VERMA, M. Potential of apple pomace as a solid substrate for fungal cellulase and hemicellulase bioproduction through solid-state fermentation. **Industrial Crops and Products**. v. 38, n. 2, p. 6-13, 2012.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121-140, 2009.

DIN 51729-10 – Analysis of coal ash and coke ash by X-ray fluorescence (XFA), 1996.

DUPONT, C.; NOCQUET, T.; DA COSTA JR, J. A.; VERNETOURNON, C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9743-9748, 2011.

FAAII, A. P. C. Biomass combustion. In: **Enciclopedia of Energy**. Nova Iorque, 2004, p. 175-191.

FAOSTAT – Base de dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura. Disponível em <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: Janeiro, 2013.

FERMOSO, J.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Kinetic model comparison for steam gasification of

different nature fuel chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 91, n. 3, p. 779-786, 2008.

FERMOSO, J.; STEVANOV, C.; MOGHTADERI, B.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 287-293, 2009.

FOGLER, S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4 ed. Westford: Pearson Education, Inc., 2006, 1080p.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; FERREIRA, M. E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**. v. 249, n. 1, p. 267-272, 2009.

GAÑÁN, J.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M.; RAMIRO, A.; SABIO, E.; ROMÁN, S. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: preparation and characterization. **Applied Surface Science**. v. 252, n. 17, p. 5993-5998, 2006.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**. v.103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GAVALAS, G. R. A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates. **AIChE Journal**, v. 26, n. 4, p. 577-585, 1980.

GIL, M. V.; FERMOSO, J.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Intrinsic char reactivity of plastic waste (PET) during CO₂ gasification. **Fuel Processing Technology**. v. 91, n. 11, p. 1776-1781, 2010.

GOUVEA, B. M.; TORRES, C.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, E. S. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnol Lett**. v. 31, n. 9, p. 1315-1319, 2009.

GULLÓN, B.; FALQUÉ, E.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative applications in food industries. **Food Technol. Biotechnol**. v. 45, n. 4, p. 426-433, 2007.

HABIBI, R.; KOPYSCINSKI, J.; MASNADI, M. S.; LAM, J.; GRACE, J. R.; MIMS, C. A.; HILL, J. M. Co-gasification of biomass and non-biomass feedstocks: synergistic and inhibition effects of switchgrass mixed with sub-bituminous coal and fluid coke during CO₂ gasification. **Energy Fuels**. v. 27, n. 1, p. 494-500, 2013.

HIRATA, M.; KAWASAKI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUMOTO, K.; KABAYAMA, Y.; TAMURA, T.; TANADA, S. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. **J Colloid Interface Sci**. v. 254, n. 1, p. 17-22, 2002.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem. Rev.** v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IAC – InterAcademy Concil. **Lighting the Way: Toward a sustainable energy future**. Amsterdam, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **LSPA – Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, Outubro, 2012.

JENSEN, P. A.; FRANDBSEN, F. J.; DAM-JOHANSEN, K.; SANDER, B. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis. **Energy & Fuels**. v. 14, n. 6, p. 1280-1285, 2000.

JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; CONSUEGRA, A. S. A.; STRELAU, R.; MORITZ, D.; REFATTI, F.; DE SOUZA, M.; ELLWANGER, M. P. Projeto Biomfaener: Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia. 162p. Florianópolis, 2010.

KAJITANI, S.; ZHANG, Y.; UMEMOTO, S.; ASHIZAWA, M.; HARA, S. Co-gasification reactivity of coal and woody biomass in high-temperature gasification. **Energy Fuels**. v. 24, n. 1, p. 145-151, 2010.

KANNAN, M. P. and RICHARDS, G. N. Gasification of biomass chars in carbon dioxide: dependence of gasification rate on the indigenous metal content. **Fuel**, v. 69, n. 6, p. 747-753, 1990.

KANTE, K.; NIETO-DELGADO, C.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; BANDOSZ, T. J. Spent coffee-based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process. **J Hazard Mater**. v. 201-202, p. 141-147, 2012.

KHALIL, R.; VÁRHEGYI, G. B.; JÄSCHKE, S.; GRØNLI, M. G.; HUSTAD, J. CO₂ gasification of biomass chars: a kinetic study. **Energy Fuels**, v. 23, n. 1, p. 94-100, 2009.

KIRKELS, A. F.; VERBONG, G. P. J. Biomass gasification: still a promising? A 30-year global overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, n. 1, p. 471-481, 2011.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **J. Agric. Food Chem**. v. 56, n. 24, p. 11757-11760, 2008.

KUMAR, D.; VERMA, R.; BHALLA, T. C. Citric acid production by *Aspergillus niger* van. tieghem MTCC 281 using waste apple pomace as a substrate. **J. Food Sci Technol**. v. 47, n. 4, p 458-460, 2010.

KUMAR, M. and GUPTA, R. C. Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide. **Fuel**, v. 73, n. 12, p. 1922-1925, 1994.

LAHIJANI, P.; ZAINAL, Z. A.; MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M. Ash palm empty fruit bunch as a natural catalyst for promoting the CO₂ gasification reactivity of biomass char. **Bioresour. Technol.**, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.092>

LARKIN, S.; RAMAGE, J.; SCURLOCK, J. Bioenergy. In: **Renewable Energy**. 2004, p. 106-146.

LASA, H.; SALAICES, E.; MAZUMDER, J.; LUCKY, R. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics. **Chemical Reviews**. v. 111, n.9, p. 5404-5433, 2011.

LIU, H.; LUO, C.; KANEKO, M.; KATO, S.; KOJIMA, T. Unification of gasification kinetics of char in CO₂ at elevated temperatures with a modified random pore model. **Energy fuels**, v. 17, n. 14, p. 961-970, 2003.

- LIVINGSTON, W. R. **Biomass Ash Characteristics and Behaviour in Combustion, Gasification and Pyrolysis Systems**. Doosan Babcock Energy, 2007.
- LOO, S. V.; KOPPEJAN, J. Biomass fuel properties and basic principles of biomass combustion. In: **The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. Earthscan, 2008, p. 7-53.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivativa (DTG). In: **Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. E-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- LV, D.; XU, M.; LIU, X.; ZHAN, Z.; LI, Z.; YAO, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, 903-909, 2010.
- MAHAWAR, M.; SINGH, A.; JALGAONKAR, K. Utility of apple pomace as a substrate for various products: A review. **Food and Bioproducts Processing**. v. 90, n. 4, p. 597-605, 2012.
- MARQUEZ-MONTESINOS, F.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. **Fuel**. v. 81, p. 423-429, 2002.
- MATOS, A. T. **Tratamento de resíduos Agroindustriais**. Curso sobre tratamentos de resíduos agroindústrias. Universidade Federal de Viçosa. Maio, 2005.
- MCKENDRY, P. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. **Bioresource Technology**. v. 83, n.1, p. 37-46, 2002a.
- MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Versão Preliminar para Consulta Pública. Brasília, setembro, 2011.
- MME – Ministério de Minas e Energia. Geração Termelétrica – Biomassa. In: **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília, v.8, 2007.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Resenha Energética Brasileira**: Exercício de 2011 (Preliminar). Julho, 2012.

MITSUOKA, K.; HAYASHI, S.; AMANO, H.; KAYAHARA, K.; SASAOAKA, E. and UDDIN, M. A. Gasification of woody biomass char with CO₂: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 26-31, 2011.

MOLINA, A.; MONDRAGÓN, F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.

MURILLO, R.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; AYLÓN, E.; CALLÉN, M. S.; GARCÍA, T.; MASTRAL, A. M. Kinetic model comparison for waste tire char reaction with CO₂. **Ind Eng Chem Res.** v.43, n. 24, p. 7768-7773, 2004.

MURILLO, R.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; CALLÉN, M. S.; AYLÓN, E.; MASTRAS, A. M. Activation of pyrolytic lignite char with CO₂. Kinetic study. **Energy Fuels**, v. 20, n. 1, p 11-16, 2006.

MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A Review. **Resources, Conservation and Recycling.** v. 66, p. 45-58, 2012.

MUSSATTTO, S. I.; MACHADO, E. M. S.; MARTINS, S.; TEIXEIRA, J. A. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food Bioprocess Technol.** v. 4, p. 661-672, 2011.

NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; JACOBSONK.; DALAI, A. K. Characterization of canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy.** v. 35, n. 8, p. 1624-1631, 2010.

NETL – National Energy Technology Laboratory. **Gasification 2010 Worldwide Database.** Outubro, 2010.

NETO, D. V. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética.** 2012. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 37, n. 5, p. 611-630, 2011.

NOWICKI, L.; ANTECKA, A.; BEDYK, T.; STOLAREK, P.; LEDAKOWICZ, S. The Kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. **J Therm Anal Calorim**. v. 104, n. 2, p. 693-700, 2011.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 4, p. 375-383, 2005.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, n. 9, p. 2841-2851, 2010.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. **Energy from Biomass: A review of combustion and gasification technologies**. World Bank technical paper, Energy Series, 1999.

RAGHUNATHAN, K.; YANG, R. Y. K. Unification of coal gasification data and its applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, n. 5, p. 518-523, 1989.

RAMALAKSHMI, K.; RAO, L. J. M.; TAKANO-ISHIKAWA, Y.; GOTO, M. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different *in Vitro* model systems. **Food Chemistry**. v. 115, n. 1, p. 79-85, 2009.

REEDY, S. K.; AHMED, A. S.; SRINIVASAKANNAN, C. Gasification kinetics of date palm seed using carbon dioxide. **Int. J. Environ. Res.**, v. 7, n. 1, p. 97-104, 2013.

REIS, S. F.; RAI, D.K.; ABU-GHANNAM, N. Water room temperature as a solvent for extraction of apple pomace phenolic compounds. **Food Chem**. v. 135, n. 3, p 1991-1998, 2012.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF N. P.; Principles of gasification. In: **Gasification technologies. A primer for engineers and scientists**. Taylor & Francis. Boca Raton, p. 1-33.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Campinas: Editora Átomo, 2010.

SAWETTAPORN, S.; BUNYAKIAT, K.; KITTYANAN, B. CO₂ gasification of thai coal chars: Kinetics and reactivity studies. **Korean J Chem Eng.** v. 26, n. 4, p. 1009-1015, 2009.

SEO, D. K.; LEE, S. K.; KANG, M. W.; HWANG, J.; YU, T.-U. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. **Biomass and Bioenergy.** v. 34, n. 12, p. 1946-1953, 2010.

SHALINI, R.; GUPTA, D. K. Utilization of pomace from apple processing industries: A review. **J Food Sci Technol.** v. 47, n. 4, p. 365-371, 2010.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy.** v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

SOFEKUN, O. A. and DORAISWAMY, L. K. High-temperature oxidation of zinc sulfide: kinetic modeling under conditions of strict kinetic control. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, n. 9, p. 3163-3170, 1996.

STAHL, R.; HENRICH, E. **Definition of a Standard Biomass**. Renew, 2004.

STRUIS, R. P. W. J.; VON SCALA, C.; STUCKI, S.; PRINS, R. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. **Chemical Engineering Science.** v.57, n. 17, p. 3581-3592, 2002.

SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; LLORENTE, M. F.; TASCÓN, J. M. D. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. **Fuel**, v. 81, n. 9, p. 1161-1169, 2002.

SUZUKI, T.; NAKAJIMA, H.; IKENAGA, N.; ODA, H.; MIYAKE, T. Effect of mineral matters in biomass on the gasification rate of their chars. **Biomass Conv. Bioref.**, v. 1, n. 1, p. 17-28, 2011.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. Reactions of porous solids. In: **Gas-Solid Reaction**. Academic Press, 1976, p. 108-175.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. **Chemical Engineering Science**. v. 26, n. 11, p. 1901-1913, 1971.

TANGSATHITKULCHAI, C.; JUNPIROM, S.; KATESA, J. Comparison of kinetic models for CO₂ gasification of coconut-shell chars: carbonization temperature effects on char reactivity and porous properties of produced activated carbons. **Engineering Journal**, v. 17, n. 1, 2013.

TSAI, W. T.; LIU, S. C.; HSIEH, C. H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 93, p. 63-67, 2012.

TESSMER, H. Uma síntese histórica da evolução do consumo de energia pelo homem. **Revista Liberato**. Novo Hamburgo, v. 3, n. 3, 2002.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**. v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Inf. Econ.**, v. 24, p. 9-16, 1994.

VIRMOND, E. **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. 2007. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. 2011. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

WEA – World Energy Assessment. **Energy and the Challenge of Sustainability**. 2000.

XIAO, R.; CHEN, X.; WANG, F.; YU, G. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. **Renewable Energy**, v. 36, n. 1, p. 244-249, 2011.

YE, D. P.; AGNEW, J. B.; ZHANG, D. K. Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. **Fuel**. v. 77, n. 11, p. 1209-1219, 1998.

YIP, K.; TIAN, F.; HAYASHI, J.-I.; WU, H. Effect of alkali and alkaline earth metallic species on biochar reactivity and syngas compositions during steam gasification. **Energy & Fuels**. v. 24, n. 1, p. 173-181, 2010.

ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, E. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. **Fuel**. v. 75, n. 5, p. 545-550, 1995.

ZHANG, L.; HUANG, J.; FANG, Y.; WANG, Y. Gasification reactivity and kinetics of typical chinese anthracite chars with steam and CO₂. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 1201-1210, 2006.

ZHANG, Y.; ASHIZAWA, M.; KAJITANI, S.; MIURA, K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**. v 87, n. 4-5, p. 475-481, 2008.

ZHENG, Z.; SHETTY, K. Solid-state production of beneficial fungi on apple processing wastes using glucosamine as the indicator of growth. **J. Agric. Food Chem.** v. 46, n. 2, p. 783-787, 1998.

ZHU, W.; SONG, W.; LIN, W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. **Fuel Processing Technology**. v. 89, n. 9, p. 890-896, 2008.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R. Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. **Journal of Cleaner Production**. v. 34, p. 49-56, 2012.