



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

ASTRID DEL S. ALTAMAR CONSUEGRA

**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE LARANJA E
SERRAGEM DE MADEIRA COM CO₂**

**Florianópolis/SC
2013**

ASTRID DEL S. ALTAMAR CONSUEGRA

**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE LARANJA E
SERRAGEM DE MADEIRA COM CO₂**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais.

Orientador: Prof. Humberto Jorge José, Dr. Rer.nat.

Co-orientador: Prof. Regina de F.P.M. Moreira, Dr.

**Florianópolis / SC
Janeiro de 2013**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Altamar Consuegra, Astrid Del S.

Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂ [tese] / Astrid Del S. Altamar Consuegra ; orientador, Humberto Jorge José ; co-orientadora, Regina de F. P. M. Moreira. - Florianópolis, SC, 2013.

148 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. gaseificação de biomassa. 3. bagaço de laranja. 4. serragem de madeira. 5. análise não isotérmica. I. José, Humberto Jorge. II. Moreira, Regina de F. P. M.. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Astrid Del S. Altamar Consuegra

**CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE LARANJA E
SERRAGEM DE MADEIRA COM CO₂**

“Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, Área de Concentração em *Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais*, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.”

Florianópolis, 9 de janeiro de 2013.

Prof. Humberto Jorge José, Dr.
Orientador

Prof. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.
Co-orientador

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Banca Examinadora:

Prof. Dr. Leonardo Paes Rangel
Engineering Simulation and Scientific Software, ESSS

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco
Universidade do Sul de Santa Catarina

Prof. Dr. Sandra Regina Salvador Ferreira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Cíntia Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

*A minha querida filha, Carolina
Ao meu amado esposo, Jaime*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, por me iluminar durante o tempo todo e por fazer possível esta viagem para descobrir novos amigos.

Aos meus pais, Sonia e Ubaldo, pela vida, amor, pela educação recebida e pelo imenso apoio, incentivando-me na realização de novos retos.

Aos meus irmãos, Liz e Ubaldo, pelas alegrias e por todos os momentos compartilhados.

Ao Professor Humberto pela orientação, disponibilidade, confiança no meu trabalho, apoio e valorosos ensinamentos que colaboraram na elaboração e conclusão desta tese.

À professora Regina pela co-orientação, apoio recebido sempre que precisei, pelas contribuições e incentivos na realização desta tese.

À Universidade Federal de Santa Catarina, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores, e em particular ao secretário Edevilson Silva.

A minha querida amiga Silvia pela amizade, conselhos e os bons momentos.

Aos colegas do LEMA: Ana Paula, Carolina, Danielle, Délcio, Elaine, Gisele, Jackson, Johnny, Jonathan, Luciane, Maria Rita, Michele, Micheline, Paola, Renato, Rubia, Valdemar pela amizade, alegrias e boas conversas. A Gabriela pela ajuda e amizade. A Tatiana, Suelen e Jaqueline, pelo carinho recebido e seu constante apoio.

Aos meus amigos Adriana, Tadeu, Silte, Boeno, Telma e João por ser uma segunda família para mim.

Aos bolsistas de iniciação científica Valquíria e Eduardo pela disponibilidade, dedicação e ajuda.

Aos membros da banca pela participação e colaboração.

À Albrecht Equipamentos Industriais Ltda pelo fornecimento das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Processo CNPq N°. 484329/2010-3).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises MEV.

A minha filha, Carolina, por ser a alegria da minha vida, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Ao meu esposo, Jaime por estar sempre ao meu lado, pelo amor e apoio incondicional.

RESUMO

A valorização de resíduos agroindustriais por meio de processos de conversão termoquímica para a produção de energia apresenta vantagens econômicas e ambientais. Dada suas propriedades físico-químicas e disponibilidade, o bagaço de laranja é um resíduo com grande potencial para seu uso como fonte de energia. A gaseificação deste tipo de resíduo apresenta vantagens devido ao seu alto teor de minerais que atuam como catalisadores da reação, convertendo a matéria orgânica em temperaturas menores em comparação com outras biomassas. Neste trabalho, amostras de bagaço de laranja (BL), serragem de madeira (SM), e suas misturas foram gaseificadas a fim de comparar suas reatividades com CO₂. Inicialmente, os resíduos carbonosos da pirólise (*char*) do BL, SM, e misturas foram obtidos por meio da pirólise das amostras em um reator de quartzo de leito fixo à temperatura de 1173 K e tempo de residência de 15 minutos em atmosfera de N₂. As biomassas e *char* de biomassas foram caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas. Após a pirólise foram obtidos sólidos com maiores área superficiais e teor de carbono. A análise do teor de potássio nas cinzas do *char* do BL permitiu determinar que este mineral não foi volatilizado durante a pirólise e teria influência sobre sua reatividade. A reação de gaseificação com CO₂ puro foi realizada em um analisador termogravimétrico sob condições isotérmicas e não isotérmicas. No caso isotérmico, as reações químicas foram realizadas na faixa de temperatura entre 1003-1123K para o BL e 1123-1223 K para a SM. No caso dos testes não isotérmicos a amostra foi aquecida desde temperatura ambiente até 1253 K e taxas de aquecimento de 10, 20, e 30 K/min. As reações foram realizadas em um reator diferencial e em condições que os efeitos de transferência de massa e calor foram desprezíveis. Os resultados obtidos demonstraram uma maior reatividade para o BL com CO₂ em comparação à SM isto devido à influência dos minerais alcalinos, em particular o teor de potássio presente em alta concentração nas amostras do BL. Foi estudado o efeito da inibição do CO sobre a taxa da reação de gaseificação do BL pelo método isotérmico. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir Hinshelwood mostrando boa representatividade. Estudou-se o efeito da adição do BL sobre a reatividade da SM com CO₂ puro, verificando-se uma diminuição da taxa de reação de gaseificação.

Palavras-chave: Gaseificação de biomassa; Bagaço de laranja; Serragem de madeira; Dióxido de carbono; Análise não isotérmica; Análise isotérmica; Matéria mineral.

ABSTRACT

Agriculture waste valorization through thermochemical conversion processes for energy production has economic and environmental advantages. Given its physicochemical properties and availability, orange bagasse is a residue with great potential for its use as an energy source. Gasification of these wastes has advantages because they have a high content of minerals which act as catalysts of reactions, converting organic matter at lower temperatures compared to other biomass. In this work, samples of orange bagasse (BL) and sawdust (SM) were gasified in order to compare their reactivity with CO_2 . Initially, the pyrolysis carbon residue (char) from the BL and SM were obtained through the pyrolysis of samples in a quartz reactor fixed bed at temperature of 1173 K and residence time of 15 minutes under N_2 . The biomass char and biomass were characterized according to their physicochemical properties. Solids with higher surface area and carbon content were obtained. The analysis of the potassium content in the ashes of the char BL determined that this mineral was not volatilized during pyrolysis and would have influence on its reactivity. The gasification reaction with pure CO_2 was performed in a thermogravimetric analyzer under isothermal and non isothermal conditions. In the isothermal case the chemical reactions were performed in the temperature range of 1003-1123K for the BL and 1123-1223 K for SM. In the case of non-isothermal tests, samples were heated from room temperature to 1253 K and heating rates of 10, 20, and 30 K/min. The reactions were performed in a differential reactor conditions and the effects of heat and mass transfer were negligible. The results showed greater reactivity to the BL with CO_2 as compared to SM this due to the influence of alkaline minerals, particularly the potassium content present in high concentration in the samples of BL. It was determined the effect of inhibition by CO of BL gasification reaction using the isothermal method. Experimental data have fit well to the Langmuir Hinshelwood model. It was studied the effect of adding BL on the reactivity of SM with pure CO_2 verifying a decrease of the reaction rate of gasification.

Keywords: Biomass gasification, orange bagasse, sawdust, carbon dioxide, non-isothermal analysis, isothermal analysis, mineral matter.

RESUMEN

La valorización de residuos agroindustriales por medio de procesos de conversión termoquímica para la producción de energía presenta ventajas económicas e ambientales. Dada sus propiedades fisicoquímicas e disponibilidad, el bagazo de naranja es un residuo con gran potencial para su uso como fuente de energía. La gasificación de este tipo de residuos presenta ventajas debido a su alto contenido de minerales que actúan como catalizadores de la reacción, convirtiendo la materia orgánica a temperaturas menores en comparación con otras biomásas. En este trabajo, muestras de bagazo de naranja (BL), aserrín de madera (SM) y sus mezclas fueron gasificadas con el fin de comparar sus reactividades con CO₂. Inicialmente, los residuos carbonosos de la pirólisis (*char*) del BL, SM y sus mezclas fueron obtenidos por medio de la pirólisis de las muestras en un reactor de cuarzo de lecho fijo a la temperatura de 1173 K y tiempo de residencia de 15 minutos en atmósfera de N₂. Las biomásas y el *char* de biomásas fueron caracterizadas en relación a sus propiedades fisico-químicas. Después de la pirólisis, sólidos con mayor área superficial y contenido de carbono fueron obtenidos. El análisis del contenido de potasio en las cenizas del *char* del bagazo de naranja, permitió determinar que este mineral no se volatilizó durante la pirólisis y podría tener influencia sobre su reactividad. La reacción de gasificación con CO₂ puro fue realizada en un analizador termogravimétrico en condiciones isotérmicas e no-isotérmicas. En el caso isotérmico, las reacciones químicas fueron realizadas en el rango de temperatura entre 1003-1123 K para el BL y 1123-1223 L para SM. En el caso de los experimentos no-isotérmicos, la muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta 1253 K y velocidades de calentamiento de 10, 20 y 30 K/min. Las reacciones fueron realizadas en un reactor diferencial y en condiciones que los efectos de transferencia de masa y calor fueron despreciables. Los resultados obtenidos demostraron una mayor reactividad para el BL con CO₂ en comparación al SM, esto debido a la influencia de los minerales alcalinos, en particular, el contenido de potasio presente en alta concentración en las muestras del BL. Fue estudiado el efecto de inhibición del CO sobre la velocidad de reacción de gasificación del BL por el método isotérmico. Los datos experimentales se ajustaron bien al modelo de Langmuir-Hinshelwood. Se estudió el efecto de la adición del BL sobre la reactividad del SM con CO₂ puro, verificándose una disminución de la velocidad de reacción de gasificación del SM.

Palabras clave: Gasificación de biomasa, Bagazo de naranja, Aserrín de madera, Dióxido de carbono, Análisis no-isotérmico, Análisis isotérmico, Materia mineral.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Distribuição do total da energia gerada no mundo por fontes de energia.....	29
Figura 2.	Processo de gaseificação de biomassas	30
Figura 3.	Diagrama de Van Krevelen para combustíveis sólidos.	38
Figura 4.	Tecnologias de conversão térmica de biomassa.	43
Figura 5.	Regimes ideais para gaseificação do <i>char</i> em função da temperatura.....	55
Figura 6.	Fatores de efetividade vs. $\eta\phi 2n + 12$ à diferentes ordens da reação.....	59
Figura 7.	Modelos cinéticos desenvolvidos para gaseificação de biomassa e carvão.....	61
Figura 8.	Esquema do reator de pirólise	72
Figura 9.	Esquema do sistema de pirólise.....	73
Figura 10.	Perfil de temperatura no reator de pirólise na temperatura de 1173 K (no controlador).	73
Figura 11.	Evolução da temperatura na pirólise de serragem de madeira a 1173 K.....	74
Figura 12.	Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico.	76
Figura 13.	Concentração de oxigênio na saída do analisador termogravimétrico	77
Figura 14.	Diagrama de Van Krevelen para as biomassas em estudo.....	86
Figura 15.	Isotermas de adsorção-dessorção com N ₂ a 77 K para <i>char</i> de BL e SM.	90
Figura 16.	Imagens da análise de MEV. a) SM; b) <i>Char</i> SM 900X; c) <i>Char</i> SM 950X; d) <i>Char</i> SM 1500X.....	91
Figura 17.	Imagens da análise de MEV. a) BL; b) <i>Char</i> BL 850X; c) <i>Char</i> BL 1400X; d) <i>Char</i> BL 2000X.	91
Figura 18.	Espectros na região do infravermelho para o BL e <i>char</i> do BL.....	92
Figura 19.	Espectros na região do infravermelho para a SM e <i>char</i> da SM.	93
Figura 20.	Difratogramas DRX para o BL e <i>char</i> do BL.....	94
Figura 21.	Difratogramas DRX para a SM e <i>char</i> da SM.....	95
Figura 22.	Análise TGA-DTA do <i>char</i> do BL pelo método não isotérmico.	96

Figura 23. Análise TGA-DTA do <i>char</i> da SM pelo método não isotérmico.....	97
Figura 24. Análise TGA do <i>char</i> do BL pelo método isotérmico.	98
Figura 25. Análise TGA do <i>char</i> da SM pelo método isotérmico.....	98
Figura 26. Efeito da vazão de gás sobre a conversão do <i>char</i> de BL com W/F = 60 min g/mL, experimento não isotérmico (Taxa de aquecimento = 40 K/min).....	99
Figura 27. Efeito da vazão de gás sobre a conversão do <i>char</i> de BL com W/F = 30 min g/mL, experimento isotérmico. (Temperatura 1138 K).....	100
Figura 28. Perfil de reatividade para o <i>char</i> do BL com CO ₂ puro.	102
Figura 29. Perfil de reatividade para o <i>char</i> da SM com CO ₂ puro.....	103
Figura 30. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> do BL utilizando o modelo homogêneo.	104
Figura 31. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> da SM utilizando o modelo homogêneo.	105
Figura 32. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> do BL utilizando o modelo de núcleo não reagido.....	106
Figura 33. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> da SM utilizando o modelo de núcleo não reagido.....	106
Figura 34. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> do BL utilizando o modelo de poros aleatórios.....	107
Figura 35. Gaseificação não isotérmica do <i>char</i> da SM utilizando o modelo de poros aleatórios.....	107
Figura 36. Comparação da função $\ln[(dX/dt)/(1-X)]$ vs $1/T$ para a gaseificação do <i>char</i> de SM a diferentes conversões.	110
Figura 37. Comparação da função $\ln[(dX/dt)/(1-X)]$ vs $1/T$ para a gaseificação do <i>char</i> de BL a diferentes conversões.....	111
Figura 38. Dados de gaseificação isotérmica do <i>char</i> do BL pelo modelo homogêneo.	112
Figura 39. Dados de gaseificação isotérmica do <i>char</i> do BL pelo modelo de núcleo não reagido.....	113
Figura 40. Dados de gaseificação isotérmica do <i>char</i> do BL pelo modelo de poros aleatórios.....	113
Figura 41. Gaseificação isotérmica do <i>char</i> do BL utilizando o modelo de poros aleatórios.....	114
Figura 42. Comparação das velocidades de reação da gaseificação do BL pelo método isotérmico e não isotérmico utilizando o modelo de poros aleatórios.....	115

Figura 43. Efeito da massa do BL na velocidade da reação de gaseificação em temperatura de 1073 K. (Resultados na termobalança pelo método isotérmico).....	116
Figura 44. Gaseificação isotérmica do <i>char</i> do BL utilizando o modelo de poros aleatórios (Resultados na termobalança pelo método isotérmico e massas de 30 mg).	117
Figura 45. Efeito da inibição da reação de gaseificação do BL pelo CO em $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$	118
Figura 46. Efeito da inibição da reação de gaseificação do BL pelo CO em $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$ e $0,5$ e $PCO_2 = 0,6$ atm	119
Figura 47. Parâmetros cinéticos k_i do modelo de Langmuir–Hinshelwood para a gaseificação do BL.	120
Figura 48. Gaseificação isotérmica do BL com inibição pelo CO utilizando o modelo de Langmuir–Hinshelwood.	121
Figura 49. Comparação das constantes da reação de gaseificação das misturas de BL e SM utilizando o modelo de poros aleatórios.	122
Figura 50. Comparação das constantes da reação de gaseificação do BL e BLD utilizando o modelo de poros aleatórios. ...	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição química nas cinzas de BL e SM.....	39
Tabela 2.	Proporção da matéria inorgânica nas cinzas de biomassas de resíduos de madeira e agricultura.....	41
Tabela 3.	Comparação dos principais processos de conversão termoquímica.....	44
Tabela 4.	Rendimento típico dos produtos da reação de pirólise (base seca) em comparação com a gaseificação.....	45
Tabela 5.	Reações de gaseificação a 298 K.....	47
Tabela 6.	Influência de parâmetros experimentais sobre o mecanismo controlador na reação gás- <i>char</i>	56
Tabela 7.	Características do Analisador Termogravimétrico DTG-60/60H Shimadzu.....	76
Tabela 8.	Experimentos de gaseificação realizados utilizando os métodos isotérmico e não isotérmico.....	78
Tabela 9.	Propriedades das biomassas: análises elementar, imediata e poder calorífico.....	85
Tabela 10.	Teor de potássio nas amostras de BL, <i>char</i> BL e BLD.....	88
Tabela 11.	Parâmetros de caracterização textural para BL, <i>char</i> BL, SM e <i>char</i> SM.....	89
Tabela 12.	Coefficiente de Weisz-Prater (C_{WP}) para a reação de gaseificação do <i>char</i> BL.....	101
Tabela 13.	Cálculo do fator de efetividade interno (η) para a reação de gaseificação do <i>char</i> BL.....	101
Tabela 14.	Comparação dos parâmetros cinéticos determinados para BL e SM.....	108
Tabela 15.	Comparação dos parâmetros cinéticos da gaseificação CO ₂ -CO do BL.....	121
Tabela 16.	Temperaturas em conversão de 50% na gaseificação do BL e SM com CO ₂	123
Tabela 17.	Parâmetros cinéticos para a gaseificação de BL e BLD com CO ₂	124

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

\bar{X}	Média conversão
η	Fator efetividade
ϕ	Módulo de Thiele
γ	Fator forma
ψ	Parâmetro relacionado à estrutura de poro da amostra não reagida ($X=0$)
$(B+A)_{(+P)}$	Índice de Fusibilidade das Cinzas
ϵ_0	Porosidade da amostra
ρ_s	Densidade do sólido
A	Impacto alto
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Impacto baixo
b.s.	Base seca
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BL	Bagaço de laranja
BLD	Bagaço de laranja desmineralizado
C	Fração mássica de carbono na amostra
C	Constante BET
CA	Casca de azeitona
CF	Teor de carbono fixo
C_f	Sítio ativo livre
C_g	Concentração de gás
<i>Char</i>	Resíduo sólido da pirólise
CP	Casca semente pinheiro
C_{wp}	Parâmetro WeiszPrater
CZ	Teor de cinzas
De	Difusividade efetiva
D_k	Difusividade de Knudsen
D_m	Difusividade molecular
d_p	Diâmetro da partícula
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
Ea	Energia de ativação
F	Vazão de gás
FRX	Fluorescência de raios X
H	Fração mássica de hidrogênio na amostra;
HR	Taxa de aquecimento
IEA	International Energy Agency

k	Constante da cinética de reação
k_o	Fator pré-exponencial
i	Constantes cinéticas modelo Langmuir-Hinshelwood
l.u.c.	Base livre de umidade e cinzas
LA	Lascas de madeira
LDCM	Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
L_o	Comprimento dos poros
M	Impacto médio
Mc	Massa molar do carbono
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mi	Massa do char a um tempo i
MME	Ministério de Minas e Energia
MV	Teor de Matéria Volátil
n	Ordem de reação
N	Número de dados
O	Fração mássica de oxigênio na amostra;
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
P/P _o	Pressão relativa
PC	Poder calorífico
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
P _i	Pressão parcial componente i
R	Constante universal dos gases
r	Velocidade de reação
R ²	Coefficiente de correlação não linear
r_{Di}	Máxima velocidade de difusão interna
r_{obs}	Velocidade de reação observada
r_p	Raio do poro
r_s	Velocidade de reação intrínseca
S	Fração mássica de enxofre na amostra
S _{BET}	Área superficial específica
SM	Serragem de madeira
S _o	Área superficial dos poros
SSE	Soma de erros totais
SST	Soma de erros
stub	Suporte metálico
t	Tempo
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica

$T_{X=0,5}$	Temperatura em conversão de 50%
$T_{X=0,8}$	Temperatura em conversão de 80%
u	Teor de umidade
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
V	Quantidade de gás adsorvido
V_m	Quantidade de adsorbato na monocamada
V_{mp}	Volume microporos
V_{tp}	Volume total de poros
W	Massa dentro do reator
w'	Massa de água gerada na combustão
X	Grau de conversão
$X_{calc,i}$	Conversão calculada a temperatura T_i
X_i	Conversão experimental a temperatura T_i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	29
2	OBJETIVOS.....	33
2.1	OBJETIVO GERAL	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	33
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1	BIOMASSAS E SUAS PROPRIEDADES	35
3.1.1	Influência da composição das biomassas	36
3.2	PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA	42
3.2.1	Pirólise de Biomassa	43
3.2.2	Combustão da Biomassa	45
3.2.3	Gaseificação de Biomassa.....	46
3.3	MECANISMOS E CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSAS.....	47
3.3.1	Mecanismos de reação com CO ₂	47
3.3.2	Cinética de gaseificação de biomassas.....	51
3.4	CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÊNEAS GÁS-SÓLIDO.....	54
3.4.1	Processos de transporte de massa em reações heterogêneas (efeitos difusionais).....	54
3.4.2	Modelos cinéticos para gaseificação de biomassas.....	60
3.5	CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	64
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	67
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS E <i>CHAR</i> DE BIOMASSAS.....	67
4.1.1	Biomassas.....	67
4.1.2	Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico	67
4.1.3	Determinação do teor de potássio	69
4.1.4	Isoterma de adsorção/dessorção N ₂	69
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura	70
4.1.6	Análise por espectroscopia na região do infravermelho.....	70
4.1.7	Difração de raios X – DRX.....	71
4.1.8	Desmineralização das amostras de <i>char</i> do bagaço de laranja	71

4.2	PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO CARBONOSO: PIRÓLISE DE BIOMASSA (BL E SM).....	71
4.2.1	Reator de pirólise	71
4.2.2	Metodologia experimental	72
4.3	GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS	75
4.3.1	Analisador Termogravimétrico	75
4.3.2	Metodologia Experimental Utilizando o Analisador Termogravimétrico	77
4.3.3	Análise de Dados Obtidos no Analisador Termogravimétrico	79
4.3.4	Termobalança.....	83
4.3.5	Metodologia Experimental Utilizando a Termobalança	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1	PROPRIEDADES DAS BIOMASSAS	85
5.1.1	Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico	85
5.1.2	Determinação do teor de potássio	87
5.1.3	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	88
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
5.1.5	Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho	92
5.1.6	Difração de Raio-X– DRX.....	93
5.2	GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS	96
5.2.1	Análises Termogravimétricas	96
5.2.2	Avaliação dos efeitos de transferência de massa	98
5.2.3	Reatividade das biomassas.....	102
5.2.4	Estudo Cinético pelo Método não Isotérmico com CO ₂ Puro.	104
5.2.5	Estudo Cinético pelo Método Isotérmico com CO ₂ Puro ..	111
5.2.6	Estudo Cinético do BL pelo Método Isotérmico Utilizando uma Termobalança.....	115
5.2.7	Estudo Cinético pelo Método Isotérmico com Misturas CO ₂ - CO.....	117
5.2.8	Gaseificação pelo método não isotérmico de <i>char</i> de misturas do BL e da SM com CO ₂ puro.	122
5.2.9	Influência da Matéria Mineral na Gaseificação do BL e SM.	123
6	CONCLUSÕES.....	125
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129

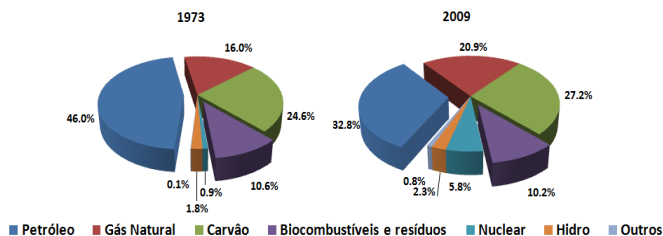
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
----------	---	------------

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial teve como consequência a dependência dos derivados do petróleo para realizar a maioria das atividades produtivas. Pelo fato do petróleo ser um produto não renovável, essa dependência criou um grande número de problemas ocasionados pelas diferenças sociais e culturais existentes entre os principais países produtores e os consumidores. Como resultado, a disponibilidade e o custo do petróleo, com o tempo, são questões quase imprevisíveis.

Grandes esforços têm sido feitos para se encontrar alternativas viáveis para a redução do uso do petróleo como fonte de energia, produzindo sensíveis mudanças na distribuição das diferentes fontes de energia. Como mostra a Figura 1, no ano de 1973, 46,0 % do total da energia gerada no mundo era produzida a partir do petróleo, mas baixou gradualmente até 32,8 % no ano de 2009 (International Energy Agency IEA, 2011). A queda de 13,2 % da participação do petróleo foi coberta principalmente, pelo gás natural e pela energia nuclear, cada uma delas com aproximadamente 5 % de acréscimo, enquanto os 3 % restantes foram supridos majoritariamente pelo carvão.

Figura 1. Distribuição do total da energia gerada no mundo por fontes de energia. (Modificado de International Energy Agency IEA, 2011).

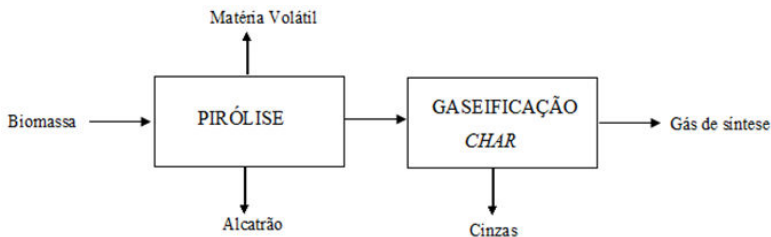


No caso da energia gerada com biocombustíveis e resíduos (biomassas) a produção apresentou um incremento de 91 %, passando de $6,48 \cdot 10^{15}$ kcal em 1973 para $1,24 \cdot 10^{16}$ kcal em 2009. Em contrapartida, a participação no total de fontes de energia a partir de biomassas e resíduos caiu de 10,6 % para 10,2 % (International Energy Agency IEA, 2011). Isto indica que, embora tenham sido feito esforços para aumentar a produção de energia proveniente de materiais renováveis, estes esforços não estão cobrindo o acréscimo da demanda energética global, e muito menos as fontes de energia não renováveis estão sendo substituídas.

Segundo o Balanço Energético Nacional (MME, 2012) referente ao ano 2011, a participação das energias renováveis na matriz energética brasileira representa 44,1 %, em comparação com 13,3 % que é a média mundial, conforme a Agência Internacional de Energia (International Energy Agency IEA, 2011). Já a participação dos renováveis na matriz elétrica brasileira aumentou 88,7 %, sendo a energia hidráulica responsável por 81,7 %, a biomassa por 6,5 % e a eólica por 0,5 %. O anterior coloca o Brasil como um dos países com os maiores programas de energia renovável no mundo, principalmente pelo programa de produção de álcool combustível a partir da cana-de-açúcar.

A principal dificuldade na utilização das biomassas como combustível é devida a sua natureza complexa, o que faz com que elas devam ser submetidas a tratamentos prévios ao uso em sistemas de geração de energia (McGOWAN *et al.*, 2009). Os processos de conversão termoquímica são amplamente utilizados para aproveitar o conteúdo energético das biomassas, em especial o processo de gaseificação, que consiste na transformação termoquímica da matéria sólida orgânica da biomassa em uma mistura gasosa rica em CO e H₂. A descrição geral do processo está apresentada na Figura 2. O processo de gaseificação apresenta vantagens em comparação à combustão direta das biomassas, entre elas se destaca a utilização de gases mais limpos e em menor volume, além do fato de transformar sólido em gás, mais fácil de transportar e manusear, e menores emissões de SO₂ e NO_x, entre outras (BASU, 2010).

Figura 2. Processo de gaseificação de biomassas



A principal fonte de biomassa para geração de energia é a madeira, já que existe em abundância e têm sido usada há muito tempo. Outros tipos de biomassa também podem ser úteis, mas geralmente requerem algum processamento prévio para sua utilização. A produção de laranja no Brasil no ano de 2010 foi de 20,5 milhões de toneladas, sendo o maior produtor mundial, com participação de 38,2 % do mercado de laranja e 57,5 % do suco (USDA, 2013). O principal

produto elaborado de laranja é o suco, mas ele representa 44,8 % da massa total da laranja e, após a extração, é gerada uma grande quantidade de bagaço (casca, semente e polpa), que pode ser aproveitado para diferentes fins como, por exemplo, matéria-prima para a indústria alimentícia e cosmética (TIENNE, DESCHAMPS e ANDRADE, 2004).

O Brasil, além de ser um grande produtor de suco de laranja, é também produtor de alguns derivados do bagaço, tais como as pectinas e o D-limoneno. Após a extração destes materiais do bagaço, o resíduo pode ser utilizado na produção de concentrados para alimentação animal, produção de biocombustíveis ou na geração de energia. Uma dificuldade na utilização do bagaço de laranja para a elaboração de biocombustíveis é que o D-limoneno é um inibidor da atividade dos micro-organismos empregados na fermentação (WILKINS, WIDMER e GROHMANN, 2007).

O volume de produção deste tipo de resíduo poderia causar problemas ambientais gerados pela inadequada deposição dos mesmos, por isso é importante propor alternativas para seu tratamento, sendo o aproveitamento energético uma possibilidade. Quanto ao uso do bagaço de laranja na geração de energia, a presença de óxidos de metais alcalinos, geralmente encontrados em biomassas procedentes de resíduos da agricultura, é uma vantagem para sua transformação, e os converte em matéria-prima para processos de conversão térmica como a gaseificação. Vários estudos (DUPONT *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2010; OLLERO *et al.*, 2003; VAMVUKA, KAROUKI e SFAKIOTAKIS, 2011; HUANG *et al.*, 2009; MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002) demonstram que minerais como K, Na ou Ca atuam como catalisadores das reações de gaseificação, aumentando sua reatividade, permitindo reduzir a temperatura de degradação da biomassa, aumentar a velocidade de reação da gaseificação, produzir gás de síntese e diminuir a produção do resíduo sólido carbonoso.

Comparada com outros tipos de biomassa lignocelulósica, existe relativamente pouca informação na literatura sobre a gaseificação do bagaço de laranja. São reportados estudos de pirólise (LI, *et al.*, 1999; AGUIAR, *et al.*, 2008; MARTINI, 2009; MIRANDA *et al.*, 2009) e alguns trabalhos de gaseificação de outras frutas cítricas, semelhantes ao bagaço de laranja (ROSAS *et al.*, 2010; MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002; OLLERO *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2009; MIN *et al.*, 2011). A principal desvantagem do uso destas biomassas em gaseificação é a influência dos minerais alcalinos na temperatura de fusão das cinzas. Na literatura, existem estudos (PRONOBIS, 2005;

LLORENTE e GARCIA, 2005; PRNOBIS, 2006) que permitem determinar essa influência conhecendo as propriedades das biomassas. No caso da presença de potássio, estudos demonstram que, durante a gaseificação, parte do teor de potássio é acumulado no leito do reator (TURN *et al.*, 1998; GABRA *et al.*, 2001; SALO e MOJTAHEDI, 1998; MATSUOKA, 2008), viabilizando certas condições de uso desta matéria-prima como fonte de energia para processos de conversão térmica, ainda mais no caso de países como Brasil com alta produção deste tipo de resíduo.

A gaseificação de biomassas com alto teor de material alcalino é também justificada pelo uso das mesmas em processos de co-gaseificação e gaseificação parcial. Durante a co-gaseificação é possível aumentar a reatividade de outros combustíveis sólidos, como o carvão ou a madeira, (KANASTAKI e VAMVUKA, 2006; FERMOSO *et al.*, 2010; XU e QIAO, 2012) além de aumentar a variedade de matéria-prima disponível através do deslocamento de parte do combustível fóssil com biomassa, podendo ser reduzidas às emissões dos gases de efeito estufa e a poluição. Já o uso da gaseificação parcial de biomassas para a obtenção de carvão ativado é outra opção interessante, pois a presença de minerais alcalinos produz uma ativação adicional da estrutura do carvão que, com um posterior tratamento térmico, se converte em um sólido com alta capacidade de adsorção (ROSAS *et al.*, 2010; TANCREDI *et al.*, 1996).

A motivação deste trabalho é o estudo de um resíduo que é abundante, com alto potencial energético, e que ainda não foi estudado seu aproveitamento mais eficiente mediante a aplicação de uma tecnologia não convencional como a gaseificação, que apresenta vantagens em comparação com outros processos, como a combustão, e para o que é necessário um estudo detalhado da cinética de gaseificação do bagaço de laranja em dióxido de carbono. As propriedades físico-químicas do bagaço de laranja, em particular o teor de potássio, fazem desta biomassa uma matéria-prima atrativa para seu uso em processos de gaseificação e representa um ponto de partida para sua posterior utilização em aplicações como adsorvente ou catalisador na co-gaseificação de outros materiais menos reativos. A serragem procedente de resíduos de madeira será usada como biomassa padrão dada a homogeneidade relativa que apresenta nas suas propriedades e os numerosos estudos na literatura que permitiram comparar os resultados obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de gaseificação do bagaço de laranja (BL) e da serragem de madeira (SM) com CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o BL, a SM e os resíduos carbonosos da pirólise (*char*) por meio da área superficial BET, difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, análise imediata e análise elementar.
- Gaseificar com CO₂, pelo método isotérmico e não isotérmico, o *char* do BL e da SM utilizando um analisador termogravimétrico que opera à pressão atmosférica.
- Determinar os parâmetros cinéticos da gaseificação das biomassas avaliando-se o modelo cinético que melhor se ajuste aos dados experimentais.
- Avaliar o efeito da matéria mineral na gaseificação do BL com CO₂.
- Avaliar o efeito da temperatura de gaseificação na velocidade de reação do BL e da SM utilizando o método isotérmico;
- Avaliar o efeito da pressão parcial de CO₂ e CO na velocidade de reação do BL utilizando o método isotérmico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSAS E SUAS PROPRIEDADES

Existem diversas definições para o termo biomassa. Algumas amplamente aceitas a nível internacional são:

“A biomassa é a fração não fóssil de resíduos industriais e municipais” (*United Nations Framework Convention on Climate Change* - UNFCCC, 2005).

“A biomassa é definida como qualquer matéria vegetal usada diretamente como combustível ou convertida em outras formas antes da combustão” (*Organisation for Economic Co-operation and Development* - OECD, 2007).

“Biomassa é a parte renovável dos resíduos sólidos urbanos, em forma de produtos sólidos, ou seus derivados gasosos e líquidos” (*International Energy Agency*, IEA World Energy Outlook, 2006).

As principais fontes geradoras de biomassa são a agricultura, a indústria madeireira, os resíduos municipais, as culturas energéticas e os resíduos biológicos (BASU, 2010). As biomassas podem ser classificadas como combustíveis sólidos de acordo com sua diversidade biológica, fonte e origem (VASSILEV *et al.*, 2010). Os tipos de biomassa são:

- Madeira e biomassa lenhosa: coníferas ou de folhas caducas, angiospermas ou gimnospermas, caule das plantas, galhos, folhas, casca, cavacos, pellets, briquetes, serraria, serragem e outras espécies de madeira.
- Biomassa de espécies herbáceas e agrícolas. Classificam-se como:
 - Gramíneas e flores: alfafa, arundo, bambu, cana, alcachofra, painço amarelo, outros.
 - Palhas: cevada, feijão, linho, milho, menta, aveia, arroz, centeio, gergelim, girassol, trigo, outros.
 - Outros resíduos: frutas, conchas, cascas, caroços, grãos, sementes, espigas de milho, sementes, bagaço, forragem, polpas, outros.
- Biomassa aquática: algas de água doce, macro algas (azul, verde, azul-verde, castanho, vermelho) ou microalgas, outros.
- Animal: ossos, carne de ossos, cama de frango, outros.

- Biomassa contaminada e biomassa de resíduos industriais: resíduos sólidos urbanos, madeira de demolição, resíduos derivados de combustível, lodo de esgoto, resíduos hospitalares, papéis, aglomerados e caixas de madeira, outros.
- Mistura de biomassas: mistura das variedades acima classificadas.

3.1.1 Influência da composição das biomassas

As biomassas provenientes da madeira e espécies herbáceas e agrícolas são do tipo lignocelulósico, isto é, são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o composto orgânico mais abundante das paredes celulares vegetais, sendo que a quantidade da celulose se encontra entre 33 % e 90 % (BASU, 2010). A celulose é um polissacarídeo formado pela união de moléculas de D-glucopiranosose através de ligações β -1,4-glicosídicas. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila conferem uma estrutura cristalina à celulose tornando-se altamente impermeável à dissolução e hidrólise utilizando reagentes químicos comuns (WHITE, CATALLO e LEGENDRE, 2011).

Ao contrario da celulose, a hemicelulose é um polissacarídeo heterogêneo e amorfo, composto principalmente por xilose e monossacarídeos de cinco carbonos e possui massa molar menor que 30000. Há uma grande variação da sua composição dependendo de cada biomassa (McKENDRY, 2002). A lignina consiste de uma complexa rede de unidades aromáticas que serve para inibir a absorção de água através das paredes celulares. Possui uma estrutura reticulada e baseada em unidades fenilpropanóicas interligadas por diferentes tipos de ligação (SHARMA *et al.*, 2004).

Baseando-se nas proporções de celulose, hemicelulose e lignina, pode-se prever a eficácia dos processos de conversão de biomassas, pois diferenças químicas entre estes componentes terão influência sobre sua reatividade química. Turner e colaboradores (2010) desenvolveram um modelo para pirólise de madeira descrevendo as reações químicas dos principais componentes das paredes celulares da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). Yanik e colaboradores (2008) estudaram o efeito do tipo de catalisador sobre a gaseificação hidrotérmica de três biomassas, determinando a eficiência do processo por meio da análise dos compostos provenientes da degradação da celulose.

Várhegyi e colaboradores (1989) modelaram a decomposição do bagaço de cana-de- açúcar através de duas reações paralelas de primeira

ordem, descrevendo a decomposição da celulose e hemicelulose. O modelo descreveu de forma aceitável a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar. Lv e colaboradores (2010) estudaram a influência do conteúdo de celulose, lignina e espécies minerais alcalinas e alcalinoterrosas na pirólise e gaseificação de seis tipos de biomassas. Particularmente, na reação de gaseificação, o aumento do teor de celulose aumentou a temperatura de gaseificação e, por conseguinte, o tempo de gaseificação. Pelo contrário, a presença das espécies minerais aumentou a reatividade do resíduo sólido carbonoso da pirólise (*char*).

3.1.1.1 Diagrama de van Krevelen

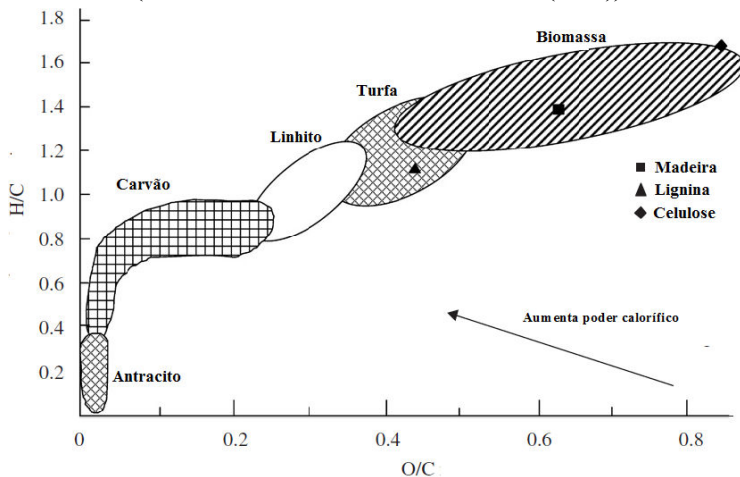
As biomassas são biopolímeros constituídos principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e em menores proporções por elementos como o enxofre. Já a composição das espécies inorgânicas muda dependendo do tipo de biomassa. Em geral, a proporção dos elementos maiores (> 1 %) na biomassa em ordem decrescente de abundância é: C > O > H > N > Ca e K e a de elementos menores (0,1-1 %) é: Si > Mg > Al > S > Fe > P > Cl > Na (VASSILEV *et al.*, 2010).

As relações hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) são maiores para as biomassas em comparação com os carvões. Isto é mostrado na Figura 3 por meio do Diagrama de Van Krevelen. Este gráfico permite classificar os combustíveis sólidos em função da proporção atômica e é usado também para avaliação indireta da aromaticidade das amostras (VAN KREVELEN, 1950; SHARMA *et al.*, 2001; BASU, 2010). Altos valores de H/C e baixos de O/C representam maior poder calorífico dos combustíveis. O alto teor de oxigênio e hidrogênio nas biomassas é responsável pelos altos teores de matéria volátil (48 – 86 % base seca), em comparação com os combustíveis fósseis (12 – 68 % base seca) (VASSILEV *et al.*, 2010).

A reatividade das biomassas está relacionada com sua composição química. Senneca (2007) realizou estudos de pirólise e gaseificação com três tipos de biomassa: casca de azeitona (CA), lascas de madeira (LM) e casca de semente de pinheiro (CP). A partir do diagrama de Van Krevelen sugeriu uma maior reatividade para LM devido às maiores relações O/C e H/C em relação à amostra de CP, o que foi confirmado pelos resultados experimentais. Em contrapartida, a

casca de azeitona apresentou menores valores para estas relações e uma maior reatividade em CO_2 em relação aos outros materiais. O comportamento foi justificado pelo alto teor de cinzas e quantidade de óxido de potássio na casca de azeitona.

Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para combustíveis sólidos. (Modificado de Prins e colaboradores (2007))



Prins e colaboradores (2007) desenvolveram um modelo baseado no equilíbrio químico para comparar as eficiências na reação de gaseificação dos combustíveis mencionados no diagrama de Van Krevelen (madeira e carvão). Baseados na composição de carbono, hidrogênio e oxigênio dos combustíveis, estabeleceram que são recomendadas relações (O/C) menores que 0,4 e 0,3 em temperaturas de gaseificação de 1200 -1500 K, respectivamente. Embora a proposta não tenha considerado a composição das cinzas nem outros elementos nas biomassas, os autores advertem sobre a possibilidade de considerar modificações nas propriedades dos combustíveis altamente oxigenados antes da sua gaseificação, por meio de pré-tratamentos térmicos, separação de algum dos seus componentes (lignina, por exemplo) ou co-gaseificação com carvão.

Kirubakaran e colaboradores (2009), baseados na análise elementar de 13 biomassas, calcularam a porcentagem de carbono que poderia ter sido convertido a monóxido de carbono (CO) pelo oxigênio disponível na biomassa (bio-oxigênio). De 56,5 – 87 % de carbono poderia ter sido convertido em CO dependendo do bio-oxigênio

disponível na biomassa. Embora o carbono, durante a pirólise, também seja consumido para a formação de metano e hidrocarbonetos, teoricamente é possível gaseificar as biomassas na ausência de ar (auto-gaseificação).

3.1.1.2 Influência do conteúdo mineral das biomassas

Para determinar o desempenho dos processos de conversão térmica, é de fundamental importância o conhecimento dos componentes inorgânicos das biomassas, pois, mesmo a baixas concentrações, eles poderiam catalisar ou inibir a degradação da matéria orgânica (DeGROOT e SHAFIZADEH, 1983).

As concentrações dos elementos inorgânicos nas amostras de BL e SM utilizadas neste estudo foram reportadas por José e colaboradores, 2010 (Tabela 1). Observa-se que para o BL a proporção dos minerais segue a relação $K > Ca > Si > Mg > Na$. Destaca-se o alto teor de potássio nas amostras comparado com os outros elementos presentes nelas, o que é característico das biomassas procedentes de resíduos de agricultura que contém altas concentrações de elementos alcalinos facilmente absorvidos do solo (MILES *et al.*, 1996; VASSILEV *et al.*, 2010).

Tabela 1. Composição química nas cinzas de BL e SM.

Análise Química das cinzas ^{a,b} (% b.s.)	BL	SM
Fe ₂ O ₃	6,2	4,4
CaO	16,1	31,3
MgO	4,2	11,6
Na ₂ O	0,2	1,7
K ₂ O	31,5	10,4
SiO ₂	10,2	15,7
Al ₂ O ₃	3,8	12,3
TiO ₂	0,3	3,9
P ₂ O ₅	8,5	2,7
MnO	0,1	2,1
SO ₄	2,9	3,0
PF e outros	16,2	0,8
B/A _(+P)	4,7	2,0

^aFonte: JOSÉ *et al.* (2010); ^bFluorescência de raio-x.

Os principais elementos formadores das cinzas dos resíduos de madeira são o resultado de processos bioquímicos e absorção de minerais do solo, essenciais para o crescimento da planta. Os elementos Ca, K, Mg fazem parte dos macro nutrientes (WERKELIN, SKRIFVARS e HUPA, 2005) e o alto teor de Si (não essencial para o crescimento da planta) frequentemente é introduzido em combustíveis de biomassa como areia, argila e outros componentes do solo durante a colheita, transporte e operações de processamento dos produtos (VASSILEV *et al.*, 2010). Na SM, a proporção de minerais nas cinzas segue a sequência decrescente $Ca > Si > Mg > K > Na$, observando-se uma maior proporção de metais alcalinoterrosos (Ca+Mg) comparado ao BL.

Destaca-se o baixo valor da relação entre óxidos básicos e ácidos ($B/A_{(+P)}$) para a serragem de madeira comparado ao BL. Esta é uma propriedade importante para a classificação das biomassas para seu uso em processos de conversão térmica, como a combustão, devido ao impacto sobre a temperatura de fusão das cinzas.

Vassilev e colaboradores (2010) analisaram a composição de 86 variedades de biomassa e, baseados nos valores médios, determinaram os óxidos mais abundantes nelas. No caso de biomassas procedentes de madeira e resíduos da madeira a proporção foi $CaO > SiO_2 > K_2O > MgO > Al_2O_3 > P_2O_5$ (ETIEGNI e CAMPBELL, 1991; MISRA, RAGLAND e BAKER, 1993; DEMIRBAS, 2005; WIGLEY *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2004; MILES *et al.*, 1996; BRYERS, 1996; TILLMAN, 2000; VAMVUKA e ZOGRAFOS, 2004; MILES *et al.*, 1995; ZEVENHOVEN-ONDERWATER *et al.*, 2000; WEI, SCHNELL e HEIN, 2005; MOILANEN, 2006; THEIS *et al.*, 2006; THY *et al.*, 2006; MASIA *et al.*, 2007; LAPUERTA *et al.*, 2008) e para as biomassas procedentes de resíduos da agricultura foi $K_2O > SiO_2 > CaO > P_2O_5 > MgO > Al_2O_3$ (DEMIRBAS, 2004; BRYERS, 1996; VAMVUKA e ZOGRAFOS, 2004; MILES *et al.*, 1995; WERTHER *et al.*, 2000; FENG *et al.*, 2004; MASIA *et al.*, 2007; LAPUERTA *et al.*, 2008; UMAMAHESWARAN e BATRA, 2008; MADHIYANON, SATHITRUANGSAK e SOPONRONNARIT, 2009). Na Tabela 2 se compara a matéria inorgânica das biomassas procedentes da agricultura e dos resíduos de madeira com a consideração de que a quantidade de cinzas para os resíduos de agricultura é maior que para os resíduos de madeira (VASSILEV *et al.*, 2010).

Tabela 2. Proporção da matéria inorgânica nas cinzas de biomassas de resíduos de madeira e agricultura.

Óxidos	Madeira e resíduos de madeira^{a,b}	Resíduos de agricultura^{a,c}
SiO ₂	22,2	24,47
CaO	43,03	16,58
K ₂ O	10,75	28,25
P ₂ O ₅	3,48	7,27
Al ₂ O ₃	5,09	4,90
MgO	6,07	6,62
Fe ₂ O ₃	3,44	4,84
SO ₃	2,78	3,80
Na ₂ O	2,85	3,05
TiO ₂	0,29	0,22

^a% peso; ^bValores médios de 28 variedades de biomassas;

^cValores médios de 24 variedades de biomassas.

Fonte: Vassilev *et al* (2010).

Raveendran e colaboradores (1995) reportaram a composição e propriedades da madeira e de outros 12 tipos de biomassas e determinaram a influência da composição orgânica e da matéria mineral sobre a distribuição dos produtos da pirólise e das propriedades dos produtos. Depois que as amostras foram desmineralizadas, a máxima velocidade de devolatilização e a temperatura inicial de decomposição da matéria orgânica aumentaram para todas as biomassas. O rendimento em matéria volátil também aumentou, exceto para a casca de arroz, casca de amendoim e palha de coco. Eles atribuíram este comportamento ao alto teor de lignina e de potássio (e/ou zinco).

Em geral, as espécies metálicas alcalinas (K, Na) e alcalinoterrosas (Ca, Mg) aumentam a velocidade das reações de gaseificação de biomassas (ZHU, SONG e LIN, 2008; ZHANG *et al.*, 2008; DUPONT *et al.*, 2011; MITSUOKA *et al.*, 2011; VAMVUKA, KAROUKI e SFAKIOTAKIS, 2011; WANG *et al.*, 2010; YIP *et al.*, 2010). Já o Si produz o efeito contrário porque em certas proporções inibe a reação (DUPONT *et al.*, 2011; KANNAN e RICHARDS, 1990). McKendry (2002) advertiu sobre o fato de que o teor de sílica intrínseca de uma fonte de biomassa pode ser baixo, mas a

contaminação com o solo introduzido durante a colheita pode aumentar o teor total de sílica de forma significativa.

Um alto teor de minerais alcalinos nas cinzas das biomassas também pode ter aspectos negativos. Eles contribuem para diminuição do ponto de fusão das cinzas causando problemas operacionais pela sinterização das mesmas (LLORENTE e GARCIA, 2005). Também pode se apresentar vaporização de compostos alcalinos, que causam corrosão dos equipamentos. Estudos sugerem que para esses problemas poderiam ser utilizados aditivos ou materiais que permitam capturar estas espécies tanto na fase gasosa como na fase sólida (FRENCH e MILNE, 1994; MARSHALL, 2009).

Na literatura (LLORENTE e GARCIA, 2005; PRONOBIS, 2005) se encontram diversas correlações que consideram a influência dos principais componentes das cinzas na formação de depósitos e incrustações nos diferentes equipamentos de conversão térmica. Pronobis (2005) estudou a co-combustão de carvão com biomassas e propôs a correlação dada pela Equação (1). O índice $(B/A)_{(+P)}$ considera a relação entre óxidos básicos e ácidos. Quanto maior é o valor deste índice maior a tendência à incrustação e sinterização das cinzas. Embora seja inicialmente sugerida para carvões, pode também ser utilizada para biomassas.

$$(B/A)_{(+P)} = \left[\frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5)}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} \right] \quad (1)$$

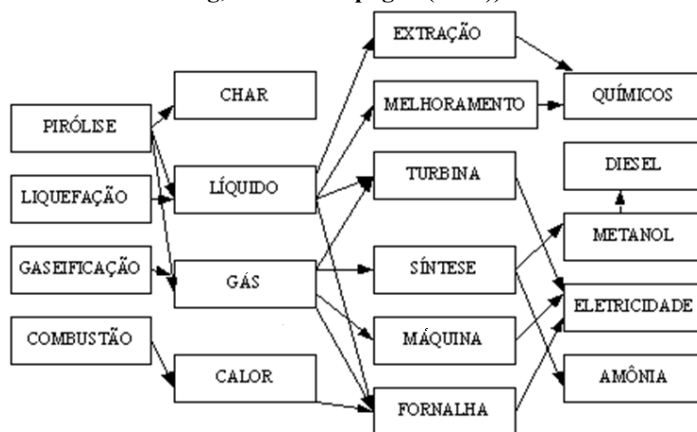
Segundo Pronobis (2005), valores do índice $(B/A)_{(+P)}$ superiores a 0,75 indicam baixas temperaturas de fusão, valores inferiores a 0,75 altas temperaturas de fusão e valores próximos a 0,75 temperaturas de fusão da ordem de 1473 K.

3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA DE BIOMASSA

Os processos de conversão termoquímica de biomassa, que incluem a gaseificação, a pirólise, a combustão direta e a liquefação, são amplamente aplicados à biomassa com o objetivo de aproveitar o seu conteúdo energético. Estudos sobre a conversão termoquímica das

biomassas encontram-se reportados por Lora e Andrade (2009), Balat e colaboradores (2009), Zhang Xu e Champagne (2010) e Demirbas (2009). Na Figura 4 apresentam-se os principais processos termoquímicos para obtenção de energia, incluindo as aplicações e tipos de produtos gerados. Pode-se ver que o principal objetivo dos processos é a produção de potência, combustíveis ou de produtos químicos.

Figura 4. Tecnologias de conversão térmica de biomassa. (Modificado de Zhang, Xu e Champagne (2010)).



Quanto ao estado físico, os principais produtos dos processos termoquímicos são: um produto sólido carbonizado, um produto líquido de composição complexa conhecida como alcatrão e um produto gasoso. As características deles dependem das propriedades físico-químicas da matéria-prima, da taxa de aquecimento, da temperatura inicial e final do processo, da pressão e do tipo de reator (BARRIO, 2002). Na Tabela 3 estão mostradas as diferenças entre os processos de conversão termoquímica de acordo com as temperaturas de cada reação (BASU, 2010).

3.2.1 Pirólise de Biomassa

Como foi mencionada anteriormente, a pirólise consiste na degradação térmica de um sólido na ausência total de um agente oxidante. Os produtos da pirólise são classificados em três tipos: gases (voláteis), líquido pirolítico e *char*. A distribuição deles é afetada por fatores como a temperatura, a pressão, a taxa de aquecimento, a

atmosfera de gás, o tipo de reator, o tempo de residência, o tempo da reação, as propriedades da biomassa, entre outros (Di BLASI, 2008).

Tabela 3. Comparação dos principais processos de conversão termoquímica.

Processo	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem
Liquefação	523 - 603	5-20	Essencial	Não requerido
Pirólise	653 - 803	0,1-0,5	Não requerido	Necessário
Combustão	973 - 1673	>0,1	Não requerido	Não essencial, mas pode ajudar.
Gaseificação	773 - 1573	>0,1	Não essencial	Necessário

Fonte: Basu (2010).

Os principais gases gerados pela pirólise são: hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrocarbonetos saturados e insaturados que podem ser usados para geração de potência ou produção de calor (BARRIO, 2002). A composição do líquido pirolítico depende do tratamento térmico usado, da temperatura e do tempo de residência dos vapores no ambiente de reação (DI BLASI, 2008), mas principalmente consistem de hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos aromáticos oxigenados como fenol e água proveniente do teor de umidade da biomassa ou como produto das reações de decomposição (BARRIO, 2002).

A Tabela 4 resume as condições que maximizam a quantidade de um determinado produto na reação de pirólise (ZHANG, XU e CHAMPAGNE, 2010). Observa-se que, dependendo da temperatura da reação e do tempo de residência, a pirólise pode-se dividir em pirólise rápida, intermediária e lenta. O estudo conclui que, em geral, é possível obter maior rendimento do *char* com baixas temperaturas e taxas de aquecimento, mas se o líquido é o produto desejado, é necessário uma combinação de temperatura moderada, curtos tempos de residência e altas taxas de aquecimento.

3.2.2 Combustão da Biomassa

A combustão é um fenômeno complexo que envolve transferências de calor e de massa interligadas com reações químicas e fluxo de fluidos. Na queima de combustíveis sólidos e líquidos, as reações do carbono, hidrogênio e enxofre com o oxigênio liberam grandes quantidades de energia, que pode ser aproveitada para produzir calor.

Tabela 4. Rendimento típico dos produtos da reação de pirólise (base seca) em comparação com a gaseificação.

Modo	Condições	Líquido	Char	Gás
Rápido	Temperatura moderada (em torno de 773 K), tempo de residência do vapor quente curto ~ 1s.	75%	12%	13%
Intermediário	Temperatura moderada (em torno de 773 K), tempo de residência do vapor quente moderado 10-20 s.	50%	20%	30%
Lenta (Carbonização)	Temperatura baixa (em torno de 673 K), tempo de residência do sólido muito longo.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (em torno de 1073 K), tempo de residência de vapor e sólido longo.	5%	10%	85%

Fonte: Zhang, Xu e Champagne (2010).

A combustão em condições reais resulta na emissão de poluentes derivados de frações de carbono não queimado e pela presença de outros elementos como enxofre, nitrogênio ou cloro, entre outros. A redução efetiva desses poluentes pode ser conseguida pela otimização do processo de combustão, promovendo-se boa mistura entre combustível e ar, tempo de retenção suficiente a altas temperaturas e com baixo excesso de ar. Isto faz com que, em geral, os combustíveis gasosos produzam menos poluentes que os líquidos e, por sua vez, esses menos do que os sólidos (McGOWAN *et al.*, 2009).

Jenkins e colaboradores (1998) estabeleceram algumas diferenças entre o valor energético das biomassas com outros combustíveis. A razão estequiométrica ar/combustível está na faixa entre 14 e 17 para hidrocarbonetos combustíveis e para as biomassas, esta relação encontra-se entre 4 e 7 devido ao maior teor de oxigênio nas biomassas. Também compararam as temperaturas adiabáticas da chama para biomassas, as quais se concentram na faixa de 2000 a 2700 K, com aquelas de combustíveis como o metano (CH_4) no ar que são de aproximadamente 2300 K.

3.2.3 Gaseificação de Biomassa

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de biomassa em altas temperaturas (1073 a 1373 K) na presença pobre de um agente oxidante que, através da oxidação parcial, produz um fluxo de gás de CO e H_2 que pode ser usado na indústria química como gás de síntese, na siderurgia como gás redutor e em usinas termoelétricas como gás combustível (JOSÉ, 1992).

O agente de gaseificação afeta diretamente a qualidade do gás obtido como produto do processo de gaseificação. Dependendo do agente utilizado, o processo tem diferente distribuição de produtos. Os principais agentes de gaseificação são: ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono, hidrogênio ou mistura destes gases.

O processo de gaseificação ocorre em quatro etapas (HUBER *et al.*, 2006), que são descritas como:

- Secagem (373-473 K): nesta fase ocorre, gradativamente, a remoção de umidade no material.
- Pirólise (473-773 K): constitui na decomposição molecular, na ausência de oxigênio molecular, produzindo três frações: o *char*, uma fração de líquidos (alcatrão e óleos) e uma fração de gás rico em hidrogênio e monóxido de carbono;
- Oxidação parcial (1073-1573 K): utiliza uma quantidade de oxigênio menor que aquela exigida estequiometricamente para uma combustão completa de produtos de pirólise. A maioria das reações são exotérmicas e produzem a energia necessária para realizar a fase de gaseificação;
- Gaseificação ou redução (773-1273 K): depois de ter consumido todo o oxigênio, são realizadas as reações de redução entre os produtos gasosos (CO_2 e H_2O) e os resíduos sólidos para produzir H_2 e CO.

As reações durante todo o processo estão mostradas na Tabela 5 (TEGGERS e JÜNTGEN, 1984 *apud* JOSÉ, 1989).

Tabela 5. Reações de gaseificação a 298 K.

Tipo de reação	Reação	ΔH [kJ/gmol]
Reações heterogêneas gás-sólido		
Heterogênea do gás de água	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+119
Boudouard	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	+162
Hidrogenação	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87
Combustão parcial	$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	-123
Combustão Completa	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-406
Reações homogêneas gás-gás		
Homogênea do gás de água (conversão de Shift)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-42
Metanação	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-208

Fonte: Teggers e Jüntgen (1984) *apud* José, (1989).

3.3 MECANISMOS E CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSAS

3.3.1 Mecanismos de reação com CO_2

A reação de gaseificação do carbono com dióxido de carbono é conhecida como reação de Boudouard. Para o estudo dos mecanismos da reação de materiais carbonáceos em CO_2 , é aceita a reação global apresentada na Equação (2):



Na literatura, esta equação é explicada a partir de dois mecanismos: troca de oxigênio e inibição por CO. Ergun (1956) propõe o mecanismo de troca de oxigênio através das reações (3) e (4),



sendo que C_f é um sítio ativo livre e $C(O)$ o oxigênio quimissorvido. Na reação 3, a troca de oxigênio se dá na superfície do carbono, onde o CO_2 forma o complexo oxigênio-carbono e uma molécula de CO dissociada. A gaseificação propriamente dita se dá na reação 4 pela dessorção do complexo $C(O)$. Esta última reação é lenta e irreversível. Com a dessorção do complexo $C(O)$ se dá a ruptura da estrutura reticular formando um novo sítio ativo. Neste mecanismo assume-se que o número de sítios ativos livres, C_f , permanece constante durante a conversão do carbono.

Outro mecanismo foi proposto por Gadsby (1948) e Grabke (1972), no qual demonstraram que a adsorção do monóxido de carbono nos centros ativos inibe a reação (3) e, como consequência, diminui a quantidade de complexos $C(O)$ deslocando o equilíbrio da reação (reações (5)-(7)):



Experimentos feitos por Mentser e Ergun (1967) usando o método do traçador isotópico verificaram o mecanismo de troca de oxigênio a baixa pressão e determinaram as velocidades das reações na faixa entre 1023 -1123 K reportando uma diminuição do efeito de inibição com o aumento da temperatura.

Anos mais tarde, Laurendeau (1978) e Koenig, Squires e Laurendeau (1985) mostraram que nos mecanismos da reação de gaseificação do carbono é possível que a quimissorção aconteça em sítios únicos ou em sítios duplos, favorecendo assim uma migração dos intermediários produzidos para sítios mais estáveis na superfície.

Finalmente, Blackwood e Ingeme (1960) fizeram pesquisas com relação à reação de Boudouard a pressões entre 2-40 bar e apresentaram um modelo estendido àquele descrito por Gadsby (1948) que leva em consideração as seguintes etapas adicionais (reações (8) e (9)):



Estudos cinéticos realizados por Gadsby (1948), Walker e colaboradores (1959), Strange e Walker (1976) e Ergun (1956) à pressão atmosférica e condição de estado estável, concluíram que a equação de Langmuir-Hinshelwood descreve o mecanismo da reação de acordo com a Equação (10a):

$$r = \frac{kP_{CO_2}}{1+k_1P_{CO}+k_2P_{CO_2}} \quad (10a)$$

$$k = i_1; k_1 = \frac{i_{-1}}{i_2}; k_2 = \frac{i_1}{i_2} \quad (10b)$$

Sendo que:

P_{CO_2} : pressão parcial de CO_2 .

P_{CO} : pressão parcial de CO .

k_i, k : parâmetros cinéticos dependentes da temperatura.

Esta equação descreve a dependência com a pressão parcial de CO_2 e inclui o efeito da inibição pelo monóxido de carbono. A ordem da reação com relação ao CO_2 depende do material, da pressão, da composição do gás e da temperatura, e varia entre 0 e 1.

Assumindo que os parâmetros k, k_1 e k_2 dependem da temperatura segundo comportamento tipo Arrhenius (MÜHLEN, VAN HECK e JÜNTGEN, 1985; OLLERO, 2002), tem-se:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (11)$$

$$k_1 = k_{01} \exp(-(E_2 - E_1)/RT) \quad (12)$$

$$k_2 = k_{02} \exp(-(E_2 - E)/RT) \quad (13)$$

Sendo que:

k_0 : fator pré-exponencial.

E_i : energia de ativação.

A equação de Langmuir-Hinshelwood ajusta bem muitos dados experimentais de reações $C-CO_2$, mas a interpretação das constantes k, k_2 e k_3 dependerão dos mecanismos de reação assumidos (WALKER, RUSINKO e AUSTIN, 1959; ADERIBIGBE e SZEKELY, 1981).

Walker, Rusinko e Austin (1959) demonstraram que a expressão dada pela Equação (10a) é consistente com diferentes mecanismos de reação assumidos.

Em particular, o mecanismo de reação proposto por Ergun (1956) (reações (3) e (4) envolve adsorção num único sítio e dessorção, mas Laurendeau (1978) sugere que a reação (3) poderia ser um processo de adsorção de sítio duplo, composto de mais passos fundamentais, por exemplo:



Se $C'(CO)$ é uma espécie transitória de curta duração, a aplicação da aproximação de estado estável gera a reação (3) e, assim, o mecanismo permanece formalmente como de adsorção num único sítio.

Na ausência de CO, uma posterior simplificação pode ser realizada na Equação (10a) (DEGROOT e SHAFIZADEH, 1984; OLLERO *et. al.*, 2003):

$$r = k P_{CO_2}^n \quad (16)$$

Ergun (1956) também reduz a expressão para a taxa de reação (Equação (10a)) a uma diferente expressão com o objetivo de mostrar a importância da relação CO/CO₂:

$$r = \frac{i_2}{1 + \frac{i_{-1} P_{CO}}{i_1 P_{CO_2}}} \quad (17)$$

Freund (1985) e Cerfontain *et al.* (1987) também mostraram que a velocidade da reação de gaseificação dependia da relação P_{CO}/P_{CO_2} e não da pressão do CO₂ ou da pressão de CO.

Existe relativamente pouca informação na literatura sobre a cinética de gaseificação de biomassas com CO₂ incluindo o efeito de inibição do monóxido de carbono. Se destacam os trabalhos de Barrio e Hustad (2001), Ollero *et al.* (2003), Gadsby *et al.* (1948), Rathmann *et al.* (1995) apud Barrio e Hustad (2001), Illerup e Rathmann (1995) apud Barrio e Hustad (2001), Bandyopadhyay e Ghosh. (1996) apud Barrio e Hustad (2001). Em todos os casos foi determinado o efeito de inibição do CO sob a reação de gaseificação e os dados experimentais apresentaram bom ajuste empregando o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Em particular, Barrio e Hustad (2001) determinaram a reatividade da serragem de bétula com CO₂ em pressões parciais de 0,5 e 0,2 bar ($P_{CO} / P_{CO_2} = 0,1 - 1,25$) e concluíram que a relação P_{CO} / P_{CO_2} é um parâmetro relevante no efeito de inibição do CO sobre a reatividade da biomassa em estudo. No caso de Ollero *et al.* (2003), Bandyopadhyay *et al.* (1996) apud Barrio e Hustad (2001) e Gadsby *et al.* (1948), este parâmetro esteve na faixa entre 0 - 0,57; 0,25 - 4,0 e 0,38 - 1,65, respectivamente.

3.3.2 Cinética de gaseificação de biomassas

A gaseificação do *char* pode ser feita com vapor de água e/ou CO₂, sendo maior a velocidade da reação e o poder calorífico do gás produzido quando o vapor de água é utilizado como agente gaseificante. Moilanen e Saviharju (1997) estudaram a gaseificação de serragem de madeira em atmosfera de CO₂/CO e H₂O/H₂ encontrando valores de energia de ativação de 229 e 217 kJ/gmol, respectivamente. Marquez-Montesinos e colaboradores (2002) gaseificaram casca de toranja e obtiveram energias de ativação de 130 – 170 kJ/gmol em presença de vapor de água, e 197 – 249 kJ/gmol em presença de CO₂, indicando que a reação é mais rápida na presença da água. No entanto, o estudo da gaseificação em CO₂ é importante considerando a redução de emissões deste composto na atmosfera.

Em nível industrial, o vapor de água é mais usado que o CO₂ em processos como gaseificação ou ativação, mas em nível de laboratório o CO₂ é preferido devido à velocidade de reação mais lenta em temperaturas em torno de 993 K, o que permite um melhor controle do processo da gaseificação, além da análise de diferentes variáveis (ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007; IRFAN, USMAN e KUSAKABE, 2011).

As variáveis de maior impacto sobre a reatividade do *char* são a taxa de aquecimento, a temperatura, o tempo de pirólise e a presença de matéria inorgânica (DI BLASI, 2009). As altas taxas de aquecimento durante a pirólise favorecem a obtenção de um resíduo sólido com maior reatividade devido à formação de cavidades durante a volatilização, que facilitam a difusão dos reagentes e produtos durante a gaseificação (DI BLASI, 2009).

Cetin e colaboradores (2004) reportaram o aumento da reatividade em CO₂ de três amostras de biomassas (bagaço de cana, pinus e eucalipto) com o incremento da taxa de aquecimento durante a pirólise, explicando que as partículas de *char* sofrem uma deformação,

desenvolvendo uma estrutura diferente à biomassa virgem. É conhecido também que existe uma combinação ótima entre taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência, os quais devem ser determinados. Um aumento na temperatura e tempo de residência tem efeitos negativos sobre a reatividade das biomassas, ocasionando uma melhor organização da estrutura da matriz orgânica e com isto uma diminuição do número de sítios ativos para a reação (MERMOUD *et al.*, 2006; KUMAR e GUPTA, 1994).

Existe um grande número de estudos sobre o efeito de elementos e compostos inorgânicos sobre a gaseificação de carvões (SAMS e SHADMAN, 1983; KANNAN e RICHARDS, 1990; ADÁNEZ e DE DIEGO, 1990; LIZZIO e RADOVIC, 1991; BAI *et al.*, 2010; SHENQI *et al.*, 2011), mas sobre a gaseificação de biomassas a quantidade de estudos é menor. A influência destes compostos é determinada usando diferentes métodos:

- Impregnação das amostras de biomassa com minerais antes de pirolisar (HAWLEY *et al.*, 1983; HUANG *et al.*, 2009; STRUIS *et al.*, 2002);
- Impregnação das amostras de biomassa com minerais depois da sua pirólise (MITSUOKA *et al.*, 2011);
- Desmineralização ou lavagem das biomassas antes de pirolisar (VAMVUKA, KAROUKI e SFAKIOTAKIS, 2011);
- Desmineralização ou lavagem dos resíduos sólidos da pirólise com conteúdo de matéria inorgânica (KAJITA *et al.*, 2009, MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002; MITSUOKA *et al.*, 2011; YIP *et al.*, 2010);
- Comparação direta de biomassas com diferentes teores de matéria inorgânica (MOILANEN, 2006; DUPONT *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2008).

Cada um dos métodos envolve particularidades. Com a impregnação dos minerais nas amostras de biomassa, é possível que a estrutura delas seja modificada, criando mudanças adicionais ao comportamento. São conhecidas as interações que os elementos inorgânicos poderiam ter, por exemplo, durante a pirólise com o *char* e que influenciam na reatividade das biomassas (KEOWN, HAYASHI e LI, 2008). Por outro lado, a localização dos elementos inorgânicos impregnados poderia não ser comparável àquela dos elementos originalmente presentes na biomassa (DUPONT *et al.*, 2011). No caso dos tratamentos para a desmineralização das amostras, eles devem ser

efetivos, afetando tanto a superfície externa da partícula como a superfície interna ou microporosa (MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002). Já as comparações entre amostras que possuem naturalmente diferentes concentrações de matéria mineral podem ter a vantagem de não usar métodos que modifiquem a estrutura das biomassas.

O Quadro 1 mostra um resumo dos parâmetros cinéticos obtidos por diversos autores para a gaseificação com CO₂ de diferentes tipos de biomassas. A energia de ativação encontra-se em torno de 200 kJ/gmol. No entanto, a ordem de reação para o CO₂ apresenta valores dispersos. Essa informação é útil para justificar as aproximações consideradas nos modelos cinéticos.

Quadro 1. Parâmetros cinéticos para gaseificação de biomassas com CO₂.

Material	Temperatura (K)	P _{CO2} (kPa)	E _a (kJ/gmol)	n ^a	Referência
Serragem de madeira	1073 - 1273	0,88 - 23	217	0,7	Groeneveld e van Swaaij, 1980
Serragem de pinus	973 - 1173	0,05 - 0,5	200	0,6	DeGroot e Shafizadeh, 1984
Serragem de álamo	973 - 1173	0,05 - 0,5	196	0,6	DeGroot e Shafizadeh, 1984
Cavaco de acácia	1023 - 1223	101	151 - 218		Kumar e Gupta, 1994
Cavaco de eucalipto	1023 - 1223	101	180 - 213		Kumar e Gupta, 1994
Serragem de pinus	973 - 1173	101	229		Moilanen e Saviaharju, 1997
Serragem de eucalipto	1043 - 1123	101	236 - 261		Tancredi <i>et al.</i> , 1996
Casca de arroz	1023 - 1173	101	197		Bhat, Ram Bheemarasetti e Rajeswara, 2001
Serragem de bétula	1023 - 1273	5-101	215	0,38	Barrio e Hustad, 2001
Palha de trigo	973 - 1273	3-101	205,6	0,52	Risnes e Hustad, 2001
Serragem de picea	973 - 1273	3-101	220	0,36	Risnes e Hustad, 2001
Casca de toranja	998 - 1073	101	197 - 249		Marquez-Montesinos <i>et al.</i> , 2002
Bagaço de azeitona	1072 - 1223	20-50	133	0,43	Ollero <i>et al.</i> , 2003

^a ordem da reação para CO₂

Quadro 1. (Continuação). Parâmetros cinéticos para gaseificação de biomassas com CO₂.

Material	Temperatura (K)	P _{CO2} (kPa)	E _A (kJ/gmol)	n ^a	Referência
Bagaço de azeitona	1073 - 1173	20-50	143	0,4	Gómez-Barea, Ollero e Fernández-Baco, 2006a
Palha de trigo	1113 – 1223	101	145		Zhu, Song e Lin, 2008
Cavaco de pinus	1073 – 1323	10,1-40,5	245	0,7	Van De Steene <i>et al.</i> , 2011
Serragem de pinus	1123-1323	2-9	134-172	0,62	Seo <i>et al.</i> , 2010
Lascas de madeira	1023-1183	5-100	259	0,64	Senneca, 2007
Casca de azeitona	1023-1183	5-100	200	0,50	Senneca, 2007
Casca-semente de pinheiro	1023-1183	5-100	213	0,59	Senneca, 2007
Carvões de pinheiro e bétula	A taxas entre 5-20 K/min até 1373 K	51-101	262	0,40	Khalil <i>et al.</i> , 2009
Abeto chinês impregnado com CH ₃ COOK	A 10 K/min até 1473 K	101	149	-	Huang <i>et al.</i> , 2009
Seringueira	1173-1373	20-101	210	0,71	Standish e Tanjung, 1988
Madeira faia	993-1023	70-101	200		Klose e Wölki, 2005
Casca palma	1023-1053	70-101	299		Klose e Wölki, 2005

^a ordem da reação para CO₂

3.4 CINÉTICA DE REAÇÕES HETEROGÊNEAS GÁS-SÓLIDO

3.4.1 Processos de transporte de massa em reações heterogêneas (efeitos difusionais)

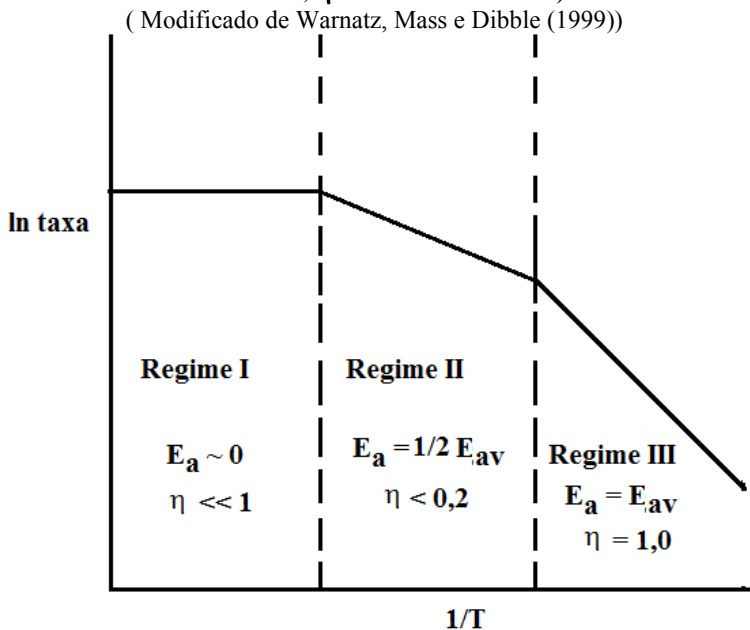
A reatividade de uma partícula sólida é determinada pelas seguintes etapas (LEVENSPIEL, 1999):

- difusão do agente gaseificante, através da camada de gás, para a superfície do sólido;

- difusão do reagente gasoso através dos poros do sólido ou do sólido parcialmente reagido;
- adsorção na superfície de reação;
- reação química do reagente adsorvido e o sólido;
- dessorção dos produtos gasosos da superfície de reação;
- difusão dos produtos gasosos do sólido e camada de cinzas;
- difusão dos produtos gasosos, através da camada de gás, para o gás ambiente.

Cada uma destas etapas tem uma influência sobre a velocidade da reação durante a operação de um gaseificador. O regime da reação é determinado identificando a etapa limitante do processo. Na conversão de um sólido três regimes são identificados (LAURENDEAU, 1978), representando a mudança da velocidade da reação do *char* e o perfil da concentração do CO_2 com a temperatura (Figura 5).

Figura 5. Regimes ideais para gaseificação do *char* em função da temperatura. (E_a : energia de ativação; E_{av} : energia de ativação verdadeira; η : fator de efetividade)



Regime I. A reação se dá na superfície externa da partícula porque existe limitação pela transferência de massa do reagente até a

superfície do sólido (transferência de massa externa). O *char* diminui de tamanho a massa específica constante.

Regime II. Quando a temperatura e o tamanho da partícula aumentam, é possível que a taxa de difusão das espécies gasosas dentro dos poros seja comparável à taxa da reação, limitando a entrada do gás dentro do *char*.

Regime III. Estabelecido para baixas temperaturas e partículas de *char* suficientemente pequenas para que a taxa de difusão seja mais rápida que a taxa da reação química. Desta maneira, o processo se encontra no controle cinético. Sob estas condições, a ordem da reação e a energia de ativação são os valores verdadeiros. O tempo de conversão e a velocidade da reação são independentes do tamanho da partícula e pode ser determinada a velocidade ‘intrínseca’ da reação.

Em temperaturas maiores na superfície da partícula, a velocidade da reação aumenta e a reação global se desloca do regime cinético (I) ao regime controlado pela difusão (III), resultando em pouca reação no interior dos poros (BASU, 2010).

A Tabela 6 (LAURENDEAU, 1978) mostra a influência relativa de diversos parâmetros experimentais na reatividade do *char*. A influência é classificada como alta, média e baixa (A, M e B, respectivamente). A temperatura, a pressão e o diâmetro da partícula (d_p) são parâmetros do processo; a porosidade (θ) e a concentração de sítios ativos ([Ct]) são propriedades do *char*. O regime I é favorecido pela facilidade de acesso ao interior da partícula (d_p baixo, θ alto) e com baixos valores dos parâmetros T, P e [Ct] consistentes com uma baixa reatividade química. O regime II é favorecido a valores médios desses parâmetros e o regime III é o caso contrário do I.

Tabela 6. Influência de parâmetros experimentais sobre o mecanismo controlador na reação gás-*char*.

Parâmetro	Regime I	Regime II	Regime III
Temperatura	B	M	A
Pressão	B	M	A
Sítios ativos [Ct]	B	M	A
Diâmetro da partícula	B	M	A
Porosidade, θ	A	M	B

Impacto Alto (A), Médio (M) e Baixo (B).

Os efeitos de transferência de massa que alteram a velocidade de reação intrínseca (r_s) para uma velocidade de reação observada (r_{obs}) são

quantificados introduzindo o fator de efetividade interno (η) o qual é definido de acordo com a Equação (18) (FOGLER, 2005; IRFAN, USMAN e KUSAKABE, 2011; Di BLASI, 2009).

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r_s}, \quad (18)$$

sendo que:

- η : fator efetividade interno [adimensional];
- r_{obs} : velocidade de reação observada [kmol/s];
- r_s : velocidade de reação intrínseca [kmol/s].

De uma maneira geral, $\eta = 1$ quando o regime cinético é estabelecido e $\eta < 1$ quando existem limitações pela transferência de massa. Existem muitas correlações para determinar o fator de efetividade de uma reação heterogênea (SMITH, 1978; JAMALUDDIN, TRUELOVE e WALL, 1983; VALIX *et al.*, 1992; SMITH e TYLER, 1972; FOGLER 2005; GÓMEZ-BAREA, OLLERO e VILLANUEVA, 2006b), as quais estão baseadas nas propriedades do *char*, nas velocidades de reação e na composição do gás. Também existem outras aproximações teóricas como o critério de Weisz-Prater para determinar se a difusão interna é a etapa controladora. O parâmetro de Weisz-Prater (C_{WP}) é dado pelas Equações (19) e (20).

$$C_{WP} = \eta\phi^2 \quad (19)$$

$$C_{WP} = \frac{r_{obs}}{r_{Di}} \quad (20)$$

sendo que:

- ϕ : módulo de Thiele [adimensional];
- r_{Di} : máxima velocidade de difusão interna [kmol/s].

Se $C_{WP} \ll 1$ não existe limitação pela difusão nem gradientes de concentração dentro dos poros do sólido, e se $C_{WP} \gg 1$ a difusão interna limita a reação. O parâmetro de Weisz-Prater (C_{WP}) em função dos parâmetros experimentais é dado pelas Equações (21-24) (GÓMEZ-BAREA, OLLERO e VILLANUEVA, 2006b).

$$C_{WP} = \frac{dX}{dt} \frac{\rho_s d_p^2}{36(1-X)C_g D_e M_c} \quad (21)$$

$$D_e = \frac{1}{\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}} \quad (22)$$

$$D_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_g}} r_p \quad (23)$$

$$D_m = 1,4 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,8} \quad (24)$$

sendo que:

- d_p : Diâmetro da partícula [m];
- ρ_s : Massa específica do sólido (determinado por picnometria) [kg/m^3];
- X : Grau de conversão [adimensional];
- T : Tempo [s];
- C_g : Concentração do gás [kmol/m^3];
- D_e : Difusividade efetiva [m^2/s];
- M_c : Massa molar do carbono [kg/kgmol];
- M_g : Massa molar do gás [kg/kgmol];
- D_k : Difusividade de Knudsen [m^2/s];
- D_m : Difusividade molecular [m^2/s];
- R : Constante universal dos gases = 8314 [$\text{J}/\text{K kgmol}$];
- T : Temperatura [K];
- r_p : Raio do poro (determinado por análise de adsorção/dessorção N_2 a 77 K)[m].

A difusividade efetiva (D_e) através dos poros da partícula (Equação (22)) é uma combinação da difusão dos reagentes através da massa do gás (difusão molecular na Equação 23) e a difusão do gás que é impedida por colisões entre as moléculas e as paredes dos poros (difusão Knudsen, Equação (24)).

Mehta e Aris (1971) desenvolveram um método gráfico para calcular o fator de efetividade a partir da Equação (25). O termo do lado

direito da equação pode ser medido, e $\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2}$ pode ser calculado

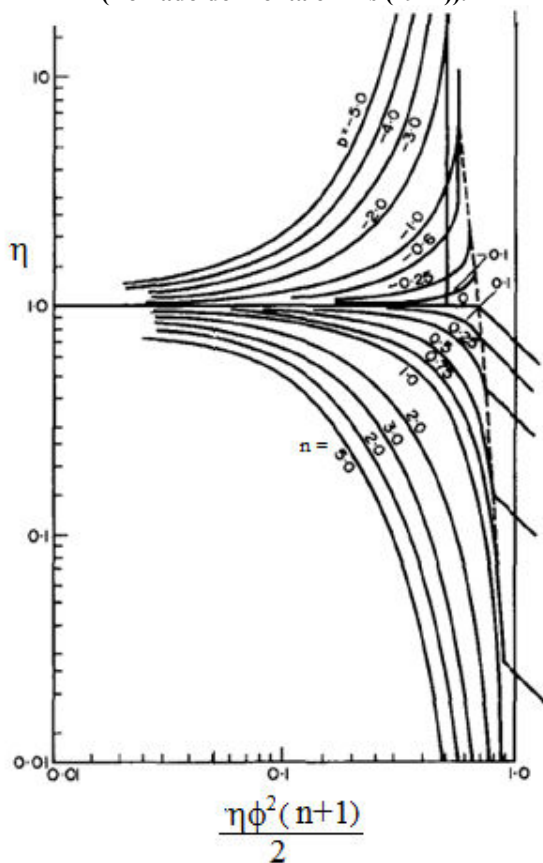
a partir de dados experimentais (VALIX *et al.*, 1992). A Figura 6 mostra as correlações citadas às diferentes ordens da reação.

$$\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2} = \frac{\gamma(dX/dt)(n+1)}{2S_{BET}D_eC_g(1-\chi)} \quad (25)$$

sendo que:

- χ : $(dX/dt) / (dX/dt)_{\max}$ [adimensional];
- dX/dt : Velocidade de reação observada [1/s];
- S_{BET} : Área superficial específica [m²/g];
- n : Ordem de reação verdadeira [adimensional];
- γ : Fator forma ($d_p/6$ para uma esfera)[m].

Figura 6. Fatores de efetividade vs. $\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2}$ à diferentes ordens da reação.
(Tomado de Mehta e Aris (1971)).



Com relação às limitações por transferência de massa externa, Fogler (2005) apresenta um modelo para uma partícula isolada, que considera os casos limites de difusão e reação numa partícula de catalisador. Como resultado, sugere o uso de velocidades do fluido altas e/ou pequenos diâmetros de partícula para garantir que a reação se encontre dentro do regime de controle cinético.

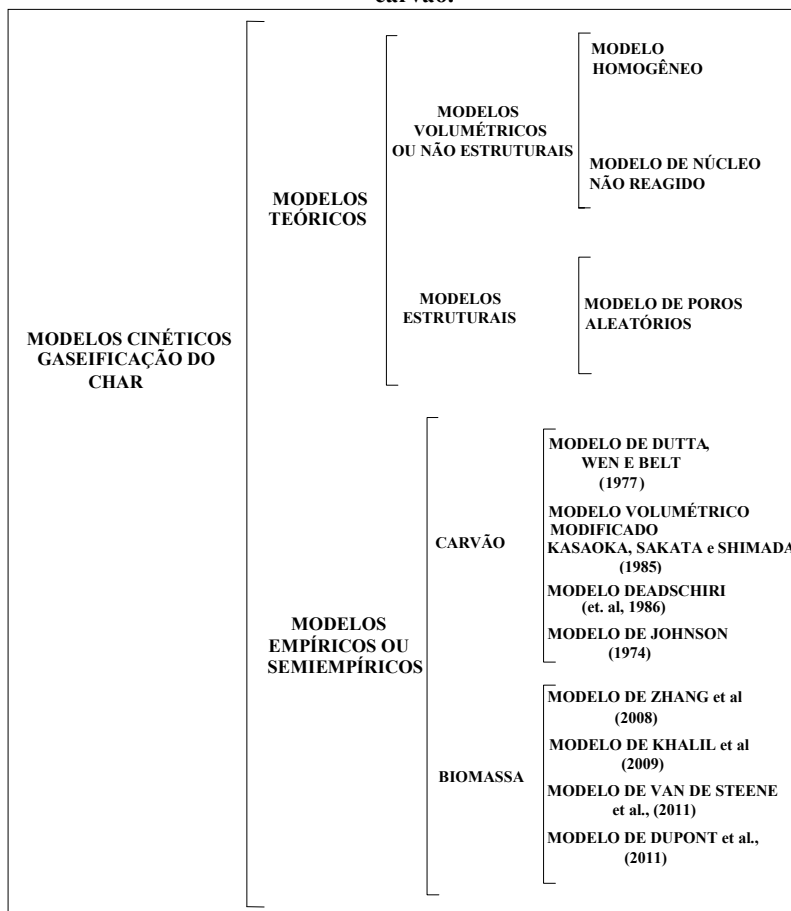
Doraiswamy e Sharma (1984) *apud* Bu (2009) apresentaram um método experimental para avaliar os efeitos de transferência de massa externa numa reação gás-sólido. O princípio teórico deste método está baseado no fato de que na ausência de efeitos de transferência de massa externa, a conversão medida (X) em função do tempo (t) deve ser independente da agitação mecânica ou hidrodinâmica ocasionada pelo fluxo de um fluido, em um tempo de residência fixo.

O tempo de residência é calculado com W/F (W = massa dentro do reator; F = vazão do gás) em um gráfico de X versus F , em diferentes tempos. Porém, com W/F fixo é possível determinar os efeitos de transferência de massa externa na reação. Se a conversão variar com a vazão do gás, haverá efeitos de transferência de massa. Sofekun e Doraiswamy (1996) usaram esta aproximação na modelagem cinética da oxidação de sulfeto de zinco com uma série de experimentos realizados em termobalança utilizando temperaturas entre 811 – 903 K em diferentes concentrações de oxigênio. Usaram o maior valor de temperatura e a menor concentração de oxigênio para determinar a mudança da conversão com a vazão do gás. Para esse caso, valores acima de 85 cm³/min a uma razão $W/F = 0,18$ foram adequados para determinar o regime cinético.

3.4.2 Modelos cinéticos para gaseificação de biomassas

Diferentes modelos têm sido propostos para as reações de gaseificação do *char* (Figura 7). Os mais simples são aqueles que não consideram mudanças na estrutura do sólido, e suas equações são derivadas do conhecimento dos fenômenos que acontecem durante a reação e não de um ajuste de dados. Os mais usados são o modelo homogêneo e o modelo de núcleo não reagido que foram aplicados inicialmente para ajustar os dados das reações de gaseificação de carvão.

Figura 7. Modelos cinéticos desenvolvidos para gaseificação de biomassa e carvão.



O modelo homogêneo (YAGI e KUNII, 1961; ISHIDA e WEN, 1971; SZÉKELY e EVANS, 1971; MOLINA e MONDRAGÓN, 1998; FERMOSE *et al.*, 2010) assume que a reação heterogênea gás-sólido acontece como uma reação homogênea através da partícula. O gás reage com o resíduo sólido em todos os lugares possíveis, dentro e fora da superfície da partícula. A área da superfície da reação diminui linearmente com a conversão. A velocidade da reação para este modelo é dada pelas equações (26-28):

$$\frac{dX}{dt} = k F(X) \quad (26)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (27)$$

$$F(X) = 1-X \quad (28)$$

sendo que:

k : Constante cinética da reação [1/s];

k_0 : Fator pré-exponencial [1/s];

E_a : Energia de ativação [kJ/gmol];

T : Temperatura [K];

R : Constante universal dos gases;

X_i : Conversão : $\frac{m_o - m_i}{m_o - m_f}$;

t : Tempo [s];

$m_{o,f,i}$: Massa do *char* a um tempo inicial, final, i.

O modelo de núcleo não reagido foi introduzido por Yagi e Kunii (1961), depois estudado por Székely e Evans (1971) e, posteriormente, considerado por Levenspiel (1999). O modelo assume que a partícula é composta de um conjunto de grãos uniformes não porosos, e a reação acontece na superfície dos grãos, de tal forma que o espaço entre eles constitui uma rede porosa. O comportamento do núcleo diminuindo seu tamanho se aplica a cada um destes grãos. O modelo prevê uma diminuição da velocidade da reação e da área da superfície durante a reação (YAGI e KUNII, 1961; SZÉKELY e EVANS, 1971; ADSCHIRI *et al.*, 1986; GÓMEZ-BAREA, OLLERO e VILLANUEVA, 2006b; MOLINA e MONDRAGÓN, 1998; LEVENSPIEL, 1999; FOGLER, 2005; FERMOSE *et al.*, 2010). A velocidade da reação para este modelo é dada pela Equação (29):

$$\frac{dX}{dt} = k (1-X)^{2/3} \quad (29)$$

O modelo de poros aleatórios (GÓMEZ-BAREA, OLLERO e VILLANUEVA, 2006b; OCHOA *et al.*, 2001; FERMOSE *et al.*, 2010; SANGTONG-NGAM e NARASINGHA, 2008) é outro modelo teórico que considera mudanças na estrutura do sólido. Foi desenvolvido por

Bhatia e Perlmutter (1980) e Gavalas (1980) *apud* Molina e Mondragón (1998) e considera a sobreposição da superfície dos poros, reduzindo a área disponível para a reação. Este modelo consegue prever um máximo quando a reação está acontecendo, e considera efeitos de competição entre o crescimento dos poros durante a fase inicial de gaseificação e a destruição deles devido à coalescência de poros vizinhos quando a reação está acontecendo. A velocidade da reação para este modelo é dada pelas Equações (30) e (31).

$$\frac{dX}{dt} = k (1-X) \sqrt{[1-\psi \ln(1-X)]} \quad (30)$$

$$\psi = \frac{4\pi L_o}{\rho_s S_o^2} \quad (31)$$

sendo que:

ψ : Parâmetro relacionado à estrutura de poro da amostra não reagida ($X=0$) [adimensional];

L_o : Comprimento dos poros [m/kg];

S_o : Área superficial dos poros [m²/kg];

ρ_s : Densidade do sólido [kg/m³].

Os modelos empíricos e semi-empíricos descrevem bem os resultados experimentais, mas seus parâmetros não tem significado físico; sua importância se deve a sua simplicidade na aplicação nas reações gás-sólido. Os modelos empíricos propostos para gaseificação de *char* representam modificações aos modelos teóricos já mencionados. É assim que, no caso da gaseificação de carvão, o modelo de Johnson (1974) *apud* Goyal *et al.* (1989) é uma variação do modelo de núcleo não reagido, e da mesma forma são adicionados outros parâmetros ao modelo homogêneo nas propostas de Dutta, Wen e Belt (1977) *apud* Molina e Mondragón (1998), Adshiri *et al.* (1986) e Kasaoka, Sakata e Shimada., (1987) (modelo volumétrico modificado).

Dadas as diferenças entre as propriedades das biomassas e do carvão, os modelos teóricos e empíricos, inicialmente propostos para o carvão, não se ajustam à reatividade apresentada pelas biomassas. Elas possuem menor quantidade de cinzas em comparação com os carvões e presença de matéria mineral que contribui para aumentar sua reatividade com o aumento da conversão. No caso dos carvões, modelos como o de poros aleatórios predizem reatividades máximas a valores de conversão menores que 0,4. Zhang e colaboradores (2008) propuseram um modelo cinético semi-empírico baseado no modelo de poros aleatórios e

conseguiram prever a reatividade em vapor de água de 14 biomassas em toda a faixa de conversão. Além disso, os parâmetros introduzidos proporcionaram informação relacionada com os teores de potássio nas amostras de *char* estudadas.

Dupont e colaboradores (2011) modificaram o modelo de núcleo não reagido adicionando um parâmetro específico para cada amostra de biomassa testada. Boas correlações foram obtidas entre este parâmetro e a razão potássio/silício ao prever a velocidade da reação de gaseificação com vapor de água das biomassas em estudo. Van de Steene e colaboradores (2011) propuseram a introdução de uma função de superfície $F(X)$, determinada experimentalmente, e que leva em conta a não esfericidade da partícula e as mudanças na morfologia do *char*. O modelo pode prever a conversão de acordo com o modelo homogêneo, o modelo de núcleo não reagido ou um caso intermédio, entre eles do mesmo modo que o modelo proposto por Khalil e colaboradores (2009), onde três parâmetros ajustáveis predisseram o comportamento de biomassas de madeira gaseificadas com CO_2 .

3.5 CINÉTICA DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Uma grande quantidade de técnicas experimentais pode ser utilizada para a avaliação dos parâmetros cinéticos de reações gás-sólido (TOMASHEVITCH *et al.*, 1998; ASADULLAH *et al.*, 2010). A análise térmica representa um dos métodos mais adequados, permitindo observar a cinética do processo continuamente. Também é apropriada para determinar a cinética intrínseca de reações de gaseificação, pois geralmente usa temperaturas abaixo de 1273 K e, com isso, é possível evitar, sem grande dificuldade, os efeitos da difusão de reagentes e produtos a altas temperaturas sobre a velocidade de reação (SIMABELLA, YUAN e MAYS, 2005).

Os métodos termoanalíticos se dividem em duas categorias: métodos isotérmicos e não isotérmicos. Nos métodos isotérmicos a amostra é mantida a temperatura constante e vários experimentos são conduzidos em diferentes temperaturas para determinar a dependência da velocidade da reação com a temperatura. Nos métodos não isotérmicos o sólido é submetido a um aumento gradual da temperatura a uma taxa de aquecimento constante e, em teoria, poderia ser possível obter os parâmetros cinéticos com uma só taxa de aquecimento constante. Porém, muitos estudos (MIURA E SILVESTON, 1989; JESS e ANDRESEN, 2010) advertem sobre a necessidade de efetuar pelo

menos três experimentos no estudo de uma reação a diferentes taxas de aquecimento, com o propósito de encontrar o modelo mais apropriado.

Miura e Silveston (1989) estudaram a gaseificação do *char* de carvão em presença do ar entre 623 e 823 K. Uma termobalança foi empregada para efetuar a gaseificação em condições não-isotérmicas com taxas de aquecimento entre 1 e 10 K/min. A demonstração consistiu em ajustar o modelo cinético aos dados experimentais separadamente para cada taxa de aquecimento, aparentemente com bons resultados. Porém, para cada taxa foram obtidos diferentes valores de E_A e k_0 , o que não é conveniente. Ao calcular os parâmetros com todos os dados das diferentes taxas encontraram-se diferenças apreciáveis no ajuste dos modelos, sendo o melhor ajuste o do modelo de poros aleatórios para aquele caso. A conclusão é que a obtenção de parâmetros com boa repetibilidade dos dados experimentais para uma taxa única não é evidência suficiente para aceitar a validade de um modelo e dos parâmetros cinéticos. Foram feitos ensaios isotérmicos para comprovar os resultados obtidos para os parâmetros calculados.

Muita controvérsia existe na utilização de um ou outro método na cinética de gaseificação de materiais carbonosos. Em geral, prevalecem os estudos utilizando o método isotérmico porque é mais simples no tratamento das equações, evitando as aproximações matemáticas para calcular os parâmetros cinéticos. Em controvérsia, o método não isotérmico aproveita a informação da reação que acontece antes de alcançar as condições isotérmicas, o que é importante quando mais de uma reação acontece, por exemplo, em sólidos com zonas de diferentes reatividades como produto da sua heterogeneidade intrínseca (JESS e ANDRESEN, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS E *CHAR* DE BIOMASSAS

4.1.1 Biomassas

As biomassas utilizadas neste trabalho foram bagaço de laranja (BL), constituído de cascas, sementes e polpa, e serragem de resíduos de madeira (SM). O bagaço utilizado foi obtido de amostras do produto resultante da extração industrial de suco de laranja da região de São Paulo, com a vantagem de ter um produto característico da indústria da laranja, homogêneo e livre de D-limoneno e outros óleos essenciais que são extraídos no mesmo processo produtivo da laranja. Da mesma maneira, as amostras de SM utilizadas provêm do resíduo gerado da indústria madeireira da região de Santa Catarina. As amostras de BL e SM foram secas em um secador granulador do tipo tambor rotativo, modelo Bruthus, fabricado pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. de Joinville (SC) até atingirem teor de umidade entre, aproximadamente, 10% e 30%. Após a secagem, foram recebidas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC para caracterização. As amostras foram moídas, peneiradas ($D_p < 150 \mu\text{m}$), secas a 378 K e guardadas em frascos em atmosfera de nitrogênio até seu posterior uso.

4.1.2 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico

A análise elementar das amostras foi realizada em um equipamento CHNS Leco TruSpec Micro, disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As análises foram realizadas conforme o procedimento descrito pela norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). As amostras são queimadas em um forno de combustão em uma temperatura de 1423 K. Os produtos da combustão passam posteriormente para um forno secundário com temperatura de 1123 K para sua oxidação total. Por meio dessa análise foram determinados os teores de carbono, hidrogênio e enxofre sob a forma de CO_2 , H_2O e SO_2 , através de um detector de infravermelho, e o teor de nitrogênio através

de um detector de condutividade térmica. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença. Os ensaios foram realizados em triplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas.

A análise imediata foi realizada no LEMA utilizando-se um forno mufla de acordo com as metodologias descritas pelas normas ASTM E 870 (ASTM, 1982) e ASTM E 1755 (ASTM, 1984) para as biomassas e as normas ASTM D 1762 (ASTM, 2001), ASTM D 3174 (ASTM, 2002), ASTM D 3175 (ASTM, 2002) para o *char* de biomassa. Por meio dessa análise determinam-se os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo de combustíveis sólidos. Os ensaios foram realizados em triplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas.

O poder calorífico do *char* do BL e SM foram calculados usando um modelo teórico amplamente difundido proposto por Dulong (BUCKLEY, 1991). O poder calorífico superior (PCS), baseado na soma dos calores desprendidos pela combustão dos elementos que integram o material, foi calculado a partir da Equação (32), e o poder calorífico inferior (PCI), obtido pela diferença do PCS com a energia retida pela água na forma de vapor, foi calculado a partir das Equações (32-34).

$$PCS = 8100C + 34400 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500S \quad (32)$$

$$PCI = 8100C + 34400 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500S - 580W' \quad (33)$$

$$W' = 9H + u \quad (34)$$

sendo que:

- PCS : Poder calorífico superior [kcal/kg];
- PCI : Poder calorífico inferior [kcal/kg];
- C : Fração mássica de carbono na amostra;
- H : Fração mássica de hidrogênio na amostra;
- O : Fração mássica de oxigênio na amostra;
- S : Fração mássica de enxofre na amostra;
- u : Fração de umidade;
- W' : Água de combustão.

4.1.3 Determinação do teor de potássio

O teor de potássio nas amostras do BL e do *char* de BL foi analisado pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS, com introdução da amostra por nebulizador pneumático em um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo NexION 300 D disponível no laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da UFSC. As amostras foram digeridas em uma estação de microondas, marca Milestone, modelo ETHOS PLUS, usando 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) bi-distilado e 2 ml de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) supra-puro em frascos de Teflon[®]. O programa de temperatura utilizado foi o seguinte: 2 minutos em temperaturas de 296 – 358 K; 5 minutos em temperaturas de 358 -418 K; 3 minutos em temperaturas de 418 – 483 K; 10 minutos em temperatura de 483 K. Os frascos de Teflon[®] foram resfriados e abertos adicionando-se 0,5 mL de ácido fluorídrico tri-distilado. Após esta adição, os mesmos foram fechados e levados ao micro-ondas para correr novamente o programa citado. Os frascos foram resfriados novamente e as amostras transferidas para tubos de polipropileno, sendo rasados para um volume final de 50 mL. (TAYLOR, 2010). Os ensaios foram realizados em duplicata, no qual os valores representam uma média aritmética das mesmas.

4.1.4 Isoterma de adsorção/dessorção N₂

Para a análise das propriedades texturais das biomassas e do *char*, determinaram-se o volume total de poros, o volume de microporos e a área superficial BET no equipamento Autosorb-1, Quantachrome, disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. O volume total de poros foi determinado à pressão relativa de 0,99 e o volume de microporos calculado utilizando o método t-plot (DE BOER *et al.*, 1965).

A partir dos dados de pressão relativa e do volume do gás adsorvido determinou-se a superfície específica dos sólidos pelo método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). A equação BET na forma linear é dada pela Equação (35). As isotermas de adsorção de N₂ a 77 K foram medidas em pressões relativas (P/P₀) variando de 0,05 a 0,35, uma vez que esta relação linear só é obtida nesta faixa de valores de pressão relativa. P₀ é a pressão de saturação do adsorbato

$$\frac{1}{V \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m C_{BET}} \frac{P}{P_0} \quad (35)$$

sendo que:

V : Quantidade de gás adsorvido;

P/P₀ : Pressão relativa;

V_m : Quantidade de adsorbato na monocamada;

C_{BET}: Constante BET.

C_{BET} está relacionado com a energia de adsorção da primeira camada adsorvida. O volume da monocamada é convertido à área superficial usando o volume ocupado por uma molécula de nitrogênio igual a 1,62•10⁻¹⁹ m².

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

Para a observação e análise das características microestruturais das amostras de biomassas antes e depois do processo de pirólise, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM-6390LV. As amostras foram fixadas com cola prata em um suporte metálico (*stub*) e, para melhorar a condutividade delas, as mesmas foram recobertas pela deposição de íons metálicos de ouro necessários para a interação do feixe eletrônico com a amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

4.1.6 Análise por espectroscopia na região do infravermelho

Com objetivo de determinar os grupos funcionais presentes, as amostras foram submetidas à análise de espectrometria de absorção da região do infravermelho na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC utilizando um espectrofotômetro modelo FTLA 2000 da marca ABB. A preparação das amostras consistiu na elaboração de uma pastilha por prensagem das amostras secas com uma porção de Brometo de potássio (KBr) grau analítico sob vácuo. (ROBERTS, 1993).

4.1.7 Difração de raios X – DRX

As fases cristalinas das cinzas das amostras de biomassa e *char* de biomassa foram identificadas pela análise de difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC utilizando um Difratômetro X'Pert Multi-Purpose, *Philips*, com *scan* de 0,05/s e radiação de Cu K α . Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 3-80 graus. As fases cristalinas foram identificadas com referência aos padrões do Joint Committee on Power Diffraction Standards Data, JCPDS 1993 usando o software X'PertHighScore Plus V. 2.0 (PANalytical BV, Netherlands).

4.1.8 Desmineralização das amostras de *char* do bagaço de laranja

Para determinar o efeito da matéria mineral na gaseificação do BL, foi preparado um *char* com baixo conteúdo de cinzas (± 5 %) por meio da desmineralização das amostras com HCl, segundo a metodologia descrita por Nowakowski e Jones (2008). O tratamento ácido foi realizado aquecendo 0,1 g de amostra de *char* em 10 mL de uma solução HCl 0,1 M por 6 horas em temperatura de 333 K. Depois de 48 horas a amostra em HCl foi novamente aquecida na mesma temperatura por mais 6 horas, filtrada e lavada com água deionizada até ficar livre de Cl⁻ (usando uma solução de nitrato de prata 0,1 M). Finalmente a amostra foi seca em temperatura de 333 K até massa constante.

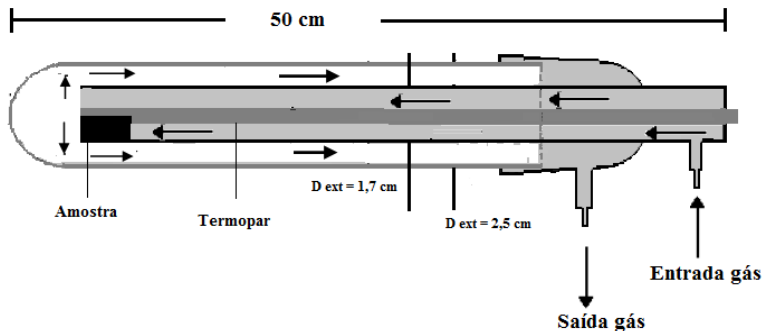
4.2 PREPARAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO CARBONOSO: PIRÓLISE DE BIOMASSA (BL E SM)

4.2.1 Reator de pirólise

Os ensaios de pirólise foram realizados na temperatura de 1173 K em um reator tubular de quartzo de 25 mm de diâmetro externo e 500 mm de comprimento disponível no LEMA. Um termopar tipo K inserido no reator permitiu medir a temperatura da amostra durante todo o experimento. O reator tem uma saída que permite a coleta dos voláteis gerados durante o processo, os quais são condensados em um banho termostático. Para o aquecimento do reator foi utilizado um forno tubular MOD DI-600RP marca DIST com uma potência de 2300 W. A

temperatura máxima do forno é de 1423 K e para controlar as taxas de aquecimento foi usado um controlador de temperatura digital microprocessado com auto-sintonia PID. Um esquema do reator de pirólise é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Esquema do reator de pirólise



4.2.2 Metodologia experimental

Como gás inerte para o processo da pirólise foi utilizado nitrogênio grau 4.6 FID, com uma vazão de 400 mL_N/min, determinada a partir da velocidade superficial do gás através da amostra de sólido. Na literatura (SHARMA *et al.*, 2002, GRONLI, 1996) a faixa recomendável encontra-se entre 0,05-0,3 m/s; a velocidade usada foi de 0,2 m/s. O controle da vazão foi feito com uma válvula agulha e na medição usou-se um rotâmetro instalado à entrada do reator. O uso do gás inerte permitiu além da ausência de oxigênio dentro do reator para a devolatilização da matéria orgânica, diminuir a diferença de temperatura entre a amostra e o ambiente na zona aquecida e a rápida saída da matéria volátil, que é produto das reações primárias do processo da pirólise.

Para manter condições inertes dentro do reator de pirólise, foi estabelecido um tempo de purga determinado a partir da medição da concentração de oxigênio na saída do reator (em atmosfera de nitrogênio). Utilizou-se para isto um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica GC-TCD Cromacon disponível no LEMA da UFSC. Aos cinco e aos quinze minutos as concentrações de oxigênio no reator foram de 3,0 e 0,1 %, respectivamente. Foi estabelecido, então, um tempo de purga de 15 minutos.

O forno tubular conta com uma série de resistências elétricas enroladas em um tubo de cerâmica no qual é introduzido o reator

(Figura 9). O forno está dividido em duas zonas de aquecimento que permitem obter diferentes perfis de temperaturas ao longo dele. A Figura 10 apresenta o perfil longitudinal de temperatura dentro do reator de quartzo medido utilizando-se um termopar tipo k, nas mesmas condições dos ensaios de pirólise (atmosfera de nitrogênio e temperatura de 1173 K). A partir desta informação determinou-se a posição ideal da amostra a fim de que a temperatura seja a desejada e a quantidade máxima de amostra a ser utilizada.

Figura 9. Esquema do sistema de pirólise.

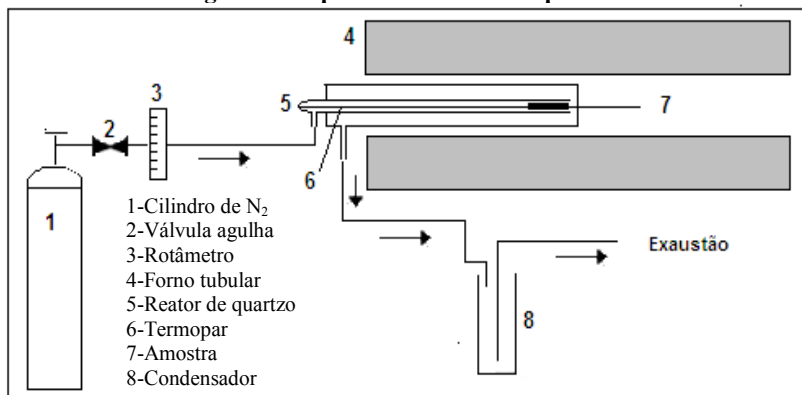
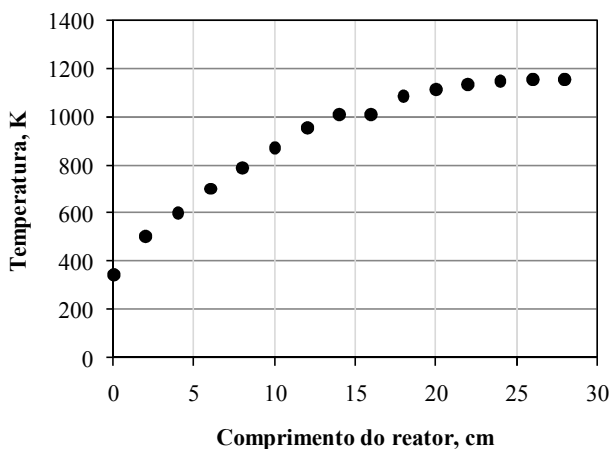


Figura 10. Perfil de temperatura no reator de pirólise na temperatura de 1173 K (no controlador).



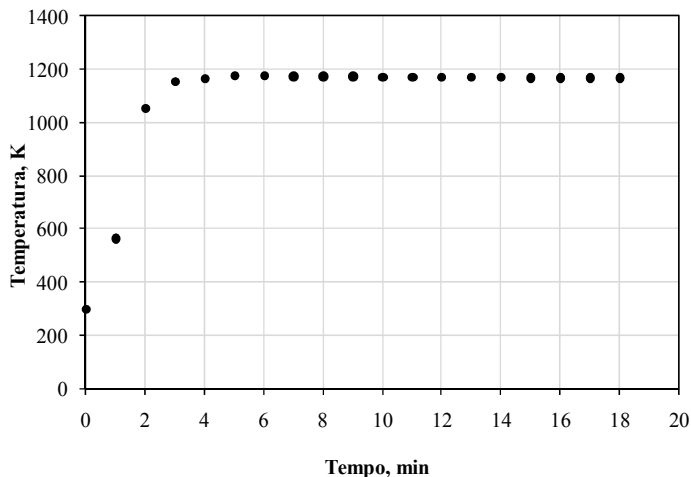
Para determinar a máxima taxa de aquecimento proporcionada pelo forno, foi determinada a evolução dinâmica da temperatura da amostra dentro do reator. Logo que o forno é aquecido até uma temperatura de 1173 K, introduz-se rapidamente o reator de quartzo e registra-se a variação da temperatura da amostra com o tempo usando o termopar tipo K inserido na amostra, ligeiramente compactada para garantir o contato. A Figura 11 apresenta a evolução da temperatura na pirólise de serragem de madeira a 1173 K e tempo de residência de 15 minutos. A taxa de aquecimento foi calculada a partir da Equação (36) utilizando o valor do tempo da máxima temperatura alcançada. As taxas máximas de aquecimento foram > 250 K/min.

$$H_R = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \quad (36)$$

sendo que:

- H_R : Taxa de aquecimento [K/min];
- T_1 : Temperatura inicial da amostra [K];
- T_2 : Temperatura final da amostra [K];
- t_1 : Tempo a T_1 [min];
- t_2 : Tempo a T_2 [min].

Figura 11. Evolução da temperatura na pirólise de serragem de madeira a 1173 K.



O procedimento experimental para o processo da pirólise foi o seguinte:

- Antes de cada ensaio o forno foi aquecido até temperatura estável de 1173 K
- A amostra foi seca a 383 K em uma balança de umidade série MX-MF Nova Analítica e pesada em uma balança analítica (a quantidade de amostra foi sempre menor que 1g)
- Introduziu-se a amostra dentro do reator (no intervalo de comprimento identificado no perfil de temperatura do reator) e purgou-se com nitrogênio durante 15 min
- O reator foi introduzido rapidamente no forno, ainda em atmosfera de nitrogênio, e a temperatura da amostra foi medida a cada minuto. A temperatura da amostra foi até 1173 K e depois permaneceu 15 min em temperatura constante
- Depois dos 15 minutos, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente mantendo-se a atmosfera de nitrogênio com objetivo de evitar qualquer reação com ar ambiente
- A amostra foi pesada e guardada em recipiente vedado em atmosfera de nitrogênio em um dessecador.

4.3 GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS

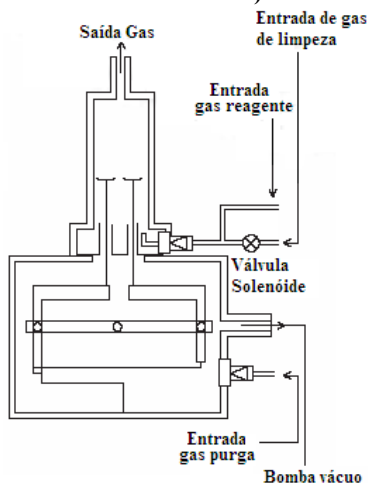
4.3.1 Analisador Termogravimétrico

Neste trabalho foram estudadas as características de gaseificação das amostras de biomassa usando análise termogravimétrica pelo método isotérmico e não isotérmico. Os ensaios de gaseificação das biomassas foram realizados no sistema termogravimétrico DTG-60/60H Shimadzu com capacidade para análise diferencial e termogravimétrica de modo simultâneo (TGA-DTA) disponível no LEMA da UFSC. Um esquema de funcionamento da unidade experimental é apresentado na Figura 12.

O equipamento conta com uma balança que tem ponto de apoio com formato em X, o que fornece uma alta sensibilidade caso exista movimento da amostra por expansão térmica. A amostra e a posição de referência estão localizadas transversalmente à balança, o que minimiza o desvio da linha base causado pela flutuação e convecção durante o processo de aquecimento, assegurando uma linha de base estável mesmo a altas temperaturas. O equipamento tem três entradas para gases: gás de

purga, gás reagente e gás de limpeza, os quais podem ser controlados pelo software do equipamento utilizando um controlador de fluxo FC-60A.

Figura 12. Esquema representativo do funcionamento do analisador termogravimétrico. (Modificado de Shimadzu Thermal Analysis Instruments).



As principais características do analisador termogravimétrico estão apresentadas na Tabela 7.

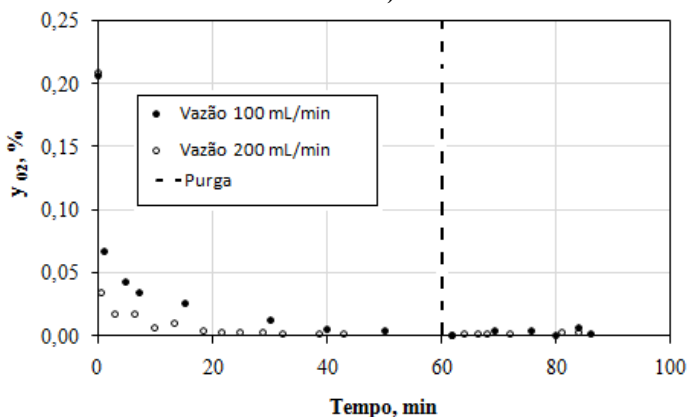
Tabela 7. Características do Analisador Termogravimétrico DTG-60/60H Shimadzu.

Especificações	
Temperatura máxima	1373 K
Tipo de balança	"TOP PLAN" de guia diferencial paralela
Taxa de aquecimento	$\pm 0,1$ to $99,9$ K/min
Mínima leitura	0,001 mg
Precisão da medição	$\pm 1\%$
Faixa mensurável (TG)	± 500 mg
Faixa mensurável (DTA)	± 1000 μV
Quantidade de amostra	1 g Max.

4.3.2 Metodologia Experimental Utilizando o Analisador Termogravimétrico

O diâmetro das partículas (d_p) de biomassa (SM e BL) utilizadas foi de $d_p < 150 \mu\text{m}$, controlado por peneirado, e foi usado um cadinho de alumina de dimensões 5,8 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura. A vazão de gás reagente foi de 100 mL/min e a quantidade de *char* de aproximadamente 6mg. Foi estabelecido um tempo de purga determinado a partir da medição da concentração de oxigênio à saída do analisador termogravimétrico (em atmosfera de nitrogênio). A Figura 13 mostra o perfil da concentração de oxigênio determinado utilizando um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica GC-TCD Cromacon disponível no LEMA da UFSC.

Figura 13. Concentração de oxigênio na saída do analisador termogravimétrico (Temperatura de purga: 308 K; Taxa de aquecimento: 40 K/min).



Para os testes isotérmicos e não isotérmicos, as amostras do *char* pirolisado foram secas na balança de umidade antes de iniciar o procedimento experimental no TGA. Posteriormente, uma quantidade definida do *char* foi pesada no cadinho de alumina e depois de uma purga da balança com nitrogênio durante 1 hora, seguiu-se o procedimento experimental respectivo. Na Tabela 8 apresenta-se o resumo dos experimentos de gaseificação realizados. No caso isotérmico a amostra foi aquecida em atmosfera de nitrogênio até a temperatura de 1223 K para a SM e 1173 K para o BL, devido à maior reatividade do BL, e depois de chegar à temperatura de gaseificação, foi mantida nessa temperatura em atmosfera de CO₂, grau industrial, até alcançar massa

constante. No caso dos testes não isotérmicos a amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 1253 K sob atmosfera de CO₂ a taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 K/ min até alcançar massa constante. As temperaturas e as taxas foram identificados como valores ótimos para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Os experimentos para determinar a inibição do CO sobre a velocidade da reação de gaseificação do BL são ressaltados em cinza na Tabela 8 para os análises isotérmicos. A composição do gás corresponde com relações P_{CO}/P_{CO_2} de 0,27 e 0,50 baseados nos estudos encontrados na literatura (BARRIO E HUSTAD (2001), OLLERO *et al.*(2003), GADSBY (1948), BANDYOPADHYAY e GHOSH. (1996) apud BARRIO E HUSTAD (2001)). Três misturas de gases foram preparadas com as proporções indicadas acima, de composição: Mistura 1: $x_{CO_2}=0,60$, $x_{CO}=0,30$, $x_{N_2}=0,10$; Mistura 2: $x_{CO_2}=0,60$, $x_{CO}=0,16$, $x_{N_2}=0,24$ e Mistura 3: $x_{CO_2}=0,30$, $x_{CO}=0,08$, $x_{N_2}=0,62$. As misturas foram preparadas pela White Martins, Brazil, e fornecidas em cilindros de misturas padrão.

Tabela 8. Experimentos de gaseificação realizados utilizando os métodos isotérmico e não isotérmico.

Análises Isotérmicos		
Gás reagente	Amostra	Temperatura
100 % CO ₂	Char BL	1003, 1053, 1098 K
100 % CO ₂	Char SM	1123, 1173, 1198 K
60 % CO ₂ -30% CO	Char BL	1003, 1023, 1053, 1073, 1098, 1113 K
60 % CO ₂ -16% CO	Char BL	1003, 1023, 1053, 1073, 1098, 1113 K
30 % CO ₂ -8% CO	Char BL	1003, 1023, 1053, 1073, 1098, 1113 K
Análises Não-Isotérmicos		
Gás reagente	Amostra	Taxa de aquecimento
100 % CO ₂	Char BL	10, 20, 30, 40 K/min
100 % CO ₂	Char SM	10, 20, 30 K/min
100 % CO ₂	Char BLD ^a	10, 20, 30, 40 K/min
100 % CO ₂	Char 10% BL-90% SM	10, 20, 30 K/min
100 % CO ₂	Char 25% BL-75% SM	10, 20, 30 K/min

^aChar de Bagaço de laranja desmineralizado.

Os experimentos para estudar a gaseificação de misturas de BL e SM são ressaltados em cinza na Tabela 8 para os análises não-isotérmicos. Os *chars* das misturas foram obtidos a partir das misturas das biomassas nas proporções mássicas indicadas na Tabela 8, e posterior pirólise das mesmas em condições de $T = 1173 \text{ K}$ e tempo de residência de 15 minutos. As proporções das biomassas nas misturas foram 10% BL-90% SM e 25% BL-75% SM escolhidas com o objetivo de diminuir o índice do $(B/A)_{(+P)}$ BL.

As análises realizados no Analisador Termogravimétrico foram feitas em duplicata e com testes branco às mesmas condições de cada experimento. A integridade dos dados é validada em conjunto, já que no estudo são calculados os parâmetros cinéticos, o qual implica a construção de gráficos de Arrhenius com diferentes ensaios a diferentes condições, e o ajuste dos mesmos com linhas retas dá certeza de que os dados são consistentes, sendo desta forma o coeficiente de correlação a estimativa da dispersão experimental. Além disso, o ajuste dos dados com modelos matemáticos acertados, é também uma garantia da confiabilidade dos resultados.

4.3.3 Análise de Dados Obtidos no Analisador Termogravimétrico

Em cada teste no TGA, o valor da massa instantânea da amostra e o tempo foram registrados com o *software* TA60 fornecido pelo TGA, e os efeitos de flutuação (causados pela alteração na densidade de um gás com as alterações de temperatura) foram corrigidos através de uma medição em branco. Um ensaio em branco usa o mesmo programa de temperatura e cadinho que os ensaios experimentais, mas sem amostra. A “curva branco” é então subtraída daquela de medição da amostra. Finalmente os gráficos foram suavizados pelo método de média móvel com número de períodos igual a 60 e a derivada de primeira ordem dm/dt foi calculada.

4.3.3.1 Estudo das cinéticas de reação pelo método não isotérmico

Segundo os modelos cinéticos propostos, as velocidades das reações gás-sólido, acontecendo em regime cinético, é representada pela Equação (37):

$$\frac{dX}{dt} = k_o e^{-\frac{E_a}{RT}} F(X) \quad (37)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento, H_R , como (38):

$$H_R = \frac{dT}{dt} \quad (38)$$

A expressão da velocidade resultante é:

$$\frac{dX}{dT} \frac{H_R}{F(X)} = k_o e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (39)$$

E, assim, a expressão dada pela Equação (39) pode ser integrada em termos da conversão e da temperatura:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_o}{H_R} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (40)$$

Para integrar o termo dependente da temperatura pode-se empregar a expansão em série de Taylor:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{RT^2}{E_a} \left[1 + \frac{2!}{(-E_a/RT)} + \frac{3!}{(-E_a/RT)^2} + \dots \right] \Bigg|_{T_0}^T \quad (41)$$

Uma primeira aproximação à solução desta expansão para energias de ativação acima de 70 kJ/mol e T_0 (Temperatura inicial) acima de 400 K (JESS e ANDRESEN, 2010) é:

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \approx \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \quad (42)$$

Outros autores (MIURA e SILVESTON, 1989; FERMOSE *et al.*, 2010) fazem ainda outra aproximação suprimindo o segundo termo da expansão, o que poderia ser adequado para temperaturas acima de 1000 K e energias de ativação acima de 120 KJ/gmol.

A função da conversão com a temperatura é dada por:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{F(X)} = \frac{k_o}{HR} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (43)$$

A precaução com esta expressão é que deve ser empregada em taxas de aquecimento constante e quando a temperatura inicial (T_0) seja baixa.

O objetivo, então, é comparar a primeira (Equação (42)) com a segunda aproximação (Equação 43) nos modelos cinéticos aplicáveis à gaseificação, para verificar suas validades e as possíveis vantagens na aplicação de um ou outro modelo.

A função $F(X)$ corresponde ao termo que representa as mudanças exibidas pelo *char* na sua estrutura física ou as mudanças nas propriedades químicas da amostra durante a reação. A conversão (X) é dependente da temperatura e do tempo, já que a temperatura no método não isotérmico é uma função do tempo. No caso da gaseificação, essa função está relacionada com modelos cinéticos das reações gás-sólido, sendo os mais representativos o modelo homogêneo (volumétrico), o modelo de núcleo não reagido e o modelo de poros aleatórios ou modelo de Bathia. As equações dos modelos teóricos no caso do método não isotérmico se apresentam a seguir.

- Modelo Homogêneo

No modelo homogêneo, a Equação (43) (segunda aproximação), converte-se na Equação (44):

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1-X)} = \frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (44)$$

Integrando desde conversão zero, obtêm-se as equações (45) ou (46):

$$\ln(1-X) = -\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (45)$$

ou

$$X = 1 - \exp \left(-\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \quad (46)$$

O que corresponde à expressão para estimar a conversão em função da temperatura para o modelo volumétrico com a segunda aproximação. A expressão equivalente para a primeira aproximação é:

$$X = 1 - \exp \left(- \frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \quad (47)$$

As Equações (45) e (46) são usadas para estimar os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial usando métodos numéricos. Os valores de conversão experimental são comparados com as conversões calculadas com as Equações (46) e (47) e, assim, é definida uma função objetivo com a soma dos quadrados das diferenças, a qual é minimizada. O resultado da minimização permite obter os valores de E_a e k_o mais ajustados aos dados experimentais.

$$F_{\text{Min}}(X) = \text{Min} \left(\sum (X_{\text{Exp}} - X_{\text{Calc}})^2 \right) \quad (48)$$

- Modelo de Núcleo Não Reagido

No modelo de núcleo não reagido, a Equação (43) (segunda aproximação) converte-se em:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1-X)^{2/3}} = \frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (49)$$

Integrando desde conversão zero, obtém-se (50) ou (51):

$$-3 (1-X)^{1/3} \Big|_0^X = \frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (50)$$

ou

$$X = 1 - \left(1 - \frac{k_o}{3H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \right)^3 \quad (51)$$

Essa expressão permite estimar a conversão em função da temperatura para o modelo de núcleo não reagido com a segunda aproximação. A expressão equivalente para a primeira aproximação é:

$$X=1-\left(1-\frac{k_o}{3H_R}\frac{RT^2}{E_a}\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)^3 \quad (52)$$

As Equações (51) e (52) são usadas para estimar os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial, com a mesma metodologia aplicada para o modelo homogêneo.

- Modelo de Poros Aleatórios ou de Bathia

No modelo de poros aleatórios (*Random Pore Model*, RPM) a Equação (43) converte-se em:

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{(1-X)[1-\psi \ln(1-X)]^{1/2}} = \frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (53)$$

Integrando a Equação (53), é obtida a seguinte expressão:

$$X=1-\text{Exp} \left[\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}} \left\{ 1 + \frac{\psi}{4} \left(\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \right\} \right] \quad (54)$$

usada para estimar a conversão em função da temperatura para o modelo de poros aleatórios com a segunda aproximação. A expressão equivalente para a primeira aproximação é:

$$X=1-\text{Exp} \left[\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \left\{ 1 + \frac{\psi}{4} \left(\frac{k_o}{H_R} \frac{RT^2}{E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \right\} \right] \quad (55)$$

As Equações (54) e (55) são usadas para estimar os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial, com a mesma metodologia aplicada para os modelos anteriores.

4.3.4 Termobalança

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos no DTG-60/60H Shimadzu para pequenas quantidades de massa (<10 mg), com

outras condições experimentais, maior massa de amostra (até 100 mg) e também diferente geometria do cadinho, foram realizados testes isotérmicos com amostras de BL numa termobalança Rubotherm HP-ST disponível no LEMA da UFSC.

A termobalança permite medidas das taxas de reação das amostras em pressões até 50 atm e temperaturas de até 1373 K, utilizando como gases reagentes o CO₂, O₂ (ou ar sintético), H₂, CO ou uma mistura destes, além do vapor de H₂O. Estes gases podem ser diluídos com argônio, gás de purga utilizado no equipamento.

4.3.5 Metodologia Experimental Utilizando a Termobalança

O diâmetro das partículas (dp) de biomassa utilizadas foi de $dp < 50 \mu\text{m}$ em um cadinho de alumina de dimensões 16 mm de diâmetro e 10 mm de altura. A quantidade de *char* utilizada foi 100, 40, 30 e 20 mg. Os experimentos foram feitos utilizando o método isotérmico com CO₂ como gás reagente e Ar como gás de purga, conforme o seguinte procedimento:

- Purga do sistema com argônio durante 120 min utilizando uma vazão de 100 mL/min.
- Aquecimento até a temperatura de gaseificação (973, 1023 e 1073 K) a uma taxa de 20 K/min utilizando uma vazão de 100 mL/min.
- Reação à temperatura de gaseificação utilizando uma vazão de 400 mL_N/min até alcançar massa constante.
- Limpeza do sistema utilizando gás argônio em temperatura de 473 K e vazão de 200 mL/min.

As análises realizadas na Termobalança foram feitas em duplicata. A integridade dos dados é validada em conjunto, já que no estudo são calculados os parâmetros cinéticos, o qual implica a construção de gráficos de Arrhenius com diferentes ensaios a diferentes condições, e o ajuste dos mesmos com linhas retas dá certeza de que os dados são consistentes, sendo desta forma o coeficiente de correlação a estimativa da dispersão experimental. Além disso, o ajuste dos dados com modelos matemáticos acertados, é também uma garantia da confiabilidade dos resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES DAS BIOMASSAS

5.1.1 Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico

Na Tabela 9 se apresentam os resultados das análises imediata e elemental das biomassas em estudo. A dispersão dos valores é apresentada usando o desvio padrão dos testes, que foram feitos por triplicata. Observa-se que tanto o BL como a SM apresentam altos teores de matéria volátil e baixo teor de cinzas, que são valores típicos em biomassas procedentes da madeira e de resíduos de agricultura (VASSILEV *et al.*, 2010). A relação entre a matéria volátil (MV) e o carbono fixo (CF) é uma medida da facilidade com que as biomassas podem entrar em ignição e, posteriormente, ser gaseificadas.

Tabela 9. Propriedades das biomassas: análises elemental, imediata e poder calorífico.

Análise Imediata	BL	Char BL	SM	Char SM
CZ ^a [% , b.s. ^b]	6,09±0,01	15,81±0,58	0,89±0,08	9,29±0,16
MV ^c [% , l.u.c. ^d]	76,83±0,61	16,58±0,35	83,97±0,21	12,94±0,44
CF ^e [% , l.u.c.]	23,17±0,61	83,42±0,35	16,03±0,21	87,06±0,44
MV/CF	3,32	0,20	5,24	0,15
Umidade [%]	9,56±0,08	5,80±0,18	18,23±0,03	6,30±0,22
Análise Elemental				
C [% , l.u.c.]	49,09±0,32	93,37±2,61	53,98±0,40	93,56±0,13
H [% , l.u.c.]	5,90±0,06	1,13±0,07	5,98±0,34	1,06±0,24
N [% , l.u.c.]	2,27±0,05	2,45±0,01	0,74±0,28	0,35±0,01
S [% , l.u.c.]	<0,01	0,010±0,002	0,060±0,003	0,010±0,002
O ^f	42,74±0,43	3,04±0,69	38,96±1,02	5,02±0,38
O/C	0,65	0,02	0,54	0,04
H/C	1,44	0,14	1,33	0,14
Poder calorífico [kcal/kg , l.u.c.]				
PCS ^{g,h,i}	4840,46	7780,15 ^k	4343,98	7727,13 ^k
PCI ^{g,i,j}	4527,59	7726,51 ^k	3971,08	7642,83 ^k

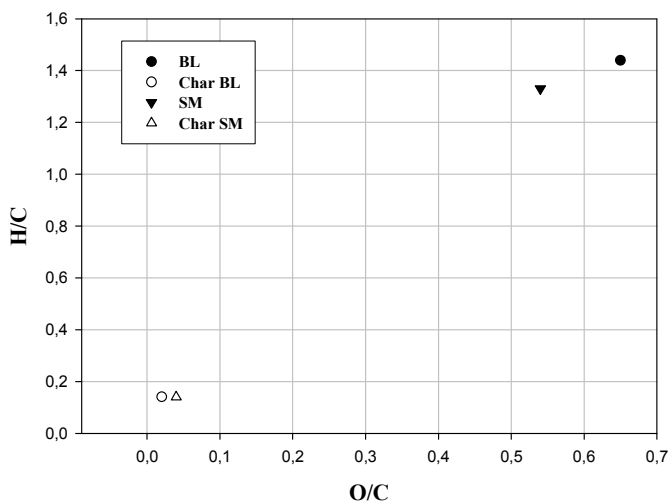
^aCinzas; ^bBase seca; ^cMatéria Volátil; ^dBase livre de umidade e cinzas; ^eCarbono fixo; ^fValor obtido por diferença; ^gFonte: José *et al.* (2010); ^hPoder calorífico superior; ⁱMedido; ^jPoder calorífico inferior, ^kTeórico, baseado na equação de Dulong.

No caso do BL, seu alto teor de carbono fixo contribui a uma relação MV/CF próxima àquela para carvões, o que confirma seu potencial de uso como fonte de energia.

O teor de carbono fixo para as duas amostras aumentou depois da sua pirólise e foi menor que o teor de carbono na análise elementar, pois este não inclui o carbono contido na matéria volátil. O teor de carbono fixo é um parâmetro importante para análise de processos de conversão térmica, como a gaseificação, porque sua conversão em gases determina a velocidade de gaseificação e o seu rendimento, o que finalmente é usado para dimensionar os gaseificadores (BASU, 2010). O conteúdo de material volátil residual no *char* de biomassa foi de 16,58 e 12,94 % (l.u.c) para o *char* BL e *char* SM, respectivamente. Isto foi o resultado das condições experimentais utilizadas na pirólise (curtos tempos de residência) e do alto teor de matéria volátil inicialmente presente o que indica que, na etapa inicial da gaseificação com CO₂, existirá uma perda de massa que, deverá ser atribuída ao processo de pós-devolatilização da matéria orgânica.

Na Figura 14 apresenta-se o diagrama de Van Krevelen para as biomassas e *char* de biomassas em estudo. A maior proporção de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono para as biomassas, em comparação com os carvões, é o que faz que seu valor energético seja menor devido ao menor conteúdo energético das ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio (McKENDRY, 2002).

Figura 14. Diagrama de Van Krevelen para as biomassas em estudo.



No caso dos *chars* de biomassa observa-se que a relação H/C e O/C diminui da biomassa para o *char*, indicando uma perda de hidrogênio e oxigênio e um enriquecimento do *char* com carbono, devido às reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação de biomassas em H₂O, CO e CO₂. Este é o comportamento esperado para amostras de biomassa pirolisadas a altas temperaturas (SHARMA *et al.*, 2004; SHARMA *et al.*, 2001; HU *et al.*, 2008). Os *chars* obtidos sob estas condições contêm uma alta concentração de carbonos aromáticos policíclicos, os quais são mais estáveis e queimam a alta temperatura. A perda de massa em temperaturas acima de 673 K é devida à oxidação dos componentes aromáticos do *char*. No entanto, os *chars* formados a baixas temperaturas (< 633 K) tem muita concentração de carbonos alifáticos (SHAFIZADEH e SEKIGUCHI, 1983; DEVI e KANNAN, 2000). A diminuição da relação H/C e O/C concorda com o aumento da proporção de estruturas policíclicas aromáticas no *char*.

Observa-se também que a perda de oxigênio nas biomassas é muito maior em relação à perda de hidrogênio, resultado comumente encontrado em outros estudos (SHARMA *et al.*, 2004). Em particular, a perda de oxigênio do BL foi maior em comparação com àquela para SM, $(O/C)_{BL} = 3,7(O/C)_{CharBL}$ e $(O/C)_{SM} = 7,5(O/C)_{CharSM}$. Isto pode ser explicado pela composição da matéria mineral no BL, pois comportamentos similares se encontraram em outros estudos onde a perda de oxigênio foi relacionada com a formação de CO e CO₂ em pirólises feitas a altas temperaturas com a presença de algum tipo de catalisador (YAMAN, 2004; ATEŞ, PÜTÜN e PÜTÜN E., 2006). Os valores das relações de H/C e O/C dos *chars* das biomassas estudadas mostraram-se de acordo com o que é reportado na literatura (ENCINAR *et al.*, 1996).

Em relação ao poder calorífico, as amostras de *char* apresentaram maiores valores comparado às biomassas (Tabela 9), o que se deduz do maior conteúdo em carbono depois do processo de pirólise. Na Figura 14 observa-se que as relações O/C e H/C para os *chars* aproximam-se àquelas para os combustíveis fósseis de alto valor energético.

5.1.2 Determinação do teor de potássio

Devido à pouca quantidade de *char* do BL obtido no processo de pirólise (aproximadamente 1 mg), a técnica de fluorescência de raio-X não foi utilizada para a caracterização de suas cinzas, já que esta precisa

de alguns gramas de amostra. Porém, foi feita uma comparação do teor de potássio das amostras de BL pelas técnicas de análise utilizadas (Tabela 10). Apresenta-se também o teor de potássio para o *char* de BL e bagaço de laranja desmineralizado (BLD).

Tabela 10. Teor de potássio nas amostras de BL, *char* BL e BLD.

Biomassa	Teor de potássio amostra [% , b.s.]	Técnica de Análise
BL	1,58 ^a	FRX ^b
Char BL	1,13±0,02	ICP-MS ^c
BLD	5,120±0,001	ICP-MS
	(8,2±0,1)x10 ⁻⁴	ICP-MS

^aFonte: José *et al.* (2010);^bFluorescência de raio-x; ^c Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

Comparando as técnicas de análise para o BL observa-se grande concordância entre os resultados obtidos. A dispersão dos valores obtidos por IPC foi reportado pelo Laboratório de Espectrometria Atômica usando as incertezas de medição com intervalo de confiança de 95%.

Dos resultados da Tabela 10, e considerando o rendimento sólido da pirólise do BL (26 %, b.s.), concluiu-se que não houve perda significativa de K durante a devolatilização da matéria orgânica. O comportamento anterior depende das condições de pirólise utilizadas. No caso deste trabalho, o uso de um tempo de residência curto (15 minutos) à temperatura de pirólise poderia justificar os resultados, os quais estão em concordância com outros estudos publicados na literatura com semelhantes considerações (KANNAN e RICHARDS, 1990; MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2008; DUPONT *et al.*, 2011). Baseando-se nesta informação, considerou-se que os elementos permanecem na biomassa depois da sua pirólise e podem ter influência na reação de gaseificação.

5.1.3 Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados de área superficial específica BET, volume total de poros e volume de microporos para as amostras em estudo.

Tabela 11. Parâmetros de caracterização textural para BL, *char* BL, SM e *char* SM.

Parâmetros caracterização textural	BL	<i>Char</i> BL	SM	<i>Char</i> SM
S_{BETa} [m^2/g]	< 1	52	< 1	156
$V_{tp} \times 10^{-3}{}^b$ [cm^3/g]	1,0	60,2	0,29	140
$V_{mp} \times 10^{-4}{}^c$ [cm^3/g]	0,79	74,1	1,85	246

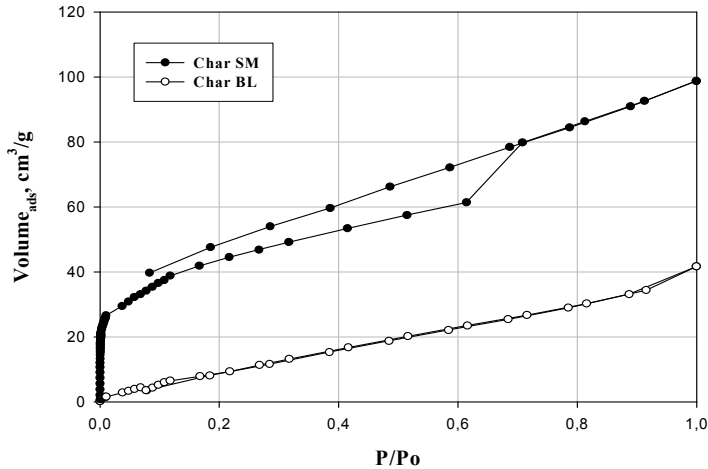
^aÁrea superficial específica BET; ^bVolume total de poros a $P/P_0 = 0,99$; ^cVolume de microporos (*t*-plot).

Os valores da área superficial para as amostras de BL e SM são desprezíveis, mostrando uma estrutura porosa bastante limitada. Porém, após do processo de pirólise, as áreas aumentaram significativamente (52 vezes maior para o BL e 156 vezes maior para a SM). O desenvolvimento dos poros durante a pirólise de biomassas depende da quantidade e da velocidade de perda de matéria volátil (RAVEENDRAN, GANESH e KHILAR, 1996). O aumento da taxa de aquecimento e temperatura de pirólise diminui o tempo de residência da matéria volátil nos poros do sólido, o que evita reações de condensação dentro deles, incrementando a capacidade de adsorção do *char*. A maior perda da matéria volátil da SM durante sua pirólise em comparação com o BL (Tabela 9) está relacionada com a maior área superficial específica apresentada para este material.

Com relação ao volume total de poros e conforme ao anteriormente discutido, o *char* de SM apresenta maiores valores com 17 % do volume total referente aos microporos. A maior microporosidade do *char* de SM está relacionada com uma maior afinidade adsorvato-adsorvente (maior valor da constante C_{BET}).

Na Figura 15 apresentam-se as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras *char* de BL e *char* de SM. Observa-se para o *char* de SM uma grande formação de microporos a P/P_0 menores a 0,1 e histerese em baixos valores de pressão relativa. Este fenômeno é associado com o inchamento, ou “*swelling*”, de uma estrutura não rígida porosa ou adsorção irreversível de moléculas nos poros e que são de igual tamanho que a molécula do adsorvato (IUPAC, 1982). No caso do *char* do BL, a isoterma comporta-se como a de um sólido macroporoso, porque a quantidade adsorvida tende a infinito quando P/P_0 tende a 1. Isto caracteriza uma adsorção em múltiplas camadas sobrepostas (MARTINS *et al.*, 2007).

Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção com N₂ a 77 K para *char* de BL e SM.



5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 mostra as imagens da análise de MEV para a SM e *char* de SM. Observa-se a mudança da estrutura morfológica da SM depois da sua pirólise, apresentando muitas cavidades arredondas abertas causadas pela liberação da matéria volátil. Essas cavidades não foram observadas nas amostras do BL (

Figura 17) resultado que pode ser atribuído à presença de material mineral que causa uma maior desintegração nas partículas de *char*. Este comportamento foi observado por Wang e colaboradores (2010) para a pirólise de amostras de madeira de pinus na ausência e presença de K₂CO₃ usado como catalisador. Na

Figura 17 também é evidente o aumento da porosidade do BL depois da sua pirólise como foi discutido no item 5.1.3.

Figura 16. Imagens da análise de MEV. a) SM; b) *Char SM 900X*; c) *Char SM 950X*; d) *Char SM 1500X*.

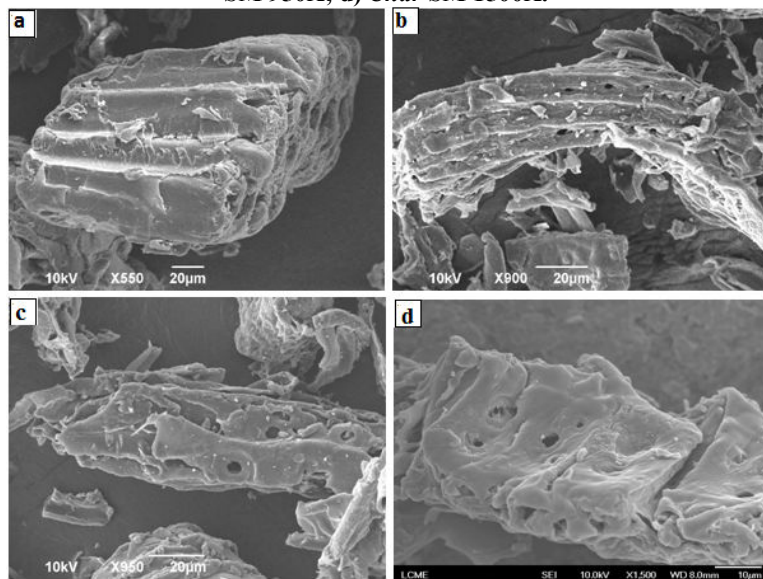
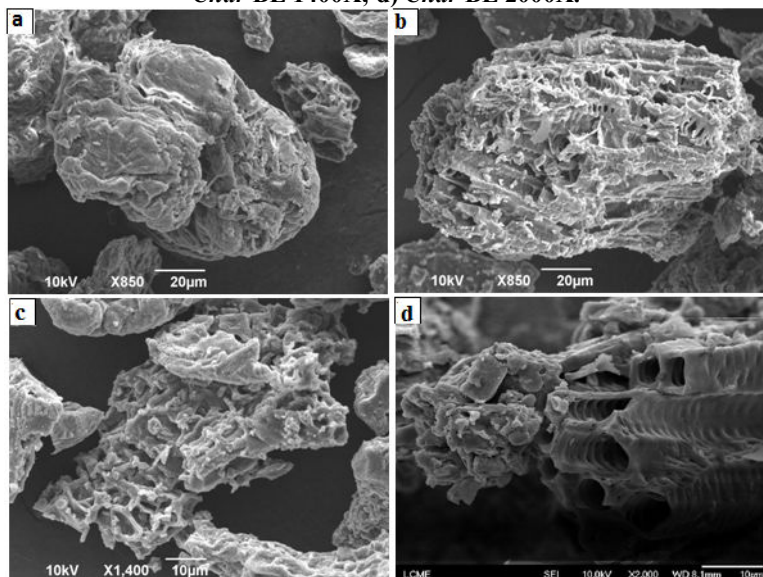


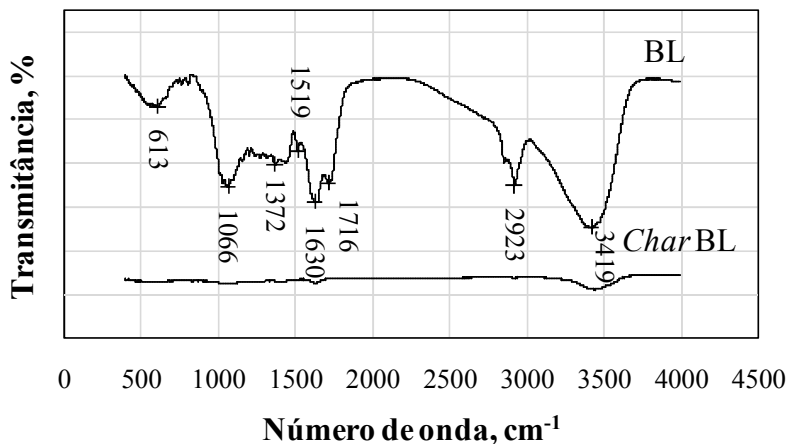
Figura 17. Imagens da análise de MEV. a) BL; b) *Char BL 850X*; c) *Char BL 1400X*; d) *Char BL 2000X*.



5.1.5 Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier para o BL e seu *char* apresenta-se na Figura 18. Observa-se uma banda larga, na faixa de $3300-3600\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento axial do grupo O-H. No caso do BL e *char* do BL, estes picos foram observados em 3419 e 3433 cm^{-1} , respectivamente. De acordo com outros estudos de caracterização de biomassas lignocelulósicas (MIN *et al.*, 2011; EL-HENDAWY, 2006) a posição desta banda sugere que os grupos hidroxila estão envolvidos na formação de ligações de hidrogênio. A água residual própria das biomassas em estudo poderia tomar parte na formação de ligações de hidrogênio.

Figura 18. Espectros na região do infravermelho para o BL e *char* do BL.



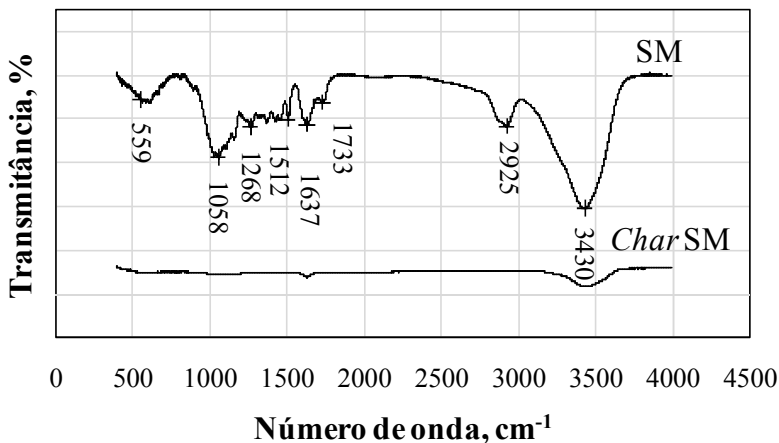
No espectro do BL o pico observado em 2923 cm^{-1} é atribuído a estiramentos angulares assimétricos da ligação C-H presentes em grupos alquila. Em 1716 cm^{-1} , é observado um pico característico da banda de carbonila (C=O) presente em grupos aldeído e cetona. Os picos na faixa $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos a estiramentos axiais C=C aromáticos. A intensidade entre os picos na faixa de $625-1000\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a estiramentos angulares C-H fora do plano as quais estão presentes em estruturas aromáticas e olefinicas. Finalmente, o pico em

613 cm^{-1} está relacionado com estiramentos axiais O-H do grupo hidroxila (EL-HENDAWY, 2006).

Já no *char* do BL, observa-se um desvio para cima da linha base em altos números de onda comparada àquela do espectro do BL. Este comportamento também foi observado por outros autores usando biomassas lignocelulósicas (SHARMA *et al.*, 2001; MIN *et al.*, 2011) depois da pirólise, e foi atribuído ao incremento do conteúdo de carbono aromático do *char*. A perda de alguns grupos funcionais, como o grupo hidroxila para formar compostos mais aromáticos e o grupo carbonila na formação de CO e CO₂, é característico do processo de pirólise da biomassa a altas temperaturas.

Na Figura 19 apresentam-se os espectros para a SM e seu *char*. Observa-se características similares as amostras do BL, derivado do fato que são biomassas lignocelulósicas. Porém, podem-se observar algumas diferenças correspondentes aos picos característico da banda de carbonila, C=O (~ 1733) e C=C aromáticos (~ 1637).

Figura 19. Espectros na região do infravermelho para a SM e *char* da SM.

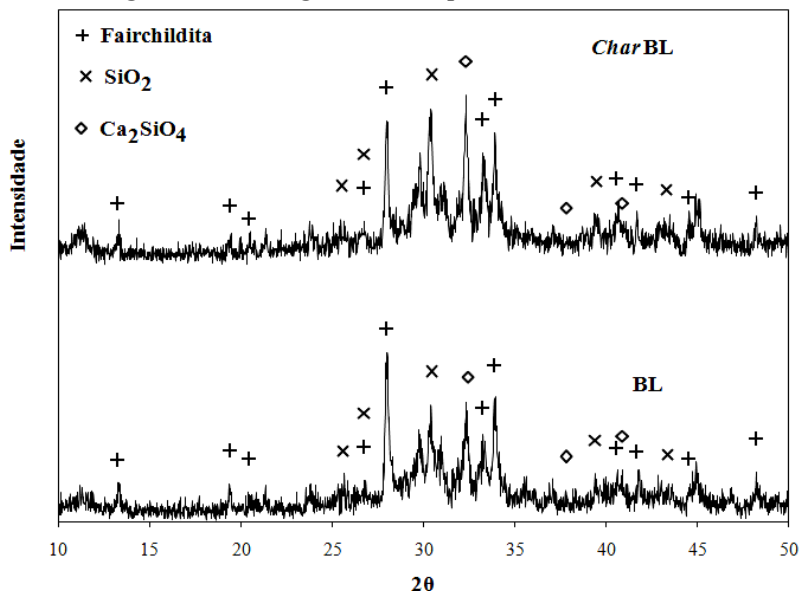


5.1.6 Difração de Raio-X– DRX

Os difratogramas de raio-X para as amostras do BL e *char* do BL são apresentados na Figura 20. As principais fases cristalinas corresponderam com a análise química das suas cinzas constituídas, principalmente por K₂O (31,48 % b.s), CaO (16,11 % b.s.) e SiO₂ (10,17% b.s.). Observa-se a presença do K, representado na fase

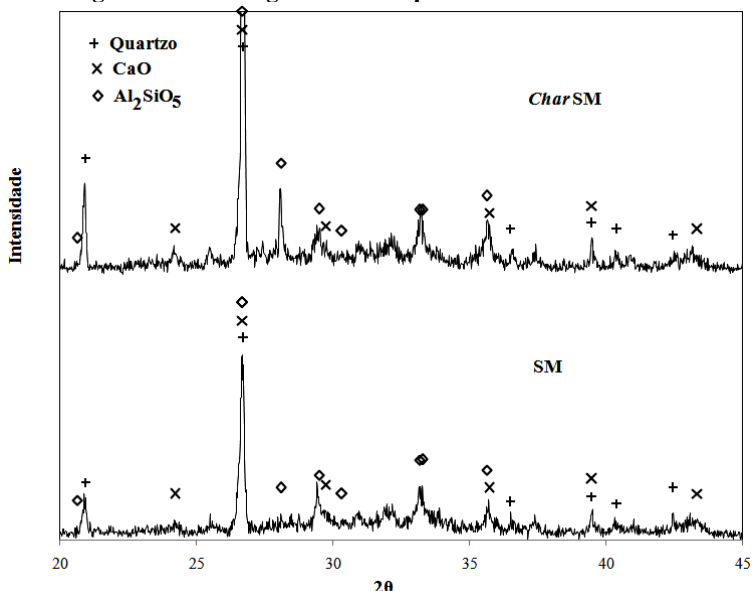
fairchildita ($K_2Ca(CO_3)_2$) com picos em 13,263; 19,339; 20,452; 26,684; 27,929; 33,166; 33,850; 40,510; 41,624; 44,393; 48,077°. O Ca na fase cristalina Ca_2SiO_4 com picos em 32,412; 37,934; 40,991° e finalmente o Si na fase SiO_2 monoclinico com picos em 25,472; 26,737; 30,512; 39,578; 43,303°.

Figura 20. Difratogramas DRX para o BL e char do BL.



A Figura 21 mostra os difratogramas de raio-X obtidos para as amostras de SM e *char* de SM. As principais fases cristalinas corresponderam com a análise química das suas cinzas constituídas, principalmente, por CaO (31,27 % b.s.), SiO_2 (15,64 % b.s.) e Al_2O_3 (12,30 % b.s.). Observa-se a presença do Si, representado na fase quartzo hexagonal com picos em 20,848; 26,624; 36,527; 39,441; 40,269; 42,430°. O Ca na fase cristalina CaO com picos em 24,165; 26,750; 29,757; 35,598; 39,492; 43,254; 47,569; 48,376° e finalmente o Al na fase Al_2SiO_5 triclinica com picos em 20,639; 26,587; 28,037; 29,555; 30,304; 33,166; 33,229; 35,598°.

Figura 21. Difratogramas DRX para a SM e *char* da SM.



Ao comparar os difratogramas da Figura 21 observa-se que, depois do processo de pirólise, os picos são mais agudos e estreitos na SM em comparação àqueles do BL na Figura 20 e, como consequência, o grau de cristalinidade da amostra da SM aumenta. Tushar e colaboradores (2012) caracterizaram por DRX *char* de palha de linho obtido em temperaturas e tempos de residência na faixa de 573 – 773 K e 15-60 min, respectivamente. Concluíram que, ao aumentar a temperatura e tempo de pirólise, diminuía a quantidade de carbono amorfo. As diferenças encontradas entre os difratogramas da SM e do BL explicam a relativa maior reatividade do BL, o qual apresenta menor cristalinidade. Uma estrutura grafitica mais estável é menos reativa para sua posterior gaseificação ou combustão (OCHOA *et al.*, 2001).

Em geral, o caráter semicristalino das cinzas das amostras é comparável àquelas do trabalho de Xiao e colaboradores (2011), os quais caracterizaram as cinzas de palha de arroz (PA), serragem de pinus (SP) e folhas de Parasol (P) (árvore chinesa) por DRX. Os autores encontraram as mesmas diferenças no grau de cristalinidade entre as cinzas de SP e P; elas apresentavam similaridade na composição química das suas cinzas com a SM e BL, respectivamente.

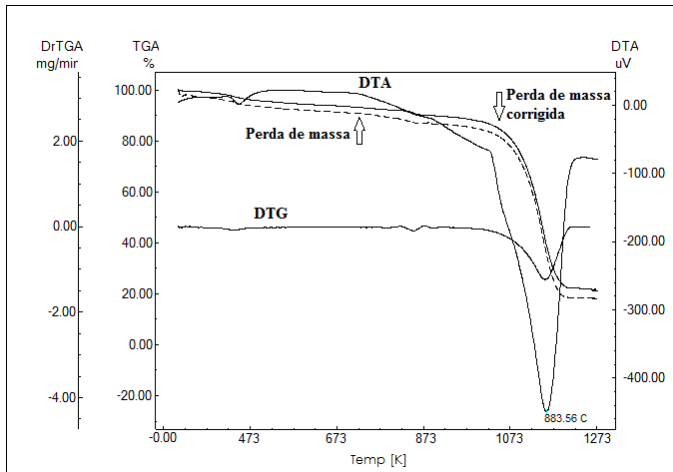
5.2 GASEIFICAÇÃO DAS BIOMASSAS

5.2.1 Análises Termogravimétricas

Nas Figura 22 e 23 são apresentados exemplos das análises termogravimétricas obtidas pelo método não isotérmico do *char* de BL e SM respectivamente. Estes gráficos foram obtidos para cada amostra em diferentes taxas de aquecimento e representam a informação de partida para o estudo da cinética da reação. Os gráficos mostram a variação com a temperatura para a massa, sua derivada com o tempo (DTG), e a análise térmica diferencial (DTA), indicativa das reações durante as análises.

Observa-se a correção feita pelo *software* TA60 para cada amostra pelos efeitos de flutuação, o que confirma a importância de se realizar medidas “em branco”, em especial para análises pelo método não isotérmico onde a massa específica do gás muda com a temperatura.

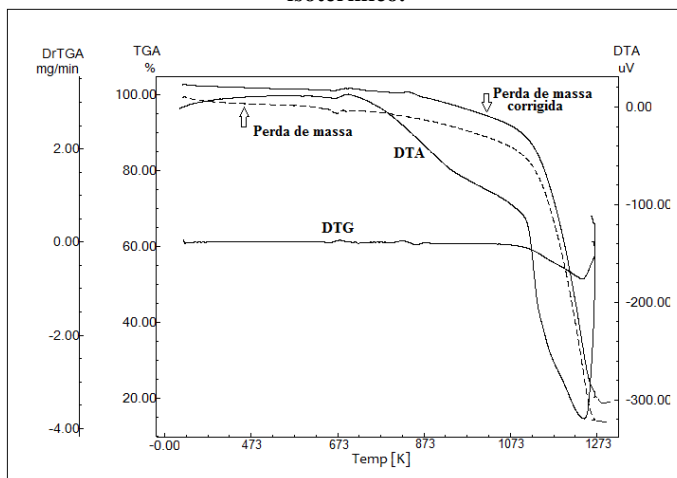
Figura 22. Análise TGA-DTA do *char* do BL pelo método não isotérmico.



Analisando os gráficos, observa-se uma perda de massa do *char* do BL antes de iniciar a reação de gaseificação ($T \approx 1023$ K) que coincide com o teor de matéria volátil residual depois da sua pirólise e não se considera como massa reagida na determinação da cinética da reação. Igual comportamento apresenta o *char* da SM, que inicia a

reação de gaseificação a temperaturas mais altas ($T \approx 1073$ K), produto da sua menor reatividade.

Figura 23. Análise TGA-DTA do *char* da SM pelo método não isotérmico.



Comparando a perda de massa com o sinal do DTA (Análise Térmica Diferencial), observa-se a presença de picos endotérmicos em temperaturas maiores que 1023 K, os quais representam a perda de massa pela gaseificação com CO_2 que é uma reação endotérmica. O gráfico da velocidade de perda de massa derivada (DTG, Análise Termogravimétrica Diferencial) apresenta um comportamento semelhante ao DTA.

Os resultados das análises termogravimétricas pelo método isotérmico são apresentados na Figura 24 para o BL e na Figura 25 para a SM. Similar aos testes pelo método não isotérmico, observa-se perda da matéria volátil residual presente nas amostras, neste caso, durante o aquecimento em atmosfera de nitrogênio. Neste trabalho, foram usadas vazões de gás entre 150-200 mL/min nos experimentos de gaseificação isotérmica, garantido que a perda de massa durante a pós-pirólise fosse devida, unicamente, à perda de matéria volátil residual do *char*, anteriormente determinada.

Figura 24. Análise TGA do *char* do BL pelo método isotérmico.

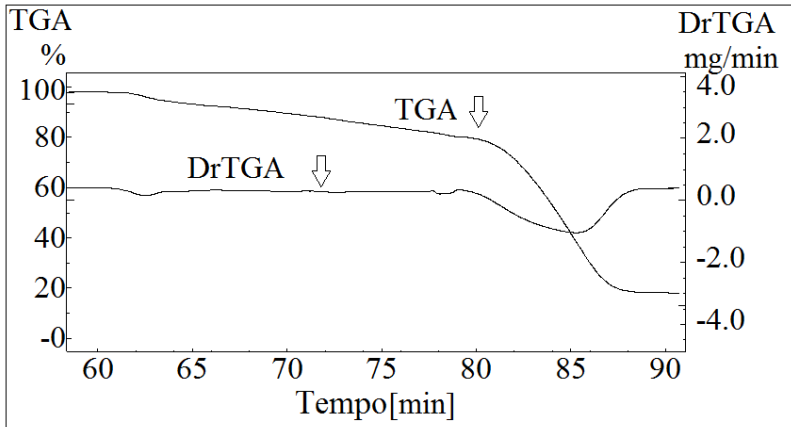
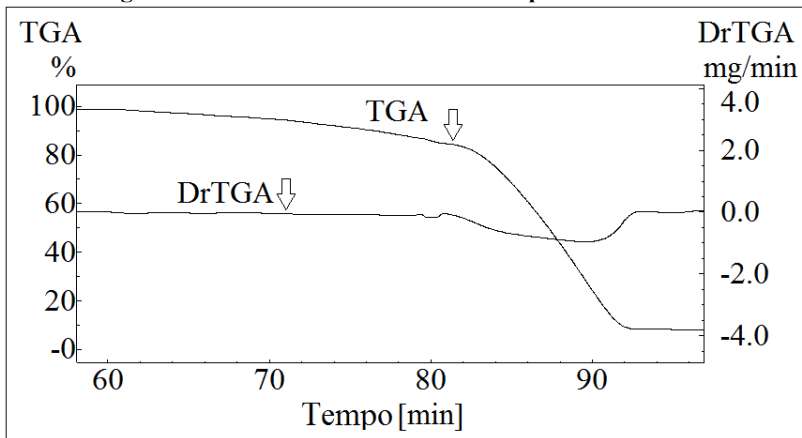


Figura 25. Análise TGA do *char* da SM pelo método isotérmico.



5.2.2 Avaliação dos efeitos de transferência de massa

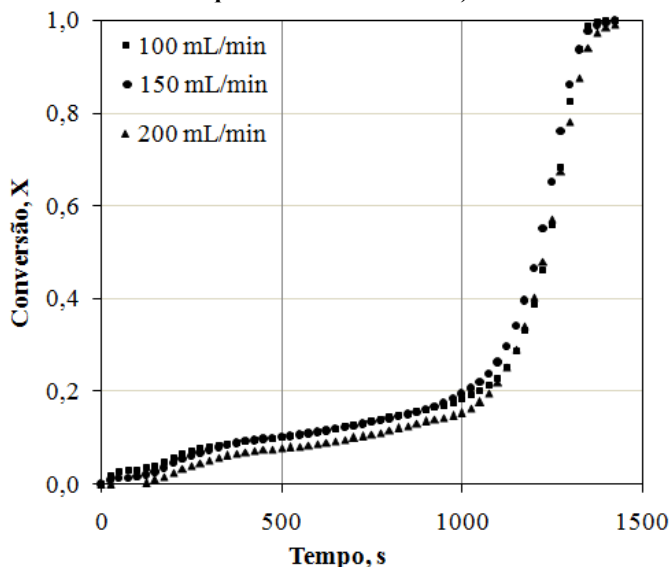
5.2.2.1 Efeitos de resistência externa a transferência de massa

Para determinar os efeitos de transferência de massa externa sobre a velocidade de reação, foram avaliadas condições limites do experimento (alta velocidade de reação e altas temperaturas). Para isto foi selecionada a amostra de *char* de BL devido a sua maior velocidade de reação com CO_2 em comparação com o *char* da SM (o qual foi

evidenciado pelas menores temperaturas de início da reação de gaseificação com CO_2 para o BL (Figura 22)).

No caso de experimentos não isotérmicos, as condições experimentais utilizadas foram: taxa de aquecimento de 40 K/min (maior taxa de aquecimento utilizada na metodologia experimental) em 100 % de CO_2 . A Figura 26 apresenta o comportamento da conversão em função do tempo da reação para três diferentes vazões de gás. Observa-se que, mantendo-se valores fixos de W/F e vazões de gás maiores a 100 mL_N/min, a conversão do *char* não muda com o tempo ou com a temperatura da reação (temperatura é função do tempo para gaseificação pelo método não isotérmico), o que leva a concluir que não existe influência significativa dos efeitos de transferência de massa externa para a faixa estudada.

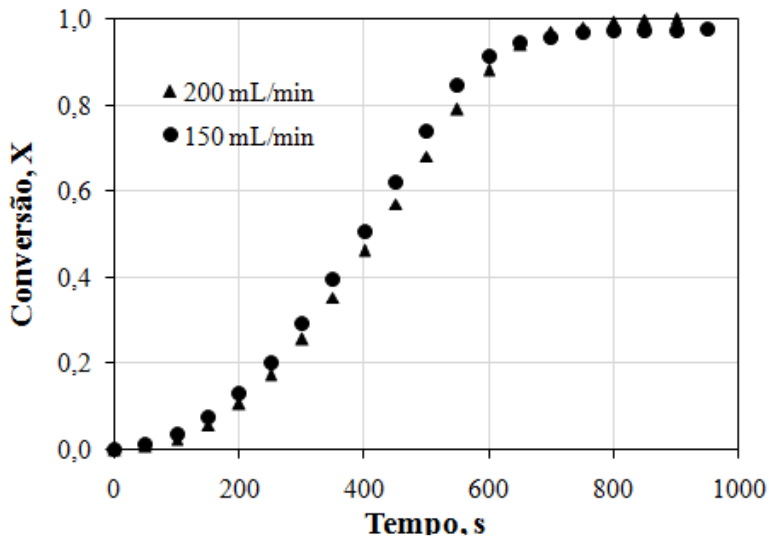
Figura 26. Efeito da vazão de gás sobre a conversão do char de BL com W/F = 60 min g/mL, experimento não isotérmico (Taxa de aquecimento = 40 K/min).



No caso de experimentos isotérmicos, as condições experimentais utilizadas foram: temperatura de 1138 K em misturas 30 % CO_2 - 8% CO (pouca disponibilidade do agente gaseificante). Na Figura 27 apresenta-se o comportamento de conversão em função do tempo da reação. Igual aos experimentos não isotérmicos em valores fixos de W/F e vazões de gás maiores a 150 mL_N/min, a conversão do *char* não

mudou apreciavelmente com o tempo, já que a diferença em tempo para a mesma conversão esteve abaixo do 5%, confirmando que não existe influência significativa dos efeitos de transferência de massa externa.

Figura 27. Efeito da vazão de gás sobre a conversão do char de BL com W/F = 30 min g/mL, experimento isotérmico. (Temperatura 1138 K).



5.2.2.2 Efeitos de transferência de massa interna

Baseados em estudos de gaseificação de biomassas com CO_2 utilizando técnicas termogravimétricas e para garantir a diminuição dos efeitos de transferência de massa interna sobre a reação de gaseificação, foi utilizado um diâmetro de partícula pequeno $d_p < 150 \mu\text{m}$ facilitando, assim, o acesso do CO_2 ao interior da partícula de *char*.

A Tabela 12 apresenta os resultados dos cálculos do parâmetro de Weisz-Prater (C_{WP}) para o *char* de BL, calculado seguindo a metodologia de Gómez-Barea, Ollero e Villanueva (2006b), como foi descrito na seção 3.4.1. Verifica-se que, para a maior temperatura de gaseificação utilizada no método isotérmico (1116K), e para todas as taxas de aquecimento no método não isotérmico em temperatura $T_{X=0,5}$ (temperatura em conversão de 50 %), o parâmetro de Weisz-Prater (C_{WP}) $\ll 1$ confirmando, assim, que o regime cinético controla a reação.

Tabela 12. Coeficiente de Weisz-Prater (C_{WP}) para a reação de gaseificação do char BL.

Método Isotérmico		
Temperatura [K]	$C_{wp} \times 10^2$	
1116	3,16	
Método Não Isotérmico		
Taxa aquecimento [K/min]	$T_{X=0,5}^a$ [K]	$C_{wp} \times 10^3$
10	1060	0,51
20	1106	1,07
30	1129	1,44
40	1145	1,60

^aTemperatura em conversão de 50%.

Os resultados do cálculo do fator de efetividade pelo método gráfico proposto por Mehta e Aris (1971) assumindo ordem de reação de 0,5 (conforme estudos reportados na literatura apresentados no Quadro 1) e buscando o valor na Figura 6, confirmaram também condições experimentais sob regime cinético (Tabela 13).

Tabela 13. Cálculo do fator de efetividade interno (η) para a reação de gaseificação do char BL.

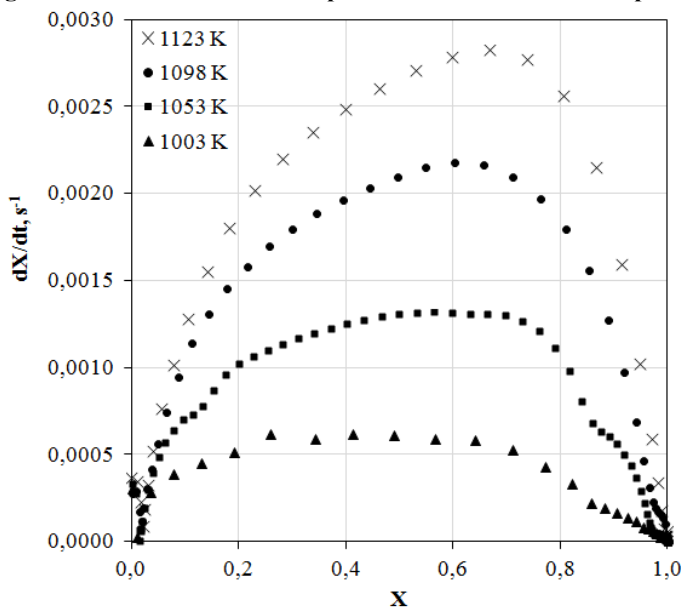
Método Isotérmico		
Temperatura [K]	$\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2}$	η^c
1116	0,105	1,0
Método Não Isotérmico		
$T_{X=0,5}^a$ [K]	$\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2}$	η^c
1060	0,024	1,0
1106	0,040	1,0
1129	0,048	1,0
1145	0,052	1,0

^aTemperatura em conversão de 50%; ^bExpressão de Mehta e Aris (1971) para o cálculo do fator efetividade; ^cFator efetividade.

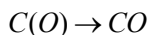
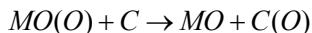
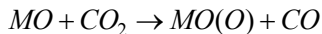
5.2.3 Reatividade das biomassas

Na Figura 28 apresenta-se o perfil da reatividade do *char* do BL gaseificado com CO₂ puro pelo método isotérmico. Observa-se um aumento da reatividade com o aumento da conversão até um máximo que aumenta com a temperatura. Este comportamento foi também encontrado por Zhang e colaboradores (2008) com biomassas agroindustriais que apresentavam maiores teores de K que Ca nas suas cinzas, como é o caso do BL.

Figura 28. Perfil de reatividade para o *char* do BL com CO₂ puro.



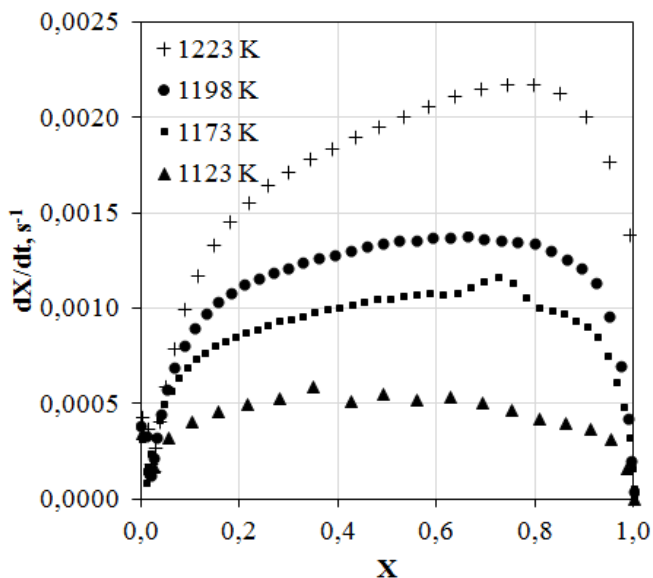
Muitos autores explicam o incremento da reatividade com uma desintegração súbita da estrutura dos poros. A alta área superficial formada provê maior quantidade de sítios ativos por unidade de peso durante a gaseificação (ZHANG *et al.*, 2008; MARQUEZ-MONTESINOS *et al.*, 2002). Moulijn e colaboradores (1984) enfatizaram no fato que o teor de minerais também pode aumentar os sítios ativos na superfície do carbono durante a gaseificação e propuseram o seguinte mecanismo para a gaseificação com CO₂:



Sendo M o átomo de um metal.

O perfil de reatividade para o *char* da SM apresenta-se na Figura 29. Só em altas temperaturas, o comportamento da SM é similar àquele do BL e em temperaturas baixas o aumento da conversão é menos pronunciado. Este comportamento pode ser explicado, conhecendo que a SM apresenta um alto teor de minerais alcalinoterrosos, em especial o Ca que favorece as reações de gaseificação, mas os minerais alcalinos (presentes nas cinzas do BL) aumentam ainda mais a atividade catalítica (ZHANG *et al.*, 2008; KANNAN e RICHARDS, 1990; ALTAMAR *et al.* 2011; ALTAMAR *et al.* 2012b).

Figura 29. Perfil de reatividade para o *char* da SM com CO₂ puro.



Comparando-se a temperatura de gaseificação para o BL e SM nas Figuras 28 e 29, respectivamente, observa-se que a reatividade aumenta com o aumento da temperatura, sendo maior para o BL, o que concorda com os resultados da sua caracterização físico-química.

5.2.4 Estudo Cinético pelo Método não Isotérmico com CO₂ Puro.

5.2.4.1 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo modelo homogêneo

Segundo a metodologia descrita na seção 4.3.3.1, pode-se utilizar duas aproximações matemáticas para calcular os parâmetros cinéticos da reação de gaseificação pelo método não isotérmico. Foram feitos os cálculos usando as duas expressões e não se encontrou diferença na predição dos modelos, devido a que os termos adicionais presentes na primeira aproximação não afetam os resultados. Para todos os cálculos então, foi utilizada a segunda aproximação com a vantagem de ser uma expressão mais simples matematicamente. Nas Figura 30 e 31 apresentam-se a conversão em função da temperatura utilizando o modelo homogêneo para o *char* do BL e SM, respectivamente.

Figura 30. Gaseificação não isotérmica do *char* do BL utilizando o modelo homogêneo.

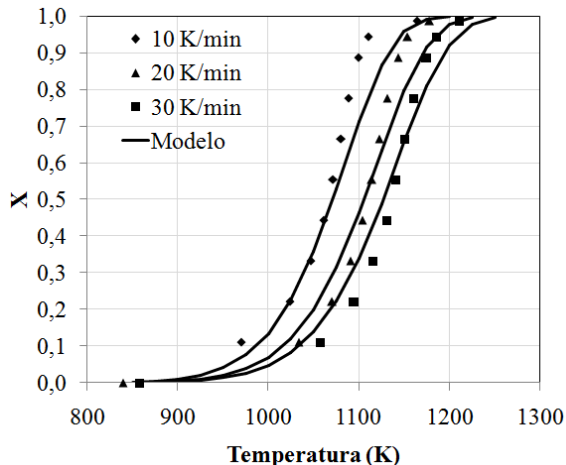
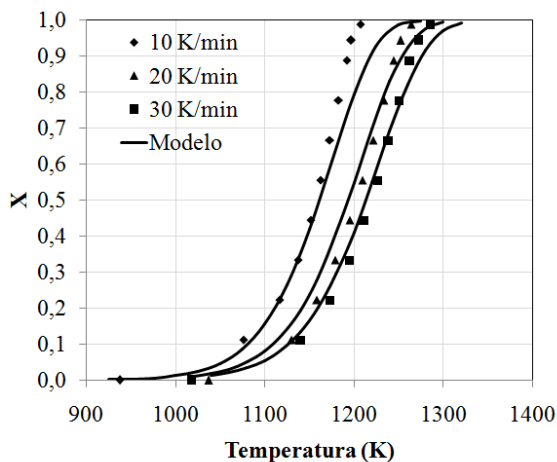


Figura 31. Gaseificação não isotérmica do *char* da SM utilizando o modelo homogêneo.



Observa-se que o modelo homogêneo não representa adequadamente os dados experimentais a altos valores de conversão e a baixas taxas de aquecimento.

5.2.4.2 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo modelo do núcleo não reagido

Utilizando igual metodologia ao cálculo de parâmetros cinéticos pelo modelo homogêneo, a Figura 32 e a Figura 33 apresentam os dados de conversão em função do tempo utilizando o modelo do núcleo não reagido para o *char* do BL e SM, respectivamente.

Figura 32. Gaseificação não isotérmica do *char* do BL utilizando o modelo de núcleo não reagido.

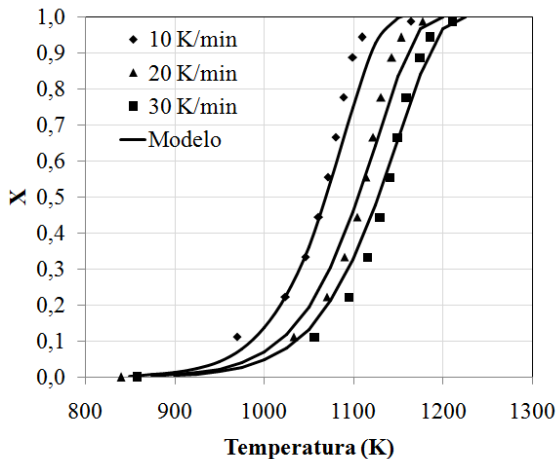
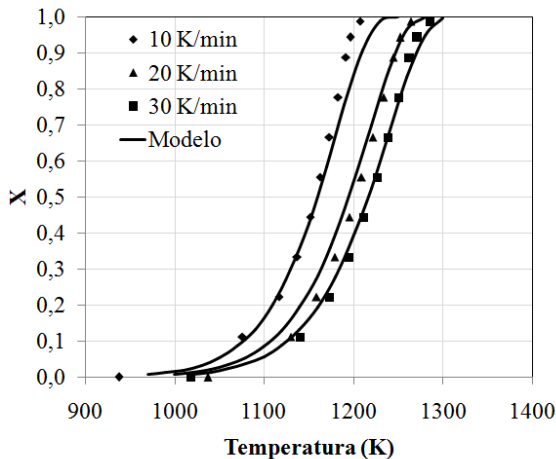


Figura 33. Gaseificação não isotérmica do *char* da SM utilizando o modelo de núcleo não reagido.



A partir das Figura 32 e 33 observa-se, assim como no modelo homogêneo, uma dificuldade no ajuste do modelo aos dos dados à menor taxa de aquecimento e em altos valores de conversão. Comparando o comportamento de ambas as biomassas, a SM apresenta um melhor ajuste com este modelo.

5.2.4.3 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo modelo de poros aleatórios

Nas Figura 34 e 35 apresentam-se os resultados de conversão em função da temperatura pelo modelo de poros aleatórios para SM e BL.

Figura 34. Gaseificação não isotérmica do char do BL utilizando o modelo de poros aleatórios.

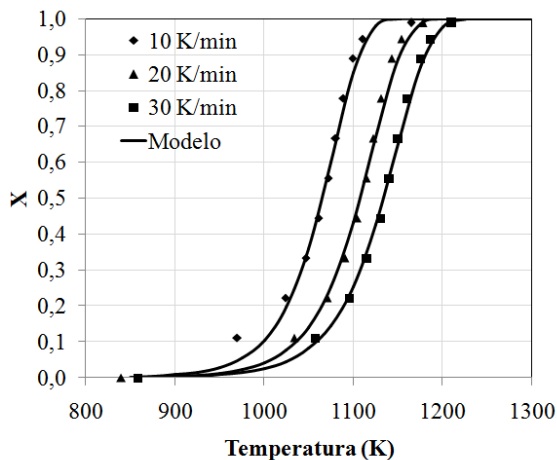
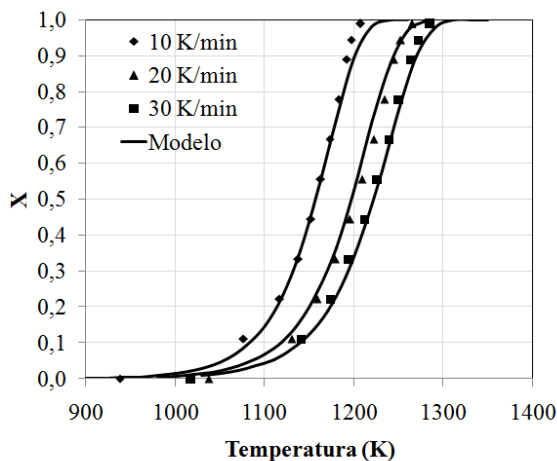


Figura 35. Gaseificação não isotérmica do char da SM utilizando o modelo de poros aleatórios.



Observa-se um melhor ajuste do modelo de poros aleatórios aos dados experimentais nas condições estudadas. A tendência é um melhor ajuste dos modelos mais complexos aos dados experimentais e uma redução na energia de ativação calculada. Um comportamento semelhante foi reportado por Miura e Silveston (1989).

A Tabela 14 apresenta a comparação dos parâmetros cinéticos calculados para cada *char* de biomassa pelos três modelos utilizados, junto com o coeficiente de correlação não linear para o ajuste dos dados experimentais calculado pelas Equações (56)-(58).

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (56)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (X_i - X_{\text{calc},i})^2 \quad (57)$$

$$SST = \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \quad (58)$$

sendo que:

- R^2 : coeficiente de correlação;
- SST: soma de erros;
- SSE: soma de erros totais;
- X_i : conversão experimental a temperatura T_i ;
- $X_{\text{calc},i}$: conversão calculada a temperatura T_i ;
- \bar{X} : média conversão;
- N: número de dados.

Tabela 14. Comparação dos parâmetros cinéticos determinados para BL e SM.

Parâmetro	Homogêneo		Não Reagido		Poros Aleatórios	
	BL	SM	BL	SM	BL	SM
E_a , kJ/gmol	179,6	226,1	169,5	206,8	143,3	180,7
k_o , $s^{-1}(x10^{-5})$	12,6	347	3,47	39,2	0,0561	1,38
Ψ					44,69	10,70
R^2	0,931	0,971	0,948	0,979	0,990	0,990

Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos concordam com os da literatura, como se apresentou no Quadro 1. Analisando os

coeficientes de correlação para as amostras, observa-se um maior ajuste dos dados experimentais com o modelo de poros aleatórios para as duas biomassas BL ($R^2 = 0,99$); SM ($R^2 = 0,99$). O modelo homogêneo e o modelo de núcleo não reagido representam bem os dados a conversões menores que 0,6 e 0,7 para BL e SM, respectivamente. Sendo o modelo de poros aleatórios dependente da estrutura do *char*, seu maior ajuste pode-se explicar pelas maiores mudanças na estrutura dos poros nesta etapa da reação. Isto também se confirma ao comparar os parâmetros ψ para a SM e BL. Um baixo valor de ψ representa uma estrutura mais uniforme, com poucas mudanças na estrutura dos poros durante a progressão da reação. Sendo o valor de ψ menor para a SM, se explicam os melhores coeficientes de correlação para o modelo homogêneo e não reagido ($\psi = 0$) em comparação aos do BL.

5.2.4.4 Verificação dos dados por comparação das taxas de aquecimento

Uma metodologia proposta por Miura e Silveston (1989) para validar os dados obtidos em experimentos realizados em condições não isotérmicas é a comparação dos dados obtidos a diferentes taxas de aquecimento. A comparação é feita partindo da Equação (59):

$$\frac{dX}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} F(X) \quad (59)$$

que pode ser expressa como:

$$\frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT} F'(X) \quad (60)$$

O termo na esquerda corresponde com a definição de reatividade por unidade de massa em termos da conversão e $F'(X)$ depende do modelo cinético utilizado.

Tomando o logaritmo para linearizar a expressão, obtém-se:

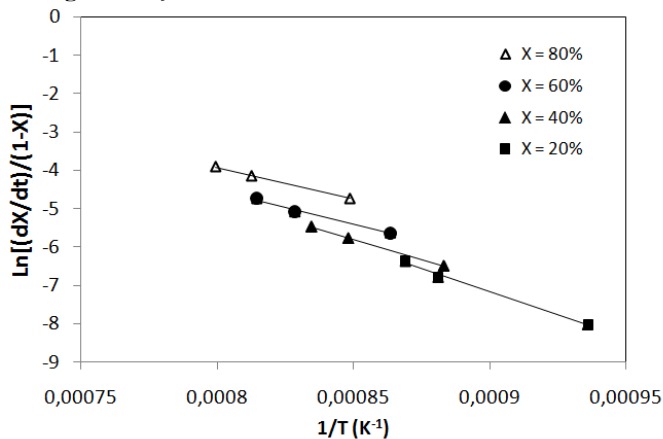
$$\ln \left[\frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt} \right] = \ln(k_0 F'(X)) - \frac{E_a}{RT} \quad (61)$$

Essa expressão é usada por Miura e Silveston (1989) para comparar os dados a diferentes taxas com dados isotérmicos e assim obter a energia de ativação sem uso de um modelo cinético. Pode-se deduzir que para o modelo homogêneo $F^*(X) = 1$, porque a reatividade não depende da conversão. Para qualquer outro modelo o resultado deveriam ser linhas paralelas, uma para cada conversão escolhida no estudo (neste caso foram selecionadas as conversões de 20, 40, 60 e 80 %). O coeficiente angular é a energia de ativação (MIURA e SILVESTON 1989), e não é considerado o fator pré-exponencial, que depende do modelo testado selecionado, junto com o valor da energia de ativação.

Por esta razão, Miura e Silveston (1989) indicaram a necessidade de se realizar ensaios não isotérmicos em mais de uma taxa de aquecimento, já que para apenas uma taxa não é possível traçar as linhas retas, pois elas são traçadas com dados de uma mesma conversão, sendo então recomendável fazer pelo menos três experimentos com diferentes taxas de aquecimento.

Para a SM e BL, as taxas para os dados não isotérmicos foram 10, 20 e 30 K/min, e as conversões escolhidas foram 20, 40, 60 e 80 %. A Figura 36 apresenta a correlação entre os dados não isotérmicos do *char* de SM para as conversões selecionadas.

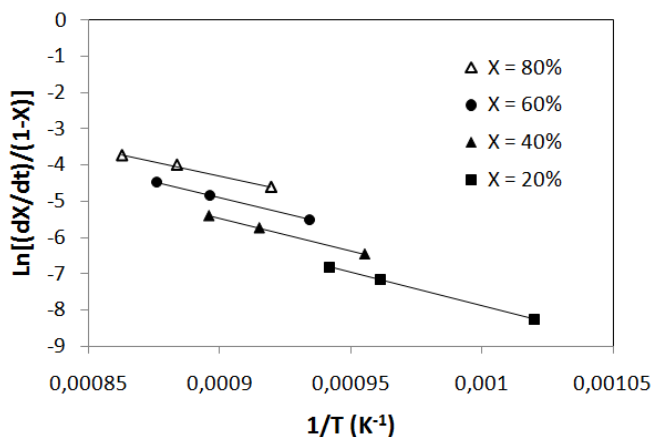
Figura 36. Comparação da função $\ln[(dX/dt)/(1-X)]$ vs $1/T$ para a gaseificação do *char* de SM a diferentes conversões.



As linhas são quase paralelas, especialmente as de 40, 60 e 80%. Para 20% aparentemente a reação está na fase de início, o que pode criar a diferença de comportamento. A energia de ativação média a partir das linhas retas em cada conversão é de 166,3 kJ/gmol. O valor obtido com o modelo de poros aleatórios foi de 180,7 kJ/gmol.

Para o BL, pode-se observar na Figura 37, a correlação entre os dados não isotérmicos para as conversões selecionadas, em linhas retas praticamente paralelas.

Figura 37. Comparação da função $\ln[(dX/dt)/(1-X)]$ vs $1/T$ para a gaseificação do *char* de BL a diferentes conversões.



O cálculo da energia de ativação a partir deste gráfico é de 145,7 kJ/gmol. O valor obtido com o modelo de poros aleatórios foi de 143,3 kJ/gmol, apresentando pouca diferença entre eles.

Esses resultados mostram que a metodologia utilizada para realizar os ensaios é correta e, como consequência, os dados obtidos são confiáveis. Além disso, descarta-se o modelo volumétrico como possibilidade para representar a gaseificação do *char* tanto para o bagaço de laranja como para a serragem de madeira.

5.2.5 Estudo Cinético pelo Método Isotérmico com CO_2 Puro

Para a análise dos dados pelo método isotérmico utilizando o modelo homogêneo, núcleo não reagido e poros aleatórios, foram integradas, as Equações (26), (29) e (30) para obter as seguintes expressões a temperatura constante:

Para o modelo homogêneo:

$$-\ln(1 - X) = kt \quad (62)$$

Para o modelo de núcleo não reagido:

$$3(1 - (1 - X)^{1/3}) = kt \quad (63)$$

Para o modelo de poros aleatórios:

$$(2 / \psi) \left[\sqrt{(1 - \psi \ln(1 - X))} - 1 \right] = kt \quad (64)$$

Os resultados do ajuste do modelo aos dados experimentais são apresentados nas Figura 38, 39 e 40 (a linha contínua representa o ajuste de cada modelo com os dados experimentais). O valor de Ψ foi calculado por métodos numéricos da mesma maneira que na gaseificação não isotérmica ($\Psi = 50,78$).

Figura 38. Dados de gaseificação isotérmica do *char* do BL pelo modelo homogêneo.

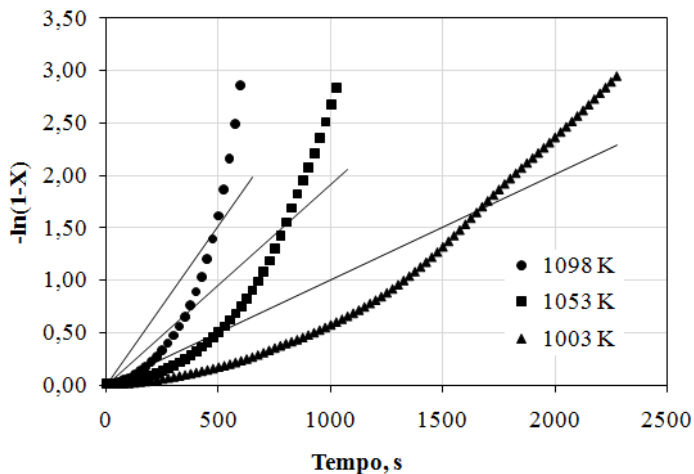


Figura 39. Dados de gaseificação isotérmica do *char* do BL pelo modelo de núcleo não reagido.

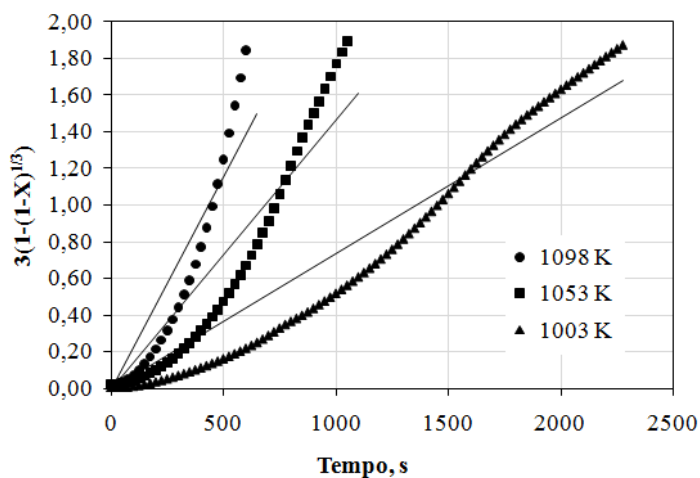
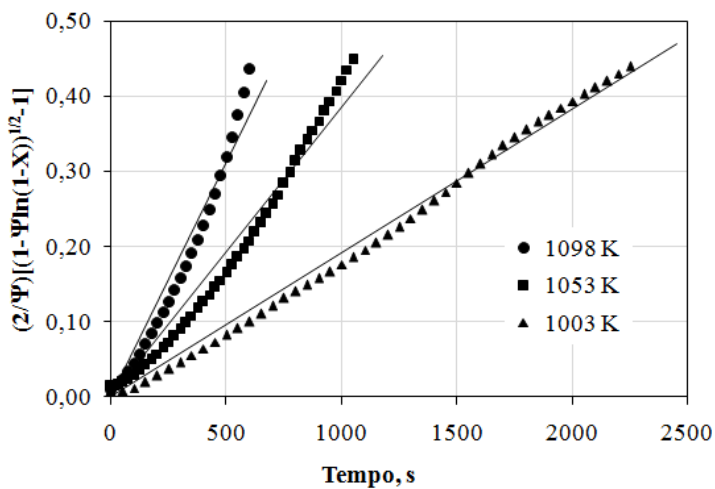
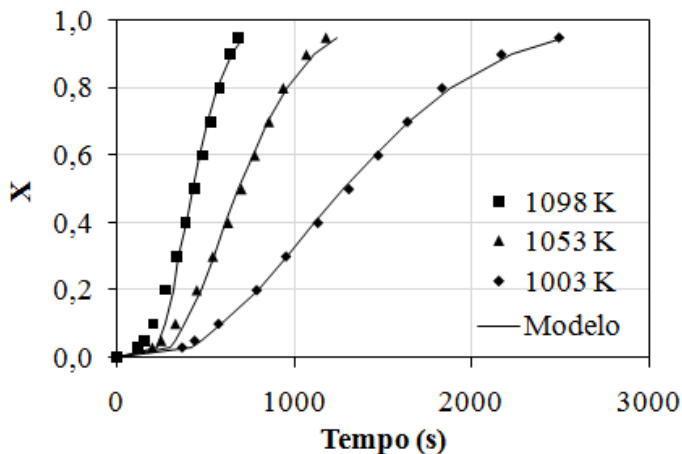


Figura 40. Dados de gaseificação isotérmica do *char* do BL pelo modelo de poros aleatórios.



Observa-se um melhor ajuste do modelo de poros aleatórios, confirmando o comportamento da reatividade do BL e SM com a conversão, aumentando até uma reatividade máxima e depois prevendo uma diminuição da mesma com a conversão. A comparação do modelo com os dados experimentais se apresenta na Figura 41, uma aceitável concordância entre eles foi encontrada.

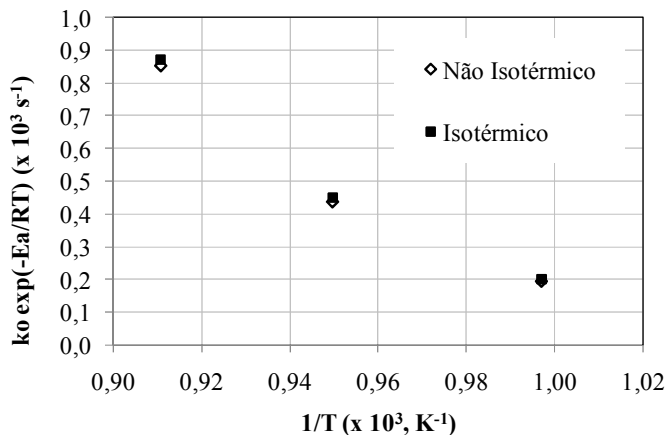
Figura 41. Gaseificação isotérmica do char do BL utilizando o modelo de poros aleatórios.



Para comparar a gaseificação com CO_2 do BL pelo método isotérmico e não isotérmico, foi escolhido o modelo de poros aleatórios.

Os valores de $k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ foram calculados e se apresentam na Figura 42. Uma excelente concordância foi obtida entre as duas metodologias o que confirma que o método não isotérmico é confiável para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de gaseificação quando pelo menos três taxas de aquecimento são utilizadas.

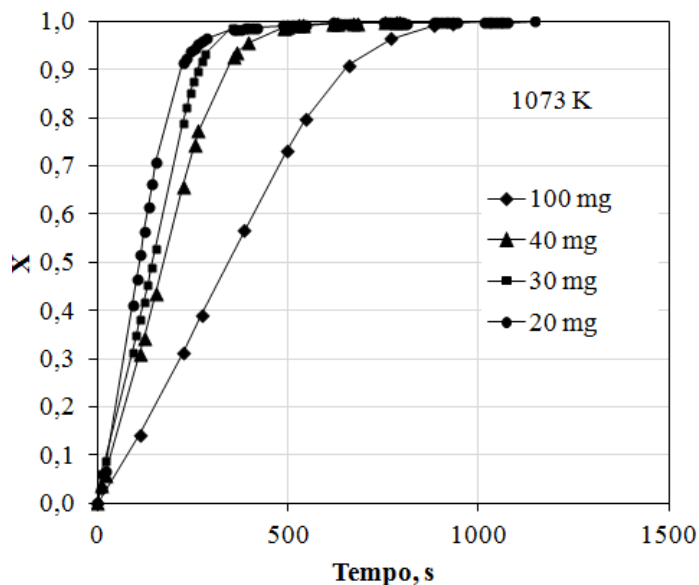
Figura 42. Comparação das velocidades de reação da gaseificação do BL pelo método isotérmico e não isotérmico utilizando o modelo de poros aleatórios.



5.2.6 Estudo Cinético do BL pelo Método Isotérmico Utilizando uma Termobalança

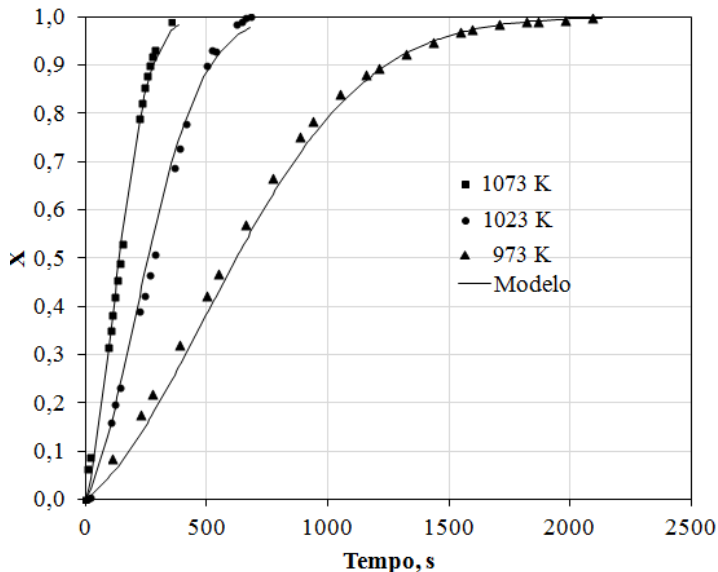
Para comparar os resultados da cinética da reação de gaseificação do BL utilizando o analisador termogravimétrico, foram feitos testes na termobalança em temperatura de 1073 K com o objetivo de identificar a dependência da velocidade da reação com maiores massas de amostra. Na Figura 43 observa-se que para massas menores que 30 mg a conversão não depende da massa e, por isto, a reação está controlada pela cinética. Os experimentos para obter os parâmetros cinéticos foram realizados a 30 mg e 1073 K como temperatura máxima.

Figura 43. Efeito da massa do BL na velocidade da reação de gaseificação em temperatura de 1073 K. (Resultados na termobalança pelo método isotérmico)



Foi escolhido o modelo de poros aleatórios para determinar a energia de ativação do BL nestas condições. Na Figura 44 apresentam-se os dados de conversão-tempo à diferentes temperaturas. Observa-se um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo. Os parâmetros cinéticos calculados foram $E_a = 131 \text{ kJ/gmol}$, $k_0 = 4,984 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para um $\Psi = 50,78$. Os valores obtidos apresentaram muita similaridade àqueles da gaseificação isotérmica do BL no analisador termogravimétrico.

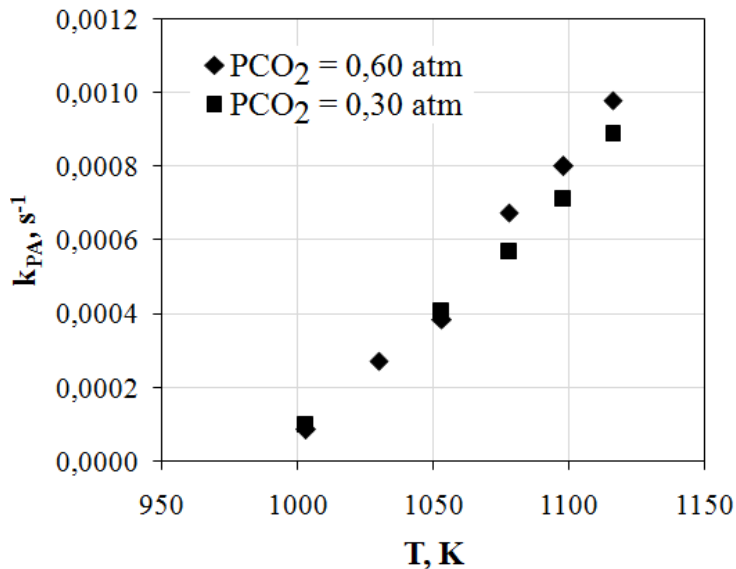
Figura 44. Gaseificação isotérmica do *char* do BL utilizando o modelo de poros aleatórios (Resultados na termobalança pelo método isotérmico e massas de 30 mg).



5.2.7 Estudo Cinético pelo Método Isotérmico com Misturas CO₂-CO.

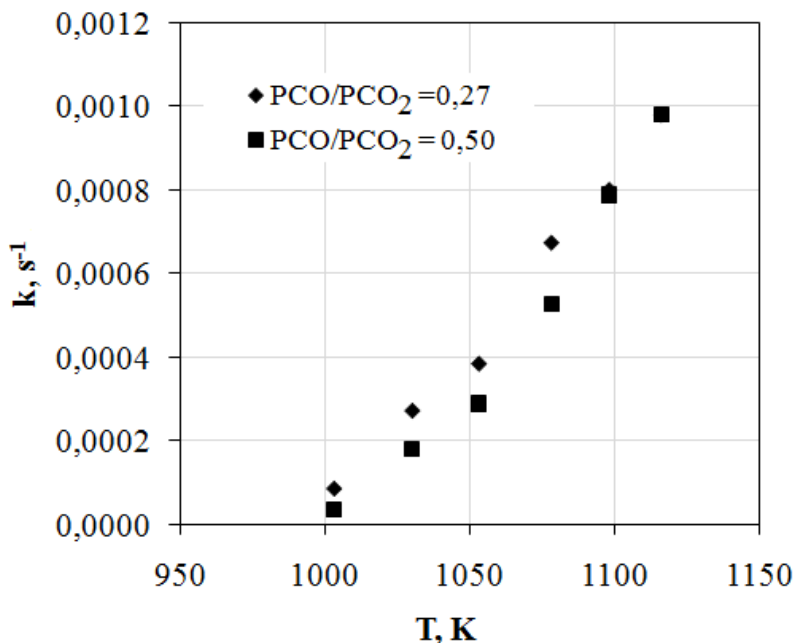
Da revisão da literatura sobre o efeito de inibição do CO nas reações de gaseificação com CO₂, foi determinada a possibilidade que este comportamento dependerá da relação P_{CO}/P_{CO_2} e não da P_{CO} ou da P_{CO_2} . A Figura 45 apresenta a constante de reação k calculada pelo modelo de poros aleatórios para o BL na relação $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$ e P_{CO_2} de 0,3 e 0,6 atm. Observa-se que em baixas temperaturas a reatividade é independente da pressão parcial de CO₂ e, em altas temperaturas, a reatividade é proporcional à diminuição da pressão. Este comportamento foi explicado por Ergun (1956), que determinou que em baixas temperaturas a reação de troca de oxigênio (Reação (5)) acontece cerca de 200 ° abaixo da requerida para a gaseificação, ou seja, $i_1 P_{CO_2} \gg i_2$ e às maiores temperaturas a reação de gaseificação adquire importância.

Figura 45. Efeito da inibição da reação de gaseificação do BL pelo CO em $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$



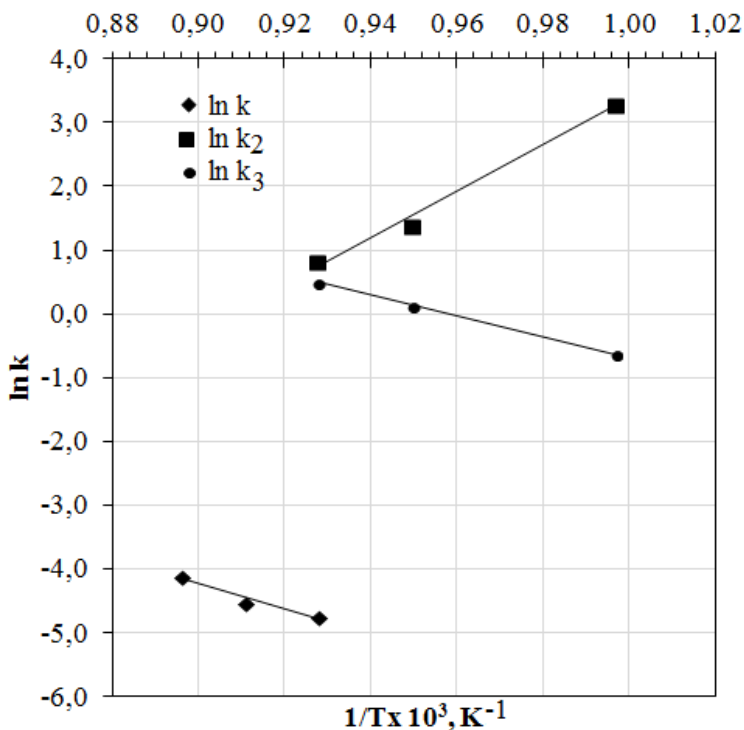
Na Figura 46 está apresentada a constante de reação k_{PA} calculada pelo modelo de poros aleatórios para o BL nas relações $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$ e $0,50$ em P_{CO_2} de $0,6$ atm. Verifica-se o comportamento anteriormente explicado. Em baixas temperaturas, a reatividade é maior para $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$ e em altas temperaturas a tendência é que a reatividade não mude com a P_{CO_2} .

Figura 46. Efeito da inibição da reação de gaseificação do BL pelo CO em $P_{CO}/P_{CO_2} = 0,27$ e $0,5$ e $PCO_2 = 0,6$ atm



Para encontrar os parâmetros do modelo de Langmuir a estratégia de cálculo foi a determinação do k com os dados de reatividade em altas temperaturas (> 1073 K), do k_1 com os dados em baixas temperaturas e do k_2 pelo método de mínimos quadrados. Na Figura 47 apresenta-se a dependência dos parâmetros do modelo de Langmuir com a temperatura. Este comportamento está em concordância com outros estudos da literatura (BARRIO E HUSTAD, 2001; OLLERO *et al.* 2003).

Figura 47. Parâmetros cinéticos k_i do modelo de Langmuir–Hinshelwood para a gaseificação do BL.



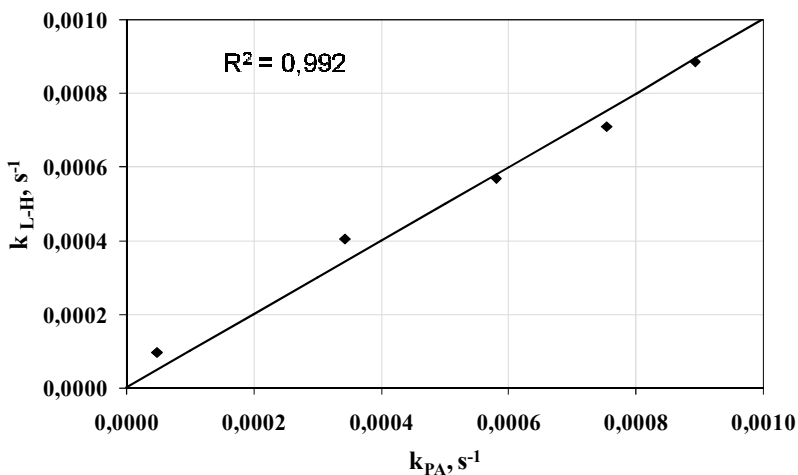
Na Tabela 15 estão apresentados os parâmetros de Langmuir–Hinshelwood (L-H) calculados para o BL e se comparam com os de outros trabalhos de gaseificação com CO_2 que apresentam inibição com a presença de CO. Observa-se que a energia de ativação E é menor que E_2 , o que é explicado pelo fato de que a reação (6) é a etapa limitante do mecanismo cinético. E_1 apresenta um valor baixo, comparável também com outros trabalhos, indicando a fraca dependência do k_{i-1} com a temperatura.

Na Figura 48 apresenta-se a comparação da constante de reação k_{PA} calculada pelo modelo de poros aleatórios com a calculada pelo modelo L-H. Uma aceitável concordância entre eles foi encontrada.

Tabela 15. Comparação dos parâmetros cinéticos da gaseificação CO₂-CO do BL.

Amostra	E [kJ/gmol]	E ₁ [kJ/gmol]	E ₂ [kJ/gmol]
BL (este trabalho)	172	6,50	305
Bagaço de azeitona (Ollero <i>et al.</i> , 2003)	60,08	37,78	166,99
Serragem de bétula (Barrio e Hustad, 2001)	165	20,80	236
Trigo (Rathmann <i>et al.</i> (1995) apud Barrio e Hustad (2001))	100	-7	155
Coco (Bandyopadhyay <i>et al.</i> (1996) apud Barrio e Hustad (2001))	157	260	421
Coco (Gadsby (1948))	245	-70,3	120,0
Trigo (Illerup e Rathmann (1995) apud Barrio e Hustad (2001))	151,7	-2,1	240,6

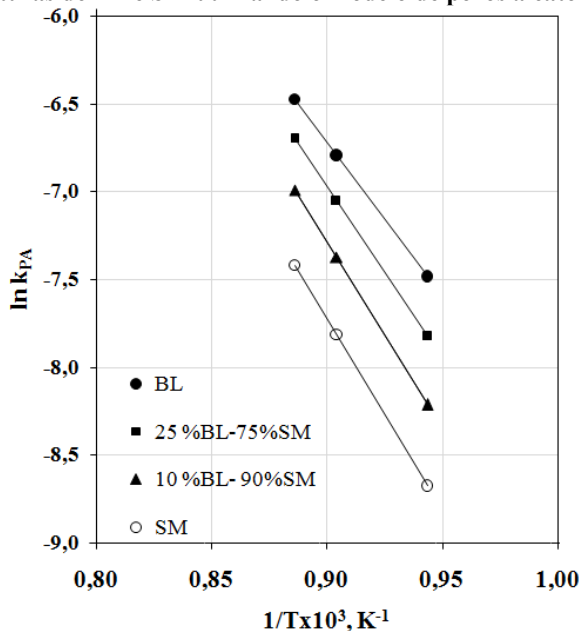
Figura 48. Gaseificação isotérmica do BL com inibição pelo CO utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood.



5.2.8 Gaseificação pelo método não isotérmico de *char* de misturas do BL e da SM com CO₂ puro.

Com o objeto de avaliar a gaseificação de misturas de biomassas com BL, foram feitos testes com *char* de misturas de BL e SM. Na Figura 49 apresenta-se o comportamento obtido e se compara com os *chars* das respectivas biomassas. Observa-se o efeito considerável da adição de 10 e 25 % de BL na reatividade da SM. Isto pode ser considerado como uma possível aplicação do BL usando em combinação com a SM ou outro tipo de biomassa de baixa reatividade, mas com alta disponibilidade.

Figura 49. Comparação das constantes da reação de gaseificação das misturas de BL e SM utilizando o modelo de poros aleatórios.



As energias de ativação obtidas com o modelo de poros aleatórios para a SM, 10% BL-90% SM, 25% BL-75% SM e BL foram 180,7, 176, 162 e 143,3 kJ/gmol, respectivamente.

5.2.9 Influência da Matéria Mineral na Gaseificação do BL e SM.

Na discussão sobre as propriedades físico-químicas do BL e da SM destacaram-se suas diferenças com relação ao teor de minerais nas suas cinzas. Considerando que as biomassas foram pirolisadas e gaseificadas nas mesmas condições, utilizou-se a temperatura na qual a conversão de carbono na amostra é igual a 50%, $T_{x=50\%}$ para sua comparação. Esta é uma medida comumente utilizada para experimentos de gaseificação utilizando o método não isotérmico (VAMVUKA, KARAOUKI e SFAKIOTAKIS, 2011; HUANG *et al.*, 2009; OJEDA, 2004).

Observa-se na Tabela 16 menores temperatura de reação $T_{x=50\%}$ para o BL que para a SM. Este comportamento é atribuído à maior proporção de metais alcalinos no BL. Embora a SM apresente alto teor de metais alcalino terrosos, em especial o teor de Ca, estudos indicam que as espécies alcalinas favorecem em maior grau as reações de gaseificação, em particular o teor de potássio presente nas suas cinzas (ZHANG *et al.*, 2008; KANNAN e RICHARDS, 1990; ALTAMAR *et al.*, 2012). Com relação ao teor de Si, a relação potássio/silício relativamente baixa nas amostras de BL utilizadas neste trabalho (Tabela 1) permite sugerir pouco efeito inibidor sobre sua reatividade.

Tabela 16. Temperaturas em conversão de 50% na gaseificação do BL e SM com CO₂.

Método Não Isotérmico		
	BL	SM
Taxa aquecimento [K/min]	$T_{X=0,5}^a$ [K]	$T_{X=0,5}^a$ [K]
10	1060	1156
20	1106	1196
30	1129	1208

^aTemperatura em conversão de 50%.

Para avaliar o efeito da matéria mineral sob a gaseificação do BL, foram feitos ensaios com *char* de bagaço de laranja desmineralizado (BLD) em taxas de aquecimento de 10, 20, 30 K/min. Na Figura 50 estão apresentadas as constantes da reação de gaseificação para o BL e BLD calculadas com o modelo de poros aleatórios. Observa-se menor reatividade para o BLD em comparação com o BL. Foram calculados os parâmetros cinéticos para o BLD e se apresentam na Tabela 17. Os

resultados indicam que a presença da matéria mineral tem influência sob a cinética de gaseificação com CO_2 do BL.

Observa-se que o valor de energia de ativação para o BLD é maior do que para o BL, e que os valores para o fator pré-exponencial seguem o mesmo comportamento dando como resultado a diminuição da velocidade de reação. Esta tendência é frequentemente encontrada em reações catalíticas gás-carbono e é chamada efeito de compensação dos parâmetros cinéticos (VAMVUKA, KARAOUKI e SFAKIOTAKIS, 2011; HUANG *et al.*, 2009; DHUPE, GOKARN e DORAISWAMY, 1991).

Figura 50. Comparação das constantes da reação de gaseificação do BL e BLD utilizando o modelo de poros aleatórios.

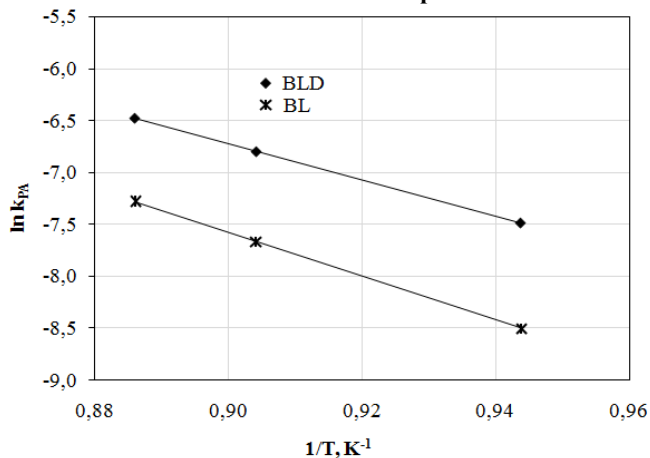


Tabela 17. Parâmetros cinéticos para a gaseificação de BL e BLD com CO_2 .

Biomassa	E_a [kJ/gmol]	$k_0 \times 10^{-4}, \text{s}^{-1}$	Ψ
BL	143,30	0,561	44,69
BLD	175,92	8,840	0,1

6 CONCLUSÕES

As condições de pirólise utilizadas permitiram obter um *char* com teor de matéria volátil residual de 16,58 % (l.u.c) para o BL e 12,94 % (l.u.c) para a SM. A perda de massa na etapa inicial da gaseificação com CO₂ coincidiu com este valor e foi atribuída ao processo de pós-devolatilização da matéria orgânica.

Analisando-se os resultados de área BET pode-se concluir que, para as duas biomassas, o valor da área superficial aumentou significativamente depois da sua pirólise (52 e 156 m²/g para BL e SM, respectivamente). A alta temperatura de pirólise, a relativa alta taxa de aquecimento utilizada e os tempos reduzidos de residência contribuíram para aumentar a área superficial, com maior concentração de microporos. Isto também foi evidenciado com as análises MEV, com as quais foi possível identificar mudanças na morfologia dos *chars* das biomassas.

Após a pirólise, a análise de DRX para as amostras de biomassas revelou uma maior cristalinidade da SM. Na amostra de BL foi identificada uma estrutura mais amorfa, que favorece a reatividade. As fases cristalinas encontradas podem ser relacionadas ao maior teor de Si, Al, e Ca encontrados na matéria mineral da SM.

Como resultado da análise por espectrometria na região do infravermelho foi possível identificar a perda de alguns grupos funcionais no *char* das biomassas, como o grupo hidroxila para formar compostos mais aromáticos e o grupo carbonila na formação de CO e CO₂. Isto contribuiu para a diminuição da relação H/C e O/C das biomassas depois da sua pirólise.

A influência das limitações pela transferência de massa foi determinada a partir de métodos experimentais e teóricos empregando o critério de Weisz-Prater e o fator de efetividade interno. Tomando como referência a gaseificação do BL, à taxa de aquecimento de 40 K/min, relações W/F = 60 min g/mL (para o método não-isotérmico) e temperatura de 1138 K e relações W/F = 30 min g/mL para o método isotérmico, foi verificado que a reação de gaseificação do *char* se

encontra na região onde a reação química é a etapa controladora da reação.

A temperatura de início da reação de gaseificação com CO_2 foi menor para o BL (~1023 K) que para a SM (~1073 K). Este comportamento foi atribuído à maior reatividade do BL, o qual também possui maior conteúdo em minerais alcalinos, em especial potássio (31% b.s.) que atua como catalisador da reação. Os resultados das análises de ICP-MS possibilitaram que tais resultados foram confirmados, pois determinaram que a perda de potássio por volatilização durante a pirólise do BL foi desprezível, o que indicou sua presença na gaseificação com CO_2 .

O efeito da matéria mineral na gaseificação do BL também foi estudado desmineralizando-se as amostras de *char*. A uma taxa de aquecimento de 20 K/min, a temperatura para alcançar 50% de conversão a carbono foi de 1187 K para o BLD e de 1106 K para o BL, demonstrando influência sobre sua gaseificação.

O método não-isotérmico, utilizado comumente para analisar reações gás-sólido não catalítico, foi aplicado em três taxas de aquecimento com objetivo de determinar os parâmetros cinéticos que melhor descrevem o comportamento da gaseificação do *char* com CO_2 . Foram aplicados o modelo homogêneo, o modelo de núcleo não reagido e o modelo de poros aleatório para ajustar os dados experimentais. O modelo de poros aleatórios melhor representou o comportamento das duas amostras em toda a faixa de conversão estudada. Valores de energia de ativação de 143,3 e 180,7 kJ/gmol para *char* de BL e SM, respectivamente, foram obtidos.

A verificação dos dados não-isotérmicos permitiu obter linhas retas para os mesmos valores de conversão à diferentes taxas de aquecimento e estas foram paralelas entre si. Esse resultado indica que os dados obtidos têm consistência e são confiáveis. A coincidência dos valores da energia de ativação obtidos para o *char* de BL com o melhor modelo (poros aleatórios) e aqueles obtidos na verificação oferece confiabilidade dos resultados obtidos.

Os parâmetros cinéticos determinados pelo modelo dos poros aleatórios tiveram concordância tanto para o método isotérmico quanto

para o não-isotérmico. Para isso foi necessário utilizar, no mínimo, três taxas de aquecimento.

Os experimentos de gaseificação do BL pelo método isotérmico utilizando a termobalança estiveram em concordância com aqueles feitos no analisador termogravimétrico (TGA/DTG). O modelo de poros aleatórios melhor representou o comportamento dos dados experimentais. O valor da energia de ativação foi de 131 kJ/gmol, na ordem de grandeza do valor obtido para o TGA/DTG, de 143,3 kJ/gmol.

O comportamento da inibição do CO sobre a taxa de reação de gaseificação verificada segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Verificou-se que, em altas temperaturas, a velocidade da reação depende da pressão parcial de CO₂ e, em baixas temperaturas depende da relação PCO/PCO₂. Os valores de energia de ativação estiveram comparáveis com os da literatura.

Encontrou-se um efeito positivo sobre a reatividade da SM pela adição de BL em baixa proporção BL/SM (10/90 e 25/75). As energias de ativação obtidas com o modelo de poros aleatórios para a SM pura, e para as proporções BL/SM, foram respectivamente, 180,7, 176,0 e 162,0 kJ/gmol. Encontrou-se a diminuição de 50 °, no mínimo, na temperatura de gaseificação da SM a 50% de conversão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de gaseificação do BL com CO₂ em condições experimentais mais próximas da gaseificação da escala piloto e industrial (diâmetro de partícula, vazão de gás, etc.);

- realizar estudos de gaseificação do BL com vapor de água que é o agente gaseificante para a produção do gás de síntese;

- realizar estudos de gaseificação do BL com misturas de CO₂ e vapor de água incluindo a inibição da reação com CO e H₂;

- realizar o estudo da composição do gás de síntese produzido durante a gaseificação, determinando a relação H₂/CO;

- realizar estudos de gaseificação de misturas de biomassas ou mistura de biomassa-carvão incluindo o BL.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÁNEZ, J. e DE DIEGO, L. F. Mineral matter effects on the reactivity of chars during gasification. **Fuel Processing Technology**, 24 (0), 298-304, 1990.

ADERIBIGBE, D.A. e SZEKELY, J. Studies in coke reactivity: Part 1 reaction of conventionally produced coke with CO-CO₂ mixtures over temperature range 850 °-1000 °C. **Ironmaking and Steelmaking**, 1,11-19, 1981.

ADSCHIRI, T.; SHIRAHARA, T.; KOJIMA, T. e FURUSAWA, T. Prediction of CO₂ gasification rate of char in fluidized bed gasifier. **Fuel**, 65 (12), 1688-1693, 1986.

AGUIAR, L.; MÁRQUEZ-MONTESINOS, F.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L. e ARAUZO, J. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 83 (1), 124-130, 2008.

ALTAMAR, A. C.; AMORIM, S.; BALVEDI, V. V.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J.; . Gasification of Orange residue chars in CO₂. In: 2011 AIChE ANNUAL MEETING-Energy and Transport Processes, 2011, Minneapolis, MN. 2011 AIChE ANNUAL MEETING. Minneapolis: AIChE, 2011. v. 199a. p. 1-1.

ALTAMAR, A. C.; BALVEDI, V. V.; AMORIM, S.; MOREIRA, R.F.P.; JOSÉ, H. J. Efeito da matéria mineral na cinética de gaseificação do bagaço de laranja. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, 2012.

ALTAMAR, A. C.; AMORIM, S.; BALVEDI, V. V.; MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H. J. Agricultural Biomass Valorization: Orange Residues Gasification Kinetics. In: The 27th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, Pennsylvania, USA, 2012b.

ASADULLAH, M.; ZHANG, S.; MIN, Z.; YIMSIRI, P. e LI, C.-Z. Effects of biomass char structure on its gasification reactivity. **Bioresource Technology**, 101 (20), 7935-7943, 2010.

ASTM. D 1762. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal., 1984. Reaprovada 2001.

ASTM. D 3174. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. , 2002.

ASTM. D 3175. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke., 2002.

ASTM. D 5373. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke., 2002.

ASTM. E 1755. Standard Test Method for Ash in Biomass., 1984.

ASTM. E 870. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels., 1982. Reaprovada 2006.

ATEŞ, F.; PÜTÜN, A. E. e PÜTÜN, E. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. **Fuel**, 85 (12–13), 1851-1859, 2006.

BAI, J.; LI, W.; LI, C.-Z.; BAI, Z. e LI, B. Influences of minerals transformation on the reactivity of high temperature char gasification. **Fuel Processing Technology**, 91 (4), 404-409, 2010.

BALAT, M.; BALAT, M.; KİRTAY, E. e BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, 50 (12), 3147-3157, 2009.

BANDYOPADHYAY, D.; GHOSH, A. Validity of rate equation based on Langmuir-Hinshelwood mechanism for gasification of carbon – a reappraisal. **Steel Research**. 67 (3), 79-86, 1996.

BARRIO, M. and HUSTAD, J. **CO₂ gasification of birch char and the effect of CO inhibition on the calculation of chemical kinetics**. A.V, I. B. Progress in thermochemical biomass conversion. Birmingham: Blackwell Science Ltd, 2001. p. 47-60.

BARRIO, M. **EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SMALL-SCALE GASIFICATION OF WOODY BIOMASS**. Tese (Dr Ing). 2002. 222f. The Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, 2002.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory**. Burlington:Academic Press, 2010, 364p.

BHAT, A.; RAM BHEEMARASETTI, J. V. e RAJESWARA RAO, T. Kinetics of rice husk char gasification. **Energy Conversion and Management**, 42 (18), 2061-2069, 2001.

BHATIA, S. K. e PERMULTTTER, D. D. A random pore model for fluid-solid reactions. I. Isothermal, kinetic control. **AIChE Journal**, 26 379-386, 1980.

BLACKWOOD, J. e INGEME, A. The Reaction of Carbon with Carbon Dioxide at High Pressure. **Australian Journal of Chemistry**, 13 (2), 194-209, 1960.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. e TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60 (2), 309-319, 1938.

BRYERS, R.W. Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat transfer surface due to impurities in steam raising fuels. **Progress in Energy Combustion Science**, 22, 29-120, 1996.

BU, J. **Kinetic Analysis of Coal and Biomass Cogasification with Carbon Dioxide**. Dissertação (MSc). 2009. 184f. West Virginia University. Morgantown, 2009.

BUCKLEY, T.J. Calculation of higher heating values of biomass materials and waste components from elementals analyses and waste components from elementals analyses. **Resources, Conservation and Recycling**, 5, 329-341, 1991.

ÇAKAL, G. Ö.; YÜCEL, H. e GÜRÜZ, A. G. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 80 (1), 262-268, 2007.

CERFONTAIN, M.B., MEIJER, R., KAPTEIJN, F. e MOULIJN, J.A. Alkali-catalyzed carbon gasification in CO/CO₂ mixtures: An extended model for the oxygen exchange and gasification reaction. **Journal of Catalysis**, 107, 173-180, 1987.

CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R. e WALL, T. F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. **Fuel**, 83 (16), 2139-2150, 2004.

DE BOER, J. H.; LINSEN, B. G.; VAN DER PLAS, T. e ZONDERVAN, G. J. Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method. **Journal of Catalysis**, 4 (6), 649-653, 1965.

DEDAVID, B.A., GOMES, C.A., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Aplicações e preparação de amostras. EDIPUCRS, 2007, 60p.

DeGROOT, W. F. e SHAFIZADEH, F. Influence of inorganic additives on oxygen chemisorption on cellulosic chars. **Carbon**, 21 (1), 61-67, 1983.

DEGROOT, W. F. e SHAFIZADEH, F. Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide. **Fuel**, 63 (2), 210-216, 1984.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, 50 (11), 2782-2801, 2009.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy Combustion Science**, 31, 171-192, 2005.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy Combustion Science**, 30, 219-230, 2004.

DEVI, T. G. e KANNAN, M. P. Gasification of Biomass Chars in Air – Effect of Heat Treatment Temperature. **Energy & Fuels**, 14 (1), 127-130, 2000.

DHUPE, A. P.; GOKARN, A. N. e DORAISWAMY, L. K. Investigations into the compensation effect at catalytic gasification of active charcoal by carbon dioxide. **Fuel**, 70 (7), 839-844, 1991.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, 34 (1), 47-90, 2008.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, 35, 121-140, 2009.

DORAISWAMY, L. K., e SHARMA, M. M. **Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples, and Reactor Design**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 298p.

DUPONT, C.; NOCQUET, T.; DA COSTA JR, J. A. e VERNE-TOURNON, C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology**, 102 (20), 9743-9748, 2011.

DUTTA, S.; WEN, C. Y. e BELT, R. J. Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide Atmosphere. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 16 (1), 20-30, 1977.

ENCINAR, J. M.; BELTRÁN, F. J.; BERNALTE, A.; RAMIRO, A. e GONZÁLEZ, J. F. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature. **Biomass and Bioenergy**, 11 (5), 397-409, 1996.

ERGUN, S. Kinetics of the Reaction of Carbon with Carbon Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry**, 60 (4), 480-485, 1956.

ETIEGNI, L.; CAMPBELL A. G. Physical and chemical characteristics of wood ash. **Bioresource Technology**, 37, 173-178, 1991.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, 278, 1-8, 2004.

FERMOSO, J.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J. e RUBIERA, F. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal-biomass blend chars. **Chemical Engineering Journal**, 161 (1-2), 276-284, 2010.

FOGLER, S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4 ed. Westford: Pearson Education, Inc., 2005, 1080p.

FRENCH, R. J. e MILNE, T. A. Vapor phase release of alkali species in the combustion of biomass pyrolysis oils. **Biomass and Bioenergy**, 7 (1-6), 315-325, 1994.

FREUND, H. Kinetics of carbon gasification by CO₂. **Fuel**, 64, 657-660, 1985.

GABRA, M.; PETTERSSON, E.; BACKMAN, R. e KJELLSTRÖM, B. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue—Part 1: gasification of bagasse. **Biomass and Bioenergy**, 21 (5), 351-369, 2001.

GADSBY, F. L. J. S. P. E. K. W. S. **The Mechanism of the Carbon Dioxide-Carbon Reaction**. Proceedings The Royal Society p. 357-376, 1948.

GAVALAS, G. R. A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates. **AIChE Journal**, 26 577-585, 1980.

GÓMEZ-BAREA, A.; OLLERO, P. e FERNÁNDEZ-BACO, C. Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation. **Energy & Fuels**, 20 (5), 2202-2210, 2006a.

GÓMEZ-BAREA, A.; OLLERO, P. e VILLANUEVA, A. Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 2. Theoretical Predictions. **Energy & Fuels**, 20 (5), 2211-2222, 2006b.

GOYAL, A.; ZABRANSKY, R. F. e REHMAT, A. Gasification kinetics of Western Kentucky bituminous coal char. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 28 (12), 1767-1778, 1989.

GRABKE, H. J. Oxygen transfer and carbon gasification in the reaction of different carbons with CO₂. **Carbon**, 10 (5), 587-599, 1972.

GROENEVELD, M. J. e VAN SWAAIJ, W. P. M. 39 Gasification of char particles with CO₂ AND H₂O. **Chemical Engineering Science**, 35 (1-2), 307-313, 1980.

GRONLI, M. G. **A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass**. Tese (Dr Ing). 1996. 258f. The Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, 1996.

HAWLEY, M. C.; BOYD, M.; ANDERSON, C. e DEVERA, A. Gasification of wood char and effects of intraparticle transport. **Fuel**, 62 (2), 213-216, 1983.

EL-HENDAWY, A.A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 75, 159-166, 2006.

<http://www.fas.usda.gov/psdonline/psdHome.aspx>. Visited on 15 august 2011.

HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M.; QIU, J. e FU, P. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. **Fuel Processing Technology**, 89 (11), 1096-1105, 2008.

HUANG, Y.; YIN, X.; WU, C.; WANG, C.; XIE, J.; ZHOU, Z.; MA, L. and LI, H. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char. **Biotechnology Advances**, 27 (5), 568-572, 2009.

HUBER, G., IBORRA, SARA, e CORMA AVELINO. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, 106 (9), 4044-4098, 2006.

IEA and AGENCY, I. E. **IEA World Energy Outlook 2011**. Washington:U.S. Energy Information Administration, 2011, 301p.

IEA, I. E. A. **IEA World Energy Outlook 2006**. Washington:U.S. Energy Information Administration, 2006, 301p.

ILLERUP, J.B.; RATHMANN, O. CO₂ gasification of wheat straw, barley straw, willow and giganteus. Riso-R-873 (EN). Riso National Laboratory, 1995.

IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. e KUSAKABE, K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. **Energy**, 36 (1), 12-40, 2011.

ISHIDA, M. e WEN, C. Y. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—I isothermal analysis. **Chemical Engineering Science**, 26 (7), 1031-1041, 1971.

IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and applied Chemistry**, 54, 2201-2218, 1982.

JAMALUDDIN, A. S.; TRUELOVE, J. S. e WALL, T. F. Intrinsic reactivity of carbons to oxygen. **Fuel**, 62 (4), 484-486, 1983.

JENKINS, B. M.; BAXTER, L. L.; MILES JR, T. R. e MILES, T. R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, 54 (1–3), 17-46, 1998.

JESS, A. e ANDRESEN, A.-K. Influence of mass transfer on thermogravimetric analysis of combustion and gasification reactivity of coke. **Fuel**, 89 (7), 1541-1548, 2010.

JOHNSON, J.L. Kinetics of Bituminous Coal Char Gasification with Gases Containing Steam and Hydrogen. **Advances in Chemistry Series**, 131, 145, 1974.

JOSÉ, H. J. **Estudos cinéticos da gaseificação de coques catarinenses com H₂O e CO₂**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 9, 1992, Salvador. Anais.. Salvador, 1992.

JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; CONSUEGRA, A. S. A.; STRELAU, R.; MORITZ, D.; REFFATTI, F.; DE SOUZA, M.; ELLWANGER, M. P. Projeto Biomfaener: Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia. 162p. Florianópolis, 2010.

JOSÉ, H.J. ZurReaktivität von Koksenaus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasungmit Wasserdampf und Kohlendioxid. Von der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät – Fachbereich 1 – der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen des Akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, 03.Juli 1989.

KAJITA, M.; KIMURA, T.; NORINAGA, K.; LI, C.-Z. e HAYASHI, J.-I. Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass†. **Energy & Fuels**, 24 (1), 108-116, 2009.

KANNAN, M. P. e RICHARDS, G. N. Gasification of biomass chars in carbon dioxide: dependence of gasification rate on the indigenous metal content. **Fuel**, 69 (6), 747-753, 1990.

KASAOKA, S.; SAKATA, Y. e SHIMADA, M. Effects of coal carbonization conditions on rate of steam gasification of char. **Fuel**, 66 (5), 697-701, 1987.

KASTANAKI, E. e VAMVUKA, D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. **Fuel**, 85 (9), 1186-1193, 2006.

KEOWN, D. M.; HAYASHI, J.-I. e LI, C.-Z. Effects of volatile–char interactions on the volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass. **Fuel**, 87 (7), 1187-1194, 2008.

KHALIL, R.; VÁRHEGYI, G. B.; JÄSCHKE, S.; GRØNLI, M. G. e HUSTAD, J. CO₂ Gasification of Biomass Chars: A Kinetic Study. **Energy & Fuels**, 23 (1), 94-100, 2009.

KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISHNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M. e SUBRAMANIAN, P. A review on gasification of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13 (1), 179-186, 2009.

KLOSE, W. e WÖLKI, M. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. **Fuel**, 84 (7–8), 885-892, 2005.

KOENIG, P. C.; SQUIRES, R. G. e LAURENDEAU, N. M. Evidence for two-site model of char gasification by carbon dioxide. **Carbon**, 23 (5), 531-536, 1985.

KUMAR, M. e GUPTA, R. C. Influence of carbonization conditions on the gasification of acacia and eucalyptus wood chars by carbon dioxide. **Fuel**, 73 (12), 1922-1925, 1994.

LAPUERTA, M.; HERNANDEZ, J.J.; PAZO, A.; LOPEZ, J. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. **Fuel Processing Technology**, 89, 828-837, 2008.

LAURENDEAU, N. M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, 4 (4), 221-270, 1978.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999, 668.

LI, A. M.; LI, X. D.; LI, S. Q.; REN, Y.; SHANG, N.; CHI, Y.; YAN, J. H. e CEN, K. F. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. **Energy**, 24 (3), 209-218, 1999.

LIZZIO, A. A. e RADOVIC, L. R. Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 30 (8), 1735-1744, 1991.

LLORENTE, M. J. F. e GARCÍA, J. E. C. Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion. **Fuel**, 84 (14–15), 1893-1900, 2005.

LORA, E. S. e ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 13 (4), 777-788, 2009.

LV, D.; XU, M.; LIU, X.; ZHAN, Z.; LI, Z. e YAO, H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. **Fuel Processing Technology**, 91 (8), 903-909, 2010.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V. The influence of pyrolysis conditions on the subsequent gasification of lignocellulosic chars. **Carbon**, 20 (2), 105-111, 1982

MADHYANON, T.; SATHITRUANGSAK, P.; SOPONRONNARIT, S. Co-combustion of rice husk with coal in a cyclonic fluidized-bed combustor (W-FBC). **Fuel**, 88, 132-138, 2009.

MARQUEZ-MONTESINOS, F.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J. e RODRÍGUEZ, J. J. CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char. **Fuel**, 81 (4), 423-429, 2002.

MARSHALL, P. **Investigations into the fate and behavior of selected inorganic compounds during biomass gasification**. Dissertação (MSc). 2009. 84f. Iowa State University. Ames, 2009.

MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos**. Dissertação (Mestrado). 2009. 136. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2009.

MARTINS, A. F. D., JURACI STAHL, JOÃO A. E CARDOSO, ANDRÉ DE L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, 30 (4), 873-878, 2007.

MASIÁ, A.A.T; BUHRE, B.J.P; GUPTA, R.P.; WALL, T.F. Characterising ash of biomass and waste. **Fuel Processing Technology**, 88, 1071-1081, 2007.

MATSUOKA, K.; YAMASHITA, T.; KURAMOTO, K.; SUZUKI, Y.; TAKAYA, A. e TOMITA, A. Transformation of alkali and alkaline earth metals in low rank coal during gasification. **Fuel**, 87 (6), 885-893, 2008.

MCGOWAN, T. F.; BROWN, M. L.; BULPITT, W. S. e WALSH, J. L. **Biomass and Alternate Fuel Systems: An Engineering and Economic Guide**. New Jersey: Wiley-AIChE, 2009, 280p.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, 83 (1), 37-46, 2002.

MEHTA, B. N. and ARIS, R. Communications on the theory of diffusion and reaction—VII The isothermal nth order reaction. **Chemical Engineering Science**, 26 (10), 1699-1712, 1971.

MENTSER, M. e ERGUN, S. Kinetics of oxygen exchange between CO₂ and CO on carbon. **Carbon**, 5 (4), 331-337, 1967.

MERMOUD, F.; SALVADOR, S.; VAN DE STEENE, L. e GOLFIER, F. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. **Fuel**, 85 (10–11), 1473-1482, 2006.

MILES, T.R.; MILES, J.T.R.; BAXTER, L.L.; BRYERS, R.W.; JENKINS, B.M.; ODEN, L.L. Alkali deposits found in biomass power plants. A preliminary investigation of their extent and nature. Report of the National Renewable Energy Laboratory (NREL/TZ-2- 11226-1; TP-433-8142), Golden, CO, USA; 1995.

MILES, T. R.; MILES JR, T. R.; BAXTER, L. L.; BRYERS, R. W.; JENKINS, B. M. e ODEN, L. L. Boiler deposits from firing biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**, 10 (2-3), 125-138, 1996.

MIN, F.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; CAO, Y. e PAN, W.-P. An experimental investigation into the gasification reactivity and structure of agricultural waste chars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 92 (1), 250-257, 2011.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S.; VILLARREAL, M. H. G. e CANTÚ, M. E. R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 86 (2), 245-251, 2009.

MISRA, M. K.; RAGLAND, K.W.; BAKER, A. J. Wood ash composition as a function of furnace temperature. **Biomass and Bioenergy**, 4, 103-116, 1993.

MITSUOKA, K.; HAYASHI, S.; AMANO, H.; KAYAHARA, K.; SASAOAKA, E. e UDDIN, M. A. Gasification of woody biomass char with CO₂: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity. **Fuel Processing Technology**, 92 (1), 26-31, 2011.

MIURA, K. e SILVESTON, P. L. Analysis of gas-solid reactions by use of a temperature-programmed reaction technique. **Energy & Fuels**, 3 (2), 243-249, 1989.

MME. **Balanco Energético Nacional 2012: Ano Base 2011**. Ministério de Minas e Energia. p. 48. 2012.

MOILANEN A. e SAVIHARJU K. Gasification reactivities of biomass fuels in pressurized conditions and product gas mixtures. A.V, I. B. Developments in Thermochemical Biomass Conversion. London: Kluwer Academic Publisher, 1997. p. 828-837.

MOILANEN, A. Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes. Espoo:JULKAISIJA-UTGIVARE- PUBLISHER, 2006, 103p.

MOLINA, A. e MONDRAGÓN, F. Reactivity of coal gasification with steam and CO₂. **Fuel**, 77 (15), 1831-1839, 1998.

MOULIJN, J.A.; CENFONTAIN, M.B.; KAPTEIJN, F. Mechanism of the potassium catalyzed gasification of carbon in CO₂. **Fuel**, 63, 1043-1047, 1984.

MÜHLEN, H.-J.; VAN HECK, K. H. e JÜNTGEN, H. Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO. **Fuel**, 64 (7), 944-949, 1985.

NOWAKOWSKI, D. J. e JONES, J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass

and their model compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 83 (1), 12-25, 2008.

OCHOA, J.; CASSANELLO, M. C.; BONELLI, P. R. e CUKIERMAN, A. L. CO₂ gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. **Fuel Processing Technology**, 74 (3), 161-176, 2001.

OECD, 2007, *Glossary of Statistical Terms*.

OJEDA, M. I. Valorización energética y medioambiental de lodos de edars mediante pirólisis. Tese (Dr). 2004. 269f. UNIVERSIDAD DE OVIEDO. Oviedo, 2004.

OLLERO, P.; SERRERA, A.; ARJONA, R. e ALCANTARILLA, S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination. **Fuel**, 81 (15), 1989-2000, 2002.

OLLERO, P.; SERRERA, A.; ARJONA, R. e ALCANTARILLA, S. The CO₂ gasification kinetics of olive residue. **Biomass and Bioenergy**, 24 (2), 151-161, 2003.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J. e JANSSEN, F. J. J. G. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. **Energy**, 32 (7), 1248-1259, 2007.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy**, 28 (4), 375-383, 2005.

PRONOBIS, M. The influence of biomass co-combustion on boiler fouling and efficiency. **Fuel**, 85 (4), 474-480, 2006.

RATHMANN, O.; HALD, P.; BAK, J.; ILLERUP, J.B.; GIERNES, E.; FJELLERUP, J.; OLSEN, A. Combustion and gasification of coal and straw under pressurized conditions. Riso-R-819(EN), Riso National Laboratory, Denmark, 1995.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. e KHILAR, K. C. Influence of mineral matter pyrolysis characteristics. **Fuel**, 74 (12), 1812-1822, 1995.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. e KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, 75 (8), 987-998, 1996.

RISNES H, S. L., HUSTAD JE. CO₂ reactivity of chars from wheat, spruce and coal. A.V, I. B. **Progress in thermochemical biomass conversion**. Birmingham: Blackwell Science Ltd, 2001. p. 61-72.

ROBERTS, D. G. e HARRIS, D. J. Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: Competition and inhibition. **Fuel**, 86 (17-18), 2672-2678, 2007.

ROBERTS, R.M. **Modern experimental organic chemistry**.4a. ed. Saunders College Pub., 1985, 804p.

ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J. e CORDERO, T. On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin. **Fuel Processing Technology**, 91 (10), 1345-1354, 2010.

SALO, K. e MOJTAHEDI, W. Fate of alkali and trace metals in biomass gasification. **Biomass and Bioenergy**, 15 (3), 263-267, 1998.

SAMS, D. A. e SHADMAN, F. Catalytic effect of potassium on the rate of char-CO₂ gasification. **Fuel**, 62 (8), 880-882, 1983.

SANGTONG-NGAM, K. e NARASINGHA, M. H. Kinetic Study of Thai-lignite Char Gasification Using the Random Pore Model. **Thammasat International Journal of Science and Technology**, 13 (3), 16-26, 2008.

SENNECA, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. **Fuel Processing Technology**, 88 (1), 87-97, 2007.

SEO, D. K.; LEE, S. K.; KANG, M. W.; HWANG, J. e YU, T.-U. Gasification reactivity of biomass chars with CO₂. **Biomass and Bioenergy**, 34 (12), 1946-1953, 2010.

SHAFIZADEH, F. e SEKIGUCHI, Y. Development of aromaticity in cellulosic chars. **Carbon**, 21 (5), 511-516, 1983.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L. e HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from biomass-derived materials: pectin chars. **Fuel**, 80 (12), 1825-1836, 2001.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; GEOFFREY CHAN, W. and HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, 83 (11-12), 1469-1482, 2004.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; MARTOGLIO-SMITH, P. A. e HAJALIGOL, M. R. Characterization of Char from the Pyrolysis of Tobacco. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50 (4), 771-783, 2002.

SHENQI, X.; ZHIJIE, Z.; JIE, X.; GUANGSUO, Y. e FUCHEN, W. Effects of alkaline metal on coal gasification at pyrolysis and gasification phases. **Fuel**, 90 (5), 1723-1730, 2011.

SIMA-ELLA, E.; YUAN, G. e MAYS, T. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars. **Fuel**, 84 (14-15), 1920-1925, 2005.

SMITH, I. W. e TYLER, R. J. Internal burning of pulverized semi-anthracite: the relation between particle structure and reactivity. **Fuel**, 51 (4), 312-321, 1972.

SMITH, I. W. The intrinsic reactivity of carbons to oxygen. **Fuel**, 57 (7), 409-414, 1978.

SOFEKUN, O. A. e DORAISWAMY, L. K. High-Temperature Oxidation of Zinc Sulfide: Kinetic Modeling under Conditions of Strict Kinetic Control. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 35 (9), 3163-3170, 1996.

STANDISH, N. e TANJUNG, A. F. A. Gasification of single wood charcoal particles in CO₂. **Fuel**, 67 (5), 666-672, 1988.

STRANGE, J. F. e WALKER JR, P. L. Carbon-carbon dioxide reaction: Langmuir-Hinshelwood kinetics at intermediate pressures. **Carbon**, 14 (6), 345-350, 1976.

STRUIS, R. P. W. J.; VON SCALA, C.; STUCKI, S. e PRINS, R. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. **Chemical Engineering Science**, 57 (17), 3581-3592, 2002.

SZEKELY, J. e 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**, 26 (11), 1901-1913, 1971.

TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J. e RODRÍGUEZ, J. J. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. **Fuel**, 75 (13), 1505-1508, 1996.

TAYLOR, H. E. **Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Practices and Techniques** 1a ed. Publisher: Academic Press., 2000, 294p.

TEGGERS, H.; JÜNTGEN, H. Stand der kohlevergasung zur erzeugung von brenngas und synthesesgas. **Erdöl und Kohle –Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie**, 37, 163, 1984.

THEIS, M., SKRIFVAR, B.-J.; HUPA, M.; TRAN, H. Fouling tendency of ash resulting from burning mixtures of biofuels. Part 1: Deposition rates. **Fuel**, 85, 1125-1130, 2006.

THY, P.; JENKINS, B.M.; GRUNDTVIG, S.; SHIRAKI, R.; LESHER, C.E. High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes. **Fuel**, 85, 783-795, 2006.

TIENNE, L.; DESCHAMPS, M. D. C. e ANDRADE, A. M. D. Produção de Carvão e Subprodutos da Pirólise da Casca e do Bagaço da Laranja (Citrus Sinensis). **Biomassa & Energia**, 1 (2), 191-197, 2004.

TILLMAN, D. A. Biomass cofiring; the technology, the experience, the combustion consequences. **Biomass and Bioenergy**, 19, 365-384, 2000.

TOMASHEVITCH, K. V.; KALININ, S. V.; VERTEGEL, A. A.; OLEINIKOV, N. N.; KETSKO, V. A. e TRETYAKOV, Y. D. Application of non-linear heating regime for the determination of activation energy and kinetic parameters of solid-state reactions. **Thermochimica Acta**, 323 (1–2), 101-107, 1998.

TURN, S.; KINOSHITA, C.; ZHANG, Z.; ISHIMURA, D. e ZHOU, J. An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, 23 (8), 641-648, 1998.

TURNER, I.; ROUSSET, P.; RÉMOND, R. e PERRÉ, P. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200-260 °C. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 53 (4), 715-725, 2010.

TUSHAR, M.S.H.K.; MAHINPEY, N.; IBRAHIM, A.K.H.; KUMAR, P.; IDEM, R. Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw. **Biomass and Bioenergy**, 37, 97-105, 2012.

UMAMAHESWARAN, K.; BATRA, V.S. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. **Fuel**, 87, 628–38, 2008.

UNFCCC. Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20, Appendix 8, July, 2005.

VALIX, M. G.; TRIMM, D. L.; SMITH, I. W. e HARRIS, D. J. Mass transfer effects in coal combustion. **Chemical Engineering Science**, 47 (7), 1607-1617, 1992.

VAMVUKA, D.; KAROUKI, E. e SFAKIOTAKIS, S. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry. Part I: Effect of mineral matter. **Fuel**, 90 (3), 1120-1127, 2011.

VAMVUKA, D.; ZOGRAFOS, D. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. **Fuel**, 83, 2051-2057, 2004.

VAN DE STEENE, L.; TAGUTCHOU, J. P.; ESCUDERO SANZ, F. J. e SALVADOR, S. Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char–H₂O, char–CO₂, and char–O₂ reactions. **Chemical Engineering Science**, 66 (20), 4499-4509, 2011.

VAN KREVELEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. **Fuel**, 29 269-284, 1950.

VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J.; SZEKELY, T. e SZABO, P. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. **Energy & Fuels**, 3 (3), 329-335, 1989.

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

WALKER JR, P. L.; RUSINKO JR, F. e AUSTIN, L. G. **Gas Reactions of Carbon**. IN: D.D. ELEY, P. W. S. P., B. WEISZ. *Advances in Catalysis*. Pennsylvania: Academic Press, 1959. p.133-221.

WANG, Z.; WANG, F.; CAO, J. e WANG, J. Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactor: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, 91 (8), 942-950, 2010.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R.W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Ed. Springer, 2nd Edition, Germany, 1999.

WEI, X.; SCHNELL, U.; HEIN, K.R.G. Behaviour of gaseous chlorine and alkali metals during biomass thermal utilisation. **Fuel**, 84, 841-848, 2005.

WERKELIN, J.; SKRIFVARS, B.-J. e HUPA, M. Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest. **Biomass and Bioenergy**, 29 (6), 451-466, 2005.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, 26, 1-27, 2000.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J. e LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 91 (1), 1-33, 2011.

WIGLEY, F.; WILLIAMSON, J.; MALMGREN, A.; RILEY, G. Ash deposition at higher levels of coal replacement by biomass. **Fuel Processing Technology**, 88, 1148-1154, 2007.

WILKINS, M. R.; WIDMER, W. W. e GROHMANN, K. Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. **Process Biochemistry**, 42 (12), 1614-1619, 2007.

XIAO, R.; CHEN, X.; WANG, F.; YU, G. The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. **Renewable Energy**, 36, 244-249, 2011.

XU, M. e QIAO, Y. Advanced technologies for coal and biomass utilization. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, 7, S167-S170, 2012.

YAGI, S. e KUNII, D. Fluidized-solids reactors with continuous solids feed—I: Residence time of particles in fluidized beds. **Chemical Engineering Science**, 16 (3–4), 364-371, 1961.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, 45 (5), 651-671, 2004.

YANIK, J.; EBALE, S.; KRUSE, A.; SAGLAM, M. e YÜKSEL, M. Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 33 (17), 4520-4526, 2008.

YIP, K.; TIAN, F.; HAYASHI, J.-I. e WU, H. Effect of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biochar Reactivity and Syngas Compositions during Steam Gasification. **Energy & Fuels**, 24 (1), 173-181, 2010.

ZEVENHOVEN-ONDERWATER, M.; BLOMQUIST, J.-P.; SKRIFVARS, B.-J.; BACKMAN, R.; HUPA, M. The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidized bed combustion. **Fuel**, 79, 1353-1361, 2000.

ZHANG, L.; XU, C. e CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, 51 (5), 969-982, 2010.

ZHANG, Y.; ASHIZAWA, M.; KAJITANI, S. e MIURA, K. Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars. **Fuel**, 87 (4–5), 475-481, 2008.

ZHU, W.; SONG, W. e LIN, W. Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. **Fuel Processing Technology**, 89 (9), 890-896, 2008.