



CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DA TORTA DA MAMONA COM CO₂

José Luiz Francisco Alves¹; Jean Constantino Gomes da Silva²; Tatiana Ramos Pacioni¹; Diniara Soares¹; Humberto Jorge José¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - zluiz_alves@hotmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Energia Renováveis - jean.constantino@cear.ufpb.br



RESUMO

A crescente preocupação com o esgotamento de fontes não renováveis de energia e com os impactos ambientais relacionados ao uso desenfreado desses combustíveis ocasionou a busca pela diversificação da matriz energética mundial a partir de recursos renováveis. Dentre os quais a utilização de biomassa merece destaque. Neste contexto, a torta da mamona, uma biomassa residual da produção do biodiesel, surge como uma boa opção para aproveitamento energético. Neste trabalho, a torta de mamona bruta foi primeiramente pirolisada em um reator tubular de quartzo com fluxo de N_2 de 400 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 60 min na temperatura final, de 500 °C. Os ensaios cinéticos de gaseificação do *biochar* em CO_2 foram



realizados em um analisador termogravimétrico, nas temperatura de 840, 865 e 890 °C e em pressão atmosférica. Os modelos cinéticos teóricos ajustados aos dados experimentais foram os modelos homogêneo, núcleo não reagido e poros randômicos. De acordo com os resultados encontrados os modelos MNRR e MPR foram os que se mostraram mais apropriados para representar os dados experimentais, com valores de R^2 acima de 0,98. Pelo ajuste da Equação de Arrhenius o valor da energia de ativação fica em torno de 208-209 kJ/mol para todos os modelos.

Palavras-chave: biomassa residual, torta da mamona, gaseificação, modelos cinéticos.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

**I Congresso Nacional de Engenharia de
Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

III Workshop de Engenharia de Petróleo



www.conepetro.com.br
m.br
(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os principais processos de obtenção de energia são desempenhados a partir de fontes não renováveis. Porém, existe uma preocupação com o esgotamento desses recursos, além dos impactos ambientais, como aquecimento global e mudanças climáticas, causados pelo uso desenfreado desses combustíveis não renováveis. Por outro lado, a utilização de fontes renováveis como uso de biomassa para geração de energia é uma forma de reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Segundo Heidenreich e Foscolo [2015], a principal vantagem da utilização da biomassa é o fato que ele está disponível em todas as partes do planeta, diferentemente do carvão ou gás natural.

Uma classe importante dentro da categoria de biomassa para produção de energia são os resíduos agroindustriais, que são gerados na ordem de milhões de toneladas por ano. A torta da mamona surge como subproduto no processo de extração do óleo das sementes da mamona. Durante a produção de biodiesel a partir da mamona geram-se aproximadamente 1,1 toneladas de torta de

mamona para cada tonelada de biodiesel produzido [SANTOS et al., 2015].

Segundo o 7º Levantamento de Avaliação da Safra 2015/16 a produção total de mamona no Brasil estimada para a safra 2015/2016, em abril de 2016, é de 76,3 mil toneladas [CONAB, 2016]. A produção de biodiesel a partir da mamona representa, portanto, um grande potencial de geração de resíduos agroindustriais.

Processos termoquímicos são excelentes vias para aproveitamento de resíduos agroindustriais, valorizando esse tipo de biomassa. As principais rotas de conversão são combustão, gaseificação e pirólise.

A gaseificação de biomassa é uma alternativa promissora para produção de gás de síntese. Durante a gaseificação, a matéria-prima carbonácea é convertida em gás de síntese, que consiste principalmente de H_2 , CO , CO_2 , e CH_4 , o qual pode ser ainda processado em outros produtos [ARVIDSSON et al., 2015]. A pirólise é a etapa inicial da gaseificação removendo os voláteis na forma de gases CO , CO_2 , hidrocarbonetos leves e alcatrão [PARTHASARATHY et al., 2014].

Buscando diminuir problemas com a disposição inadequada desse resíduo e agregar valor a esse resíduo, o objetivo do presente estudo foi investigar a gaseificação do *biochar* produzido da pirólise lenta da torta da

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

mamona com CO₂. A cinética da gaseificação desta biomassa foi avaliada por meio do ajuste de três diferentes modelos teóricos: homogêneo, núcleo não reagido e poros randômicos. As análises imediatas da torta de mamona e de seu respectivo *biochar* também foram avaliadas.

2. METODOLOGIA

2.1. Torta da mamona

A torta da mamona foi cedida pela Embrapa Caprinos e Ovinos – CNPC sendo oriunda da OLVEQ - INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Sendo repassada ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA/UFSC). A amostra foi previamente moída com auxílio do moinho IKA A11 Basic e peneiradas até um tamanho de partícula inferior a 300 µm e, posteriormente, acondicionados em frascos vedados até o momento da aplicação. Antes dos ensaios de pirólise a amostra foi seca na temperatura de 105 °C, utilizando-se o equipamento *Moisture Analyser* modelo MX-50.

2.2. Caracterização da biomassa

A análise imediata da amostra de palha de milho foi realizada no LEMA/UFSC segundo a metodologia ASTM E-1131 [ASTM, 2003], em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da marca Shimadzu. Os testes foram feitos em duplicata, com massa de amostra de aproximadamente 40 mg (tamanho de partícula menor que 106 µm) e vazão de gás (N₂ e ar sintético) de 100 mL/min. Diferentes patamares de temperatura foram usados para determinar as frações de umidade (até 110 °C), matéria volátil (950 °C), carbono fixo (800 °C) e cinzas.

2.3. Pirólise lenta

O *char* de biomassa (*biochar*) foi produzido a partir da torta de mamona, por um processo de pirólise lenta, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC). Para tanto, utilizou-se um reator de leito fixo de quartzo aquecido, inserido em um forno elétrico tubular modelo MOD DI-600RP (DIST) com potência de 2300 W. Foi utilizado em cada experimento cerca de 1 g de torta de mamona previamente seca em balança de umidade, com tamanho de partícula menor de 300 µm. O sistema de pirólise foi mantido a pressão atmosférica, com um fluxo de N₂ de 400 mL/min. Os

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



ensaios foram feitos com taxa média de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 60 min na temperatura final de 500 °C. O *biochar* produzido foi denominado de *biochar*-TM 500. É importante observar que a pirólise lenta tem por objetivo maximizar a produção de *biochar* em detrimento aos produtos líquidos e gasosos.

2.3. Gaseificação em CO₂

Os parâmetros cinéticos da gaseificação com CO₂ foram investigados por meio de análise termogravimétrica (TGA). Para tanto, foi utilizado um analisador termogravimétrico DTG-60 da Shimadzu, com uma vazão de gás de 200 mL/min. A amostra bruta foi fragmentada e peneirada para um tamanho menor que 106 µm. Foram pesados aproximadamente 12 mg da biomassa no cadinho de platina do TGA. As medições das gaseificações com CO₂ foram realizadas nas temperaturas de 840, 865 e 890 °C, onde a amostra reagiu na mesma temperatura até a variação de massa ficar constante.

2.4. Análise cinética

A investigação da cinética de uma reação é imprescindível para a interpretação dos mecanismos envolvidos na mesma e para o projeto do reator.

Após a gaseificação, os dados de variação da massa em função do tempo foram utilizados para calcular o grau de conversão e a reatividade das reações de gaseificação com CO₂. Sendo o grau de conversão “X” definido pela Equação 1:

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} [1]$$

onde m_0 é a massa inicial, m_t é a massa no instante t e m_∞ a massa no final da gaseificação.

A taxa de reação, ou reatividade, “ r ”, foi definida pela Equação 2:

$$r = \frac{-1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} [2]$$

Uma forma geral de expressar a taxa da reação é dada pela Equação 3 [FERMOSO et al., 2008]:

$$\frac{dX}{dt} = k(T, P_{CO_2}) \cdot f(X) [3]$$

na qual a taxa aparente da reação de gaseificação, k , é um parâmetro que inclui o efeito da temperatura e da pressão parcial de CO₂. Neste trabalho, a pressão parcial de CO₂ permaneceu constante durante a reação, assim, o seu efeito não foi avaliado. Logo, nestas condições, a constante aparente da taxa



pode ser expressa pela equação de Arrhenius, Equação 4, da seguinte forma [FERMOSO et al., 2008]:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) [4]$$

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

Neste trabalho foram utilizados três modelos, onde cada modelo abrange uma forma diferente da função $f(X)$, que por sua vez descreve as alterações nas propriedades físicas e químicas da amostra durante o processo de gaseificação [PACIONI, 2013]. Os três modelos teóricos, ver Tabela 1, utilizados foram: Modelo Homogêneo (MH), Modelo do Núcleo Não Reagido (MNNR) e Modelo de Poros Randômicos (MPR).

Tabela 1: Modelos cinéticos.

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

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

Legenda: ψ (parâmetro relacionado com a estrutura porosa inicial do char)¹.

Fonte: ¹[LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2014].

A conformidade entre os dados experimentais e os valores calculados pelos modelos foram expressos pelo coeficiente de determinação (R^2) onde $0 < R^2 < 1$. Com o intuito de encontrar E_A e k₀, cada modelo cinético foi linearizado e aplicado na conversão entre 2 e 80% das três temperaturas, 840, 845 e 890 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da biomassa

A análise imediata constitui um procedimento fundamental de caracterização, pois permite a aproximação do comportamento do sólido durante a sua conversão térmica. O resultado da análise imediata da amostra de palha de milho utilizada neste trabalho é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Análise imediata da palha de milho.

Amostra	TM	Biochar-TM 500
<i>Análise imediata</i>		
U (% bruta)	3,9	1,3
MV (% b.s. ^a)	78,7	25,7
CF (% b.s. ^a)	12,3	48,4
CZ (% b.s. ^a)	9,0	26,0

^a Base seca;



Observa-se que a amostra em estudo apresenta alto teor de matéria volátil e um considerável teor de cinzas. O alto teor de matéria volátil confere a biomassa maior facilidade de ignição quando comparada com combustíveis fósseis mesmo em temperaturas menores [GARCÍA et al., 2012]. Verificou-se que após a pirólise ocorreu uma redução na quantidade de matéria volátil e um aumento do carbono fixo da amostra e do teor de cinzas.

3.2. Cinética e ajuste dos modelos

A Figura 2 apresenta as curvas de reatividade em função da conversão, nas temperaturas em estudo. É possível observar que o aumento da temperatura ocasiona o aumento da reatividade, consequência do caráter endotérmico que envolve as principais reações envolvidas no processo.

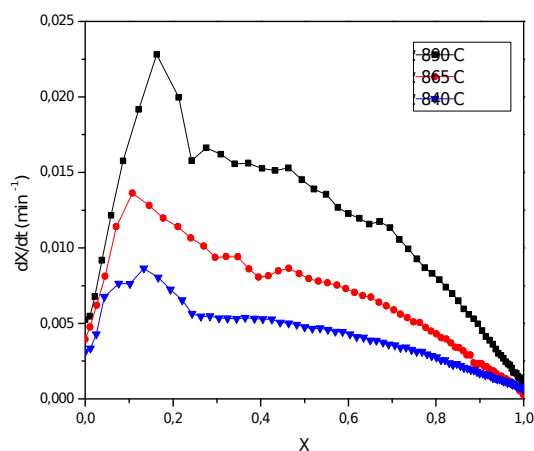


Figura 2: Perfil de reatividade em função da

conversão para o *Biochar-TM 500*.

Além disso, foi observado um pico de reatividade na faixa de 15 a 20 % de conversão seguido de um declínio até a conversão total.

A partir das equações da Tabela 1, os modelos cinéticos teóricos homogêneo, modelo do núcleo não reagido e modelo de poros randômicos foram ajustados aos dados da gaseificação isotérmica do *biochar* da torta da mamona. Os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais são mostrados na Figura 3, 4 e 5. Observa-se que o ajuste no modelo homogêneo não representa de forma adequada os dados experimentais nas temperaturas em estudo.

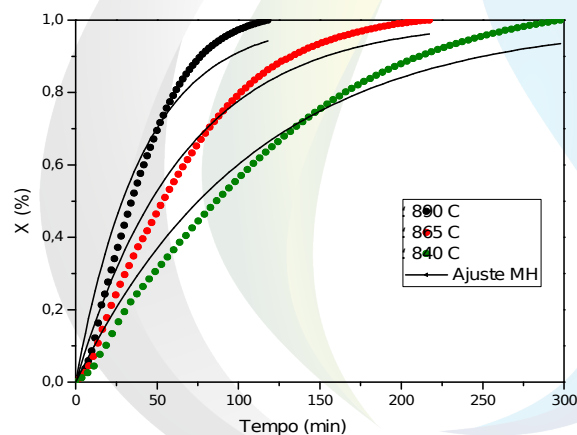


Figura 3: Ajuste do modelo homogêneo (MH) aos dados experimentais de conversão do *Biochar-TM 500*.

De posse dos valores para o coeficiente de determinação, Tabela 3, os modelos MNRR e MPB foram os que se



mostraram mais apropriados para representar os dados experimentais, com valores de R^2 acima 0,98, sendo o MNNR ligeiramente mais adequado nas temperaturas de 840 e 865 °C e o MPR levemente superior na temperatura de 890 °C.

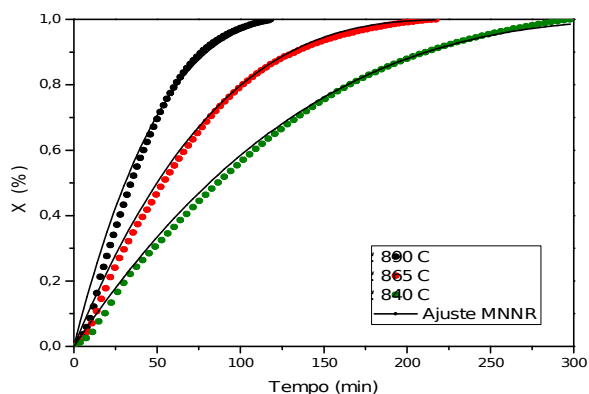


Figura 4: Ajuste do modelo do núcleo não reagido (MNNR) aos dados experimentais de conversão do Biochar-TM 500.

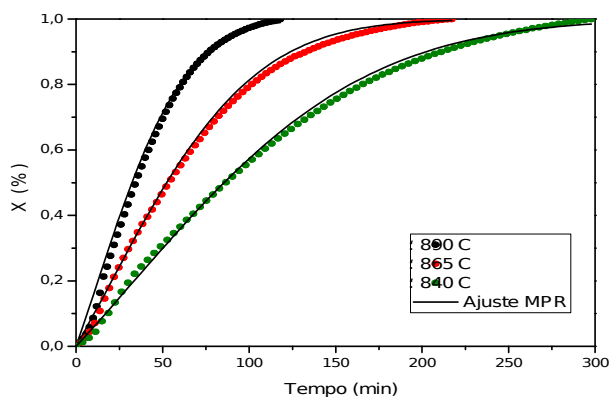


Figura 5: Ajuste do modelo dos poros randômicos (MPR) aos dados experimentais de conversão do Biochar-TM 500.

O ajuste ao modelo MNNR indica que a taxa de reação é proporcional ao tamanho do

raio da partícula e no caso do MPR ocorre inicialmente reações de consumo de carbono nas superfícies dos poros ocasionando crescimento desses poros seguido de um processo de fusão dos poros adjacentes, diminuindo a área reativa.

Tabela 3: Coeficientes de determinação ajustado para os modelos cinéticos estudados.

Temperatura, °C	R^2		
	840	865	890
MH	0,9867	0,9836	0,9627
MNNR	0,9995	0,9986	0,9873
MPR	0,9943	0,9972	0,9976

Os parâmetros cinéticos calculados para cada modelo cinético por meio da Equação de Arrhenius são mostrados na Tabela 3. Pelo ajuste da Equação de Arrhenius o valor da energia de ativação fica em torno de 208-209 kJ/mol para todos os modelos.

Tabela 4: Parâmetros e coeficiente de determinação obtidos pelos modelo cinéticos teóricos aplicados.

Model	Parâmetro	Biochar-TM 500
MH	$k_0, \text{min}^{-1} (x 10^{-7})$	5,40
	$E_A \text{ (kJ/mol)}$	208,05
MNNR	$k_0, \text{min}^{-1} (x 10^{-7})$	5,05
	$E_A \text{ (kJ/mol)}$	209,20
MPR	$k_0, \text{min}^{-1} (x 10^{-7})$	3,93
	$E_A \text{ (kJ/mol)}$	209,56



4. CONCLUSÕES

A torta de mamona mostra potencialidade para seu aproveitamento energético. De acordo com os resultados encontrados os modelos MNMR e MPR foram os que se mostraram mais apropriados para representar os dados experimentais, com valores de R^2 acima de 0,98. Pelo ajuste da Equação de Arrhenius o valor da energia de ativação fica em torno de 208-209 kJ/mol para todos os modelos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e aos membros do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) pelo apoio durante a execução do trabalho. Agradecem a Antonio Silvio do Egito Vasconcelos da Embrapa Caprinos e Ovinos – CNPC pelo fornecimento da biomassa utilizada no presente estudo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARVIDSSON, M.; MORANDIN, M.; HARVEY, S. *Biomass gasification-based*

syngas production for a conventional oxo synthesis plant-greenhouse gas emission balances and economic evaluation. Journal of Cleaner Production, v. 99, p. 192-205, 2015.

ASTM, E1131. *Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry.* 2003.

CONAB. *Acompanhamento da safra brasileira: Grãos.* 2016. v. 7, **Safra 2015/16 - Sétimo levantamento**, Brasília, p. 1-158, abril 2016. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: Maio, 2016.

FERMOSO, J.; ARIAS, B.; PEVIDA, C.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. *Kinetic model comparison for steam gasification of different nature fuel chars.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, n. 3, p. 779-786, 2008.

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

HEIDENREICH, S.; FOSCOLO, P. U. *New concepts in biomass gasification.* Progress in Energy and Combustion Science, v. 46, p. 72-95, 2015.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-
LOPEZ, M., VALVERDE, J.L.; SANCHEZ-
SILVA, L. *Gasification of lignocellulosic
biomass char obtained from pyrolysis:
Kinetic and evolved gas analyses.* Energy, v.
71, p. 456-467, 2014.

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

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, 2014.



www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br