



UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

TECNOLOGIA DA GASEIFICAÇÃO

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez

Índice do Capítulo 4

4.	<u>Teoria da Gaseificação</u>	4-2
4.1	<u>Cinética da volatilização</u>	4-2
4.1.1	<u>Introdução</u>	4-2
4.1.2	<u>Mecanismos da volatilização</u>	4-3
4.2	<u>Cinética da Gaseificação</u>	4-10
4.2.1	<u>Introdução</u>	4-10
4.2.2	<u>Cinética das reações de gaseificação.</u>	4-11
4.3	<u>Experimentos de Volatilização de Biomassa.</u>	4-13
4.3.1	<u>Aparato experimental, instrumentação e metodologia</u>	4-13
I	<u>Concentrações totais dos gases</u>	4-13
II	<u>Liberação de monóxido de carbono na volatilização</u>	4-15
III	<u>Tempo total de volatilização</u>	4-16
4.3.2	<u>Resultados</u>	4-17
I	<u>Concentrações totais de gases na volatilização.</u>	4-17
II	<u>Liberação de monóxido de carbono na volatilização da biomassa</u>	4-20
III	<u>Tempo de volatilização</u>	4-23
IV	<u>Levantamento dos parâmetros cinéticos da emissão de CO</u>	4-25
4.3.3	<u>Conclusões gerais sobre Volatilização.</u>	4-30
4.4	<u>Bibliografia suplementar:</u>	4-31

4. Teoria da Gaseificação

4.1 Cinética da volatilização

4.1.1 Introdução

A pesquisa sobre a emissão dos voláteis durante a gaseificação é importante pois estes contribuem com 50 % da energia liberada além de serem responsáveis pela maior parte dos poluentes.

Muitos experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica da biomassa [61,66,85,86,87]. O estudo da cinética da degradação térmica incluindo a emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da gaseificação em leito fluidizado e melhor explicar os fenômenos envolvidos, visando a otimização do processo. Entretanto há necessidade de se aprimorar os experimentos, pois existem variações nos parâmetros cinéticos encontrados pelos diversos pesquisadores.

A biomassa é um material quimicamente complexo, constituído de celulose, hemicelulose e lignina [87]. O processo de volatilização inclui a formação de voláteis, com a destruição térmica dos componentes da biomassa, basicamente a hemicelulose e a celulose, e sua remoção da matriz de carbono. A lignina é o componente termicamente mais estável, que se transforma basicamente em carbono fixo. Normalmente nenhuma distinção é feita entre volatilização sob atmosfera inerte (pirólise) ou atmosfera oxidante (gaseificação ou combustão). Para partículas finas como a maior parte dos resíduos de biomassa (bagaço de cana, serragem, etc.), pode-se assumir que as partículas são isotérmicas e estão à temperatura do meio, sendo então a taxa de volatilização controlada só pela cinética das reações químicas envolvidas. Nesta condição provavelmente a taxa de volatilização pouco será afetada pela natureza do gás de fluidização [88]. Para partículas grandes o efeito da transferência de calor para o interior, tanto pela estrutura do carbono como pelos gases, não pode ser negligenciada.

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. Existem duas abordagens clássicas para o estudo da cinética da volatilização:

- A partir da curva de queda de massa, ou curva termogravimétrica, tanto isotérmica como com elevação programada de temperatura,
- A partir da dinâmica de formação dos produtos da pirólise,

Muitos dos trabalhos sobre pirólise da madeira são baseados na taxa de perda de massa da amostra original [90,91,92]. Desde que a pirólise da madeira ocorre como resultado de uma série de reações competitivas consecutivas, a determinação simples da cinética em termos de perda de massa [90,92] pode ser imprópria para correlacionar a cinética de formação dos vários produtos da pirólise, o que levou outros pesquisadores a calcularem os parâmetros cinéticos a partir da análise dos voláteis liberados em métodos experimentais como o leito fluidizado [87,93,97,98], reatores e fornos pirólíticos [99,100,101] entre outros. Reatores de leito fluidizado são preferíveis às técnicas de laboratório quando se deseja condições isotérmicas.

Alguns estudos incluem a lignina na formação da fase gasosa, produzindo monóxido de carbono e metano [101]. No entanto a completa elucidação da degradação térmica da biomassa necessita ainda de mais pesquisa. O estudo da cinética da pirólise da biomassa depende da viabilidade técnica de sistemas para pirólise rápida, que necessitam ainda do desenvolvimento de boas técnicas de engenharia, para que possam fornecer [98]:

1. Altas taxas de transferência de calor (cerca de 10^5 °C/s),
2. Altas temperaturas do reator (>700 °C),
3. Tempos curtos de residência (<0,5 s).

4.1.2 Mecanismos da volatilização

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 [97] e que a matéria volátil dada pela análise imediata prevê uma medida relativa da quantidade de voláteis no leito.

Observações em um leito fluidizado de vidro [102] sugerem que a volatilização de partículas de carvão ocorrem do seguinte modo:

1. Quando os voláteis evoluem eles formam uma bolha ao redor da partícula de carvão de onde eles se originam. Esta bolha terá voláteis fluindo radialmente para fora, sendo consumidos na fronteira. Diferente de uma bolha típica de ar, não há mecanismo pelo qual o fluxo de gás através da bolha possa ocorrer ou pelo qual uma esteira de sólidos possa ser suportada. A taxa de evolução de voláteis, junto com a taxa de difusão de oxigênio sobre a bolha determina o tamanho da bolha.

2. A bolha, na sua tentativa de passar pelo leito, se alonga para cima e ao fazê-lo surgem forças de empuxo sobre a partícula de carvão que a movimentam para cima.

3. Quando o sistema partícula de carvão / bolha de voláteis alcança a superfície do leito, uma chama tipo pluma consome rapidamente a bolha de voláteis ou, quando não há atmosfera oxidante, os voláteis se dispersam pelo *free-board*.

4. Sem a bolha de voláteis, a partícula de carvão perde a sustentação e se move para baixo.

5. Se os voláteis ainda estão evoluindo, o processo se repete.

Para partículas grandes em relação ao leito (>10 mm de dimensão característica) alguns autores [93,96] descrevem que o processo de emissão de voláteis é controlado difusionalmente, sendo os tempos de volatilização longos em relação aos tempos típicos de mistura em leito raso (<75 mm quando expandido). Normalmente pode-se encontrar experimentalmente que o tempo de emissão de voláteis seguem a relação [93,94]:

$$t_v = b \cdot d_i^n \quad (4.1)$$

onde:

t_v = tempo de volatilização, s

d_i = diâmetro equivalente da partícula, m

b = constante dimensional, s/mⁿ

n = expoente:

$n = 1$, para controle cinético

$n = 2$, para controle difusional.

(Para *carvões minerais* é comum encontrarmos $0,83 < n < 1,81$ [93,95])

Para equacionarmos corretamente modelos de volatilização precisamos incluir transferência de calor tanto de partículas isotérmicas como de partículas não isotérmicas e a reação química, especificando-se o coeficiente externo de transferência de calor e os parâmetros cinéticos [88].

A presença de umidade e a ocorrência de encolhimento da partícula são também importantes. A presença de umidade retarda o início da volatilização em leito fluidizado.

Um modelo simplificado pode ser descrito como [89]: secagem superficial, formando uma interface seca-molhada dentro da partícula; com a continuação da secagem surge a emissão de voláteis; se houver atmosfera oxidante, inicia-se a combustão dos voláteis, com aumento das taxas de secagem e volatilização; com o fim da secagem e posterior fim da volatilização, há a ignição da partícula de carbono (se não houver atmosfera oxidante a partícula de carbono permanece sem reação) [88].

O núcleo úmido retrocede com o tempo, enquanto evapora a umidade, em direção ao centro do núcleo da partícula, expondo a casca seca.

A liberação da umidade é acompanhada pelo encolhimento da partícula, sendo o raio instantâneo da partícula R_p . A casca seca inicia o aquecimento e a volatilização começa com uma quebra térmica das ligações das cadeias da estrutura. Com o início da volatilização há a ignição dos voláteis (com atmosfera oxidante) que aumenta as taxas de secagem e volatilização.

A secagem é assumida como tendo lugar na superfície de um núcleo molhado que retrocede com raio r_e dentro da partícula. Desde que o encolhimento da partícula também seja considerado, o problema envolve duas fronteiras móveis.

No mecanismo simplificado apresentado por Figueiredo *et al.* [99], considera-se que a biomassa se decompõe por três reações paralelas produzindo gases, alcatrão e carvão residual, posteriormente o alcatrão se decompõe em mais gases e mais carvão. Estas duas últimas reações podem ser ignorados na pirólise rápida, pois o alcatrão não fica no reator, sendo levado para fora pelos gases de fluidização. Então, considerando uma reação de primeira ordem para a decomposição da biomassa, a produção de gases pode ser descrita como [99]:

$$-dm/dt = k.m \quad (4.2)$$

onde

k é a constante de velocidade de reação, 1/s

m é a massa de biomassa, g

t é o tempo, s

O método de Simmons e Sanchez [100] pode ser usado para determinar os parâmetros cinéticos. A quantidade total de gás formado no tempo t pode ser expresso como uma função da conversão da biomassa:

$$\boxed{} \quad (4.3)$$

onde

c é a concentração do gás, mol/Nm³

m_g é a massa de gás, g

m_o é a massa inicial de biomassa, g

f é o fluxo total de gases, Nm³

a é o coeficiente estequiométrico.

f é igual ao fluxo de gás de alimentação, exceto no período inicial da reação.

Assumindo que a é constante a cada temperatura e diferenciando a equação fica:

$$-a.dm/dt = c.f \quad (4.4)$$

por substituição da equação (4.2) na equação (4.4)

$$c.f = a.k.m \quad (4.5)$$

que combinada com a equação (4.3) fornece

$$\boxed{} \quad (4.6)$$

O rendimento mássico de formação de CO pode ser calculado por:

$$\boxed{\phantom{Y_{CO} = \frac{m_{CO}}{m_{biomassa}}}} \quad (4.7)$$

onde:

M_{CO} = 28,0 é a massa molecular do CO, g/mol

V_g é a vazão do gás de fluidização, Nm³/s.

Plotando c versus t , como vemos na figura 4.1, traçamos uma linha reta tangente à curva obtida e o valor de k pode ser calculado da inclinação da reta.

Desde que a biomassa leva um tempo finito para alcançar a temperatura do reator, a representação gráfica da equação (4.6) não considera os dados correspondentes a estes intervalos de tempo. A determinação da integral foi feita a partir do ajuste de um polinômio sobre a curva c versus t . Deste modo os parâmetros cinéticos foram calculadas para o monóxido de carbono, gás para o qual foi possível determinar a curva de emissão versus tempo, (figura 4.2).

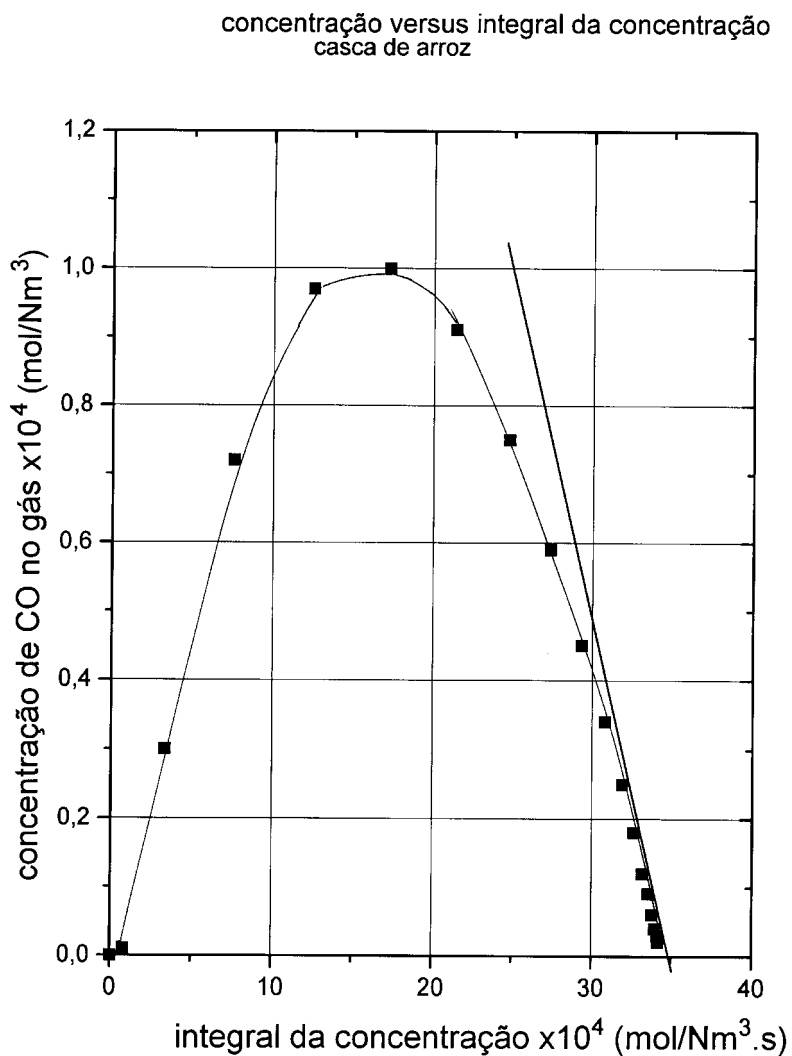


Figura 4.1. Curva de c versus.

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 dessa amostra com uma balança de precisão, acoplada a esse forno. Por métodos matemáticos encontra-se os parâmetros cinéticos [103].

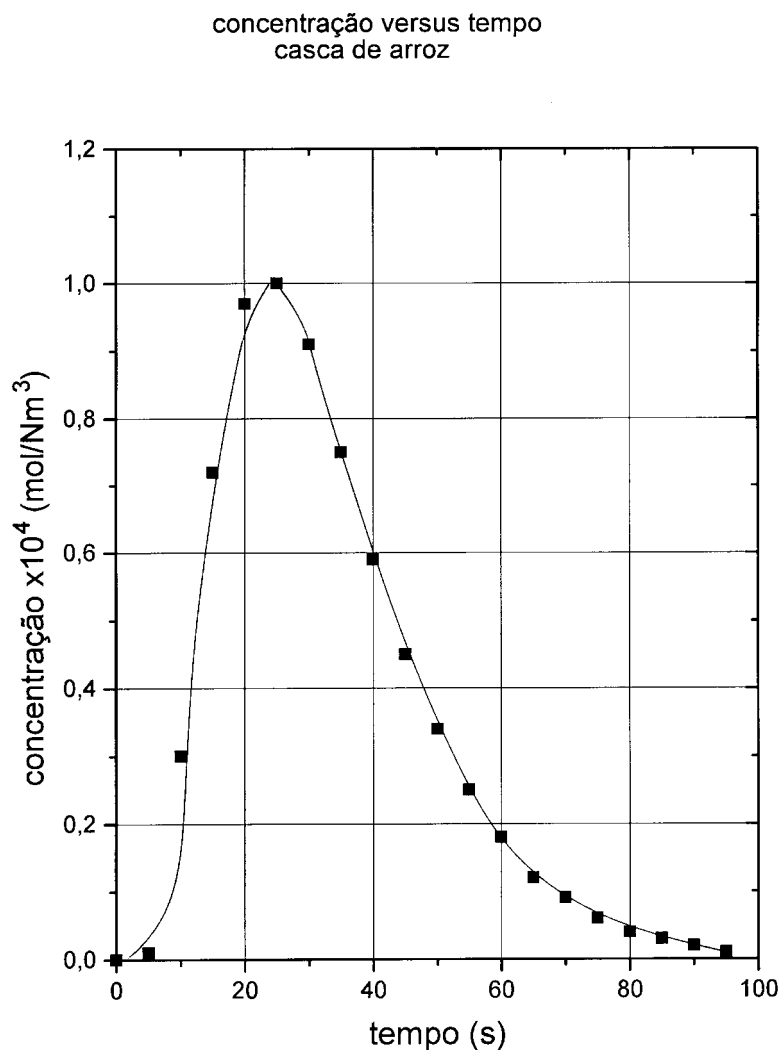


Figura 4.2. Curva de emissão de CO *versus* tempo.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. A velocidade das reações químicas que tem lugar durante a emissão de voláteis depende fortemente da temperatura do meio, dependência que se supõe cumpra a lei de Arrhenius. Os parâmetros cinéticos que entram na equação de Arrhenius (energia de ativação E , fator de frequência z e ordem aparente da reação n) podem ser determinados de forma experimental. Experimento de pirólise de bagaço de cana efetuado por Silva e Beaton [90] com termogravimetria, define três etapas distintas para a pirólise do bagaço de cana:

1. Evaporação da umidade (30 a 120 °C);
 2. Emissão das substâncias voláteis (120 a 390 °C);
- Formação da estrutura do coque do bagaço (390 a 700 °C).

Sendo a equação de Arrhenius

$$k = z \cdot e^{-E/R.T} \quad (4.8)$$

onde

k : constante de velocidade de reação, 1/s

z : coeficiente pré exponencial, 1/s

E : energia de ativação aparente, kJ/mol

T : temperatura da amostra, K

R : constante universal dos gases, kJ/mol K

Alguns autores 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 da amostra em termogravímetros não seria a mesma de reações rápidas como as que acontecem em leito fluidizado. Estes autores [86] propõem o levantamento dos parâmetros cinéticos a partir da medição direta da emissão dos voláteis, com a pirólise rápida sendo feita em reatores tubulares de laboratório. Trabalhos que apresentam resultados de parâmetros cinéticos estão resumidos na tabela 4.1.

Embora os diversos autores apresentem esquemas cinéticos que representam bem seus resultados [62,64,104], há uma grande variação nos valores dos parâmetros cinéticos encontrados por cada um, devido às simplificações usadas. Vários são os efeitos que influenciam os resultados, alguns dos quais são descritos na referência [105]:

- ordem de reação;
- composição da biomassa;
- efeitos autocatalíticos;
- efeitos da estrutura física da biomassa;
- efeito da pressão do reator;
- efeito do tamanho da amostra.

Tabela 4.1. Parâmetros cinéticos de diversas biomassas.

Bio massa	Dim. da partícula	Ref.	veloc. aquec.	Faixa temp.	ord. reaçon	energia ativação aparente E	fator frequência z	Atmos-fera	Método
			K/min	°C		kJ/mole	(s ⁻¹)		
casca de arroz	20 mesh	[66]	40	285/364		80,39	0,57.10 ⁴	N ₂	TGA
	20 mesh	[66]	40	300/348		125,17	1,28.10 ⁹	Ar	TGA
bagaço de cana	0,16 ~ 0,20 mm	[90] [106] [107]	10 10	100/390 150/325	1 1 1	74,86 75,06 78,83	1,026.10 ⁶ 1,26.10 ⁶ 8,99.10 ⁶	N ₂ Ar	TGA TGA TGA
	0,064~0,076 mm	[124]	60000	300/1100	1	(1)	(1)	N ₂	screen heater
pinho		[92]			1	83,00	7,0.10 ⁴		TGA
pinho		[87]		400/500		94,49	2,38.10 ⁴	N ₂	leito fluid.
<i>pinus</i> ₍₂₎	180~20µm	[92]		400		105,8	2,00.10 ⁶		TGA isot.
madeira ₍₃₎		[105]		230/240		125,4	7.10 ⁷	N ₂	TGA
madeira ₍₄₎		[61]				35,8		N ₂	TGA
lignina		[105]			1	62,80	9,1.10 ⁴		TGA
celulose		[87]		300/1100	1	132,35	1,2.10 ¹⁰		screen heater
lenha		[87]		400/500	1	56,48	1,4.10 ⁶		leito fluidiz.
carvalho		[108]			1	106,50	1,7.10 ⁶		reator tub.
carvalho ₍₅₎		[99]		300/900		(6)		N ₂	reator tub.
coco de dendê	0,35~0,55 mm	[91]	80	350/600	1	114,7		N ₂	TGA

(1) para CO₂ $E = 48,6$ $z = 6,31 \cdot 10^2$
para CO $E = 72,0$ $z = 1,24 \cdot 10^4$

(2) *pinemasters*

(3) média de vários autores

(4) genérica

(5) *quercus ilex*

(6) para CO₂ $E = 17,8$

para CO $E = 13,6$

para CH₄ $E = 19,1$

para H₂ $E = 16,5$

NOTA: Esta tabela não pretende ser completa. Só apresenta valores típicos encontrados na literatura em questão.

4.2 Cinética da Gaseificação

4.2.1 Introdução

Pelos aspectos cinéticos, as zonas de gaseificação e combustão, que foram no capítulo 1 apresentadas separadas para gaseificadores de leito fixo, se integram, podendo assim serem denominadas de zonas de reação. Na zona de reação, após a pirólise temos matéria carbonosa e o agente gaseificante, uma mistura de ar e vapor d'água em proporções estabelecidas para operar o gaseificador. Estas duas correntes interagem através de equações simultâneas, homogêneas e heterogêneas:

—reações heterogêneas gás-sólido:

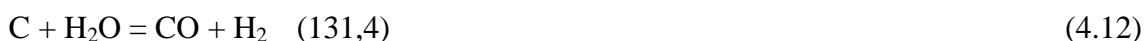
—oxidação do carbono, H (kJ/mol)



—reação de Boudouard



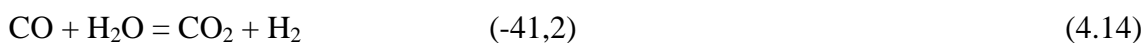
—reação de gás-d'água



—formação de metano



—reações homogêneas (fase gasosa):



No caso de operar o gaseificador com pressões e agente gaseificante diferentes dos acima mencionados, outras reações devem ser consideradas, como as que seguem:



Dentre os fatores que interferem nas reações, destaca-se:

- Temperatura das correntes que entram nas zonas de reação,
- Perdas térmicas nas zonas de reação,
- Características do combustível (reatividade, cinzas, tamanho das partículas),
- Altura da zona de redução e
- Composição do agente gaseificante

4.2.2 Cinética das reações de gaseificação.

A taxa de uma reação representa os moles do reagente, consumido na unidade de tempo e por unidade de volume da fase. Esta taxa para a reação



É dada pela expressão:

$$r = k [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.19)$$

onde:

$$\begin{aligned} r &= \text{taxa de reação, kgmol reagido/h m}^3 \\ k &= \text{fator de proporcionalidade, constante de velocidade de reação,} \\ &\quad \text{dependente da pressão e da temperatura} \\ [\text{CO}] &= \text{concentração molar de CO, kgmol/m}^3 \\ [\text{H}_2\text{O}] &= \text{concentração molar da água, kgmol/m}^3 \end{aligned}$$

Esta reação é revertível, portanto, realiza-se também da direita para a esquerda:

$$r' = k' [\text{CO}_2] [\text{H}_2] \quad (4.20)$$

No equilíbrio, quando as concentrações são tais que as taxas se equivalem, tem-se:

$$k_c = k/k' = [\text{CO}_2] [\text{H}_2] / [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (4.21)$$

onde k_c = constante de equilíbrio referida a concentração molar dos reagentes.

Conclui-se que cada uma das cinco reações básicas, ocorridas na zona de gaseificação, tem uma constante de equilíbrio.

As concentrações dos reagentes poderiam ser expressas pelas pressões parciais na fase gasosa, sendo a constante de equilíbrio neste caso:

$$k_p = (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4.22)$$

A análise da influência da entalpia de reação, da temperatura e da pressão na taxa de reação e na constante de equilíbrio, permite prever o comportamento do leito e da composição do gás.

A figura 4.3 mostra as concentrações dos reagentes em equilíbrio na reação de Boudouard:

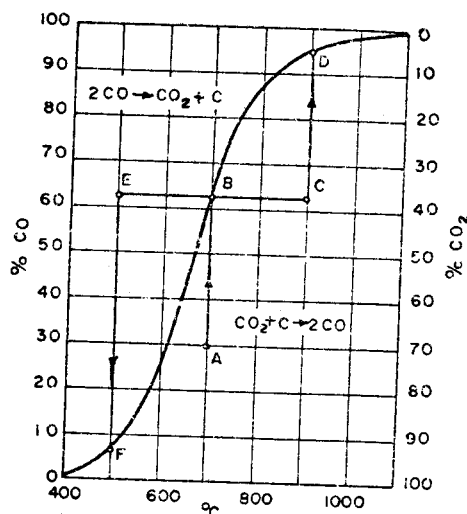


Figura 4.3 Equilíbrio da reação de Boudouard, para $P = 1$ atm.

Estas concentrações são determinadas, uma vez conhecido k_p , pelas equações seguintes:

$$k_p / P = (y_{\text{CO}})^2 / y_{\text{CO}_2} \quad (4.23)$$

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} = 1 \quad (4.24)$$

onde: P = pressão total do sistema, atm
 y = fração molar do reagente indicado no subscrito.

A constante de equilíbrio, obtida da literatura, possibilita a determinação da composição da mistura dos gases, em contato com o carbono, a várias temperaturas, e sua representação em gráficos conforme a figura 4.3. Vê-se que a 700°C a composição da mistura gasosa em equilíbrio, para a pressão constante de 1 atm é 63,0% de CO e 37,0% de CO_2 .

Se uma mistura com 30% de CO e 70% de CO_2 encontra-se à mesma temperatura de 700°C (ponto A na figura 4.3) então a reação tende a efetuar-se no sentido de aumentar a concentração de CO, até atingir o equilíbrio no ponto B. Isto acontece num gaseificador quando os gases da zona de combustão, à altas temperaturas e concentrações de CO_2 , atingem a zona de redução.

Se a temperatura de uma mistura gasosa, que se encontra nas condições do ponto B de equilíbrio, for elevada para 900°C, representada esta nova condição pelo ponto C, então a reação passa a acontecer de modo a atingir o ponto D de equilíbrio, aumentando a concentração de CO para 95,1%. No caso de baixar a temperatura para 500°C (ponto E), a reação passa a seguir a equação:



até que o teor de CO seja somente 6,5% e o de CO₂ de 93,5% (ponto F). Resfriamento desta ordem tem lugar na zona de volatilização e secagem. A reação reversa citada ocorre de maneira limitada, pois com a queda da temperatura, a taxa de reação é substancialmente reduzida, possibilitando que os gases deixem a zona de secagem sem variação sensível nas concentrações de CO e CO₂, segundo o princípio de L^ê Chatelier.

A reação de Boudouard e a reação de gás d'água são endotérmicas. Isto significa a necessidade de fornecer calor ao sistema químico para manter a temperatura constante. A formação de metano, de acordo com a equação 4.11b, é fracamente exotérmica, ao passo que a formação de CO₂ é altamente exotérmica. Na realização destes processos, deve ser retirado a energia necessária para manter a temperatura constante.

O princípio da menor resistência, de Le Chatelier, estabelece que um sistema em equilíbrio tende a contrapor-se a qualquer mudança externa das condições. Um aumento da pressão causa um deslocamento no sentido em que gere uma menor pressão, que é o lado da equação de reação de menor quantidade molar. A elevação da temperatura provoca um deslocamento para o lado que absorve calor

4.3 Experimentos de Volatilização de Biomassa.

4.3.1 Aparato experimental, instrumentação e metodologia

I Concentrações totais dos gases

Os experimentos para a medida das concentrações médias totais dos gases durante a volatilização foram realizadas em um reator tubular com 95 mm de diâmetro interno (mini-leito), 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, cuja granulometria está mostrada na tabela 4.2.

Os ensaios foram realizados com bagaço de cana e casca de arroz.

Os parâmetros estudados e os seus intervalos de variação foram os seguintes:

Temperatura do leito (750, 850 e 950 °C)

Conteúdo de oxigênio no gás de fluidização: 1,0, 1,5 e 2,0 %.

Granulometria da biomassa:

Bagaço de cana : $d_{p1} = 2,68$ mm, $d_{p2} = 1,71$ mm e $d_{p3} = 1,13$ mm.

Casca de Arroz : $d_{p1} = 2,87$ mm, $d_{p2} = 2,03$ mm e $d_{p3} = 1,34$ mm.

Antes de se realizar cada teste os valores de temperatura do leito, velocidade e a concentração de oxigênio no gás de fluidização são ajustados nos valores desejados.

Foram realizados 60 experimentos sobre a volatilização de bagaço de cana e 40 sobre a volatilização de casca de arroz.

O gás de fluidização foi obtido pela queima de GLP em ar. Na figura 4.4, é mostrado um esquema do reator de leito fluidizado, cuja temperatura foi controlada por aquecimento elétrico na parede externa do reator. Para homogeneização da mistura dos gases produzidos pela volatilização, utilizou-se um promotor de turbulência antes do ponto de coleta dos gases.

Tabela 4.2 Granulometria da alumina utilizada como inerte no leito.

diâmetro da partícula mm	fração em peso %
$0,59 < \phi < 0,42$	0,33
$0,42 < \phi < 0,30$	0,65
$\phi < 0,30$	0,02

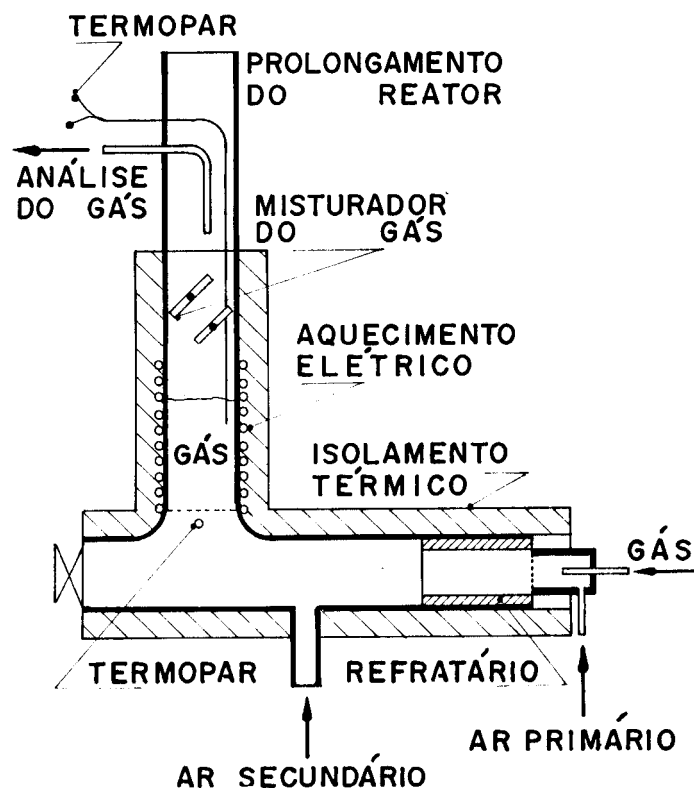


Figura 4.4. Esquema do reator de leito fluidizado.

A queima de GLP ocorre numa câmara de combustão revestida internamente de cimento refratário. A concentração de oxigênio no gás de fluidização foi controlada através das vazões do GLP e do ar primário.

Utilizou-se rotâmetros para a medida e controle das vazões de GLP e ar primário. Mediu-se a temperatura do leito fluidizado e dos gases da queima de GLP, abaixo do leito, com termopares *tipo k (cromel-alumel)*.

Os gases eram succionados 100 mm acima da superfície do leito por uma bomba de vácuo e coletados em balões flexíveis de 1 l. para análise posterior. A análise do gás de fluidização e dos gases produzidos na volatilização da biomassa foi realizada com um cromatógrafo a gás tipo CG 90 com detector por condutividade térmica e colunas *Porapaq N* (6m de comprimento) e peneira molecular de 5 Å (1m de comprimento). Utilizou-se um analisador contínuo para CO como um indicador do tempo de volatilização completa das amostras de biomassa, e indicador do tempo de coleta das amostras dos gases produzidos. A massa das amostras alimentadas ao reator foram medidas em uma balança digital (precisão de 0,1 g).

II Liberação de monóxido de carbono na volatilização

Nos ensaios com madeira, a medida do teor de CO foi realizada no mesmo equipamento descrito (mini leito), utilizando-se de um analisador contínuo por infravermelho. 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. O tempo de resposta do aparelho é de 10 segundos.

A medida do teor de CO foi realizada com e sem a presença física do leito para se analisar o efeito do leito sobre a volatilização. Nos testes com leito, utilizou-se alumina como material inerte, com a distribuição granulométrica apresentada na tabela 5.1.

As medidas foram realizadas para as temperaturas de gás de 700 °C a 1000 °C, nas condições de atmosfera inerte (21 % CO₂ 79 % N₂) e com 1 %, 1,5 % e 12 % de oxigênio no escoamento do gás, semelhante ao que outros pesquisadores fizeram para biomassa [65,85,110] e para carvão [109].

Em instalações onde o agente gaseificador é ar, as reações envolvidas ocorrem em uma atmosfera que não é puramente redutora, portanto justifica-se trabalhar com diversos teores de oxigênio para conseguir condições próximas às reais.

Calculou-se o rendimento mássico de CO em relação à massa de combustível alimentada ao reator, para o *Eucalyptus Alba*, pela equação 4.7. A biomassa utilizada nestes testes foram: bagaço de cana, casca de arroz, peroba rosa (*Aspidosperma Polyneuron*) e *Eucalyptus Alba*. As amostras de peroba e de eucalipto foram preparadas na forma de serragem (0,7 mm), de cubos de 5, 10 e 20 mm de aresta e de cilindros de 20 mm de diâmetro e 20 mm de altura, para observação da influência do tamanho

(seguindo o método de Figueiredo *et al.* [99]), forma e massa da amostra sobre a evolução do CO.

O bagaço foi testado na sua condição natural e também em pellets cilíndricos de 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura. O teor de umidade médio das amostras foi de 15 %. A alimentação foi feita por gravidade pela parte superior do leito, por batelada.

Utilizou-se os resultados do bagaço de cana e da casca de arroz para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

III Tempo total de volatilização

O estudo do tempo de volatilização das biomassas em leito fluidizado foi realizado com o mesmo mini leito mostrado na figura 4.5. O ar de fluidização foi aquecido eletricamente. Manteve-se alumina como material inerte, com a mesma distribuição granulométrica apresentada na tabela 4.3. Utilizou-se a velocidade de fluidização entre 0,3 e 0,4 m/s. As temperaturas de teste foram 400, 600, 800 e 1000 °C, medidas com termopar *tipo k*, mergulhado no centro do leito.

Foram utilizadas amostras de peroba rosa, euclypto alba e bagaço de cana. As amostras de peroba e de eucalypto foram preparadas na forma de serragem (0,7 mm), de cubos de 5, 10 e 20 mm de aresta e de cilindros de 20 mm de diâmetro e 20 mm de altura, para observação da influência do tamanho, forma e massa da amostra sobre o tempo de evolução dos voláteis. O bagaço foi testado na sua condição natural e também em pellets cilíndricos de 10 mm de diâmetro e 10 mm de altura. O teor de umidade médio das amostras foi de 15 %. A alimentação foi feita por gravidade pela parte superior do leito, por batelada.

Os ensaios foram realizados com volume de 2 a 6 cm³ de amostras de combustível, colocados no leito após a estabilização na temperatura desejada. O tempo de volatilização para efeito deste estudo foi definido como o intervalo de tempo medido, através de observação visual, do instante da alimentação da amostra, até o término da evolução dos fumos, ou até a extinção das chamas, dependendo da temperatura do leito. Esta definição corresponde ao procedimento utilizado por Pillai [93,97] e Wildegger-Gaissmaier e Agarwal [88].

Com a finalidade de analisar a influência do leito no tempo de volatilização, optou-se por realizar testes paralelos sem a presença física do leito. Estes testes foram realizados em um forno tubular cilíndrico horizontal com 45 mm de diâmetro interno, aquecido eletricamente, na presença de um escoamento de ar. Os testes foram feitos para as temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C. A vazão de ar utilizada durante as medições proporcionava uma velocidade de escoamento do gás da ordem de 0,5 m/s. Manteve-se o procedimento de medida do tempo de volatilização.

Para análise da influência da massa da amostra foram realizados ensaios à temperatura de 800 °C com amostras de 5 mm de arestas para massas de 1,6; 2,0 e 2,7 g, e com amostras de 10 mm de aresta para massas de 2,0; 4,0; 8,0 e 16,0 g.

4.3.2 Resultados

I Concentrações totais de gases na volatilização.

A análise estatística dos dados foi realizada com o auxílio do programa *Microstat* com a avaliação da influência de cada parâmetro através da matriz de correlação e da análise de regressão dos dados, aproximados por um polinômio de segundo grau, eliminados os dados que tiveram desvio maior que duas vezes o desvio padrão encontrado. Os gráficos foram feitos posteriormente com o programa para microcomputador *PC Grapher*.

a. Bagaço de cana

Os resultados da análise mostram que a temperatura do leito fluidizado é o parâmetro de maior influência sobre a concentração de CO e H₂ nos gases de volatilização. Esta influência da temperatura sobre a concentração de CO, H₂ e CH₄ no gás produzido é mostrada na figura 4.5 para um valor de 1,5 % de O₂ no gás de fluidização, com bagaço de cana com $d_p = 2,68$ mm. Observa-se que para CH₄ a influência da temperatura é pequena.

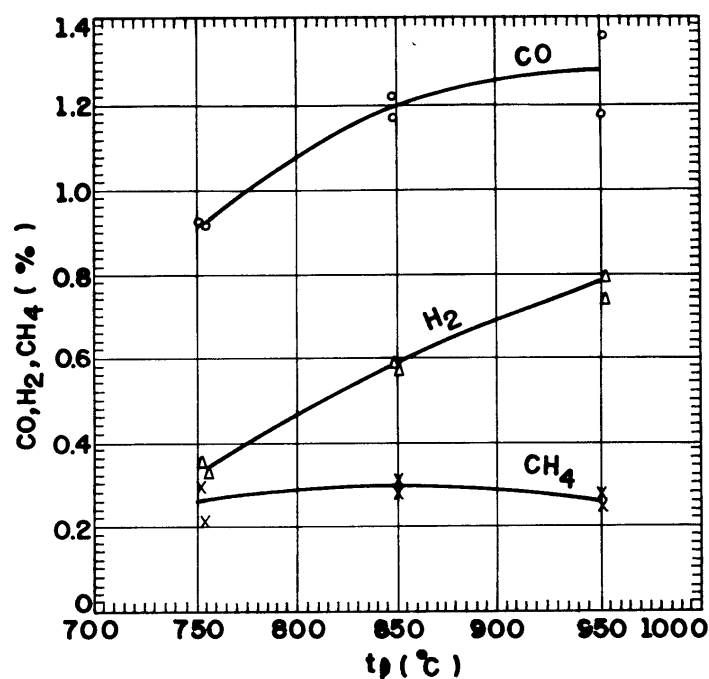


Figura 4.5. Concentração de CO, H₂ e CH₄ em função da temperatura do leito (bagaço de cana, O₂=1,5 %, $d_p = 2,68$ mm).

O efeito da granulometria da biomassa sobre a concentração de CO, H₂ e CH₄ é mostrada na figura 4.6. Na figura 4.7 é mostrada a influência da concentração de O₂ no gás de fluidização sobre a concentração de CO, H₂ e CH₄ no gás produzido.

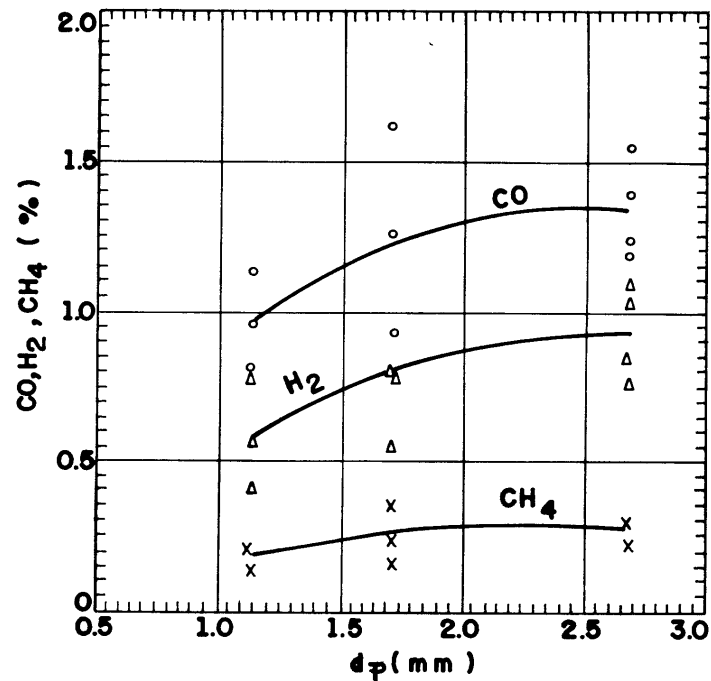


Figura 4.6 Concentração de CO, H₂ e CH₄ em função da granulometria (bagaço de cana, O₂=1,0 %, $t_1=950$ °C).

Observa-se na figura 4.6, que o polimorfismo das partículas de bagaço produz um desvio considerável nos resultados obtidos para as diferentes granulometrias; no entanto pode-se observar a tendência de estabilização nas concentrações de CO, H₂, e CH₄ com o aumento da granulometria, devido à diminuição da elutriação.

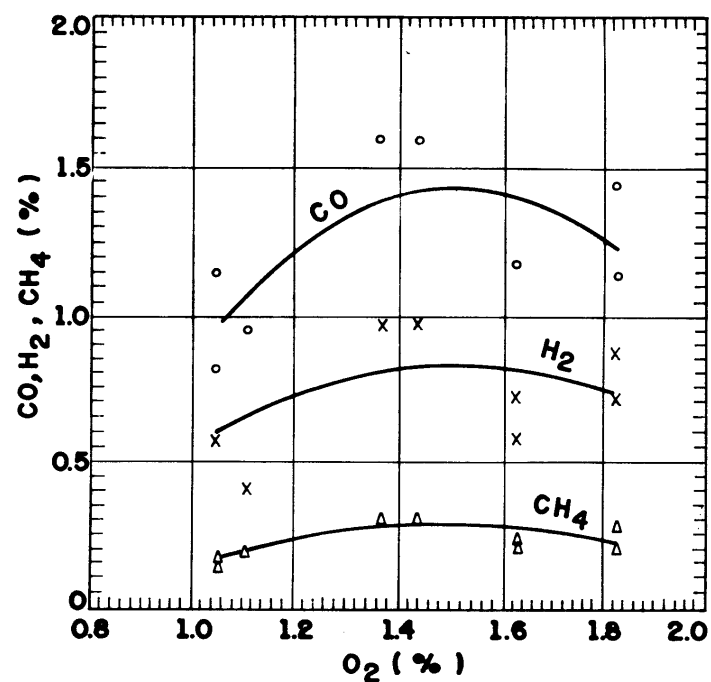


Figura 4.7 Concentração de CO, H₂ e CH₄ em função da concentração de O₂ (bagaço de cana, $t_1 = 950$ °C, $d_p = 1,13$ mm).

O efeito da concentração de oxigênio no gás de fluidização, figura 4.7, sobre a concentração dos componentes combustíveis no gás produzido, tem uma característica mais complexa, observando-se um máximo para o intervalo de O_2 entre 1,4-1,6 %.

Comportamento semelhante pode ser observado para a concentração de CO, na figura 5.11, onde a superposição das curvas de produção de CO obtidas em função do tempo, mostra a maior produção de CO para $O_2 = 1,43$ %.

Uma possível explicação deste comportamento é a seguinte: o aumento na concentração de oxigênio no gás de fluidização tem duas consequências de efeitos contrários, pois de um lado o aumento da fração da biomassa queimada aumenta a temperatura do leito e produz um esperado aumento do conteúdo de CO no gás produzido. Por outro lado o aumento do oxigênio disponível para a oxidação do carbono até CO_2 conduz a diminuição da concentração de CO no gás obtido. Para valores de O_2 próximos a 1,5 % no gás de fluidização pode estar ocorrendo um equilíbrio entre as duas tendências produzindo um máximo na concentração de CO, e dos outros gases combustíveis.

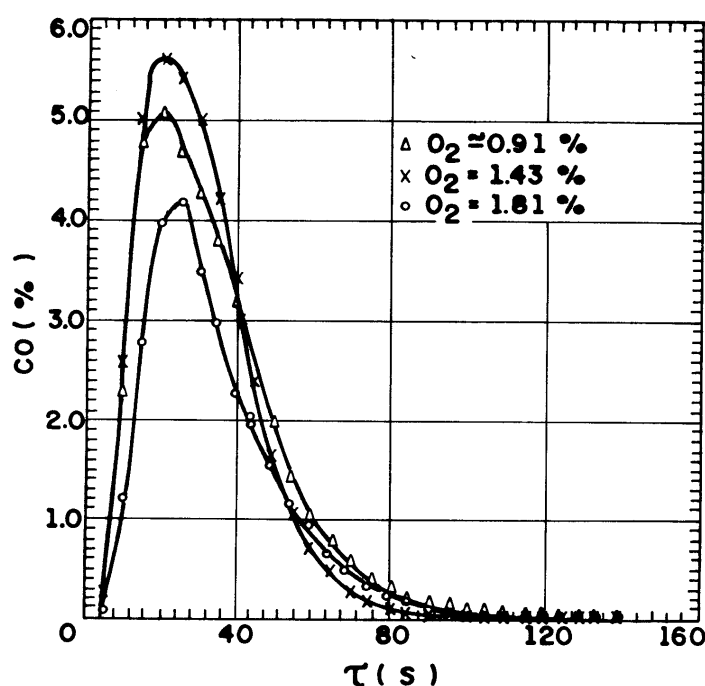


Figura 4.8 Produção de CO em função da concentração de oxigênio no gás de fluidização (bagaço de cana, $t_l = 950$ °C, $d_p = 2,68$ mm).

b. Casca de arroz

Comparando-se com o bagaço a casca de arroz se caracteriza por uma maior homogeneidade na granulometria e na forma das partículas. A análise estatística dos resultados mostrou que também para casca de arroz, a temperatura do leito é o parâmetro de maior influência sobre a concentração de CO, H_2 e CH_4 no gás produzido.

Esta influência é apresentada na figura 4.9, e se mostra muito mais intensa que para o bagaço de cana.

A influência da concentração de oxigênio e da granulometria da casca, sobre os gases produzidos é semelhante ao caso do bagaço de cana.

Para temperatura do leito cerca de 950 °C , se observa freqüentemente, a formação de aglomerado de cinzas fundidas causando a perda da fluidização do leito. Este fenômeno não ocorre para as temperaturas de 750 e 850 °C . Recomenda-se portanto que a temperatura do leito, quando operando com casca de arroz, não exceda este último valor.

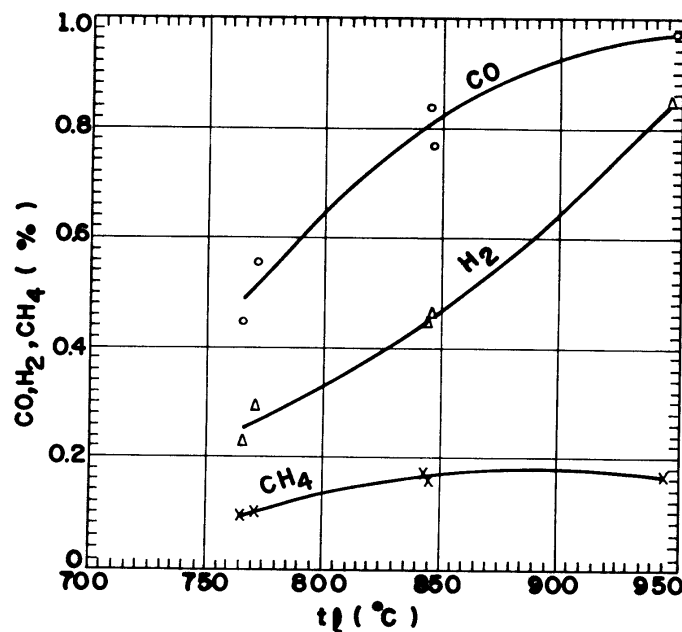


Figura 4.9 Concentração de CO, H₂ e CH₄ em função da temperatura do leito (casca de arroz, O₂ = 2,0 %, d_p = 1,34 mm).

A análise estatística dos resultados sobre a volatilização da casca de arroz mostra as seguintes tendências:

A temperatura do leito é parâmetro importante;

Para a emissão de CO o diâmetro também é parâmetro importante, influenciando mais que a temperatura;

Para a emissão de H₂ o parâmetro de maior influência é a temperatura; O teor de O₂ tem uma maior influência na emissão de CH₄ que na emissão dos outros gases.

II Liberação de monóxido de carbono na volatilização da biomassa

Alguns resultados da medida da concentração de CO, durante a volatilização em leito fluidizado com atmosfera inerte e com 12 % de O₂ no gás de fluidização para a temperatura de 700 °C estão apresentados na figura 4.10, para cubos de eucalipto de 10 mm de aresta.

Observa-se maior concentração de CO no caso de atmosfera inerte em relação aos valores medidos com a presença de O₂. Tal resultado se deve à oxidação do CO na presença do O₂. Verifica-se após o tempo de 100 s, que a gaseificação do carbono fixo é praticamente nula, nas duas condições.

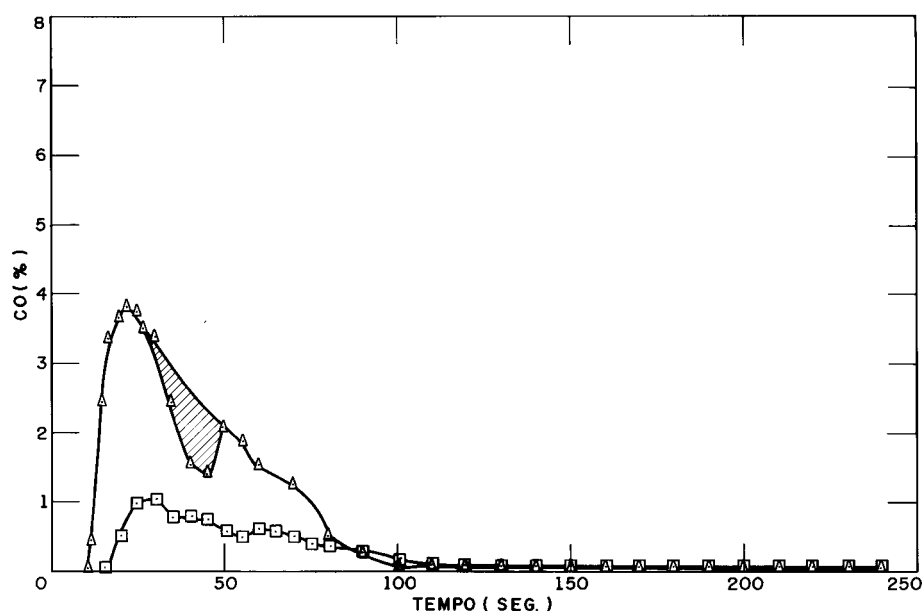


Figura 4.10 Comparação do teor de CO nos voláteis entre atmosfera inerte e 12 % de oxigênio. Blocos de 10 mm de aresta, temperatura de 700 °C. *Eucalyptus alba*, massa de 4 g. Leito fluidizado de alumina. atmosfera inerte. 12 % de O₂.

Tabela 4.3 Rendimento mássico de CO em relação a massa de combustível (em %).

Eucalyptus alba, atmosfera inerte		
Leito fluidizado		
Granulometria	Temperatura(°C)	
	700	1000
serragem 0,7 mm	17	21
cubo 5 mm	29	39
cubo 10 mm	70	43
Leito fixo		
Granulometria	Temperatura(°C)	
	700	1000
serragem 0,7 mm	26	26
cubo 5 mm	28	35
cubo 10 mm	42	26

Observa-se ainda para atmosfera inerte, após o máximo de CO, uma quebra brusca nos valores de concentração formando uma bolsa no gráfico. Acredita-se que esse comportamento é devido à liberação de voláteis que consomem o mesmo carbono volátil, necessário para a formação de CO [111].

O resultado do cálculo do rendimento mássico de CO, pela equação 4.7, é mostrado na tabela 4.3 para atmosfera inerte. Estão incluídos nessa tabela os valores referentes a volatilização com e sem a presença do leito de inertes, para temperaturas de 700 °C e 1000 °C, com três granulometrias do combustível.

Analisando-se a tabela 4.3 verifica-se que, de maneira geral, o rendimento mássico de CO aumenta com a granulometria do combustível nas duas condições do teste. Isto deve-se à ocorrência de modificações nos mecanismos de pirólise com diferentes taxas de aquecimento interno da partícula.

A influência da temperatura na produção de CO é menor que a do tamanho da amostra, com exceção dos cubos de 10 mm, onde nas duas condições de teste, a mudança de 700 °C para 1000 °C, produz uma queda no rendimento mássico.

Trabalhos publicados por Luengo e Cencig [112] sugerem que maiores temperaturas e maiores taxas de aquecimento favorecem a conversão dos voláteis em produtos líquidos condensáveis, os quais utilizam o mesmo carbono volátil necessário para a formação do CO. Esta pode ser a causa da redução do rendimento mássico para 1000 °C, no caso de cubos de 10 mm.

Os valores de conversão mássica para CO apresentam-se na faixa entre 17 % e 70 %. Para melhor avaliação destes resultados deve-se lembrar que para biomassa genérica de composição elementar de 50 % de carbono, 6 % de hidrogênio e 44 % de oxigênio, teoricamente a máxima produção de CO é da ordem de 77 %.

Tabela 4.4 Razão entre o tempo de volatilização sem (t_f) e com a presença do leito fluidizado (t_{ff}).

Peroba rosa				
Dimensão da amostra	Temperatura (°C)			
	400	600	800	1000
serragem	9,6	9,0	15,5	21,5
cubo 5 mm	2,7	1,8	2,2	2,4
cubo 10 mm	1,1	1,3	1,5	1,4
cilindro 20 mm	-	1,1	1,1	1,4
Eucalyptus alba				
Dimensão da amostra	Temperatura (°C)			
	400	600	800	1000
serragem	7,6	12,0	20,5	17,0
cubo 5 mm	2,4	2,7	2,4	2,7
cubo 10 mm	2,0	0,8	1,0	1,4
Bagaço de cana				
Dimensão da amostra	Temperatura (°C)			
	400	600	800	1000
Bagaço	14,4	3,0	6,3	10,0
Bagaço peletizado	1,3	1,4	0,9	1,4

III Tempo de volatilização

A razão (t_f / t_{lf}) entre os tempos de volatilização total de sólidos em leito fixo (t_f) e em leito fluidizado (t_{lf}) são apresentados na tabela 4.4 em função da temperatura e do tamanho da amostra, para peroba rosa, eucalipto alba e bagaço de cana.

Analisando a tabela 4.4, confirma-se que as taxas de volatilização em leito fluidizado são maiores que sem a presença do leito; a razão entre t_f e t_{lf} no entanto, mostra que a diferença entre ambos diminui com o aumento do tamanho da amostra de combustível, indicando que as amostras pequenas são mais sensíveis à presença do leito.

Verifica-se que para uma mesma densidade e para os dois tamanhos de amostras (5 mm e 10 mm), tabela 4.5, as diferenças nos tempos de volatilização em função da massa alimentada foram inferiores ao desvio experimental de aproximadamente 15 %. Atribui-se este fato à pequena carga térmica representada pela massa das amostras em relação à capacidade térmica do forno e do leito utilizados.

A relação entre os tempos de volatilização com e sem a presença do leito fluidizado sugere que a emissão de voláteis é controlada pela transferência de calor para a superfície

da amostra no caso do combustível finamente dividido e que o controle é difusional através da massa da amostra para amostras grandes de combustível.

Esse resultado fica mais fácil de perceber, a partir dos mecanismos que controlam a taxa de volatilização:

- A transferência de calor para a superfície do combustível, que por sua vez é função de sua granulometria;
- A transferência de calor através do corpo do combustível, que é função de sua condutividade térmica;
- A transferência de massa dos voláteis do interior do combustível até a sua superfície externa, função da porosidade da biomassa.

Tabela 4.5 Tempo de volatilização, em segundos, em função da massa alimentada ao leito fluidizado. Eucalyptus Alba, $T_l=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dimensão da amostra	Massa alimentada, g					
	1,6	2,0	2,7	4,0	8,0	16,0
5 mm	21	22	20			
10 mm		64		69	65	57

Observa-se que o efeito da temperatura sobre as reações químicas envolvidas na volatilização não é considerado como um mecanismo de controle de taxa, porque a biomassa à temperatura na faixa de 300 a 400 °C já liberou mais de 90 % de seu conteúdo de voláteis e o interesse das presentes medidas está em temperaturas acima desse intervalo, onde esse mecanismo não é mais controlador.

Verifica-se que os mecanismos de controle da taxa de volatilização da biomassa dividem-se em um efeito externo à amostra (etapa 1) e dois efeitos internos (etapas 2 e 3).

Em função disto, podemos estudar o efeito do tamanho da amostra na taxa de volatilização, através da análise da relação área/massa, onde a área externa se relaciona com o primeiro mecanismo e a massa se relaciona com os segundo e terceiro mecanismos.

Numa amostra de dimensão característica L , a área externa é função de L^2 , então:

- Quando se diminui o tamanho da amostra, aumenta-se a razão área/massa e, conseqüentemente, a influência dos fatores externos, como a transferência de calor para sua superfície;
- Quando se aumenta o tamanho da amostra, aumenta-se proporcionalmente a influência dos fatores internos à amostra, através das etapas (2) e (3).

Num combustível finamente dividido as etapas (2) e (3) são muito mais rápidas, porque o trajeto a ser vencido pelas transferências de calor e massa é menor.

Considerando ainda as condições do teste dentro do forno tubular, no qual as amostras ficam agrupadas, em condições semelhantes às de um leito fixo e considerando que dentro do leito fluidizado as amostras se dispersam por efeito de recirculação dos inertes, pode-se admitir que os valores mais altos da razão (t_f / t_{if}) na tabela 5.10 (principalmente para bagaço e serragem) são devidos à diferença na transferência de calor nas duas condições:

- $300 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ [113] no leito fluidizado e
- $40 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ [70] no forno tubular onde o coeficiente de troca de calor é semelhante ao de um leito fixo.

Para pedaços grandes de biomassa combustível, com valores semelhantes de condutividade térmica, a taxa de volatilização deve ser controlada pela etapa (3), sendo a difusão dos voláteis através da estrutura de poros o passo mais lento do processo. Esse raciocínio é coerente com os dados da tabela 5.10, onde, em função do tamanho da amostra, a razão (t_f / t_{if}) se aproxima da unidade, diminuindo portanto a diferença entre os tempos de volatilização obtidos com e sem a presença física do leito de inertes.

No caso do bagaço de cana e devido à sua forma física heterogênea e, ainda, pelo fato dos pellets quebrarem-se dentro dos reatores, os testes ficaram prejudicados, apresentando uma grande dispersão nos resultados.

Algumas observações:

- Nas condições do teste a gaseificação do carbono fixo é praticamente nula, não produzindo CO ;

- O rendimento mássico de CO em relação à massa inicial de combustível aumenta com a granulometria crescente. Os valores máximos calculados são da ordem do máximo teórico;

- De maneira geral, o tempo de volatilização completa da biomassa é menor no leito fluidizado do que no forno tubular;

- Em escala laboratorial, a variação da massa da amostra alimentada não altera o tempo de evolução dos voláteis, desde que a capacidade térmica do reator seja muito maior que a capacidade térmica do combustível alimentado;

- Apesar da pirólise rápida, como acontece no leito fluidizado, favorecer a evolução de substâncias de peso molecular alto (líquidos), a alta taxa de conversão de CO calculada nestes testes sugere que as moléculas maiores podem estar sofrendo craqueamento dentro do leito fluidizado;

A razão entre os tempos de volatilização, com e sem a presença do leito fluidizado, sugere que a volatilização é controlada pela transferência de calor para a superfície da amostra no caso de combustível finamente dividido e, no caso de amostras grandes, sugere que o controle é difusional;

IV Levantamento dos parâmetros cinéticos da emissão de CO

Com os resultados de concentração de CO obtidos nos itens anteriores, fez-se uma tentativa de cálculo de alguns parâmetros cinéticos, a partir do método utilizado por Simmons e Sanchez [100], descrito na seção "Cinética da volatilização".

A partir dos dados de concentração de CO em função do tempo (figura 4.11), foram construídos gráficos de concentração de CO versus a integral da concentração de CO no tempo (figura 4.12). Pela tangente, foram obtidos valores de k (constante cinética de emissão de CO) para cada temperatura estudada. A energia de ativação E foi calculada pelos respectivos gráficos de Arrhenius (figuras 4.13 e 4.14).

Os valores de k , mostrados na tabela 4.6 estão dentro da faixa encontrada por Simmons e Sanchez [100], mostrados na tabela 4.7.

Como a dispersão dos pontos experimentais é grande e só se trabalhou com três temperaturas (750, 850 e 950 °C), as conclusões obtidas não podem ser rigorosas.

A avaliação estatística dos dados experimentais permitem avaliar a energia de ativação de emissão de CO: para a casca de arroz $E = 34$ kJ/mol e para o bagaço de cana $E = 9$ kJ/mol, na faixa de temperatura de 750 a 850 °C. A inflexão nas curvas dos gráficos de Arrhenius demonstram haver outro mecanismo controlador para temperaturas acima de 850 °C, onde as reações envolvidas são de maior complexidade. O desvio experimental médio é de 3 kJ/mol. Os fatores de correlação para as retas de Arrhenius foram 0,97 para a casca de arroz (com 12 pontos experimentais), e 0,84 para o bagaço de cana (com 8 pontos experimentais).

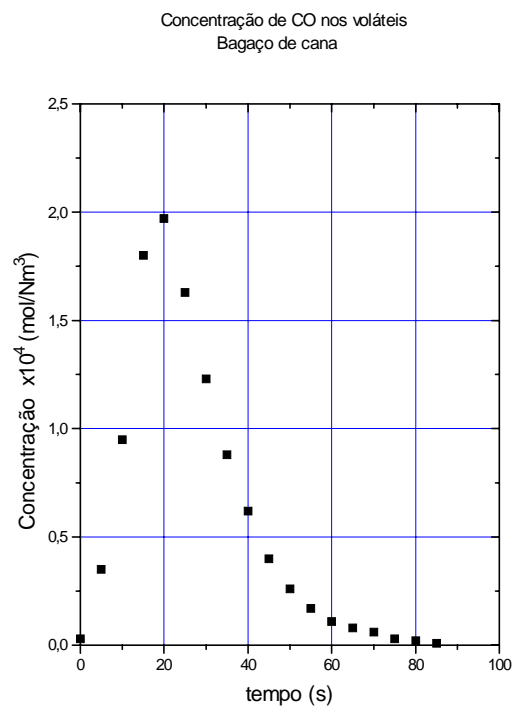
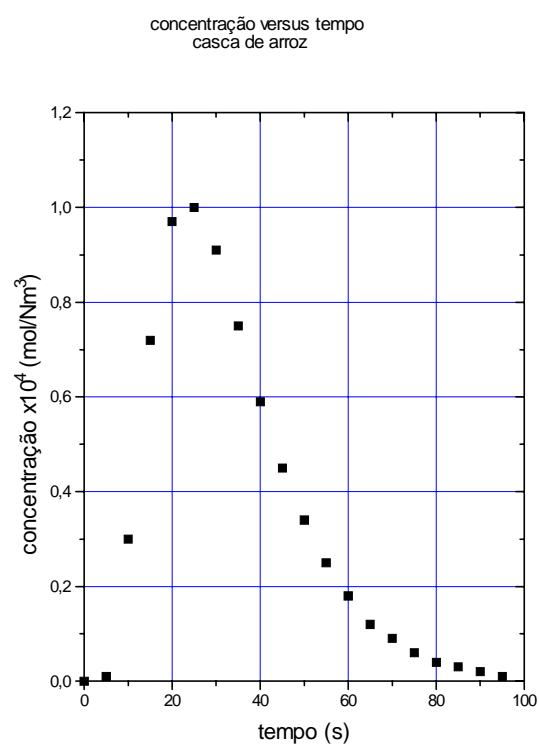


Figura 4.11 Concentração de CO em função do tempo.

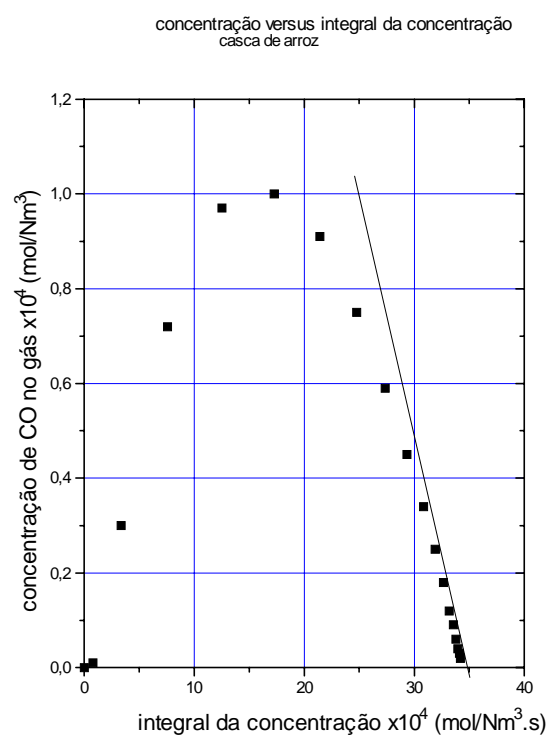
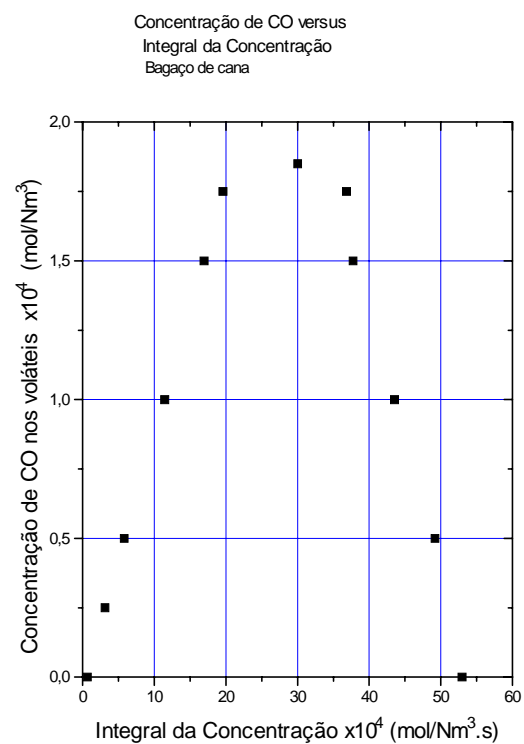


Figura 4.12 Concentração de CO versus integral de concentração.

Gráfico de Arrhenius para bagaço de cana

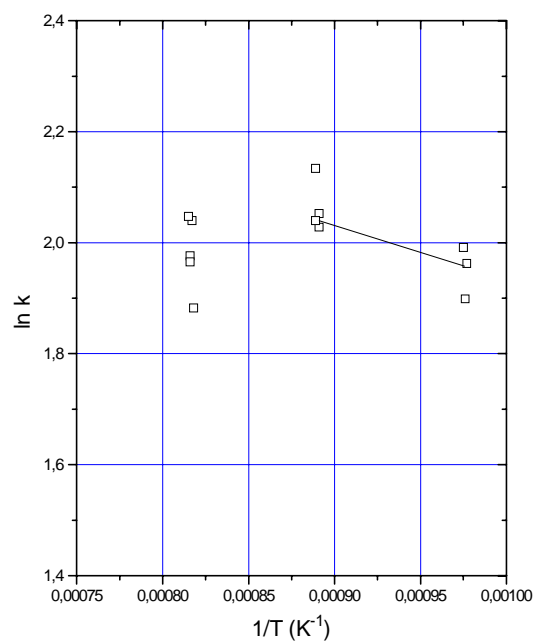


Figura 4.13 Gráfico de Arrhenius para a emissão de CO, bagaço de cana, $d_p=2,68\text{mm}$.

Gráfico de Arrhenius para casca de arroz

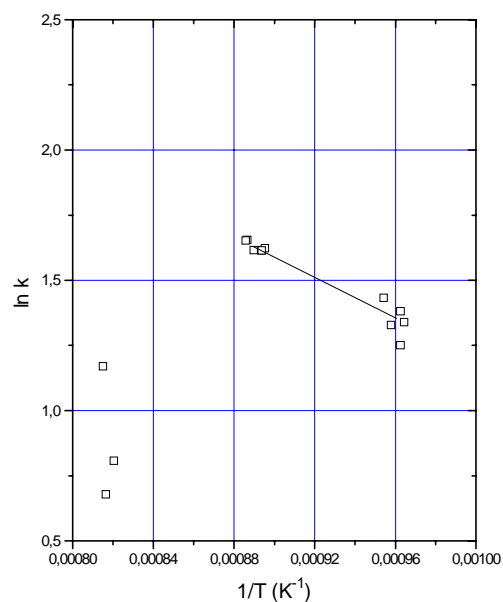


Figura 4.14 Gráfico de Arrhenius para a emissão de CO, casca de arroz, $d_p < 1,68 \text{ mm}$.

Tabela 4.6 Valores de coeficiente k para a emissão de CO. Bagaço de cana e casca de arroz.

amostra e granulom. mm	temp. reator °C	peso amostra g	coeficiente k min ⁻¹	atmos. %O ₂
Bagaço de cana d _e =2,68	850	5	8,56	1,5
	952	5	7,13	1,5
	855	5	4,54	1,5
	953	5	5,85	1,5
	752	5	7,23	1,5
	754	5	7,84	1,5
	851	5	7,91	1,5
	855	5	5,90	1,5
	(*) 952	5	6,25	1,5
	956	5	8,00	1,5
casca de arroz d _e <1,68	851	5	6,30	1,0
	949	5	4,43	1,0
	752	5	6,66	1,0
	854	5	6,84	1,0
	957	5	6,23	1,0
	756	5	7,22	2,0
	843	5	6,38	2,0
	850	5	7,25	2,0
	955	5	7,07	2,0
	771	5	5,67	1,5
(*)	855	5	5,23	1,5
	851	5	5,04	1,5
	954	5	3,22	1,5
	773	5	5,47	1,5
	771	5	3,78	1,5
	766	5	3,98	2,5
	844	5	5,07	2,0
	846	5	5,02	2,0
	946	5	2,24	2,0
	766	5	3,49	2,0
(*)	764	5	3,82	1,0
	775	5	4,19	1,0
	856	5	2,83	1,0
	856	5	5,23	1,0
	956	5	1,97	1,0

(*) Dados obtidos neste trabalho

Como comparação podemos citar que Simmons e Sanchez [100] obtiveram para a serragem uma energia de ativação de 73,2 kJ/mol e Stubington e Aiman [124] obtiveram para o bagaço de cana uma energia de ativação de 72 kJ/mol, enquanto que Figueiredo *et al* [99] apresenta para a pirólise de carvalho uma energia de ativação de 13,6 kJ/mol, todos para a emissão de CO.

Tabela 4.7. Valores de coeficientes k para o CO, de Simmons e Sanchez [100]

amostra e granulometria mm	temperatura do reator °C	peso da amostra mg	coeficiente k min ⁻¹	atmosfera
serragem de madeira [100]	490	200	4,17	N ₂
	590	200	4,28	N ₂
	696	100	5,90	N ₂
	696	200	4,60	N ₂
	793	100	6,21	N ₂
	900	60	5,59	N ₂
	1015	60	5,69	N ₂

4.3.3 Conclusões gerais sobre Volatilização.

1. Nas condições específicas deste experimento, as concentrações dos componentes combustíveis mais importantes nos voláteis, CO, CH₄ e H₂, aumentam com a granulometria das amostras de biomassa estabilizando-se para amostras de maior dimensão, devido a diminuição da elutriação.
2. A concentração de oxigênio no gás de fluidização tem uma influência complexa sobre as concentrações de CO, H₂ e CH₄ no gás produzido, apresentando maiores concentrações destes para valores de O₂ entre 1,4 e 1,6%.
3. As concentrações dos componentes combustíveis no gás de volatilização sofrem influência direta da temperatura do leito.
4. A análise estatística dos resultados experimentais mostra, tanto para o bagaço de cana como para a casca de arroz, que a temperatura do leito é parâmetro que exerce grande influência sobre as concentrações de CO, H₂ e CH₄ no gás produzido. No caso da casca de arroz este parâmetro está limitado a 850°C, devido a problemas de fusão das cinzas e aglomeração do leito para temperatura maior.
5. A volatilização é controlada pela transferência de calor para a superfície da amostra no caso de combustível finamente dividido e, no caso de amostras grandes, sugere que o controle é difusional;
6. O rendimento mássico de CO nos voláteis em relação à massa inicial de combustível aumenta com a granulometria crescente. Os valores máximos calculados são da ordem do máximo teórico;
7. Os parâmetros cinéticos da emissão de voláteis dependem do método utilizado para sua determinação, sendo porém importantes para o estudo da cinética da gaseificação em leito fluidizado.
8. As constantes de velocidade de reação aqui calculadas estão na faixa dos valores encontrados por Simmons *et al* [100], mostrando que seu método pode ser alicado ao leito fluidizado, para determinar k para a emissão de CO.
9. As energias de ativação calculadas pela emissão de CO apresentam diferença significativa para os valores encontrados por outros autores por outros métodos. Há necessidade de maiores estudos e aprimoramento do método aqui utilizado, para calculo deste parâmetro.

4.4 Bibliografia suplementar:

Brossard, L.F. “Pirólise de Biomassa”, curso de pós graduação, notas de aula, DCR, FEAGRI, 1996.

Ganesh A., Raveendran, K, Khilar K.C. “Influence of Ash on Pyrolysis Characteristics of Biomass. ASAE Summer Meeting (1994) Kansas City , USA. June 19 - 22 , 1994.

Ganesh A. (1990) “Studies on Characterization of Biomassa for Gasification”Ph ,D. Thesis Indian Institute of Technology, New ,Delhi in “Purolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components”K. Raveendran et.al ASAE Summer Meeting , Kansas, USA. June 19 -22, 1994.

Klason P. et. al., Z. Angew. Chem vol 23, 1253 (1910) em Nikitin N. I. “The Chemistry of Cellulose and Wood” 1966

Petersen R. “The Chemical Composition of Wood”(ed) Rowell R. M. “Advances in Chemistry “Series 207,pp 57 - 125.

Richard J. R., Antal M. J. “thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated pressures”. Advances in Thermochemical Biomass Conversion(ed) A. V. Bridgwater. London 1994, vol 2.

Shafizadeh F. “Chemistry of Pyrolysis and Combustion of Wood “Progress in Biomass Conversion 3, 51 (1982)

Strehler A. “Biomass residues” in Biomass Regenerable Energy , Jod Sons, !987.