

Avaliação Cinética da Gaseificação com CO₂ do Bagaço de Maçã

M. F. P. ROSA, D. SOARES, M. D. DOMENICO, T. R. PACIONI, R. F. P. M. MOREIRA,
H. J. JOSÉ

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: m.fernandah3@gmail.com

RESUMO – A gaseificação de resíduos combustíveis derivados de biomassa tem sido apontada como uma alternativa de geração de energia, atuando ao mesmo tempo como solução para a disposição final destes rejeitos. O bagaço de maçã surge como uma opção de fonte de energia devido às características dessa biomassa e sua abundância no estado de Santa Catarina. O objetivo deste estudo foi investigar a cinética da gaseificação com CO₂ do bagaço de maçã em analisador termogravimétrico, para três diferentes temperaturas (790, 840 e 890 °C) e pressão atmosférica. Previamente aos ensaios de gaseificação, a biomassa foi submetida à pirólise lenta e rápida, com tempos de residência de 60 e 15 min, respectivamente, e temperatura de 600 °C. A amostra bruta e o *char* foram caracterizados por meio da análise imediata (teores de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), onde foi observado um baixo teor de cinzas e um alto teor de matéria volátil, característico de biomassas. A pirólise lenta do bagaço de maçã produziu um *char* com maior teor de carbono fixo quando comparado à pirólise rápida. Os dados de conversão de carbono na gaseificação dos *chars* foram utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial). Para isto, quatro modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, sendo o melhor ajuste obtido com o Modelo de Poros Randômicos Modificado.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 80% do fornecimento de energia mundial é proveniente de fontes não renováveis. O esgotamento desses recursos, bem como o impacto ambiental causado pelo seu uso, estimulam a pesquisa por fontes renováveis que auxiliem na geração de energia. A produção de gás por gaseificação de resíduos combustíveis derivados de biomassa tem sido apontada como uma alternativa de geração de energia, atuando ao mesmo tempo como solução para a disposição final destes rejeitos.

Biomassas apresentam grande variabilidade em suas propriedades físico-químicas, as quais influenciam a reatividade, e consequentemente, o processo de conversão térmica. Virmond (2011) e Pacioni (2013) demonstraram a importância em se determinar estas propriedades. As autoras estudaram a viabilidade da utilização de diferentes resíduos sólidos industriais do Brasil como fonte alternativa de energia em processos de combustão.

Para melhor avaliar o potencial de utilização de biomassas em processos de conversão térmica, é também fundamental realizar o estudo cinético para determinar os parâmetros

necessários ao projeto dos equipamentos. Com este objetivo, neste trabalho, diversos modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais de conversão do *char* no processo de gaseificação. Três modelos teóricos foram utilizados, o Modelo Homogêneo (MH), o Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR) e o Modelo de Poros Randômicos (MPR), além de um modelo semiempírico, o Modelo de Poros Randômicos Modificado (MPRM).

O bagaço de maçã surge como uma opção de fonte de energia por meio do processo de gaseificação, devido às suas características e abundância no Brasil, principalmente em Santa Catarina. Assim, o estímulo para realização deste trabalho reside no fato de que o bagaço de maçã é um resíduo abundante e com grande potencial energético, merecendo estudos aprofundados para o seu aproveitamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Análise Imediata

A análise imediata (teores de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas) das amostras de bagaço de maçã bruto e *chars* foi realizada segundo a metodologia descrita pela norma ASTM E-1131-03, em analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG-60). Os experimentos foram feitos em duplicata, com uma massa de 40 mg de amostra, com tamanho de partícula < 106 µm e fluxo de 200 ml·min⁻¹ (ambas atmosferas de N₂ e ar sintético).

2.2 Pirólise e Gaseificação

Os ensaios de pirólise foram realizados em um reator de leito fixo (tubular de quartzo) com cerca de 1 g de amostra bruta, com tamanho de partícula < 300 µm e fluxo de N₂ de 400 ml·min⁻¹. As pirólises lenta e rápida foram realizadas com tempos de residência de 60 e 15 min, respectivamente, em uma mesma temperatura final de 600 °C.

Os ensaios de gaseificação, por sua vez, foram conduzidos em analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo DTG-60) em pressão atmosférica. As condições utilizadas foram: 12 mg de *char* de bagaço de maçã, com tamanho de partícula < 106 µm, fluxo de CO₂ de 200 ml·min⁻¹ e temperaturas de 790, 840, 890 °C.

2.3 Análise Cinética

Após a gaseificação, os dados termogravimétricos (variação da massa total em função do tempo) foram utilizados para determinar os valores da massa consumida de carbono. O grau de conversão (X) foi definido como sendo a diferença entre a massa inicial de *char* e a massa de carbono gaseificado, em um tempo t, dividido pela massa inicial de *char*.

A taxa da reação, ou reatividade (dX/dt), pode ser definida pela Equação (1), onde a constante da taxa (k) é um parâmetro dependente da temperatura, expressa pela Equação (2) de Arrhenius:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (1)$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

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

As expressões dos modelos cinéticos aplicados neste trabalho e suas taxas de reação encontram-se na Tabela 1. Os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, e para cada modelo foi encontrado um valor da constante da taxa, $k(T)$, na respectiva temperatura. Com $k(T)$ foi possível encontrar a energia de ativação e o fator pré-exponencial usando a Equação (2). A taxa da reação obtida nos modelos cinéticos foi comparada com a taxa da reação obtida por meio dos dados experimentais.

Tabela 1 - Modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos	Expressão cinética para a taxa da reação	Conversão em função do tempo para o modelo
MH	$\frac{dX}{dt} = k_{MH} \cdot (1 - X)$	$X = 1 - \exp(-k_{MH} \cdot t)$
MNNR	$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR} \cdot (1 - X)^{2/3}$	$X = 1 - \left(1 - \frac{k_{MNNR} \cdot t}{3}\right)^3$
MPR	$\frac{dX}{dt} = k_{MPR} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)}$	$X = 1 - \exp\left[\frac{1 - (1 + \psi \cdot k_{MPR} \cdot t / 2)^2}{\psi}\right]$
MPRM	$\frac{dX}{dt} = k_{MPR} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p)$	Runge Kutta de 4ª ordem

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Imediata

Os resultados da análise imediata do bagaço de maçã bruto (Pacioni, 2013) e dos *chars* obtidos por pirólise lenta e rápida são apresentados na Tabela 2. Observou-se que o bagaço de maçã bruto possui baixo teor de cinzas e alto teor de matéria volátil, característico de biomassas (VASSILEV et al., 2010). Após pirólise, ocorreu uma diminuição no teor de matéria volátil, e, conseqüentemente, um aumento no teor de cinzas e de carbono fixo. Em relação aos diferentes tempos de residência utilizados na pirólise, observou-se que a pirólise lenta gerou um *char* com menor teor de matéria volátil e maior teor de carbono fixo, quando comparado com o *char* da pirólise rápida.

Tabela 2 - Caracterização das amostras.

Amostra	^f Bagaço de	Char do bagaço de maçã	Char do bagaço de
---------	------------------------	------------------------	-------------------

	maçã bruto	(pirólise lenta)	maçã (pirólise rápida)
<i>Análise imediata</i>			
^a U (% , bruta)	0,87	1,33	1,65
^b MV (% , °b.s.)	80,55	16,10	18,78
^d CF (% , b.s.)	17,66	76,97	73,78
^c CZ (% , b.s.)	1,79	6,93	7,43

^aUmidade (U); ^bMatéria volátil (MV); ^cBase seca (b.s.); ^dCarbono Fixo (CF); ^eCinzas (CZ).

Fonte: Pacioni (2013).

3.2 Cinética da Gaseificação

Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais (conversão vs. tempo) da gaseificação dos *chars* obtidos por meio das pirólises lenta e rápida são mostrados na Figura 2 e Figura 3. Na Figura 2a, 2b e 3a pode-se observar que os modelos MH, MNNR e MPR, respectivamente, não representam de forma adequada dados experimentais da gaseificação do *char* de bagaço de maçã. O ajuste desses modelos apresentou uma defasagem em relação ao tempo dos dados experimentais e as taxas de conversão não atingiram a máxima conversão. O MPRM foi o modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados de conversão experimentais.

Figura 2 - Ajuste dos modelos cinéticos MH (a) e MNNR (b) aos dados experimentais da gaseificação do *char* de bagaço de maçã

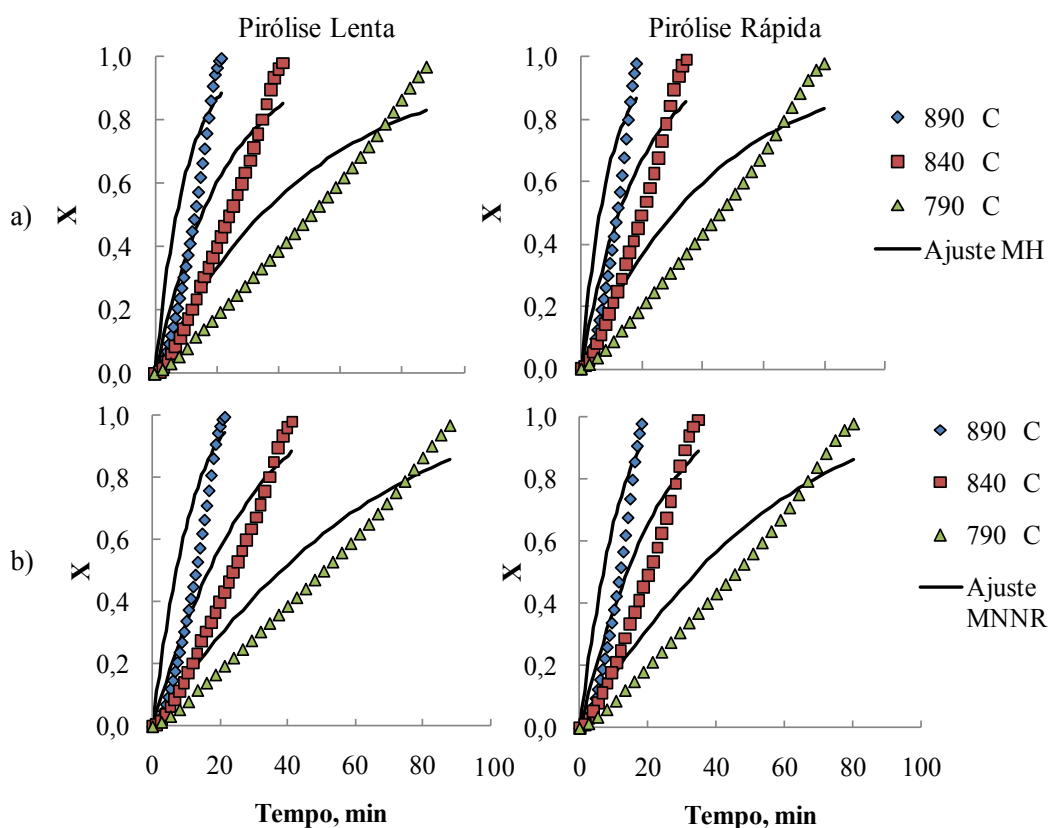
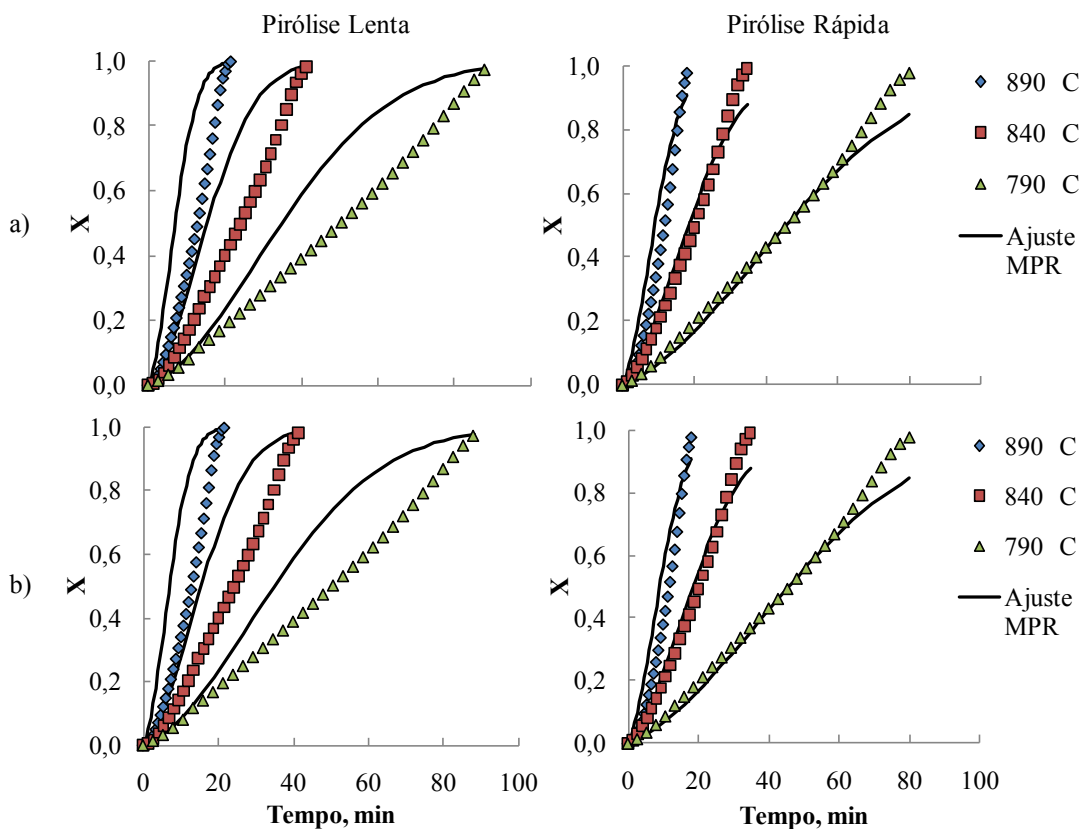


Figura 3 - Ajuste dos modelos cinéticos MPR (a) e MPRM (b) aos dados experimentais da gaseificação do *char* de bagaço de maçã



Utilizando os dados de $k(T)$ encontrados para cada temperatura e modelo cinético foi possível calcular a energia de ativação (E_A) e o fator pré-exponencial (k_0), apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos e constantes obtidos pelos modelos cinéticos aplicados.

Modelo	Parâmetro	Pirólise Lenta	Pirólise Rápida
MH	k_0 (min^{-1})	2521103	2113805
	E_A (kJ/mol)	164,68	161,57
MNNR	k_0 (min^{-1})	4243929	2076096
	E_A (kJ/mol)	171,31	163,47
MPR	k_0 (min^{-1})	627187	767582
	E_A (kJ/mol)	165,73	167,43
	ψ	86,80	48,87
MPRM	k_0 (min^{-1})	9257	3514
	E_A (kJ/mol)	131,53	119,54
	ψ	86,80	48,87
	c	1,32	1,48
	p	7,68	5,48

O coeficiente de correlação R^2 do *char* do bagaço de maçã da pirólise rápida, obtido pelo Modelo Homogêneo foi o menor entre todos os valores encontrados ($R^2 = 0,9961$). O parâmetro ψ determinado pela pirólise lenta foi maior que o encontrado para a pirólise rápida, como pode ser visto na Tabela 3. Em relação aos coeficientes c e p , a média dos coeficientes c

de cada temperatura aplicada (890, 840 e 790 °C) foi maior para a pirólise rápida, enquanto que o coeficiente p foi maior para a pirólise lenta.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a cinética da gaseificação do bagaço de maçã. A biomassa foi pirolisada em duas condições, rápida e lenta, antes de ser gaseificada. O *char* obtido por pirólise lenta apresentou menor percentual de matéria volátil e maior percentual de carbono fixo, em relação ao *char* obtido por pirólise rápida. No entanto, a máxima conversão foi atingida em menor tempo de gaseificação para o *char* obtido por pirólise rápida, indicando sua maior reatividade. O Modelo dos Poros Randômicos Modificado foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da gaseificação do *char* do bagaço de maçã, sendo indicado para o estudo desta biomassa.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

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

HEIKKINEN, J.M.; HORDIJK, W.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71 (2004) 883-900.

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

SCOTT, S.A.; DENNIS, J.S.; DAVIDSON, J.F.; HAYHURST, A.N. *Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge*. *Fuel* 85 (2006) 1248-1253.

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

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