

## OBTENÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DE CASCA DE ARROZ E BAGAÇO DE CANA EM LEITO FLUIDIZADO

### **Caio Glauco Sánchez**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica  
Depto. de Engenharia Térmica e de Fluidos, Cx. P. 6088, 13083-970, Campinas, SP

### **Elisabete Maria Saraiva Sánchez**

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química  
Depto. de Físico-Química, Cx. P. 6088, 13083-970, Campinas, SP

### **Fernando Luís Pacheco de Resende**

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica  
Depto. de Engenharia Térmica e de Fluidos, Cx. P. 6088, 13083-970, Campinas, SP

**Resumo.** *Este trabalho apresenta resultados da determinação dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (a energia de ativação  $E$ , a ordem de reação  $n$  e o fator de frequência  $Z$ ) para a casca de arroz e para o bagaço de cana, pelo método matemático desenvolvido por Simmons e Sánchez. Os dados experimentais foram levantados em um reator de leito fluidizado, operado com gás inerte (21%  $\text{CO}_2$ , 79%  $\text{N}_2$ ) em temperaturas de operação entre 975 K e 1250 K. Os resultados obtidos mostram haver boa concordância deste modelo para a pirólise da casca de arroz. Porém os resultados obtidos para o bagaço de cana são pouco confiáveis, devido aos desvios experimentais.*

**Palavras-chave:** *Pirólise, Parâmetros cinéticos, Biomassa, Leito fluidizado.*

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo da emissão de voláteis durante o processo de pirólise é muito importante pois sabe-se que 50% da energia liberada em processos de combustão e gaseificação são provenientes dessa emissão. Como a quantidade relativa de produtos gasosos, líquidos e sólidos depende das condições de pirólise, da temperatura e da taxa de aquecimento, além do tipo do material. Portanto, é necessário o desenvolvimento de modelos cinéticos para quantificar o efeito do tempo e da temperatura na decomposição térmica de materiais orgânicos, para a otimização de projeto de reatores químicos nos quais tais transformações ocorrem.

Na literatura são encontrados vários modelos, baseados em diferentes ordens de reações. Estes modelos utilizam distribuições contínuas ou discretas da energia de ativação para avaliar o efeito da temperatura no andamento das reações (Lakshmanan & White, 1994).

O estudo da cinética da degradação térmica incluindo a emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da gaseificação e explica melhor os fenômenos envolvidos, visando a otimização do processo. Muitos experimentos já foram realizados para estudar a

cinética de decomposição térmica da biomassa. Entretanto as informações existentes sobre a cinética do processo de pirólise e sobre a taxa de formação dos diferentes produtos da pirólise ainda são insuficientes para uma modelagem mais aprimorada. Sendo a biomassa um material quimicamente complexo, há a necessidade de se intensificar as pesquisas, pois existem variações nos parâmetros cinéticos encontrados pelos diversos pesquisadores (Sánchez, 1994).

## 2. MODELO

Neste estudo foi analisada a liberação do monóxido de carbono durante a pirólise, pois este é o maior componente gasoso liberado.

A taxa de consumo de um reagente A em uma reação química é dada pela seguinte expressão:

$$-r_A = k(T).f(C_A, C_B, \dots, C_M) \quad (1)$$

onde:

$r_a$  é a taxa de consumo do reagente A (mol/s.l)

$f(C_A, C_B, \dots, C_M)$  é uma função da concentração dos reagentes.

A relação entre a constante de velocidade de reação e a temperatura é conhecida como equação de Arrhenius:

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (2)$$

onde:

$k$  é a constante de velocidade ( $s^{-1}$ )

$Z$  é o fator de frequência ( $s^{-1}$ )

$E$  é a energia de ativação (kJ/mol)

$R$  é a constante dos gases (kJ/mol.K)

$T$  é a temperatura (K)

A forma da função  $f(C_A, C_B, \dots, C_M)$  é geralmente um produto de potências:

$$f(C_A, C_B, \dots, C_M) = C_A^n \cdot C_B^j \dots C_M^i \quad (3)$$

As constantes  $n, j, \dots, i$  são chamadas ordens de reação dos reagentes A, B, ... , M. Costuma-se designar a ordem de reação de uma determinada substância por  $n$ .

Os parâmetros  $Z, E$  e  $n$  são característicos de cada processo e a forma de determiná-los é analisada neste trabalho.

Existem duas abordagens clássicas para o estudo da cinética de volatilização: a partir da curva de perda de massa, ou curva termogravimétrica, tanto isotérmica como com elevação programada de temperatura e a partir da dinâmica de formação dos produtos da pirólise.

Muitos dos trabalhos sobre a pirólise de madeira são baseados na taxa de perda de massa da amostra original (Silva & Beaton, 1988; Shamsuddin & Williams, 1992; Alves & Figueiredo, 1988). Desde que a pirólise da madeira ocorre como resultado de uma série de reações competitivas consecutivas, a determinação simples da cinética em termos da perda de massa (Silva & Beaton, 1988; Alves & Figueiredo, 1988) pode ser imprópria para correlacionar a cinética de formação dos vários produtos da pirólise, o que levou outros pesquisadores a calcular os parâmetros cinéticos a partir da análise dos voláteis liberados em métodos experimentais como o leito fluidizado, (Pillai, 1985; Pillai, 1981; Samolada & Vassalos, 1991; Guliurtlu *et al*, 1989), reatores e fornos pirolíticos (Figueiredo & Valenzuela, 1989; Simmons

& Sánchez, 1981, Castillo *et al*, 1989) entre outros. Reatores de leito fluidizado são preferíveis às técnicas de laboratório quando se deseja condições isotérmicas.

A velocidade das reações químicas que ocorrem durante a emissão das substâncias voláteis e combustão da biomassa depende fortemente da temperatura do meio, dependência que se supõe cumpre a equação de Arrhenius (Lakshmanan & White, 1994).

O método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos consiste em se pirolizar uma amostra de matéria em um forno com temperatura (ou taxa de aquecimento) controlada, medindo-se a perda de massa desta amostra com uma balança de precisão, acoplada a este forno. Os parâmetros cinéticos são encontrados por métodos matemáticos (Sánchez, 1994).

Alguns autores (Guliurtu *et al*, 1989) discordam de que os resultados obtidos por análise termogravimétrica (TGA) possam ser aplicados em reatores de leito fluidizado, pois a cinética devido ao aquecimento comparativamente mais lento em analisadores termogravimétricos, não seria a mesma de reações rápidas como as que acontecem em leito fluidizado. Estes autores propõem o levantamento dos parâmetros cinéticos a partir da medição direta da emissão de voláteis, com a pirólise rápida sendo feita em reatores tubulares de laboratório.

Nos gaseificadores de leito fluidizado, as partículas do combustível são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo de ar, criando melhores condições de transferência de calor e homogeneidade da temperatura na câmara da reação. Nestas condições a maioria dos voláteis estarão em contato com as partículas do leito aquecido, contribuindo para uma gaseificação possivelmente completa (Sánchez, 1994).

Pouco se conhece sobre os mecanismos de volatilização em leito fluidizado. Trabalhos sobre volatilização e combustão de carvão em leito fluidizado indicam que a evolução dos voláteis depende da taxa de aquecimento (Pillai, 1981) e que a matéria volátil dada pela análise imediata prevê uma medida relativa da quantidade de voláteis no leito. Alguns resultados apresentados por Sammolada & Vassalos (1991), são resumidos na Tabela 1. A lenha e o pinho foram pirolizados na faixa de temperatura de 673 K a 773 K, enquanto que o carvalho foi pirolizado na faixa de temperatura de 573 K a 1173 K, todos em reatores de leito fluidizado.

Tabela 1. Parâmetros Cinéticos obtidos por Sammolada e Vassalos (1991), para algumas biomassas.

Biomassa	$E$ (kJ/mol)	$Z$ (s <sup>-1</sup> )	$n$
Lenha	56,5	$1,4 \times 10^6$	1
Pinho	94,5	$2,38 \times 10^4$	1
Carvalho	13,6	desconhecido	1

### 3. ANÁLISE DE DADOS EM LEITO FLUIDIZADO

O método utilizado para leito fluidizado, avalia os parâmetros  $Z$  e  $E$ , que são independentes da ordem da reação. Nestes casos costuma-se assumir a ordem de reação unitária.

Parte-se sempre da equação de Arrhenius, Eq. (2). Aplicando logaritmo a ambos os lados obtém-se:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

A partir do gráfico de  $\ln k$  por  $1/T$ , obtém-se uma reta (curva de Arrhenius), cujo ajuste é feito pelo método de mínimos quadrados. O coeficiente linear  $a$  é  $\ln Z$  e o coeficiente angular  $b$  é  $-E/R$ .

Logo:

$$a = \ln Z \Rightarrow Z = e^a \quad (5)$$

$$b = -\frac{E}{R} \Rightarrow E = -b \cdot R \quad (6)$$

Entretanto, para se obter o gráfico de  $\ln k$  por  $1/T$  é necessário um conjunto de pontos experimentais  $k(T)$ ,  $T$ . A avaliação deste conjunto de pontos é feita da seguinte forma: em uma determinada temperatura, a constante  $k$  obedece a relação de Simmons & Sánchez (1981)

$$c = a \cdot k \cdot \frac{m_o}{f} - k \cdot \int_0^t c \cdot dt \quad (7)$$

onde:

$c$  é a concentração do gás,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$m_o$  é a massa inicial de biomassa,  $\text{kg}$

$f$  é o fluxo total de gases,  $\text{m}^3/\text{s}$ , igual ao fluxo de gás de alimentação, exceto no período inicial da reação

$a$  é o coeficiente estequiométrico.

O experimento de leito fluidizado assume a temperatura constante, diferentemente dos métodos de TGA, onde a temperatura é aumentada numa taxa constante com o tempo. Em uma determinada temperatura, mede-se a concentração do gás (o produto da reação é o monóxido de carbono, CO) em função do tempo. A medida é realizada a cada 5 segundos, de forma a se obter um conjunto de pares  $(c(t_i), t_i)$ . Para cada valor de  $c(t_i)$  avalia-se então o valor de  $\int c \cdot dt$ . O gráfico de  $c(t_i)$  em função de  $\int c \cdot dt$  é uma reta com coeficiente angular igual a  $-k$ . Fazendo-se um ajuste de mínimos quadrados, encontra-se o valor de  $k$  nessa temperatura.

Repetindo o mesmo procedimento para várias temperaturas diferentes, obtém-se o conjunto de valores  $(k(T), T)$ , necessário para a avaliação dos parâmetros.

### 3.1 Avaliação do Termo $\int c \cdot dt$

A integral é calculada a partir de uma aproximação feita para a área abaixo da curva  $c(t)$ :

$$\int_{t_0}^{t_i} c \cdot dt = A \quad (8)$$

Para cada ponto  $(c(t_i), t_i)$ , a área correspondente é a compreendida no intervalo  $[t_0, t_i]$ . A área compreendida até o ponto  $t_i$  é dada por:

$$A = A_{i-1} + A_i \quad (9)$$

onde  $A_{i-1}$  é a área total compreendida até o ponto  $t_{i-1}$ , e  $A_i$  é a área entre  $t_{i-1}$  e  $t_i$ , dada por:

$$A_i = \frac{c(t_i) \cdot t_i}{2} - \frac{c(t_i) \cdot t_{i-1}}{2} + \frac{c(t_{i-1}) \cdot t_i}{2} - \frac{c(t_{i-1}) \cdot t_{i-1}}{2} \quad (10)$$

A principal vantagem do Método de Simmons & Sánchez (1981) é a sua simplicidade nos cálculos matemáticos. Outros métodos necessitam de avaliações de derivadas primeira e segunda de funções, enquanto que neste a única dificuldade é o cálculo de uma integral, sendo que esta dificuldade pode ser contornada aproximando a integral como a área de um conjunto de trapézios. Esta aproximação produz um erro, principalmente se o número de pontos experimentais não for grande.

#### 4. EXPERIMENTAL

Os experimentos para a medida da concentração de monóxido de carbono nos gases, durante a volatilização de casca de arroz e bagaço de cana foram realizadas em um reator tubular com 95 mm de diâmetro interno (mini-leito, mostrado na Fig.1), com altura do leito fluidizado entre 105 e 115 mm para velocidades de fluidização entre 0,4 e 0,5 m/s. Utilizou-se alumina como material inerte. A amostragem se fez por meio de um tubo de aço inox localizado no centro do reator, distando cerca de 100 mm acima da superfície do leito expandido. Os valores de concentração de CO (% em volume) foram registrados em intervalos de 5 segundos a partir do instante da alimentação da amostra no reator, através de um analisador contínuo infravermelho. As medidas foram realizadas para as temperaturas de gás de 975 K a 1250 K, em atmosfera inerte (21 % CO<sub>2</sub> 79 % N<sub>2</sub>, proveniente da combustão de GLP).

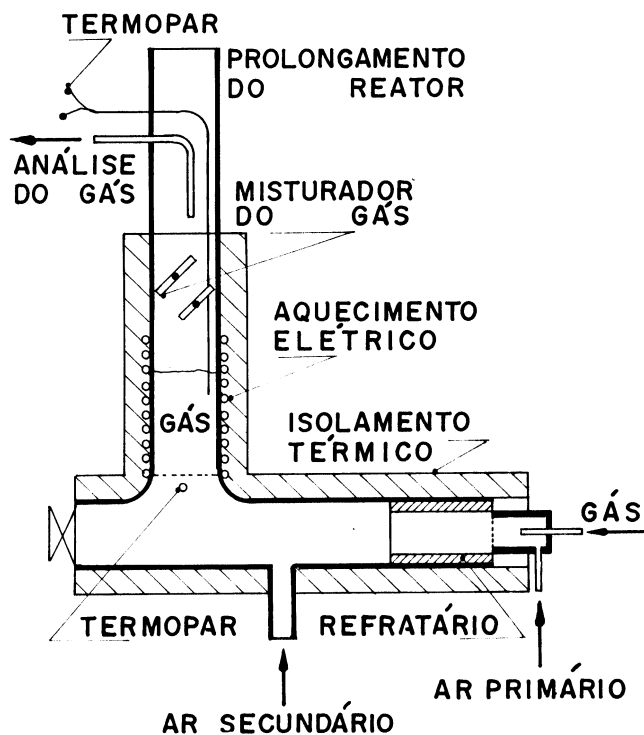


Figura 1. Reator de leito fluidizado para pirólise de biomassas.

## 5. RESULTADOS

Na Figura 2 é mostrada a curva da concentração de CO em função do tempo para a casca de arroz a 1073 K.

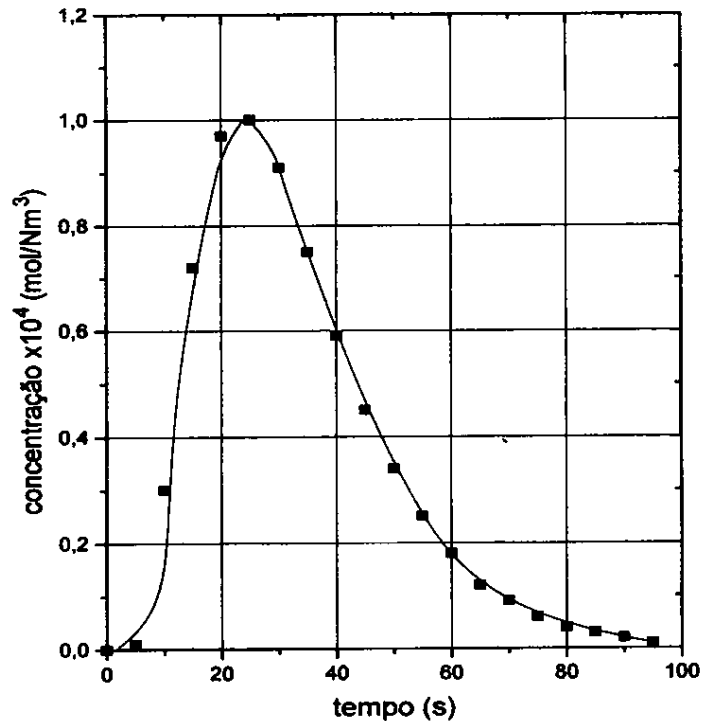


Figura 2. Curva da Concentração em função do Tempo para a casca de arroz à 1073 K.

Deve ser ressaltado que, ao contrário dos experimentos de TGA, os experimentos em leito fluidizado são conduzidos à temperatura constante. Como a precisão no experimento é baixa, o experimento foi repetido 12 vezes para cada temperatura e foi feita uma média dos coeficientes angulares obtidos das retas  $c$  por  $\int c \cdot dt$  em cada caso.

O comportamento das curvas  $c(t)$  obtidas segue um padrão: a concentração de monóxido de carbono efluente do processo aumenta rapidamente nos segundos iniciais, atingindo um valor máximo e passando a cair de forma mais lenta a partir de então, tendendo a zero para tempos maiores.

Os resultados são mostrados individualmente para os dois métodos. Através de uma expressão algébrica foi possível calcular a área até cada ponto do experimento em cada temperatura. Obteve-se então o gráfico de  $c$  em função de  $\int c \cdot dt$  para cada temperatura, e portanto o conjunto de pontos  $k(T)$  necessário para a avaliação dos parâmetros. O gráfico de  $\ln k$  em função de  $1/T$ , é mostrado nas Fig. 3 e 4 para casca de arroz e bagaço de cana, respectivamente.

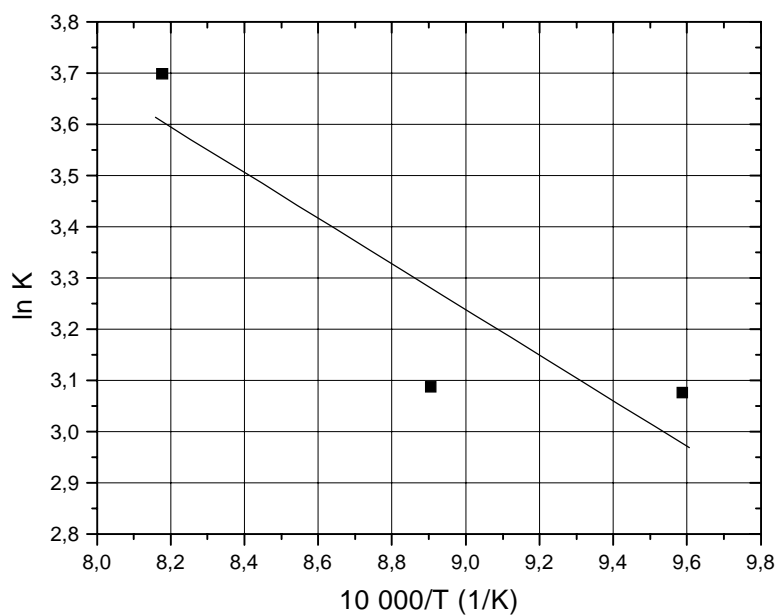


Figura 3. Curva de Arrhenius para a casca de arroz.

Cada ponto na Fig. 3 é a média de 12 ensaios. A regressão linear forneceu uma inclinação de -4453 e um coeficiente angular de 7,246. Logo, para a casca de arroz, obteve-se  $Z$  igual a  $1403 \text{ s}^{-1}$  e  $E$  igual a  $37,02 \text{ kJ/mol}$ . O coeficiente de correlação de Pearson é  $-0,882$ .

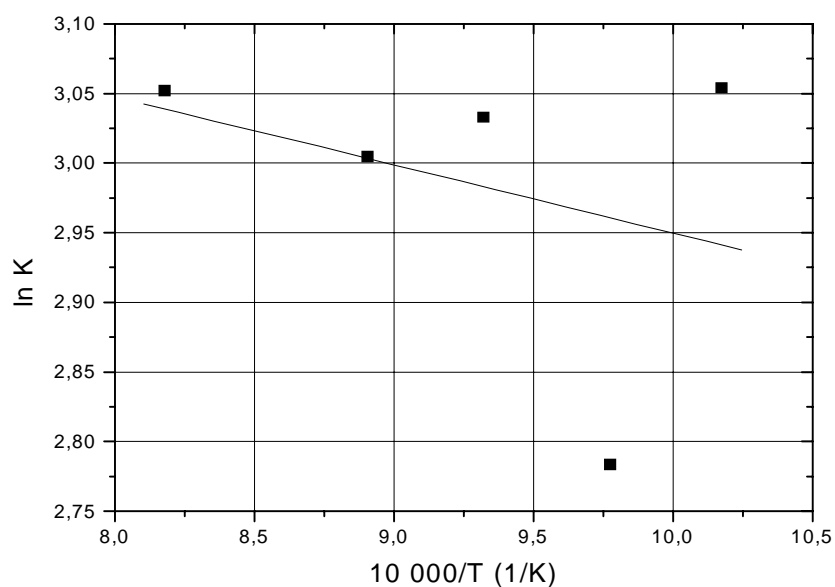


Figura 4. Curva de Arrhenius para o bagaço de cana.

A reta apresentada na Fig. 4 tem coeficiente angular igual a  $-488,8$  e coeficiente linear igual a  $3,438$ . Isto forneceu um fator pré-exponencial de  $31,14 \text{ s}^{-1}$  e uma energia de ativação de

4,064 kJ/mol. O coeficiente de correlação de Person obtido foi -0,330. Na Tabela 2 são mostrados os resultados obtidos.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos finais obtidos por leito fluidizado

Material/Parâmetros	E (kJ/mol)	Z (s <sup>-1</sup> )	n
casca de arroz	37,02	1403	1
bagaço de cana	4,064	31,14	1

## 6. CONCLUSÃO

Um parâmetro importante nessa discussão é o coeficiente de correlação de Pearson das retas utilizadas nos cálculos finais. O coeficiente foi aceitável para a casca de arroz, mas mostrou-se baixo no caso do bagaço de cana. Além dos altos desvios experimentais devido a elutriação durante os ensaios, muito provavelmente o modelo físico proposto também não esteja adequado às características desta biomassa. Novos ensaios devem ser realizados, tentando-se minimizar a elutriação. Além disso, é preciso estudar novas propostas de mecanismos capazes de avaliar as diferenças nas reações envolvidas na pirólise das diversas biomassas.

Com relação aos parâmetros cinéticos obtidos, para a casca de arroz os resultados foram coerentes com valores apresentados por outros autores. Já para o bagaço de cana, foi obtida uma energia de ativação extremamente baixa se comparada com os resultados de Sammolada & Vassalos (1991).

A faixa de temperatura em que foram obtidos os parâmetros cinéticos interfere de forma significativa no resultado final, mostrando que este modelo é simplificado demais para sua obtenção. De qualquer forma como cada pesquisador trabalha com biomassas, faixas de temperaturas e equipamentos diferentes, não é possível ainda uma comparação direta dos diferentes métodos.

### *Agradecimentos*

Os autores agradecem à FAPESP pelo duplo apoio a este trabalho: à pesquisa e à bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

- Alves, S.S. and Figueiredo, J.L., 1988, "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, n° 13, p.123-134, Elsevier App.Sc.Pub., Amsterdã.
- Castillo, S., Bennini, S., Gas, G. and Traverse, J.P., 1989, "Pyrolysis Mechanisms Studied on Labelled Lignocellulosic Materials: Methods and Results, Fuel, vol.68, p.174-177.
- Figueiredo, J.L., Valenzuela, C., Bernalt, A. and Encinar, J.M., 1989, "Pyrolysis of Holmoak Wood: Influence of Temperature and Particle Size", Fuel vol. 68, p.1012-1016.
- Guljurtlu, I., Franco, C., Mascarenhas, F., and Jogo, M., 1989, "Pyrolysis of Forestry Waste in a Fluidized Bed Reactor Produce Medium Calorific Gaseous Fuel", in "Pyrolysis and Gasification", ed. Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buekens, A. and Bridgwater, A.V., Elsevier App. Sc. Pub.



- Pillai, K.K., 1985, "Devolatilization and Combustion of Large Coal Particles in a Fluidized Bed", Journal of the Institute of Energy, p.3-7, March.
- Pillai, K.K., 1981, "The Influence of Coal Type on Devolatilization and Combustion in Fluidized Beds", Journal of the Institute of Energy, n° 54, p.142-150, Sept.
- Lakshmanan C. C. and White N., 1994, "A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics", *Energy and Fuels*, vol. 8, p. 1158 - 1167.
- Samolada, M.C. and Vassalos, A., 1991, "A Kinetic Approach to the Flash Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor", *Fuel*, vol.70, p. 883-889.
- Sánchez, C.G., 1994, "Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado", Tese de Doutorado, FEM-Unicamp.
- Shamsuddin, A.H. and Williams, P.T., 1992, "Devolatilization Studies of Oil-Palm Solid Wastes by Thermogravimetric Analysis", Journal of The Institute of Energy, n° 65, p.31-34.
- Silva, E. y Beaton, P., 1988, "Determinacion de Parametros Cinéticos que Rigem el Proceso de Descomposicion Termica y Combustion del Bagazo", *Ingenieria Energetica*, vol.IX, n°2, p.164-168.
- Simmons, G., and Sánchez, M., 1981, "High Temperature Gasification Kinetics of Biomass Pyrolysis", Journal of Analytical ad Applied Pyrolysis, n°3, p.161-171.

#### **CALCULATION OF KINETIC PARAMETERS FOR FLUIDISED BED PYROLYSIS OF RICE-HUSK AND SUGARCANE-BAGASSE.**

**Abstract.** *This paper presents results from the determination of kinetic parameters from the Arrhenius' equation (activation energy  $E$ , order of reaction  $n$  and frequency factor  $Z$ ) for rice-husk and sugarcane bagasse. The results were calculated by the mathematic method developd by Simmons and Sánchez. Experimental data were obtained with a fluidised bed reactor, operating with inert gases (21%  $CO_2$ , 79%  $N_2$ ), under temperatures between 975 K and 1250 K. Results show that the model is adequate to the pyrolysis of rice-husk, but not to the sugarcane-bagasse, due to statistic deviation on the experiments.*

**keywords:** *Pyrolysis, Kinetic parameters, Biomass, Fluidised bed.*