

# AValiação DA CINÉTICA DE SECAGEM EM ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO BAGAÇO DE LARANJA

A. ZANETTI<sup>1</sup>, L. C. BENEVIDES<sup>2</sup>, T. P. XAVIER<sup>1</sup> e T. S. LIRA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia

<sup>2</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Energia

E-mail para contato: taisa.lira@ufes.br

**RESUMO** – O Brasil é responsável por metade da produção mundial de suco de laranja sendo que em torno de 50% dessa produção são rejeitadas. Os rejeitos podem ser utilizados como biomassa para o processo de pirólise com a finalidade de obtenção de um conteúdo mais energético. A secagem é primordial para a pirólise porque reduz a umidade presente nos produtos desse processo e permite obtê-los com maior qualidade. Este trabalho tem como objetivo estudar a cinética de secagem do bagaço da laranja por meio da termogravimetria a partir de modelos semi-empíricos em suas formas não isotérmicas. Pôde-se obter a energia de ativação, estimar os parâmetros dos modelos e a partir desses dados observou-se que o modelo de Overhults é o que melhor representa a cinética de secagem do bagaço de laranja.

## 1. INTRODUÇÃO

A citricultura brasileira provê 50% da fabricação mundial de suco de laranja e por isso há uma grande geração de resíduos sólidos, como o bagaço, que corresponde a 50% da massa total da fruta (Farinas et al, 2008). Esse resíduo pode ser aproveitado na forma de biomassa para a conversão de energia limpa. Existem três principais processos termoquímicos de conversão de biomassa: a gaseificação, a combustão e a pirólise (McKendry, 2002). A pirólise é um processo que consiste na degradação térmica da biomassa na ausência total de um agente oxidante ou em quantidades mínimas de modo que a gaseificação não ocorra. A temperatura pirolítica pode variar de 400 °C a 800 °C e os principais subprodutos formados são líquidos (bio-óleo), sólidos (carvão) e gasosos (Kimura, 2009).

A pirólise ocorre em duas etapas: a secagem e a devolatilização. A primeira corresponde à evaporação da água presente na biomassa por meio de transferência de calor e massa, e já a segunda corresponde à degradação térmica dos demais componentes como a celulose, hemicelulose e lignina (Cai e Liu, 2007). A água está presente de forma significativa na biomassa, principalmente no bagaço de laranja (cerca de 85% em b.u.) (Fiorentin *et al.*, 2012), e por isso a cinética da etapa de secagem deve ser considerada e avaliada (Chen et al., 2009). Além disso, essa etapa é primordial para a pirólise porque elimina ou reduz a umidade presente nos produtos desse processo influenciando diretamente em sua qualidade.

Dessa forma, este trabalho apresenta como finalidade o estudo da cinética de secagem por meio da análise termogravimétrica (TGA) do bagaço de laranja. Para isso, o

comportamento da secagem foi avaliado pela variação das taxas de aquecimento e pela aplicação do modelo teórico e os modelos semi-empíricos em suas formas não isotérmicas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Preparação das amostras do bagaço de laranja

A biomassa empregada para o estudo da cinética de secagem em análise termogravimétrica foi o bagaço de laranja pera, (constituído de casca, sementes e polpa). O bagaço foi previamente seco em estufa por 24 horas a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  e moído.

### 2.2. Secagem por análise termogravimétrica

A partir da amostra preparada realizaram-se experimentos de termogravimetria (TGA) que consiste na técnica na qual a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo. O equipamento de TGA foi mantido sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50ml/min. Utilizou-se 15 mg de amostra da biomassa para cada análise e os ensaios dinâmicos foram conduzidos com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30K/min, da temperatura ambiente até a temperatura aproximada de 900K.

### 2.3. Modelos semi-empíricos de cinética de secagem

A cinética de secagem por análise termogravimétrica foi determinada utilizando-se os modelos semi-empíricos empíricos de Lewis (1921), Brooker et al. (1974), Overhultz et al. (1973) e o modelo teórico de Fick (BROOKER et al., 1992) considerando-se as partículas esféricas, apresentados na Tabela 1. Os dados experimentais foram ajustados às equações de cinética de secagem por meio de regressões não lineares e os parâmetros foram estimados pela minimização dos quadrados dos resíduos. O modelo que apresentasse o maior coeficiente de determinação,  $R^2$ , foi considerado aquele com melhor ajuste.

Tabela 1 – Equações dos modelos de secagem.

| Modelo    | Equação   |
|-----------|---|
| Lewis     | $MR = \exp\left(-a \exp\left(-\frac{b}{T_f}\right) t\right)$ (1)  |
| Brooker   | $MR = C \exp\left(-a \exp\left(-\frac{b}{T_f}\right) t\right)$ (2)  |
| Overhultz | $MR = \exp\left[-\left(\exp\left(a + \frac{b}{T_f}\right) t\right)^c\right]$ (3)                              |
| Fick      | $MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_{ef} t}{R^2}\right)$ (4) |

Sendo  $T_f$  a temperatura do ar,  $t$  o tempo e  $R$  o raio da partícula.  $a$ ,  $b$  e  $c$  são adimensionais e  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva, a serem estimados.  $MR$  é a razão adimensional de umidade da biomassa expressa na Equação 5 simplificada pela desconsideração do termo que expressa o conteúdo de umidade no equilíbrio.  $M$  é o teor de umidade na temperatura  $T$  e  $M_0$  a umidade inicial, sempre em base seca (Chen *et al.*, 2013).

$$MR = \frac{M}{M_0} \quad (5)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1a e 1b representam as curvas referentes à perda de massa (TG) e à taxa da perda de massa (DTG) respectivamente, nos ensaios dinâmicos para a amostra de bagaço de laranja. Estas curvas apresentaram deslocamento gradual para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento. Os resultados de TG e DTG com taxa de aquecimento de 30K/min para o bagaço de laranja são apresentados na Figura 2.

Figura 1 – Curva experimental (a) da perda de massa percentual (TG) e (b) da taxa da perda de massa (DTG) em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento para o bagaço de laranja.

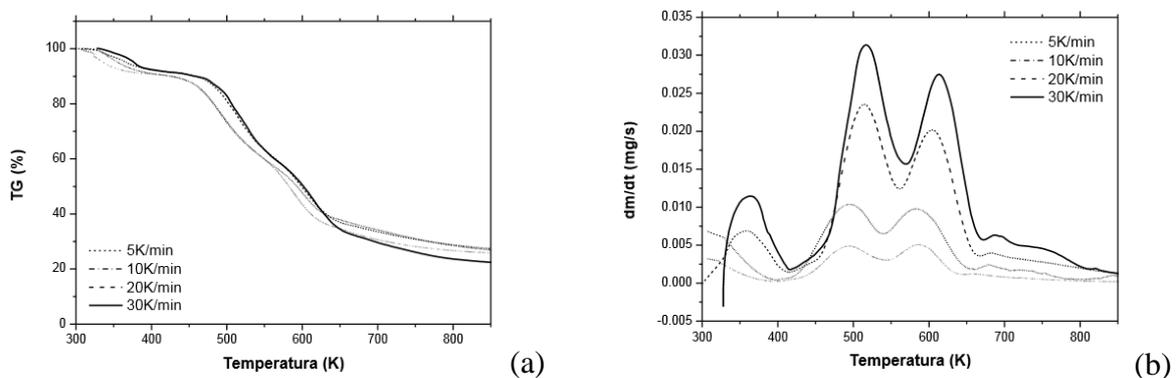
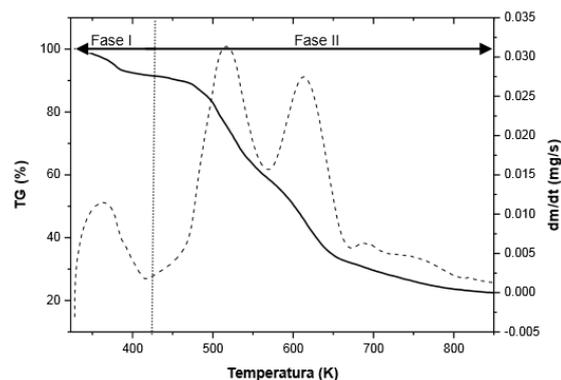


Figura 2 – TG e DTG do ensaio do bagaço de laranja a uma taxa de aquecimento de 30K/min.

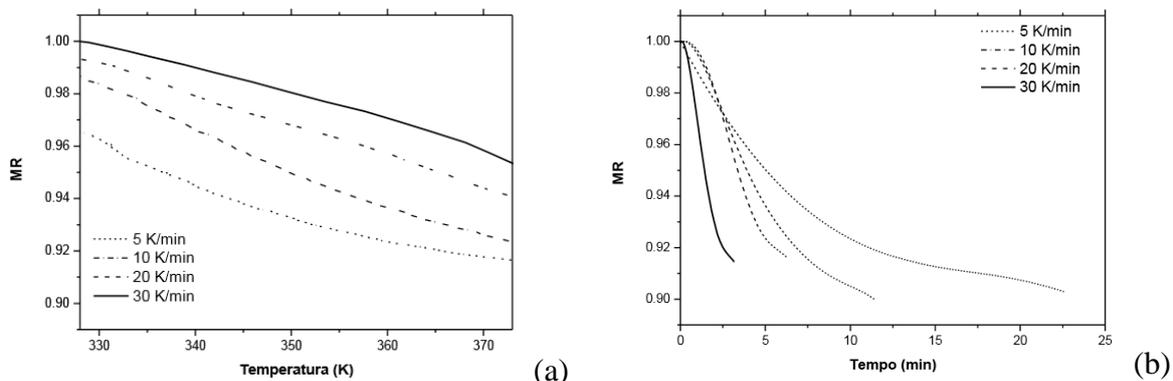


A partir da Figura 2 é possível observar a secagem (Fase I) e a devolatilização (Fase II). Na primeira, a distribuição de água na biomassa dá-se de duas formas, pela água livre e a água “ligada”. A interação da água livre com a biomassa é fraca e sua evaporação ocorre a uma temperatura mais baixa do que a da água ligada, cuja interação com a biomassa é mais forte. Aos 373 K a água livre já foi completamente evaporada e a partir dessa temperatura inicia-se a evaporação da água ligada até aproximadamente 423 K (Chen et al., 2013).

As Figuras 3a e 3b mostram as curvas de secagem do bagaço de laranja em função da temperatura e do tempo, respectivamente, a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 K/min.

Observa-se que houve uma redução da umidade do material com a diminuição da taxa de aquecimento e os aumentos da temperatura e do tempo de secagem.

Figura 3 – Curva de secagem do bagaço de laranja em função da (a) temperatura e do (b) tempo em relação a diferentes taxas de aquecimento.



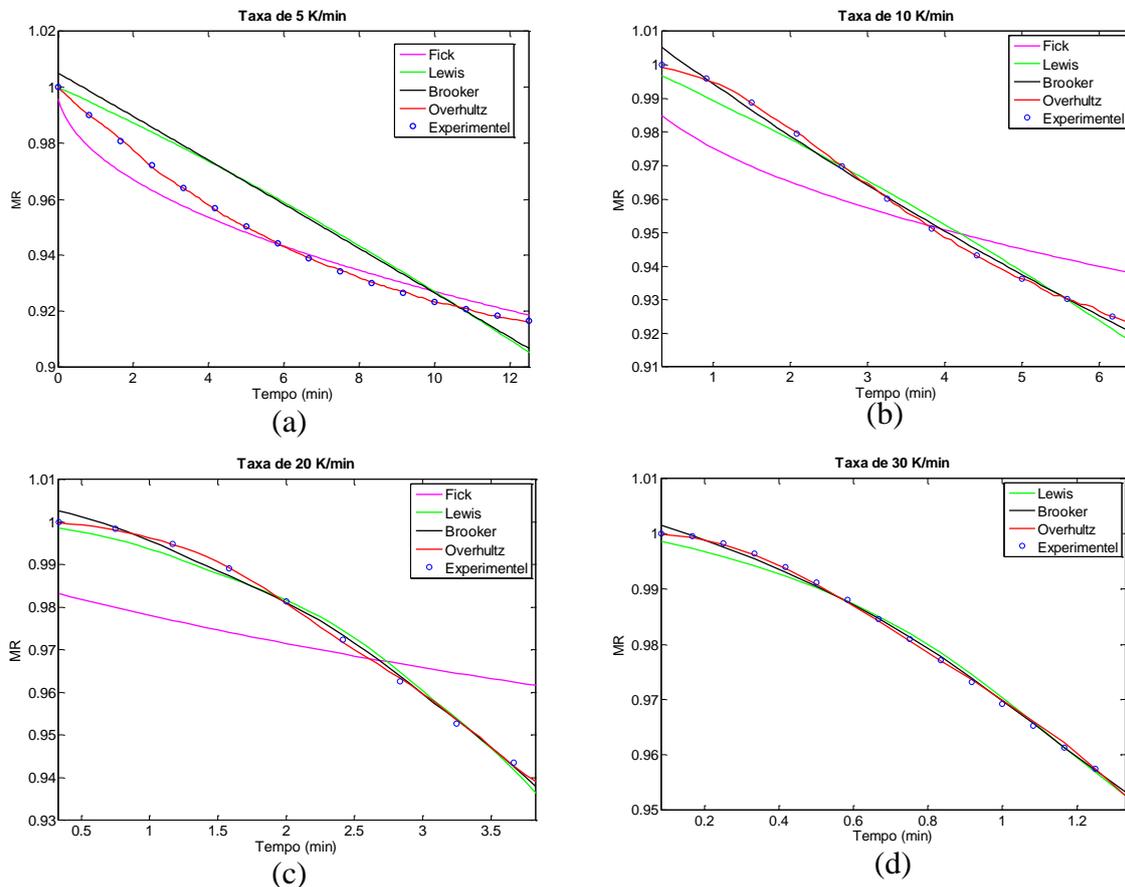
Os parâmetros cinéticos foram determinados para a fase de perda de água livre, no qual há variação da temperatura ambiente até 100°C para os ensaios dinâmicos a cada taxa de aquecimento estudada. Os resultados encontram-se na Tabela 2. Observou-se que os valores de energia de ativação para os modelos mencionados ficaram na faixa de 2,198 e 19,242 KJ/mol, resultado similar com o reportado na literatura para secagem de resíduos agroindustriais, palha de milho e de trigo, 5-30 KJ/mol (Chen *et al.*, 2013). A Figura 4 apresenta as curvas de secagem experimentais e as estimadas pelos modelos da Tabela 1.

Tabela 2 – Parâmetros de cinética de secagem por meio de termogravimetria do bagaço de laranja.

| Modelo           | Taxa de Aquecimento (K min <sup>-1</sup> ) | Parâmetros |  |       | Ea<br>(KJ mol <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup>       |
|------------------|--|------------|--|-------|-------------------------------|----------------------|
|                  |  | a          | b  | c     |                               |                      |
| <b>Lewis</b>     | 5  | 0,0329     | 529,960  | -     | 4,406                         | 0,9954               |
|                  | 10   | 0,0571     | 541,063  | -     | 4,498                         | 0,9907               |
|                  | 20   | 6,424      | 2213,286   | -     | 18,401                        | 0,9942               |
|                  | 30   | 18,171     | 2314,415   | -     | 19,242                        | 0,9959               |
| <b>Brooker</b>   | 5  | 0,012      | 144,149  | 1,005 | 2,198                         | 0,9973               |
|                  | 10   | 0,006      | 309,874  | 1,011 | 2,576                         | 0,9977               |
|                  | 20   | 0,871      | 1447,917   | 1,005 | 12,030                        | 0,9979               |
|                  | 30   | 1,995      | 1470,264   | 1,003 | 12,223                        | 0,9990               |
| <b>Overhultz</b> | 5  | -8,687     | 1457,359   | 1,083 | 12,116                        | 0,9999               |
|                  | 10   | -7,479     | 1707,459   | 2,409 | 14,195                        | 0,9999               |
|                  | 20   | -4,809     | 964,838  | 3,129 | 8,021                         | 0,9995               |
|                  | 30   | -4,870     | 1280,578   | 2,632 | 10,647                        | 0,9994               |
| <b>Fick</b>      |  |            | <b>D<sub>ef</sub> (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b> |       |                               | <b>R<sup>2</sup></b> |
|                  | 5  |            | 3,013x10 <sup>-12</sup>                              |       |                               | 0,6330               |
|                  | 10   |            | 3,383x10 <sup>-12</sup>                              |       |                               | 0,2931               |
|                  | 20   |            | 2,113x10 <sup>-12</sup>                              |       |                               | 0,1647               |
|                  | 30*  |            | -  |       |                               | -                    |

\* não houve ajuste.

Figura 4 – Comparação da umidade relativa obtida experimentalmente e pelos diferentes modelos em função do tempo para diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 20 K/min e (d) 30 K/min.



Pela análise das curvas de secagem e pelos coeficientes de determinação, o modelo de Overhultz obteve os melhores ajustes para a cinética de secagem, cujo  $R^2$  foi superior a 0,9994. A média dos valores de energia de ativação para este modelo é 11,245 KJ/mol. Pode-se observar que o modelo de Fick apresentou o pior ajuste dos dados experimentais com  $R^2 < 0,6330$ , sendo que esse valor decresceu com o aumento da taxa de aquecimento e que não foi possível o ajuste na taxa de 30 K/min. A difusividade efetiva média variou de  $3,013 \times 10^{-12}$  até  $2,113 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  para as taxas de aquecimento entre 5 e 20 K/min, respectivamente. Possivelmente, a falta de adequação do último modelo deve-se a consideração da difusividade como um parâmetro constante para obtenção da solução analítica da 2ª Lei da Fick, sendo que ela varia com a temperatura que não é constante nos experimentos.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado foi possível avaliar o processo de secagem não isotérmica do bagaço da laranja pela termogravimetria a diferentes taxas de aquecimento. Na medida em que ocorreu o aumento da temperatura e a redução da taxa de aquecimento houve decréscimo da umidade da biomassa. Determinou-se também que a energia de ativação para os modelos semi-empíricos de secagem empregados estão na faixa de 2,198 e 19,242 KJ/mol. Além disso, pode-se

concluir que o modelo de Overhults é o que melhor se adequa a cinética de secagem do bagaço de laranja já que possui o maior valor de  $R^2$ .

## 5. REFERÊNCIAS

- BROOKER, D.B., BAKKER-ARKEMA, F.W., HALL, C.W. *Drying cereal grains*. The Avi Publish Company, Inc., Westport, 1974.
- BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. *Drying and storage of grains and oilseeds*. New York: The AVI Van Nostrand Reinhold, 1992. 450 p.
- CAI, J.M., LIU, R.H. *Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis*. Energy Fuels, v. 21, p. 3695–3697, 2007.
- CHEN, L.; XING, L.; HAN, L. *Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p- 2689-2695, 2009.
- CHEN, D, ZHENG, Y, ZHU, X. *In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages*. Bioresource Technology, v. 131, p. 40–46, China, 2013.
- FARINAS, C. S., LEMO, V., ZÚNIGA, U. F., BERTUCI NETO, V., COURI, S. *Avaliação de Diferentes Resíduos Agroindustriais como Substratos para a Produção de Celulases por Fermentação Semi-sólida*. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, 2008.
- FIORENTIN, L. D.; MENON B. T.; ALVES J. A., BARROS, S. T. D. de; PEREIRA, N. C.; MOTTA LIMA, O. C. da; MODENES, A. N. Análise de secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. *Revista Engevista*, v. 14, n. 1, p. 22-23, 2012.
- KIMURA, L. M. *Uma contribuição à pirólise de biomassa: avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa*. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado)-Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2009.
- LEWIS, W.K. *The rate of drying of solids materials*. Ind. Eng. Chem. vol 13, p. 427, 1921.
- McKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. Revista Elsevier Science. v. 83, p. 47-54, 2002.
- OVERHULTZ, D.G.; WHITE, G.M.; HAMILTON, H.E. et al. *Drying soybeans with heated air*. Transactions of the ASAE, p. 112-113, 1973.