

Gaseificação De Serragem De Madeira Com Vapor De Água: Estudo Cinético

Diniara Soares[†], Tatiana Ramos Pacioni[†], Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira[†], Michele Di Domenico^{††},
Maria Fernanda Pessatti Rosa^{†††}, Humberto Jorge José^{†††}

Resumo

A gaseificação é uma tecnologia promissora para a produção de energia a partir de resíduos, porém, o mecanismo desta reação para biomassas ainda não é completamente entendido. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética da gaseificação com vapor de água da serragem de madeira, utilizando três modelos cinéticos teóricos e um modelo semiempírico. Primeiramente, a serragem foi pirolisada em um reator de leito fixo. O sólido bruto e o *biochar* foram caracterizados por análises físico-químicas. Os ensaios de gaseificação foram feitos em uma termobalança, com 100 mg de *biochar*, entre 750 e 850 °C e concentração de 30 vol.% H₂O. Verificou-se que um aumento na temperatura eleva a taxa de gaseificação, sendo esta aproximadamente constante para conversões entre 10-90% nas maiores temperaturas. Nas menores temperaturas, um pico acentuado foi verificado em 10%, com declínio até o final da curva de conversão. O modelo melhor ajustado foi o semiempírico, que leva em conta a influência catalítica dos metais presentes na serragem. Com os parâmetros ajustados foi possível verificar a troca do regime controlador e encontrar os parâmetros cinéticos, os quais se aproximaram aos valores de literatura para biomassas, indicando o potencial da serragem para aproveitamento energético.

Palavras-chave

Gaseificação; Biomassa; Modelo cinético.

Gasification of sawdust with steam: kinetic study

Abstract

Gasification is a promising technology for energy production from wastes, however, the mechanism of this reaction for biomass is not fully understood. Thus, the objective of this work was to evaluate the kinetics of steam gasification of sawdust using three theoretical kinetic models and one semiempirical model. First, the sawdust was pyrolyzed in a fixed bed reactor. The raw solid and the biochar were characterized by physicochemical analysis. Gasification tests were performed in a thermobalance with 100 mg of biochar, between 750 and 850 °C and concentration of 30 vol.% H₂O. It was found that an increase in temperature increases the gasification rate, which is nearly constant for conversions between 10-90% at higher temperatures. At lower temperatures, a sharp peak was found in 10%, with decreasing values until the end of the conversion curve. The best fitted model was the semiempirical, which takes into account the catalytic influence of metals present in the sawdust. With the fitted parameters, it was possible to verify the change in the controlling regime and to find the kinetic parameters, which are close to the values found in the literature for biomasses, thus indicating the sewage potential for energy use.

Keywords

Gasification; Biomass; Kinetic model.

I. INTRODUÇÃO

A participação da biomassa na matriz energética brasileira em 2013 foi de 28,5%, contra apenas 11,1% na média mundial. O destaque notável do Brasil deve-se ao uso dos produtos da cana-de-açúcar e da lenha, que juntos responderam por 24,4% do total. Outras biomassas usadas incluem a lixívia, resíduos agroindustriais e o biodiesel [1]. O aproveitamento energético de fontes residuais tem crescido mundialmente, devido principalmente ao impacto ambiental causado pela sua disposição inadequada. As atividades agroindustriais brasileiras, por exemplo, geram cerca de 330 milhões de toneladas de resíduos por ano [2].

As principais tecnologias de tratamento térmico de resíduos, com aproveitamento energético, são a

incineração/combustão, a pirólise, a gaseificação e o plasma. A gaseificação com vapor de água é vantajosa por ser mais reativa em termos do agente gaseificante utilizado e também por gerar gases de elevada densidade energética (H₂ e CO), os quais podem ser usados na produção de combustíveis líquidos. Ainda, este processo é visto como uma ferramenta neutra na emissão de gases de efeito estufa, principalmente CO₂. A gaseificação surge como uma das alternativas mais convenientes para a produção de energia a partir de resíduos, além de atuar como uma forma adequada de descarte dos mesmos.

O estudo cinético de uma dada reação é muito importante para a interpretação dos mecanismos envolvidos nela e também para o projeto do reator. A modelagem cinética da gaseificação com vapor de água ainda não está bem

[†]Universidade Federal de Santa Catarina; ^{††}Universidade Tecnológica do Paraná; ^{†††}Universidade Federal de Santa Catarina

E-mail: diniara@yahoo.com.br; tatiana.pacioni@gmail.com; micheld@utfpr.edu.br; regina.moreira@ufsc.br;

Data de envio: 27/07/2016

Data de aceite: 16/09/2016

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p119>

estabelecida para biomassas. Até o momento, os principais modelos teóricos aplicados são o modelo homogêneo (MH), o modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR). O MH assume que a reação ocorre em sítios ativos que estão distribuídos uniformemente por toda a partícula, ou seja, é uma simplificação da reação heterogênea gás-sólido [3,4]. O MNNR assume que a partícula é composta por uma porção de grãos uniformes não porosos que formam a rede porosa do sólido. Neste modelo, a reação ocorre inicialmente nos grãos da superfície externa da partícula e então a zona global de reação vai se movendo para o seu interior [4,5]. O MPR, por sua vez, assume que os poros se sobrepõem conforme a reação ocorre e inclui parâmetros relacionados com a estrutura porosa inicial do char [6,7]. Devido às especificidades das reações de gaseificação com biomassa, os modelos nem sempre conseguem descrever o aumento da taxa da reatividade em altas conversões de carbono [8]. Devido a isto, Zhang et al. [9] desenvolveram um modelo semiempírico baseado no MPR, com a adição de dois parâmetros adimensionais, c e p , e conseguiram descrever a reatividade de diversas biomassas em toda a faixa de conversão para reações de gaseificação com H_2O .

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a cinética da gaseificação com vapor de água de uma biomassa residual, a serragem de madeira, utilizando três modelos cinéticos teóricos e um modelo semiempírico.

II. MATERIAL E MÉTODOS

A. Caracterização das amostras

As propriedades físico-químicas e estruturais das amostras de serragem bruta (SE) e pirolisada (*biochar* SE) foram determinadas por meio dos seguintes parâmetros: análise imediata, análise elementar, poder calorífico e estrutura porosa. As análises imediata e elementar (C, H, N, S e O) foram feitas de acordo com as normas ASTM E-1131 [10], e ASTM D-5373 [11], respectivamente. A área superficial foi determinada por adsorção física de N_2 a -196 °C e calculada pelo método BET [12]. O poder calorífico foi estimado a partir da composição obtida na análise elementar com uma equação descrita para biomassas [13].

B. Pirólise

Para melhor estudar a cinética das reações gás-sólido e evitar a interferência da matéria volátil na determinação dos parâmetros cinéticos, a amostra foi previamente pirolisada. A pirólise foi feita em um reator de quartzo com aquecimento em forno tubular, utilizando 1 g de amostra com tamanho de partícula menor de 300 μm . A serragem bruta foi inserida dentro do reator em atmosfera de N_2 a um fluxo de 400 $mL_N \cdot min^{-1}$ e taxa de aquecimento de 200 °C $\cdot min^{-1}$ até 900 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min. Ao final, a amostra pirolisada (*biochar*) foi moída e peneirada para obtenção de partículas com tamanho menor de 106 μm [14].

C. Gaseificação com vapor de água

As reações de gaseificação com vapor de água foram realizadas em uma termobalança modelo Dyntherm-HP-ST, da marca Rubotherm (Alemanha). Os experimentos foram feitos utilizando o método isotérmico, na faixa de temperatura de 750 a 850 °C com um fluxo de 210 $mL_N \cdot min^{-1}$ de argônio como gás de arraste e 0,072 $mL_N \cdot min^{-1}$ de água como agente gaseificante, resultando em uma concentração de 30 vol.% de vapor de água, conforme estabelecido por [15]. Para cada experimento foram utilizados 100 mg de *biochar* com tamanho de partícula menor de 106 μm . O sistema foi operado em regime de reator diferencial e a variação de massa foi monitorada e registrada a cada 10 s. A coleta de dados foi realizada pelo software Messpro, sendo registrados os dados de tempo, temperatura, pressão, fluxo dos gases, fluxo de água e massa.

D. Análise cinética

A partir dos dados experimentais foram determinados o grau de conversão e a reatividade das reações de gaseificação com vapor de água. O grau de conversão (X) foi definido como a razão entre a massa de carbono gaseificado em um tempo t (m) e a massa inicial de *biochar* (m_0 , em base livre de cinzas e umidade), conforme Equação (1):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (1)$$

A reatividade da reação foi definida pela Equação (2):

$$r = \frac{-1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

Uma forma geral de expressar a taxa da reação é obtida pela Equação (3) [4,16]:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad (3)$$

onde a constante da taxa, k , é um parâmetro dependente da temperatura e da pressão parcial de H_2O .

Com a utilização de um reator diferencial, é possível assumir que a pressão parcial de H_2O permanece constante durante a reação. Assim, nestas condições, a constante da taxa pode ser expressa pela Equação de Arrhenius (4), da seguinte forma:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

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

Diversos modelos possibilitam a expressão da reatividade do *biochar* a partir dos dados experimentais. Cada modelo contempla uma forma diferente da função $f(X)$, 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. Neste trabalho foram aplicados três modelos teóricos (Tabela 1): modelo homogêneo (MH), modelo do núcleo não reagido (MNNR) e modelo de poros randômicos (MPR); e ainda um modelo semiempírico: modelo de poros randômicos modificado (MPRM).

III. RESULTADOS

A. Caracterização das amostras

Os resultados das análises de caracterização da amostra de serragem bruta (SE) e pirolisada (*biochar* SE) são apresentados na Tabela 2.

Observou-se que a serragem bruta possui baixo teor de cinzas e alto teor de matéria volátil, característico de biomassas [17].

Após o processo de pirólise, ocorreu uma diminuição no teor de voláteis e, conseqüentemente, um aumento no teor de carbono fixo no *biochar* SE em relação à amostra bruta SE. Este aumento no teor de carbono fixo contribuiu para o aumento do poder calorífico superior (PCS) de 17,7 para 28,9 MJ/kg, sendo este valor elevado e similar à faixa de PCS (16 a 34 MJ/kg) encontrada para carvões [18]. Além disso, observou-se um aumento da área superficial do

Tab. 1: Modelos cinéticos

Modelo	Equação da taxa	Equação da conversão
MH ¹	$\frac{dX}{dt} = k_{MH} \cdot (1 - X)$	$X = 1 - \exp(k_{MH} \cdot t)$
MNNR ²	$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR} \cdot (1 - X)^{2/3}$	$X = 1 - \left(1 - \frac{k_{MNNR} \cdot t}{3}\right)^3$
MPR ³	$\frac{dX}{dt} = k_{MPR} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)}$	$X = 1 - \exp\left[\frac{1 - (1 + \psi \cdot k_{MPR} \cdot t/2)^2}{\psi}\right]$
MPRM ⁴	$\frac{dX}{dt} = k_{MPRM} \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \psi \cdot \ln(1 - X)} \cdot (1 + (c \cdot X)^p)$	Runge Kutta de 4ª ordem

Definições: ψ é um parâmetro relacionado com a estrutura porosa inicial do *char*³, c e p são parâmetros adimensionais⁴.

Fonte: ¹[3], ²[5], ³[6,7], ⁴[9].

biochar, devido ao aumento de poros na superfície da partícula após a pirólise.

B. Ajuste dos modelos

Para a análise dos dados da gaseificação da serragem pelo método isotérmico, primeiramente os modelos teóricos homogêneo (MH), núcleo não reagido (MNNR) e poros randômicos (MPR) foram ajustados aos dados experimentais utilizando as equações da Tabela 1. Os resultados dos ajustes em termos de conversão e reatividade estão apresentados na Fig. 1(a), 1(b) e 1(c), respectivamente, para os modelos supracitados. Os dados experimentais são representados por símbolos e os valores calculados por linhas contínuas.

Na Fig. 1 é possível observar que o aumento da temperatura elevou a velocidade da gaseificação, o que era esperado uma vez que as principais reações envolvidas neste processo são endotérmicas. Nas duas temperaturas mais altas (825 e 850 °C), a reatividade ficou aproximadamente estável na faixa de conversões de 10 a 90%. Para as menores temperaturas foi observado um pico de reatividade no início das reações, em torno de 10% de conversão, e um leve declínio até o final da conversão total.

Por fim, observa-se que o ajuste dos modelos teóricos não foi satisfatório para os ensaios de gaseificação com

vapor de água do *biochar* de serragem para toda faixa de temperatura estudada. O coeficiente de determinação ajustado (R^2) foi calculado em todas as temperaturas, sendo encontrados valores acima de 0,996 apenas para o MPR nas temperaturas mais baixas (750 e 775 °C). Para os modelos MH e MNNR, foram encontrados valores de R^2 nas faixas de 0,881 a 0,938, e 0,929 a 0,985, respectivamente.

O MH e o MNNR não se mostraram apropriados para representar os dados experimentais porque eles supõem que a taxa da reação é proporcional ao sólido que ainda não reagiu e ao tamanho do raio da partícula, respectivamente. Nos dois casos ocorre uma diminuição da área reativa com o tempo, gerando um perfil decrescente de taxa da reação.

O modelo de poros randômicos, por sua vez, considera dois efeitos simultâneos no desenvolvimento da gaseificação do *biochar*: primeiro, ocorre um crescimento dos poros no início da reação devido às reações de consumo de carbono nas superfícies dos mesmos; na seqüência, inicia-se o processo de coalescência de poros adjacentes, diminuindo progressivamente a área reativa. Neste modelo é previsto um pico máximo de reação para o ponto até 39,3% de conversão.

Tab. 2: Caracterização das amostras de serragem bruta e biochar

Amostra	SE	Biochar SE
<i>Análise imediata</i>		
^a MV (%; ^b b.s.)	86,3	9,2
^c CF (%; b.s.)	13,4	88,6
^d CZ (%; b.s.)	0,3	2,2
<i>Estrutura porosa</i>		
Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	< 1	284,9
V _{poro} (P.P ₀ ⁻¹ =0,99) (cm ³ .g ⁻¹)	0,0074	0,187
<i>Análise elementar (%; ^el.u.c.)</i>		
C	46,7	81,8
H	5,3	1,6
N	1,6	1,8
S	0,1	0,1
O	46,3	14,7
<i>Poder calorífico (MJ/kg; b.s.)</i>		
PCS	17,7	28,9
PCI	16,5	28,5

^aMatéria volátil (MV); ^bBase seca (b.s.); ^cCarbono Fixo (CF); ^dCinzas (CZ); ^eLivre de umidade e cinzas (l.u.c).

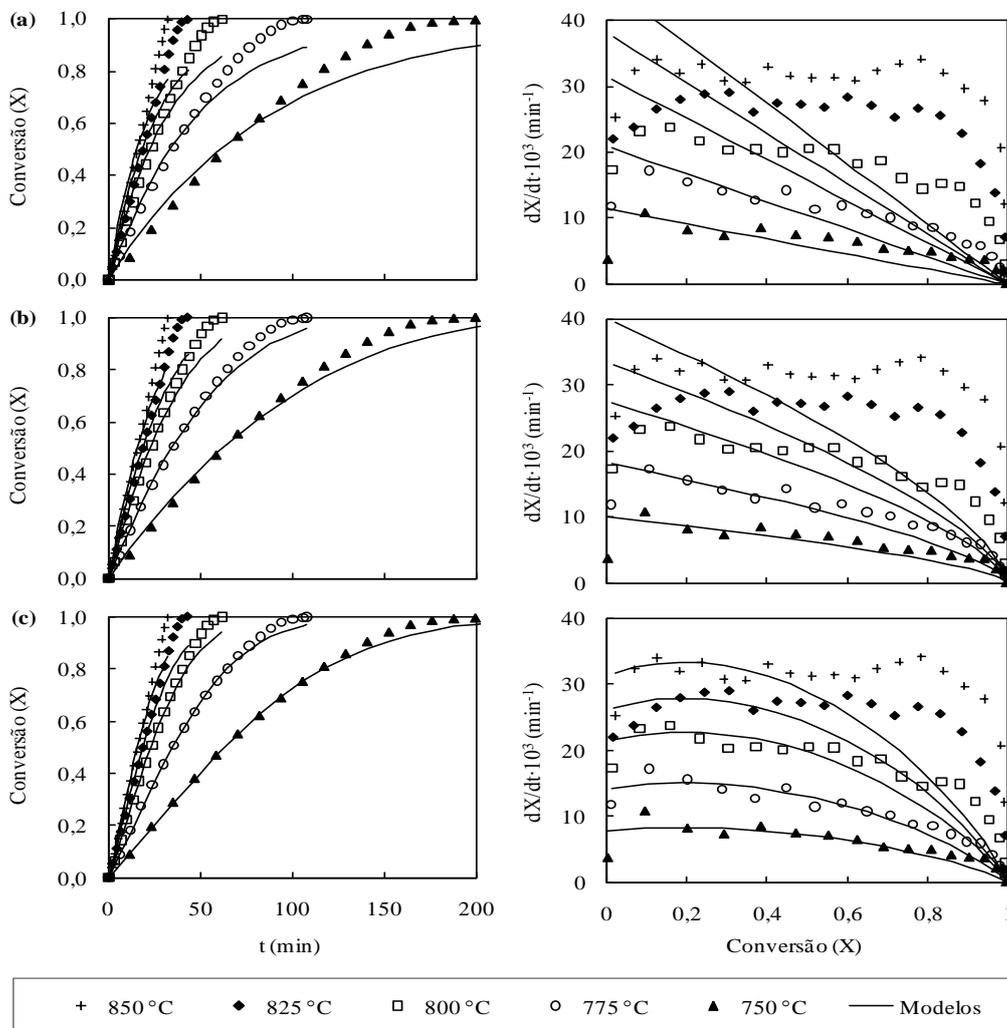


Fig. 1: Ajuste dos modelos homogêneo (MH) (a), núcleo não reagido (MNRR) (b) e poros randômicos (MPR) (c) aos dados experimentais de conversão e reatividade do biochar SE em diferentes temperaturas e concentração de vapor de água de 30 vol.%

Como visto na Fig. 1, a partir de cerca de 50% de conversão, principalmente em temperaturas mais elevadas, os valores estimados pelo MPR se afastam dos valores

experimentais, possivelmente por conta de efeitos catalíticos (a partir da metade da reação) ocasionados pelos componentes inorgânicos presentes nas cinzas das biomassas

e que não são contemplados pelo modelo. Vassilev et al. [17] e Virmond et al. [2] verificaram a presença de componentes inorgânicos na serragem, principalmente, metais alcalinos e alcalinos terrosos, superior ao encontrado em combustíveis fósseis.

O aumento da reatividade em altas conversões para gaseificação de biomassas é descrito por diversos autores. Zhang et al. [9] sugeriram uma modificação empírica no MPR de maneira a ajustar este modelo para estas situações. A modificação foi realizada com a introdução de um novo

termo na equação e a adição de dois parâmetros adimensionais, c e p , como apresentado na Tabela 1. O ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais da gaseificação da serragem é mostrado na Fig. 2. Verifica-se que este modelo descreveu bem o comportamento da gaseificação da serragem em todas as temperaturas e para toda a faixa de conversão do carbono. O coeficiente de determinação ajustado ficou na faixa de 0,992 a 0,999.

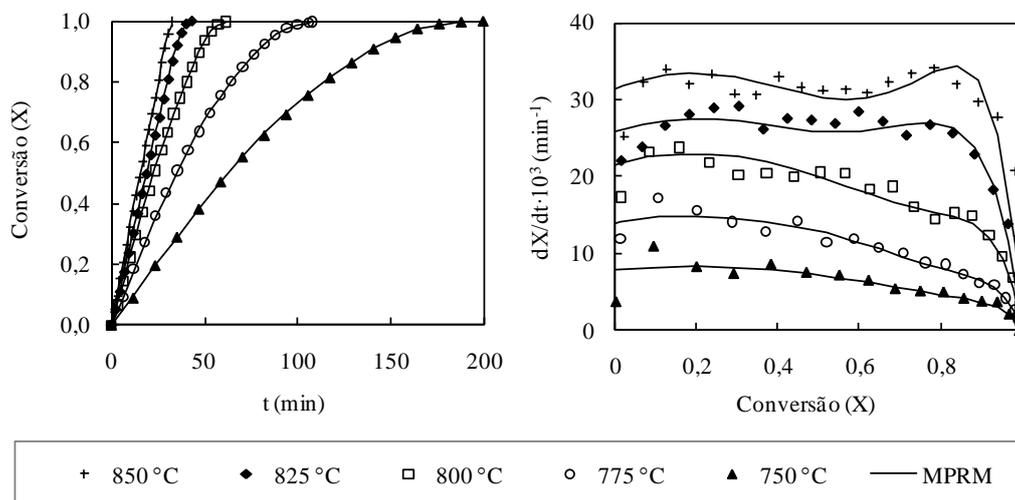
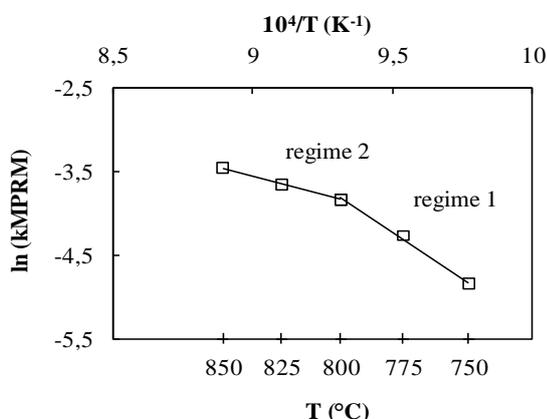


Fig. 2: Ajuste do modelo de poros randômicos modificado (MPRM) aos dados experimentais de conversão e reatividade de *biochar* SE em diferentes temperaturas e concentração de vapor de água de 30 vol.%

A partir dos parâmetros ajustados para o MPRM foi possível calcular os parâmetros cinéticos desta reação pelo gráfico de Arrhenius, conforme mostrado na Fig. 3. Ainda, é possível observar que a troca de regime cinético ocorre na temperatura de 800 °C. Logo, pelo ajuste da equação de Arrhenius para o regime 1, entre 750 e 800 °C, um valor de energia de ativação real da reação é encontrado (183,8 kJ·mol⁻¹). Já para o regime 2, entre 800 e 850 °C, efeitos difusionais começam a prevalecer, diminuindo a energia de ativação, neste caso aparente, para pouco mais da metade do valor real (74,1 kJ·mol⁻¹).

Fig. 3: Gráfico de Arrhenius com os parâmetros ajustados do MPRM e parâmetros cinéticos obtidos para o *biochar* SE em diferentes temperaturas e concentração de vapor de água de 30 vol.%



Parâmetros cinéticos

	Regime 1	Regime 2
E_a (kJ·mol ⁻¹)	183,8	74,1
k_0 (min ⁻¹)	$1,93 \cdot 10^7$	$8,76 \cdot 10^1$

IV. CONCLUSÕES

A amostra de serragem utilizada neste estudo apresentou elevado poder calorífico e características físico-químicas favoráveis para seu aproveitamento energético. No estudo cinético da reação de gaseificação com vapor de água, o modelo melhor ajustado foi o de poros randômicos modificado, que leva em conta a influência catalítica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na serragem. Com os parâmetros ajustados para o MPRM foi possível verificar a troca do regime e os respectivos parâmetros cinéticos, os quais ficaram próximos ao encontrado na literatura para biomassas.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ministério de Minas e Energia (MME). Resenha Energética Brasileira (ex. 2013), 2014.
- [2] Virmond, E. et al. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. Waste management (New York, N.Y.), vol. 32, pp. 1952–61, 2012.
- [3] Ye, D. P.; Agnew J. B. and Zhang, D. K. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. Fuel, vol. 77, pp. 1209–1219, 1998.
- [4] Feroso, J. et al. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars. Journal of Thermal Analysis and

- Calorimetry, vol. 91, n° 3, pp. 779–786, 14 jun. 2008.
- [5] Szekely, J. and Evans, J. W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary-II: The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. *Chemical Engineering Science*. vol. 26, pp. 1901-1913, 1971.
- [6] Gavalas, G. R. A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates. *AIChE Journal*. vol. 26, pp. 577-585, 1980.
- [7] Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE Journal*. vol. 26, pp. 379-386, 1980.
- [8] Duman, G.; Uddin, A. and Yanik, J. The effect of char properties on gasification reactivity. *Fuel Processing Technology*, vol. 118, pp. 75–81, 2014.
- [9] Zhang, Y. et al. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. *Fuel*, vol. 87, pp. 475–481, 2008.
- [10] ASTM. E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. 2003.
- [11] ASTM. D 5373. Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke, 2002.
- [12] Brunauer, S.; Emmett, P. H. and Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [13] Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, vol. 81, pp. 1051–1063, 2002.
- [14] 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.
- [15] Domenico, M. D. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. 2013. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- [16] Seo, D. K. et al. Study of the pyrolysis of biomass using thermogravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, pp. 66–73, 2010.
- [17] Vassilev, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, vol. 89, pp. 913–933, 2010.
- [18] Vassilev, S. V; Vassileva, C. G. and Vassilev, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, vol. 158, pp. 330-350, 2015.