

Tatiana Ramos Pacioni

**OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR MEIO DA
GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
COM VAPOR DE ÁGUA**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

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

Florianópolis

2017

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

Pacioni, Tatiana Ramos

Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água / Tatiana Ramos Pacioni ; orientador, Humberto Jorge José ; coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. - Florianópolis, SC, 2017.
183 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3. Gaseificação de biomassa. 4. Gás de síntese. I. Jorge José, Humberto. II. de Fátima Peralta Muniz Moreira, Regina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Folha com assinaturas

Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Dina Bastos Ramos e Rogerio Luciano
Pacioni.

AGRADECIMENTOS

Ao Breno, por compartilhar as ideias e os ideais, pelo companheirismo e por continuar fazendo os meus dias mais felizes.

Aos meus pais, irmãos, cunhadas e sobrinhos, pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida.

Ao Tiago e à Débora, pela amizade e pela introdução do Kung Fu na minha vida, principalmente nesse período .

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

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, aos professores do EQA e ao secretário do departamento, Edevilson.

Ao laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC, em especial ao técnico Américo Cruz, pela disponibilidade de realização das análises de MEV e EDS.

À Central de Análises do departamento de Engenharia Química e Engenharia de alimentos, em especial ao técnico Leandro Guarezi, pelas análises de FTIR e área superficial BET.

À todos os colegas do LEMA que participaram do laboratório em algum momento durante período do meu doutorado: Andrei, Camila, Camilla, Eduardo, Gabriela, José Luiz, José Victor, Luciane, Mariana, Rosângela, Suélen, Valdemar e Yenny. Agradeço em especial à Michele, Diniara, Alex e aos bolsistas Maria Fernanda e Matheus, pelos auxílios na realização do meu trabalho.

Aos professores da banca, pela disponibilidade e contribuições.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pelo fornecimento das amostras.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudo

O correr da vida embrulha tudo,
a vida é assim: esquenta e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem.

(Guimarães Rosa)

RESUMO

A conversão termoquímica de biomassa, ao mesmo tempo em que representa uma forma de geração alternativa de energia, pode servir como uma solução viável para eliminar a necessidade da disposição final de rejeitos. O objetivo deste estudo foi avaliar as características físico-químicas de quatro resíduos agroindustriais (bagaço de maçã, borra de café, cevada e serragem) e suas respectivas capacidades de gaseificação com vapor de água visando a produção do gás de síntese (H_2O e CO). As biomassas brutas foram pirolisadas em um reator de quartzo com 400 mL/min de N_2 , a uma taxa de aproximadamente 200 °C/min e tempo de residência de 5 minutos em 900 °C. Tanto as biomassas brutas quanto os *chars* formados na pirólise foram caracterizados por análises físico-químicas. A cinética da gaseificação com vapor de água dos *chars* foi avaliada em uma balança termogravimétrica em condições isotérmicas e sob pressão atmosférica, e a identificação dos produtos foi feita em um cromatógrafo gasoso. Na comparação entre as biomassas, a cevada teve o pior desempenho e foi descartada para estudos adicionais. Na faixa de temperatura estudada, a ordem de reatividade encontrada foi borra de café > bagaço de maçã > serragem. Entre os modelos cinéticos testados, o modelo semiempírico, baseado no modelo de poros randômicos, foi o único ajustado com sucesso em toda faixa de grau de conversão para as três biomassas. As energias de ativação obtidas variaram entre 168,4 e 183,8 kJ/mol e os fatores pré-exponencial entre $1,93 \cdot 10^7$ e $4,73 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$. Pelo gráfico de Arrhenius foi possível observar a troca de regime controlador da reação, em temperaturas específicas para cada *char*. A ordem da reação em relação à pressão parcial de vapor de água não sofreu grandes variações para diferentes amostras ou para a troca do regime cinético, apresentando um valor médio de 0,75. Na produção de gás de síntese foram observados picos de formação de H_2 e CO em altas conversões. No regime cinético, o perfil de formação do CO_2 acompanhou o mesmo comportamento da reatividade, enquanto que no regime difusional a formação deste gás se distanciou progressivamente do perfil da reatividade com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Gaseificação. Gás de síntese. Energia renovável. Resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The thermochemical conversion of biomass is a form of alternative energy generation, and at the same time it can serve as a viable solution to eliminate the need for disposal of waste. The aim of this study was to evaluate the physico-chemical characteristics of four agroindustrial residues (apple pomace, spent coffee grounds, barley and sawdust) and their steam gasification capability aiming the production of synthesis gas (H_2O e CO). The raw biomass were pyrolyzed in a quartz reactor of 400 ml/min N_2 at a rate of 200 °C/min and a 5 minute residence time at 900 °C. Both raw biomasses and the chars formed in pyrolysis were characterized by their physico-chemical characteristics. The kinetics of steam gasification of char was assessed in a thermogravimetric balance in isothermal conditions and atmospheric pressure, and the identification of the products was performed on a gas chromatograph. Among the studied biomasses, barley presented the worst performance and was ruled out for further study. In the studied temperature range, the order of reactivity found was spent coffee ground > apple pomace > sawdust. Among the kinetic models tested, the semi-empirical model, based on the random pore model, was the only one successfully fitted to the three biomasses in the whole range of conversion degree. The activation energies obtained varied between 168.4 and 183.8 kJ/mol and the pre-exponential factors and between $1.93 \cdot 10^7$ and $4.73 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$. From the Arrhenius plot it was possible to observe the change in the kinetic regime at specific temperatures for each char. The order of reaction with respect to the steam partial pressure did not suffer large variations for different samples or for changing the kinetic regime presenting an average value of 0.75. In synthesis gas production it was observed the formation of H_2 and CO peaks at high conversions. In the kinetic regime, CO_2 formation evolution followed the same trend of the reactivity profile, while in the diffusional regime it gradually distanced itself from the reactivity profile with increasing temperature.

Keywords: Gasification. Synthesis gas. Renewable energy. Agroindustrial residues.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Composição geral da biomassa vegetal.....	34
Figura 2 – Alguns exemplos de rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa.....	40
Figura 3 – Balanço dos produtos da pirólise e da gaseificação.....	43
Figura 4 – Exemplos de aplicações do gás de síntese.....	49
Figura 5 – Regimes cinéticos da gaseificação em uma partícula porosa de <i>char</i>	52
Figura 6 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise.....	65
Figura 7 – Corte lateral do reator de pirólise no interior do forno.....	66
Figura 8 – Perfil típico de temperatura da amostra durante a pirólise.....	67
Figura 9 – Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança DYNATHERM HP-ST.....	69
Figura 10 – Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.....	70
Figura 11 – Composição imediata das biomassas brutas e dos respectivos <i>chars</i>	81
Figura 12 – Composição elementar das biomassas brutas e dos respectivos <i>chars</i>	82
Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção dos <i>chars</i> de bagaço de maçã, borra de café, serragem e cevada.....	84
Figura 14 – Imagens da análise de MEV para (a) BM 50X, (b) c-BM 50X, (c) BM 500X e (d) c-BM 500X.....	86
Figura 15 – Imagens da análise de MEV para (a) BC 50X, (b) c-BC 50X, (c) BC 500X e (d) c-BC 500X.....	87
Figura 16 – Imagens da análise de MEV para (a) SR 50X, (b) c-SR 50X, (c) SR 500X e (d) c-SR 500X.....	87
Figura 17 – Imagens da análise de MEV para (a) CV 50X, (b) c-CV 50X, (c) CV 500X e (d) c-CV 500X.....	88

Figura 18 – Espectros FTIR das amostras de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira nas formas brutas e <i>chars</i>	89
Figura 19 – Perfil termogravimétrico da amostra de bagaço de maçã	91
Figura 20 – Perfil termogravimétrico da amostra de borra de café	91
Figura 21 – Perfil termogravimétrico da amostra de serragem de madeira .	91
Figura 22 – Perfil termogravimétrico da amostra de cevada	92
Figura 23 – Comparação da conversão e da reatividade entre as amostras de biomassa na gaseificação a 800 °C com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água	94
Figura 24 – Conversão em função do tempo e reatividade em função da conversão para as amostras (a) c-BM, (b) c-BC e (c) c-SR em diferentes temperaturas e pressão parcial de vapor de água de 0,3 bar	97
Figura 25 – Ajuste do modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira.	99
Figura 26 – Ajuste do modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de reatividade para as amostras (a) c-BM em altas temperaturas, (b) c-BM em baixas temperaturas, (c) c-BC em altas temperaturas, (d) c-BC em baixas temperaturas, (e) c-SR em altas temperaturas e (f) c-SR em baixas temperaturas	101
Figura 27 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira	103
Figura 28 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para o bagaço de maçã, a borra de café e a serragem de madeira	104
Figura 29 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM nas temperaturas do regime 1	109
Figura 30 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação com vapor de água do c-BM nas temperaturas do regime 2	110
Figura 31 – Concentração total de gás e relação H ₂ /CO em diferentes temperaturas para gaseificação do bagaço de maçã com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água.....	112

Figura 32 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação da borra de café com 0,3 bar de pressão parcial de água	113
Figura 33 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação da serragem de madeira com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água	113
Figura 34 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã à 800 °C, (b) borra de café à 800 °C e (c) borra de café à 700 °C, gaseificados com diferentes pressões parciais de vapor de água.....	115
Figura 35 – Gráfico da ordem de reação em termos do agente gaseificante para as duas biomassas em diferentes pressões parciais de vapor de água (0,05 a 0,3 bar).....	116
Figura 36 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM em 800 °C com diferentes pressões parciais de vapor de água	118
Figura 37 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação do bagaço de maçã a 800 °C	119
Figura 38 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação da borra de café a 800 °C.....	120
Figura 39 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação da borra de café a 700 °C.....	120
Figura 40 – Concentração total de gás e relação H_2/CO no estudo da reação de <i>shift</i> na presença das cinzas de bagaço de maçã, borra de café e serragem a 650 °C.....	123
Figura 41 – Concentração total de gás e relação H_2/CO no estudo da reação de <i>shift</i> na presença das cinzas de bagaço de maçã, borra de café e serragem a 850 °C.....	123
Figura 42 – Comparação da gaseificação dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã e (b) borra de café com pressão parcial de 0,3 bar de CO_2 e 0,3 bar de vapor de água, na temperatura mais alta do regime 1 para a gaseificação com H_2O	124
Figura 43 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã e (b) borra de café com pressão parcial de CO_2 de 0,3 bar	126

Figura 44 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para os <i>chars</i> de bagaço de maçã e borra de café na gaseificação com CO	127
Figura 45 – Produção de CO, em fração molar, e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM com CO ₂	129
Figura 46 – Produção de CO, em fração molar, e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC com CO ₂	130
Figura 47 – Ajuste do modelo homogêneo (MH) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira	153
Figura 48 – Ajuste do modelo do núcleo não reagido (MNNR) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira.....	154
Figura 49 – Ajuste do modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira.....	155
Figura 50 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC nas temperaturas do regime 1.....	159
Figura 51 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC nas temperaturas do regime 2.....	160
Figura 52 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-SR nas temperaturas do regime 1.....	161
Figura 53 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-SR nas temperaturas do regime 2.....	162
Figura 54 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC a 700 °C com diferentes pressões parciais de vapor de água.....	165
Figura 55 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC a 800 °C com diferentes pressões parciais de vapor de água.....	166
Figura 56 – Isotermas de adsorção e dessorção dos <i>chars</i> desmineralizados de bagaço de maçã, borra de café e serragem	171

Figura 57 – Imagens da análise de MEV para (a) c-BMd 50X, (b) c-BMd 500 X, (c) c-BCd 50X, (d) c-BCd 500 X, (e) c-SRd 50X e (f) c-SRd 500X....	172
Figura 58 – Espectros FTIR das amostras de <i>chars</i> desmineralizados de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira	173
Figura 59 – Comparação da gaseificação das amostras originais e desmineralizadas dos <i>chars</i> de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira, em diferentes temperaturas, com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água.....	175
Figura 60 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para os <i>chars</i> desmineralizados de bagaço de maçã, de borra de café e de serragem de madeira	176
Figura 61 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos <i>chars</i> desmineralizados de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira, com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água.....	177
Figura 62 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BMd	180
Figura 63 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BCd	180
Figura 64 – Produção, em fração molar, de CO ₂ , CO e H ₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-SRd.....	181
Figura 65 – Concentração total de gás e relação H ₂ /CO em diferentes temperaturas para gaseificação do <i>char</i> desmineralizado do bagaço de maçã com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água	182
Figura 66 – Concentração total de gás e relação H ₂ /CO em diferentes temperaturas para gaseificação do <i>char</i> desmineralizado da borra de café com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água.....	182
Figura 67 – Concentração total de gás e relação H ₂ /CO em diferentes temperaturas para gaseificação do <i>char</i> desmineralizado da serragem de madeira com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de biomassas de resíduos agroindustriais	39
Tabela 2 – Reações típicas da gaseificação	42
Tabela 3 – Especificações do gás de síntese para diferentes aplicações.....	50
Tabela 4 – Nomenclatura das amostras brutas e dos respectivos <i>chars</i>	59
Tabela 5 – Matéria mineral das cinzas (% , b.s.).....	60
Tabela 6 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata das biomassas e dos <i>chars</i>	61
Tabela 7 – Características dos dois módulos da termobalança da Rubotherm	70
Tabela 8 – Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID <i>Shimadzu</i> e do metanador MTZ-1 acoplado	71
Tabela 9 – Programação utilizada para os ensaios de gaseificação com vapor de água	73
Tabela 10 – Programação utilizada para o estudo da reação de <i>shift</i>	73
Tabela 11 – Programação utilizada para os ensaios de gaseificação com CO ₂	74
Tabela 12 – Condições experimentais de pressão parcial (em bar) dos agentes gaseificantes aplicadas para cada amostra	74
Tabela 13 – Equações linearizadas dos modelos teóricos utilizadas no ajuste aos dados experimentais.....	76
Tabela 14 – Rendimento médio de <i>char</i> obtido nas pirólises, em base seca	79
Tabela 15 – Resultados das análises de caracterização das amostras brutas e dos <i>chars</i> de biomassa.....	80
Tabela 16 – Composição mineral das amostras.....	85
Tabela 17 – Parâmetros de combustibilidade das biomassas brutas.....	93
Tabela 18 – Coeficientes de determinação ajustados obtidos com os modelos homogêneos, do núcleo não reagido e de poros randômicos para o c-BM, c-BC e c-SR.....	98
Tabela 19 – Coeficientes de determinação ajustados obtidos com o modelo de poros randômicos modificado para o c-BM, c-BC e c-SR.....	102

Tabela 20 – Parâmetros cinéticos da gaseificação com vapor de água obtidos a partir do MPRM para as três biomassas em estudo	105
Tabela 21 – Dados cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial da gaseificação com vapor de água para o regime 1	106
Tabela 22 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os <i>chars</i> c-BM, c-BC e c-SR, na faixa de temperatura estudada	107
Tabela 23 – Parâmetros ajustados a partir do MPRM para as duas biomassas em estudo variando a pressão parcial de vapor	117
Tabela 24 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do MPRM para os <i>chars</i> c-BM e c-BC, gaseificados com CO ₂	127
Tabela 25 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os <i>chars</i> c-BM e c-BC, na faixa de temperatura estudada.....	128
Tabela 26 – Resultados das análises de caracterização dos <i>chars</i> desmineralizados	170
Tabela 27 – Composição mineral das amostras de <i>chars</i> de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira originais e desmineralizados obtidos na análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	172
Tabela 28 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do MPRM para os <i>chars</i> desmineralizados das três biomassas em estudo	178
Tabela 29 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os <i>chars</i> c-BMd, c-BCd e c-SRd, na faixa de temperatura estudada	178

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Borra de café
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BM	Bagaço de maçã
b.s.	Base seca
BSM	Balança de suspensão magnética
c-BC	<i>char</i> da borra de café
c-BCd	<i>char</i> da borra de café desmineralizada
c-BM	<i>char</i> do bagaço de maçã
c-BMd	<i>char</i> do bagaço de maçã desmineralizado
c-CV	<i>char</i> da cevada
c-SR	<i>char</i> da serragem
c-SRd	<i>char</i> da serragem desmineralizada
CV	Cevada
DTA	Análise térmica diferencial, μV
DTG	Taxa de perda de massa, mg/min
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EIA	Departamento de Energia dos Estados Unidos
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
HPLC	<i>High pressure liquid chromatography</i>
IA	Índice alcalino
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
LEMA	Laboratório de energia e meio ambiente
l.u.c.	Livre de umidade e cinzas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MH	Modelo homogêneo

MNNR	Modelo do núcleo não reagido
MPR	Modelo de poros randômicos
MPRM	Modelo de poros randômicos modificado
OECD	Organização para a cooperação e desenvolvimento econômico
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
SDG	Sistema de dosagem de gás
SR	Serragem
SSE	Soma dos erros
SST	Soma dos erros totais
TGA	Análise termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Parâmetro semiempírico do MPRM, adimensional
C	Fração de carbono na amostra, % em massa
CF	Fração de carbono fixo na amostra, % em massa
CZ	Fração de cinzas na amostra, % em massa
dX/dt	Taxa da reação ou reatividade, min^{-1}
E_A	Energia de ativação, kJ/mol
f	Parâmetro do método da unificação, adimensional
h_g	Calor latente da água, kJ/kg
H	Fração de hidrogênio na amostra, % em massa
HR	Taxa de aquecimento, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
k	Constante da taxa, min^{-1}
k_0	Fator pré-exponencial, min^{-1}
k_{MH}	Fator pré-exponencial para o MH, min^{-1}
k_{MNNR}	Fator pré-exponencial para o MNNR, min^{-1}
k_{MPR}	Fator pré-exponencial para o MPR, min^{-1}
k_{MPRM}	Fator pré-exponencial para o MPRM, min^{-1}
L_0	Comprimento específico médio inicial dos poros, m/kg
m_0	Massa inicial, mg
$m(t)$	Massa no tempo t, mg
MV	Fração de matéria volátil na amostra, % em massa
n	Ordem da reação em relação ao agente gaseificante, adimensional
N	Fração de nitrogênio na amostra, % em massa
O	Fração de oxigênio na amostra, % em massa
p	Parâmetro semiempírico do MPRM, adimensional
P_{H_2O}	Pressão parcial de vapor de água, bar
P/P_0	Pressão relativa
r	Taxa da reação ou reatividade, min^{-1}

R	Constante dos gases, J/(K·mol)
R_a^2	Coefficiente de determinação ajustado, adimensional
S	Fração de enxofre na amostra, % em massa
S_0	Área superficial específica média inicial dos poros, m ² /kg
t	Tempo, min
T	Temperatura, K ou °C
TG	Perda de massa, % em massa
U	Fração de umidade na amostra, % em massa
X	Grau de conversão, adimensional
X'	Grau de conversão do método na unificação, adimensional
η	Rendimento mássico da pirólise, adimensional
ξ	Extensão da reação, adimensional
ψ	Parâmetro estrutural do MPR, adimensional
ρ_s	Massa específica do sólido, kg/m ³
τ	Tempo adimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 OBJETIVOS	31
1.1.1 Objetivo Geral	31
1.1.2 Objetivos Específicos	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 BIOMASSA	33
2.1.1 Definição	33
2.1.2 Composição	34
2.1.3 Biomassas residuais	36
2.2 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA	40
2.3 GASEIFICAÇÃO	44
2.3.1 Pirólise	44
2.3.2 Características estruturais	45
2.3.3 Parâmetros de operação	47
2.3.4 Gás de síntese	48
2.4 CINÉTICA	50
2.4.1 Regime controlador da reação	51
2.4.2 Modelos cinéticos	52
2.5 MECANISMO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA	56
2.6 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	57
3 MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 AMOSTRAS	59
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
3.2.1 Análise imediata	60
3.2.2 Análise elementar	62
3.2.3 Poder calorífico	62
3.2.4 Área BET e volume de poros	63
3.2.5 Índice alcalino	63
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	63
3.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho	64
3.2.8 Combustibilidade	64
3.3 PIRÓLISE	65
3.3.1 Equipamentos	65
3.3.2 Procedimento experimental	66
3.4 GASEIFICAÇÃO	68
3.4.1 Equipamentos	68
3.4.1.1 Termobalança	68
3.4.1.2 Cromatógrafo gasoso	71
3.4.2 Procedimento experimental	71

3.4.2.1 Testes de gaseificação com vapor de água	72
3.4.2.2 Estudo da reação de shift	73
3.4.2.3 Estudo da reação de Boudouard	73
3.4.2.4 Determinação dos gases	75
3.5 ANÁLISE CINÉTICA	75
3.6 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	79
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	79
4.2.1 Análise imediata	81
4.2.2 Análise elementar e poder calorífico	82
4.2.3 Estrutura porosa	83
4.2.4 Composição mineral	85
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	86
4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	88
4.2.7 Combustibilidade	90
4.3 GASEIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA	93
4.3.1 Comparação e seleção das amostras	94
4.3.2 Efeito da temperatura	96
4.3.3 Efeito da pressão parcial de vapor de água	114
4.4 AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES DE SHIFT E DE BOUDOUARD	121
4.4.1 Reação de shift	122
4.4.2 Reação de Boudouard	124
5 CONCLUSÕES	131
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
REFERÊNCIAS	135
APÊNDICE A – Gráficos do ajuste dos modelos teóricos aos dados de gaseificação com vapor de água	150
APÊNDICE B – Gráficos da produção de gás nos regimes 1 e 2	157
APÊNDICE C – Gráficos da produção de gás para diferentes pressões parciais de H ₂ O	163
ANEXO A – Efeito da composição mineral das biomassas na gaseificação com vapor de água	167

1 INTRODUÇÃO

Fontes de energia renováveis desempenham um papel fundamental para um cenário mundial equilibrado e sustentável, uma vez que a tendência atual da demanda energética é crescer de forma contínua e acelerada. De acordo com o relatório “Perspectivas Energéticas Internacionais 2013”, publicado pelo Departamento de Energia dos EUA (EIA, 2013), o consumo de energia entre 2010 e 2040 aumentará em 56%, sendo a maior proporção referente aos países não pertencentes à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), com aumento de 90%.

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de energia para as atividades do mundo moderno, e o relatório do EIA estima que até 2040 eles ainda serão responsáveis pelo suprimento de 80% da demanda global. A intensa exploração deste tipo de combustível origina uma série de desafios, como impactos ambientais e financeiros, além de conflitos militares e geopolíticos (GARCÍA et al., 2012; SURISSETTY; KOZINSKI; DALAI, 2011). Uma das principais estratégias para garantir as demandas futuras sem comprometer os recursos naturais existentes atualmente é a diversificação da matriz energética. Dessa forma, é fundamental o desenvolvimento de pesquisas que visem a geração de energia a partir de materiais alternativos. Dentre as opções disponíveis, os combustíveis renováveis têm recebido destaque nos últimos anos, especialmente os chamados biocombustíveis (incluindo biomassa na forma de resíduos sólidos municipais e resíduos industriais e agroindustriais), em consequência de vantagens como baixo potencial poluidor, ampla distribuição e neutralidade em relação à emissão de CO₂ (YUAN et al., 2011).

Uma das formas de valorização energética de resíduos que está em evidência recentemente é a conversão termoquímica, por sua versatilidade tanto de utilização de matéria-prima quanto em relação aos produtos gerados. 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 alternativa ao descarte dos mesmos. Esse processo pode representar um papel estratégico no conjunto de metodologias e ações sobre Gestão integrada de resíduos sólidos.

A gaseificação com vapor de água é considerada com especial interesse pelo alto poder calorífico dos gases produzidos (H₂ e CO), a velocidade da reação quando comparada com outros agentes gasei-

ficantes e por ser o método de conversão térmica que oferece o maior rendimento estequiométrico de H_2 . O hidrogênio é um dos combustíveis de maior importância na atualidade pela alta densidade energética e pela ausência de emissões e subprodutos durante a sua combustão (PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014; MERMOUD et al., 2006). Diferente do que ocorre para carvões, o mecanismo da gaseificação com vapor de água das biomassas ainda não é completamente entendido, devido principalmente aos aspectos catalíticos oriundos da matéria mineral inerente às mesmas.

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), Virmond (2011), Bork (2011), Filho (2014), Susin (2015) e Batistella (2015), foi avaliado o uso potencial de diferentes biomassas (lodos frigorífico e sanitário e resíduos agroindustriais) na geração de energia por meio da pirólise ou combustão, tanto em termos de eficiência quanto em controle de emissão de poluentes. Neto (2012) e Languer (2015) estudaram a pirólise de lodos sanitários como opção de pré-tratamento térmico e para produção de bio-óleo. No campo da gaseificação, três trabalhos de biomassa gaseificadas com CO_2 foram realizados (ALVES, 2016; ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013; PACIONI, 2013). Por fim, Domenico (2013) e Collazzo (2013) fizeram um estudo profundo sobre a gaseificação de carvões minerais brasileiros utilizando vapor de água. Além disso, dois artigos com parte dos resultados apresentados nesta tese foram publicados em 2016 (PACIONI et al., 2016; SOARES et al., 2016).

A principal motivação desta tese é dar continuidade ao estudo da gaseificação que vem sendo conduzido no grupo de trabalho do laboratório LEMA, unindo o viés de pesquisa com biomassas à aplicação da tecnologia de gaseificação com vapor de água. As biomassas selecionadas para tal foram bagaço de maçã, borra de café, serragem de madeira e cevada, que correspondem a resíduos gerados em grande quantidade durante os respectivos processos agroindustriais, representando um grande potencial para geração de energia, ainda não aproveitado adequadamente. O entendimento do processo da gaseificação de biomassas residuais com vapor de água ainda é escasso atualmente, porém ele é essencial para a aplicação adequada da tecnologia visando o melhor aproveitamento da técnica citada. Neste sentido, buscou-se caracterizar as biomassas e então avaliar os resultados da gaseificação de cada biomassa em diferentes condições com a finalidade de elucidar importantes aspectos do processo global, por meio da avaliação conjunta dos dados

cinéticos e da produção de gases das reações envolvidas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é avaliar as características físico-químicas de resíduos agroindustriais e suas respectivas capacidades de gaseificação com vapor de água visando a produção do gás de síntese (H_2 e CO).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades físico-químicas relevantes para a gaseificação das amostras brutas de bagaço de maçã, borra de café, serragem de madeira e cevada e dos respectivos *chars*;
- Comparar o desempenho da reatividade das quatro amostras pirolisadas e gaseificadas nas mesmas condições e avaliar os resultados de acordo com as propriedades físico-químicas;
- Avaliar o efeito da temperatura e da pressão parcial de vapor de água dos *chars* sobre a taxa da reação de gaseificação com vapor de água das amostras selecionadas;
- Avaliar o ajuste de modelos cinéticos aos dados experimentais e determinar os respectivos parâmetros cinéticos e ordem da reação com base no modelo selecionado;
- Analisar a produção do gás de síntese (H_2 e CO) em relação às características de cada amostra e ao regime cinético correspondente nas condições experimentais estudadas;
- Estudar o papel das reações de *shift* e de Boudouard no processo geral da gaseificação com vapor de água para as amostras selecionadas;
- Realizar um estudo preliminar do efeito da composição mineral tanto na cinética das reações quanto na produção do gás de síntese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMASSA

A biomassa é considerada uma fonte de energia renovável, derivada da energia solar que é armazenada nos vegetais como energia química, na forma de carboidrato. Por meio da fotossíntese, as plantas absorvem o gás carbônico presente na atmosfera e transformam o carbono presente no gás em compostos orgânicos que são utilizados para o seu desenvolvimento e crescimento. Os animais também utilizam, de forma direta ou indireta, esta mesma energia para se desenvolver e crescer. Diferente dos combustíveis fósseis, a biomassa é considerada renovável por ter um ciclo de produção inferior a 10 anos. Além disso é uma fonte altamente disponível, bastando apenas condições favoráveis para que haja produção de vegetais.

2.1.1 Definição

Apesar de não haver um consenso global, o termo biomassa é comumente utilizado para se referir a toda matéria orgânica recente, não fossilizada e biodegradável, tanto a que foi gerada através de processos naturais quanto antropogênicos (tecnogênicos) (VASSILEV et al., 2010). Esta definição inclui todos os elementos derivados de vegetais que utilizam a energia do sol para se desenvolverem, ou seja, além de plantas, animais e microrganismos, contempla também produtos e subprodutos da fotossíntese, resíduos agrícolas e florestais, e rejeitos agroindustriais 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 (BASU, 2013).

É possível diferenciar os tipos de biomassa de acordo com as suas origens. Em geral, a classificação é feita pelas seguintes categorias (BASU, 2013):

- Agrícola: grãos alimentícios, bagaços (por exemplo, cana triturrada), talos de milho, palhas, cascas de sementes, cascas de nozes e estrume de gado, aves e suínos;
- Florestal: árvores, resíduos de madeira, madeira ou cascas, serragem, lascas de madeira e resíduos das fábricas de celulose e papel;

- Municipal: lodo de esgoto, combustíveis derivados de resíduos, resíduos de comida, resíduos de papel e aparas de jardim;
- Culturas energéticas: choupos, salgueiros, gramíneas, alfafa, milho e soja, canola, e outros óleos vegetais;
- Biológica: resíduos animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

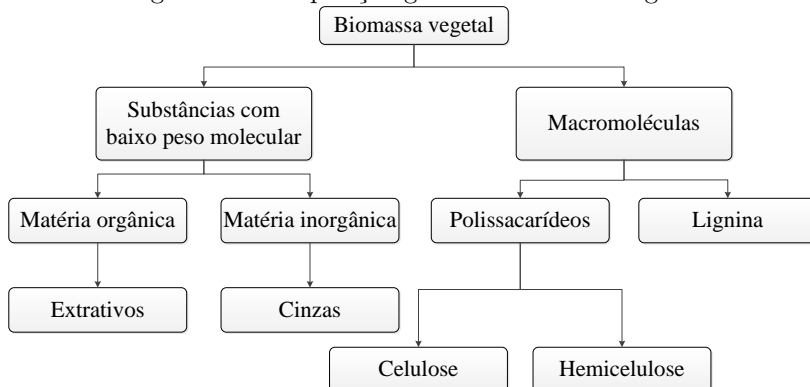
Por conta da grande variedade de tipos e origens de biomassa, conhecer as suas propriedades físicas e químicas é essencial para o projeto adequado de utilização dela como matéria-prima para geração de energia, seja qual for o sistema de conversão (BASU, 2013).

2.1.2 Composição

A biomassa é composta primariamente por carbono, oxigênio e hidrogênio, na razão molar de aproximadamente 6/4/10. Além desses elementos, é comum a presença de frações inorgânicas, principalmente de metais alcalinos e alcalinos terrosos e metais de transição (KLINGHOFER; CASTALDI; NZIHOU, 2015).

A composição da biomassa vegetal é formada principalmente pela combinação dos polímeros naturais de carboidratos denominados celulose, hemicelulose e lignina. Em menor quantidade estão presentes extrativos e cinzas. De maneira geral, a composição das biomassas de origem vegetal pode ser representada pelo esquema da Figura 1.

Figura 1 – Composição geral da biomassa vegetal



Fonte: Modificado de Mohan, Pittman e Steele (2006)

Cada um dos grupos químicos possui um papel particular na forma que se dará o processo de degradação termoquímica da matéria-prima original, e conseqüentemente sobre os resultados obtidos.

A celulose é o componente majoritário da parede celular das biomassas vegetais, correspondendo a uma proporção de 40-50% da fração mássica, em base seca. Trata-se de um polímero constituído exclusivamente por unidades de (1,4)-D-glicopiranosose, formando cadeias lineares unidas por ligações de hidrogênio, que conferem uma estrutura cristalina e tornam a celulose altamente impermeável e resistente à hidrólise com reagentes químicos comuns. O peso molecular médio da celulose é em torno de 100.000 g/mol. O segundo componente mais abundante nas biomassas vegetais é a hemicelulose, variando entre cerca de 25 a 35% de massa seca. Este componente inclui açúcares como glucose, manose, xilose e arabinose e ácidos metil-glucurônico e galacturônico, com um peso molecular médio de 30.000 g/mol, e a sua composição apresenta grande variação dependendo do tipo de biomassa. Ao contrário da celulose, a hemicelulose é um polissacarídeo ramificado e heterogêneo, que é fortemente ligado, mas não por ligações covalentes. Por fim, o terceiro componente majoritário encontrado nas biomassas é a lignina, que pode compor entre 15 e 35% da massa e fornece estrutura, impermeabilidade e rigidez para os vegetais. Ela é composta por polímeros aromáticos sintetizados a partir de precursores fenilpropanóicos. A lignina pode ser considerada como um grupo de compostos amorfo, de alta massa molecular, altamente complexos e ramificados tridimensionalmente, porém sem uma estrutura definida (COLLARD; BLIN, 2014; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011; ABBASI; ABBASI, 2010; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; MCKENDRY, 2002).

Os extrativos correspondem, junto com as cinzas, à menor parte da biomassa. Eles são compostos por várias substâncias orgânicas e inorgânicas, por exemplo, gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, fenóis, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas, e óleos essenciais. Geralmente, estão presentes em maior quantidade em biomassas agrícolas e herbáceas do que em florestais. A função dos extrativos é agir como intermediário no metabolismo, como reserva de energia e como defesa contra ataques microbianos e de insetos (VASSILEV et al., 2013a; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

As cinzas, apesar de representarem a composição minoritária da maioria das biomassas, são de fundamental importância para a utilização das mesmas como fonte de energia. Elas apresentam um caráter altamente cristalino, com raras ocorrências de material inorgânico amorfo

ou matéria orgânica. A principal composição das cinzas de biomassa são espécies metálicas alcalinas e alcalinas terrosas (por exemplo, Ca, Na, K, Mg), assim como Si e P e metais de transição (por exemplo, Fe, Al e Mn). A concentração destes elementos é variável de acordo com o tipo de biomassa e as condições de cultivo (KLINGHOFFER; CASTALDI; NZIHOU, 2015; VASSILEV et al., 2013b).

2.1.3 Biomassas residuais

O setor agroindustrial gera, anualmente, milhões de toneladas de resíduos decorrentes de atividades como processamentos de alimentos, fibras ou madeira, tais como cascas e restos de frutas e legumes, alimentos que não cumprem as normas de controle de qualidade, polpa e fibra de extração de açúcar e amido, lamas do tratamento físico-químico e biológico de efluentes, entre outros. Vários problemas podem ser originados pelo acúmulo destes resíduos ou pela disposição inadequada dos mesmos, entre eles é possível citar a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Além disso, o volume excessivo e o alto teor de umidade dificultam o processo natural de degradação dos mesmos 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) (VIRMOND et al., 2012; MATOS, 2005).

As atividades agroindustriais têm se desenvolvido e crescido de maneira acelerada, acompanhando a tendência do crescimento populacional e industrial no mundo, contribuindo conseqüentemente para o aumento da geração de rejeitos. No Brasil, os setores agroindustriais produzem cerca de 330 milhões de toneladas anualmente (SONG et al., 2015; VIRMOND et al., 2012). Esses resíduos são identificados como uma fonte viável para produção de energia, envolvendo grandes benefícios socioeconômicos e ambientais. Uma das principais vantagens são a alta disponibilidade e distribuição uniforme ao redor do mundo, podendo servir especialmente regiões remotas que não possuem fácil acesso às fontes de energia convencionais. Além disso, a utilização dessas matérias-primas lignocelulósicas não está atrelada a terras destinadas ao plantio de alimentos e ração e, por não fazer parte da cadeia alimentar, o aproveitamento delas como fonte energética não representa uma ameaça ao suprimento de alimentos mundial. E por fim, ainda representa uma maneira de solucionar os problemas relacionados ao acúmulo destes materiais, como citado anteriormente (SONG et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013; FERREIRA-LEITÃO et al., 2010).

Dessa forma, todo resíduo de biomassa gerado na agroindústria representa um material em potencial para ser aproveitado como fonte de energia. O bagaço de maçã, a borra de café, a serragem de madeira e a cevada são exemplos deste tipo de resíduo gerado em grande quantidade tanto no Brasil quanto no mundo. A seguir serão descritos brevemente os tipos de agroindústrias e as principais formas de geração destas quatro biomassas residuais.

A China atualmente é o principal produtor mundial de maçã, com cerca de 41 milhões de toneladas produzidas em 2014, segundo dados da FAO¹ (FAOSTAT, 2017), o que corresponde a 48,4% da produção mundial no mesmo período. O Brasil, em 2014, produziu 1,3 milhões de toneladas ficando na 11^o posição, com o equivalente a 1,63% do total produzido no mundo. A região sul do país concentra a maior parte da produção nacional, chegando em 2016 a 99,2%, dos quais 49,8% são referentes à Santa Catarina, segundo dados do IBGE (IBGE, 2017). A agroindústria brasileira processa cerca de 30% do total de maçãs produzidas no país, principalmente para fabricação de sucos. O beneficiamento de fruta 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, é possível estimar que em 2014 em torno de 390 mil toneladas de maçãs foram processadas na indústria de suco gerando, aproximadamente, 136 mil toneladas de bagaço.

Também segundo os dados da FAO (FAOSTAT, 2017), em 2014 foram produzidos 8,8 milhões de toneladas de café no mundo, dos quais 31,9% tiveram como origem o Brasil, mantendo o país como líder deste mercado. 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. 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; Madhava Naidu, 2012; TSAI; LIU; HSIEH, 2012; ZUORRO; LAVECCHIA, 2012). A borra de café gerada no processo, cerca de 50% do peso inicial da matéria-prima, é

¹Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

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). 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.

A geração do resíduo de serragem de madeira provém, em sua maior parte (cerca de 91%) da atividade industrial do setor madeireiro. Estima-se que sejam gerados 30 milhões de toneladas de resíduos de madeira no Brasil (MMA, 2009). A maioria desse resíduo é gerado diretamente no processamento primário ou secundário da madeira sólida, principalmente nas atividades referentes ao desdobro, laminação de toras e beneficiamento da madeira com serras. Esse material é identificado de acordo com as características morfológicas, ou seja, é considerado serragem as partículas residuais do processamento que possuem dimensões entre 0,5 e 2,5 mm (CERQUEIRA et al., 2012). O maior inconveniente da geração de serragem em grande escala é a sua baixa densidade, o que exige grandes volumes de estocagem e dificulta o gerenciamento adequado. Nas serrarias da região sul do Brasil, a serragem compõe cerca de 14% do volume das toras processadas, sendo a maior parte queimada ou disposta em aterros inadequados, acarretando diversos impactos ambientais (BRANCO et al., 2005).

Por fim, a cevada representa um dos principais cereais cultivados no mundo. A produção brasileira em 2014 foi de 251 mil toneladas, concentrada principalmente nos estados da região sul do país. O principal uso deste grão em escala comercial, em torno de 75% em volume, é destinado para a fabricação de malte, que, por sua vez, consiste na principal matéria-prima para a produção de cerveja (MORI; MINELLA, 2013). Durante o processo de produção da cerveja, na fase inicial, é gerada uma fração sólida que corresponde ao malte de cevada resultante da filtração do mosto. Esta fração sólida corresponde ao resíduo úmido de cervejaria, também denominado simplesmente de cevada. Ele é produzido em grande volume, 20 kg de resíduo a cada 100 litros de cerveja produzida, representando ao todo em 85% do resíduo sólido resultante do processo. No mundo, são gerados em torno de 30 milhões de toneladas de cevada residual, dos quais, estima-se que 2 milhões de toneladas sejam produzidas por ano apenas no Brasil (STEFANELLO et al., 2014). Este resíduo é gerado durante todo o ano e sua principal aplicação é na alimentação de bovinos (MATHIAS; MELLO; SÉRVULO, 2014).

A Tabela 1 apresenta a composição de algumas biomassas agroin-

dustriais, de acordo com os componentes discutidos no item 2.1.2.

Tabela 1 – Composição de biomassas de resíduos agroindustriais

Biomassa	Celulose (%, l.u.c. ^a)	Hemicelulose (%, l.u.c.)	Lignina (%, l.u.c.)	Cinzas (%, b.s. ^b)	Referência
Casca de arroz	32,2	29,7	38,1	10,9	(HUANG et al., 2015)
Casca de coco	15,2	34,8	50,0	2,7	(CAGNON et al., 2009)
Semente de uva	45,6	23,1	31,1	3,3	(DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014)
Bagaço de cana	47,8	28,9	23,3	4,8	(KIM; DAY, 2011)
Bagaço de maçã	47,5	27,8	24,7	3,7	(GUERRERO et al., 2014)
Borra de café	37,8	34,2	28,0	7,1	(HUANG et al., 2015)
Serragem	53,0	12,4	34,6	2,5	(YANG; WU; WU, 2014)
Cevada	24,7	53,3	22,0	3,4	(DEHNAVI et al., 2011)

^alivre de umidade e cinzas, ^bbase seca.

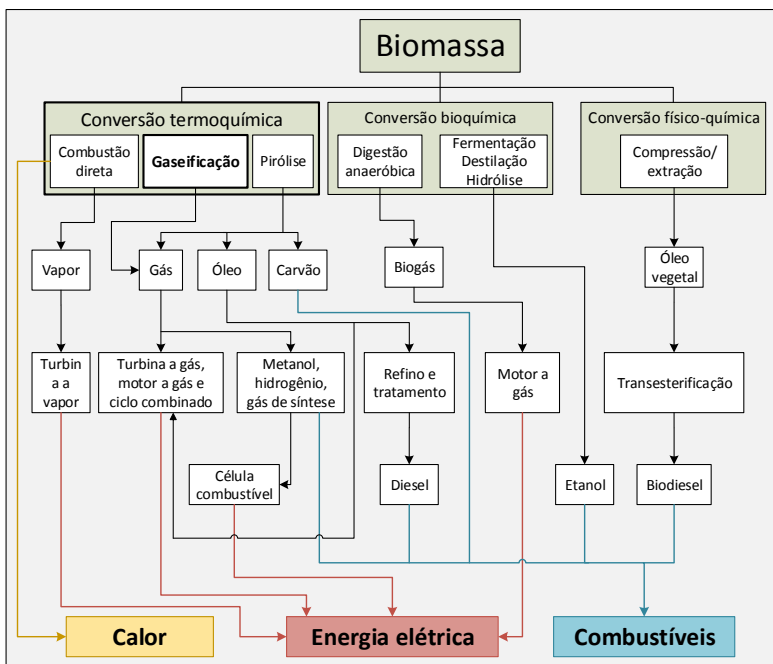
Dessa forma, o potencial energético dos resíduos agroindustriais tem fomentado muitas pesquisas no sentido de valorização e aproveitamento dessa matéria-prima (GUO; SONG; BUHAIN, 2015; DALE et al., 2014; IQBAL; KYAZZE; KESHAVARZ, 2013). Motghare et al. (2015) apresentaram um estudo de revisão sobre a aplicação de materiais lignocelulósicos em diversos processos biotecnológicos para produção de biocombustíveis, produção de enzimas e outros produtos químicos. Addepally e Thulluri (2015) descreveram o recente progresso na transformação de compostos de biomassa lignocelulósica em combustíveis líquidos. Ioannidou e Zabaniotou (2007) e Cagnon et al. (2009) avaliaram o potencial de diversos resíduos agroindustriais como precursores da produção de carvão ativado.

No próximo item serão apresentadas as principais tecnologias de conversão térmica aplicadas aos resíduos agroindustriais, em conjunto com algumas das mais recentes publicações da área.

2.2 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA

Os processos tecnológicos de aproveitamento da biomassa podem ser subdivididos de acordo com o tipo de conversão empregado. A Figura 2 mostra alguns processos, aplicações e produtos para três formas de conversão correntes: termoquímica, bioquímica e físico-química. Os principais objetivos desses processos são a produção de calor, energia elétrica e produtos químicos.

Figura 2 – Alguns exemplos de rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa



Fonte: Plano Nacional de Energia 2030, (MME, 2013).

Para o escopo deste trabalho a rota de interesse é a termoquímica, que pode ser entendida como a transformação da energia química da biomassa em produtos energéticos a partir do calor, e contempla tecnologias como a pirólise, a gaseificação e a combustão (POLLEX; ORTWEIN; KALTSCHMITT, 2011). Cada uma destas tecnologias pode gerar diferentes tipos de produtos, que são influenciados tanto

pelas características do material utilizado quanto pelos parâmetros de processo aplicados.

A combustão pode ser definida como a oxidação completa da biomassa, cujo objetivo é recuperar a energia da mesma através da liberação de calor pelas reações exotérmicas envolvidas, seja com oxigênio puro ou com ar atmosférico. Na combustão completa, os componentes elementares presentes no combustível são decompostos em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O calor obtido pode ser utilizado para aplicação direta ou para geração de potência. A principal desvantagem deste processo, dependendo do tipo de combustível e dos parâmetros de operação, é a necessidade de controlar e evitar a possível produção de contaminantes, entre eles NO_x , SO_x , hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e compostos orgânicos voláteis (COV) (BATISTELLA, 2015; WILLIAMS et al., 2012; BUTTERMAN; CASTALDI, 2007). Além disso, existe também as dificuldades em conter o calor gerado no processo, o que pode implicar numa baixa eficiência térmica.

A pirólise consiste em um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio, ar ou qualquer outro agente oxidante, geralmente entre 400 e 700 °C. Nestas condições ocorrem reações complexas de transformações físicas e químicas, onde as moléculas que constituem a 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). 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.

A gaseificação é um processo no qual ocorre uma oxidação parcial dos combustíveis em altas temperaturas. Neste processo ocorre a produção do chamado gás de síntese (H_2 e CO), além de CH_4 e CO_2 . Em pequena quantidade também são formadas cinzas e alcatrão, dependendo das características intrínsecas do processo e da composição do combustível gaseificado (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010). Os agentes gaseificantes mais comuns são ar, O_2 , CO_2 e H_2O , e o uso de cada um deles afeta diretamente a composição e o poder calorífico dos produtos (IM-ORB; SIMASATITKUL; ARPORNWICHANOP, 2016). O uso do gás de síntese é muito amplo, podendo ser aplicado para a produção de combustíveis para a geração de vapor via caldeiras de

combustão, ou para a produção de eletricidade em uma turbina de gás ou célula combustível (KLINGHOFFER; CASTALDI; NZIHOU, 2015). Além disso, a mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, em diferentes proporções, é a maior intermediária na síntese de produtos químicos para produção diferentes compostos como gás natural sintético, metanol, dimetil éter, amônia e o diesel Fischer-Tropsch (ABERG; POMMER; NORDIN, 2015).

As principais reações envolvidas no processo de gaseificação e as respectivas entalpias estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Reações típicas da gaseificação

Tipo de reação	Reação	Entalpia (em 298 K)
Reações com carbono		
R1 (Reação de Boudouard)	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	172 kJ/mol
R2 (Reação de gás de água)	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	131 kJ/mol
R3 (Hidrogenação)	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,8 kJ/mol
R4	$C + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO$	-111 kJ/mol
Reações de Oxidação		
R5	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394 kJ/mol
R6	$CO + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-284 kJ/mol
R7	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-803 kJ/mol
R8	$H_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons H_2O$	-242 kJ/mol
Reação de Shift		
R9	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2 kJ/mol
Reações de Metanação		
R10	$2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-247 kJ/mol
R11	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206 kJ/mol
R12	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165 kJ/mol
Reações de Reforma a Vapor		
R13	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	206 kJ/mol
R14	$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-36 kJ/mol

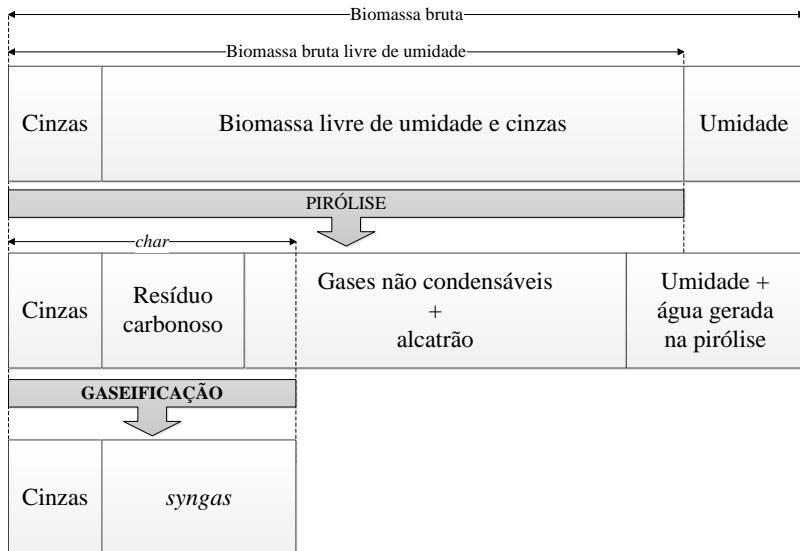
Fonte: Adaptado de Basu (2013).

Como explicado anteriormente, o processo de gaseificação é antecedido pela pirólise. Porém, por ser a etapa mais lenta, a cinética da

gaseificação é a etapa que define o tempo de residência, os parâmetros de projeto e as condições de operação do gaseificador (BOURAoui et al., 2015). O estudo cinético é então frequentemente realizado separando o processo em duas partes, de forma que a biomassa seja previamente pirolisada para que em seguida seja feito o estudo da gaseificação do *char* gerado, ocorrendo tanto em equipamentos distintos ou não. Na prática, a gaseificação direta do *char* tem algumas vantagens, como a ausência de produção de alcatrão e a alta reatividade devido à estrutura porosa formada durante a pirólise. Além disso, com a separação dos processos é possível utilizar os voláteis formados na primeira etapa como combustível ou como matéria-prima para produção de compostos químicos (DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014).

Na Figura 3 é mostrado o balanço dos produtos da pirólise seguido pela gaseificação. É possível verificar que o desempenho do processo global pode ser afetado tanto pelo tipo de biomassa, quanto pelos parâmetros da pirólise e da gaseificação.

Figura 3 – Balanço dos produtos da pirólise e da gaseificação



Fonte: Adaptado de Neves et al. (2011)

Obs: A proporção dos componentes é meramente ilustrativa

O foco deste trabalho está na gaseificação, por isso a seguir será apresentado um levantamento dos aspectos mais relevantes e recentes

desta tecnologia.

2.3 GASEIFICAÇÃO

A gaseificação com carvão tem sido intensamente estudada e reportada na literatura nos últimos 40 anos, porém a gaseificação da biomassa ainda não é completamente entendida, requerendo estudos para elucidar os aspectos específicos relacionados com as reações deste tipo de material. A taxa da reação é determinada pelos componentes fundamentais, representados pela área superficial, acessibilidade superficial, sítios ativos de carbono, sítios ativos catalíticos criados pela matéria inorgânica natural ou adicionada, e a concentração do agente gaseificante. Consequentemente, a reatividade depende de três características principais da amostra: estrutura química, porosidade e constituintes inorgânicos. Os dois primeiros fatores podem ser influenciados pelo conteúdo lignocelulósico das amostras (DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014).

2.3.1 Pirólise

O mecanismo da pirólise de biomassa lignocelulósica pode ser dividido em diferentes estágios: primeiramente ocorre a decomposição dos extrativos (<220 °C), seguida da desvolatilização da biomassa bruta, onde principalmente a hemicelulose (entre 220 e 400 °C) e a celulose (entre 400 e 500 °C) são decompostas, e por fim a carbonização da biomassa restante, que é associada principalmente com a decomposição da lignina (que ocorre em toda a faixa de temperatura, finalizando em torno de 600 °C) originando a produção final de *char* (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014; YANG; WU; WU, 2014). Além disso, a fragmentação de diferentes elementos e reações secundárias gera gases não condensáveis como CO, CO₂, e outros compostos de cadeias pequenas. Nas temperaturas mais elevadas pode haver também a liberação de CH₄ e H₂. Collard e Blin (2014) propuseram alguns possíveis mecanismos para explicar a formação desses produtos principais.

Stefanidis et al. (2014) estudaram a pirólise de cada componente isoladamente e combinados. Os autores verificaram que a celulose é a principal fonte de bio-óleo, seguida pela hemicelulose, enquanto a lignina produziu a maior parte do resíduo sólido e uma pequena quantidade de bio-óleo rico em compostos fenólicos. A pirólise da

combinação desses componentes serviu para analisar uma situação mais próxima da realidade das biomassas, uma vez que nelas estão contidas diferentes proporções, e assim verificar os efeitos da mistura na distribuição e na qualidade dos produtos gerados. Eles observaram que, apesar dos mesmos grupos químicos derivados de cada componente estarem presentes, a proporção deles no resultado final foi afetada.

Alguns autores estudaram as características estruturais, cristalinas e morfológicas dos produtos da pirólise de biomassa lignocelulósica (ABNISA et al., 2013; NANDA et al., 2013; TITILADUNAYO; MCDONALD; FAPETU, 2012).

Recari et al. (2014) avaliaram a influência da temperatura e da pressão da pirólise no rendimento, nas propriedades e na reatividade do *char* formado. Eles concluíram que a reatividade foi fortemente afetada pelas condições da pirólise, principalmente em relação ao mecanismo secundário de formação do *char*, no qual ocorrem as reações de repolimerização do alcatrão. Esse fenômeno foi mais pronunciado nas pressões e temperaturas mais elevadas, provocando uma diminuição na área superficial do *char* e diminuindo a reatividade do mesmo.

Lee et al. (2013) pirolisaram cinco biomassas diferentes a 500 °C e na comparação das características dos *chars* formados observaram diferenças nas propriedades físicas e químicas como as composições elementar e imediata e a estrutura porosa. Foi observada também uma grande influência das cinzas e da quantidade de lignina nos rendimentos obtidos. Cao et al. (2014) encontraram resultados parecidos quando avaliaram as características da biomassa lignocelulósica e seus componentes. Porém relataram que apesar da diferença morfológica e de rendimentos dos *chars*, a composição elementar dos mesmos ficou muito próxima.

Lv et al. (2010) estudaram o efeito da matéria orgânica (componentes lignocelulósicos) e da matéria mineral (principalmente metais alcalinos e alcalinos terrosos) na pirólise e gaseificação de seis tipos de biomassa. Os autores relataram que a gaseificação foi influenciada principalmente pela interação entre a razão celulose/lignina e as espécies metálicas das biomassas.

2.3.2 Características estruturais

Como visto na Tabela 2, a gaseificação ocorre por reações heterogêneas, entre a estrutura carbonosa do *char* e o agente gaseificante, e reações homogêneas, entre os gases envolvidos. Como consequência do primeiro tipo de reação, é esperado que a taxa da gaseificação seja

afetada pelas características físicas como área superficial e porosidade do *char*, uma vez que a acessibilidade dos reagentes gasosos aos sítios reativos é fundamental para o progresso das reações. Porém não há um consenso entre os principais pesquisadores da área sobre a direta relação entre essas características e a reatividade, sendo que a maioria dos trabalhos publicados a respeito deste tópico é feita investigando a gaseificação de carvão e a gaseificação aplicando CO_2 como agente gaseificante.

Apesar de algumas publicações não identificarem nenhuma relação entre reatividade e a área superficial (XU et al., 2013; SCOTT et al., 2005), há outros autores que descrevem uma relação de que quanto maior a área BET, maior a reatividade observada do *char* (DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014; VAMVUKA et al., 2012). Para Min et al. (2011), a estrutura porosa dos *chars* tem um papel fundamental nas reações, pois poros pequenos dificultam o acesso do agente gaseificante, mesmo que a partícula tenha uma grande área superficial. Na pesquisa de Huo et al. (2014), os autores, apesar de encontrar a mesma tendência para a reatividade e a área BET, não conseguiram explicar através dela a diferença obtida entre os *chars*. Para eles a estrutura cristalina, que é muito mais ordenada no carvão do que nas biomassas, é o fator mais importante para a avaliação do processo de gaseificação. Outros autores avaliaram a área superficial reativa e definiram este parâmetro como função da taxa de conversão na gaseificação de biomassas (KLOSE; WOLKI, 2005). De maneira geral, é possível concluir que a taxa da reação do *char* está mais relacionada com o número de sítios ativos na superfície para a reação gás-sólido, do que com a área superficial total propriamente dita (LAHIJANI et al., 2015). Na pesquisa de Ikenaga et al. (2009), os autores conseguiram concluir também que o número de sítios ativos na gaseificação é favorecido com a desintegração da estrutura do *char* durante a reação e com o conteúdo de matéria mineral da amostra.

O efeito catalítico dos metais alcalinos e alcalinos terrosos na gaseificação de biomassas tem sido avaliado por diversos autores (ELLIS et al., 2015; KLINGHOFFER; CASTALDI; NZIHO, 2015; MITSUOKA et al., 2011; ASADULLAH et al., 2010; LV et al., 2010; YIP et al., 2010; ZHANG et al., 2008; STRUIS et al., 2002). O resultado obtido em todos os casos aponta o aumento na reatividade do *char* devido à presença, principalmente, de potássio e cálcio, tanto nas reações com CO_2 quanto com vapor de água. Alguns autores reportam que o efeito da matéria inorgânica é muito superior nos resultados da gaseificação do que a área superficial e a estrutura morfológica das partículas (DI BLASI,

2009). Suzuki et al. (2011) mostraram que um aumento na taxa da gaseificação de várias biomassas acontece nas regiões de alta conversão. Os autores assumiram que a causa deste efeito era o potássio agindo como catalisador e se movendo entre os sítios ativos livres de carbono que vão sendo liberados durante a fragmentação da estrutura de carbono. Além disso, algumas biomassas que também continham quantidades elevadas de cálcio apresentaram um aumento na taxa da gaseificação em regiões de baixa conversão. Em seu recente estudo, Jiang et al. (2015) revelaram que a presença de metais alcalinos e alcalino terrosos não só favorecem as reações heterogêneas do *char*, atribuído ao metais sólidos da amostra, mas também as reações homogêneas de *shift*, de reforma do alcatrão e de reforma dos hidrocarbonetos gerados, atribuída aos metais vaporizados nas altas temperaturas de gaseificação. López-González et al. (2014) pirolisaram e gaseificaram com vapor de água três biomassas lignocelulósicas, e observaram que o comportamento das amostras em relação à pirólise é fortemente influenciado pela composição orgânica das mesmas. As amostras com quantidade parecida de lignina apresentaram o mesmo rendimento. Porém, os resultados da gaseificação não foram relacionados com os principais componentes da biomassa, mas sim com a matéria inorgânica presente nas cinzas de cada material. O efeito catalítico das cinzas foi mais claro em altos valores de conversão, devido ao aumento da disponibilidade dos sítios ativos catalíticos.

Alguns elementos das cinzas podem agir também como inibidores da reação, por exemplo, silício e fósforo (DUPONT et al., 2016; BOURAOUI et al., 2015; DUPONT et al., 2011). Hognon et al. (2014) compararam a gaseificação com vapor de água de biomassas lignocelulósicas e de algas e verificaram dois perfis distintos da taxa da reação em altas conversões, que puderam ser correlacionados com a razão $K/(Si+P)$, comprovando os efeitos catalíticos e inibitórios desses elementos.

Apesar dos avanços e dos estudos até o momento, ainda não são conhecidos os mecanismos exatos da catálise da matéria mineral na gaseificação de biomassas lignocelulósicas, principalmente com o vapor de água como agente gaseificante.

2.3.3 Parâmetros de operação

Os principais parâmetros de operação da gaseificação são a temperatura, pressão e tipo e concentração do agente gaseificante. O efeito da temperatura é amplamente conhecido e está relacionado com o regime

controlador da gaseificação, este aspecto será abordado no próximo item. O aumento da pressão total do sistema tende a diminuir a taxa da reação (FERMOSO et al., 2009; CETIN et al., 2005).

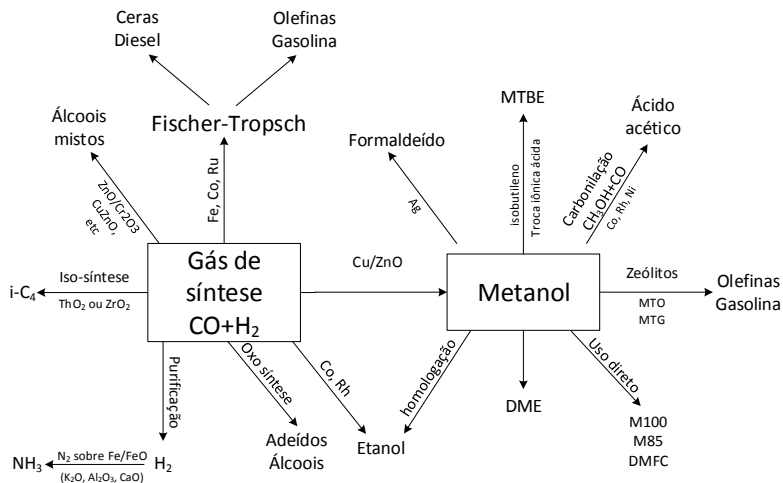
Para avaliar o efeito do agente gaseificante, Steene et al. (2011) estimaram a cinética da gaseificação do *char* em atmosfera de O_2 , CO_2 e H_2O , em diferentes concentrações e temperaturas. Os autores observaram que a reação com oxigênio é mais rápida do que com vapor de água, que por sua vez é muito mais rápida do que com CO_2 . O aumento na concentração dos agentes gaseificantes aumentou a reatividade de todas as reações. A ordem da reação obtida foi de 0,8, 0,7 e 0,6 para o vapor, o dióxido de carbono e o oxigênio, respectivamente. A gaseificação com vapor é considerada uma das técnicas mais efetivas e eficientes para gerar hidrogênio a partir da biomassa, originando o maior rendimento estequiométrico. Além disso, o uso deste reagente é capaz de melhorar a velocidade da reação, sendo possível controlar a composição do produto gasoso a partir do fluxo de vapor utilizado (ZHAI et al., 2015; PARTHASARATHY; NARAYANAN, 2014). Luo et al. (2009) encontraram um valor ótimo para a razão vapor de água/biomassa no processo de gaseificação de biomassa, a proporção de 2,10 promoveu a quantidade máxima atingida de hidrôgenio de 52,7%.

2.3.4 Gás de síntese

Como citado anteriormente, o principal objetivo da gaseificação é a produção do gás de síntese, que é composto principalmente por H_2 e CO . Essa mistura gasosa pode se apresentar com diferentes composições, dependendo das condições do processo de gaseificação empregados. O gás de síntese pode ter diferentes aplicações, e os produtos de interesse podem ser divididos em 3 categorias: (1) fonte de energia (por exemplo, metano, monóxido de carbono, etc); (2) combustíveis de transporte (por exemplo, biodiesel, biogás, etc); e (3) matéria-prima química (por exemplo, metanol, amônia, etc) (BASU, 2013). Na Figura 4 estão apresentados alguns exemplos de rotas de aplicação para o uso do gás de síntese para geração de diferentes produtos.

Além das aplicações mostradas na Figura 4, ainda é possível citar, por exemplo, o aproveitamento do hidrogênio em células a combustível para geração de eletricidade após a purificação do mesmo no gás de síntese. Porém, as rotas de aproveitamento do gás de síntese mais comuns são a síntese de produtos químicos e de combustíveis de transporte líquido. Em 2010 haviam 144 plantas comerciais de gaseificação no

Figura 4 – Exemplos de aplicações do gás de síntese



Fonte: Adaptado de Woolcock e Brown (2013)

mundo, das quais apenas 0,5% utilizavam biomassa como matéria-prima. Entre o gás de síntese produzido por essas plantas em 2010, 45% era aproveitado para síntese de produtos químicos, 38% para produção de combustíveis de transporte, 11% para geração de eletricidade e apenas 6% eram utilizados como gás combustível (GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

Na Tabela 3 são listados as especificações necessárias para a utilização do gás de síntese em quatro aplicações diferentes: a produção de hidrogênio para uso em refinaria, a produção de amônia, a síntese de metanol e a síntese de Fischer-Tropsch (FT).

A síntese de Fischer-Tropsch é uma das tecnologias mais conceituadas na conversão de gás de síntese em combustíveis de transporte e outros produtos líquidos. Neste processo, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos e produtos oxigenados por meio de uma reação catalítica utilizando diferentes catalisadores (Ni, Co, etc). O gás de síntese deve ser purificado antes de ser utilizado no processo para garantir a durabilidade e a eficiência do catalisador empregado além do máximo rendimento de produto. Também é preciso ajustar a composição do hidrogênio e do monóxido de carbono, conforme mostrado na Tabela 3, por conta da estequiometria das reações envolvidas na síntese

Tabela 3 – Especificações do gás de síntese para diferentes aplicações

Especificações	H ₂ para uso em refinaria	Produção de amônia	Síntese de metanol	Síntese FT ^a
Quantidade de H ₂	>98%	75%	71%	60%
Quantidade de CO	<10-50 ppm	[CO+CO ₂] <20 ppm	19%	30%
Quantidade de CO ₂	<10-50 ppm	-	4-8%	-
Quantidade de N ₂	<2%	25%	-	-
Outros gases	N ₂ , Ar CH ₄	Ar, CH ₄	N ₂ , Ar CH ₄	N ₂ , Ar CH ₄ , CO ₂
Relação H ₂ N ₂	-	3	-	-
Relação H ₂ /CO	-	-	-	0,6-2,0
Relação H ₂ /[2CO+3CO ₂]	-	-	1,3-1,4	-
T _{processo} (°C)	-	350-550	300-400	200-350
P _{processo} (bar)	>50	100-200	50-300	15-60

^aFischer-Tropsch

Fonte: adaptado de (BASU, 2013)

FT. O valor ideal da relação H₂/CO vai depender do tipo de catalisado utilizado e do produto de interesse (PALA et al., 2017; BASU, 2013; PINTO et al., 2011).

2.4 CINÉTICA

O estudo cinético da gaseificação tradicionalmente é realizado em equipamentos termogravimétricos (TGA). Este método consiste na medição quantitativa da variação da massa em função do tempo e da taxa de variação de massa. A curva resultante e a sua derivada são tomadas como o grau de conversão e a taxa da reação, respectivamente. A partir dessas curvas, modelos cinéticos podem ser aplicados (MANI; MAHINPEY, 2013; FENG; BHATIA, 2002). Uma forma geral de expressar o grau de conversão e a taxa da reação é pelas Equações 2.1 e 2.2, respectivamente.

$$X = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \quad (2.1)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (2.2)$$

onde m_0 é a massa inicial e $m(t)$ é a massa no instante t e a constante da taxa, k , é um parâmetro dependente da temperatura.

O valor da constante da taxa pode ser expresso pela equação de Arrhenius, da seguinte forma:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

onde k_0 , E_A , R e T são o fator pré-exponencial, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura, respectivamente.

Conhecer os valores de E_A e k_0 de 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 (ROBERTS; HARRIS, 2014; LASA et al., 2011; NOWICKI et al., 2010). Feroso et al. (2008), por exemplo, gaseificaram com vapor de água resíduos de castanha e caroços de azeitonas e encontraram energias de ativação da etapa de gaseificação de 238 e 167 kJ/mol, respectivamente.

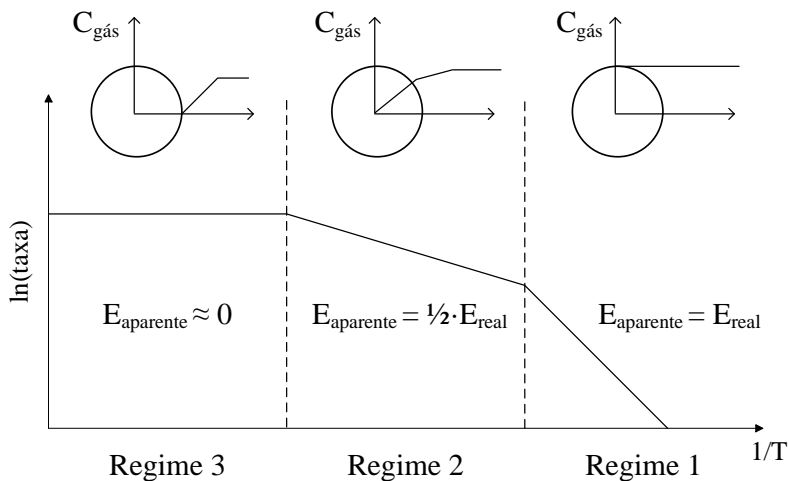
Para que os parâmetros cinéticos possam ser representativos da gaseificação, e assim aplicados às utilizações citadas anteriormente, é preciso que o regime controlador na determinação dos mesmos seja a reação química.

2.4.1 Regime controlador da reação

Entre as principais etapas das reações heterogêneas estão a difusão do agente gaseificante através do filme gasoso que envolve a partícula de *char* (difusão externa), a difusão do agente gaseificante nos poros da partícula de *char* (difusão interna) e a reação química. A taxa global do processo de gaseificação será igual à taxa da etapa mais lenta, e a situação predominante é chamada de regime controlador da reação. Um esquema ilustrativo dos regimes em partículas porosas é apresentado na Figura 5. Quando a etapa de reação química é mais rápida do que a difusão do agente gaseificante, 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 res-

tringe às partes mais externas (essa situação é denominada de regime 3). Neste caso, a concentração do reagente é nula na superfície do sólido. Porém, quando a reação é lenta, as moléculas do agente gaseificante conseguem se difundir para o interior dos poros, onde a reação ocorre, não apresentando gradiente de concentração entre o exterior e o interior do *char* (denominado regime 1). Entre essas duas situações ocorre um regime intermediário (ou regime 2) (BASU, 2013). 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. A temperatura de transição entre os regimes 1 e 2 podem ser facilmente visualizadas na rápida troca de inclinação na curva de Arrhenius (PERANDER et al., 2015).

Figura 5 – Regimes cinéticos da gaseificação em uma partícula porosa de *char*



Fonte: Pacioni (2013)

2.4.2 Modelos cinéticos

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 do mecanismo cinético, $f(X)$, da Equação 2.2, 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.

Os modelos teóricos foram originalmente desenvolvidos para a gaseificação de carvões, mas ainda são aplicados e utilizados no desenvolvimento de novos modelos que se adequem às reações com biomassa. Os três modelos teóricos principais são o modelo homogêneo (MH), o modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR). Eles serão descritos com mais detalhes mais adiante.

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.

Conforme a reação prossegue, há um decaimento linear da área superficial reativa. Porém, o tamanho da partícula permanece constante, diminuindo a massa específica da mesma (FERMOSO et al., 2008; YE; AGNEW; ZHANG, 1998). A expressão cinética para a taxa da reação segundo este modelo é descrita pela Equação 2.4.

$$\frac{dX}{dt} = k_{MH} \cdot (1 - X) \quad (2.4)$$

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.

Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR)

O modelo do núcleo não reagido, proposto por Szekely 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 em que a zona global de reação vai se movendo para o interior da partícula (FERMOSO et al., 2008; SZEKELY; EVANS, 1971). Este modelo, para uma partícula esférica, é descrito pela Equação 2.5.

$$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR} \cdot (1 - X)^{2/3} \quad (2.5)$$

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, ou seja, no final da reação, há uma queda acentuada da taxa.

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 da partícula coalescem conforme a reação ocorre. A expressão que descreve a reatividade de uma partícula que segue este comportamento é dada a seguir:

$$\frac{dX}{dt} = k_{MPR} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6, ψ é um parâmetro relacionado com a estrutura porosa inicial do *char*, e pode ser calculado pela Equação 2.7:

$$\psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot L_0}{\rho_S \cdot S_0^2} \quad (2.7)$$

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, até cerca de 39% de conversão, 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 à coalescência de poros adjacentes (GIL et al., 2010; SEO et al., 2010b; FERMOSE et al., 2008). Para ψ igual a zero, a Equação 2.6 se reduz à equação do Modelo Homogêneo, Equação 2.4.

Devido às especificidades das reações de gaseificação com biomassa, os modelos supracitados muitas vezes não conseguem descrever um comportamento típico que é o aumento da taxa da reatividade em altas conversões de carbono (DUMAN; UDDIN; YANIK, 2014). Por conta disso, muitos autores, com base nestes modelos teóricos, têm desenvolvido adaptações semiempíricas como opção para determinar os parâmetros cinéticos necessários.

Fatehi e Bai (2015) apresentaram um modelo, levando em consideração a evolução estrutural durante a conversão do *char*, baseado em

poros capilares clássicos. López-González et al. (2014) propuseram um modelo semiempírico baseado no MNNR, com duas novas constantes, sendo uma delas relacionada com a concentração de cálcio do *char*. Com este modelo os autores foram capazes de modelar a cinética da gaseificação de biomassas lignocelulósicas em todo intervalo da reação. Zhang et al. (2008) desenvolveram um modelo semiempírico baseado no MPR, com a adição de dois parâmetros, c e p . Os autores conseguiram descrever a reatividade de 14 biomassas em toda faixa de conversão. Por conta da boa adequação e da relativa simplicidade, este último modelo foi selecionado para o ajuste dos dados experimentais desta tese.

Modelo de Poros Randômicos Modificado² (MPRM)

Como mostrado anteriormente, o MPR descreve apenas os sistemas que apresentam uma reatividade máxima em conversões menores do que 39%, ou ainda que apresentam uma queda constante na reatividade com o aumento da conversão. Porém, alguns autores reportaram reatividades máximas para conversões maiores do que 39%, 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 heurística no modelo introduzindo dois parâmetros adimensionais, c e p . O modelo semiempírico é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dX}{dt} = k_{MPRM} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p) \quad (2.8)$$

Quanto maior o valor de c , maior é a taxa máxima da reação. No entanto, quando este parâmetro é igual a zero, a Equação 2.8 passa a ser igual à equação 2.6 do MPR. 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

²Esta modificação ao Modelo de Poros Randômicos, proposta por Zhang et al. (2008), será nomeada neste trabalho, para fins práticos, apenas como Modelo de Poros Randômicos Modificado.

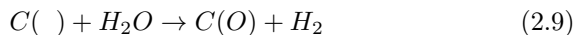
amostras, enquanto que para o valor de c essa correlação se mostrou diretamente proporcional.

2.5 MECANISMO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

A gaseificação com CO_2 é a mais simples pois apenas a reação de Boudouard (R1 da Tabela 2) está envolvida, gerando somente CO como produto. Na gaseificação com vapor de água, outras reações mais complexas acontecem simultaneamente (BARRIO et al., 2008).

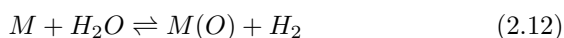
Zhai et al. (2015) estudaram a gaseificação com vapor de água da casca de arroz e sugeriram que a reação é dividida em duas etapas: a primeira é a quebra do *char* gerando um gás de hidrocarbonetos insaturados ao mesmo tempo que o carbono do *char* reage com vapor para produzir CO, CO_2 e H_2 . A segunda etapa consiste na reação de reforma do vapor com o gás hidrocarboneto gerado na etapa anterior, convertendo CO em mais H_2 e CO_2 . Eles explicam que quando o *char* reage com o vapor, o vapor primeiramente se espalha pela superfície do mesmo para depois reagir, em seguida, ele passa pela estrutura porosa até o interior da partícula e produz os gases. Por fim, os gases produzidos se difundem até a abertura da estrutura porosa para serem liberados. Por isso o aumento da temperatura aumenta a difusão dos gases e intensifica as reações endotérmicas R1 e R2 da Tabela 2.

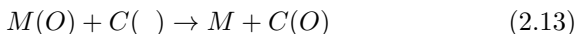
Kajita et al. (2010) também estudaram o mecanismo da gaseificação com vapor de duas biomassas (bambu e cedro), focando na diferença entre as reações catalisadas pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos e não catalisadas. O mecanismo da reação com vapor de água não catalisada foi descrito pela seguinte sequência:



onde $C(\)$, $C(\text{O})$ e $C(\text{H}_2)$ representa o sítio ativo de carbono vazio, com oxigênio e com hidrogênio, respectivamente.

Já o mecanismo da reação com vapor de água catalisada foi descrito por duas sequências possíveis:





Gerando:



Ou



onde M e $M(O)$ representam o metal que catalisa a reação e o seu estado formando ligações entre o oxigênio e o carbono como $M - O - C$, respectivamente.

Entretanto, apesar dos avanços alcançados até o momento, não há consenso a respeito do mecanismo e da produção de gás de síntese da gaseificação com vapor de água de resíduos de biomassa lignocelulósica (SU et al., 2015; ZHAI et al., 2015). É importante ressaltar que este tipo de biomassa residual representa um grande potencial como fonte de energia limpa através da gaseificação e por isso estudos nessa área se fazem ainda muito necessários.

2.6 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram apresentados os pontos principais disponíveis na literatura sobre o aproveitamento energético de biomassas a partir do processo de gaseificação. Esta tecnologia, atualmente muito mais desenvolvida para a utilização do carvão como matéria-prima, é identificada como tendo um alto potencial para a utilização de biomassas residuais. O entendimento desse processo ainda não é completo, por isso se fazem necessários estudos que esclareçam todos os aspectos envolvidos nele para um melhor aproveitamento das biomassas gaseificadas e para a aplicação adequada da técnica.

Levando em consideração a escassez atual de publicações com as características desta tese, o presente estudo se dispõe a contribuir na ampliação do conhecimento sobre a gaseificação de biomassas residuais da agroindústria com vapor de água. A principal distinção na forma que o estudo foi conduzido está na avaliação do estudo cinético (a partir de dados obtidos em termobalança de alta precisão) em conjunto com a produção dos gases gerados nas reações de gaseificação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o material e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Na primeira parte será fornecida uma descrição detalhada das matérias-primas estudadas, seguida pela descrição dos equipamentos e dos procedimentos experimentais empregados em cada etapa das análises, desde a caracterização até a pirólise e a gaseificação. Por último, serão apresentados todos os cálculos necessários para as análises dos dados obtidos e para o estudo cinético.

3.1 AMOSTRAS

Neste trabalho foram estudadas amostras de resíduos agroindustriais provenientes da produção do suco de maçã (bagaço de maçã), da produção de café solúvel (borra de café), da produção de cerveja (cevada) e da indústria madeireira (serragem). Na Tabela 4 são apresentadas as nomenclaturas utilizadas no decorrer do texto para identificar as amostras e os respectivos *chars*.

Tabela 4 – Nomenclatura das amostras brutas e dos respectivos *chars*

Amostra	Nomenclatura	
	bruta	<i>char</i>
Bagaço de maçã	BM	c-BM
Borra de café	BC	c-BC
Serragem	SR	c-SR
Cevada	CV	c-CV

As amostras estudadas foram fornecidas pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais S.A., que recebeu previamente os rejeitos dos setores industriais correspondentes. A secagem das amostras foi realizada em um secador granulador do tipo tambor rotativo (modelo Bruthus, Albrecht, Brasil), com capacidade operacional de 400 kg/h, resultando em um produto com teor de umidade entre, aproximadamente, 10 e 30%. A caracterização das cinzas destes materiais foi realizada por José et al. (2010). Os resultados apresentados para análise de composição das cinzas por meio de fluorescência de raios x, seguindo o método DIN 51729 10 (DIN, 1996), são mostrados na Tabela 5.

As amostras utilizadas neste trabalho foram previamente moídas

Tabela 5 – Matéria mineral das cinzas (% , b.s.^a)

	BM	BC	SR	CV
Fe ₂ O ₃	5,92	13,66	4,44	2,29
CaO	13,44	26,68	31,27	8,26
MgO	8,98	7,00	11,64	10,82
Na ₂ O	0,93	0,78	1,67	0,47
K ₂ O	31,27	5,16	10,44	1,94
SiO ₂	6,58	19,59	15,69	54,36
Al ₂ O ₃	2,65	10,50	12,30	1,76
TiO ₂	2,48	0,27	3,94	0,04
P ₂ O ₅	18,52	8,88	2,74	19,85
MnO	0,24	0,97	2,06	0,22
SO ₄	3,44	4,27	3,02	n.d.
PF e outros	5,55	2,24	0,79	n.d.

Fonte: José et al. (2010)

^abase seca.

e peneiradas até um tamanho de partícula inferior a 300 μm (mesh tyler 48) e, então, acondicionadas em frasco vedado até o momento da aplicação. Antes de cada experimento, as amostras foram secadas na temperatura de 105 °C, utilizando-se o equipamento Moisture Analyser, modelo MX-50.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A caracterização físico-química das amostras foi feita por análise imediata, análise elementar, MEV/EDS, FTIR e área BET. A seguir são descritas as normas e os procedimentos utilizados em cada análise.

3.2.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC), segundo a metodologia descrita pela norma ASTM E 1131 (ASTM, 2003) em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca *Shimadzu*. As propriedades determinadas foram os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo dos combustíveis sólidos. O procedimento aplicado para este ensaio, validado anteriormente por Bork (2011), consistiu na utilização de aproximadamente 40 mg de amostra com tamanho de partícula menor do que 106 μm (mesh tyler 150) e vazão de nitrogênio de 100 mL/min.

A programação da análise para as biomassas está descrita na Tabela 6. O primeiro segmento representa a etapa de purga da câmara de reação do analisador termogravimétrico. O segundo e o terceiro segmento são de estabilização da amostra e de retirada de umidade residual, respectivamente. No quarto segmento ocorre a liberação da matéria volátil. O quinto segmento tem a função de ajustar a temperatura que será utilizada na última etapa, que é a etapa de queima do carbono fixo. Os experimentos foram feitos em duplicata e o maior desvio obtido foi de 3%.

Tabela 6 – Programação utilizada no analisador termogravimétrico para análise imediata das biomassas e dos *chars*

Segmento	Taxa de aq. (°C/min)	Temperatura (°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	0,1	800	Até massa constante	Ar sintético

Os dados são registrados pelo equipamento em termos de massa em função do tempo. Para o cálculo da matéria volátil (MV) das amostras, em base seca, foi utilizada a seguinte equação:

$$MV = \frac{m_{5f} - m_{4i}}{m_{4i}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

onde, m_{5f} é a massa final do segmento 5 e m_{4i} é a massa inicial do segmento 4.

O cálculo do carbono fixo (CF) foi realizado com a partir da Equação 3.2.

$$CF = \frac{m_{6f} - m_{6i}}{m_{4i}} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

onde, m_{6f} e m_{6i} são a massa final e inicial do segmento 6, respectivamente.

Por fim, a proporção de cinzas (CZ) foi calculada por diferença,

como mostrado na Equação 3.3.

$$CZ = 100\% - MV - CF \quad (3.3)$$

3.2.2 Análise elementar

A análise elementar das amostras foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, com o equipamento CHNS Leco TruSpec Micro. O procedimento analítico foi baseado na norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). Nessa análise foram detectados os teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio. O teor de oxigênio foi determinado em uma queima posterior, e assim pela diferença entre o somatório dos teores de C, H, N, O e cinzas foi calculado o teor de enxofre. Os experimentos foram feitos em triplicata.

3.2.3 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 3.4. Esta correlação foi desenvolvida por Channiwala e Parikh (2002) utilizando 225 dados de amostras diferentes, e os autores a validaram para 50 dados adicionais com uma média de erro absoluto de 1,45%. Esta correlação foi selecionada para o cálculo do poder calorífico porque a análise elementar das amostras utilizadas neste trabalho estava dentro da faixa de valores estabelecida no artigo.

$$PCS = 349,1 \cdot C + 1178,3 \cdot H + 100,5 \cdot S - 103,4 \cdot O - 15,1 \cdot N - 21,1 \cdot CZ \quad (3.4)$$

Sendo o *PCS* dado em kJ/kg, e *C*, *H*, *O* e *S* a fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre na amostra e *CZ* o teor de cinzas da mesma. O *PCI* é calculado descontando o calor latente da água do valor do *PCS* segundo a Equação 3.5.

$$PCI = PCS - h_g \cdot \left(\frac{9}{100} \cdot H + \frac{1}{100} \cdot U \right) \quad (3.5)$$

onde h_g é o calor latente da água a 18 °C e *U* é a fração de umidade da

amostra.

3.2.4 Área BET e volume de poros

As propriedades texturais das biomassas brutas e dos respectivos *chars* foram avaliadas por adsorção física de nitrogênio no equipamento Autosorb-1 (Quantachrome) disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As amostras foram previamente submetidas a vácuo e temperatura de 110 °C por 2 a 3 horas para dessorção de moléculas em suas superfícies. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C foram medidas em pressões relativas (P/P₀) variando de 0,05 a 0,35, uma vez que esta relação linear só é obtida nesta faixa de valores de pressão relativa. P₀ é a pressão de saturação de adsorbato.

3.2.5 Índice alcalino

Uma das formas de avaliar a eficiência catalítica das espécies presentes nas cinzas das biomassas é utilizar índices que relacionam as quantidades da matéria mineral presentes nas mesmas. Um desses índices é o índice alcalino (IA), que pode ser calculado a partir da Equação 3.6 (XU et al., 2016; LAHIJANI et al., 2015; WANG et al., 2015).

$$IA = CZ \cdot \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.6)$$

onde Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 e Al_2O_3 representam a fração mássica de óxido de ferro, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de sódio, óxido de potássio, dióxido de silício e óxido de alumínio presente nas amostras, respectivamente, e CZ representa a fração mássica de cinzas em base livre de umidade.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com o objetivo de verificar e analisar as diferenças nas características estruturais e de composição superficial das amostras antes e

depois da pirólise, as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Para tal, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura convencional com filamento de tungstênio, da marca JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras foram fixadas com fita de carbono dupla face ao suporte metálico (*stub*) e em seguida recobertas com íons metálicos de ouro por deposição. A voltagem de aceleração utilizada nas medidas foi de 10 kV, e a magnificação das imagens foi feita em 50 e 500 vezes.

3.2.7 Espectroscopia na região do infravermelho

Para comparar os grupos funcionais presentes nas amostras, a análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC em um espectrofotômetro modelo AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas, preparadas por prensagem com brometo de potássio (KBr) de grau analítico sob vácuo.

3.2.8 Combustibilidade

A combustibilidade das amostras brutas foi determinada no laboratório LEMA/UFSC, em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG-60/60H) com atmosfera oxidante. O procedimento consistiu em, após uma purga de 60 minutos em N_2 , aquecer cerca de 12 mg de amostra da temperatura ambiente até 950 °C a 10 °C/min, em ar sintético (20% de oxigênio e 80% de nitrogênio) à vazão de 50 mL/min.

O perfil de variação de massa, TG [%], foi registrado em função da temperatura. A derivada primeira da curva de perda de massa em relação ao tempo, DTG [mg/min], forneceu o perfil de combustão das biomassas e, juntamente com os dados da análise térmica diferencial, DTA [μ V], tornou possível a avaliação das principais características do perfil de combustão de cada amostra. As informações obtidas desta análise foram a temperatura inicial de ignição (T_i), temperatura dos picos máximos da taxa de perda de massa ($T_{m\acute{a}x,i}$ em $DTG_{m\acute{a}x,i}$) e temperatura final da conversão (T_f).

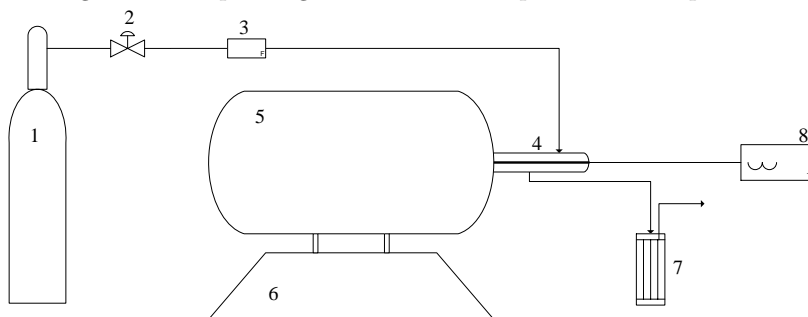
3.3 PIRÓLISE

A pirólise das biomassas para produção de *char* foi conduzida no laboratório LEMA/UFSC. Os equipamentos e os procedimentos utilizados estão descritos a seguir.

3.3.1 Equipamentos

A Figura 6 apresenta um esquema geral do sistema utilizado na pirólise, que conta com dois equipamentos principais: um forno elétrico tubular horizontal de cerâmica MOD DI-600RP (DIST), com potência de 2300 W e temperatura máxima de operação de 1150 °C, acoplado a um controlador de temperatura digital microprocessador 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 (com pureza analítica de 99,996 v/v% fornecido pela empresa *White Martins*), 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.

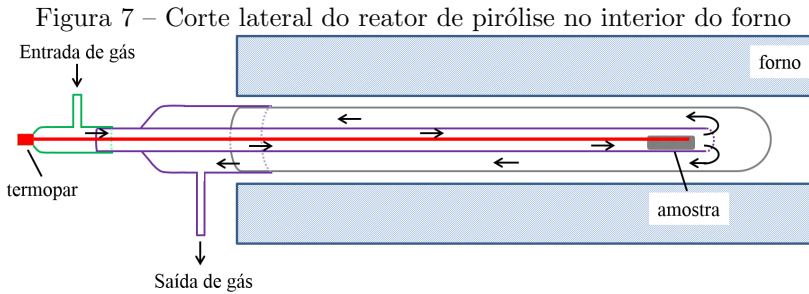
Figura 6 – Esquema geral do sistema experimental da pirólise



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.

Fonte: (PACIONI, 2013)

A Figura 7 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 vazão do gás de arraste utilizada foi de 400 mL/min, a pressão do sistema foi de 1 atm e as partículas foram utilizadas com tamanho menor do que 300 μm .



Fonte: (PACIONI, 2013)

3.3.2 Procedimento experimental

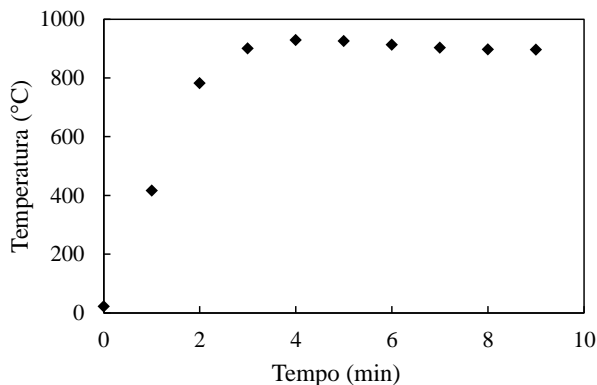
As etapas seguidas para a realização da pirólise foram:

- Secagem da amostra na balança de umidade (Moisture Analyser, modelo MX-50);
- Determinação da massa da amostra na balança analítica (Mark, modelo 205A). A massa de biomassa utilizada era em torno de 1,0 g;
- Acomodação da amostra no tubo interno do reator (no local indicado na Figura 7) e encaixe das peças do reator e das tubulações de entrada e saída de gás;
- Purga com N_2 (400 mL/min) em temperatura ambiente por 15 minutos;
- Inserção do reator no forno pré-aquecido a 900 °C, gerando uma taxa de aquecimento de cerca de 200 °C;
- Tempo de residência de 5 min no reator a 900 °C ;

- Retirada do reator de dentro do forno, mantendo a passagem do gás de arraste até a amostra atingir temperatura ambiente;
- Pesagem da massa final;
- Moagem para tamanho de partícula menor do que $106 \mu\text{m}$ e acondicionamento da amostra.

A temperatura da amostra foi registrada em intervalos de 1 minuto durante todo o procedimento da pirólise. Na Figura 8 tem-se um exemplo do perfil de temperatura coletado durante a pirólise. Todos os experimentos apresentaram o mesmo comportamento.

Figura 8 – Perfil típico de temperatura da amostra durante a pirólise



A taxa de aquecimento, HR , foi calculada a partir da Equação 3.7.

$$HR = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \quad (3.7)$$

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.

O rendimento mássico do produto sólido (*char*) foi calculado com a fórmula a seguir:

$$\eta = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (3.8)$$

onde, η é o rendimento mássico da pirólise e m_0 e m_f são as massas inicial e final da pirólise, respectivamente. Os desvios médios obtidos foram inferiores a 2%.

3.4 GASEIFICAÇÃO

Neste trabalho foram estudadas as características da gaseificação dos *chars* de biomassa bagaço de maçã (c-BM), borra de café (c-BC), serragem (c-SR) e cevada (c-CV), obtidos na pirólise descrita no item anterior. Para tal foram realizadas análises termogravimétricas pelo método isotérmico em pressão atmosférica, conforme será descrito com mais detalhes a seguir. Nesta seção serão apresentados os equipamentos e os procedimentos empregados em cada etapa do estudo.

3.4.1 Equipamentos

Neste item serão apresentados os equipamentos utilizados para gaseificação (Termobalança) e para a determinação dos produtos da reação (Cromatógrafo gasoso).

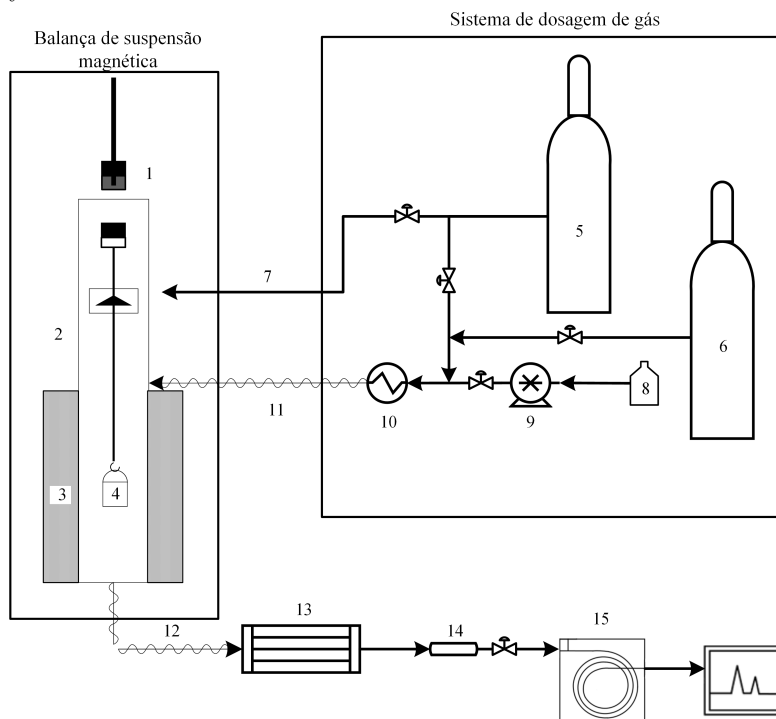
3.4.1.1 Termobalança

Para o estudo das reações de gaseificação das amostras de *char* foi utilizada uma termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST, da marca Rubotherm/Alemanha. O sistema da termobalança é constituído por dois módulos: A Balança de Suspensão Magnética (BSM) e o Sistema de Dosagem dos Gases (SDG) para CO₂, O₂, H₂, CO, Ar/N₂ e vapor de água. O argônio foi o gás de arraste utilizado em todos os experimentos. A Figura 9 apresenta um esquema ilustrativo do equipamento.

O sistema também possui dois banhos termostáticos (banho 1 - Julabo FL1701 utilizado para o resfriamento do forno e banho 2 - Julabo F25 utilizado para o resfriamento dos produtos gasosos da reação), condensador, controladores de temperatura (termoelementos do tipo K e tipo NiCr/Ni), evaporador, bomba HPLC (marca Knauer) para dosagem de água na entrada do reator e bomba de vácuo. A balança de suspensão magnética possui uma unidade de medição (marca Sartorius AG – modelo BP211), a qual fornece uma resolução de medida de 0,01 mg. Com este sistema, a massa pode ser monitorada como uma função do tempo com alta sensibilidade. A termobalança tem seu sistema controlado por um software denominado como *Messpro*, no qual são programadas as etapas das reações. A Tabela 7 apresenta as principais características deste equipamento.

O cadinho de alumina (15 × 10 mm), o qual contém a amostra

Figura 9 – Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST



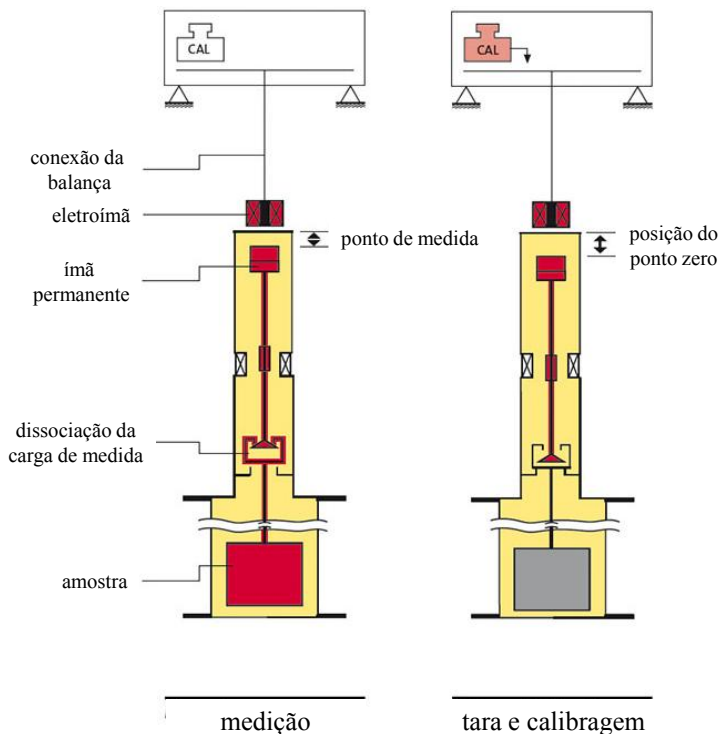
Legenda: 1 - Balança magnética; 2 - Forno; 3 - Sistema de aquecimento/resfriamento do forno; 4 - Cadinho de alumina; 5 - Cilindro de argônio; 6 - Cilindro de CO₂; 7 - Entrada do gás de purga; 8 - Reservatório de água; 9 - Bomba HPLC; 10 - Gerador de vapor; 11 - Entrada do gás de reação; 12 - Saída de gás; 13 - Condensador; 14 - Filtro de cloreto de cálcio; 15 - Cromatógrafo gasoso.

durante as reações, não é conectado diretamente à balança, mas sim ao acoplamento de força magnética, que consiste de um ímã permanente e de um eletroímã conectado à balança. Quando o ímã permanente se aproxima do eletroímã, a balança está no ponto de medição (sinal transmitido para a balança) e quando se afasta está no ponto de zero (correção em relação ao ambiente e calibração). A Figura 10 mostra o princípio de medição da balança e a posição do cadinho na mesma.

Tabela 7 – Características dos dois módulos da termobalança da Rubotherm

<i>Módulo BSM</i>	
Resolução de medida	10 μg
Capacidade	Até 20 g
Pressão	Até 40 bar
Temperatura	Até 1100 °C
Taxa de aquecimento	Até 50 °C/min
<i>Módulo SDG</i>	
Vazão de gás	0,01 a 500 mL/min de gases reagentes Até 5000 mL/min de gás de purga
Capacidade bomba HPLC	Até 10 mL/min
Evaporador (bloco de Al)	200 °C
Banho termostático Julabo F25	de -20 a 50 °C

Figura 10 – Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm



3.4.1.2 Cromatógrafo gasoso

A identificação e a quantificação dos produtos gasosos formados durante as reações de gaseificação na termobalança foram realizadas em um cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID, com um metanador acoplado (MTN-1), ambos da empresa *Shimadzu*. O modelo do cromatógrafo utilizado foi o GC-2014ATFSP, com uma coluna empacotada Carboxen 1000 60/80 *mesh*, 15'×1/8" SS (d.i. 2,1 mm). O metanador, conectado entre a linha de saída do detector TCD e a entrada do detector FID, possibilita a conversão do CO e do CO₂ para CH₄, promovendo a quantificação desses gases no FID mesmo em baixas concentrações (até 100 ppm). O H₂ é identificado no detector TCD. A injeção do gás a ser analisado no GC é feita a partir de uma válvula automática, para um volume de 1 mL. As principais características do cromatógrafo e de seus componentes são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID *Shimadzu* e do metanador MTZ-1 acoplado

Temperatura	10 a 400 °C
Taxa de aquecimento	7 a 30 °C/min
Pressão	0-970 kPa
Unidade de injeção da amostra	Injetor duplo e capilar (Split/splitless)
Coluna	Packed analysis e Capillary analysis - MDQ
Detector	TCD e FID
Controlador de fluxo de gás de arraste	AFC
Fluxo	0-1200 mL/min
Temperatura do metanador	100-450 °C
Catalisador do metanador	Shimalite-Ni

3.4.2 Procedimento experimental

Neste item serão apresentados os procedimentos utilizados para gaseificação com vapor de água, para o estudo da reação de *shift*, para o estudo da reação de Boudouard e, por fim, para a determinação dos produtos da reação.

3.4.2.1 Testes de gaseificação com vapor de água

Os experimentos de gaseificação foram realizados em pressão atmosférica e seguindo o método isotérmico. As etapas seguidas para a realização da gaseificação foram:

- Calibração do equipamento;
- Pesagem inicial do cadinho e da amostra (100 mg);
- Fechamento do reator e inicialização do sistema;
- Gaseificação até conversão total dos *chars*;
- Ao final, o sistema é mantido travado, em estado de segurança, até o reator atingir uma temperatura menor de 200 °C.

Os estudos sobre a reprodutibilidade do sistema e as condições operacionais para eliminar os efeitos difusionais foram realizados previamente por outros pesquisadores do laboratório e estão relatados em trabalhos anteriores (COLLAZZO, 2013; DOMENICO, 2013).

O sistema foi operado em regime de reator diferencial e a variação de massa foi monitorada e registrada a cada 10 segundos. Os dados foram coletados pelo *software Messpro*, sendo registrados os dados de tempo, temperatura, pressão, fluxo dos gases, fluxo de água e massa.

O procedimento experimental adotado para a gaseificação com vapor de água na termobalança é composto de quatro segmentos, conforme apresentado na Tabela 9. Os segmentos 1 e 2 foram utilizados para estabilizar a purga do equipamento e para elevar a temperatura do sistema, respectivamente. Foram realizados experimentos isotérmicos na faixa de temperatura entre 650 e 850 °C. No segmento 3 acontece a reação propriamente dita, os fluxos utilizados foram entre 210 e 285 mL/min de argônio e entre 0,012 e 0,072 mL/min de água, equivalentes à faixa de pressões parciais entre 0,05 e 0,3 bar, que correspondem a concentração de vapor entre 5 e 30% (vol/vol). O vapor de água é gerado a 200 °C pela bomba de alta pressão HPLC e é arrastado para dentro do reator por tubulações aquecidas também a 200 °C. O segmento 4 constitui a limpeza do sistema. Em todo momento é passado um fluxo de 100 mL/min de argônio em volta do reator, com a função de proteger o sistema.

Tabela 9 – Programação utilizada para os ensaios de gaseificação com vapor de água

Segmento	Gás	Vazão (mL/min)	Taxa de aq. (°C/min)	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	Ar ^a	300	-	T _{ambiente}	1	60
2	Ar	100	20	T _{reação}	1	60
3	Ar/ H ₂ O	210-285/ 0,012-0,072	-	T _{reação}	1	até massa constante
4	Ar	200	-	T _{reação}	1	120

^aGás argônio.

3.4.2.2 Estudo da reação de *shift*

A reação *shift* foi realizada introduzindo na termobalança CO e vapor de água nas pressões parciais de 0,03 e 0,3 bar, respectivamente. Os testes foram feitos nas temperaturas extremas das reações de gaseificação com vapor de água, ou seja, a 650 e a 850 °C. Além dos testes de branco (com cadinho vazio), foram realizados experimentos com 100 mg de cinzas de bagaço de maçã, de borra de café e de serragem. As cinzas foram preparadas de acordo com a norma ASTM E 1755 (ASTM, 2015).

Na Tabela 10 é mostrado a programação utilizada no estudo da reação de *shift*.

Tabela 10 – Programação utilizada para o estudo da reação de *shift*

Segmento	Gás	Vazão (mL/min)	Taxa de aq. (°C/min)	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	Ar	300	-	T _{ambiente}	1	60
2	Ar	100	20	T _{reação}	1	60
3	Ar/CO	207/3	-	T _{reação}	1	30
4	Ar/ CO/H ₂ O	207/ 3/0,072	-	T _{reação}	1	120
5	Ar	200	-	T _{reação}	1	120

3.4.2.3 Estudo da reação de Boudouard

Na Tabela 11 é mostrada a programação utilizada na termobalança para a gaseificação com CO₂. Neste caso, no segmento três, os fluxos foram de 210 mL/min de argônio e 90 mL/min de CO₂, equi-

valente à pressão parcial de 0,3 bar de CO₂ (ou 30% de concentração de CO₂). O restante do procedimento foi realizado exatamente como descrito para a gaseificação com vapor de água, também com 100 mg de amostra de *char* para cada teste.

Tabela 11 – Programação utilizada para os ensaios de gaseificação com CO₂

Segmento	Gás	Vazão (mL/min)	Taxa de aq. (°C/min)	Temp. (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)
1	Ar	300	-	T _{ambiente}	1	60
2	Ar	100	20	T _{reação}	1	60
3	Ar/CO ₂	210/90	-	T _{reação}	1	até massa constante
4	Ar	200	-	T _{reação}	1	120

Na Tabela 12 estão reunidas todas as condições de tipo de amostra, temperatura, pressão parcial e agente gaseificante estudados neste trabalho.

Tabela 12 – Condições experimentais de pressão parcial (em bar) dos agentes gaseificantes aplicadas para cada amostra

Amostra	Agente gaseificante	Temperatura (°C)									
		650	675	700	725	750	775	800	825	850	
BM	H ₂ O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3 0,2 0,1 0,05	-	0,3	
	CO ₂	-	-	-	0,3	-	-	0,3	-	0,3	
BC	H ₂ O	0,3	0,3	0,3 0,2 0,1 0,05	0,3	0,3	-	0,3 0,2 0,1 0,05	-	0,3	
	CO ₂	-	-	0,3	-	-	-	0,3	-	0,3	
SR	H ₂ O	-	-	-	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
CV	H ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	

3.4.2.4 Determinação dos gases

Os gases produzidos nas reações de gaseificação (H_2 , CO , CO_2 e CH_4) foram identificados e quantificados em um cromatógrafo em linha com a saída do sistema da termobalança. Os produtos gasosos provenientes das reações de gaseificação na termobalança tiveram a sua umidade remanescente retida em um leito filtrante de cloreto de cálcio, suportado com lã de vidro. O gás de arraste utilizado foi argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura do injetor foi de 220 °C e a programação de temperatura aplicada para a coluna foi: manter em 180 °C durante 1 minuto, seguida de uma rampa de aquecimento até 210 °C a 20 °C/min e mantida por 2,5 min, com tempo total de análise de 5 minutos. A primeira injeção de 1 mL da amostra de gás a ser analisada era feita após 3 minutos do início do segmento reacional na termobalança, ou seja segmento 3 das gaseificações com vapor de água e com CO_2 e segmento 4 da reação de *shift*. As injeções seguintes continuavam automaticamente em intervalos de 6 minutos. A temperatura dos detectores foi de 220 °C e a do metanador foi de 400 °C. A identificação dos gases foi realizada por comparação dos tempos de retenção dos picos da amostra com os picos dos seguintes padrões: padrão 1 (4,010% de CO (mol/mol), 4,039% de CH_4 (mol/mol), 4,000% de CO_2 (mol/mol) e padrão 2 (4,015% de H_2 (mol/mol) fornecidos pela empresa *White Martins*. A quantificação foi feita por padronização externa por meio de uma curva de calibração feita com os padrões. Os resultados dos gases produzidos serão apresentados de duas formas: com as quantidades formadas de cada gás em diferentes pontos de conversão do *char*, e com concentração total acumulada em toda a reação, livre de gás inerte, para todas as temperaturas estudadas.

3.5 ANÁLISE CINÉTICA

Os dados da termobalança são fornecidos em termos de massa em função do tempo. O grau de conversão, X , é então calculado a partir da equação definida no item 2.4 (Equação 2.1)

A taxa da reação, ou reatividade, é um parâmetro importante para avaliar o processo de gaseificação e é definida pela Equação 3.9, a partir dos dados de conversão calculados.

$$r = -\frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (3.9)$$

onde m_0 é a massa inicial, dm/dt é a derivada da massa em função do tempo e dX/dt é a derivada da conversão em função do tempo.

A reatividade é dependente da temperatura e da composição do agente gaseificante, e varia com o grau de conversão (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014). No cálculo dos modelos para os casos com pressão parcial de vapor constante, a equação da taxa assume a seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (3.10)$$

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

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.11)$$

Para o cálculo da ordem da reação em relação ao agente gaseificante foi utilizada a seguinte relação:

$$h(P_{H_2O}) = P_{H_2O}^n \quad (3.12)$$

onde $h(P_{H_2O})$ é igual ao valor de k ajustado pelo modelo cinético selecionado para cada pressão parcial de água utilizada nas reações.

Como explicado na Revisão Bibliográfica, neste trabalho foram aplicados três modelos teóricos, nomeados modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR). Nos três casos o ajuste foi feito pela integração das equações de cada modelo, conforme a Tabela 13.

Tabela 13 – Equações linearizadas dos modelos teóricos utilizadas no ajuste aos dados experimentais

Modelo	Equação do ajuste
Modelo homogêneo	$-\ln(1 - X) = k_{MH} \cdot t$
Modelo do núcleo não reagido	$3 \cdot [1 - (1 - X)^{1/3}] = k_{MNNR} \cdot t$
Modelo de poros randômicos	$(2/\psi) \cdot [\sqrt{1 - \psi} \cdot \ln(1 - X) - 1] = k_{MPR} \cdot t$

Nos três modelos teóricos foi aplicado o método integral de análise e os dados foram truncados em conversões entre 5 e 70%, valores usuais

para este tipo de análise.

Para calcular o parâmetro ψ da equação do MPR foi utilizado o método da unificação (LAHIJANI et al., 2013a; LIU et al., 2003; RAGHUNATHAN; YANG, 1989). Este método consiste na construção de um gráfico com a conversão experimental em função do tempo adimensional, τ , para todas as temperaturas. Realiza-se então o ajuste de X' , Equação 3.14, pelo método dos mínimos quadrados, a todas as curvas de $X(\tau)$.

$$\tau = \frac{t}{t_{0,5}} \quad (3.13)$$

$$X' = 1 - \exp \left[-f \cdot \left(\tau + \frac{f \cdot \psi \cdot \tau^2}{4} \right) \right] \quad (3.14)$$

onde,

$$f = \frac{2 \cdot [\sqrt{1 + \psi \cdot \ln(2)} - 1]}{\psi} \quad (3.15)$$

O ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) não pode ser feito pelo método integral, devido à complexidade da expressão da taxa. Portanto, a análise foi feita com o método diferencial para a Equação 3.16. O parâmetro ψ utilizado foi o mesmo 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. Os parâmetros serão apresentados com o valor médio da faixa de temperatura de cada regime controlador da reação.

$$\frac{dX}{dt} = k_{MPRM} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p) \quad (3.16)$$

Para o cálculo da conversão segundo o Modelo de Poros Randômicos Modificado foi utilizado o método numérico de Runge Kutta de ordem 4, com passo igual a 0,001.

3.6 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Coefficiente de determinação ajustado

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.

$$R_a^2 = 1 - \frac{(n_a - 1)}{(n_a - k)} \cdot \frac{SSE}{SST} \quad (3.17)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - x_{i,calc})^2 \quad (3.18)$$

$$SST = \sum_{i=1}^{n_a} (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.19)$$

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.

Análise de regressão múltipla

Para avaliar qual parâmetro de processo estudado (temperatura e pressão parcial de vapor de água) influencia mais as reações de gaseificação, foi realizada uma análise de regressão múltipla utilizando o software Statistica 13. A variável independente foi o parâmetro k_{MPRM} e o intervalo de confiança considerado foi de 95%.

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 Revisão Bibliográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento desta tese, iniciando pela caracterização das amostras brutas e pirolisadas, seguido então pelos resultados referentes às reações de gaseificação.

4.1 PIRÓLISE DAS BIOMASSAS

Na Tabela 14 é apresentado o resultado do rendimento mássico médio obtido na pirólise de cada biomassa estudada. Como as mesmas condições experimentais foram aplicadas, a diferença encontrada deve-se exclusivamente às propriedades intrínsecas dos materiais.

Tabela 14 – Rendimento médio de *char* obtido nas pirólises, em base seca

	BM	BC	SR	CV
Rendimento (%)	19,64	26,92	15,17	19,29

O maior rendimento foi obtido para a borra de café enquanto que o menor rendimento foi obtido para a serragem de madeira.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As biomassas e os respectivos *chars* foram caracterizados com o objetivo de identificar as propriedades físico-químicas de cada material. Posteriormente, estes resultados puderam ser utilizados para investigar a influência dessas propriedades na taxa de reação de gaseificação e na produção do gás de síntese (CO e H₂). Dessa forma, os resultados apresentados a seguir serão retomados nas próximas seções para discutir com mais detalhes o desempenho de cada biomassa na gaseificação.

Na Tabela 15 é apresentada a média dos resultados das análises imediata, elementar, poder calorífico e da estrutura porosa das amostras brutas de biomassa e dos respectivos *chars*.

Tabela 15 – Resultados das análises de caracterização das amostras brutas e dos chars de biomassa

	Amostra							
	BM	c-BM	BC	c-BC	SR	c-SR	CV	c-CV
<i>Análise imediata (% , b.s.^a)</i>								
CZ	1,2	8,6	3,7	18,3	0,3	2,2	3,7	18,6
MV	83,1	15,0	77,7	14,5	86,3	9,2	80,7	10,6
CF	15,7	76,4	18,6	67,2	13,4	88,6	15,6	70,8
<i>Análise elementar (% , l.u.c.^b)</i>								
C	50,0	83,9	56,4	84,7	46,7	81,8	50,4	79,9
H	5,6	1,6	7,0	1,5	5,3	1,6	5,9	2,0
N	3,0	3,6	2,1	2,9	1,6	1,8	7,9	7,4
S	<0,1	0,2	0,3	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2
O	41,3	10,6	34,3	10,4	46,3	14,7	35,7	10,5
<i>Poder calorífico (MJ/kg, b.s.)</i>								
PCS	19,8	30,0	24,3	29,9	17,7	28,9	20,7	28,7
PCI	18,5	29,4	22,7	29,5	16,5	28,5	19,3	28,2
<i>Estrutura porosa</i>								
Área BET (m ² /g)	<1	12,47	<1	25,76	<1	284,90	<1	18,76
V _{poro} ^c (cm ³ /g)	0,0015	0,0214	0,0242	0,0323	0,0074	0,1870	0,0075	0,0247

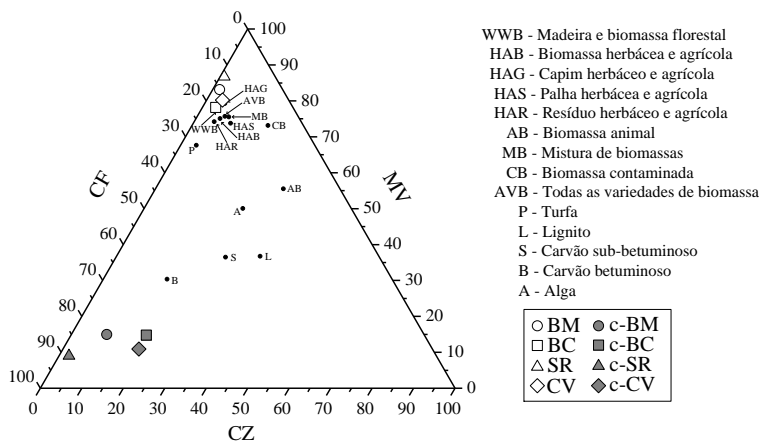
^abase seca; ^blivre de umidade e cinzas; ^cvolume total de poros calculado em P/P₀=0,99.

4.2.1 Análise imediata

A partir da análise imediata é possível observar que as biomassas brutas apresentam uma faixa estreita de variação da composição em base livre de umidade, como descrito por Vassilev et al. (2010). Os resultados mostraram baixos teores de cinzas (0,3 a 3,7%) e altos teores de matéria volátil (77,7 a 86,3%), enquanto o carbono fixo variou entre 13,4 e 18,6%. Devido à grande quantidade de matéria volátil presente nas biomassas, estes biocombustíveis possuem maior facilidade de ignição mesmo em temperaturas relativamente baixas, quando comparados com combustíveis fósseis (GARCÍA et al., 2012). Além disso, esse alto teor de matéria volátil das biomassas contribuem para o desenvolvimento da estrutura porosa do *char* obtidos no final da pirólise, o que favorece o aumento da reatividade na gaseificação destes materiais (PACIONI et al., 2016).

Os resultados da análise imediata estão apresentados no diagrama ternário de composição, junto com os valores médios de vários combustíveis na Figura 11.

Figura 11 – Composição imediata das biomassas brutas e dos respectivos *chars*



Fonte: Adaptado de Vassilev et al. (2010)

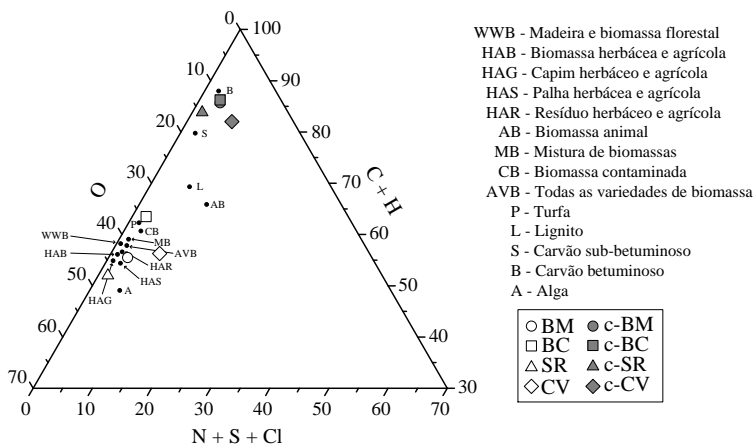
Neste diagrama é possível observar que as biomassas estudadas se encontram na faixa das biomassas do mesmo tipo. Porém, a composição dos *chars* ficou bem menos uniforme, indicando que, ao aplicar as

mesmas condições, o efeito do tratamento térmico varia de acordo com o material pirolisado e torna mais evidente a diferença no teor de cinzas das mesmas. Conforme esperado, após a pirólise houve uma diminuição na proporção de matéria volátil de todas as amostras e um aumento na proporção de carbono fixo. No caso estudado, a matéria volátil apresentou a menor variação, ficando entre 9,2 e 15,0%. Já o carbono fixo ficou entre 67,2 e 88,6%, e as cinzas entre 2,2 e 18,6%.

4.2.2 Análise elementar e poder calorífico

Os elementos mais abundantes nas biomassas brutas, de acordo com os resultados da análise elementar, foram: carbono (entre 46,7 e 56,4%), oxigênio (entre 34,3 e 46,3%) e hidrogênio (entre 5,3 e 7,0%). Após a pirólise houve um aumento nas proporções do carbono (79,9 a 84,7%) e uma diminuição do oxigênio (10,4 a 14,7%) e do hidrogênio (1,5 a 2,0%) em todos os *chars*. Estes resultados também podem ser visualizados em um diagrama ternário, conforme a Figura 12.

Figura 12 – Composição elementar das biomassas brutas e dos respectivos *chars*



Fonte: Adaptado de Vassilev et al. (2010)

É interessante observar que a tendência obtida na análise anterior foi inversa neste caso, onde o tratamento térmico tornou as amostras mais próximas em relação à composição elementar. Em comparação aos combustíveis fósseis, a biomassa bruta é reconhecida por conter altos

teores de oxigênio, o que diminui o seu poder calorífico (BASU, 2013). Assim, o efeito da pirólise para todas as amostras foi de aumentar o poder calorífico superior de cerca de 19 kJ/kg nas biomassas brutas para 29 MJ/kg nos *chars*, superando até os níveis dos combustíveis fósseis. Os carvões minerais brasileiros, por exemplo, possuem poder calorífico entre 14 e 23 MJ/kg (DOMENICO, 2013; COLLAZZO, 2013).

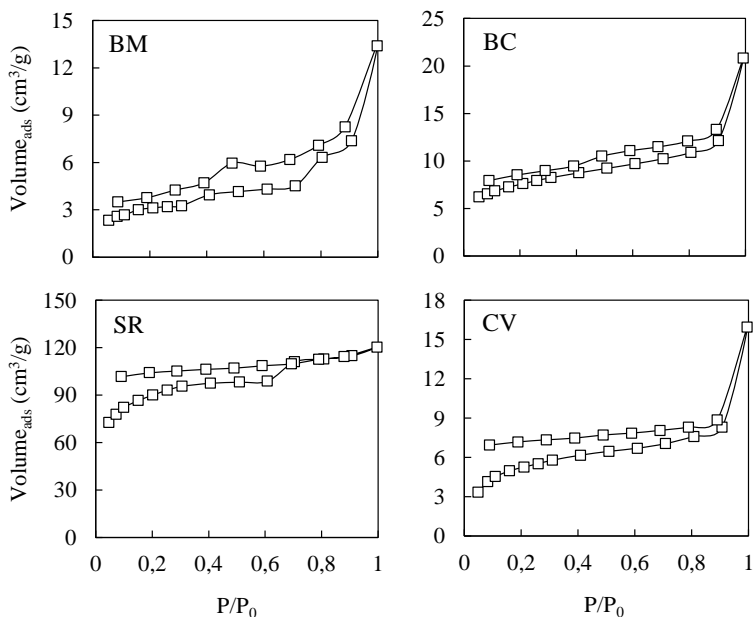
Outra vantagem das biomassas residuais em relação aos carvões minerais para aproveitamento energético é a baixa presença de enxofre, que nos combustíveis pode formar SO_2 , que pode condensar nas paredes dos trocadores de calor, formar cinzas, sair nas emissões ou formar H_2SO_4 . Nas biomassas estudadas este componente apresentou frações menores do que 0,5%.

4.2.3 Estrutura porosa

A estrutura porosa é outro parâmetro importante quando se avalia as características de um potencial combustível. No presente estudo, o valor da área superficial BET de todas as amostras brutas foi muito baixo, inferior a $1 \text{ m}^2/\text{g}$, o que indica amostras pouco porosas ou macroporosas. As áreas dos *chars*, por sua vez, aumentaram substancialmente, principalmente para a serragem de madeira, que alcançou o valor de $284,9 \text{ m}^2/\text{g}$. A área superficial BET dos outros três *chars* aumentou cerca de 20 vezes, como pode ser verificado na Tabela 15. Duman, Uddin e Yanik (2014) estudaram o efeito das propriedades de *chars* de resíduos de madeira e de resíduos agroindustriais na reatividade da gaseificação. A área superficial dos *chars* de resíduo de madeira ficou na mesma ordem de grandeza do c-SR, enquanto que o de resíduo agroindustrial ficou na mesma ordem do c-BM, c-BC e c-CV. Segundo os autores, a baixa área superficial de resíduos agroindustriais é atribuída ao conteúdo das cinzas, uma vez que a alta quantidade de matéria inorgânica dessas biomassas acaba preenchendo os poros durante o tratamento térmico ao qual elas são submetidas na pirólise. Esse efeito pode ser observado no presente estudo ao se avaliar o aumento do volume de poros dos *chars* em relação às respectivas biomassas brutas. Enquanto a amostra SR, com o menor teor de cinzas, apresentou um aumento de 25 vezes no volume de poros após a pirólise, as amostras BC e CV, com maior teor de cinzas, alcançaram um aumento médio de apenas 2 vezes no volume de poros.

Na Figura 13 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K das amostras c-BM, c-BMd, c-BC, c-BCd, c-SR, c-SRd

Figura 13 – Isotermas de adsorção e dessorção dos *chars* de bagaço de maçã, borra de café, serragem e cevada



e c-CV. As amostras BM, BC e CV apresentaram o mesmo perfil de isoterma, com a quantidade adsorvida tendendo ao infinito quando a razão P/P_0 tende a 1. Segundo a classificação da IUPAC, esta isoterma corresponde ao tipo II, na qual se observa uma região de inflexão em baixas pressões relativas, que representa a formação completa da monocamada de N_2 adsorvido, e um final assintótico em altas pressões relativas. Este tipo de isoterma é típico de materiais macroporosos. A amostra SR por sua vez apresentou uma isoterma típica do tipo I, que corresponde a materiais microporosos.

Além disso, nas isotermas de todas as amostras é possível observar a ocorrência de histerese do tipo H4, típica de poros estreitos tipo fenda. As histereses das amostras BM, SR e CV foram prolongadas durante toda a faixa de pressão relativa, o que pode ser atribuído a alguns fatores como inchamento da estrutura porosa não rígida, adsorção irreversível das moléculas nos poros, entradas dos poros tão pequenas quanto as moléculas de adsorvato, ou ainda pela interação química irreversível

entre adsorvato-adsorvente.

4.2.4 Composição mineral

Na Tabela 16 é apresentada a composição mineral calculada em relação à massa total de amostra, baseado nos dados da Tabela 5, e assumindo que não há perda destes componentes durante o processo de pirólise para o caso dos *chars*. Altamar-Consuegra (2013) aplicou condições de pirólise parecidas para a biomassa do bagaço de laranja que, assim como o bagaço de maçã, também possui altos teores de potássio, e, através de análises por ICP-MS, concluiu que a perda do potássio durante o processo foi desprezível.

Tabela 16 – Composição mineral das amostras

Amostra	BM	c-BM	BC	c-BC	SR	c-SR	CV	c-CV
<i>Composição mineral (%)</i>								
Fe	0,050	0,356	0,353	1,748	0,009	0,068	0,059	0,298
Ca	0,115	0,826	0,706	3,490	0,067	0,492	0,218	1,098
Mg	0,065	0,466	0,156	0,772	0,021	0,154	0,241	1,214
Na	0,008	0,059	0,021	0,106	0,004	0,027	0,013	0,065
K	0,312	2,232	0,158	0,784	0,026	0,191	0,060	0,300
Si	0,037	0,265	0,339	1,676	0,022	0,161	0,940	4,727
Al	0,017	0,121	0,206	1,017	0,020	0,143	0,034	0,173
Ti	0,018	0,128	0,006	0,030	0,007	0,052	0,001	0,004
P	0,097	0,695	0,143	0,710	0,004	0,026	0,321	1,612
Mn	0,002	0,016	0,028	0,137	0,005	0,035	0,006	0,032
S	0,014	0,099	0,053	0,261	0,003	0,022	-	-
<i>Índice alcalino</i>								
	7,87	56,4	6,55	32,4	0,64	4,67	1,57	7,88

A composição mineral das biomassas exerce uma grande influência sobre o desempenho destes biocombustíveis, podendo agir tanto como facilitadores das reações de conversão quanto como inibidores das mesmas. Muitos autores utilizam a razão entre a composição dos elementos inorgânicos de natureza catalítica (por exemplo, metais alcalinos e alcalinos terrosos) e a composição dos elementos de natureza inibidora (como o silício e o alumínio) para avaliar o comportamento reativo de biomassas. Neste trabalho é utilizado o índice alcalino, definido no item 3.2.5. De acordo com os resultados da Tabela 16 os principais elementos presentes nas amostras estudadas são: potássio, cálcio e silício.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figuras 14 a 17, corroboram os resultados de área superficial e volume dos poros das quatro biomassas, tornando aparente o aumento da área superficial (pela evidente diminuição do tamanho das partículas por conta da decomposição química) e da quantidade de poros das amostras, antes e depois do tratamento térmico da pirólise.

A estrutura morfológica dos *chars* c-BM e c-BC é semelhante na sua forma de grânulos irregulares e com a presença de substâncias brancas escamosas dispersas quase uniformemente nas superfícies dos mesmos, como pode ser observado nas Figuras 14d e 15d. Estes pontos são considerados por alguns autores pontos de ativação e desempenhariam um papel importante na reatividade dos *chars* durante a gaseificação (KLINGHOFFER; CASTALDI; NZIHOU, 2015; LAHIJANI et al., 2013a; HUANG et al., 2009).

Figura 14 – Imagens da análise de MEV para (a) BM 50X, (b) c-BM 50X, (c) BM 500X e (d) c-BM 500X

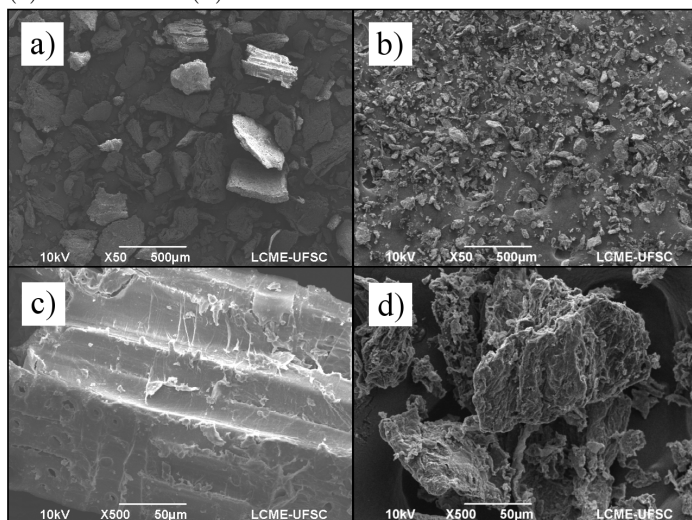


Figura 15 – Imagens da análise de MEV para (a) BC 50X, (b) c-BC 50X, (c) BC 500X e (d) c-BC 500X

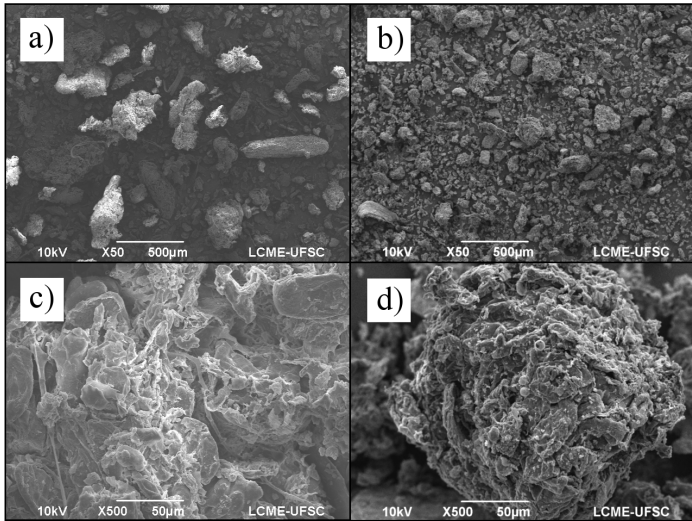


Figura 16 – Imagens da análise de MEV para (a) SR 50X, (b) c-SR 50X, (c) SR 500X e (d) c-SR 500X

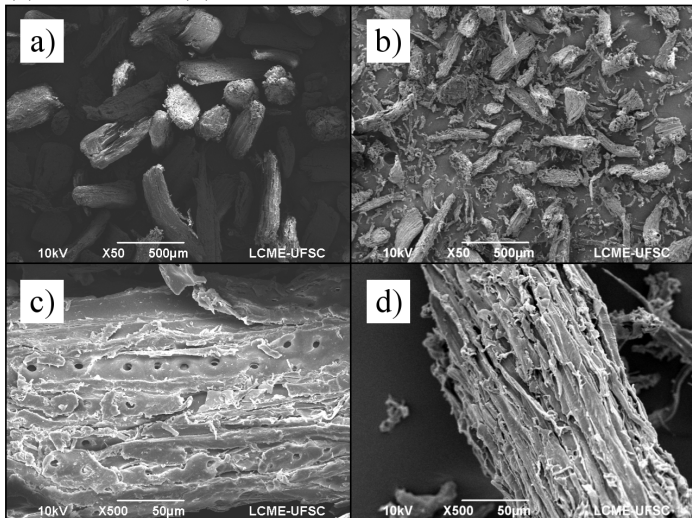
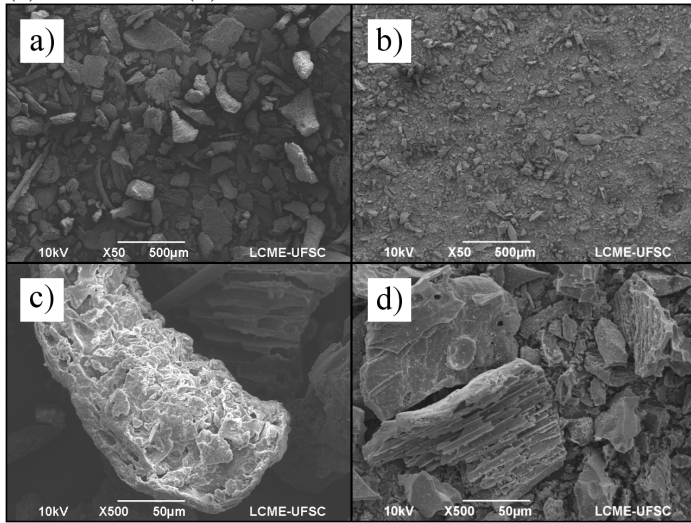


Figura 17 – Imagens da análise de MEV para (a) CV 50X, (b) c-CV 50X, (c) CV 500X e (d) c-CV 500X



Os *chars* c-SR e c-CV também apresentam semelhanças na sua forma. As duas amostras preservaram a estrutura de filamentos fibrosos das respectivas biomassas brutas, porém com cavidades abertas após a liberação da matéria volátil ocorrida no processo de pirólise. Em comparação com os *chars* c-BM e c-BC é possível observar que estes são mais amorfos, irregulares e dispersos que os *chars* c-SR e c-CV. Esta diferença pode ser uma das explicações para as diferenças no desempenho da gaseificação das quatro amostras, como será visto nos capítulos adiante.

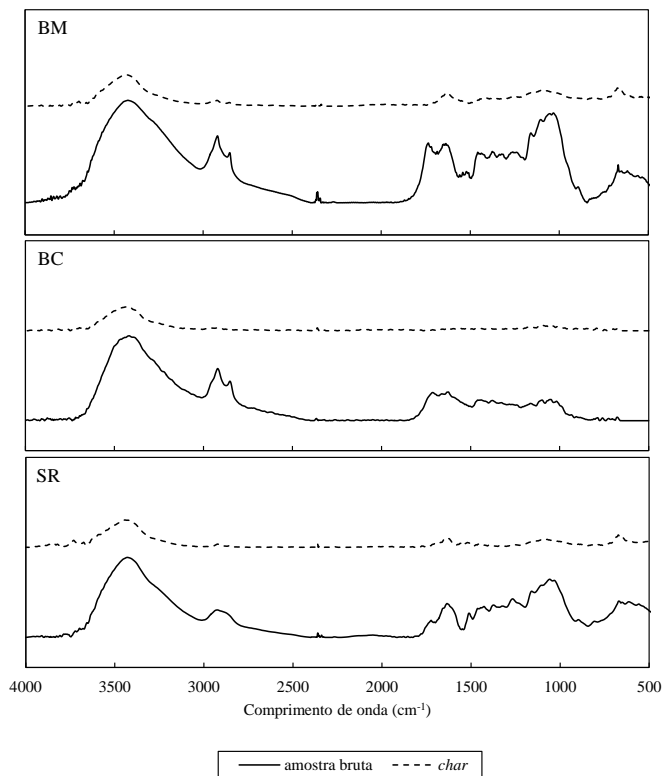
As imagens de MEV das amostras de *char*, Figuras 14 a 17 (b) e (d), foram realizadas com as partículas intactas após o processo de pirólise, ou seja, antes da moagem e peneiramento para o tamanho de partícula $<106 \mu\text{m}$. Dessa forma, as diferenças no aspecto e nas dimensões das partículas são resultantes exclusivamente do processo natural de quebra ocasionado pelo tratamento térmico aplicado a elas.

4.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira nas formas brutas e *chars* são apresentados na

Figura 18.

Figura 18 – Espectros FTIR das amostras de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira nas formas brutas e *chars*



Os espectros referentes às biomassas brutas, linhas contínuas da Figura 18, apresentam em comum grupos funcionais típicos desta classe de material e são similares aos espectros disponíveis na literatura (ALTAMAR-CONSUEGRA, 2013; ABNISA et al., 2013). A banda forte e larga na região do comprimento de onda na faixa de 3300-3600 cm^{-1} caracteriza o grupo O—H (vibrações de estiramento $\nu\text{O—H}$). Esta banda é associada principalmente a grupos hidroxila envolvidos na formação de ligações de hidrogênio, por isso ela indicaria a água presente nas amostras ou ainda os grupos O—H presentes na lignina e na celulose. Os picos da banda entre 2800 e 3000 cm^{-1} são relacionados com a vibração de alongamento do grupo C—H, dos grupos funcionais alifáticos —CH, —CH₂ e —CH₃. A banda de menor intensidade no

comprimento de onda em torno de 1700 cm^{-1} é característica da vibração dos grupos carbonila, $\text{C}=\text{O}$, presentes nos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Em seguida, o pico observado entre 1510 e 1650 cm^{-1} corresponde às vibrações da ligação $\text{C}=\text{C}$ de compostos aromáticos. Os demais picos de baixo comprimento de onda, entre 625 e 1000 cm^{-1} , identificam os estiramentos angulares da ligação $\text{C}-\text{H}$ fora do plano, que são ligações presentes principalmente em estruturas aromáticas e olefínicas. Yang et al. (2007) avaliaram o espectro do infravermelho dos três principais componentes das biomassas, a hemicelulose, a celulose e a lignina. Os autores observaram nos espectros os mesmos picos principais da Figura 18, sendo que a lignina foi o componente com maior semelhança de picos na região característica entre 500 e 1700 cm^{-1} , chamada de *fingerprint*.

Após a pirólise, todos os *chars* diminuíram visivelmente a quantidade de grupos funcionais na superfície. O principal pico se manteve, o da banda no comprimento de onda entre 3300 - 3600 cm^{-1} , porém com a intensidade muito reduzida, o que pode indicar tanto uma diminuição na água de constituição das amostras quanto um aumento na aromaticidade dos sólidos. Os *chars* c-BM e c-SR mantiveram alguns picos na região de baixo comprimento de onda ($<1700\text{ cm}^{-1}$), também com intensidade muito inferior a das amostras brutas, ao passo que o restante do espectro do *char* c-BC apontou ausência dos grupos funcionais originais da biomassa.

4.2.7 Combustibilidade

O teste de combustibilidade foi realizado em atmosfera oxidante de ar sintético e em regime não-isotérmico. A partir da análise dos dados obtidos é possível identificar valores característicos de temperatura e taxa de perda de massa. Essas informações, além de serem importantes para definir parâmetros de operação no processo de conversão química de cada biomassa (VIRMOND, 2011), também são úteis para comparar o desempenho de reatividade entre as amostras, assim como permitem estimar as proporções dos componentes lignocelulósicos que compõe cada biomassa analisada (CARRIER et al., 2011).

Os resultados das amostras BM, BC, SR e CV brutas em termos de perda de massa (TG), taxa de perda de massa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) são apresentados nas Figuras 19 a 22, respectivamente.

Figura 19 – Perfil termogravimétrico da amostra de bagaço de maçã

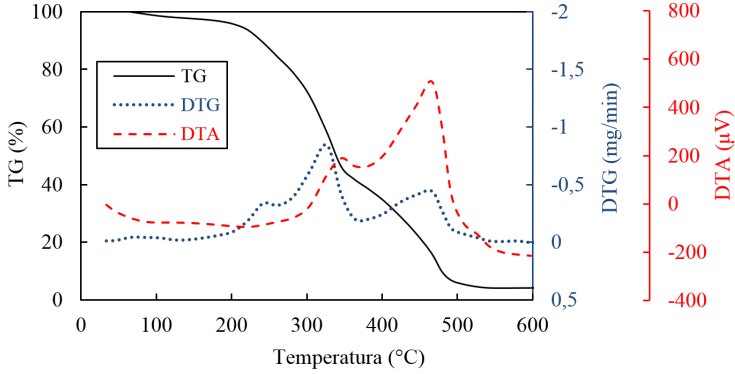


Figura 20 – Perfil termogravimétrico da amostra de borra de café

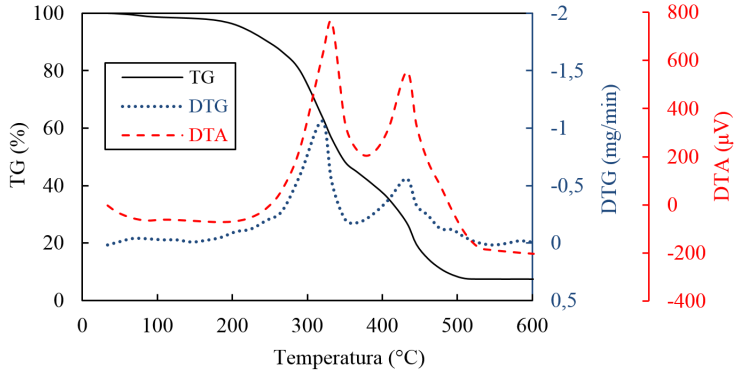


Figura 21 – Perfil termogravimétrico da amostra de serragem de madeira

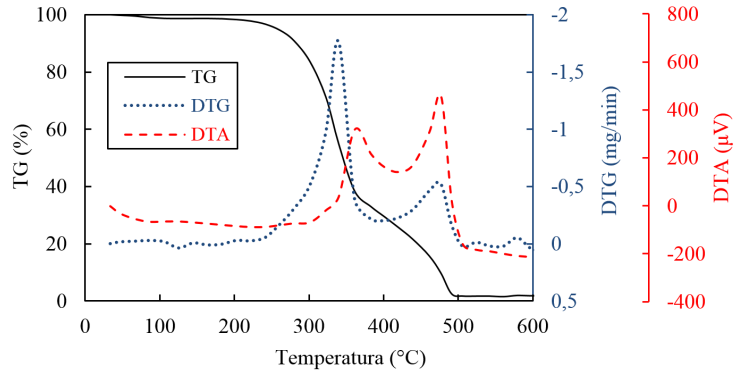
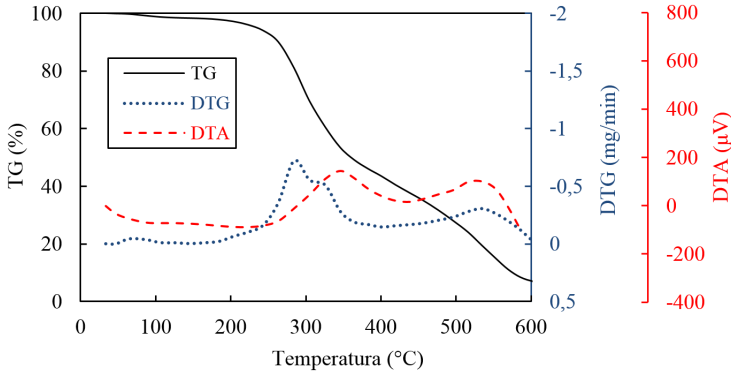


Figura 22 – Perfil termogravimétrico da amostra de cevada



Nesses gráficos é possível observar três ou quatro estágios principais nas curvas de TG e DTG, dependendo da amostra analisada. O primeiro estágio ocorre entre 40 e 100 °C e está presente em todos os casos. Esta perda de massa corresponde à retirada da água livre das amostras, que variou entre 1,0 e 1,9% da massa inicial das biomassas. A biomassa de bagaço de maçã foi a única a apresentar um pico na curva de DTG, próximo de 250 °C, pico este quase sobreposto ao seguinte, formando uma espécie de ombro. Estes casos são identificados como a perda da hemicelulose, que ocorre em temperaturas levemente inferiores à da celulose. A variação de massa gerada nesta fase foi de 14%. Nos perfis térmicos das outras três biomassas é possível observar um discreto aumento na curva de DTG nessa mesma temperatura, indicando uma presença muito inferior de hemicelulose nessas amostras.

O próximo estágio presente nos perfis das quatro biomassas foi observado entre as temperaturas 250 e 350 °C. Esta faixa de temperatura é associada com a perda da celulose. Nas amostras BM, BC e CV, a variação de massa neste intervalo foi de 37% enquanto que para a SR foi de 53%, indicando ser esta a biomassa com maior teor de celulose entre as amostras estudadas. Este resultado está de acordo com a literatura, conforme visto na Revisão Bibliográfica (Tabela 1).

Por fim, no intervalo de temperatura entre 400 e 600 °C, foi observado o último estágio de consumo das biomassas, o qual é atribuído à combustão heterogênea da lignina e do *char* residual da matéria carbonácea (YANG et al., 2007). O resultado de perda de massa das quatro amostras neste estágio foi parecido, variando de 30% para o SR até 40% para o CV.

Na análise térmica diferencial das biomassas é possível observar um leve pico endotérmico logo no início do experimento, referente à

liberação da água de constituição das amostras. Entre 300 e 600 °C foram observados dois picos exotérmicos. O primeiro pico exotérmico ocorreu no ponto de inflexão da curva de TG, indicando uma combustão homogênea dos gases gerados na degradação das amostras e foi maior para a borra de café. O segundo pico coincidiu com o último estágio da taxa de perda de massa de cada amostra, indicando neste caso uma combustão heterogênea da parte sólida reagindo com o ar sintético. A amostra CV apresentou os menores valores de DTA entre todas as biomassas estudadas.

Na Tabela 17 estão listados os principais parâmetros de temperatura e taxa de perda de massa observados nas Figuras 19 a 22. A biomassa BC apresentou a menor temperatura de ignição enquanto a amostra CV apresentou a maior temperatura final de combustão, indicando a biomassa com maior e menor reatividade, respectivamente (VIRMOND, 2011).

Tabela 17 – Parâmetros de combustibilidade das biomassas brutas

	BM	BC	SR	CV
T_i (°C)	210	176	213	203
$T_{m\acute{a}x,1}$ (°C)	245	315	339	289
$DTG_{m\acute{a}x,1}$ (mg/min ⁻¹)	0,33	1,07	1,76	0,77
$T_{m\acute{a}x,2}$ (°C)	336	429	474	327
$DTG_{m\acute{a}x,2}$ (mg/min ⁻¹)	0,85	0,55	0,61	0,52
$T_{m\acute{a}x,3}$ (°C)	471	n.a. ^a	n.a.	535
$DTG_{m\acute{a}x,3}$ (mg/min ⁻¹)	0,43	n.a.	n.a.	0,30
T_f (°C)	540	515	502	628

^aNão aplicável.

4.3 GASEIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA

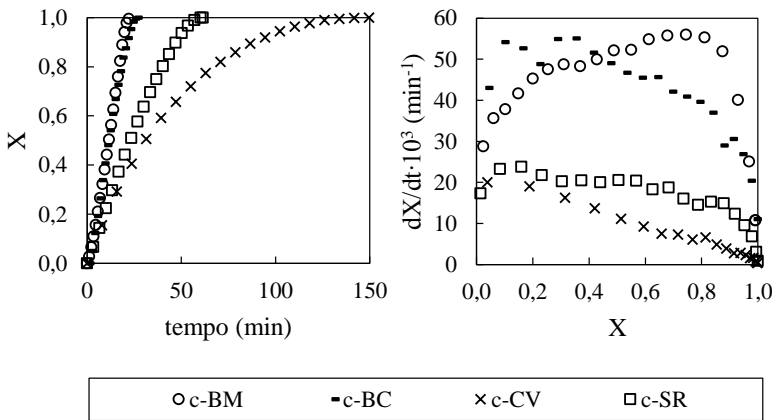
Os estudos de gaseificação com vapor de água foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura e da pressão parcial de vapor de água, tanto na cinética das reações quanto na produção de gás de síntese. A primeira etapa consistiu na comparação do desempenho das quatro biomassas, pirolisadas e gaseificadas nas mesmas condições. Em seguida foi realizada uma avaliação do efeito da temperatura e do efeito da pressão parcial nas reações da gaseificação e na produção do gás de síntese, apenas para as biomassas selecionadas na primeira etapa.

A seguir, são mostrados os resultados obtidos, assim como uma discussão baseada na literatura e nos resultados de caracterização do item 4.2.

4.3.1 Comparação e seleção das amostras

A primeira etapa deste estudo foi comparar o desempenho dos *chars* das quatro biomassas na gaseificação a 800 °C e com pressão parcial de vapor de água de 0,3 bar. A escolha das condições iniciais aplicadas foram baseadas em estudos prévios do grupo de trabalho do laboratório LEMA. Além disso, condições semelhantes utilizadas em outros tipos de amostra, como os carvões minerais (DOMENICO, 2013; COLLAZZO, 2013) permitiram a comparação dos resultados obtidos. Na Figura 23 são mostrados os gráficos obtidos de conversão em função do tempo e de reatividade em função da conversão.

Figura 23 – Comparação da conversão e da reatividade entre as amostras de biomassa na gaseificação a 800 °C com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água



A biomassa que reagiu em menor tempo foi o bagaço de maçã (22,6 min), seguida pela borra de café (25,5 min), pela serragem (61,5 min) e, por fim, pela cevada (149,5 min). Em termos de reatividade, a borra de café e o bagaço de maçã alcançaram valores máximos similares, aproximadamente $55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, porém em momentos diferentes da reação: a borra de café em torno de 35% de conversão e o bagaço de maçã em torno de 75%. A serragem de madeira e a cevada também tiveram valores máximos de reatividade parecidos, $20 \cdot 10^{-3}$ e $23 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, ambos ocorrendo em baixas conversões. Entretanto, no restante da reação, a reatividade da serragem de madeira

se manteve mais elevada do que a da cevada.

Domenico (2013) estudou a gaseificação do *char* de um carvão brasileiro sub-betuminoso, nomeado de Leão, que foi pirolisado nas mesmas condições das biomassas deste trabalho. A gaseificação a 800 °C, também com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água, levou cerca de 480 minutos para consumir toda a amostra e gerou uma reatividade máxima de cerca de $10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. No caso deste carvão, o perfil da reatividade seguiu o mesmo comportamento verificado para as amostras c-SR e c-CV, ou seja, a reatividade máxima ocorreu no início da reação e diminuiu gradualmente até o final do processo. Portanto, a gaseificação das biomassas residuais mostrou um desempenho reativo muito superior ao do carvão citado.

Conforme mostrado anteriormente, no item 4.2, os quatro *chars* apresentaram resultados parecidos tanto na análise imediata e elementar quanto em termos de estrutura porosa, com exceção do c-SR. Apesar de possuir a maior área superficial e maior volume de poros, a gaseificação do c-SR foi mais lenta e menos reativa do que o c-BM e o c-BC. De maneira geral, as principais diferenças na caracterização físico-química encontradas entre os *chars* foram na composição da matéria mineral presentes nas cinzas das amostras, como mostrado na Tabela 16. Essas diferenças podem justificar as peculiaridades observadas na Figura 23 em relação ao comportamento da reatividade de cada *char*. Por exemplo, o principal componente do c-BM é o potássio (2,23%), responsável pelo pico de reatividade no final da reação (KRAMB et al., 2016; NZIHOU; STANMORE; SHARROCK, 2013). Para o c-BC e o c-SR, o componente majoritário é o cálcio (3,49 e 0,49%, respectivamente), ao qual é atribuído o efeito de favorecer a máxima reatividade no início da reação (SUZUKI et al., 2011). No *char* c-CV, por sua vez, o maior destaque foi a composição elevada de Si (4,73%), elemento reconhecido por ser um inibidor das reações de gaseificação (BOURAOUI et al., 2015). O índice alcalino é um parâmetro utilizado para classificar as amostras em termos de espécies catalíticas/inibidoras presentes nas amostras; a ordem decrescente obtida neste trabalho foi c-BM (56,4) > c-BC (32,4) > c-CV (7,88) > c-SR (4,67).

De acordo com a discussão apresentada acima, nenhuma das análises de caracterização realizadas consegue explicar isoladamente a ordem de reatividade observada na Figura 23. Dessa forma, entende-se que diferentes fatores afetam simultaneamente o desempenho da gaseificação das biomassas. Em relação ao c-SR, apesar do índice alcalino inferior ao c-CV, é possível que a alta área superficial e volume de poros contribuam para que o mesmo tenha uma reatividade mais

elevada do que o *char* c-CV.

Diante do que foi verificado com esta comparação, decidiu-se continuar os estudos apenas com as biomassas mais reativas (BM e BC), e com a SR, por esta ser uma biomassa amplamente estudada e assim poder servir de referência para as próximas etapas.

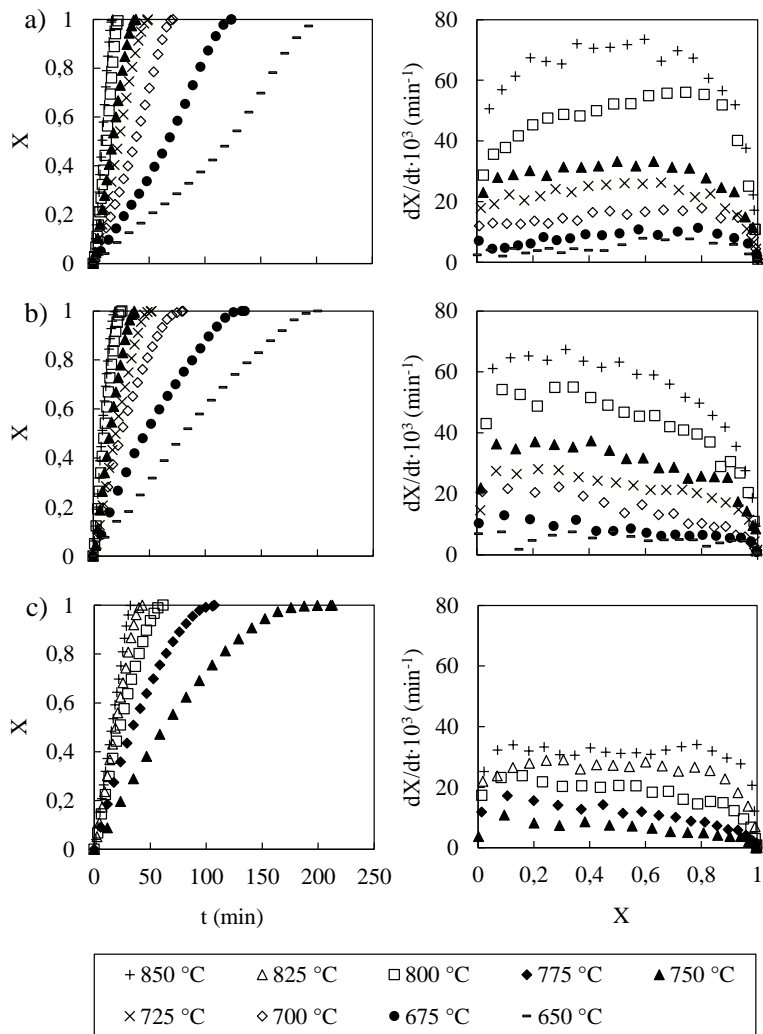
4.3.2 Efeito da temperatura

Esta etapa do estudo consistiu em variar a temperatura da reação para as três amostras selecionadas, mantendo a pressão parcial de vapor de água em 0,3 bar. Tanto o c-BM quanto o c-BC foram gaseificados em sete temperaturas, entre 650 e 850 °C. O c-SR, por ter uma menor reatividade, como visto anteriormente, foi gaseificado em 5 temperaturas, entre 750 e 850 °C. Os resultados de conversão em função do tempo e reatividade em função da conversão estão apresentados na Figura 24. Em todos os casos, o aumento da temperatura favoreceu um aumento da velocidade da gaseificação. Isso é esperado devido às velocidades das reações químicas envolvidas no processo da gaseificação variarem exponencialmente com a temperatura. Porém, cada amostra apresentou um comportamento específico, mantendo as principais características dos perfis de reatividade e conversão observadas na Figura 23, com algumas peculiaridades variando de acordo com a temperatura.

O c-BM apresentou um pico máximo de reatividade em altas conversões nas temperaturas extremas superiores e inferiores, enquanto que nas intermediárias o perfil de reatividade se manteve mais estável em um valor durante a maior parte da reação. O mesmo comportamento foi observado para o c-BC, porém com o valor máximo da reatividade no início da reação. O c-SR por sua vez, apresentou picos de reatividade mais destacados nas menores temperaturas estudadas, também em conversões iniciais. Em cada temperatura, o tempo necessário para conversão completa dos *chars* c-BM e c-BC foi semelhante, assim como os valores da reatividade máxima. A diferença principal entre eles está na região onde a taxa da reação apresentou os picos de maior valor. No caso do c-BM a faixa de conversão foi entre 0,59 e 0,80, enquanto que para o c-BC foi entre 0,09 e 0,41. Em relação ao c-SR, os tempos necessários para a completa conversão do *char* foram muito superiores e as reatividades máximas muito inferiores.

Retomando o índice alcalino, IA, apresentado no item 4.2.4, sabemos que os valores obtidos para os *chars* c-BM, c-BC e c-SR foram 56,4, 32,4 e 3,07 respectivamente. A correlação entre a reatividade e este

Figura 24 – Conversão em função do tempo e reatividade em função da conversão para as amostras (a) c-BM, (b) c-BC e (c) c-SR em diferentes temperaturas e pressão parcial de vapor de água de 0,3 bar



parâmetro não é suficiente para explicar os resultados obtidos neste trabalho. Por exemplo, o *char* c-BM apresentou um IA levemente superior

ao do *char* c-BC, porém, na maioria das temperaturas as reatividades de gaseificação foram menores. Apesar da grande quantidade de elementos inorgânicos catalíticos no c-BC (cálcio, ferro e potássio), esta amostra também possui quantidades significantes de elementos inorgânicos inibidores da reação (principalmente o silício), o que contribuiu para a diminuição do parâmetro IA. Ainda assim, este *char* apresentou altos valores de reatividade, indicando que neste caso, os efeitos catalíticos foram mais predominantes que os efeitos inibidores.

Estudo cinético

Assim como na pesquisa anterior, (PACIONI, 2013), quatro modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais para encontrar o que melhor descreve a gaseificação das três biomassas estudadas e assim obter os parâmetros cinéticos. A princípio, três modelos teóricos foram testados: modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR). Os valores do coeficiente de determinação ajustados para os três modelos são mostrados na Tabela 18.

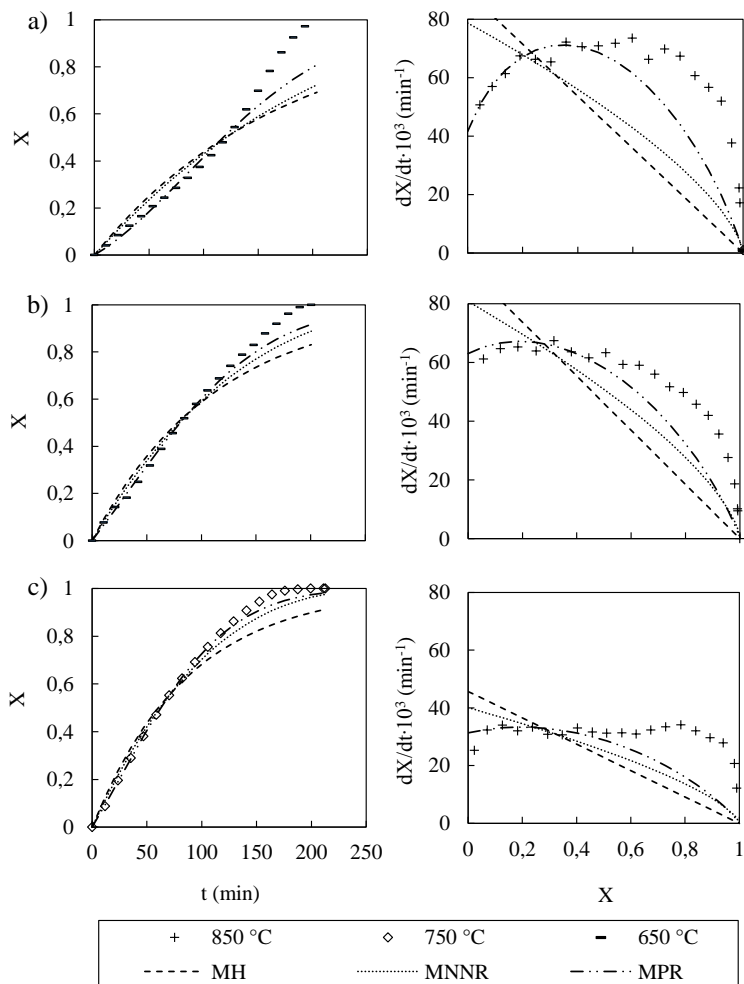
Tabela 18 – Coeficientes de determinação ajustados obtidos com os modelos homogêneo, do núcleo não reagido e de poros randômicos para o c-BM, c-BC e c-SR

	Temperatura (°C)								
	650	675	700	725	750	775	800	825	850
c-BM									
MH	0,804	0,834	0,847	0,868	0,872	-	0,833	-	0,862
MNNR	0,840	0,875	0,888	0,914	0,92	-	0,876	-	0,909
MPR	0,927	0,955	0,962	0,981	0,983	-	0,958	-	0,979
c-BC									
MH	0,915	0,943	0,951	0,906	0,909	-	0,909	-	0,906
MNNR	0,960	0,983	0,991	0,955	0,955	-	0,957	-	0,955
MPR	0,983	0,992	0,997	0,979	0,980	-	0,981	-	0,979
c-SR									
MH	-	-	-	-	0,938	0,946	0,921	0,881	0,888
MNNR	-	-	-	-	0,985	0,988	0,968	0,929	0,929
MPR	-	-	-	-	0,996	0,996	0,987	0,960	0,960

A falta de ajuste dos modelos é ilustrada nos gráficos da Figura 25 apenas com as curvas de conversão na temperatura mais baixa e de

reatividade na temperatura mais alta. No Apêndice A são mostrados os dados na faixa de temperatura completa para cada modelo.

Figura 25 – Ajuste do modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira

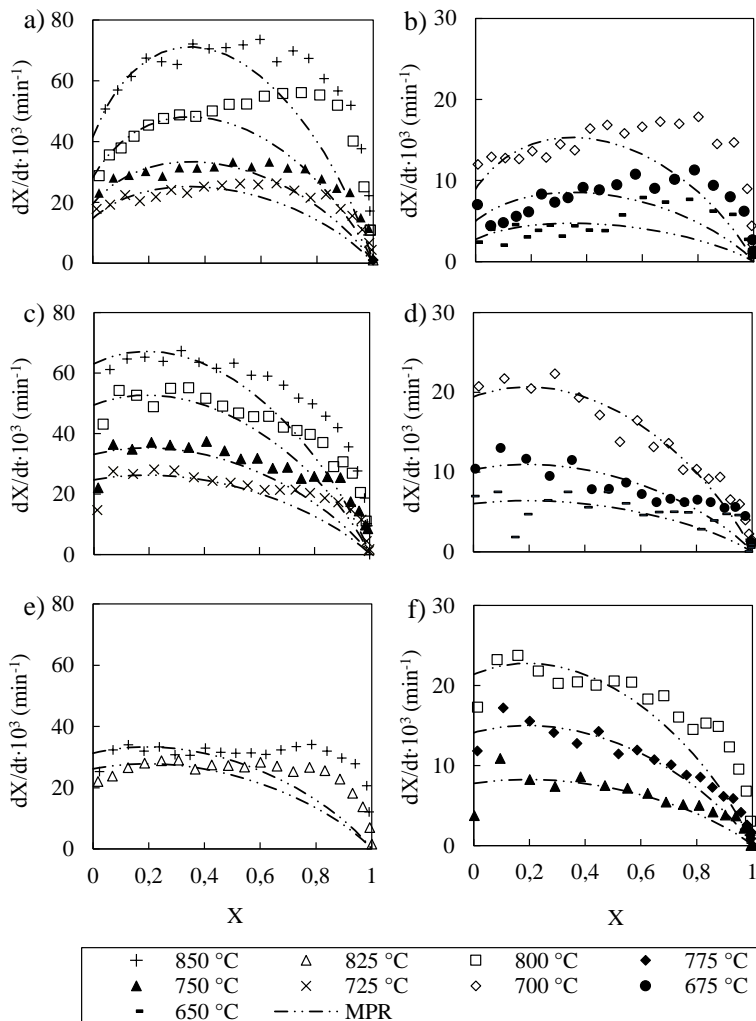


Resultados similares sobre a falta de ajuste adequado destes três modelos teóricos aos dados de gaseificação de biomassas foram publicados por diversos autores (ZHANG et al., 2014; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014; TANGSATHITKULCHAI; JUNPIROM; KATESA, 2013; FERMOSE et al., 2009). Da mesma forma, esses três modelos não apresentaram um bom ajuste na gaseificação com CO₂ do c-BM e c-BC do estudo anterior (PACIONI, 2013).

Entre os três modelos teóricos testados, o MPR foi o de melhor desempenho para as três biomassas, principalmente para o c-BC e o c-SR, com R_a^2 médio de 0,984 e 0,980 respectivamente. Porém em altas conversões, a partir de cerca de 0,5, os valores estimados pelo modelo se afastam visivelmente dos valores experimentais, como é possível verificar em detalhe na Figura 26, na qual é mostrado apenas o ajuste do MPR aos dados experimentais de reatividade em função da conversão. Nos gráficos do lado esquerdo são apresentados os resultados das temperaturas superiores e do lado direito as temperaturas inferiores.

No capítulo de Revisão Bibliográfica, item 2.4.2, foram salientados os principais aspectos relacionados ao modelo de poros randômicos modificado. Foi visto então que o desenvolvimento deste modelo leva em conta as mudanças estruturais da partícula durante o avanço das reações de gaseificação, e assim a área superficial reativa do *char* aumenta com o aumento dos poros internos até um certo ponto e passa em seguida a diminuir conforme poros adjacentes vão coalescendo. O embasamento do MPR considera que a reatividade seja proporcional à este fenômeno descrito e consegue assim descrever satisfatoriamente o modo como se transcorre a gaseificação de muitos carvões minerais (IRFAN; USMAN; KUSAKABE, 2011). Porém, como comentado acima, nas imagens da Figura 26 percebe-se que não é o caso das biomassas estudadas. Contudo, o modelo apresenta um bom ajuste até cerca da metade da conversão dos *chars*. Isso ocorre possivelmente por conta de efeitos catalíticos na região de altas conversões ocasionados pelos componentes inorgânicos das biomassas, e que não são contemplados pelo modelo. Alguns autores justificam esse efeito supondo que conforme o *char* é consumido nas reações, a proporção de cinzas/carbono aumenta e por isso o efeito catalítico passaria a atuar nos momentos finais do processo. Outros ainda sugerem que os metais inorgânicos possuem a capacidade de aumentar os sítios ativos em altas conversões ou até que eles permaneceriam encobertos na partícula e o avanço da gaseificação acabaria por expô-los após um certo ponto, a partir do qual eles começam a catalisar as reações (WANG et al., 2016; LAHIJANI et al., 2015; BOURAOUI et al., 2015; YUAN et al., 2011; HUANG et al., 2009).

Figura 26 – Ajuste do modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de reatividade para as amostras (a) c-BM em altas temperaturas, (b) c-BM em baixas temperaturas, (c) c-BC em altas temperaturas, (d) c-BC em baixas temperaturas, (e) c-SR em altas temperaturas e (f) c-SR em baixas temperaturas



Nos gráficos da Figura 26 é possível observar que o desvio entre os resultados obtidos para o modelo MPR e os valores experimentais nas regiões de alta conversão é muito mais saliente para a amostra do *char* de bagaço de maçã do que para as outras duas biomassas, sendo que esta foi a amostra com maior índice alcalino. Além disso, o desvio do MPR também fica evidente nas temperaturas mais elevadas, para todos os casos estudados. Este fato pode indicar que o efeito catalítico das cinzas são dependentes da temperatura de reação.

O próximo modelo testado foi uma modificação semiempírica do modelo de poros randômicos (MPRM) feita por Zhang et al. (2008), e que, no estudo anterior de gaseificação com CO₂ (PACIONI, 2013), foi o que melhor descreveu a reação das biomassas BM e BC. Os gráficos do ajuste para o estudo atual estão apresentados na Figura 27, e os dados dos coeficientes de determinação ajustados, R_a^2 , em cada temperatura, são apresentados na Tabela 19. Como esperado, o MPRM apresentou os melhores resultados para as três biomassas, em toda faixa de reação e em todas as temperaturas ($R_a^2 > 0,992$), o que confirma sua adequação para descrever as reações de gaseificação de biomassa utilizando vapor de água como agente gaseificante.

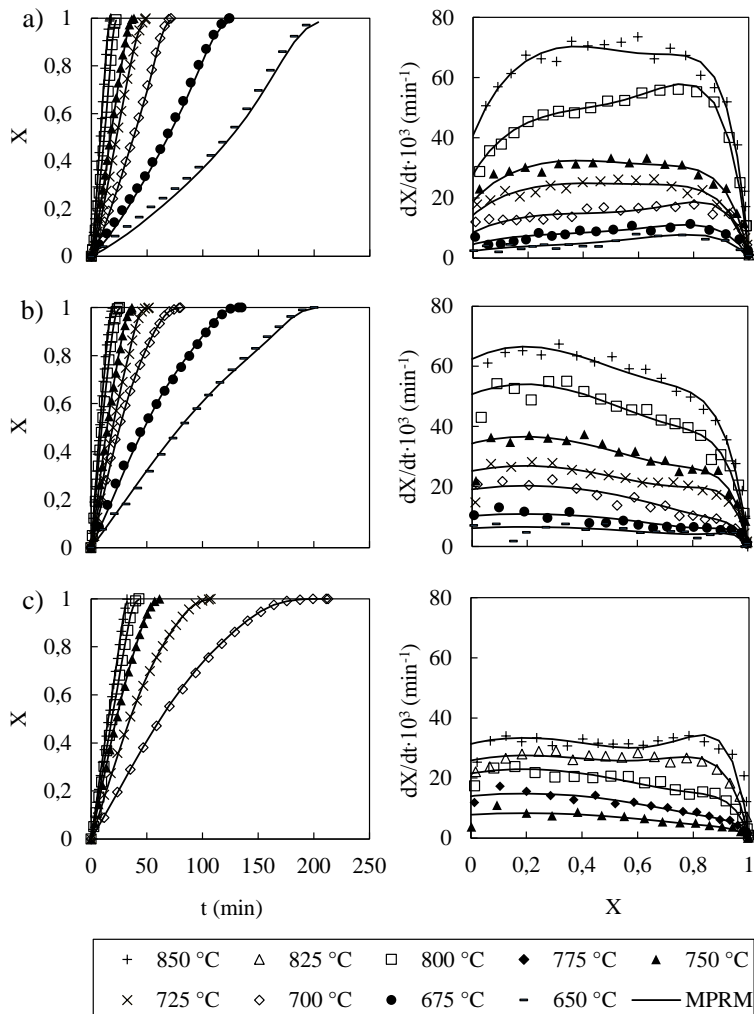
Tabela 19 – Coeficientes de determinação ajustados obtidos com o modelo de poros randômicos modificado para o c-BM, c-BC e c-SR

Amostra	Temperatura (°C)								
	650	675	700	725	750	775	800	825	850
c-BM	0,992	0,996	0,998	0,999	0,999	-	0,999	-	0,999
c-BC	0,998	0,998	0,999	0,998	0,996	-	0,998	-	0,999
c-SR	-	-	-	-	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

A modificação ao MPR proposta por Zhang et al. (2008) consistiu na adição do termo $(1 + (c \cdot X)^p)$ à equação, por isso este modelo também é referido em alguns trabalhos como modelo de poros randômicos estendido, e com isso ele passou a ser capaz de, em altas conversões, prever reatividades mais elevadas. Em baixas conversões este termo extra é desprezível, prevalecendo o ajuste original do MPR. Por causa disso, os desvios antes observados na Figura 26 não estão mais presentes no ajuste do MPRM (Figura 27).

Outros autores também utilizaram com sucesso o modelo de poros randômicos modificado para prever o comportamento cinético na gaseificação de diferentes amostras. No trabalho de Ding et al. (2014), por exemplo, o MPRM foi utilizado no estudo cinético da gaseificação

Figura 27 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira

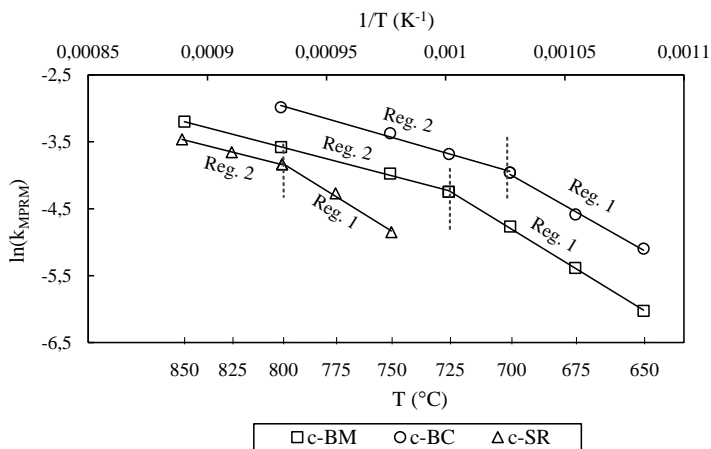


com vapor de água da palha de milho residual. Lahijani et al. (2013b) aplicaram o MPRM no estudo da reatividade de resíduos de pneu e

de sua mistura com resíduo gerado na produção do óleo de palma e com casca de amêndoas. Apesar de conseguir ajustar o MPR aos dados experimentais da gaseificação do pneu, a mistura com biomassas produziu o efeito catalítico comentado anteriormente de aumento da taxa da reação em altas conversões. Assim, para obtenção dos parâmetros cinéticos os autores precisaram empregar o modelo modificado proposto por Zhang et al. (2008).

A Figura 28 apresenta o gráfico de Arrhenius com os dados dos parâmetros ajustados para o MPRM das três biomassas. Neste gráfico é possível observar a troca do regime em cada caso, pela presença de dois segmentos distintos em cada curva, com diferentes inclinações. O regime cinético (regime 1) ocorre nos segmentos de temperaturas mais baixas, com maior inclinação, ao passo que o regime de resistência difusional (regime 2) ocorre nos segmentos de temperatura mais alta, com as curvas de menor inclinação.

Figura 28 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para o bagaço de maçã, a borra de café e a serragem de madeira



O bagaço de maçã permaneceu no regime 1 entre as temperaturas 650 e 725 $^{\circ}C$ e no regime 2 entre 725 e 850 $^{\circ}C$. Para a borra de café, o regime 1 aconteceu entre as temperaturas 650 e 700 $^{\circ}C$ e o regime 2 entre 700 e 800 $^{\circ}C$. Por fim, o regime 1 para a serragem de madeira ficou entre 750 e 800 $^{\circ}C$ e o regime 2 entre 800 e 850 $^{\circ}C$. O ponto para

850 °C da borra de café ficou muito abaixo da linha do regime 2, o que indica que esta temperatura pertence ao regime 3, que está fora do escopo deste trabalho e portanto ele não foi apresentado no gráfico e tampouco foram feitos estudos mais aprofundados nessa região.

O intervalo da faixa de temperatura no qual ocorrem os regimes controladores da reação é dependente não apenas da amostra estudada como também dos parâmetros de processo utilizados na pirólise e na gaseificação da mesma. Lahijani et al. (2013a) verificaram no estudo cinético da gaseificação da casca de pistache com CO₂ que uma correlação linear no gráfico de Arrhenius entre 800 e 875 °C indicou o regime controlado pela reação química, ao passo que nas temperaturas entre 900 e 1000 °C uma outra correlação linear de menor inclinação foi obtida, indicando a transição para o regime controlado pela difusão. Jeong, Hwang e Hwang (2015) gaseificaram serragem e carvão com vapor de água em diferentes temperaturas. Nas condições utilizadas por eles, a temperatura encontrada para a troca entre o regime 1 e 2 da serragem foi em 850 °C, enquanto que do carvão foi 900 °C. No trabalho de Domenico (2013) a temperatura de transição do carvão sub-betuminoso foi 925 °C. De maneira geral, a faixa de temperatura do regime 1 para biomassas é inferior à faixa equivalente dos carvões minerais.

Na Tabela 20 são apresentados os parâmetros cinéticos ajustados a partir do modelo de poros randômicos modificado e os valores de R² nos dois regimes cinéticos identificados.

Tabela 20 – Parâmetros cinéticos da gaseificação com vapor de água obtidos a partir do MPRM para as três biomassas em estudo

Amostra	Regime	T (°C)	ψ	c	p	Ea (kJ/mol)	k ₀ (min ⁻¹)	R ²
c-BM	1	650-725	13,8	1,4	4,5	181,8	4,73 · 10 ⁷	0,999
	2	725-850		1,2	5,2	77,4	1,62 · 10 ²	0,998
c-BC	1	650-700	3,47	1,1	13,2	168,4	2,00 · 10 ⁷	0,995
	2	700-800		1,1	7,1	84,9	7,01 · 10 ²	0,993
c-SR	1	750-800	3,47	1,1	10,8	183,8	1,93 · 10 ⁷	0,995
	2	800-850		1,2	6,8	74,1	8,76 · 10 ¹	0,999

Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial no regime 1 ficaram entre 168,4 e 183,8 kJ/mol e entre 1,93·10⁷ e 4,73·10⁷ min⁻¹, respectivamente. No regime 2, os valores de energia de ativação diminuíram um pouco mais do que a metade em relação ao regime 1,

ficando entre 74,1 e 84,9 kJ/mol, enquanto os valores de fator pré-exponencial diminuíram cerca de 5 ordens de grandeza. O c-BC foi o *char* que apresentou menor energia de ativação no regime 1 e maior energia de ativação e fator pré-exponencial no regime 2.

Os dados cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos ficaram de acordo com os reportados na literatura para este tipo de amostra e agente gaseificante (vapor de água) no regime 1, como pode ser verificado na Tabela 21.

Tabela 21 – Dados cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial da gaseificação com vapor de água para o regime 1

Amostra	k_0 (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	Referência
Bagaço de maçã	$4,7\text{E}\cdot 10^7$	182	Este trabalho
Borra de café	$2,0\cdot 10^7$	168	Este trabalho
Serragem	$1,9\cdot 10^7$	184	Este trabalho
Caroço de azeitona	$1,3\text{E}\cdot 10^6$	167	(FERMOSO et al., 2008)
Casca de arroz	$1,4\cdot 10^2$	180-200	(BHAT; BHEEMA-RASETTI; RAO, 2001)
Casca de castanha	$1,2\cdot 10^9$	238	(FERMOSO et al., 2008)
Casca de toranja	-	130-170	(MARQUEZ-MONTESINOS et al., 2002)
Madeira (Fagus)	$1,0\cdot 10^9$	211	(BARRIO et al., 2008)
Madeira (Pinus)	$2,1\cdot 10^7$	170	(BARRIO et al., 2008)
Papel	-	149	(AHMED; GUPTA, 2009)
Serragem	$1,4\cdot 10^8$	206	(JEONG; HWANG; HWANG, 2015)
Serragem	$2,6\cdot 10^3$ - $2,6\cdot 10^8$	102-170	(XU et al., 2014)
Carvão sub-betuminoso	$1,5\cdot 10^5$	138,1	(DOMENICO, 2013)
Carvão betuminoso	$1,5\cdot 10^4$ - $4,1\cdot 10^5$	136-170	(COLLAZZO, 2013)

É interessante notar nesta Tabela que os valores dos parâmetros são muito variáveis, o que é esperado uma vez considerado que cada pesquisador aplicou procedimentos distintos nos seus estudos, como diferentes condições de pirólise, tipo de reator, etc. Porém, de maneira geral, a energia de ativação varia entre 100 e 200 kJ/mol e o fator

pré-exponencial entre $1,4 \cdot 10^2$ e $1,2 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$. Nesta Tabela também foram incluídos para comparação os resultados dos carvões minerais brasileiros preparados com o mesmo procedimento de pirólise que as biomassas c-BM, c-BC e c-SR. Pode se verificar assim que a energia de ativação e o fator pré-exponencial destes carvões são um pouco menor do que os valores obtidos para as biomassas no presente estudo.

O parâmetro estrutural ψ das amostras c-BC e c-SR foi igual, 3,47, e muito inferior ao valor ajustado para a amostra c-BM, 13,8. Este parâmetro é associado à estrutura inicial dos *chars*, o que significa que quanto menor este valor mais uniforme são as partículas e também que no decorrer da reação ocorrem menos mudanças no arranjo físico da rede carbonosa que está sendo gaseificada. Os baixos valores de ψ do c-BC e do c-SR são coerentes com o menor desvio observado para essas amostras no ajuste do modelo MPR (Figura 26).

Os valores ajustados do parâmetro c ficaram próximos para todos os casos, com média de 1,2, sendo um pouco mais elevado nas gaseificações em baixas temperaturas do c-BM. Já a média do parâmetro p apresentou maiores variações, entre 4,5 e 13,2, sendo superior para o c-BC e o c-SR. Estes resultados são coerentes com os estudos de Zhang et al. (2008), que encontraram uma correlação inversamente proporcional entre o valor de p e a quantidade de potássio nas amostras. Como visto na Tabela 16, neste trabalho o c-BM é a amostra com maior teor de potássio (2,232), seguida pelo c-BC (0,784) e pelo c-SR (0,191).

Na Tabela 22 estão apresentados os valores da constante da taxa de cada *char* calculado com a Equação de Arrhenius (Equação 3.11), a partir dos parâmetros k_0 e E_A ajustados pelo modelo de poros randômicos modificado (20).

Tabela 22 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os *chars* c-BM, c-BC e c-SR, na faixa de temperatura estudada

Amostra	Temperatura (°C)								
	650	675	700	725	750	775	800	825	850
c-BM	2,44	4,56	8,25	14,48	18,11	22,50	27,67	33,71	40,71
c-BC	5,92	10,55	18,27	25,27	32,45	41,17	51,66	64,14	78,91
c-SR	-	-	-	-	8,10	13,56	22,16	26,17	31,35

Os valores de k_{calc} , quando comparados em cada temperatura, são superiores para o *char* c-BC e inferiores para o *char* c-SR em

toda a faixa de temperatura. Os resultados encontrados para este parâmetro confirmam a ordem de reatividade observada na Figura 24: $c\text{-BC} > c\text{-BM} > c\text{-SR}$. Uma possível explicação para a menor reatividade da amostra de *char* de serragem é a aromaticidade da mesma. Brewer et al. (2011) estabeleceram uma correlação proporcional entre a quantidade de carbono fixo e o grau de aromaticidade de *chars* de biomassa. Dessa forma, a amostra *c-SR* por possuir a maior quantidade de carbono fixo (Tabela 15), seria a amostra com maior grau de aromaticidade. Essa propriedade está relacionada com a organização molecular das partículas, quanto maior a organização menor a reatividade (EVERSON et al., 2013).

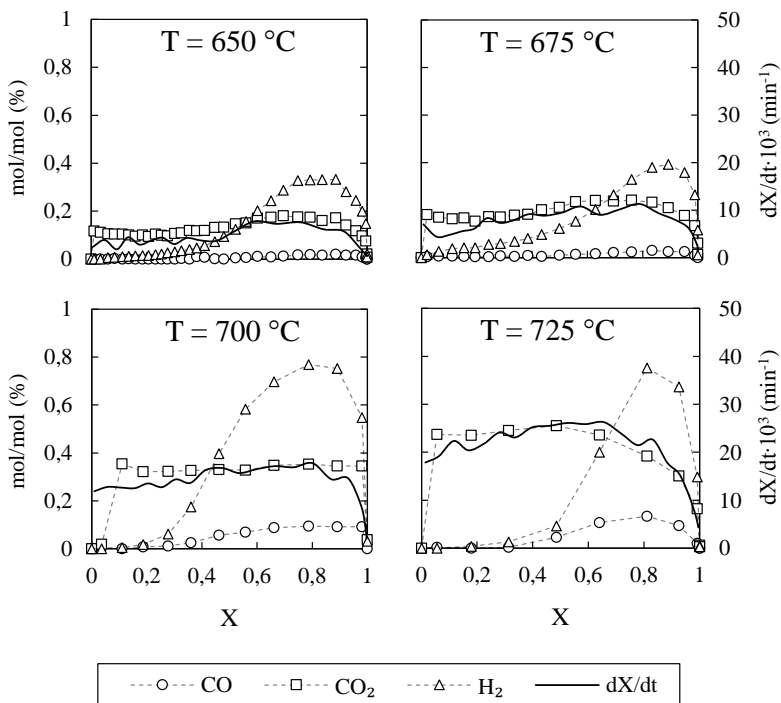
Como comentado anteriormente, recentemente muitos modelos semiempíricos têm sido desenvolvidos e aplicados para descrever a gaseificação das biomassas. Porém, apesar de eles serem capaz de prever os dados experimentais com sucesso, todos possuem parâmetros sem significado físico (SEPTIEN et al., 2015; ZHANG et al., 2014; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014; ZHANG et al., 2010; LIU et al., 2003). Dessa forma, o 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 da matéria mineral inerentes das biomassas. Este tipo de modelo até hoje não foi desenvolvido porque não se conhecem ainda em detalhes os mecanismos das reações desta classe de combustíveis.

Produção de gás de síntese

Nas Figuras 29 e 30 é mostrada a produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e a taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do *c-BM* nas temperaturas do regime 1 e do regime 2, respectivamente. O CH_4 não foi identificado dentro da faixa de detecção do equipamento e por isso não é apresentado nos gráficos.

Em geral, a produção de CO ocorre desde o início da reação, principalmente a partir de 20% de conversão, alcançando valores máximos de formação de maneira constante em uma larga faixa de conversão. A produção de H_2 , acompanha a formação de CO no início da reação. Contudo, picos bem definidos de produção de H_2 são observados nas regiões de altas taxas de conversão, se mantendo presente até os momentos finais da reação. É interessante notar que a produção destes dois elementos não é limitada pela taxa de reação do carbono, o que pode implicar que a formação do H_2 , em especial, é devida a reações homogêneas na fase gasosa. Em relação ao CO_2 , o mesmo é formado

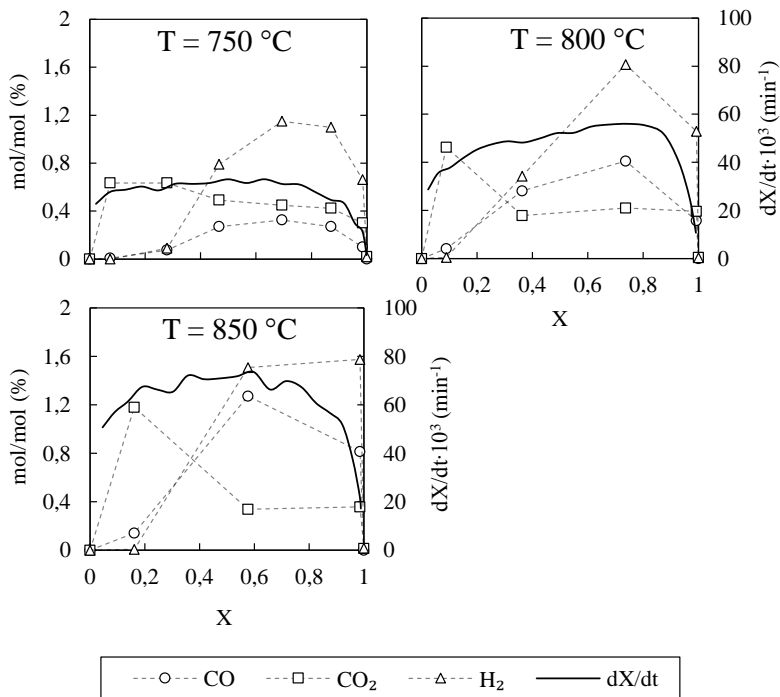
Figura 29 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM nas temperaturas do regime 1



desde o início até o final da reação, com picos máximos de formação geralmente entre 5 a 20% de conversão nas temperaturas mais elevadas.

Além disso, a produção de CO_2 segue o mesmo perfil da taxa da reação, quando a gaseificação ocorre no regime cinético (Figura 29). No regime 2, quanto maior a temperatura, mais distante fica o perfil da formação de CO_2 em relação ao da taxa da reação (Figura 30), é nessa condição também que ocorre a maior produção de CO . Ainda no regime 2, é possível observar que a produção de CO acompanha a produção de H_2 . Ao mesmo tempo, a maior produção de CO_2 ocorre no início da reação, onde as concentrações de CO e H_2 são mais baixas. Também é possível observar que a concentração de CO_2 tende a permanecer constante nas temperaturas mais baixas de reação, enquanto que em temperaturas altas a concentração diminui na faixa entre 20 e 60% de

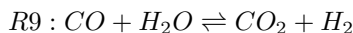
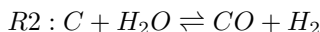
Figura 30 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação com vapor de água do c-BM nas temperaturas do regime 2



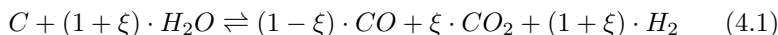
conversão. Os mesmos resultados foram observados na gaseificação dos *chars* c-BC e c-SR, conforme os gráficos apresentados no Apêndice B (Figuras 50 a 53).

Os resultados encontrados nas Figuras 29 a 30 e 50 a 53 sugerem que quando ocorre a troca do regime controlador da reação, se dá também a troca de mecanismo das reações. Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que mostrasse ou explicasse essa relação.

Li et al. (2015) estudaram o efeito da matéria mineral inerente do lignito *Shengli* na produção de gás de síntese pela gaseificação com vapor de água. Os autores observaram que os principais gases produzidos foram H_2 e CO_2 , chegando a uma razão H_2/CO igual a 16. Segundo os autores, as principais reações envolvidas no processo de gaseificação com vapor são as reações R2 e R9 da Tabela 2:



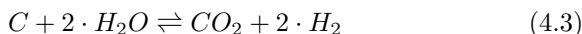
Com a combinação das reações R2 e R9 obtém-se:



onde ξ representa a extensão da reação de *shift* R9, e que pode ser calculada com base na Equação 4.2:

$$\xi = \frac{r_{CO_2}}{r_{CO_2} + r_{CO}} = \frac{1}{1 + P_{CO}/P_{CO_2}} \quad (4.2)$$

Dessa forma, quando a extensão da reação R9 é muito pequena, ou seja, a pressão parcial de CO é alta em relação à pressão parcial de CO₂ e ξ tende a zero, a Equação 4.1 se resume à reação R2. No caso oposto, no qual a extensão da reação R9 é alta, o que ocorre para baixa pressão parcial de CO em relação à pressão parcial de CO₂ e com o parâmetro ξ tendendo a 1, a Equação 4.1 se transforma na Equação 4.3:



Juntando esta discussão acima com os resultados da produção de gases da gaseificação com vapor de água, apresentados nas Figuras 29 a 30 e 50 a 53, é possível inferir que, quando a reação química ocorre no regime 1, a Equação 4.3 é dominante no processo e, dessa forma, conforme a conversão de carbono aumenta ou diminui, a produção de CO₂ responde com a mesma tendência. No regime 2, no início da reação a concentração de CO ainda é baixa e por isso a produção de CO₂ prevalece, porém, com o avanço da reação o CO₂ deixa de ser formado porque diminui a extensão da reação R9, e tem-se então uma produção aumentada de CO. Uma possível explicação para o fenômeno que foi observado na gaseificação das três amostras, seria a baixa mobilidade dos gases no interior da partícula de *char* em baixas temperaturas, referentes ao regime 1 (Figura 5), o que aumentaria a disponibilidade dos reagentes gasosos para reagirem de acordo com a Equação 4.3.

Zhai et al. (2016) fizeram uma análise parecida das reações envolvidas no processo de gaseificação com vapor de água de serragem para justificar a maior produção de CO₂ nas temperaturas mais baixas. Porém, os autores vão além e explicam que, ao mesmo tempo, a reação

de redução do carbono e do CO_2 (Reação de Boudouard, R1 da Tabela 2) também é endotérmica. Assim, o aumento da temperatura após certo ponto limita a geração de CO_2 , e a partir de então a produção de CO_2 é na verdade convertida para CO . Nas condições utilizadas por eles, essa troca de rendimento principal de CO_2 para CO ocorreu entre as temperaturas de 600 e 700 °C.

É preciso ponderar também que essas não são as únicas reações que integram a gaseificação. Como explicado na Revisão Bibliográfica, o processo é complexo e envolve na verdade diversas reações (Tabela 2). As hipóteses sugeridas acima pretendem elucidar o fenômeno a partir das reações predominantes.

Nas Figuras 31, 32 e 33 estão apresentados os resultados em termos de produção total de H_2 , CO e CO_2 e a razão H_2/CO , para todas as temperaturas aplicadas na gaseificação com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água dos *chars* c-BM, c-BC e c-SR, respectivamente.

Em todos os casos é possível observar um claro aumento na proporção de CO com o aumento da temperatura, ao passo que a concentração CO_2 apresentou uma tendência a diminuir com o aumento da temperatura, o que está de acordo com a discussão que foi apresentada anteriormente.

Figura 31 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação do bagaço de maçã com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água

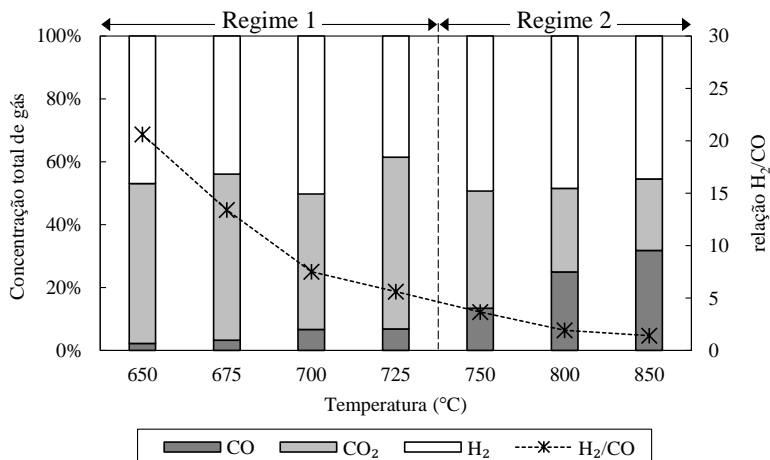


Figura 32 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação da borra de café com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água

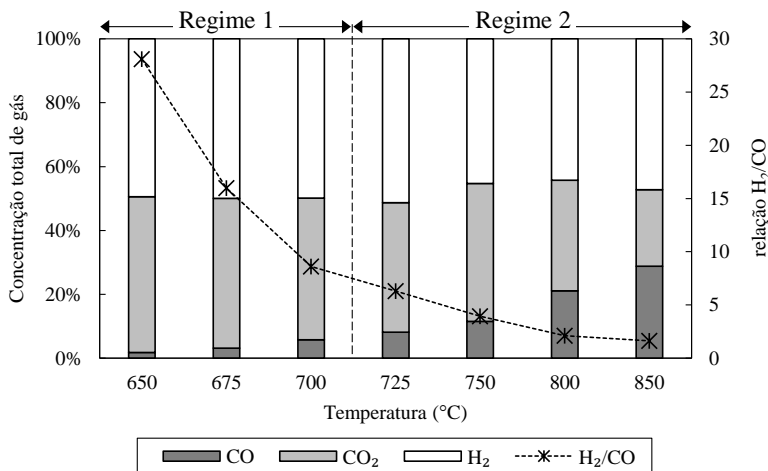
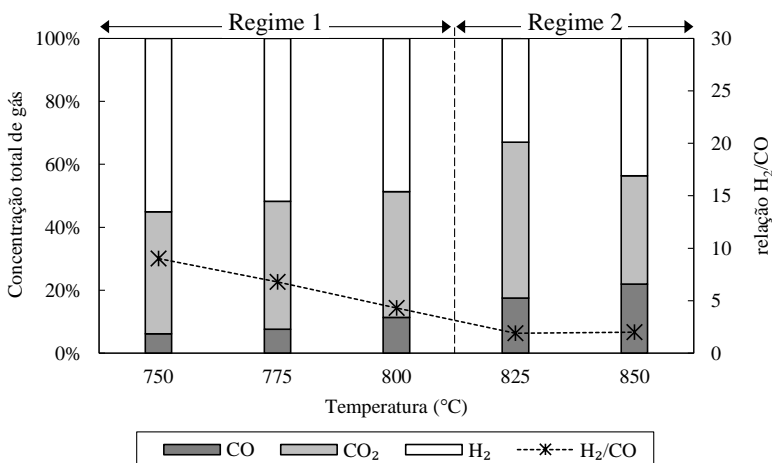


Figura 33 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação da serragem de madeira com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água



A produção de H_2 apresentou uma tendência de manter a proporção de 50% de concentração no gás formado, oscilando levemente

essa quantidade formada a cada temperatura de estudo, especialmente para o *char* c-SR no regime 2. Entre as três biomassas de estudo, a menor quantidade de CO formada ocorreu na gaseificação do c-SR.

No trabalho de Nipattummakul et al. (2011) foi estudada a produção de gás de síntese na gaseificação com vapor de água dos resíduos gerados na produção do óleo de palma. Da mesma forma que verificado nos resultados da presente tese, aumentando a temperatura de gaseificação, os autores observaram um aumento e uma diminuição nas frações de CO e CO₂, respectivamente. Segundo eles, a formação de CO e CO₂ seguem caminhos de reação paralelos e competitivos, sendo a formação de CO favorecida em altas temperaturas e de CO₂ favorecida em temperaturas menores. Outros autores reportaram resultados semelhantes (PALA et al., 2017; CHAIKLANGMUANG et al., 2015).

A relação H₂/CO do gás de síntese é importante para definir o uso de cada biocombustível na produção de energia ou de outros compostos. Essa relação se mostrou fortemente dependente da temperatura quando as reações ocorreram no regime 1, por conta principalmente da variação na produção de CO. Em temperaturas mais elevadas, foi observada uma variação com menor intensidade, ou até mesmo nula, como no caso do c-SR. No regime 1, os *chars* c-BM e c-BC também apresentaram as maiores relações H₂/CO, devido a menor produção de CO, variando entre 5 e 30 para o c-BM e o c-BC enquanto que para o c-SR a variação ficou entre 5 e 10. Acima de 800 °C a razão H₂/CO ficou constante em torno de 2 para todas as amostras no regime 2.

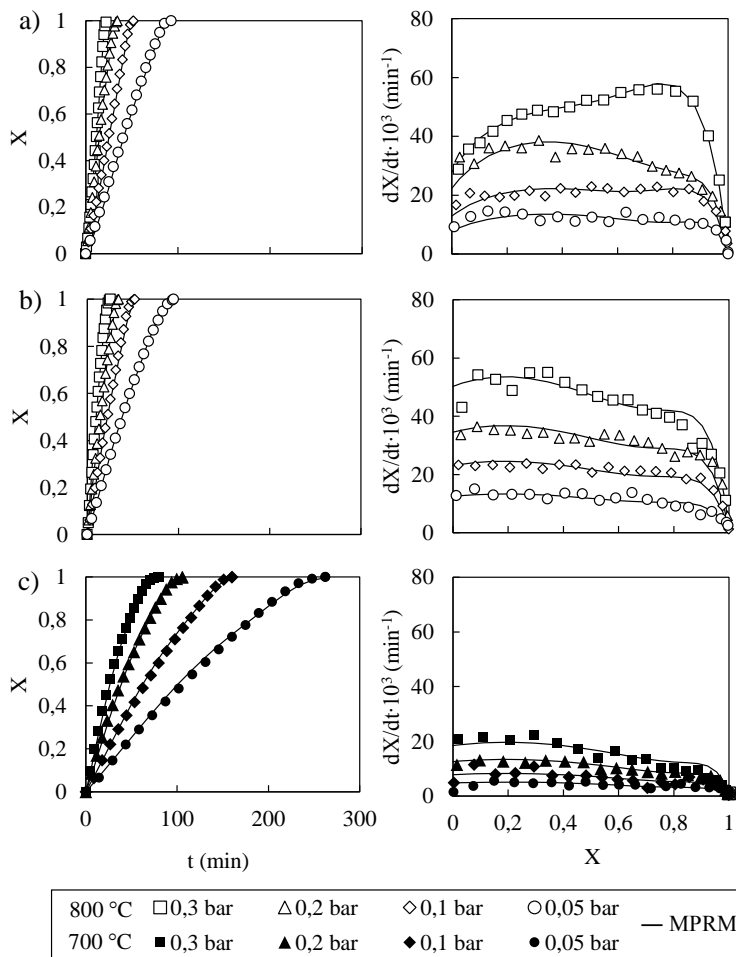
De acordo com a reação R2, a razão molar teórica H₂/CO no gás de síntese produzido é igual a 1. Razões molares muito maiores do que este valor, como foi o caso obtido na gaseificação do c-BM, c-BC e c-SR no regime 1, são atribuídas à elevada extensão da reação R9, que acaba consumindo o CO gerado na reação anterior e produzindo ainda mais H₂, corroborando mais uma vez para a análise das reações realizadas anteriormente. Quanto mais próximo de 1 o valor de H₂/CO, como foram os casos obtidos no regime 2, maior a dominância da reação R2 no processo da gaseificação nessa fase.

4.3.3 Efeito da pressão parcial de vapor de água

Os testes seguintes foram feitos variando a pressão parcial de vapor de água a 800 °C para o bagaço de maçã e para a borra de café, e também a 700 °C para a borra de café. Os gráficos de conversão em função do tempo e da reatividade em função da conversão estão

apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã à 800 °C, (b) borra de café à 800 °C e (c) borra de café à 700 °C, gaseificados com diferentes pressões parciais de vapor de água



Nestes gráficos é possível observar que, nas três condições apresentadas, quanto maior a pressão parcial de vapor de água, P_{H_2O} , menor é o tempo necessário para completar a reação e maior é a reatividade.

Comparando o comportamento das duas amostras na tempera-

tura de 800 °C verifica-se que o tempo para conversão completa dos *chars* é muito próximo, assim como havia sido observado no item 4.3.2. Entretanto, o perfil da reatividade também apresentou diferenças em relação ao ponto de máxima conversão, principalmente na pressão parcial de 0,3 bar. A diferença observada para o c-BC nas temperaturas de 800 e 700 °C é apenas no tempo de reação, porém os perfis de reatividade permaneceram semelhantes.

Estudo cinético

Segundo os resultados do estudo cinético para a variação da temperatura, apresentado no item 4.3.2, o único modelo testado que se ajustou adequadamente aos dados experimentais foi o modelo de poros randômicos modificado. Por esta razão, nos estudos seguintes este foi o único modelo apresentado para o tratamento dos dados. Os resultados deste ajuste para a variação da pressão parcial de vapor de água está mostrado nos gráficos da Figura 34. Os coeficientes de determinação ajustado, R_a^2 , ficaram todos maiores do que 0,997, o que confirma a adequação do modelo aos dados experimentais. A ordem da reação em termos do agente gaseificante foi calculada a partir dados ajustados com o MPRM, utilizando o gráfico apresentado na Figura 35, e é apresentada na Tabela 23, juntamente com os parâmetros ψ , c e p .

Figura 35 – Gráfico da ordem da reação em termos do agente gaseificante para as duas biomassas em diferentes pressões parciais de vapor de água (0,05 a 0,3 bar)

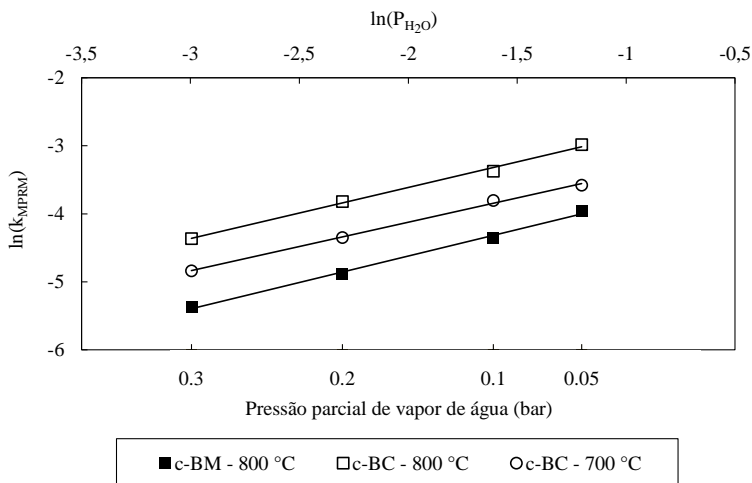


Tabela 23 – Parâmetros ajustados a partir do MPRM para as duas biomassas em estudo variando a pressão parcial de vapor de água

Amostra	Temperatura (°C)	ψ	c	p	n	R^2
c-BM	800	13,8	1,2	7,7	0,72	0,998
c-BC	800	3,47	1,2	7,2	0,75	0,996
c-BC	700	3,47	1,1	10,7	0,78	0,996

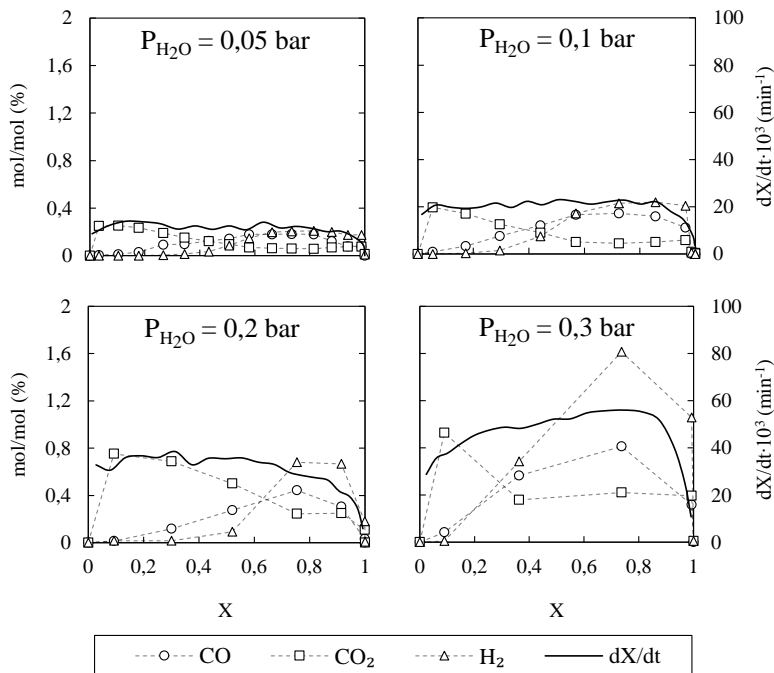
Os valores de ordem da reação obtidos foram 0,72 para o c-BM a 800 °C; 0,75 para o c-BC a 800 °C e finalmente 0,78 para o c-BC a 700 °C. Os resultados ficaram muito próximos, indicando que não há muita variação entre as diferentes amostras estudadas e também que não há forte influência do regime cinético. Os valores do parâmetro c do modelo MPRM ficaram bem próximos aos obtidos na Tabela 20, porém os valores ajustados de p apresentaram variações, ficando bem mais elevados para o *char* c-BM do que no caso anterior, e levemente mais baixos para o c-BC, especialmente a 800 °C.

Fermoso et al. (2008) estudaram a gaseificação com vapor de água de 5 materiais, entre eles duas biomassas, e variou a pressão parcial entre 0,1 e 0,4 bar para encontrar o efeito do agente gaseificante na reatividade dos combustíveis. Os autores encontraram valores de ordem da reação entre 0,4 e 0,72 e concluíram que a dependência da reatividade da biomassa com a pressão parcial do vapor é parecida com a do carvão.

Produção de gás de síntese

Na Figura 36 está apresentada a produção de gases e a taxa da reatividade do c-BM em diferentes pressões parciais de vapor, a 800 °C. É possível observar nos gráficos que a produção de gases é fortemente influenciada pela pressão parcial de H₂O. Assim como nos resultados observados para a gaseificação em diferentes temperaturas, a produção de CO e de H₂ aumenta com o decorrer da reação, alcançando valores máximos em conversões altas (em torno de 80%). Por outro lado, independente da pressão parcial de água, na temperatura estudada o CO₂ exibiu picos de concentração no início da reação (em torno de 10% de conversão), com decaimento da formação deste gás com o avanço do processo. Dessa forma, nestas condições não se notou a semelhança do perfil de produção de CO₂ com a taxa da reação.

Figura 36 – Produção, em fração molar, de CO₂, CO e H₂ e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM em 800 °C com diferentes pressões parciais de vapor de água



Os mesmos resultados para o c-BC a 700 e 800 °C são mostrados no Apêndice C, nas Figuras 54 e 55, respectivamente. O perfil de formação de cada gás seguiu o mesmo comportamento descrito para a gaseificação do c-BM a 800 °C. Quando comparados os resultados de produção de gás em cada condição de pressão parcial de vapor e em cada conversão, a formação dos três gases foi maior em 800 °C do que em 700 °C. Por exemplo, com 0,1 bar de pressão parcial de vapor, a concentração de H₂ em 80% de conversão foi de 0,1 mol/mol% em 700 °C e 0,4 mol/mol% em 800 °C.

Na comparação dos resultados para a borra de café (Apêndice C), quando o *char* foi gaseificado a 700 °C, a produção de CO₂ seguiu o comportamento da taxa em todas as pressões parciais de vapor testadas, o que não ocorreu nas reações a 800 °C, assim como havia sido relatado para o c-BM. Seguindo a conclusão do item 4.3.2, na qual verificou-se

que no regime 1 o perfil de produção do CO_2 acompanha o perfil da reatividade, nota-se que a pressão parcial de vapor de água não interfere no regime controlador da reação, que é determinado apenas pela faixa de temperatura na qual a reação acontece.

As Figuras 37, 38 e 39 apresentam a produção total de H_2 , CO e CO_2 e a razão H_2/CO , nas diferentes pressões parciais de vapor estudadas para os *chars* c-BM e c-BC a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e para o c-BC a $700\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

É possível observar nestas Figuras que, independente da temperatura, o aumento da pressão parcial de água favorece o aumento da relação H_2/CO . A $800\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para o c-BM quanto para o c-BC, o aumento da pressão parcial gerou uma tendência positiva na formação de H_2 , o que variou nos dois casos entre 20 a 50% da composição do gás formado. A diferença entre a composição do gás liberado nas reações do c-BC a 700 e a $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi que na temperatura mais baixa a formação de CO foi muito inferior e a de CO_2 foi muito superior em relação aos resultados obtidos para a temperatura mais alta.

Figura 37 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação do bagaço de maçã a $800\text{ }^\circ\text{C}$

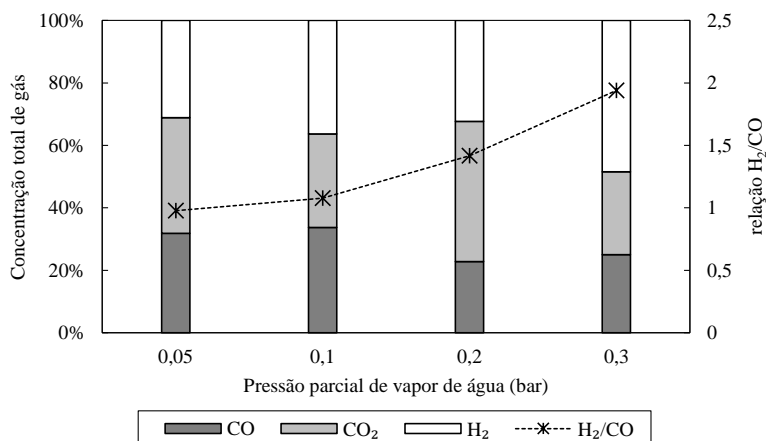


Figura 38 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação da borra de café a $800\text{ }^\circ\text{C}$

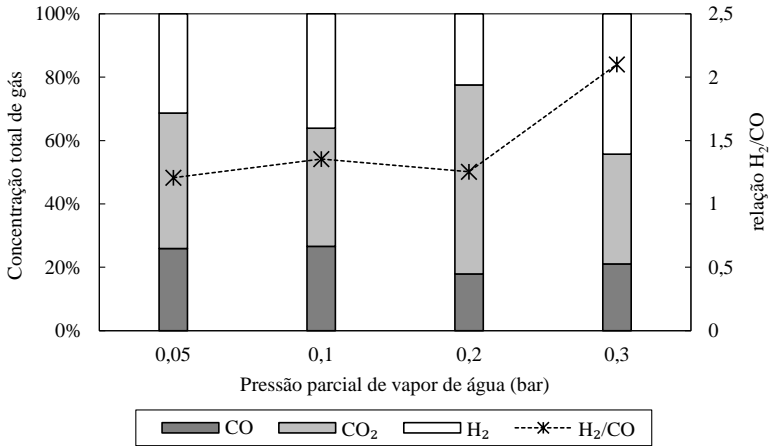
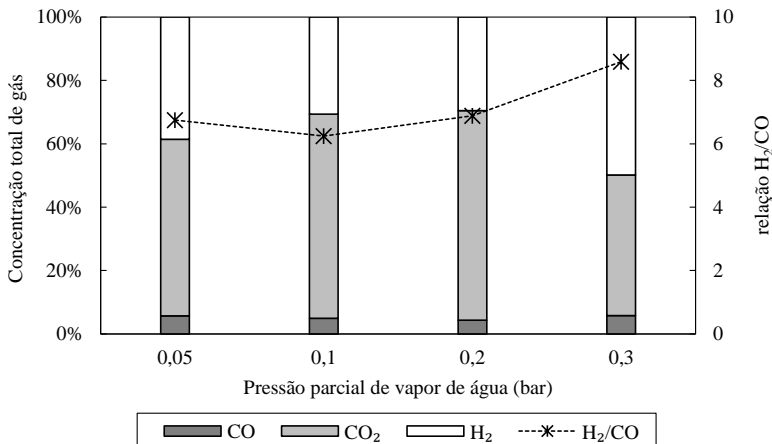


Figura 39 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes pressões parciais de vapor de água para gaseificação da borra de café a $700\text{ }^\circ\text{C}$



Conforme as discussões dos resultados deste item e dos itens anteriores (4.3.3 e 4.3.2), tanto a temperatura quanto a pressão parcial de vapor de água influenciam o processo de gaseificação dos *chars*. Com o objetivo de entender qual dos dois parâmetros produz a maior influência no processo, foi realizada uma análise de regressão múltipla utilizando o software Statística 13. Esta análise foi feita apenas para o *char* da borra de café porque esta foi a amostra gaseificada com mais condições diferentes. A variável independente considerada foi o parâmetro cinético k_{MPRM} ajustado a partir do modelo de poros randômicos. Depois do processo de padronização, os parâmetros obtidos na análise para temperatura e pressão parcial de vapor foram 0,84488 e 0,56337, respectivamente. Os dois valores são estatisticamente significantes em um nível de confiança de 95%. Entretanto, a temperatura foi a variável com maior influência para o processo.

Outro fator que também afeta o desempenho da gaseificação com vapor de água das biomassas agroindustriais é a presença da matéria mineral inerente nas mesmas. Um estudo preliminar foi realizado neste trabalho para avaliar este efeito e os resultados estão apresentados no Anexo A. Neste estudo os *chars* do bagaço de maçã, da borra de café e da serragem foram desmineralizados em um banho ácido em condições brandas de temperatura. Algumas análises de caracterização foram conduzidas com o objetivo de verificar o efeito da desmineralização e comparar as diferenças alcançadas em relação aos *chars* originais. Em seguida, os *chars* desmineralizados foram gaseificados com 0,3 bar de pressão parcial de água em três temperaturas diferentes, e os resultados foram analisados em termos de estudo cinético e produção de gases. Dessa forma foi possível observar uma tendência no efeito catalítico principalmente do potássio e do cálcio. Porém, para encontrar resultados mais conclusivos a este respeito ainda se faz necessário um estudo mais profundo, principalmente na otimização no método de desmineralização e em técnicas mais adequadas para determinação dos componentes das cinzas dos *chars* desmineralizados.

4.4 AVALIAÇÃO DAS REAÇÕES DE *SHIFT* E DE BOUDOUARD

Como etapa complementar do estudo da gaseificação de biomassa com vapor de água, foram feitos alguns experimentos com o objetivo de investigar individualmente a relação de duas reações importantes com as amostras selecionadas, e assim tentar elucidar a contribuição delas dentro do processo global já visto anteriormente. Primeiro será

mostrado os resultados dos testes com a reação de *shift*, reação R9 da Tabela 2, na presença das cinzas de cada biomassa, e em seguida os resultados dos testes com a reação de Boudouard, reação R1 da Tabela 2, com os *chars* c-BM e c-BC em três temperaturas.

4.4.1 Reação de *shift*

Nas produções de hidrogênio baseadas em carbono, a reação de *shift*, $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$, geralmente é a etapa intermediária de enriquecimento de H_2 e redução de CO no gás de síntese (SMITH, 2010). Na análise da gaseificação com vapor de água desenvolvida na seção anterior, 4.3, foi identificada a importância dessa reação no processo da gaseificação com vapor de água, principalmente nas temperaturas do regime 1.

Para buscar conferir o efeito dos minerais inerentes das amostras estudadas nessa reação específica, foram realizados experimentos inserindo 0,03 bar de pressão parcial de CO e 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água na termobalança, inicialmente com o cadinho vazio (branco) e depois na presença das cinzas das três biomassas, na menor e na maior temperatura utilizada na gaseificação com vapor de água. Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os valores obtidos de produção de gás no equilíbrio, a 650 e a 850 °C, respectivamente.

Nas condições experimentais testadas, a conversão de CO foi muito baixa e a proporção de CO_2 e H_2 foi maior a 850 °C do que a 650 °C. A relação H_2/CO_2 ficou em torno de 0,8 para os experimentos realizados a 650 °C e em torno de 1,0 para os experimentos realizados a 850 °C. Estes resultados sugerem que a reação de *shift* foi completa nos experimentos com a temperatura mais alta e provavelmente a reação a 650 °C ainda não havia alcançado o equilíbrio no tempo de duração do teste. Segundo Smirniotis e Gunugunuri (2015), para razões muito altas de vapor de água em relação ao CO, a conversão de CO na reação de *shift* não varia muito entre essas duas temperaturas estudadas. Além disso, apesar desta reação ser moderadamente exotérmica, ela é cineticamente favorecida em temperaturas mais altas (SMITH, 2010).

Figura 40 – Concentração total de gás e relação H_2/CO_2 no estudo da reação de *shift* na presença das cinzas de bagaço de maçã, borra de café e serragem a 650 °C

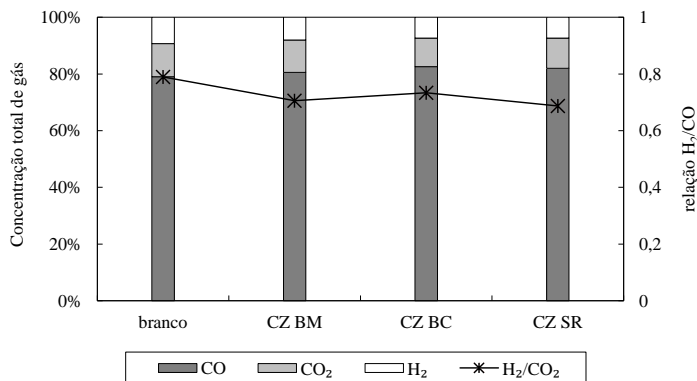
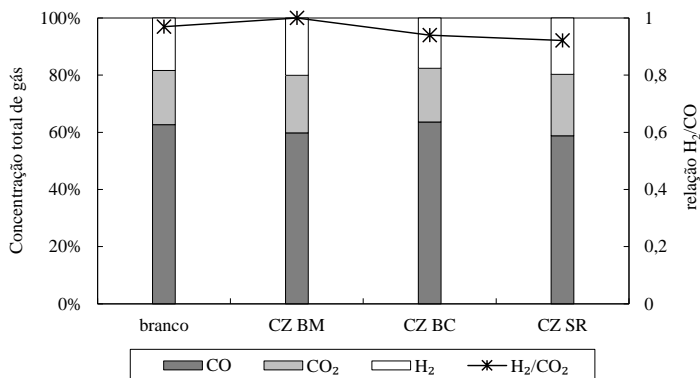


Figura 41 – Concentração total de gás e relação H_2/CO_2 no estudo da reação de *shift* na presença das cinzas de bagaço de maçã, borra de café e serragem a 850 °C



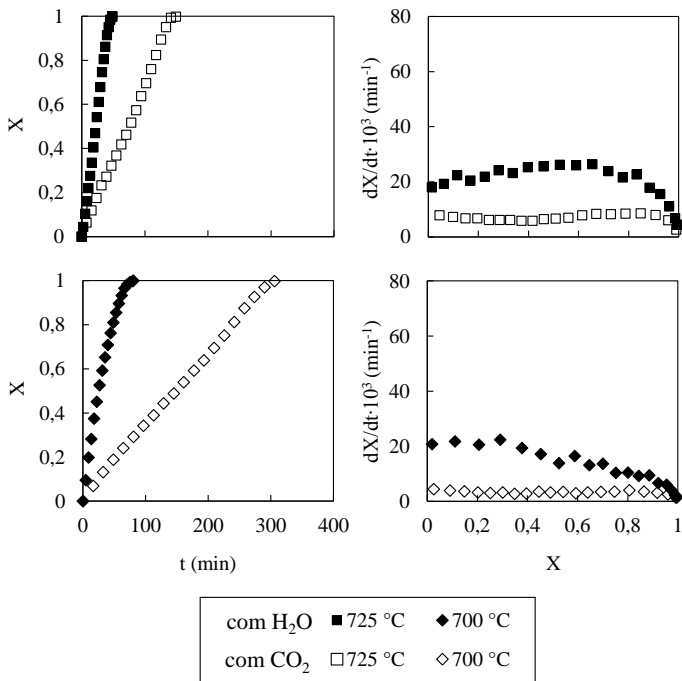
A presença das cinzas não afetou de maneira significativa nem a quantidade de CO_2 e H_2 nem a proporção entre estes dois gases. Dessa forma, o efeito catalítico dos componentes minerais das biomassas na gaseificação com vapor de água, conforme foi observado no Anexo A, possivelmente ocorre durante as reações devido à proximidade destes

componentes aos sítios ativos na rede carbonosa do *char* durante as reações.

4.4.2 Reação de Boudouard

Para estudar a reação de Boudouard individualmente, as amostras c-BM e c-BC foram também gaseificadas com CO_2 . O resultado da comparação com a gaseificação com vapor de água na temperatura mais alta do regime 1, em termos de conversão e reatividade de cada amostra, é apresentado na Figura 42.

Figura 42 – Comparação da gaseificação dos *chars* de (a) bagaço de maçã e (b) borra de café por pressão parcial de 0,3 bar de CO_2 e 0,3 bar de vapor de água, na temperatura mais alta do regime 1 para gaseificação com H_2O



Na Figura 42 é possível observar que a gaseificação com vapor de água é mais rápida do que com CO_2 . Com CO_2 , o *char* de bagaço de maçã teve um aumento de 210% no tempo necessário para consumir completamente o carbono, enquanto que para o *char* da borra de café foi necessário um acréscimo de 280% no tempo total da reação.

O perfil de reatividade das duas biomassas também foi alterado com a mudança do agente gaseificante. O bagaço de maçã, quando gaseificado com vapor de água em $725\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou um aumento discreto na reatividade até 60% de conversão, para então reduzir deste ponto em diante. Quando gaseificada com CO_2 , a reatividade desta biomassa apresentou um valor constante durante praticamente todo o período da reação, inferior ao do caso anterior. A reatividade da borra de café com CO_2 apresentou o mesmo comportamento constante observado na reatividade do bagaço de maçã, enquanto que com vapor de água a reatividade apresentou valores máximos no início da reação, em até 40% de conversão.

Guizani, Escudero Sanz e Salvador (2015) compararam a reatividade da gaseificação do *char* de madeira de Faia tanto em atmosfera de CO_2 quanto de H_2O . Eles chegaram à conclusão de que com vapor de água o resultado da reatividade é muito superior do que com CO_2 e descobriram que a razão é que a molécula de H_2 , por possuir um tamanho molecular menor, possui a capacidade de reagir e de difundir mais rápido do que a molécula de CO_2 .

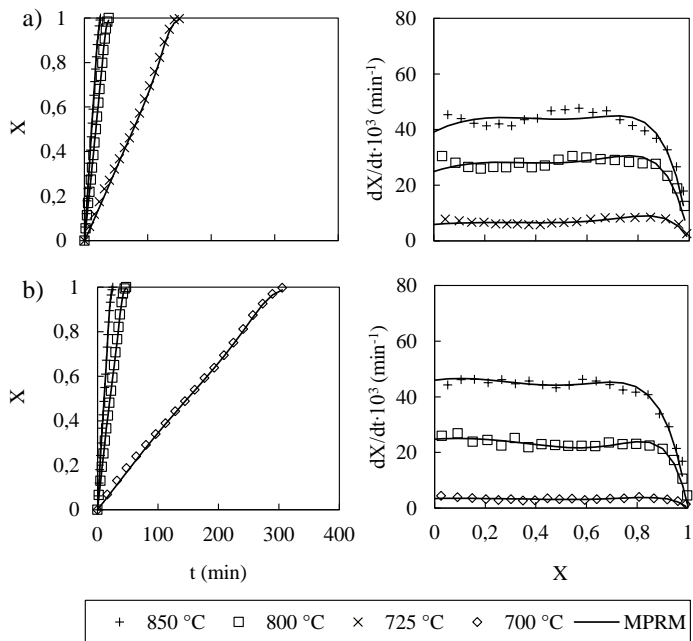
Estudo cinético

Para encontrar os parâmetros cinéticos das duas biomassas na gaseificação com CO_2 , elas foram gaseificadas também nas duas temperaturas mais altas do teste feito com vapor de água (800 e $850\text{ }^\circ\text{C}$). O único modelo ajustado foi o MPRM por conta dos resultados anteriores, e os gráficos do ajuste são mostrados na Figura 43.

Os valores de coeficiente de determinação ajustado em todas as temperaturas de gaseificação dos *chars* com CO_2 ficaram superiores a 0,997, o que confirma a adequação deste modelo para essas amostras.

O perfil de reatividade nestas temperaturas foi similar para as duas amostras, sendo os valores em $850\text{ }^\circ\text{C}$ muito próximos e em $800\text{ }^\circ\text{C}$ apenas um pouco inferiores para o *char* de borra de café, especialmente entre 40 e 70% de conversão.

Figura 43 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã e (b) borra de café com pressão parcial de CO_2 de 0,3 bar

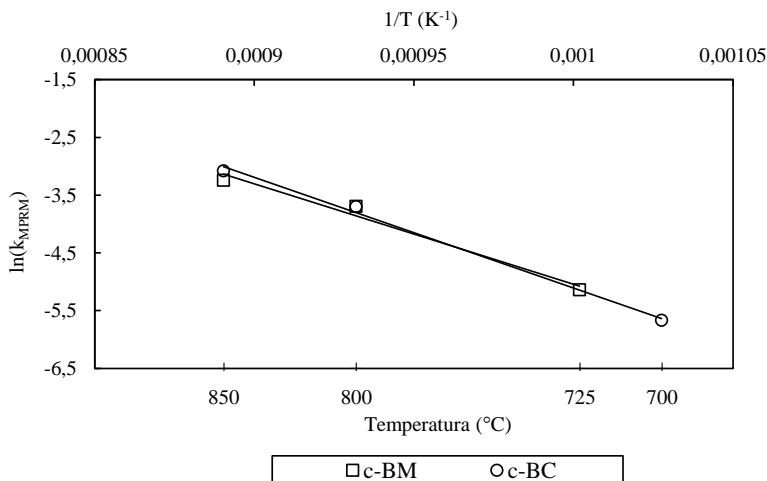


Comparando os resultados nas temperaturas mais altas com a gaseificação com vapor de água, é possível encontrar as mesmas características comentadas para a temperatura inferior de cada amostra. Porém, é possível observar também que a diferença de tempo para completar a reação entre os dois agentes gaseificantes fica mais pronunciada conforme diminui-se a temperatura.

De maneira geral, a reatividade da amostra de borra de café é a mais afetada pela troca de agente gaseificante. Provavelmente, as características físico-químicas desta biomassa que favorecem os mecanismos de reação com vapor de água são menos eficientes para a reação de Boudouard isolada.

O gráfico de Arrhenius com os dados dos parâmetros ajustados para o MPRM dos *chars* das duas biomassas gaseificadas com CO_2 é mostrado na Figura 44.

Figura 44 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para os *chars* de bagaço de maçã e borra de café na gaseificação com CO₂



Os parâmetros de ψ , c , p , energia de ativação, fator pré-exponencial e R^2 obtidos estão apresentados na Tabela 24. Os valores de energia de ativação e fator exponencial ficaram entre 144,7 e 159,3 kJ/mol e entre $2,34 \cdot 10^5$ e $1,27 \cdot 10^6$ min⁻¹, respectivamente. O c-BC foi o *char* que apresentou maior energia de ativação e fator pré-exponencial, ao contrário do que foi obtido para a gaseificação com vapor de água. Para ambas biomassas, os valores dos parâmetros cinéticos da gaseificação com CO₂ é muito superior aos obtidos para a gaseificação com vapor de água na mesma faixa de temperatura (Tabela 20). Porém, estes valores ficaram na ordem de grandeza compatível com os parâmetros obtidos no regime 1 da gaseificação com vapor de água.

No trabalho anterior, (PACIONI, 2013), a biomassa de bagaço

Tabela 24 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do MPRM para os *chars* c-BM e c-BC, gaseificados com CO₂

Amostra	T (°C)	ψ	c	p	Ea (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	R^2
c-BM	725-850	4,35	1,3	5	144,7	$2,34 \cdot 10^5$	0,978
c-BC	700-850	2,52	1,3	5,4	159,3	$1,27 \cdot 10^6$	0,995

de maçã foi pirolisada em condições muito semelhantes ao trabalho atual e então gaseificada com 100% de CO_2 . Apesar das diferenças nas condições experimentais, os parâmetros cinéticos encontrados foram muito semelhantes aos da gaseificação com pressão parcial de 0,3 bar de CO_2 , sendo 147,1 kJ/mol de energia de ativação e $7,8 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ de fator pré-exponencial. O parâmetro estrutural ψ ajustado para a gaseificação com CO_2 também foi menor do que com vapor de água, porém no caso deste parâmetro a redução foi muito maior para o *char* c-BM (de 13,8 para 4,35) do que para o *char* c-BC (de 3,47 para 2,52).

Na Tabela 25 estão apresentados os valores da constante da taxa de cada *char* calculado com a Equação de Arrhenius (Equação 3.11), a partir dos parâmetros k_0 e E_A ajustados pelo modelo de poros randômicos modificado (20) para os *chars* c-BMd, c-BCd e c-SRd.

Tabela 25 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os *chars* c-BM e c-BC, na faixa de temperatura estudada

Amostra	Temperatura (°C)			
	700	725	800	850
c-BM	-	6,26	21,17	43,59
c-BC	3,57	-	22,37	49,54

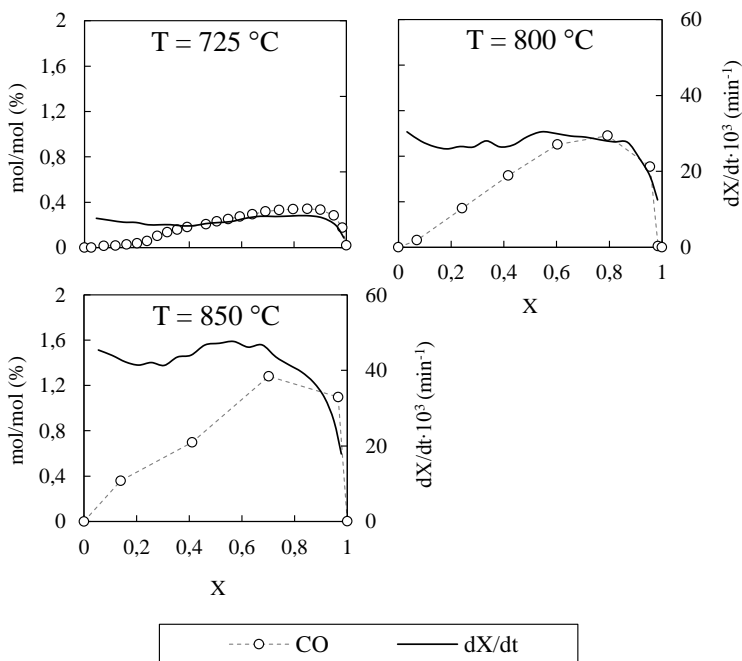
Assim como foi observado para as constantes da taxa na gaseificação com vapor de água, os valores de k_{calc} , quando comparados em cada temperatura, foram superiores para o *char* c-BC. Porém, comparando entre cada amostra, em cada temperatura estudada, para os diferentes agentes gaseificantes, k_{calc} em geral é maior na gaseificação com vapor de água do que na gaseificação com CO_2 .

Produção de gás de síntese

As Figuras 45 e 46 mostram a produção de CO, em fração molar, e a taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação dos *chars* c-BM e c-BC com CO_2 , respectivamente.

Em todos os casos a formação de CO é crescente durante o avanço da reação, alcançando picos de produção máxima em altas conversões, em torno de 80%. O perfil da curva de produção de CO não acompanha o comportamento da reatividade em nenhuma temperatura, apenas nos momentos finais da reação, o decaimento tanto da geração de CO quanto da reatividade é coincidente.

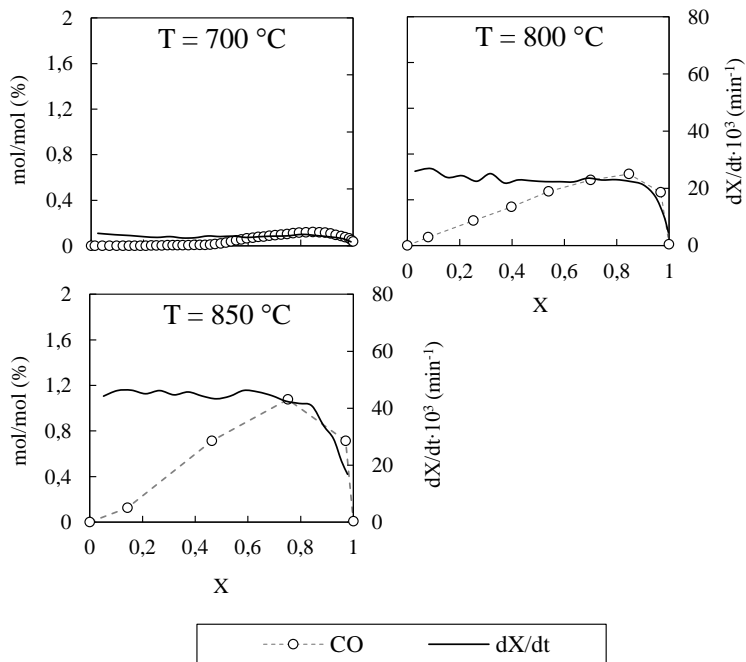
Figura 45 – Produção de CO, em fração molar, e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BM com CO₂



Comparando as duas biomassas nas condições de gaseificação de mesma temperatura (800 e 850 °C), é possível perceber que o *char* c-BM alcança valores máximos superiores ao do *char* c-BC, o que segue a mesma tendência da reatividade, conforme foi discutido anteriormente.

Comparando a formação de CO nas mesmas temperaturas para os dois agentes gaseificantes estudados, conclui-se que nas temperaturas mais altas o perfil de produção de CO é muito próximo entre si. Entretanto, na temperatura de gaseificação com vapor dentro do regime 1, tanto o comportamento das curvas quanto os valores de produção em fração molar são diferentes. Para o *char* c-BM em 725 °C gaseificado com CO₂, o CO começa a ser formado com maior intensidade a partir de 20% de conversão, alcançando o valor máximo de 0,40% (mol/mol), enquanto que na mesma temperatura com vapor de água, o CO começa a surgir em 50% de conversão, atingindo valor máximo de cerca de 0,15% (mol/mol). No caso do *char* c-BC a diferença principal é

Figura 46 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC com CO_2



observada no perfil de formação do CO , que na gaseificação com vapor de água é praticamente constante durante toda a reação. Com CO_2 como agente gaseificante, a produção de CO começa a ser observada a partir 50% de conversão, atingindo valores máximos em conversão de aproximadamente 80%.

Estes resultados sugerem que no regime 2 da gaseificação com vapor de água, a produção de CO é favorecida pela reação de Boudouard, enquanto que no regime 1 as outras reações envolvidas são responsáveis pelo consumo de CO e produção de CO_2 . Neste caso, quase todo o carbono consumido é transformado em CO_2 , o que justifica o perfil semelhante entre a produção de CO_2 e a reatividade da reação, conforme observado no item 4.3.2.

5 CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado foi estudada a gaseificação de quatro biomassas lignocelulósicas de resíduos agroindustriais: o bagaço de maçã, a borra de café, a serragem de madeira e a cevada.

A caracterização das amostras brutas revelou que a composição imediata e elementar das mesmas tem valores próximos, a presença de metais em diferentes proporções em cada amostra e que a média do poder calorífico é de cerca de 19 MJ/kg.

A comparação das amostras pirolisadas e gaseificadas nas mesmas condições apontou grandes diferenças de comportamento. A cevada foi a biomassa com menor reatividade, o que foi atribuído à elevada concentração de Si nas cinzas da mesma. O bagaço de maçã e a borra de café apresentaram alta reatividade durante a reação, variando a posição de maior intensidade entre o fim e o início da reação, respectivamente. Nessa etapa foi descartada a continuação dos estudos posteriores com a cevada.

O efeito da temperatura na gaseificação de todas as biomassas foi observado com o aumento da reatividade para cada incremento na temperatura. De maneira geral, a reatividade da gaseificação mostrou a seguinte ordem de reatividade: borra de café > bagaço de maçã > serragem.

Os três modelos teóricos ajustados não representaram com qualidade os perfis de gaseificação das três biomassas. Entre eles, o MPR foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para baixas conversões, mas apresentou grandes desvios perto do final da reação, principalmente nas temperaturas mais altas. O modelo semiempírico MPRM foi ajustado com sucesso ($R_a^2 > 0,992$) em toda faixa de reação, para todas as biomassas. Com os parâmetros ajustados verificou-se as regiões dos regimes controladores das reações e os respectivos parâmetros cinéticos. No regime 1, a energia de ativação variou entre 168,4 e 183,8 kJ/mol e o fator pré-exponencial entre $1,93 \cdot 10^7$ e $4,73 \cdot 10^7$.

A produção do gás de síntese foi fortemente influenciada pela temperatura. Em todos os casos, o pico de formação de H_2 e CO ocorreu em altas conversões e, no regime cinético, a produção de CO_2 acompanhou a mesma tendência de comportamento da reatividade da reação. Em todas as temperaturas, a produção total de H_2 se manteve na proporção de cerca de 50% da composição do gás produzido. A proporção de CO aumentou e a de CO_2 diminuiu com o aumento da temperatura. As análises dos resultados do estudo cinético em conjunto

com os resultados da produção de gases possibilitaram a dedução das principais reações envolvidas nos dois regimes estudados.

O efeito do agente gaseificante foi encontrado variando a pressão parcial de vapor entre 0,05 e 0,3 bar, para o bagaço de maçã e a borra de café, dentro e fora do regime cinético. Pelo ajuste do modelo MPRM obteve-se que a ordem da reação ficou em torno de 0,75. A variação da pressão parcial de vapor também afetou a produção de gás de síntese, porém não influenciou na mudança do regime cinético.

No fim dessa etapa foi realizada uma análise de regressão múltipla, e o resultado apontou que entre as duas variáveis estudadas, a temperatura foi a que exerceu a maior influência na gaseificação das amostras.

O estudo individual da reação de *shift* mostrou que a presença das cinzas não agiu de maneira significativa nem sobre a quantidade de CO₂ e H₂ produzidos nem na proporção entre estes dois gases, apontando que o efeito catalítico observado anteriormente ocorre na interação entre os metais e a matriz carbonosa do *char*.

A avaliação da reação de Boudouard isolada foi realizada com o bagaço de maçã e com a borra de café e apresentou taxa da reação mais baixa do que a das reações de gaseificação com vapor de água. A reatividade neste caso foi superior para a borra de café e os parâmetros cinéticos obtidos ficaram entre 144,7 e 159,3 kJ/mol de energia de ativação e entre $2,34 \cdot 10^5$ e $1,27 \cdot 10^6$ para o fator pré-exponencial. O perfil da produção de CO com o avanço da reação e com o aumento da temperatura sinaliza a participação desta reação no processo geral da gaseificação com vapor de água, principalmente em temperaturas mais altas.

Na avaliação preliminar da gaseificação dos *chars* desmineralizados foi possível a verificação do efeito da composição mineral das amostras na redução da taxa da reação da gaseificação das três biomassas. O bagaço de maçã foi a amostra mais afetada pela desmineralização, sendo essa a biomassa com maior teor de potássio nas cinzas. A ordem da reatividade se manteve igual a análise das amostras originais. O mesmo ocorreu com o perfil de produção do gás de síntese nessa etapa, porém os valores foram inferiores aos da gaseificação dos *chars* originais, indicando que a matéria mineral intrínseca da biomassa altera apenas a velocidade da reação e não o mecanismo das mesmas. Porém, estudos mais aprofundados se fazem necessário para validação das conclusões parciais observadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar o estudo sobre o efeito da composição mineral das biomassas agroindustriais na gaseificação com vapor de água;
- Avaliar o efeito da pressão total na gaseificação com vapor de água das amostras estudadas e verificar as principais mudanças na cinética da reação e na produção do gás de síntese;
- Ampliar os estudos das reações de gaseificação com vapor de água para outras biomassas agroindustriais, com o objetivo de verificar a generalização das conclusões obtidas nesta tese;
- Realizar um estudo de variação estrutural da biomassa durante a gaseificação;
- Elaborar e validar 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;
- Realizar um estudo da co-gaseificação das biomassas residuais com carvões minerais nacionais;

REFERÊNCIAS

- ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 919–937, 2010.
- ABERG, K.; POMMER, L.; NORDIN, A. Syngas production by combined biomass gasification and in situ biogas reforming. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 6, p. 3725–3731, jun 2015.
- ABNISA, F. et al. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 2, p. 830–840, 2013.
- ADDEPALLY, U.; THULLURI, C. Recent progress in production of fuel range liquid hydrocarbons from biomass-derived furanics via strategic catalytic routes. **Fuel**, Elsevier Ltd, v. 159, p. 935–942, 2015.
- AHMED, I.; GUPTA, A. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper. **Applied Energy**, v. 86, n. 9, p. 1813–1821, set 2009.
- ALTAMAR-CONSUEGRA, A. d. S. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- ALVES, J. L. **Valorização de resíduos agroindustriais de mamona e de algaroba por meio do processo de pirólise**. 121 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.
- ARENA, U. Gasification: An alternative solution for waste treatment with energy recovery. **Waste Management**, v. 31, n. 3, p. 405–406, 2011.
- ASADULLAH, M. et al. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource technology**, v. 101, n. 20, p. 7935–43, out 2010.
- BARRIO, M. et al. Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. **Progress in Thermochemical Biomass Conversion**, p. 32–46, 2008.

BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: Practical design and theory**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 2013. 551 p.

BATISTELLA, L. **Avaliação das emissões gasosas geradas na combustão de lodo de esgoto sanitário em combustor de leito móvel**. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

BHAT, A.; BHEEMARASETTI, J. V. R.; RAO, T. R. Kinetics of rice husk char gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 2061–2069, 2001.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions : 1 . 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**. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

BOURAOUI, Z. et al. Thermogravimetric study on the influence of structural, textural and chemical properties of biomass chars on CO₂ gasification reactivity. **Energy**, v. 88, p. 703–710, 2015.

BRANCO, C. M. et al. Aproveitamento de resíduo florestal para húmus.pdf. **Revista da Madeira**, v. 89, 2005.

BREWER, C. E. et al. Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties. **Bioenergy Research**, v. 4, n. 4, p. 312–323, 2011.

BUTTERMAN, H. C.; CASTALDI, M. J. Influence of CO₂ injection on biomass gasification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 8875–8886, 2007.

CAGNON, B. et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 292–8, jan 2009.

CAO, X. et al. Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. **Bioresource technology**, v. 155, p. 21–7, mar 2014.

- CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, jan 2011.
- CERQUEIRA, P. H. A. de et al. Análise dos resíduos madeireiros gerados pelas serrarias do município de Eunápolis-BA. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 4, p. 506–510, 2012.
- CETIN, E. et al. Biomass gasification kinetics: Influences of pressure and char structure. **Combustion Science and Technology**, v. 177, n. 4, p. 765–791, abr 2005.
- CHAIKLANGMUANG, S. et al. Thermal degradation behavior of coffee residue in comparison with biomasses and its product yields from gasification. **Journal of the Energy Institute**, v. 88, n. 3, p. 323–331, ago 2015.
- CHANNIWALA, S. a.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002.
- COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, out 2014.
- COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor de água visando a produção de gás de síntese**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- DALE, B. E. et al. Take a closer look: biofuels can support environmental, economic and social goals. **Environmental science & technology**, v. 48, p. 7200–3, 2014.
- DEHNAVI, G. Z. et al. Fractionation of the main components of barley spent grains from a microbrewery. **Cellulose chemistry and technology**, v. 45, n. 5, p. 339–345, 2011.
- DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, abr 2009.
- DING, L. et al. Interaction and its induced inhibiting or synergistic effects during co-gasification of coal char and biomass char. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 11–20, dez 2014.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

DUMAN, G.; UDDIN, A.; YANIK, J. The effect of char properties on gasification reactivity. **Fuel Processing Technology**, v. 118, p. 75–81, 2014.

DUPONT, C. et al. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. **Energy**, v. 109, p. 430–435, ago 2016.

DUPONT, C. et al. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: influence of inorganic elements. **Bioresource technology**, v. 102, n. 20, p. 9743–8, out 2011.

ELLIS, N. et al. Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 402–408, 2015.

EVERSON, R. C. et al. X-ray diffraction parameters and reaction rate modeling for gasification and combustion of chars derived from inertinite-rich coals. **Fuel**, v. 109, p. 148–156, 2013.

FAOSTAT. **Base de dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura**. 2017. Acesso em fevereiro de 2017. (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>).

FATEHI, H.; BAI, X.-S. Effect of pore size on the gasification of biomass char. **Energy Procedia**, v. 75, n. 1, p. 779–785, 2015.

FENG, B.; BHATIA, S. K. On the validity of thermogravimetric determination of carbon gasification kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2907–2920, 2002.

FERMOSO, J. et al. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 779–786, jun 2008.

FERMOSO, J. et al. High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 287–293, mai 2009.

FERREIRA-LEITÃO, V. et al. Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65–76, fev 2010.

FILHO, V. F. d. S. **Avaliação dos gases formados no processo de pirólise e pós-combustão de resíduo sólido urbano e cavaco de madeira**. 89 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource technology**, v. 103, n. 1, p. 249–58, jan 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. et al. Intrinsic char reactivity of plastic waste (PET) during CO₂ gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1776–1781, nov 2010. ISSN 03783820.

GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, out 2014.

GUIZANI, C.; Escudero Sanz, F.; SALVADOR, S. Influence of temperature and particle size on the single and mixed atmosphere gasification of biomass char with H₂O and CO₂. **Fuel Processing Technology**, p. 555–568, 2015.

GULLÓN, B. et al. Evaluation of apple pomace as a raw material for alternative applications in food industries. **Food technology and biotechnology**, v. 45, n. 4, p. 426–433, 2007.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, n. 2015, p. 712–725, 2015.

HOGNON, C. et al. Comparison of steam gasification reactivity of algal and lignocellulosic biomass: influence of inorganic elements. **Bioresource technology**, v. 164, p. 347–53, jul 2014.

HUANG, Y. et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. **Biotechnology advances**, Elsevier Inc., v. 27, n. 5, p. 568–72, 2009.

HUANG, Y.-F. et al. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis. **Energy**, Elsevier Ltd, v. 89, p. 974–981, 2015.

HUO, W. et al. Study on CO₂ gasification reactivity and physical characteristics of biomass, petroleum coke and coal chars.

Bioresource technology, v. 159, p. 143–9, mai 2014.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. 2017.

Acesso em fevereiro de 2017.

(<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/lspa/tabelas>).

IKENAGA, N. et al. CO₂ gasification behavior of various biomass

chars - Effect of mineral matters in biomass chars. **Science and**

Technology Reports of Kansai University, Kansai University,

n. 51, p. 61–74, 2009.

IM-ORB, K.; SIMASATITKUL, L.; ARPORNWICHANOP, A.

Analysis of synthesis gas production with a flexible H₂/CO ratio from

rice straw gasification. **Fuel**, v. 164, p. 361–373, jan 2016.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as

precursors for activated carbon production - A review. **Renewable**

and Sustainable Energy Reviews, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, dez

2007.

IQBAL, H.; KYAZZE, G.; KESHAVARZ, T. Advances in the

valorization of lignocellulosic materials by biotechnology: An overview.

BioResources, v. 8, n. 2, p. 3157–3176, 2013.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R.; KUSAKABE, K. Coal gasification in

CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**,

v. 36, n. 1, p. 12–40, jan 2011.

JEONG, H. J.; HWANG, I. S.; HWANG, J. Co-gasification of

bituminous coal-pine sawdust blended char with H₂O at temperatures

of 750-850 °C. **Fuel**, v. 156, p. 26–29, 2015.

JIANG, L. et al. Influence of different demineralization treatments on

physicochemical structure and thermal degradation of biomass.

Bioresource technology, v. 146, p. 254–60, out 2013.

JIANG, L. et al. Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth

metallic species on steam gasification of biomass. **International**

Journal of Hydrogen Energy, v. 40, n. 45, p. 15460–15469, dez

2015.

JOSÉ, H. J. et al. **Projeto Biomfaener: Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia**. Florianópolis, 2010. 162 p.

- KAJITA, M. et al. Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 108–116, jan 2010.
- KIM, M.; DAY, D. F. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 38, n. 7, p. 803–807, 2011.
- KLINGHOFFER, N. B.; CASTALDI, M. J.; NZIHOU, A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. **Fuel**, v. 157, p. 37–47, out 2015.
- KLOSE, W.; WOLKI, M. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. **Fuel**, v. 84, n. 7-8, p. 885–892, mai 2005.
- KRAMB, J. et al. Modeling of the catalytic effects of potassium and calcium on spruce wood gasification in CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 50–59, jul 2016.
- LAHIJANI, P. et al. Ash of palm empty fruit bunch as a natural catalyst for promoting the CO₂ gasification reactivity of biomass char. v. 132, p. 351–5, mar 2013a.
- LAHIJANI, P. et al. Co-gasification of tire and biomass for enhancement of tire-char reactivity in CO₂ gasification process. **Bioresource technology**, v. 138, p. 124–30, jun 2013b.
- LAHIJANI, P. et al. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 615–632, jan 2015.
- LANGUER, M. P. **Estudo da produção de bio-óleo a partir da pirólise de lodos sanitários**. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- LASA, H. de et al. Catalytic steam gasification of biomass: catalysts, thermodynamics and kinetics. **Chemical reviews**, v. 111, n. 9, p. 5404–33, set 2011.
- LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. **Bioresource technology**, v. 148, p. 196–201, 2013.

LI, Y. et al. Production of high H₂/CO syngas by steam gasification of shengli lignite: Catalytic effect of inherent minerals. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 8, p. 4738–4746, 2015.

LIU, H. et al. Unification of Gasification Kinetics of Char in CO₂ at Elevated Temperatures with a Modified Random Pore Model. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 4, p. 961–970, jul 2003.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456–467, jul 2014.

LUO, S. et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on gasification performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2191–2194, 2009.

LV, D. et al. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, p. 903–909, ago 2010.

MANI, T.; MAHINPEY, N. Flax straw char-CO₂ gasification kinetics and its inhibition studies with CO. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 5, p. 882–888, mai 2013.

MARQUEZ-MONTESINOS, F. et al. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. **Fuel**, v. 81, p. 423–429, 2002.

MATHIAS, T. R. d. S.; MELLO, P. P. M.; SÉRVULO, E. F. C. Solid wastes in brewing process: A review. **Journal of Brewing and Distilling**, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.

MATOS, A. T. de. **Tratamento de resíduos agroindustriais. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais.** [S.l.]: Universidade Federal de Viçosa, 2005. 1–34 p.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, mai 2002.

MERMOUD, F. et al. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. **Fuel**, v. 85, n. 10-11, p. 1473–1482, jul 2006.

MIN, F. et al. An experimental investigation into the gasification reactivity and structure of agricultural waste chars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 250–257, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Geração Termelétrica - Biomassa**. [S.l.], 2013.

MITSUOKA, K. et al. 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, jan 2011.

MMA. **Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado**. Curitiba, 2009. 35 p.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

MORI, C. de; MINELLA, E. **Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da aveia**. 2013. Acesso em fevereiro de 2017. (http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p{_}do139.pdf).

MOTGHARE, K. A. et al. Comparative study of different waste biomass for energy application. **Waste Management**, v. 3, ago 2015.

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

MUSSATTO, S. I. et al. Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 5, p. 661–672, 2011.

NANDA, S. et al. Characterization of north american lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. **BioEnergy Research**, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2013.

NETO, D. V. **Estudo da pirólise de lodo sanitário, visando sua valorização energética**. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, set 2011.

NIPATTUMMAKUL, N. et al. Hydrogen and syngas yield from residual branches of oil palm tree using steam gasification.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, n. 6, p. 3835–3843, 2011.

NOWAKOWSKI, D. J.; JONES, J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 12–25, set 2008.

NOWICKI, L. et al. The kinetics of gasification of char derived from sewage sludge. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 693–700, set 2010.

NZIHOU, A.; STANMORE, B.; SHARROCK, P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. **Energy**, v. 58, p. 305–317, set 2013.

OLIVEIRA, J. L. d. et al. Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 52–58, 2013.

PACIONI, T. R. **Gaseificação de biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO₂: estudo cinético**. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PACIONI, T. R. et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, Elsevier Ltd, v. 58, p. 221–229, dez 2016.

PALA, L. P. R. et al. Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. **Renewable Energy**, v. 101, p. 484–492, 2017.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570–579, jun 2014.

PERANDER, M. et al. Catalytic effect of Ca and K on CO₂ gasification of spruce wood char. **Fuel**, v. 150, p. 464–472, jun 2015.

PINTO, F. et al. Gasification technology and its contribution to deal with global warming. **Solid Biofuels for Energy**, p. 151–175, 2011.

POLLEX, A.; ORTWEIN, A.; KALTSCHMITT, M. Thermo-chemical conversion of solid biofuels. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2, n. 1, p. 21–39, nov 2011.

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, dez 2010.

RAGHUNATHAN, K.; YANG, R. Y. K. Unification of coal gasification data and its applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 5, p. 518–523, mai 1989.

RAMALAKSHMI, K. et al. 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.

RECARI, J. et al. Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 204–210, 2014.

ROBERTS, D. G.; HARRIS, D. J. Char gasification kinetics in mixtures of CO₂ and H₂O: The role of partial pressure in determining the extent of competitive inhibition. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 12, p. 7643–7648, dez 2014.

SCOTT, S. a. et al. The rate of gasification by CO₂ of chars from waste. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 30 II, n. 2, p. 2151–2159, 2005.

SEO, D. K. et al. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 12, p. 1946–1953, dez 2010b.

SEPTIEN, S. et al. Steam gasification of char from wood chips fast pyrolysis: Development of a semi-empirical model for a fluidized bed reactor application. **Biomass and Bioenergy**, v. 77, p. 64–74, jun 2015.

SMIRNIOTIS, P.; GUNUGUNURI, K. **Water gas shift reaction: Research developments and applications**. [S.l.]: Elsevier Science, 2015. 269 p.

SMITH, B. A Review of the water gas shift reaction kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, n. 1, p. 1–32, 2010.

SOARES, D. et al. Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 119–124, out 2016. ISSN 23185279.

SONG, J. et al. Dynamic integrated assessment of bioenergy technologies for energy production utilizing agricultural residues: An input-output approach. **Applied Energy**, v. 158, p. 178–189, nov 2015.

STEENE, L. Van de et al. Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂, and char-O₂ reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 20, p. 4499–4509, out 2011.

STEFANELLO, F. S. et al. Resíduo De Cervejaria: Bioatividade Dos Compostos Fenólicos; Aplicabilidade Na Nutrição Animal E Em Alimentos Funcionais. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 1–10, 2014.

STEFANIDIS, S. D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, jan 2014.

STRUIS, R. et al. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 17, p. 3581–3592, set 2002.

SU, S. et al. Analysis of the catalytic steam gasification mechanism of biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 2, p. 935–940, jan 2015.

SURISSETTY, V. R.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. K. Biomass, availability in Canada, and gasification: an overview. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2, n. 1, p. 73–85, out 2011.

SUSIN, R. C. **Avaliação da concentração de compostos mono e policíclicos aromáticos dos processos de conversão térmica de lodo sanitário para uso como fonte alternativa de energia**. 161 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SUZUKI, T. et al. Effect of mineral matters in biomass on the gasification rate of their chars. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, n. 1, p. 17–28, fev 2011.

SZEKELY, J.; EVANS, J. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II. **Chemical Engineering Science**, v. 26, n. 11, p. 1901–1913, nov 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, p. 13–28, jan 2013.

TITILADUNAYO, I. F.; MCDONALD, A. G.; FAPETU, O. P. Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, n. 3, p. 311–318, mai 2012.

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.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION.
INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2013. [S.l.], 2013.

VAMVUKA, D. et al. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry - Effect of catalysts. **Combustion Science and Technology**, v. 184, n. 1, p. 64–77, jan 2012.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913–933, mai 2010.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. **Fuel**, v. 105, p. 19–39, mar 2013a.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, mar 2013b.

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

VIRMOND, E. **Utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia**. 265 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

VIRMOND, E. et al. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes.

Waste management (New York, N.Y.), v. 32, n. 10, p. 1952–61, out 2012.

WANG, G. et al. Study on CO₂ gasification properties and kinetics of biomass chars and anthracite char. **Bioresource Technology**, v. 177, p. 66–73, fev 2015.

WANG, G. et al. Experimental and modeling studies on CO₂ gasification of biomass chars. **Energy**, v. 114, p. 143–154, 2016.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, mai 2011.

WILLIAMS, a. et al. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 113–137, abr 2012.

WOOLCOCK, P. J.; BROWN, R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. **Biomass and Bioenergy**, v. 52, p. 54–84, mai 2013.

XU, C. et al. Kinetic models comparison for steam gasification of coal/biomass blend chars. **Bioresource Technology**, v. 171, p. 253–259, nov 2014.

XU, K. et al. Study on char surface active sites and their relationship to gasification reactivity. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 1, p. 118–125, jan 2013.

XU, R.-s. et al. Gasification behaviors and kinetic study on biomass chars in CO₂ condition. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 34–42, mar 2016.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, ago 2007.

YANG, S.; WU, M.; WU, C. Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. **Energy**, v. 66, p. 162–171, 2014.

YE, D.; AGNEW, J.; ZHANG, D. 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, set 1998.

YIP, K. et al. 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, jan 2010.

YUAN, S. et al. CO₂ gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2314–2321, mai 2011.

ZHAI, M. et al. Process simulation of staging pyrolysis and steam gasification for pine sawdust. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 47, p. 21926–21935, 2016.

ZHAI, M. et al. Characteristics of rice husk char gasification with steam. **Fuel**, v. 158, p. 42–49, out 2015.

ZHANG, J.-l. et al. A modified random pore model for the kinetics of char gasification. **Bioresources**, v. 9, n. 2, p. 3497–3507, 2014.

ZHANG, Y. et al. 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, abr 2008.

ZHANG, Y. et al. Modeling of catalytic gasification kinetics of coal char and carbon. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 152–157, jan 2010.

ZHANG, Z.; PANG, S.; LEVI, T. Influence of AAEM species in coal and biomass on steam co-gasification of chars of blended coal and biomass. **Renewable Energy**, v. 101, p. 356–363, fev 2017.

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.

APÊNDICE A - Gráficos do ajuste dos modelos teóricos aos dados de gaseificação com vapor de água

Figura 47 – Ajuste do modelo homogêneo (MH) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira

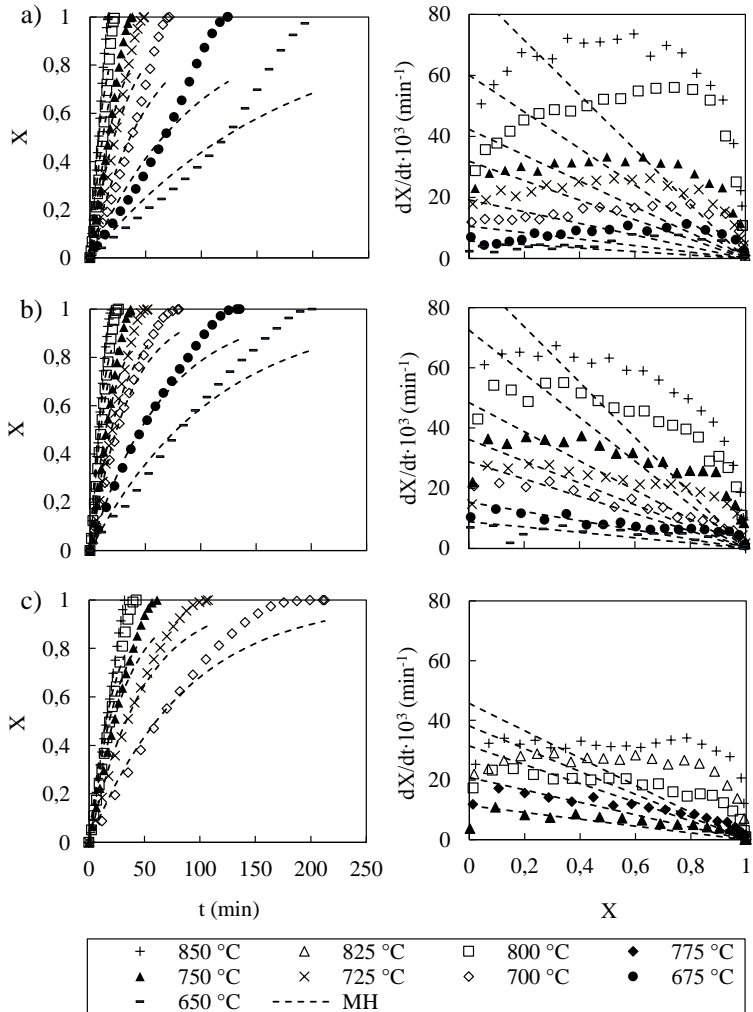


Figura 48 – Ajuste do modelo do núcleo não reagido (MNNR) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira

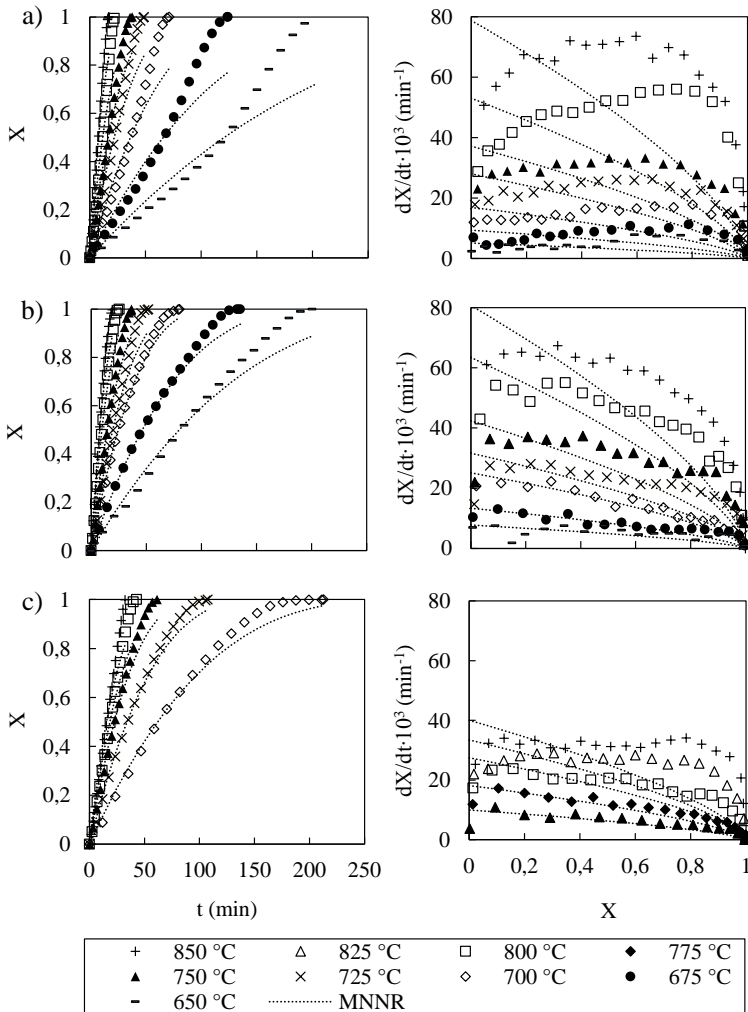
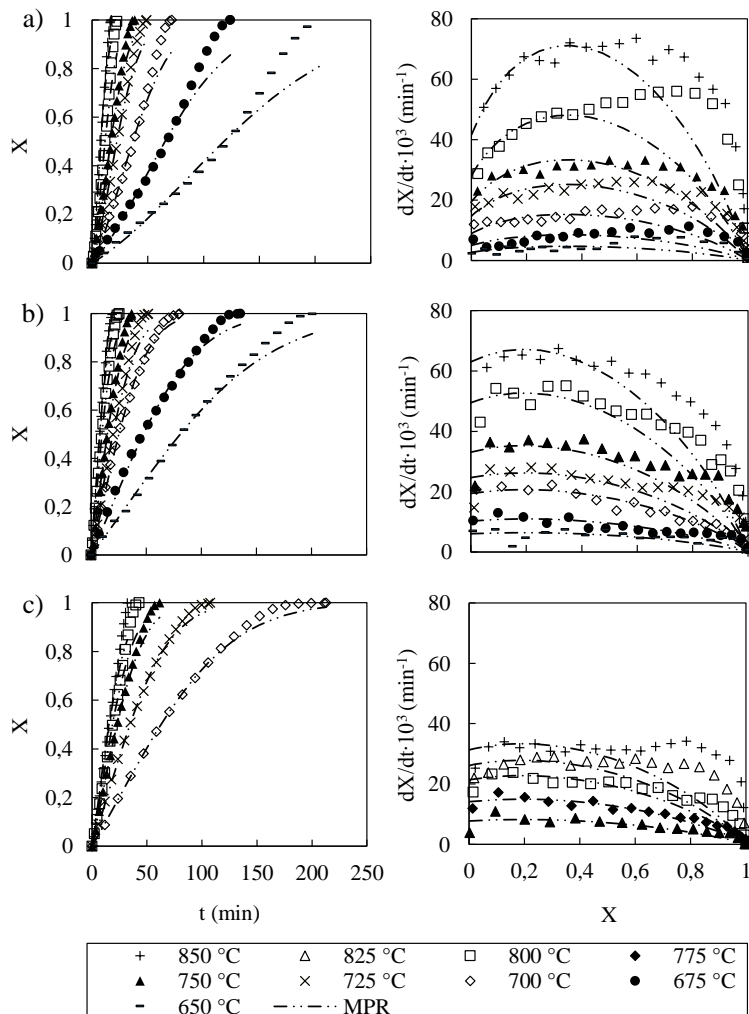


Figura 49 – Ajuste do modelo de poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão e de reatividade dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira



**APÊNDICE B - Gráficos da produção de gás nos regimes 1
e 2**

Figura 50 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC nas temperaturas do regime 1

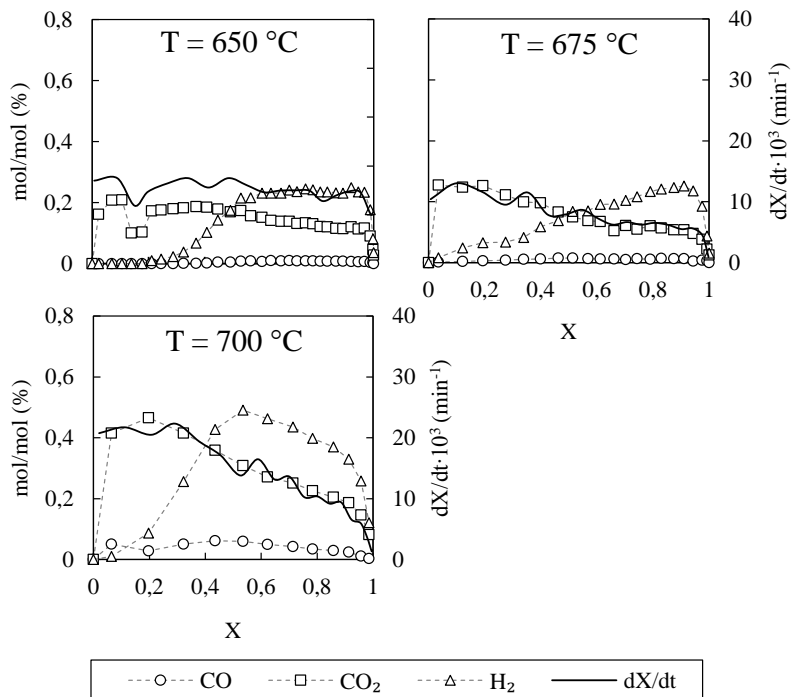


Figura 51 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC nas temperaturas do regime 2

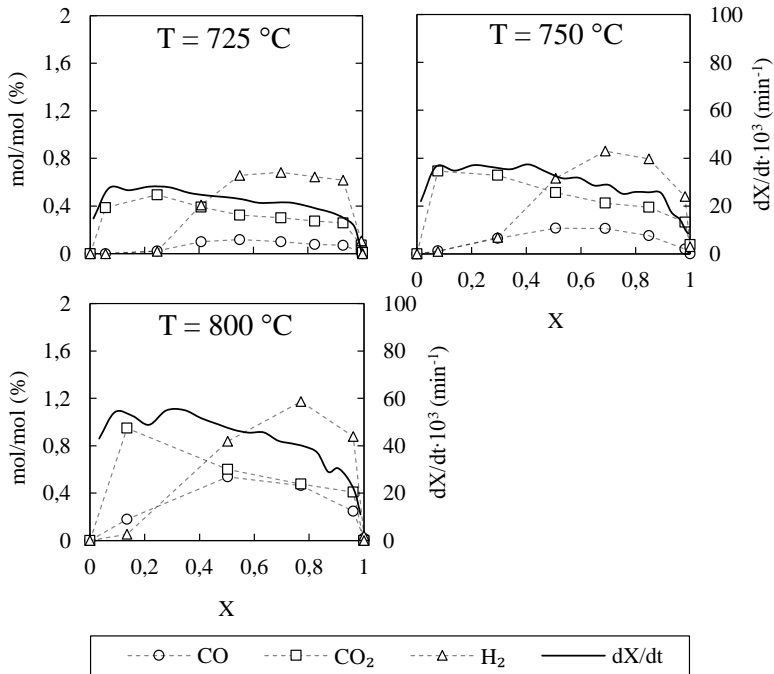
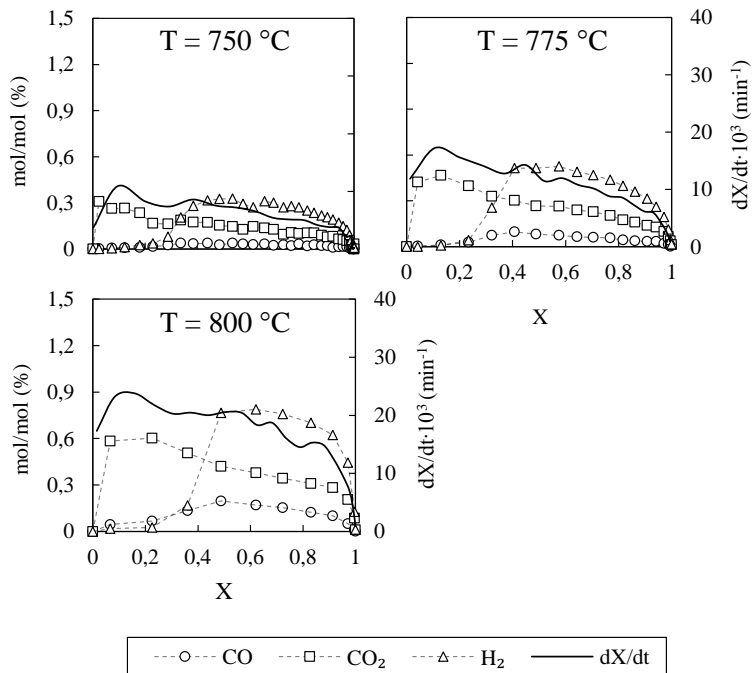


Figura 52 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-SR nas temperaturas do regime 1



APÊNDICE C - Gráficos da produção de gás para diferentes pressões parciais de H₂O

Figura 54 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC a $700\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes pressões parciais de vapor de água

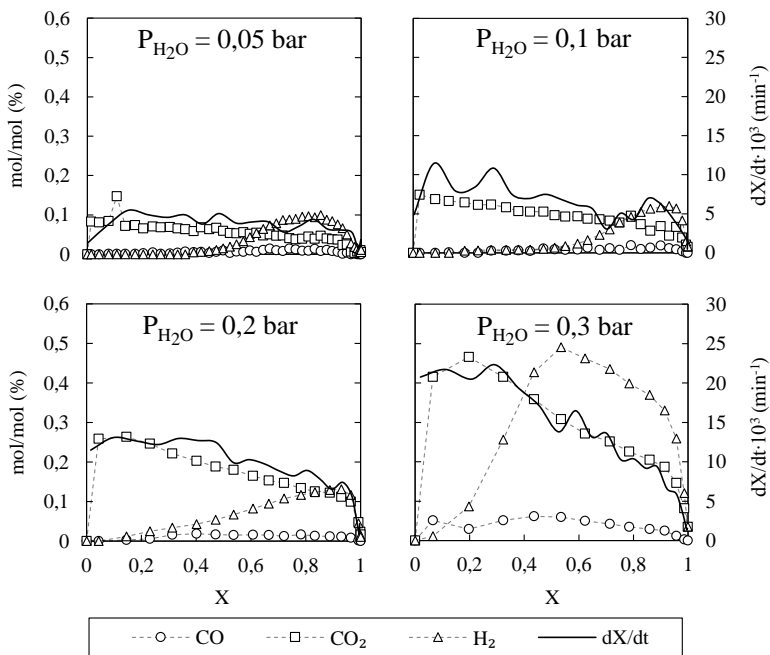
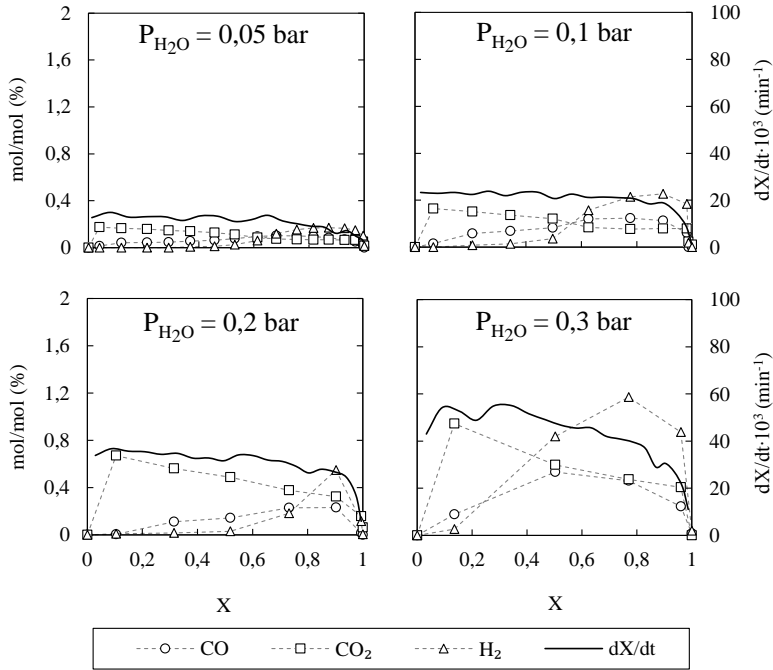


Figura 55 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BC a $800\text{ }^\circ\text{C}$ com diferentes pressões parciais de vapor de água



**ANEXO A - Efeito da composição mineral das biomassas na
gaseificação com vapor de água**

Para realizar um estudo preliminar sobre o efeito da composição mineral no desempenho da gaseificação das amostras, os *chars* de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira foram desmineralizados e em seguida gaseificados com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água, em três temperaturas. Neste anexo estão apresentados o procedimento utilizado para desmineralizar os *chars* e os resultados obtidos neste trabalho.

Procedimento para desmineralização dos *chars*

Os *chars* preparados na etapa de pirólise também foram desmineralizados com o objetivo de avaliar o efeito catalítico dos componentes minerais inerentes das amostras na gaseificação das mesmas e principalmente na produção do gás de síntese. Esta etapa foi feita com os *chars* e nãõ com as biomassas brutas porque é sabido que os componentes retidos na desmineralização também influenciam as reações de pirólise, e dessa forma não seria possível observar os efeitos isolados dos minerais apenas na gaseificação (YIP et al., 2010).

O procedimento adotado para desmineralizar as amostras de *chars* foi baseado em Altamar-Consuegra (2013), Nowakowski e Jones (2008) e consistiu em :

- Aquecer uma mistura de 200 mg de *char* com 20 mL de uma solução de HCl 0,1 M a 60 °C por 6 horas;
- Deixar a mistura descansando em temperatura ambiente por 2 dias;
- Aquecer novamente a mistura a 60 °C por 6 horas;
- Filtrar a mistura e lavar com água pura até não haver mais a presença de íons cloreto, sem precipitação ao adicionar solução nitrato de prata (0,1 M);
- Secar a 60 °C até a massa ficar constante.

Este procedimento foi realizado para os *chars* do bagaço de maçã, da borra de café e da serragem de madeira, que serão referidos no decorrer do texto como c-BMd, c-BCd e c-SRd, respectivamente.

Caracterização dos *chars* desmineralizados

Algumas análises foram realizadas com os *chars* desmineralizados com o objetivo de comparar as características físico-químicas das amostras antes e depois do tratamento de desmineralização empregado.

Os resultados obtidos na análise imediata, elementar, poder calorífico e estrutura porosa são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados das análises de caracterização dos *chars* desmineralizados

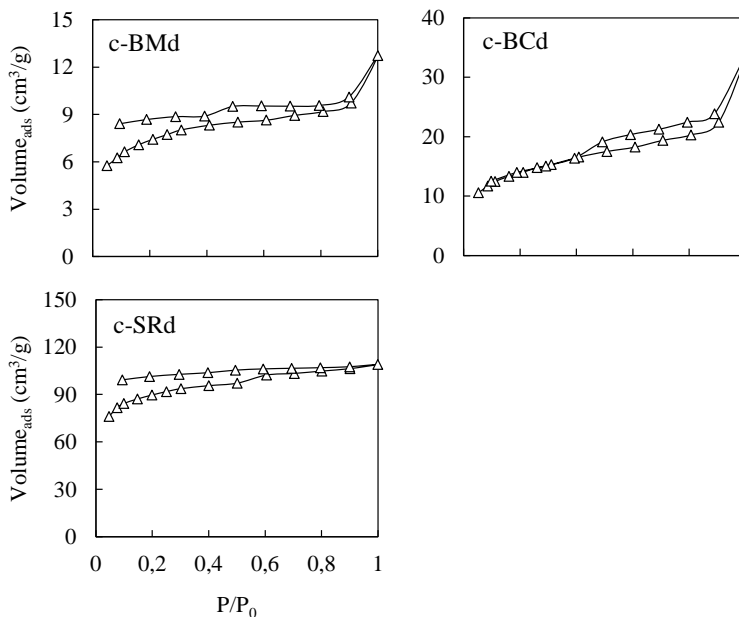
	Amostra		
	c-BMd	c-BCd	c-SRd
<i>Análise imediata</i> (% , b.s. ^a)			
CZ	3,8	7,1	2,0
MV	11,9	14,1	6,4
CF	84,3	78,8	91,6
<i>Análise elementar</i> (% , l.u.c. ^b)			
C	79,2	75,3	83,7
H	1,5	1,4	1,6
N	1,7	2,6	0,3
S	<0,01	0,2	<0,01
O	17,6	20,5	14,4
<i>Poder calorífico</i> (MJ/kg, b.s.)			
PCS	27,5	25,6	29,6
PCI	27,0	25,2	29,2
<i>Estrutura porosa</i>			
Área BET (m ² /g)	25,27	48,55	298,70
V _{poro} ^c (cm ³ /g)	0,0197	0,0520	0,1690

^abase seca; ^blivre de umidade e cinzas; ^cvolume total de poros calculado em P/P₀=0,99.

Em relação aos resultados da análise imediata é possível observar que, conforme o esperado, houve uma diminuição na proporção de cinzas e um aumento na proporção de carbono fixo dos *chars* desmineralizados quando comparados com os *chars* originais (Tabela 15). Por outro lado, as maiores variações na composição elementar dos *chars* desmineralizados foi no aumento da proporção de oxigênio dos *chars* c-BMd e c-BCd. O processo de desmineralização das amostras também dobrou a área BET dos *chars* c-BM e c-BC. Entretanto, o *char* c-SRd apresentou apenas um discreto aumento de 4%. Em relação ao volume de poros, é possível verificar que a desmineralização afetou levemente as amostras, causando uma diminuição no *char* c-BMd e c-SRd e um aumento no *char* c-BCd.

Na Figura 56 são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K das amostras c-BMd, c-BCd e c-SRd.

Figura 56 – Isotermas de adsorção e dessorção dos *chars* desmineralizados de bagaço de maçã, borra de café e serragem



Os resultados ficaram muito próximos aos obtidos para os *chars* originais (Figura 13), com cada amostra mantendo o mesmo tipo de isoterma de antes do processo de desmineralização.

Para avaliar o efeito da desmineralização na estrutura morfológica dos *chars* estudados e na presença de elementos na superfície das partículas foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens do MEV, Figura 57, não apresentaram alterações visíveis nas amostras após o processo de desmineralização quando comparadas com as imagens de MEV das amostras originais, Figuras 14 a 16. Entretanto, na composição mineral puderam ser observadas as mudanças mostradas na Tabela 27. É importante salientar que estes resultados são semiquantitativos e pontuais e servem apenas para indicar as diferenças gerais na composição das amostras originais e desmineralizadas.

Figura 57 – Imagens da análise de MEV para (a) c-BMd 50X, (b) c-BMd 500X, (c) c-BCd 50X, (d) c-BCd 500X (e) c-SRd 50X e (f) c-SRd 500X

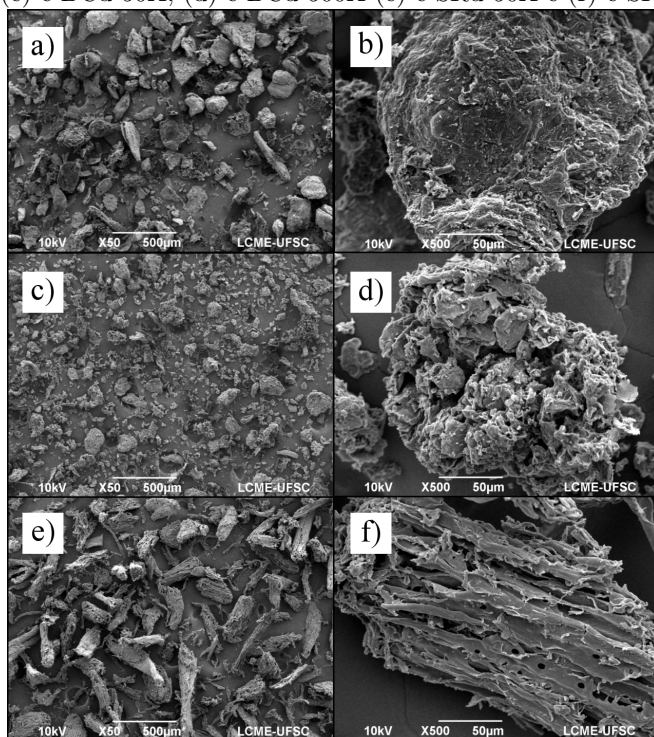


Tabela 27 – Composição mineral das amostras de *chars* de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira originais e desmineralizados obtidos na análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

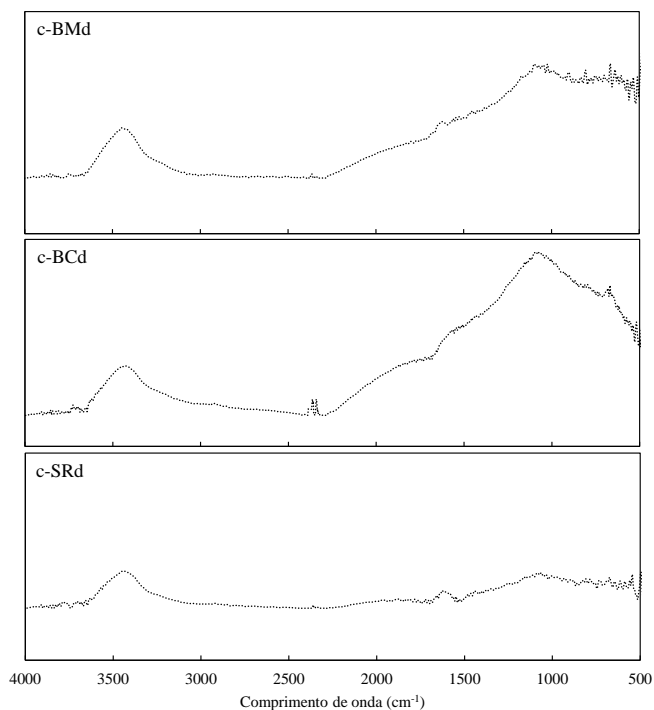
Amostra	c-BM	c-BMd	c-BC	c-BCd	c-SR	c-SRd
Ca	0,93	0,69	1,96	1,73	0,79	0,41
Mg	0,23	0,31	0,16	1,54	0,01	0,07
Na	0,13	0,02	0,08	0	0,06	0
K	2,45	1,05	0,95	0,08	0,58	0,27
Si	0,07	0,02	0,11	0,12	0,14	0,15
Al	0,03	0,12	0,05	0	0	0
Ti	0	0,05	0	0,24	0	0
P	0,31	0,34	0	0	0	0

Entre os principais compostos identificados nos espectros do EDS

tem-se o cálcio, o magnésio, o sódio, o potássio e a sílica. O potássio foi o principal composto removido na desmineralização, seguido pelo cálcio e o sódio. O teor de sílica não foi afetado pelo processo enquanto que a proporção de magnésio aumentou em todos os casos. Jiang et al. (2013) estudaram diferentes métodos de desmineralização de palha de arroz. O resultado dos autores para tratamento com ácido clorídrico teve alta eficiência de remoção dos minerais, na mesma ordem obtida neste estudo, com exceção do magnésio que também foi extraído em grande quantidade.

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier dos *chars* desmineralizados de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira são apresentados na Figura 58.

Figura 58 – Espectros FTIR das amostras de *chars* desmineralizados de bagaço de maçã, borra de café e serragem de madeira



Os *chars* desmineralizados apresentaram a mesma intensidade na

banda do comprimento de onda entre 3300-3600 cm^{-1} que os *chars* originais (Figura 18). Na região de baixo comprimento de onda ($<2000 \text{ cm}^{-1}$) os *chars* desmineralizados c-BMd e c-BCd apresentaram um desvio na linha de base. Min et al. (2011) observaram o mesmo comportamento para *chars* pirolisados em altas temperaturas e atribuíram esse fenômeno ao aumento da carbonização da amostra.

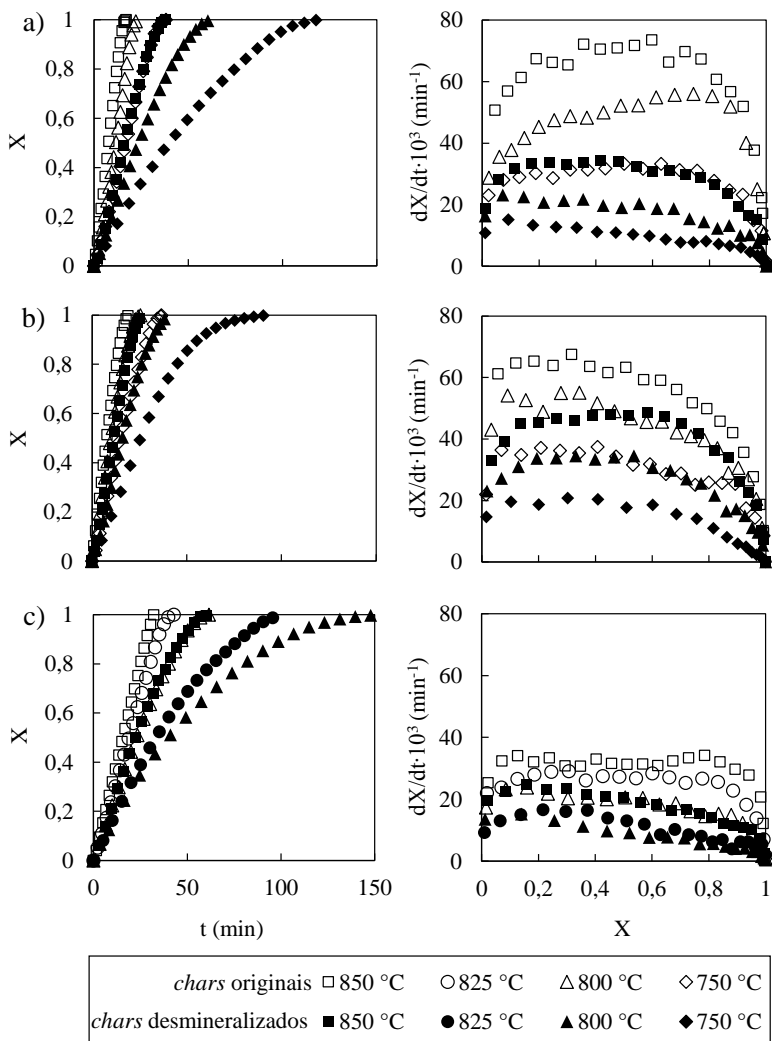
Efeito da composição mineral na gaseificação com vapor de água

Na Figura 59 é apresentada a comparação entre a gaseificação com vapor de água dos *chars* originais e dos *chars* desmineralizados das três biomassas. O efeito da desmineralização de todas as amostras é evidenciado na Figura 59, tanto em termos de tempo total de reação quanto em reatividade. Comparando os resultados na mesma temperatura, é possível observar que as amostras desmineralizadas levaram mais tempo para converter todo o carbono do que as respectivas amostras de *char* original. Além disso, quanto menor a temperatura de reação, as diferenças entre os tempos totais de conversão do carbono ficaram ainda mais pronunciadas.

A amostra de bagaço de maçã foi a mais afetada pelo processo de desmineralização. O aumento do tempo necessário para gaseificar o *char* c-BMd nas temperaturas de 850, 800 e 750 °C foi de 123, 177 e 210%, respectivamente. Enquanto que para gaseificar o *char* c-BCd em 850, 800 e 750 °C o aumento no tempo total foi de 30, 56 e 157%, respectivamente. Por fim, a gaseificação do *char* c-SRd em 850, 825 e 800 °C demorou 85, 123 e 155% a mais do que a gaseificação do *char* c-SR.

A mesma tendência também é observada na avaliação da reatividade, com a diminuição da reatividade máxima do bagaço de maçã sendo de cerca de 50% em cada temperatura. Para os outros dois *chars* a diminuição da reatividade máxima foi semelhante, ficando em torno de 35%. Além disso, é interessante notar que, na gaseificação dos *chars* desmineralizados, não houve a presença da elevação na reatividade em altas conversões, como ocorre em alguns casos da gaseificação dos *chars* originais. Este resultado é um indicativo de que o potássio retirado na desmineralização é o responsável pelo efeito catalítico da gaseificação nos estágios avançados da reação.

Figura 59 – Comparação da gaseificação das amostras originais e desmineralizadas dos *chars* de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira, em diferentes temperaturas, com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água



Por fim, dos gráficos presentes na Figura 59 percebe-se que a reatividade dos *chars* desmineralizados apresentaram, nas temperaturas

mais altas, um comportamento muito semelhante ao comportamento da reatividade dos *chars* originais em temperaturas mais baixas, principalmente nos intervalos de conversão entre 10 e 90%. Por exemplo, a reatividade do c-BMd a 850 °C foi coincidente com o perfil da reatividade do c-BM a 750 °C. Para o c-BCd e o c-BC, a semelhança entre as curvas de reatividade ocorreram entre 850 °C e 800 °C, e entre 800 °C e 750 °C. Da mesma forma, a curva de reatividade do c-SRd a 850 °C coincidiu com a curva de reatividade do c-SR a 800 °C.

Estudo cinético

Novamente, com base nos resultados do item 4.3.2, apenas o modelo de poros randômicos modificado foi ajustado aos dados experimentais como forma de encontrar os parâmetros cinéticos da gaseificação dos *chars* desmineralizados. Os gráficos obtidos são mostrados na Figura 61. Os resultados de coeficiente de determinação ajustado em todas as temperaturas de gaseificação dos *chars* desmineralizados ficaram superiores a 0,997, o que confirma a adequação deste modelo para a gaseificação com vapor de água dessas amostras.

O gráfico de Arrhenius com os dados dos parâmetros ajustados para o MPRM dos *chars* desmineralizados das três biomassas é apresentado na Figura 60.

Figura 60 – Gráfico de Arrhenius com os parâmetros do modelo de poros randômicos modificado ajustado para os *chars* desmineralizados de bagaço de maçã, de borra de café e de serragem de madeira

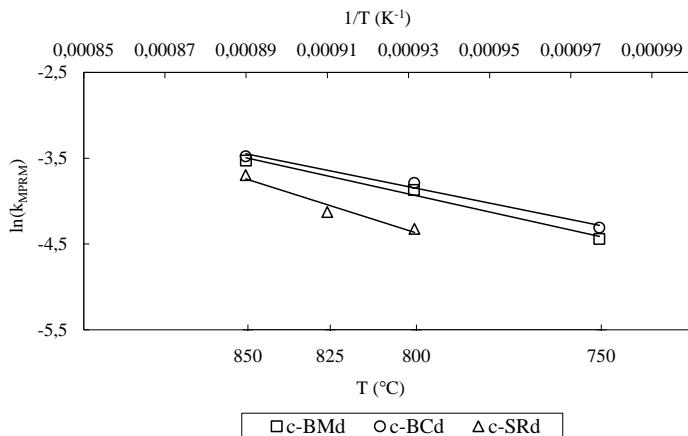
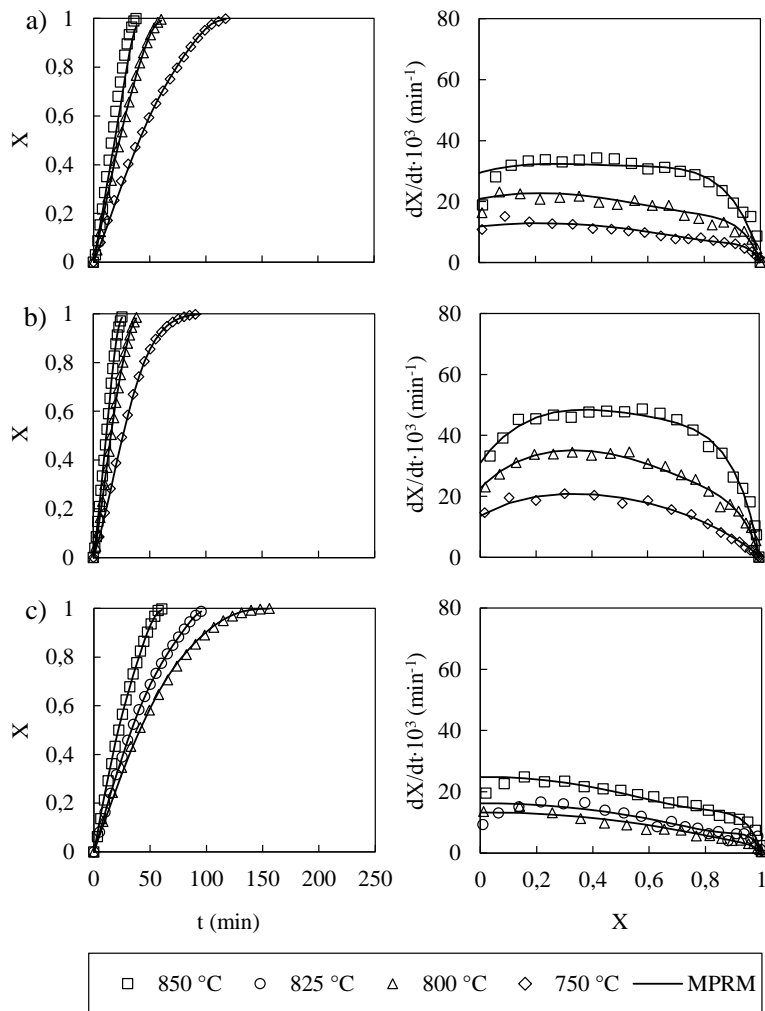


Figura 61 – Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade dos *chars* desmineralizados de (a) bagaço de maçã, (b) borra de café e (c) serragem de madeira, com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água



Os parâmetros cinéticos obtidos para a gaseificação dos *chars* desmineralizados a partir do ajuste do MPRM (ψ , c , p , energia de

ativação, fator pré-exponencial e R^2) estão apresentados na Tabela 28. Os valores de energia de ativação e fator exponencial ficaram entre 79,7 e 124,8 kJ/mol e entre $1,61 \cdot 10^2$ e $1,50 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O c-BCd foi o *char* que apresentou menor energia de ativação e fator pré-exponencial.

Tabela 28 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do MPRM para os *chars* desmineralizados das três biomassas em estudo

Amostra	T (°C)	ψ	c	p	Ea (kJ/mol)	k_0 (min^{-1})	R^2
c-BMd	750-850	3,88	1,1	8,0	87,2	$3,45 \cdot 10^2$	0,990
c-BCd	750-850	10,9	1,0	27,7	79,7	$1,61 \cdot 10^2$	0,986
c-SRd	800-850	2,1	1,1	14,3	124,8	$1,50 \cdot 10^4$	0,948

Comparando os resultados da Tabela 28 com a Tabela 20, observa-se que para o c-BMd e o c-BCd, a energia de ativação e o fator pré-exponencial ficaram na mesma ordem de grandeza do que os mesmos parâmetros obtidos para o regime 2 dos *chars* c-BM e c-BC. Ao passo que os parâmetros cinéticos do c-SRd apresentaram valores intermediários entre o regime 1 e o regime 2 do c-SR.

Na Tabela 29 estão apresentados os valores da constante da taxa de cada *char* calculado com a Equação de Arrhenius (Equação 3.11), a partir dos parâmetros k_0 e E_A ajustados pelo modelo de poros randômicos modificado (20) para os *chars* c-BMd, c-BCd e c-SRd.

Tabela 29 – Constante da taxa, $k_{\text{calc}} \cdot 10^3$, calculada com os parâmetros ajustados do MPRM para os *chars* c-BMd, c-BCd e c-SRd, na faixa de temperatura estudada

Amostra	Temperatura (°C)			
	750	800	825	850
c-BMd	12,19	19,65	24,54	30,36
c-BCd	13,73	21,25	26,04	31,63
c-SRd	-	12,63	17,36	23,54

Assim como foi observado para os *chars* originais, os valores de k_{calc} , quando comparados em cada temperatura, foram superiores para o *char* c-BC e inferiores para o *char* c-SR, em toda a faixa de temperatura. Porém, cada amostra desmineralizada apresentou uma diminuição no valor de k_{calc} quando comparadas com as amostras de *char* original para cada temperatura estudada.

O parâmetro ajustado c ficou menor para os *chars* desmineralizados quando comparado com o parâmetro ajustado para os *chars* originais (Tabela 20). No entanto, o parâmetro ajustado p aumentou tanto para o c-BMd quanto para o c-SRd, indicando a remoção de potássio durante o processo de desmineralização. O potássio é o componente mineral presente em maior quantidade nestas duas amostras (Tabela 16). A amostra c-BC, apesar de também conter potássio na sua formação, é afetada principalmente por outros componentes presentes em maior quantidade e que não sofreram remoção durante a desmineralização. Por isso, a gaseificação do *char* c-BCd apresentou menor variação em relação aos resultados da gaseificação do *char* original c-BC.

Produção de gás de síntese

As Figuras 62 a 64 mostram a produção, em fração molar, de CO₂, CO e H₂ e a taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação dos *chars* c-BMd, c-BCd e c-SRd, respectivamente. É possível observar que o pico da formação de H₂ ocorre no final da reação e ele é mais pronunciado conforme aumenta-se a temperatura. O CO é formado desde o início da reação e não há muita variação na quantidade formada no decorrer do avanço da conversão. Além disso, assim como na gaseificação do respectivo *char* original no regime 1, a formação de CO₂ segue o mesmo perfil da taxa da reação, o que indica que nas temperaturas testadas a gaseificação ocorreu no regime cinético (Figura 29), apesar de a energia de ativação dos *chars* c-BMd e do c-BCd terem ficado na mesma ordem de grandeza da energia de ativação do c-BM referente ao regime 2. Comparando os resultados da geração de gases dos *chars* originais e desmineralizados, gaseificados na mesma temperatura, percebe-se que em cada conversão, a geração dos três gases, H₂, CO e CO₂, são muito inferiores para a amostra desmineralizada. Por exemplo, em 80% de conversão, a produção de H₂ e CO fica em torno de 60% menor para o c-BMd em relação aos resultados do c-BM.

Figura 62 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BMd

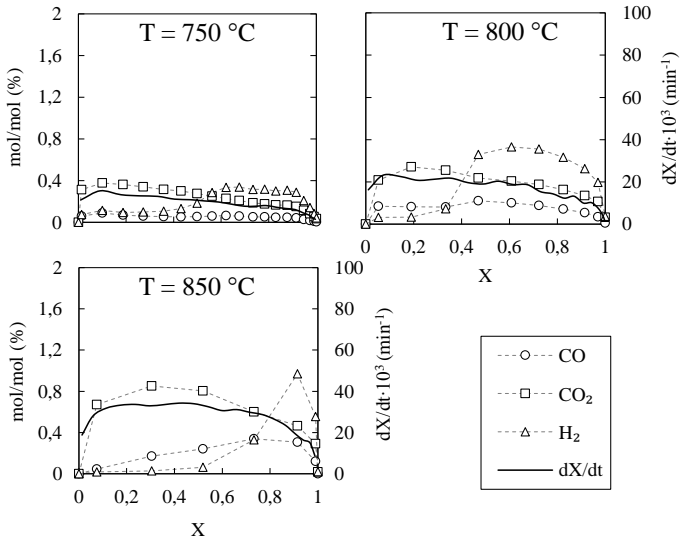


Figura 63 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-BCd

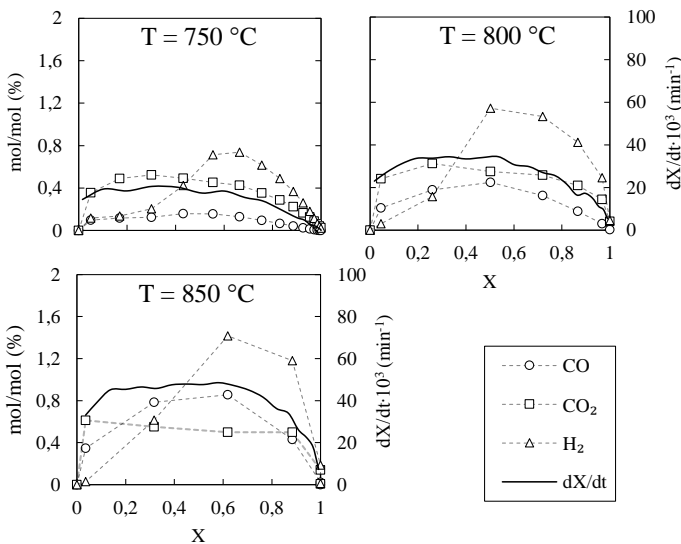
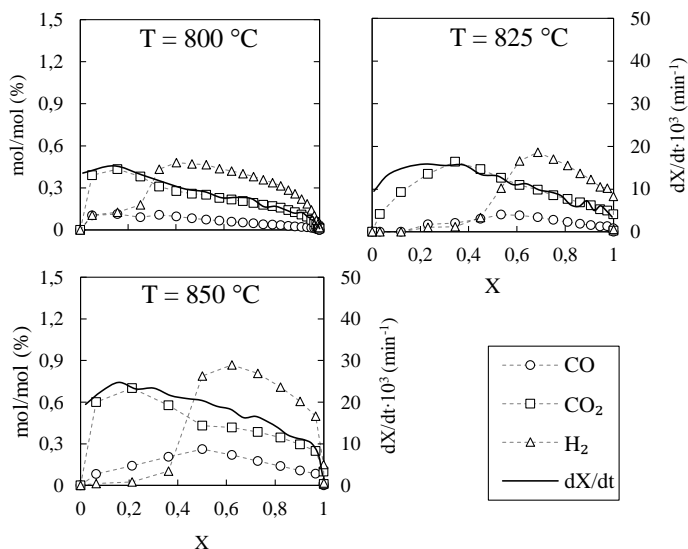


Figura 64 – Produção, em fração molar, de CO_2 , CO e H_2 e taxa de reatividade em função da conversão, durante a gaseificação do c-SRD



Nas Figuras 65, 66 e 67 é apresentada a concentração total de H_2 , CO e CO_2 e a razão H_2/CO , em todas as temperaturas estudadas para os *chars* desmineralizados c-BMd, c-BCd e c-SRD, respectivamente. Em todos os casos é possível observar o aumento na concentração de CO com o aumento da temperatura, da mesma forma que ocorreu na gaseificação dos *chars* originais. Entretanto, a tendência da produção de H_2 foi diminuir com o aumento da temperatura, assim como do CO_2 . Consequentemente, os valores da relação H_2/CO diminuíram como o aumento da temperatura para todos os *chars*, porém a faixa entre o mínimo e o máximo foi estreita, variando entre cerca de 2 e 5.

Comparando entre os resultados dos *chars* originais e desmineralizados, para o c-BMd em cada temperatura estudada as quantidades de H_2 e de CO produzidas foram inferiores ao obtido para o c-BM. Para as outras duas amostras a variação da quantidade produzida foi muito menos intensa. Em relação ao CO_2 , a produção aumentou em todos os casos, o que indica que os minerais contidos nas amostras ajudam a catalisar as reações envolvendo este gás.

Figura 65 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação do *char* desmineralizado do bagaço de maçã com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água

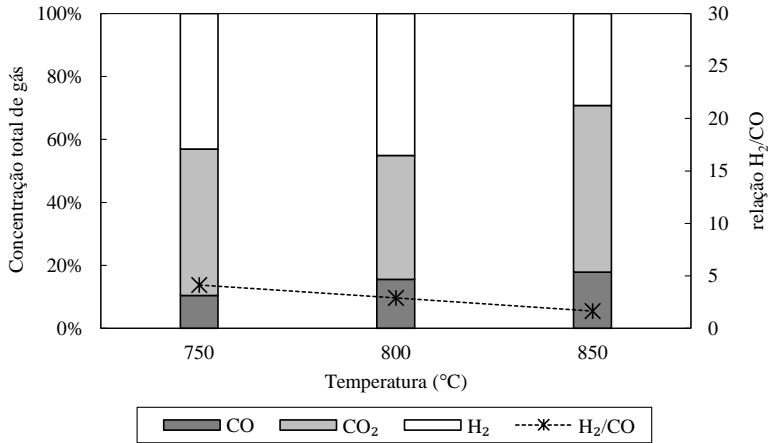


Figura 66 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação do *char* desmineralizado da borra de café com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água

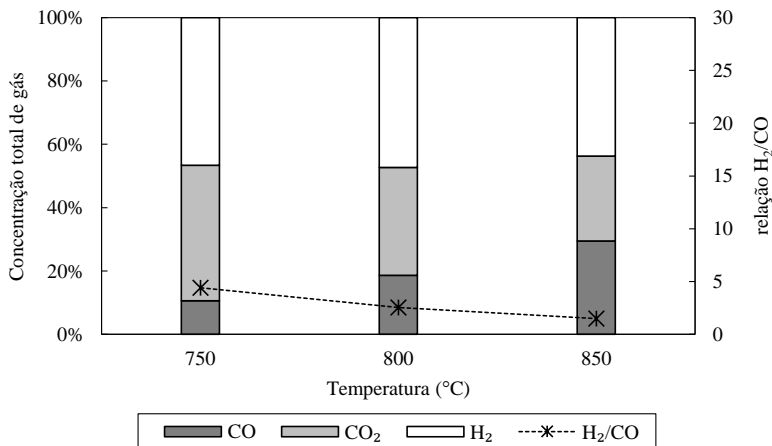
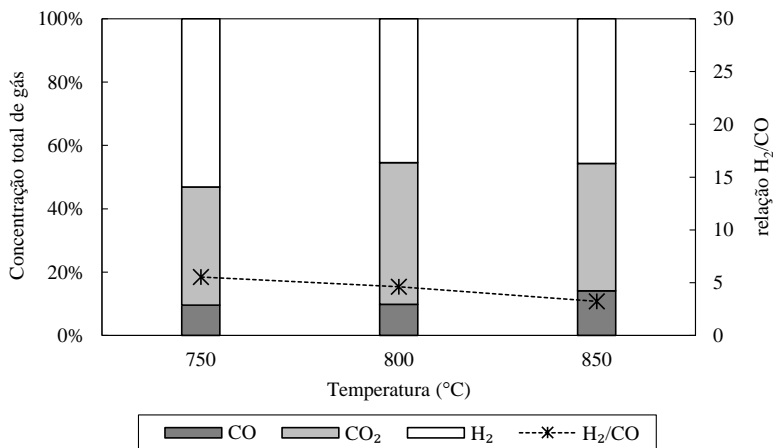


Figura 67 – Concentração total de gás e relação H_2/CO em diferentes temperaturas para gaseificação do *char* desmineralizado da serragem de madeira com 0,3 bar de pressão parcial de vapor de água



Para investigar a influência dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes em biomassa e carvão na produção de gases da gaseificação com vapor de água, Zhang, Pang e Levi (2017) compararam os resultados de amostras desmineralizadas e verificaram que ao retirar essas espécies com tratamento ácido, houve uma diminuição na formação de H_2 e CO_2 e um aumento na produção de CO , o que foi atribuído ao efeito catalítico dos minerais na reação de gás de *shift*. No mesmo sentido, Jiang et al. (2015) ao estudar a gaseificação de palha e casca de arroz perceberam o mesmo efeito na produção do gás de síntese das amostras desmineralizadas em relação às originais. Eles perceberam que a presença dos metais alcalinos e alcalinos terrosos nas cinzas das biomassas promove tanto as reações heterogêneas quanto as reações homogêneas na fase gasosa.

O estudo preliminar a respeito do efeito da matéria mineral no desempenho da gaseificação com vapor de água de biomassas agroindustriais, apresentado neste Anexo, possibilitou a observação do efeito da desmineralização na reatividade e na produção dos gases nas reações estudadas. Porém, para obtenção de resultados mais conclusivos sobre este tema ainda são necessários estudos mais aprofundados, principalmente em relação à otimização do método de desmineralização e em técnicas mais adequadas para determinação dos componentes das cinzas dos *chars* desmineralizados.