



## X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

### ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E COMPARAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DA CASCA DE MACADÂMIA

**A. BASÍLIO\*<sup>1</sup>, F.D. LOSS<sup>1</sup>, T.P. XAVIER<sup>2</sup>, T.S. LIRA<sup>2</sup>, M.A.S. BARROZO<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Aluno do DETEC/UFES    <sup>2</sup> Docente do DETEC/UFES    <sup>3</sup> Docente da FEQ/UFU  
Departamento de Engenharias e Tecnologia – Universidade Federal do Espírito Santo  
Endereço – UFES, Rodovia BR 101 Norte, Km 60, bairro Litorâneo, São Mateus – ES  
CEP: 29932-540  
email: taisa.lira@ufes.br

**RESUMO** - Atualmente existem várias discussões a respeito de fontes alternativas de energia, sempre buscando novas maneiras de se produzir energia limpa e renovável. A pirólise é uma técnica de decomposição térmica que gera produtos sólidos, líquidos e gasosos que podem ser utilizados como combustíveis ou portadores de energia. Para um melhor aproveitamento desta técnica, é necessário desenvolver modelos cinéticos adequados ao tipo de matéria-prima submetida ao processo. Diversos modelos cinéticos aplicados a pirólise da biomassa podem ser encontrados na literatura. Este trabalho tem como objetivo comparar dois destes modelos cinéticos: o Modelo de Reação Global e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI), ambos utilizando o carpelo da noz de macadâmia. A estimação dos parâmetros Energia de Ativação ( $E_a$ ) e fator Pré-exponencial ( $A$ ) da Equação de Arrhenius, presente nos modelos cinéticos, é realizada a partir de dados de Análise Termogravimétrica. Os resultados mostram que o modelo RPI se ajusta melhor aos dados experimentais, enquanto que o Modelo de Reação Global é mais simples e rápido para obter os parâmetros.

**Palavras chave:** fontes renováveis, simulação, biomassa.

### INTRODUÇÃO

Mesmo o Brasil, que é referência mundial no uso de energias renováveis, ainda possui cerca de 50% da sua matriz energética dependente de combustíveis fósseis (GÓMEZ et al, 2012). A dependência destas fontes acarreta vários problemas ambientais e econômicos, que podem ser amenizados com o desenvolvimento de fontes de energia mais limpas e renováveis.

Uma das alternativas para se gerar energia limpa e renovável é a partir da pirólise

de biomassa. Pirólise é um processo onde o substrato é aquecido em ambiente não oxidante, levando à sua decomposição, desde que haja um limite de estabilidade térmica em suas ligações químicas. Essa decomposição leva a formação de moléculas menores, porém existe a possibilidade de estas moléculas se combinarem e formar outros compostos (MOLDOVEANU, 2010). Quando aplicado à biomassa, a pirólise pode gerar produtos gasosos (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO), líquidos (etanol, biodiesel, metanol, óleos vegetais) ou sólidos (carvão, alcatrão). Os produtos pirolíticos

\*Bolsista FAPES

podem ser usados como matérias-primas, fontes de energia térmica e elétrica ou como combustível.

A macadâmia é um folículo composto de três partes principais: carpelo (exocarpo e mesocarpo), casca (endocarpo) e amêndoa (embrião). Esta última é utilizada para alimentação, fins paisagísticos, produção de óleo, cosméticos e fármacos (SCHNEIDER, 2012).

Atualmente, o Brasil é 6º lugar no ranking de exportação de macadâmia, com uma área plantada de 6000 ha e produção anual de 3200 toneladas de amêndoa em casca (SCHNEIDER et al, 2012). A produção da amêndoa é liderada pelo estado de São Paulo (33%), seguido por Espírito Santo (31%) e Bahia (18%) (PIMENTEL et al, 2007).

A escolha desta biomassa para o estudo de geração de energia é justificada pelo seu alto poder calorífico, cerca de 24,8 MJ/Kg (PARIKH et al, 2005). Aliado a este fato, tem-se que processamento da amêndoa gera uma grande quantidade de resíduos: a taxa média de retorno é de 25%, ou seja, a cada 25g de amêndoa produzida, 75g de resíduos são gerados (PIMENTEL et al, 2007). Estes dois fatores combinados servem de grande incentivo para pesquisas de fins energéticos.

Para a viabilização da produção de energia a partir da pirólise dos resíduos da macadâmia é necessário conhecer a cinética do processo e desenvolver modelos matemáticos que sejam fiéis ao fenômeno físico. Vários modelos estão disponíveis na literatura e grande parte deles se baseia na Equação de Arrhenius (WHITE et al, 2011). O objetivo deste trabalho é comparar dois destes modelos encontrados na literatura: o Modelo de Reação Global e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI).

## METODOLOGIA

Inicialmente, carpelos de macadâmia foram moídos e peneirados, obtendo amostras com diâmetro de peneira menor que 1,0 mm. Os dados de termogravimetria (TG) foram obtidos no equipamento TGA THA-50H (Shimadzu) do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos Avançados da Universidade Federal do Espírito Santo. O

experimento consiste no registro contínuo da perda de massa da amostra por meio de uma microbalança sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso a uma vazão de 50 mL/min. A massa inicial das amostras foi entre 10 e 15 mg. Os ensaios dinâmicos foram executados iniciando com temperatura ambiente até alcançar 900 K para as taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 20 e 30 K/min.

### Modelo de Reação Global

Este modelo considera que a taxa de conversão da reação é dada diretamente pela aplicação da Equação de Arrhenius:

$$\frac{dX}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1 - X)^n \quad 01$$

Em que X, A,  $E_a$  e n são, respectivamente, a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a ordem de reação. R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e t é o tempo.

### Modelo de Reações Paralelas Independentes

Este modelo considera que a biomassa é composta por três pseudocomponentes distintos: hemicelulose, celulose e lignina. Portanto, neste modelo existem três reações acontecendo simultânea e independentemente. A taxa global de conversão é dada pelo somatório do produto entre a taxa de cada pseudocomponente e suas respectivas frações mássicas:

$$\frac{dX}{dt} = \sum_{i=1}^3 c_i * \frac{dX_i}{dt} \quad 02$$

$$\frac{dm}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad 03$$

Onde m,  $m_0$  e c representam, respectivamente, a massa instantânea, a massa inicial e a fração mássica. O subíndice i indica cada pseudocomponente.

O ajuste dos modelos à curva experimental foi feito através da estimação numérica dos parâmetros desconhecidos (fator pré-exponencial, energia de ativação, fração mássica e ordem de reação) para cada pseudocomponente utilizando o algoritmo de evolução diferencial no software MATLAB®. Para a estimação dos parâmetros, a avaliação dos dados pelo o método dos Mínimos

Quadrados gerou a função objetivo descrita pela equação 04.

$$F.O_{DTG} = \sum_{j=1}^n \left[ \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left( \frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right]^2 \quad 04$$

Em que j representa o ponto dos dados usado,  $(dm/dt)^{obs}$  representa os valores observados experimentalmente e  $(dm/dt)^{calc}$  representa os valores calculados pela equação 03 com um dado conjunto de parâmetros.

Os desvios entre os dados experimentais e calculados pelos modelos foram monitorados com o auxílio da equação 05.

$$FIT_{DTG} = \frac{100 \sqrt{F.O_{DTG}/n}}{\max(|(dm/dt)_j^{obs}|)} \quad 05$$

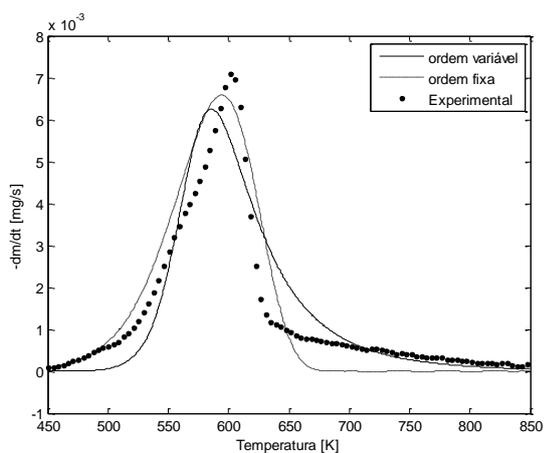
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Modelo de Reação Global foi ajustado de duas maneiras distintas: na primeira, todos os parâmetros da equação foram variados; e na segunda, a ordem da reação foi fixada em  $n=1$ . Os resultados desse ajuste estão na Tabela 1. Nota-se, que os desvios associados a este modelo são elevados. A Figura 1 trás a representação gráfica do ajuste do Modelo de Reação Global aos dados experimentais.

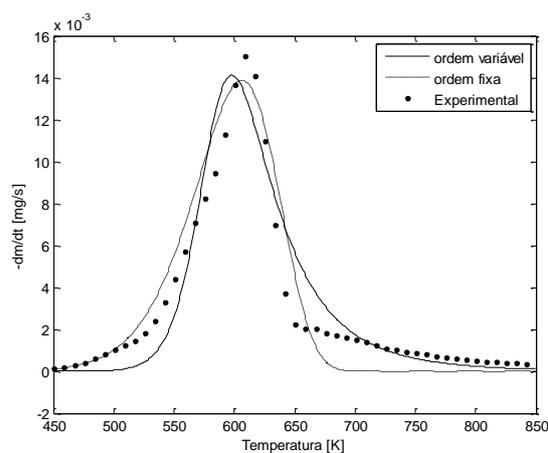
Logo, pela análise integrada da Tabela 1 com a Figura 1 percebe-se que, apesar de ser largamente aplicado e facilmente implementado, o Modelo de Reação Global não representa adequadamente o processo de pirólise do carpelo da macadâmia.

**Tabela 1:** Parâmetros cinéticos da pirólise do carpelo da macadâmia: modelo de reação global de primeira ordem e ordem n.

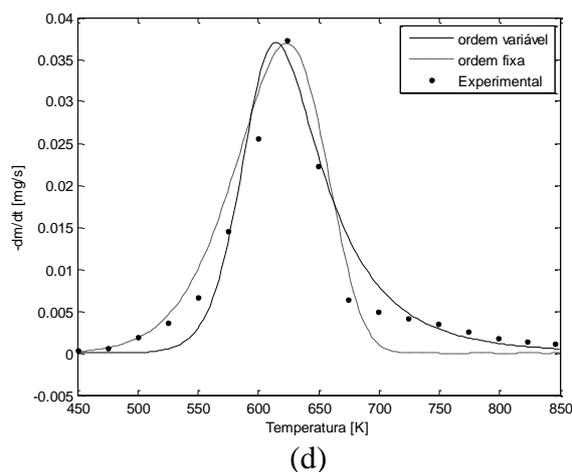
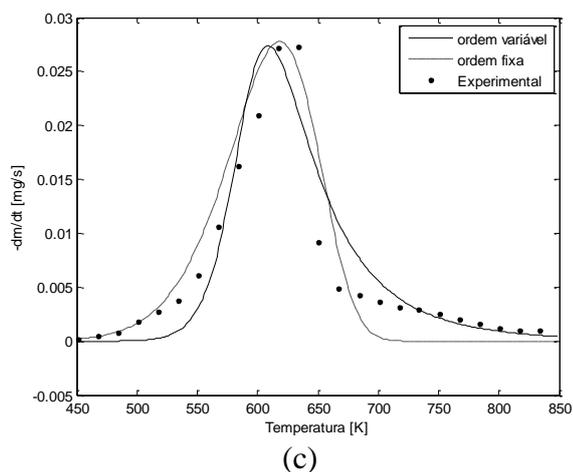
Taxa de Aquecimento (K/min)	Ordem	Parâmetros		FIT <sub>DTG</sub>
		A (s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (J mol <sup>-1</sup> )	
5	1	4,17x10 <sup>4</sup>	82 x10 <sup>3</sup>	9,5
	3,7	3,44x10 <sup>13</sup>	178 x10 <sup>3</sup>	10,7
10	1	6,25x10 <sup>4</sup>	83 x10 <sup>3</sup>	8,3
	3,4	5,34x10 <sup>13</sup>	181x10 <sup>3</sup>	9,1
20	1	5,21x10 <sup>4</sup>	81 x10 <sup>3</sup>	9,7
	3,7	3,98x10 <sup>13</sup>	180 x10 <sup>3</sup>	10,1
30	1	8,91x10 <sup>8</sup>	82 x10 <sup>3</sup>	9,2
	3,4	2,19x10 <sup>13</sup>	177 x10 <sup>3</sup>	9,4



(a)



(b)



**Figura 1:** Taxa de perda de massa experimental e calculada pelo Modelo de Reação Global: (a)  $\beta = 5$  K/min (b)  $\beta = 10$  K/min (c)  $\beta = 20$  K/min (d)  $\beta = 30$  K/min.

### Modelo RPI

Para o Modelo de Reações Paralelas Independentes, os valores da ordem da reação foram obtidos de publicações anteriores, em que a hemicelulose e a celulose seguem um mecanismo de primeira ordem e a lignina segue um mecanismo de terceira ordem (WHITE et al, 2011; SANTOS, 2011).

Inicialmente, foram estimadas as frações mássicas para cada componente nas diferentes taxas de aquecimentos e ao final determinaram-se as médias das composições. Estes resultados podem ser encontrados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Fração mássica estimada para o carpelo da macadâmia.

Pseudocomponente	Composição	
	Média	Desvio-padrão
Hemicelulose	0,185	0,003
Celulose	0,371	0,006
Lignina	0,444	0,008

Com os valores das frações fixados de acordo com a Tabela 2, estimaram-se os valores para o fator pré-exponencial e a energia de ativação. Na Tabela 3 estão apresentados os valores desses parâmetros para cada pseudocomponente em cada taxa de aquecimento.

**Tabela 3:** Parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius para o carpelo da macadâmia sob diferentes taxas de aquecimento.

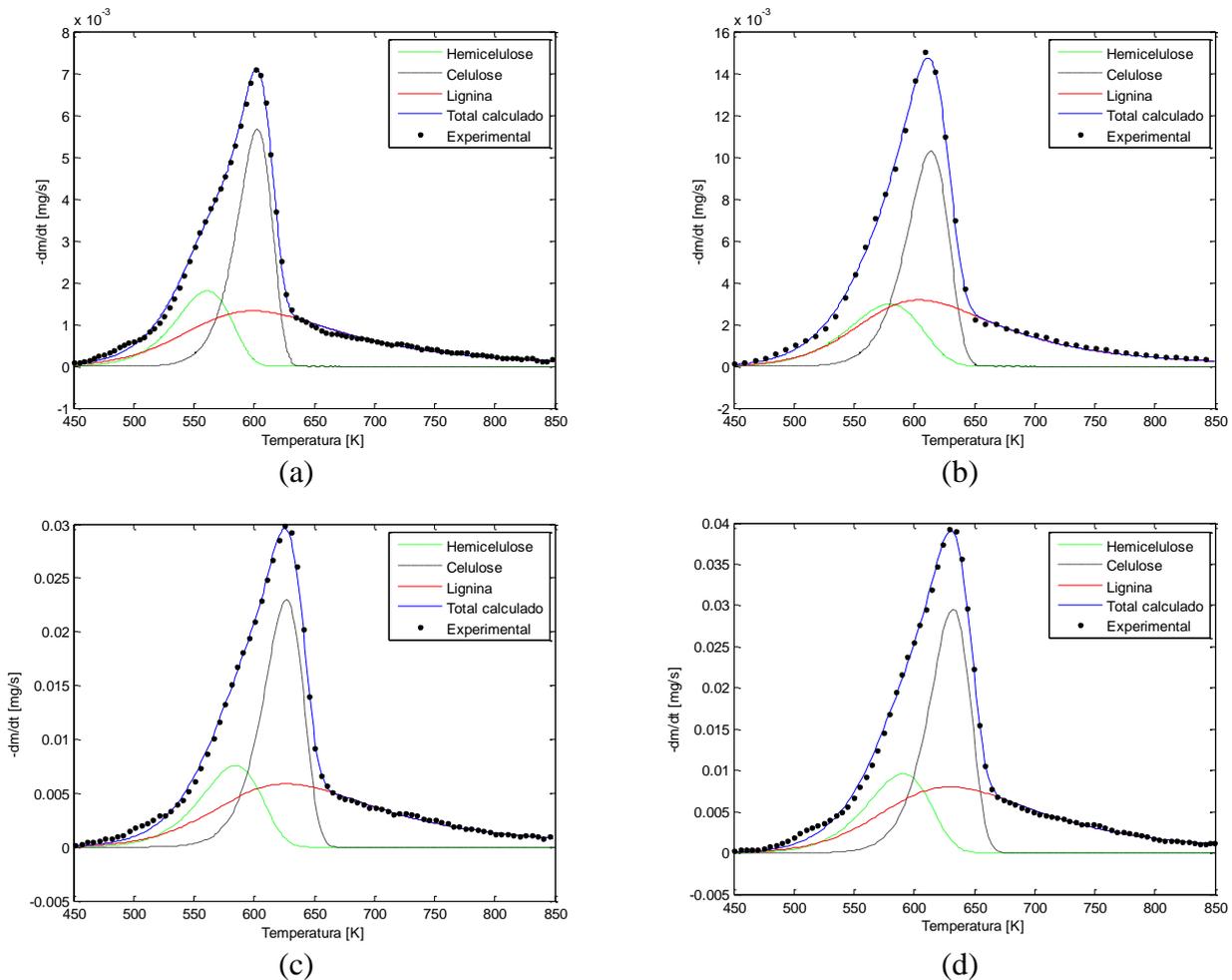
Taxa de Aquecimento (K/min)	Pseudocomponente	Parâmetro		FIT <sub>DTG</sub>
		A (s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (J mol <sup>-1</sup> )	
5	Hemicelulose	1,02x10 <sup>08</sup>	112x10 <sup>03</sup>	1,0
	Celulose	6,23x10 <sup>15</sup>	208x10 <sup>03</sup>	
	Lignina	3,50x10 <sup>03</sup>	73x10 <sup>03</sup>	
10	Hemicelulose	5,34x10 <sup>05</sup>	89x10 <sup>03</sup>	1,1
	Celulose	1,46x10 <sup>13</sup>	179x10 <sup>03</sup>	
	Lignina	4,32x10 <sup>04</sup>	82x10 <sup>03</sup>	
20	Hemicelulose	7,69x10 <sup>07</sup>	110x10 <sup>03</sup>	1,0
	Celulose	3,41x10 <sup>14</sup>	195x10 <sup>03</sup>	
	Lignina	1,26x10 <sup>04</sup>	76x10 <sup>03</sup>	

	Hemicelulose	$4,34 \times 10^{07}$	$106 \times 10^{03}$	
30	Celulose	$2,15 \times 10^{14}$	$193 \times 10^{03}$	1,1
	Lignina	$3,01 \times 10^{04}$	$79 \times 10^{03}$	

Assim, observa-se que a energia de ativação se apresentou na faixa de 89 ~ 112 kJ/mol para a hemicelulose, 179 ~ 208 kJ/mol para a celulose e 73 ~ 82 kJ/mol para a lignina. Estes valores são próximos a outros encontrados na literatura para o Modelo RPI em condições semelhantes, porém para

biomassas diferentes (SANTOS, 2011; WHITE, 2011).

A Figura 2 mostra a comparação entre os dados experimentais e a simulação obtida pelo Modelo RPI. Esta figura, juntamente com o  $FIT_{DTG}$  da Tabela 3, mostra o bom ajuste do Modelo RPI aos dados experimentais de pirólise de carpelo de macadâmia.



**Figura 2:** Taxa de perda de massa experimental e calculada pelo Modelo RPI: (a)  $\beta = 5$  K/min (b)  $\beta = 10$  K/min (c)  $\beta = 20$  K/min (d)  $\beta = 30$  K/min.

## CONCLUSÃO

O Modelo de Reação Global é facilmente implementado, mas falhou em prever com precisão o comportamento da reação de pirólise de carpelo de macadâmia.

Em contrapartida, o Modelo RPI descreveu com maior fidelidade o fenômeno, sendo que os valores de energia de ativação obtidos estão na faixa de 89 ~ 112 kJ/mol para a hemicelulose, 179 ~ 208 kJ/mol para a celulose e 73 ~ 82 kJ/mol para a lignina.

## REFERÊNCIAS

- GÓMEZ, J.M., CHAMON, P.H., LIMA, S.B. (2012), “Por uma Nova Ordem Energética Global? Potencialidades e Perspectivas da Questão Energética Entre os Países BRICS”. Contexto Internacional, Rio de Janeiro, vol. 34, nº 2, p. 531-572.
- PARIKH, J., CHANNIWALA, S. A., GHOSAL, G. K. (2005), A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel, nº 84, p. 487-494.
- PIMENTEL, L. D., SANTOS, C. E. M., WAGNER JÚNIOR, A., SILVA, V. A., BRUCKNER, C. H. (2007), Estudos de viabilidade econômica na cultura da noz-macadâmia no Brasil. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, vol.29, nº3, p. 500-507.
- MOLDOVEANU, S.C. (2010), Pyrolysis of Organic Molecules With Applications to Health and Environmental Issues. v. 28, Elsevier B.V. Oxford, United Kingdom.
- SANTOS. K.G. (2011), Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.
- SCHNEIDER. L. M., ROLIM, G.S., SIBIERAJSKI, G.R., PRELAPANTANO, A., PERDONÁ, M.J. (2012), “Zoneamento Agroclimático de Nogueira-Macadâmia para o Brasil”. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal – SP, v.34, n.2, p.515-524.
- WHITE, J.E., CATALLO, W.J., LEGENDRE, B.L. (2011), “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residues case studies”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, p. 1-33.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimento à FAPES pelo apoio financeiro.