

Estudo da modelagem cinética e simulação da degradação térmica da casca de macadâmia submetida à pirólise

Identificação:

Grande área do CNPq: Engenharias
Área do CNPq: Engenharias 2
Título do Projeto: Estudos E Fundamentos Da Secagem E Pirólise Da Casca De Macadâmia
Professor Orientador: Taisa Shimosakai de Lira
Estudante PIBIC/PIVIC: Adam Basílio

Resumo: Atualmente existe uma grande preocupação a respeito das fontes de energia utilizadas. Pesquisas informam que as principais fontes no mundo são provenientes de combustíveis fósseis, que são grandes agravadores de problemas ambientais como aquecimento global e emissão de gases do efeito estufa. Na tentativa de reduzir a dependência de tais tipos de fontes de energia, pesquisadores buscam novas fontes que produzam energia mais limpa e de forma renovável, sendo uma delas a energia proveniente da pirólise da biomassa. Este trabalho teve o objetivo de estudar a cinética de degradação do carpelo da macadâmia sob diferentes taxas de aquecimento utilizando o modelo de Reações Paralelas Independentes na análise matemática. Os dados experimentais foram coletados através de Análise Termogravimétrica em atmosfera inerte (N_2). Os dados experimentais serviram de base para se realizar simulações numéricas, utilizando o algoritmo de evolução diferencial, para a determinação dos parâmetros cinéticos do modelo: Fator pré-exponencial (A), Energia de Ativação (E_a), fração mássica de pseudocomponente (z) e ordem de reação (n). Os resultados obtidos foram de 88,9 ~ 112 kJ/mol para a hemicelulose, 179 ~ 208 kJ/mol para a celulose e 72,6 ~ 81,8 kJ/mol para a lignina. A análise do erro percentual comprovou a validade dos resultados.

Palavras chave: energia, fontes renováveis, biomassa, macadâmia, modelagem matemática, simulação

1 – Introdução

Desde o início da Revolução Industrial, energia tornou-se um dos principais fatores para o desenvolvimento de uma região. Sendo de vital importância, novas fontes de energia foram sendo descobertas e desenvolvidas ao longo do tempo.

Hoje em dia, as fontes de energia utilizadas ao redor do mundo são petróleo (34,3%), carvão mineral (25,1%), gás natural (20,9%), energia nuclear (6,5%), energias renováveis (10,6%), hidráulica (2,2%) e uma pequena parcela de outras fontes (0,4%) (BARROS, 2007), que podem ser utilizados tanto para gerar energia elétrica como para produção de combustíveis. Observa-se que a maior porção da malha de produção energética é composta por combustíveis fósseis. Mesmo o Brasil, que é referência mundial no uso de energias renováveis, ainda possui cerca de 50% da sua matriz energética dependente de combustíveis fósseis (GÓMEZ et al, 2012).

A dependência destas fontes acarretam em diversos problemas:

- Ambientais: os combustíveis fósseis são grandes produtores de gases do efeito estufa e intensificam o aquecimento global;
- Socioeconômico: como estas fontes são encontradas em pontos específicos, o aproveitamento destas ficam restritos e promovem desigualdades econômicas;
- Renovabilidade: estas fontes são finitas, portanto, a falta de opções viáveis de produção de energia pode desencadear uma crise energética.

Estes problemas podem ser amenizados com a utilização de fontes de energias mais limpas, renováveis e de produção descentralizada.

Segundo BARROS (2007), as pesquisas por novas fontes de energias, complementadas por outras que objetivam melhorar seu aproveitamento, podem adiar previsões de crises. Porém, é importante que haja fontes diversificadas pois o uso demasiado de uma mesma fonte torna a matriz energética frágil.

Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, em 2011, 91,2% da energia elétrica brasileira foi proveniente de hidrelétricas com participações irrisórias de fontes renováveis alternativas como biomassa (0,1%) e eólica (0,4%) (ANEEL, 2012). Além disso, levando em consideração a produção de combustíveis, cerca de 54% da produção brasileira é proveniente de fontes não renováveis, em sua maioria o petróleo (41,6%), segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética - EPE (2013). Face a estes dados, o presente trabalho se propôs a investigar a geração de energia utilizando biomassa através do processo de pirólise.

Entende-se por biomassa qualquer produto derivado de organismos vivos, tanto animais quanto vegetais. Diferentemente dos combustíveis fósseis, ela não leva milhões de anos para se formar e por isso é caracterizada como renovável (BASU, 2010). Ao longo deste trabalho, restringiu-se o termo “biomassa” para a biomassa de origem vegetal.

Pirólise trata-se de um processo onde o substrato é aquecido em ambiente não oxidante, levando à sua decomposição, desde que haja um limite de estabilidade térmica em suas ligações químicas. A decomposição leva a formação de moléculas menores, porém existe a possibilidade de estas moléculas se combinarem e formar outros compostos (MOLDOVEANU, 2010). Quando aplicado à biomassa, pode gerar produtos gasosos, líquidos ou sólidos (DI BLASI, 2008) como por exemplo:

- Sólidos: carvão, alcatrão.
- Líquidos: etanol, biodiesel, metanol, óleos vegetais.
- Gasosos: biogás (mistura de CH_4 e CO_2), CO , H_2 , CH_4 , CO_2), syngas (mistura de CO e H_2).

Os produtos pirolíticos podem ser usados como matérias-primas, fontes de energia térmica e elétrica ou como combustíveis (BASU, 2010).

A biomassa de origem vegetal pode ser classificada em dois grandes grupos:

- Comestíveis: engloba a parcela da biomassa que pode ser consumida diretamente ou convertida em alimentos. Em sua composição se encontram amidos, açúcar e extrativos.
- Não comestíveis: engloba a parcela que normalmente não é aproveitada como caules, talos, folhas, cascas (BASU, 2010). É composta principalmente por hemicelulose, celulose e

lignina, frequentemente chamados de pseudocomponentes (WHITE et al, 2011), por isso, também é usual se referir a este tipo de material como lignocelulósicos.

A uso da biomassa do tipo comestível já é utilizada para a formação de combustíveis com relativa facilidade através da fermentação do açúcar ou amido para formar etanol e a extração mecânica de óleos vegetais que podem produzir biodiesel. Entretanto, a utilização deste tipo de matéria-prima gera uma competição com a produção de alimentos (BASU, 2010). Portanto, é importante desenvolver novas formas de produção de energia a partir da biomassa não comestível. Frente a esta observação, optou-se por estudar os resíduos da noz macadâmia como fonte de biomassa.

A macadâmia é um fruto nativo da Austrália, pertencente à família *Proteaceae* e apresenta quatro tipos de espécies, porém a Macadâmia *integrifolia* é plantada comercialmente (SOBIERAJSKI et al, 2006). Seu fruto é um folículo composto de três partes principais: carpelo (exocarpo e mesocarpo), casca (endocarpo) e amêndoa (embrião). A noz é utilizada para alimentação, fins paisagísticos, produção de óleo, cosméticos e fármacos (SCHNEIDER, 2012).

A macadâmia chegou ao Brasil na década de 1940 e passou a ser produzido comercialmente na década de 1990 (SOBIERAJSKI et al, 2006). Hoje o Brasil o 6º lugar no ranking de exportação do fruto, com uma área plantada de 6000 ha e produção anual de 3200 toneladas de noz em casca (SCHNEIDER et al, 2012). A produção da amêndoa é liderada pelo estado de São Paulo (33%), seguido por Espírito Santo (31%) e Bahia (18%) (PIMENTEL et al, 2007). No estado do Espírito Santo, o município de São Mateus se destaca como o maior produtor com aproximadamente 500 hectares de área plantada e produção anual de 800 toneladas (GLOBO RURAL, 2011).

A escolha deste insumo para o estudo de geração de energia é justificada pelo seu alto poder calorífico, cerca de 24,8 MJ/Kg (PARIKH et al, 2005). Aliado a este fato, nota-se que o uso industrial da macadâmia gera uma alta quantidade de resíduos: a taxa média de retorno é de 25%, ou seja, a cada 25g de amêndoa produzida, 75g de resíduos são gerados (PIMENTEL et al, 2007). Estes dois fatores combinados servem de grande incentivo para pesquisas de fins energéticos.

Para a viabilização da produção de energia a partir dos resíduos da macadâmia através da pirólise é necessário conhecer a cinética do processo e desenvolver modelos matemáticos que sejam fiéis ao fenômeno físico. Vários modelos estão disponíveis na literatura e grande parte deles se baseiam na Equação de Arrhenius, apesar de esta equação frequentemente apresentar falhas ao tentar prever a cinética de reações heterogêneas (WHITE et al, 2011).

Os modelos conhecidos podem ser classificados em três categorias: modelo de reação global em etapa simples, modelo de reação global em múltiplas etapas e modelo de reação semi-global. Além disto, os processos se subdividem em concorrentes (ou independentes) e consecutivos (ou sequenciais) (WHITE et al, 2011).

Vale a pena lembrar que nenhum modelo pode prever com perfeição o fenômeno físico, pois frequentemente estes lançam mão de aproximações e considerações para simplificação e/ou simplesmente negligenciam determinado fator. Logo, é importante não só que sejam propostos modelos matemáticos mas também avalia-los quanto à sua capacidade de se adequar ao fenômeno (PINTO E LAGE, 2001).

Este subprojeto é vinculado projeto “Estudos e fundamentos da secagem e pirólise da casca de macadâmia”

2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a cinética de pirólise do carpelo da macadâmia utilizando o modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) em com diferentes taxas de aquecimento. Ao final, espera-se propor um modelo cinético para a pirólise do carpelo da macadâmia e determinar faixa de valores para os parâmetros.

3 – Metodologia

Inicialmente, carpelos de macadâmia foram moídos e peneirados, obtendo amostras com diâmetro de peneira menor que 1mm. Os dados de termogravimetria (TG) foram obtidos no equipamento TGA THA-50H (Shimadzu) do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos Avançados da Universidade Federal do Espírito Santo. O experimento consiste no registro contínuo da perda de massa da amostra por meio de uma microbalança sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso a uma vazão de 50mL/min. A massa inicial das amostras foram entre 10 e 15mg. Os ensaios dinâmicos foram executados iniciando com temperatura ambiente até alcançar 900K para as taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 30K/min.

Para o estudo da pirólise da casca de macadâmia optou-se pelo modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) que considera, para este caso, que ocorrem três reações de decomposição térmica independentes e simultaneamente. Cada reação é referente a um dos três pseudocomponentes da biomassa que são compostos, majoritariamente, por hemicelulose, celulose e lignina (WHITE et al, 2011).

A modelagem matemática da pirólise do carpelo da macadâmia seguiu a Equação de Arrhenius, descrita abaixo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (\text{Eq.01})$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura absoluta e α é conversão primária da biomassa, também chamada de devolatilização, e é definida como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{Eq.02})$$

Onde m é a massa e os subscritos m_0 , m_f e m_t referem-se a inicial, final e instantânea, respectivamente.

A função $f(\alpha)$ pode ser escrita de várias formas, porém, comumente é expressada como um polinômio de grau n (WHITE et al, 2011; MANYÀ et al, 2003):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{Eq.03})$$

O modelo RPI assume que a taxa total da pirólise é dada pela combinação linear das taxas individuais de cada componente.

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \sum_{i=1}^3 z_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (\text{Eq.04})$$

Onde z_i representa a fração mássica de voláteis da pseudocomponente i , definido como (GARCÍA-PÉREZ et al, 2007):

$$z_i = \frac{m_{i,0} - m_{i,f}}{m_0 - m_f} \quad (\text{Eq.05})$$

$$\sum_{i=1}^N z_i \quad (\text{Eq.06})$$

Para se calcular a composição da biomassa é necessário utilizar a equação Eq.07, descrita abaixo:

$$y_i = \frac{z_i * X_{\infty}}{X_{i,\infty}} \quad (\text{Eq.07})$$

Onde y_i é a composição inicial da pseudocomponente i , $X_{i,\infty}$ é o rendimento de voláteis da pseudocomponente i e X_{∞} é a conversão total.

A equação Eq.04 pode ser reescrita em termos da massa, gerando:

$$\frac{dm^{calc.}}{dt} = -(m_0 - m_t) \sum_{i=1}^3 z_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (\text{Eq.08})$$

Os parâmetros desconhecidos (fator pré-exponencial, energia de ativação, fração mássica de voláteis e ordem de reação) foram estimados para cada componente numericamente utilizando o algoritmo de evolução diferencial no software MATLAB®. Com base nos dados experimentais, gerou-se uma Função Objetivo (O.F)_{DTG} a partir da primeira derivada de TG e comparados com os valores calculados utilizando o método dos Mínimos Quadrados Não Linear, que segue a equação abaixo:

$$O.F_{DTG} = \sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_i^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_i^{calc.} \right)^2 \quad (\text{Eq.09})$$

4 – Resultados e Discussão

A figura 1 trás o comportamento da pirólise do carpelo da macadâmia.

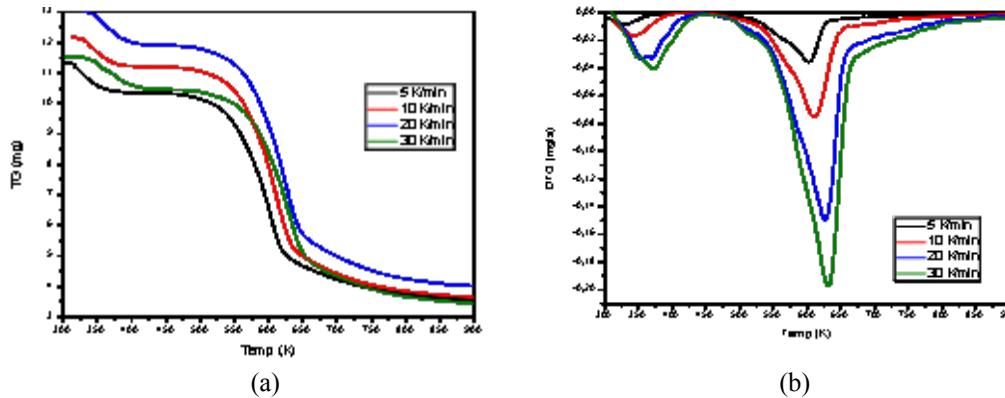


Figura 1 – Curva experimental de (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa por pirólise aplicada ao carpelo da macadâmia em diferentes taxas de aquecimento

O primeiro pico observado na figura 1 (b) é referente a etapa de evaporação da umidade das amostras. Em adição, observa-se que o comportamento da biomassa é o mesmo para todas as taxas, o que indica que o mecanismo da reação é o mesmo (SANTOS, 2011).

A literatura afirma que a curva da derivada da perda de massa possui dois picos, sendo o primeiro referente à degradação hemicelulose e o segundo referente à degradação da celulose, enquanto que a lignina se degrada mais lentamente (WHITE et al, 2011; SANTOS, 2011). Comparando a figura 1 (b) com resultados anteriores nota-se que o pico referente à hemicelulose se encontra muito próximo ao pico da celulose, indicando que fração de hemicelulose da amostra é baixa.

Determinação de Parâmetros cinéticos pelo modelo RPI

Existe uma carência de estudos relacionados à degradação da macadâmia, por isso, não foram encontrados valores de referência para os parâmetros A e E_a e, portanto, utilizou-se valores publicados do bagaço-de-cana como chute inicial. Os valores iniciais da ordem da reação foram obtidos de publicações anteriores, em que a hemicelulose e a celulose seguem um mecanismo de primeira ordem e a lignina segue um mecanismo de terceira ordem (WHITE et al, 2011; SANTOS, 2011).

Foram estimadas as frações mássicas para cada componente nas diferentes taxas de aquecimentos e ao final determinou-se a médias das composições. Estes resultados podem ser encontrados na tabela 1.

Tabela 1 – Fração mássica de voláteis estimada para o carpelo da macadâmia

Pseudocomponent	Composição	Desvio-padrão
e	Média	
Hemicelulose	0,185	0,003
Celulose	0,371	0,006
Lignina	0,444	0,008

Com os valores de fração fixados de acordo com a tabela 1, estimou-se os valores para o fator pré-exponencial e a energia de ativação para cada pseudocomponente em cada taxa de temperatura. Na tabela 2 estão apresentados os valores encontrados.

Tabela 2 – Valores estimados de parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius para o carpelo da macadâmia sob diferentes taxas de aquecimento

Taxa de Aquecimento (K/min)	Pseudocomponente	Parâmetro	
		A (s ⁻¹)	E_a (J mol ⁻¹)
5	Hemicelulose	$1,02 \cdot 10^{08}$	$1,12 \cdot 10^{05}$
	Celulose	$6,23 \cdot 10^{15}$	$2,08 \cdot 10^{05}$
	Lignina	$3,50 \cdot 10^{03}$	$7,26 \cdot 10^{04}$
10	Hemicelulose	$5,34 \cdot 10^{05}$	$8,89 \cdot 10^{04}$
	Celulose	$1,46 \cdot 10^{13}$	$1,79 \cdot 10^{05}$
	Lignina	$4,32 \cdot 10^{04}$	$8,18 \cdot 10^{04}$
20	Hemicelulose	$7,69 \cdot 10^{07}$	$1,10 \cdot 10^{05}$
	Celulose	$3,41 \cdot 10^{14}$	$1,95 \cdot 10^{05}$
	Lignina	$1,26 \cdot 10^{04}$	$7,58 \cdot 10^{04}$
30	Hemicelulose	$4,34 \cdot 10^{07}$	$1,06 \cdot 10^{05}$
	Celulose	$2,15 \cdot 10^{14}$	$1,93 \cdot 10^{05}$
	Lignina	$3,01 \cdot 10^{04}$	$7,86 \cdot 10^{04}$

Assim, observa-se que a energia de ativação se apresentou na faixa de 88,9 ~ 112 kJ/mol para a hemicelulose, 179 ~ 208 kJ/mol para a celulose e 72,6 ~ 81,8 kJ/mol para a lignina. Valores encontrados na literatura para o modelo RPI em condições próximas para outros tipos de biomassa incluem 104 ~ 113 kJ/mol para hemicelulose, 218 ~ 234 kJ/mol para a celulose e 21,3 ~ 32,5 kJ/mol para a lignina (SANTOS, 2011) e 194 ~ 200 kJ/mol para hemicelulose, 243,3 ~ 249,6 kJ/mol para celulose e 53,6 ~ 58,2 kJ/mol para lignina (WHITE, 2011), ambos determinados para o bagaço-de-cana. É esperado esta discrepância entre os valores pois estes dependem de vários fatores como o meio onde se realizou os experimentos, tipo e procedência da biomassa e velocidade de aquecimento.

As figuras 3 e 4 mostram os gráficos gerados nas simulações. A primeira representa a perda de massa (TG) e a segunda representa a taxa de perda de massa (DTG).

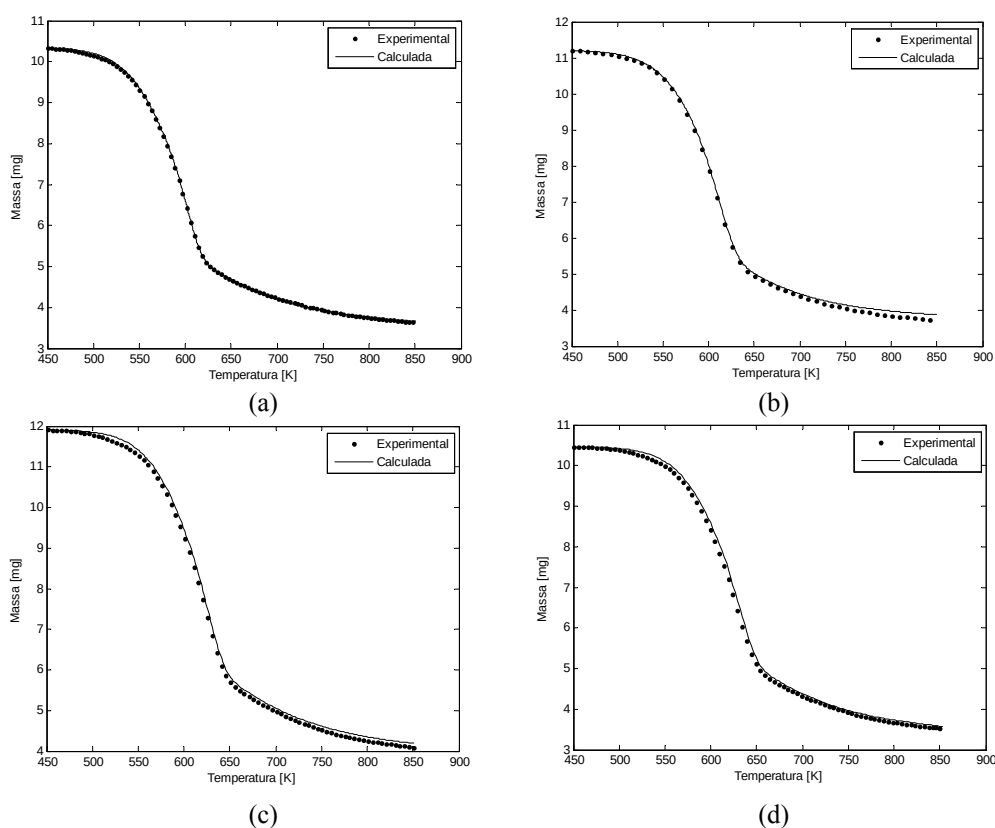


Figura 3 – Perda de massa calculada e experimental para (a) $\beta = 5$ K/min (b) $\beta = 10$ K/min (c) $\beta = 20$ K/min (d) $\beta = 30$ K/min

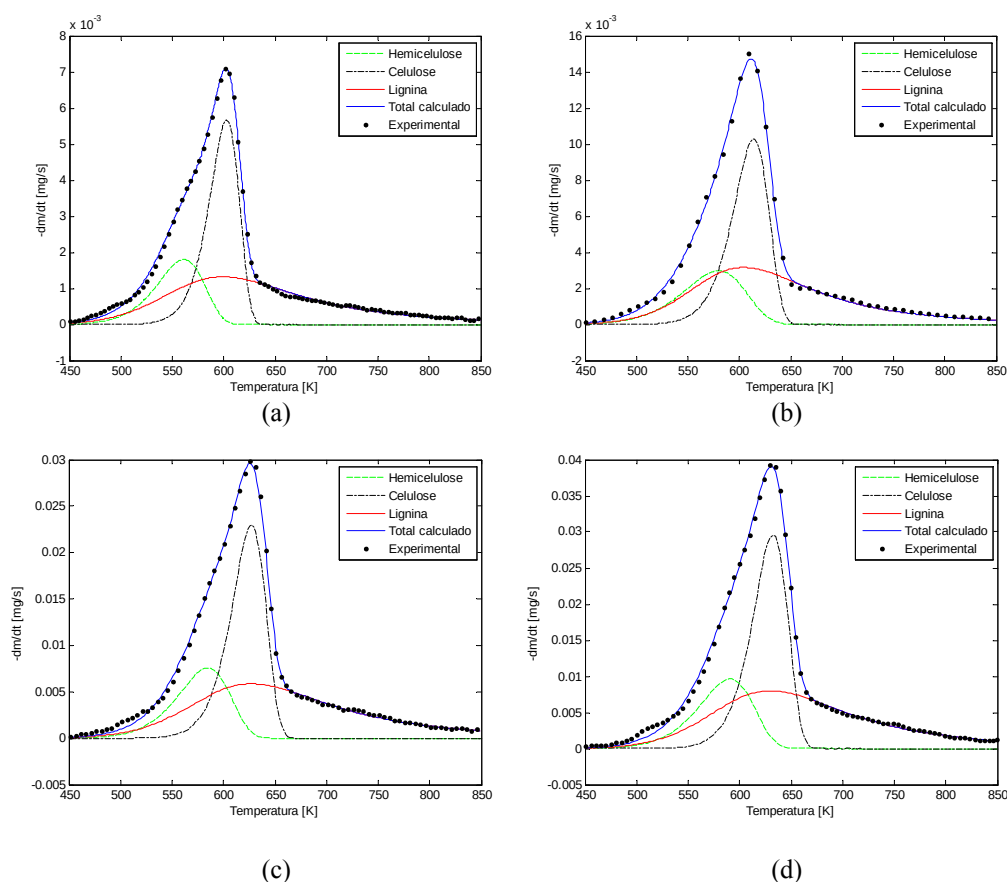


Figura 4 – Taxa de perda de massa experimental e calculada sob taxa de (a) $\beta = 5$ K/min (b) $\beta = 10$ K/min (c) $\beta = 20$ K/min (d) $\beta = 30$ K/min

Os gráficos da figura 4 trazem a curva da taxa de perda de massa experimental e a calculada, desmembrada em suas pseudocomponentes. Como já foi discutido anteriormente, percebe-se que o pico da hemicelulose ocorre bem próximo ao pico da celulose e também que sua altura é pequena demonstrando que, de fato, a hemicelulose se encontra em baixas proporções.

A validade dos resultados encontrados pode ser confirmada pela análise da tabela 3, que segue:

Tabela 3 – Erro percentual de ajuste das curvas TG e DTG para diferentes taxas de aquecimentos

Taxa (K/min)	FIT TG	FIT DTG
5	0,298	0,963
10	0,841	1,125
20	1,064	1,031
30	0,997	1,122

Pelos valores de FIT da tabela acima percebe-se que o erro percentual não ficaram muito distantes de 1%, o que garante confiabilidade dos dados.

5 – Conclusões

Nota-se que a Análise Termogravimétrica é uma poderosa ferramenta no estudo da pirólise da biomassa, capaz de permitir a determinação de fatores importantes como a Energia de Ativação e a fração mássica de cada componente do substrato.

A modelagem matemática escolhida se demonstrou eficaz ao simular o fenômeno e capaz de prever com boa exatidão o comportamento cinético da pirólise.

Os resultados encontrados para os parâmetros cinéticos ficaram próximos a outros valores relatados na literatura com uma pequena diferença em relação à lignina. Ainda assim, o erro percentual da simulações girou em torno de 1%, garantindo a validade das simulações, embora estes valores não deem garantia quanto a validade estatística.

Propõe-se realizar estudos que avaliem o modelo proposto quanto a sua não-linearidade, com o intuito de avaliar a confiabilidade estatística dos parâmetros estimados neste trabalho.

6 – Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, *Relatório ANEEL 2011* (2012), Disponível online no sítio <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/EdicaoLivros2012relatorioaneel.cfm>. Acesso em: 01 ago. 2013.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, *Balanço Energético Nacional - ano base 2012* (2013), Disponível online no sítio <https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2013.aspx>. Acesso em: 01 ago. 2013.
- BARROS, E.V., *A Matriz Energética Mundial e a Competitividade das Nações: Bases de uma Nova Geopolítica*. Engevista, v.9, n.1, p. 47-56, 2007.
- BASU, P., *Biomass Gasification and Pyrolysis - Practical Design and Theory*. Elsevier Inc. Oxford, United Kingdom, 2010.
- DI BLASI, C., *Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science 34, p. 47-90, 2008.
- GLOBO RURAL. *Cultivo da noz macadâmia cresce no Espírito Santo*. Agronegócios. Rio de Janeiro, 19 abril 2011. Disponível online no sítio <http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2011/04/cultivo-da-noz-macadamia-cresce-no-espírito-santo.html>. Acesso em: 26 mar. 2012.
- GÓMEZ, J.M., CHAMON, P.H., LIMA, S.B., *Por uma Nova Ordem Energética Global? Potencialidades e Perspectivas da Questão Energética Entre os Países BRICS*. Contexto Internacional, Rio de Janeiro, vol. 34, nº 2, p. 531-572, 2012.
- MANYÀ, J.J., VELO, E. PUIGJANER. L., *Kinetics of Biomass Pyrolysis: A Reformulated Three-Parallel-Reactions Model*. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, p.434-441, 2003.
- MOLDOVEANU, S.C., *Pyrolysis of Organic Molecules With Applications to Health and Environmental Issues*. v. 28, Elsevier B.V. Oxford, United Kingdom, 2010.
- PARIKH, J., CHANNIWALA, S. A., GHOSAL, G. K., *A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels*. Fuel, nº 84, p. 487-494, 2005.

- PIMENTEL, L. D., SANTOS, C. E. M., WAGNER JÚNIOR, A., SILVA, V. A., BRUCKNER, C. H., *Estudos de viabilidade econômica na cultura da noz-macadâmia no Brasil*. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal - SP, v.29, n.3, p. 500-507, 2007.
- PINTO, J.C., LAGE, P.L.C., *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. E-papers Serviços Editoriais Ltda. p. 9-11, 2001.
- SANTOS, K.G., *Aspectos Fundamentais da Pirólise de Biomassa em Leito de Jorro: Fluidodinâmica e Cinética do Processo*. Tese (doutorado) – Univesidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2011.
- SCHNEIDER, L. M., ROLIM, G.S., SIBIERAJSKI, G.R., PRELA-PANTANO, A., PERDONÁ, M.J., *Zoneamento Agroclimático de Nogueira-Macadâmia para o Brasil*. Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal – SP, v.34, n.2, p.515-524, 2012.
- SOBIERAJSKI, G.R., FRANCISCO V.L.F.S., ROCHA, P., GHILARDI, A.A., MAIA, M.L., “*Noz Macadâmia: produção, mercado e situação no Estado de São Paulo*”. Informações Econômicas, São Paulo, v.36, n.5, p.25-36, 2006.
- WHITE, J.E., CATALLO, W.J., LEGENDRE, B.L., *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residues case studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, p. 1-33, 2011.