

## PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS

# M. D. DOMENICO<sup>1</sup>, T. R. PACIONI<sup>2</sup>, D. SOARES<sup>2</sup>, M. F. P. ROSA<sup>2</sup>, R. F. P. M. MOREIRA<sup>2</sup> e H. J. JOSÉ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Engenharia Química <sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: micheled@utfpr.edu.br

RESUMO – A gaseificação é um processo capaz de converter biomassas em produtos de alto valor agregado e representa uma alternativa promissora para atender a demanda global de energia. O objetivo deste trabalho foi investigar a produção de gás de síntese a partir da gaseificação das biomassas residuais de bagaço de maçã, borra de café, serragem e cevada. Inicialmente, as amostras foram pirolisadas em um reator tubular de quartzo. Os ensaios de gaseificação foram feitos em uma termobalança a 800 °C e 30 vol.%H<sub>2</sub>O, e o gás de síntese foi quantificado em um cromatógrafo a gás. Os biochars de bagaço de maçã e borra de café apresentaram as maiores reatividades, seguidos pelos biochars de serragem e cevada. Este resultado foi atribuído às diferenças na composição das cinzas destes materiais. Os picos de produção de H<sub>2</sub> e CO foram superiores para o bagaço de maçã e inferiores para a cevada. Em termos de produção total de H<sub>2</sub> e razão H<sub>2</sub>/CO, a biomassa que apresentou o melhor resultado foi a serragem de madeira.

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Departamento de Energia dos EUA (U.S. EIA, 2013), o consumo mundial de energia comercializada irá crescer 56% entre os anos de 2010 e 2040. Estima-se que, neste mesmo período, as emissões de dióxido de carbono relacionadas à geração de energia aumentarão 43%, sendo este aumento impulsionado pelo forte crescimento econômico e forte dependência contínua de combustíveis fósseis.

Em virtude dos impactos negativos gerados pelo uso de combustíveis fósseis e a atual conscientização no mundo pela preservação do meio ambiente, deve ser adotada uma nova postura frente ao processo de produção de energia. Uma das principais estratégias para garantir as demandas futuras sem comprometer os recursos naturais existentes é a diversificação da matriz energética. Neste sentido, o desenvolvimento de pesquisas que visem à geração de energia a partir de materiais alternativos é, portanto, fundamental. Em meio às opções disponíveis, os combustíveis renováveis, notadamente os biocombustíveis (incluindo biomassa), têm se destacado pelas vantagens como baixo



PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO





potencial poluidor, vasta distribuição e neutralidade em relação às emissões de  $CO_2$  (Yuan *et al.*, 2011). Biomassas incluem resíduos vegetais ou agroindustriais, florestais, urbanos (lixo), industriais e animais (Cortez *et al.*, 2008).

Entre as rotas tecnológicas para aproveitamento energético da biomassa, as rotas termoquímicas, baseadas na decomposição térmica do combustível, são as mais convenientes para a produção de energia a partir de resíduos. Os processos de combustão, gaseificação e pirólise, são muito versáteis tanto em termos de matérias primas quanto em termos de geração de produtos. Entre estes, a gaseificação com vapor de água apresenta vantagens em termos do poder calorífico dos gases produzidos, reatividade do agente gaseificante e rendimento estequiométrico em  $H_2$  (Parthasarathy e Narayanan, 2014). A gaseificação surge como uma das alternativas mais convenientes para o uso de biomassas, atuando ainda como solução para a disposição final destes rejeitos.

Os principais produtos gerados a partir da gaseificação incluem o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>), o CO<sub>2</sub>, o CH<sub>4</sub>, pequenas quantidades de cinzas e compostos condensados (alcatrão e óleos) (Cortez *et al.*, 2008). O gás de síntese apresenta inúmeras aplicações, incluindo a produção de combustíveis, produtos químicos e eletricidade (em uma turbina de gás ou célula combustível) e a geração de vapor (via caldeiras de combustão) (Klinghoffer *et al.*, 2015).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a produção de gás de síntese a partir da gaseificação com vapor de água das biomassas de bagaço de maçã, borra de café, serragem e cevada. Essas biomassas são resíduos agroindustriais gerados em grandes quantidades, o que justifica sua utilização.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1. Caracterização das amostras

Neste trabalho, as propriedades físico-químicas e estruturais das biomassas residuais de bagaço de maçã (BM), borra de café (BC), serragem (SR) e cevada (CV), e de seus respectivos *biochars* foram determinadas por meio dos seguintes parâmetros (Tabela 1): análise imediata, análise elementar, poder calorífico, estrutura porosa e análise das cinzas. A análise imediata (matéria volátil, carbono fixo e cinzas) foi feita em analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da Shimadzu segundo a metodologia descrita pela norma ASTM E 1131 (ASTM, 2003). A análise elementar (C, H, N, S e O) foi determinada no equipamento TruSpec Micro da LECO, com procedimento analítico baseado na norma ASTM D 5373 (ASTM, 2002). As propriedades texturais das amostras foram avaliadas por adsorção física de N<sub>2</sub> a -196 °C no equipamento Autosorb-1 da Quantachrome, sendo a área superficial (A<sub>s</sub>) calculada pelo método BET (Brunauer *et al.*, 1938). O poder calorífico foi estimado a partir da composição elementar pela correlação desenvolvida por Channiwala e Parikh, 2002. A composição química das cinzas foi determinada por Fluorescência de Raios X seguindo o método DIN 51729-10 (DIN, 1996; José, *et al.* 2010).



PROMOÇÃO

epartamento do Engenharia Química UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

REALIZAÇÃO





Amostra	BM	Biochar	BC	Biochar	CV	Biochar	SR	Biochar
A	1	BM		BC		CV		SK
Analise Imediata (9	%, b.s.")	0.6	2.7	10.0	2.7	10.6	0.2	
	1,2	8,6	3,7	18,3	3,7	18,6	0,3	2,2
MV <sup>e</sup>	83,1	15,0	77,7	14,5	80,7	10,6	86,3	9,2
CF <sup>u</sup>	15,7	76,4	18,6	67,2	15,6	70,8	13,4	88,6
Análise Elementar (%l.u.c. <sup>°</sup> )								
C	50,0	83,9	56,4	84,7	50,4	79,9	46,7	81,8
Н	5,6	1,6	7,0	1,5	5,9	2,0	5,3	1,6
Ν	3,0	3,6	2,1	2,9	7,9	7,4	1,6	1,8
S	>0,1	0,2	0,3	0,5	0,1	0,2	0,1	0,1
0	41,3	10,6	34,3	10,4	46,3	10,5	46,3	14,7
Poder Calorífico (kJ/kg, b.s.)								
PCS	19759	29863	24311	29881	20668	28680	17740	28858
PCI	18473	29444	22745	29492	19328	28175	16520	28480
Estrutura porosa	•	•		•	•		•	
$A_s (m^2/g)$	<1	12,47	<1	25,76	<1	18,76	<1	284,9
$V_{poro} (P/P_0=0,99)$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,0015	0,0214	0,0242	0,0323	0,0075	0,0247	0,0074	0,187
Composição mineral (%)								
Fe	0,050	0,356	0,353	1,748	0,059	0,298	0,009	0,068
Ca	0,115	0,826	0,706	3,490	0,218	1,098	0,067	0,492
Mg	0,065	0,466	0,156	0,772	0,241	1,214	0,021	0,154
Na	0,008	0,059	0,021	0,106	0,013	0,065	0,004	0,027
К	0,312	2,232	0,158	0,784	0,060	0,300	0,026	0,191
Si	0,037	0,265	0,339	1,676	0,940	4,727	0,022	0,161
Al	0,017	0,121	0,206	1,017	0,034	0,173	0,020	0,143
Ti	0,018	0,128	0,006	0,030	0,001	0,004	0,007	0,052
Р	0,097	0,695	0,143	0,710	0,321	1,612	0,004	0,026
Mn	0,002	0,016	0,028	0,137	0,006	0,032	0,005	0,035
S	0.014	0.099	0.053	0.261	_	_	0.003	0.022

#### Tabela 1 – Caracterização das biomassas e biochars

Fortaleza/CE

<sup>a</sup>Base seca; <sup>b</sup>Cinzas; <sup>c</sup>Matéria volátil; <sup>d</sup>Carbono fixo; <sup>e</sup>Livre de umidade e cinzas.

#### 2.2. Pirólise

As biomassas brutas foram pirolisadas em um reator de leito fixo de quartzo com aquecimento em forno tubular. Os ensaios foram feitos com 1 g de amostra de tamanho de partícula  $< 300 \mu m$ , fluxo de gás N<sub>2</sub> de 400 mL/min, taxa de aquecimento de 200 °C/min e tempo de residência de 5 min na temperatura final de 900 °C (Domenico, 2013; Pacioni, 2013). Os biochars foram moídos e peneirados para partículas de tamanho < 106 µm previamente aos ensaios de gaseificação.

#### 2.3. Gaseificação

As reações de gaseificação foram feitas em uma termobalança modelo Dyntherm-HP-ST, da empresa Alemã Rubotherm. O sistema da termobalança é constituído de dois módulos principais, a balança de suspensão magnética e o sistema de dosagem dos gases (Rubotherm, 2010). Os





experimentos foram feitos com massa de 100 mg de *biochar*, pressão atmosférica, temperatura de 800 °C e concentração de 30 vol.% de vapor de água (fluxos de argônio de 210 mL<sub>N</sub>/min e de água de 0,072 mL<sub>N</sub>/min). As variáveis operacionais foram determinadas de forma a garantir o regime de reator diferencial e a ausência de resistências difusionais internas e externas (Domenico, 2013; Collazzo, 2013).

Os produtos gasosos  $H_2$ , CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foram analisados em um cromatógrafo a gás equipado com detectores TCD/FID e acoplado a um metanador (modelos GC-2014 e MTN-1 da Shimadzu, respectivamente). A identificação e quantificação foram realizadas por comparação com os picos da curva de calibração feita com padrões destes gases com balanço do gás inerte argônio.

#### 2.4. Análise cinética

Uma maneira simples de descrever a taxa da gaseificação do *biochar* é por meio da taxa de variação da conversão relativo à massa inicial, dada pela Equação 1 (Dutta, Wen e Belt, 1977). R (min<sup>-1</sup>) é definido como a reatividade ou taxa aparente da reação, X é o grau de conversão,  $m_0$  (g) é a massa inicial de carbono e t (min) é o tempo. A aquisição de dados a partir dos experimentos de gaseificação gera perfis termogravimétricos (variação da massa em função do tempo) que são utilizados para calcular a conversão em carbono durante o processo. O grau de conversão é definido como a razão do carbono gaseificado pelo carbono inicial no *char* (reagente limitante), sendo calculado pela Equação 2.  $m_t$  (g) é a massa instantânea de carbono presente no *biochar* no tempo de gaseificação igual a t.

$$R = (1/m_0) \cdot (dm/dt) = dX/dt \tag{1}$$

 $X = (m_0 - m_t)/m_0$ 

(2)

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

PROMOÇÃO

#### 3.1. Caracterização das amostras

De acordo com a análise imediata (Tabela 1), a composição das biomassas estudadas é semelhante àquela encontrada na literatura para resíduos do mesmo tipo (Vassilev *et al.*, 2010). As biomassas brutas possuem baixos teores de cinzas e altos teores de voláteis, o que indica uma maior facilidade de ignição quando comparado a combustíveis fósseis (García *et al.*, 2012). Conforme esperado, após a pirólise ocorreu a diminuição no teor de voláteis e o aumento no teor de carbono fixo. Da análise elementar, verifica-se que os elementos mais abundantes nas biomassas brutas são C, O e H. Após a pirólise as proporções de C aumentaram e as de O e H diminuíram em todas as amostras. Em comparação aos combustíveis fósseis, a biomassa é conhecida por conter altos teores de O, o que diminui o poder calorífico e dificulta sua conversão térmica (Basu, 2013). Logo, após a pirólise, ocorreu o aumento do poder calorífico. Outro efeito ocasionado pela pirólise foi o aumento da área superficial e do volume de poros para todas as biomassas.

REALIZAÇÃO

iento do Engenharia Química UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ



A composição mineral das biomassas exerce grande influência na sua conversão térmica, conforme será visto adiante. Alguns elementos inorgânicos como metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentam natureza catalítica, facilitando a conversão. Outros apresentam natureza inibidora, como por exemplo, o silício e o alumínio (Dupont *et al.*, 2011). De acordo com os dados da Tabela 1, os principais elementos presentes nas amostras estudadas são K, Ca e Si.

#### 3.2. Cinética da gaseificação

As curvas de conversão em função do tempo e reatividade em função da conversão para as reações de gaseificação dos *biochars* são mostradas na Figura 1. O *biochar* de bagaço de maçã (*biochar* BM) teve o menor tempo de reação (22,6 min), seguido pelo de borra de café (*biochar* BC) (25,5 min), serragem (*biochar* SR) (61,5 min) e por fim pela cevada (*biochar* CV) (149,5 min). Em termos de reatividade, os *biochars* BC e BM alcançaram valores máximos próximos de 55·10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, porém em períodos distintos da reação: *biochar* BC em 35% e *biochar* BM em 75%. Os *biochars* SR e CV também tiveram valores similares de reatividade máxima, de 20·10<sup>-3</sup> e 23·10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente, ambos nas conversões iniciais. Contudo, no restante da reação, a reatividade do *biochar* SR se manteve mais elevada do que a do *biochar* CV.



Figura 1 – Conversão em função do tempo e reatividade em função da conversão para a gaseificação dos *biochars* BM, BC, CV e SR.

Conforme dado na Tabela 1, os *biochars* apresentam características semelhantes no que se refere às análises imediata, elementar e de estrutura porosa, com exceção do *biochar* SR (o qual apresentou valor elevado de  $A_s$ , de 284,9 m<sup>2</sup>/g). Apesar de possuir maior área superficial e maior volume de poros, o *biochar* SR reagiu mais lentamente na gaseificação em comparação aos *biochars* BM e BC. Uma possível explicação para tais diferenças está relacionada à composição da matéria mineral das amostras. O principal componente do *biochar* BM é o K (2,23%), responsável pelo pico de reatividade próximo ao final da reação. Para os *biochars* BC e SR, o componente majoritário é o Ca (3,49 e 0,49%, respectivamente), ao qual é atribuído o efeito de favorecer a máxima reatividade no

REALIZAÇÃO

ento do Engenharia Quim UNIVERSIDADE

EDERAL DO CEARÁ

ORGANIZAÇÃO

PROMOÇÃO

ABEQ



início da reação. Já para o *biochar* CV, destaque é dado à fração elevada de Si (4,73%), elemento reconhecido por ser um inibidor das reações de gaseificação (Dupont *et al.*, 2011).

#### 3.3. Composição e produção do gás de síntese

As curvas de composição dos produtos gasosos em função da conversão para as reações de gaseificação dos *biochars* são mostradas na Figura 2. No geral, pode-se observar que os picos de formação  $H_2$  e CO ocorrem mais próximos ao final das reações, com exceção para o *biochar* CV. Além disso, os picos de formação de  $H_2$  e CO são superiores para o *biochar* BM e inferiores para o *biochar* CV. Com isso, verifica-se uma forte relação entre a ordem de reatividade dos *biochars* e a de concentração dos produtos gasosos analisados (BM > BC > SR > CV). As concentrações de CH<sub>4</sub> encontradas foram pequenas e pouco afetadas pelo *biochar* utilizado, e, portanto, estes resultados não são expostos na Figura 2.



Figura 2 – Composição dos gases em função da conversão para a gaseificação dos *biochars* BM, BC, CV e SR.

Os resultados de produção total de gás e razão  $H_2/CO$  para as reações de gaseificação dos *biochars* são mostrados na Figura 3. Pode-se observar que o *biochar* SR apresentou a maior produção de  $H_2$  (30,15 mol/kg de C) e uma baixa produção de CO (7,01 mol/kg de C) em comparação as outras









Figura 3 – Produção de gás e razão H<sub>2</sub>/CO para a gaseificação dos *biochars* BM, BC, CV e SR.

De acordo com a reação gás-água  $(C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2)$ , a razão molar teórica H<sub>2</sub>/CO no gás de síntese produzido é igual a 1. Razões molares muito maiores do que este valor são atribuídas à elevada extensão da reação de *shift* gás-água  $(CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2)$ , que acaba consumindo o CO gerado na reação anterior e produzindo ainda mais H<sub>2</sub> (Collot, 2006). Este fato explica os resultados encontrados na Figura 3, onde razões de H<sub>2</sub>/CO muito superiores a 1 são mostradas. Os valores da razão H<sub>2</sub>/CO para os *biochars* são, em ordem decrescente, iguais a 4,30 (SR), 2,10 (BC), 1,94 (BM) e 1,33 (CV).

#### 4. CONCLUSÕES

O aproveitamento energético de biomassas contorna a questão ambiental com relação à gestão destes resíduos sólidos, os quais tem crescimento gradual a cada ano. A biomassa apresenta a vantagem de ser uma matéria prima renovável e também uma fonte neutra em termos de CO<sub>2</sub>. Neste trabalho, quatro biomassas residuais foram avaliadas quanto ao seu potencial de gaseificação. Os *biochars* de bagaço de maçã e borra de café foram os mais reativos, principalmente devido à composição química da matéria mineral constituinte. Maiores concentrações de H<sub>2</sub> e CO foram encontradas para o *biochar* de bagaço de maçã. Ainda, o *biochar* de serragem foi o que apresentou os melhores resultados em termos de produção de H<sub>2</sub> e razão H<sub>2</sub>/CO. Por fim, conclui-se que as biomassas estudadas apresentam potencial para a produção de gás de síntese a partir do processo de gaseificação com vapor de água.



PROMOÇÃO

epartamento do Engenharia Química UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

REALIZAÇÃO





## **5. REFERÊNCIAS**

- ASTM. E 1131. Standard test method for compositional analysis by thermogravimetry, 2003.
- ASTM. D 5373. Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke, 2002.
- BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. *Elsevier*, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., v. 60, p. 309-319, 1938.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, v. 81, p. 1051-1063, 2002.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.S.; GÓMEZ, E.O. *Biomassa para energia*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008.
- COLLAZZO, G. C. *Gaseificação de carvões nacionais com vapor de água visando a produção de gás de síntese*. 2013. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- DOMENICO, M.D. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. 2013. 200 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- DIN 51729-10 Analysis of coal ash and coke ash by X-ray fluorescence (XFA), 1996.
- DUPONT, C.; NOCQUET, T.; DA COSTA JR., J.A. VERNE-TOURNON, C. Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: influence of inorganic elements. *Bioresource technol.*, v. 102, p. 9743-9748, 2011.
- GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A.G.; BUENO, J.L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technol.*, v. 103, p. 249–58, 2012.
- JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; VIRMOND, E.; SCHACKER, R.L.; CONSUEGRA, A.D.S.A.; STRELAU, R.; MORITZ, D.; REFFATTI, F.; SOUZA, M.; ELLWANGER, M.P. *Projeto Biomafer: Utilização de biomassa como fonte alternativa de energia.* 162p. Florianópolis, 2010.
- KLINGHOFFER, N. B.; CASTALDI, M. J.; NZIHOU, A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification. *Fuel*, v. 157, p. 37–47, 2015.
- PACIONI, T.R. Gaseificação de Biochars de bagaço de maçã e de borra de café com CO<sub>2</sub>: estudo cinético. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield A review. *Renew Energ*, v. 66, p. 570–579, 2014.
- RUBOTHERM. Gravimetric Instruments Dyntherm. Disponível em: http://www.rubotherm.de/tgaline.php. Acesso: Março, 2013.
- U.S. EIA, 2013, http://www.eia.gov/forecasts/archive/ieo13/. Acesso: novembro/2013.
- VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, p. 913–933, 2010.
- YUAN, S.; CHEN, X-L.; LI, J.; WANG, F-C. CO<sub>2</sub> Gasification kinetics of biomass char derived from high-temperature rapid pyroly sis. *Energy Fuels*, v. 25, p. 2314-2321, 2011.



PROMOÇÃO

