

---

# ECUACIÓN CINÉTICA PARA ACTIVACIÓN CON CO<sub>2</sub> DEL CHAR OBTENIDO DE LA PIRÓLISIS RÁPIDA DE CÁSCARA DE ARROZ

Carlos Guepud Chacón<sup>1</sup>, Jon Álvarez Gordejuela<sup>2</sup>, Martín Olazar Aurrecoechea<sup>2</sup>  
cguepud@iquce.edu.ec; jon\_alvarez@hotmail.com; martin.olazar@ehu.es

<sup>1</sup>Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería Química, Casilla 17-01-3972.

<sup>2</sup> Universidad del País Vasco, Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Ingeniería Química.

Recibido: 20 enero 2014

Aceptado: 28 noviembre 2014

---

## RESUMEN

Investigaciones anteriores lograron la recuperación de sílice y la activación del carbón del char obtenido en la pirólisis rápida de cáscara de arroz, estableciendo las variables técnicas de los procesos desarrollados.

La investigación realizada avanzó en el desarrollo del modelo cinético de la activación o gasificación con dióxido de carbono, del char obtenido en un reactor Spouted bed cónico a 500°C. El estudio propone el modelo homogéneo o de conversión progresiva para determinar los efectos de la velocidad de calentamiento y la concentración del gas reactivo (CO<sub>2</sub>) en la propia reacción de activación en una termobalanza.

De los resultados experimentales y del programa de ajuste utilizado se puede concluir que, en la técnica de experimentación dinámica, que permite obtener los resultados cinéticos siguiendo una secuencia lineal de temperatura, se obtiene una ecuación cinética de orden 1.

**PALABRAS CLAVES:** Pirólisis rápida; Cáscara de arroz; Char; Activación; Carbón activado; Modelo cinético; Ecuación cinética.

## ABSTRACT

Previous researches has achieved the recovery of silica and the activation of char carbon obtained in the fast pyrolysis of rice hulls, establishing the technical variables of the process developed.

The investigation that was carried out advanced in developing the kinetic model of the activation or gasification of char with carbon dioxide in a conical spouted bed reactor at 500°C. The study proposes the homogeneous or progressive conversion model to determine the effects of the heating rate and the concentration of the reactant gas (CO<sub>2</sub>) in the actual activation reaction in a thermobalance.

From the experimental results and from the settings program used it can be concluded that in the dynamic testing technique, which allows to obtain the kinetic results by following a linear temperature sequence, a kinetic equation on the order of 1 is obtained

**KEYWORDS:** Fast pyrolysis; Husk rice; Char; Activation; Activated carbon; Kinetic model; Kinetics equation.

## 1. INTRODUCCIÓN

Según la FAO la producción mundial de arroz, en el 2013 fue de 744,9 millones de toneladas con un aumento de 3,5 millones de toneladas, respecto al año anterior, se estima que el 20% del producto es cascarilla. Su disposición final representa uno de los mayores inconvenientes en los países productores de arroz, debido a su naturaleza abrasiva, bajo valor nutritivo y alto contenido de cenizas, representando un problema de gran importancia medioambiental y económica.

La cáscara de arroz, es un tipo de biomasa lignocelulósica, que luego de cumplir su función principal de actuar como protector de los granos de arroz durante el cultivo, se convierte en un residuo que puede ser utilizado con restricción por tener un alto contenido de sílice, como: material de construcción, fertilizante y biocombustible sólido[1]. Además la presencia de sílice limita su utilización en la elaboración de alimentos concentrados para animales, porque éste elemento disminuye notablemente su digestibilidad.

Aparte de los procesos energéticos de la cáscara de arroz como combustión, gasificación o pirólisis, se investigan otras posibles vías para obtener productos de valor agregado como xilosa, carbón activado y sílice [2].

La pirólisis, se define como la descomposición térmica de los componentes orgánicos presentes en la biomasa en ausencia de oxígeno, para producir un líquido (el conocido bio-oil), un sólido denominado char (residuo carbonoso) y una fracción gaseosa. El potencial de la pirólisis se fundamenta en la posibilidad de valorizar los productos: gas, líquido y sólido.

Existen dos enfoques para la tecnología de conversión, una denominada como pirólisis convencional y otra conocida como flash o rápida,

que está adquiriendo mucha importancia ya que su objetivo es maximizar la fracción líquida obtenida. Las condiciones empleadas son: altas velocidades de calentamiento ( $>500^{\circ}\text{C/s}$ ), un tamaño pequeño de biomasa ( $<1\text{ mm}$ ) para mejorar la transferencia de calor, temperatura moderada que ha de estar muy controlada ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) y un rápido enfriamiento de los vapores de pirólisis para poder obtener en las mejores condiciones el bio-oil y evitar las reacciones secundarias [3].

La fracción sólida o char, es un residuo carbonoso compuesto principalmente por carbono y cenizas presentes en la biomasa, en el que desde su formación durante el proceso de pirólisis se va generando una gran cantidad de micro poros, lo que le proporciona una superficie de contacto elevada [4].

## 2. CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado es un término general que engloba a toda una gama de materiales carbonosos con unas excepcionales propiedades de adsorción. Se diferencia fundamentalmente de cualquier otro tipo de carbón en que la estructura, es decir, la posición de sus átomos se encuentra combinados en forma de placas graníticas, separadas y en distintas orientaciones. Debido a ello, existen espacios entre ellas, a los que se denominan poros, que brindan al carbón activado su principal característica: una gran área superficial, y por tanto, una alta capacidad adsorbente. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos.

## 3. PROCESOS DE ACTIVACIÓN

El carbón activado puede ser obtenido por dos métodos: Activación física o térmica, dada con  $\text{CO}_2$  o vapor de agua y activación química.

## 4. CINÉTICA DE ACTIVACIÓN DEL CHAR DE PIRÓLISIS

Los estudios cinéticos sobre la reactividad de los residuos sólidos de pirólisis están principalmente basados en mediciones termogravimétricas, ya que es necesario obtener datos de pérdida de masa con el tiempo y temperatura. La gasificación del char derivada de la biomasa lignocelulósica con CO<sub>2</sub> no es significativa para temperaturas inferiores a 750°C, mientras que si el agente activante empleado es el vapor de agua la reactividad es superior a temperaturas inferiores.

El problema principal de obtener los datos cinéticos es que la experimentación y el cálculo de los parámetros cinéticos deben repetirse a diferentes temperaturas en el intervalo en que se desee utilizar el modelo cinético. La constante cinética aumentará con la temperatura de acuerdo con la Ecuación de Arrhenius, para evitar repetir los experimentos se recurre a técnicas de experimentación dinámica, que permiten obtener los resultados cinéticos siguiendo una secuencia lineal de temperatura.

## 5. EXPERIMENTACIÓN

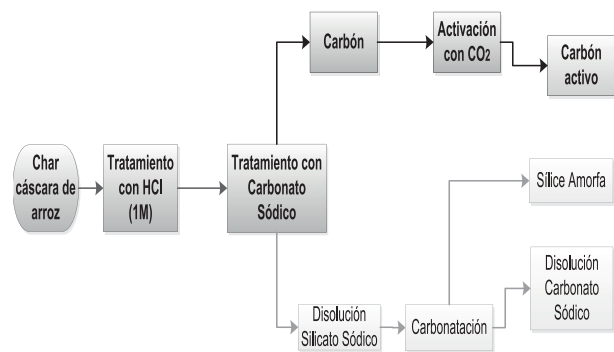
### 5.1. Caracterización del char obtenido de la pirólisis rápida.

**Tabla 1.** Análisis Físicoquímico del char

Propiedades	Valores (%)
<b>Análisis elemental</b>	
C	12,8
H	33,2
N	41,3
O	12,7
<b>Análisis Inmediato</b>	
Material Volátil	12,8
Carbono Fijo	36,0
Cenizas	51,2
Humedad	1,5
Superficie BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	25,6
Potencial Calorífico (MJ kg <sup>-1</sup> )	14,4

Después de la pirólisis rápida llevada a cabo a 500°C en un reactor Spouted bed cónico, el residuo sólido carbonoso recogido en la salida lateral del reactor es el punto de partida para llevar a cabo la obtención del carbón activado.

De la Tabla 1, se puede concluir que el char no es un buen material para la combustión por su alto contenido de cenizas, que deriva en problemas de ignición y bajo poder calorífico. Esto hace necesario realizar un pretratamiento al char, para eliminar inertes, como se indica en la Figura 1, este material obtenido puede ser procesado y transformado en carbón activo con excelentes propiedades de adsorción.



**Figura 1.** Representación esquemática del proceso de síntesis de carbón activado y sílice.

La parte sólida obtenida, libre de cenizas, se filtra y lava con abundante agua destilada, paso necesario para eliminar todas las trazas que puedan quedar de la disolución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Por último, la torta obtenida se deja secar durante 24 h a 120°C, usada para llevar a cabo la activación física con CO<sub>2</sub>.

### 5.2. Caracterización del precursor del carbón activado.

En la Tabla 2 se comparan los análisis inmediatos realizados, del char y el precursor (carbón aun sin activar), que se obtuvo en el proceso de separación de la sílice.

**Tabla 2.** Análisis inmediato del char y del precursor

Análisis	Char 500°C	Precursor
Material Volátil (%)	12,8	26,7
Carbono Fijo (%)	36,0	67,0
Cenizas (%)	51,3	6,3
Humedad	1,5	0,2

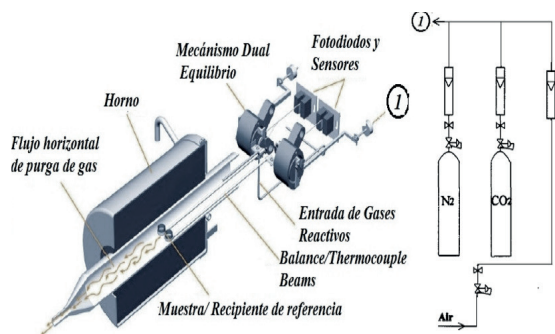
Una vez separada la sílice, se dispone de un material carbonoso con muy buenas propiedades para su activación, con las características detalladas en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Principales propiedades físicas del precursor tras la separación de la sílice

Propiedades físicas	Valor
Superficie BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	227
Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,17
Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	6,3

### 5.3. Descripción del equipo, para la activación con CO<sub>2</sub>

Los experimentos fueron realizados en una termobalanza TA Instruments SDT 2960, en la Figura 2, se muestra el esquema general del equipo y el sistema de alimentación de gases (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>), el N<sub>2</sub> actúa como gas inerte en el proceso y el CO<sub>2</sub> como gas reactivo.

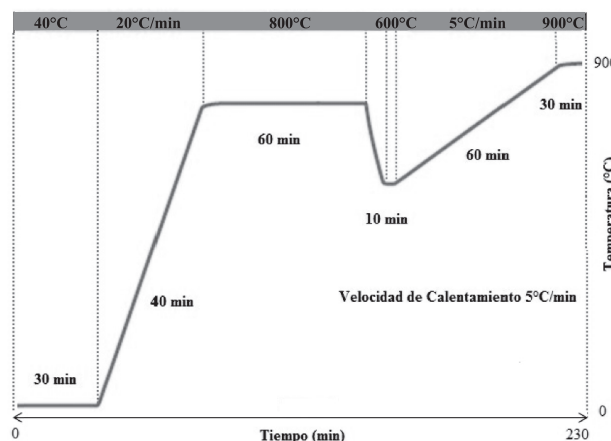


**Figura 2.** Termobalanza, diagrama de equipo y sistema de gas.

Los flujos gaseosos se regularon con válvulas de aguja y con caudalímetros capilares, para verificar la constancia de los caudales durante el transcurso de cada experimento.

### 5.4. Proceso de activación física

En la activación física, se produce una gasificación del char de la cáscara de arroz con N<sub>2</sub>, gas inerte y CO<sub>2</sub>, gas reactivo a alta temperatura, este último es un oxidante suave a altas temperaturas (850-950°C) que elimina carbón de la partícula de char en forma de CO y/o CO+H<sub>2</sub>, favoreciendo la combustión selectiva en el interior de la partícula, con la posterior creación de porosidad, en general, se reconoce que el CO<sub>2</sub> desarrolla principalmente la microporosidad[5, 6].



**Figura 3.** Programa de temperatura, proceso de pirólisis rápida.

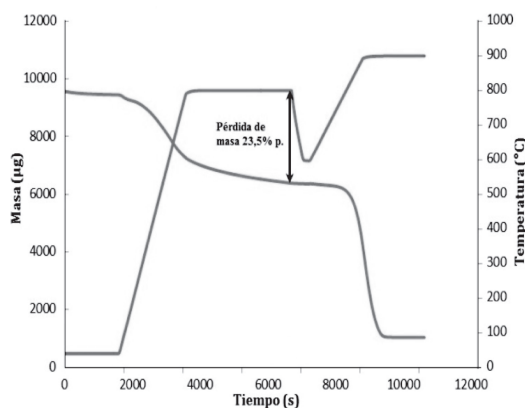
Por otra parte, se han realizado análisis termogravimétricos con el fin de determinar las mejores condiciones de análisis del precursor teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento, la degradación del precursor, las etapas isoterma a altas temperaturas, la entrada del gas inerte y del gas reactivo, para diferentes ensayos de activación.

En la Figura 3 se muestra el programa de temperatura modelo empleado, éste consiste en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isoterma), y luego con un calentamiento lineal a velocidad constante entre 5-20°C/min. Se equilibró a 40°C manteniéndose isotérmicamente por 30 mi-

nutos, enseguida una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta 800°C, bajo un flujo constante de gas inerte (100% N<sub>2</sub>), manteniendo isotérmicamente por 60 minutos en atmósfera inerte, para lograr una completa carbonización previa a la activación, siguiendo con la misma metodología empleada en los experimentos de activación en un reactor de lecho fijo para la producción de carbón activado. Se enfría hasta 600°C, para mantenerse isotérmicamente por 10 minutos, luego se aplica una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta una temperatura de 900°C, etapa de activación, bajo un flujo constante de CO<sub>2</sub> (75%), para mantenerse isotérmicamente por 30 minutos y luego enfriar a 40°C.

El mismo programa se aplica para los otros ensayos variando la rampa de calentamiento en la etapa de activación a 10 y 20°C/min, con un flujo constante de gas reactivo de 75%. Para la variación del flujo de gas reactivo de 50%, 75% y 100% se mantiene la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

**5.4.1. Activación con CO<sub>2</sub>.** Durante el proceso de carbonización existe la pérdida de la fracción volátil del precursor, con el objeto de aumentar el carbono disponible y obtener una mayor porosidad. La pérdida de masa es del 23,5%, valor que se repite en todos los experimentos y que coincide con el valor obtenido en un estudio anterior de activación en lecho fijo, ese valor corresponde al tiempo cero en el proceso de activación, a continuación se sustituye el gas inerte (N<sub>2</sub>) por el gas reactivo (CO<sub>2</sub>) y se mide la nueva pérdida de masa al final de cada experimento, como se puede observar en la Figura 4 para el primer experimento.



**Figura 4.** Termograma, pérdida de masa durante el proceso de carbonización.

## 5.5. Modelado cinético

Para el modelado cinético, la relación de conversión de carbono,  $x$ , se define como la razón del gasificado de char a tiempo,  $t$ , para la masa inicial de char, tal como se indica a continuación.

$$x = \frac{m_{po} - m_p}{m_{po}} \quad (1)$$

Donde  $m_{po}$  es la masa inicial de char y  $m_p$  es la masa de char a tiempo,  $t$ , por lo tanto la velocidad de conversión es.

$$\frac{dx}{dt} = k(T, p_{CO_2})f(x) \quad (2)$$

Donde  $k$  es la constante de velocidad que depende de la temperatura,  $T$ , y de la presión parcial de CO<sub>2</sub>, ( $p_{CO_2}$ ). Asumiendo que la concentración de CO<sub>2</sub> permanece constante durante el proceso, la velocidad específica de gasificación se puede representar por medio de la ecuación de Arrhenius[7].

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_r}{RT}\right)} \quad (3)$$

En este caso, se ha propuesto un modelo homogéneo o también conocido de conversión progresiva debido a su sencillez y a que muchos de estos tipos de procesos se pueden describir a través de este modelo.

Para el cálculo de la cinética de activación, se realiza el ajuste de los datos experimentales de activación a los calculados utilizando un modelo cinético de reacción en todo el volumen del sólido, cuya ecuación cinética viene dada por:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k \cdot P_{CO_2}^{n1} \cdot (1 - X) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \cdot P_{CO_2}^{n1} \cdot (1 - x) \quad (4)$$

El ajuste se realizará minimizando una función objetivo error, definida por la suma individual de cada uno de los errores en los diferentes casos estudiados:

$$F.O. = \sum_{i=6}^{n_{exp}} [DTG_{exp} - DTG_{cal}]^2 \quad (5)$$

Donde  $DTG_{exp}$  es el valor experimental de variación de masa y  $DTG_{cal}$  es el valor calculado con la ecuación antes definida, Ecuación (4).

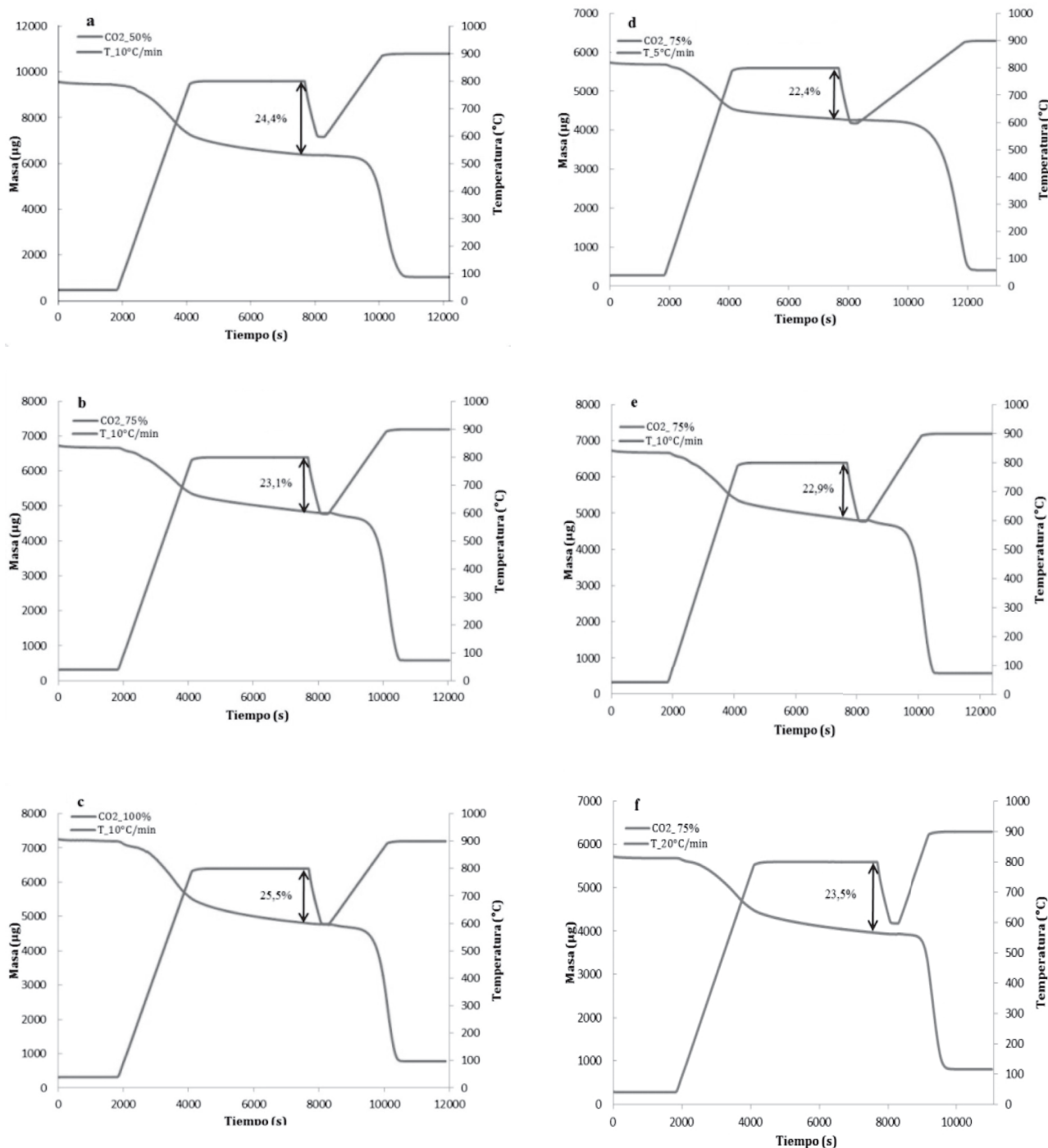


Se desarrolló un programa en MATLAB, empleando la subrutina *fminsearch* (que utiliza el algoritmo Levenberg-Marquardt) para minimizar la función objetivo error, Ecuación (5), y se

empleó la subrutina *ode45* basada en método de Runge-Kutta-Felberg para la resolución de las ecuaciones diferenciales, Ecuación (4) con el fin de definir los parámetros cinéticos.

## 6. RESULTADOS

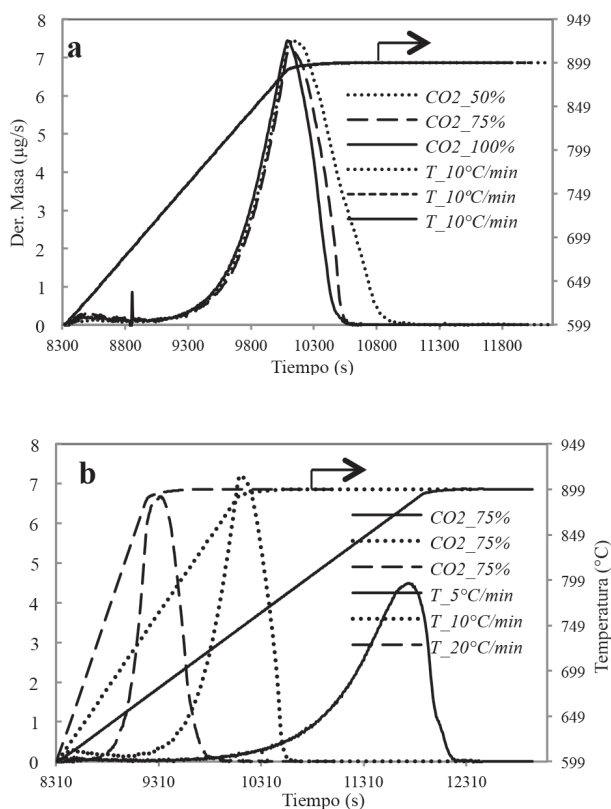
### 6.1. Análisis termogravimétricos



**Figura 5.** Pérdida de masa en el proceso de carbonización, a)  $CCO_2 = 50\%$ . b)  $CCO_2 = 75\%$ . c)  $CCO_2 = 100\%$ . Para a, b y c velocidad de calentamiento  $10^\circ C/min$ ; d)  $VC = 5^\circ C/min$ . e)  $VC = 10^\circ C/min$ . f)  $VC = 20^\circ C/min$ . Para c, d y e concentración de  $CO_2$   $75\%$ .

Los análisis termogravimétricos permiten determinar la pérdida de masa con la temperatura (proceso de carbonización del precursor) hasta el tiempo considerado como cero para el proceso de activación, que corresponde al inicio de la segunda rampa a 600°C tras la isoterma a 800°C, en el programa preparado para este caso en la termobalanza (Método Advantage: TGA-DTA.2960 SDT, Software para TGA).

En la Figura 5 se muestra la variación de la masa y la temperatura respecto al tiempo, para los datos experimentales con variación en la velocidad de calentamiento, (VC: 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min), como para la variación de caudal de alimentación de gas reactivo (50%; 75% y 100%).



**Figura 6.** DTG para los experimentos realizados, a) para la variación de caudal de gas reactivo; b) para la variación de velocidad de calentamiento.

Los valores empleados para desarrollar el modelo cinético son a partir de 600°C, tras finalizar el proceso de carbonización. Por lo tanto, en la Figura 6a y 6b se muestran las curvas DTG respecto al tiempo. Estos datos experimentales serán los que se usen para determinar los parámetros ciné-

ticos propuestos en la Ecuación (4). En la Figura 6a se muestran los valores DTG para diferentes concentraciones de alimentación de gas reactivo, (50, 75 y 100%; velocidad de calentamiento constante de 10°C/min). En cambio, en la Figura 6b se muestran los valores de la DTG para diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 20°C/min; caudal de gas reactivo 75%).

En todos los casos, la máxima velocidad de conversión se alcanza a los 900°C, a esta temperatura, la velocidad de reacción disminuye drásticamente al haber completado la gasificación de todo el char, quedando en el reactor únicamente las cenizas del material.

## 6.2. Método de ajuste a los datos experimentales

**6.2.1. Parámetros cinéticos y ecuación cinética.** El modelo cinético propuesto esta expresado de tal forma que la velocidad depende principalmente de la presión parcial del gas reactivo, en este caso del CO<sub>2</sub>, y de la conversión del propio char.

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos generalizados para la ecuación cinética de activación

Factor de Frecuencia	Energía de Activación	Error	n
Atm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>		
3,41E+12	348,7	2,91E-011	1,03

A partir de los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 4, puede formularse que la ecuación cinética que caracteriza este proceso de activación es:

$$\frac{dx}{dt} = 3,41 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{348,7}{8,3124T}\right) \cdot P_{CO_2} \cdot (1-x) \quad (6)$$

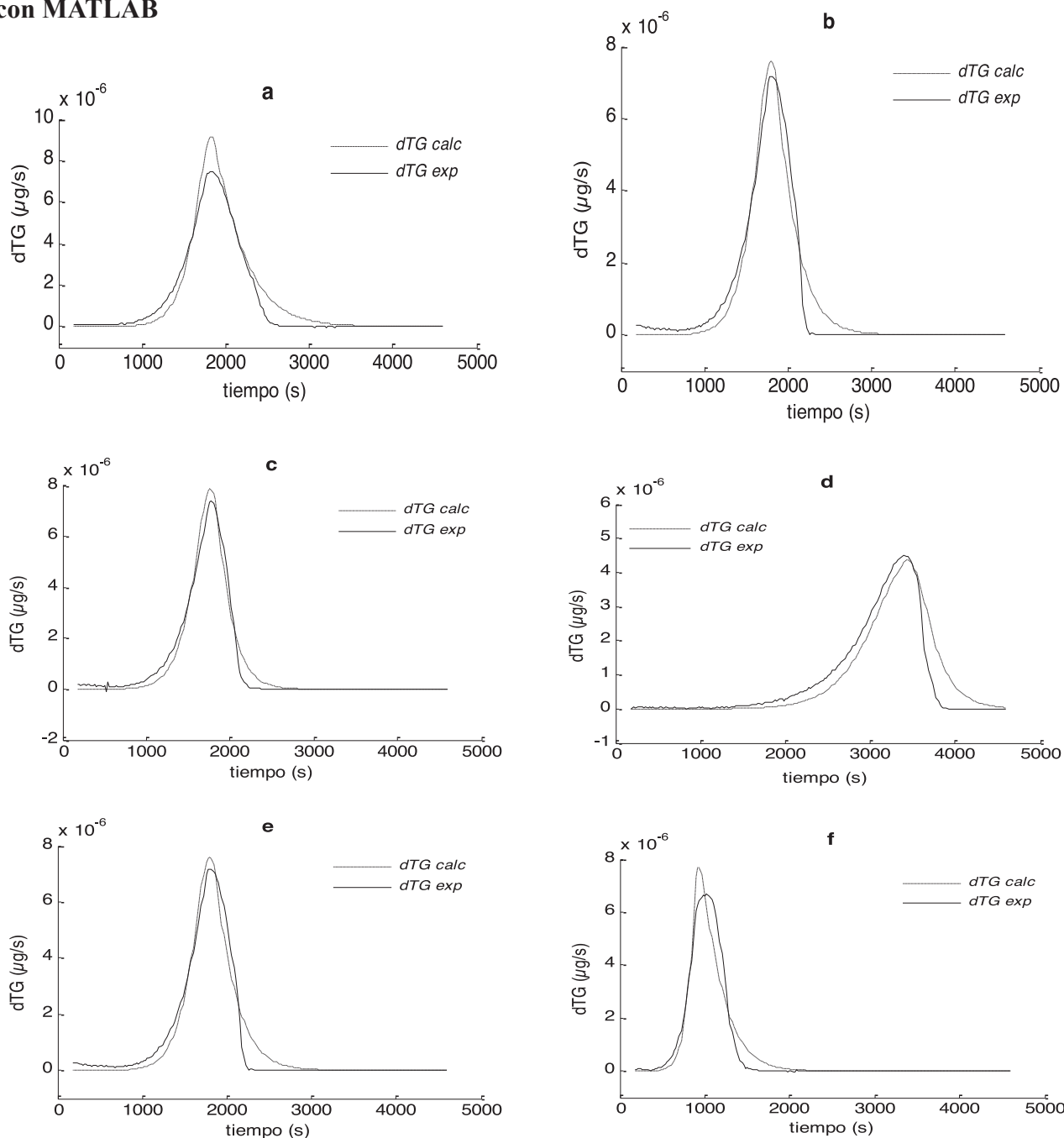
$$r_c = 3,41 \times 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{41,9}{T}\right) \cdot P_{CO_2} \cdot (1-x) \quad (7)$$

El orden de reacción obtenido fue de 1,03; por lo que se puede aproximar directamente a una reacción de orden 1. Este hecho coincide con los resultados

obtenidos por otros investigadores[8] donde la cinética de la gasificación del char de diferentes tipos de biomasa es también del mismo orden. En general la literatura de estudios cinéticos de gasificación de char obtenidos de biomasa es limitada comparada a aquellas de char de carbón[9]. La reacción de la gasificación del

char de carbón en CO<sub>2</sub>, puede ser representada por el modelo homogéneo con orden de reacción 1, lo mismo que Golovina[10], reporta en su investigación, manifestando también que la reacción es de primer orden a una presión atmosférica, con lo que concuerda con el resultado para este caso estudiado.

### 6.2.2. Gráficos de ajuste, mediante simulación con MATLAB

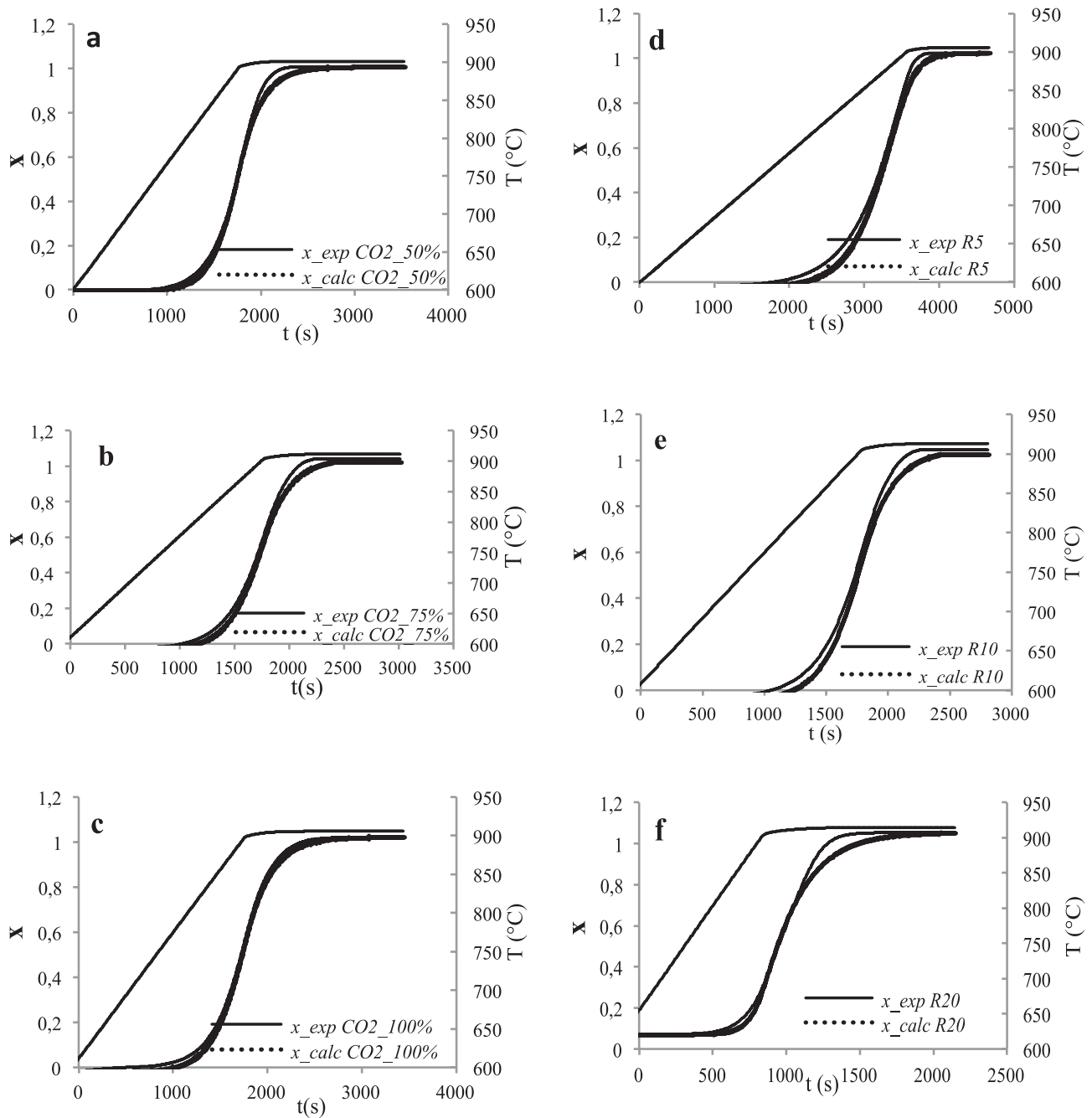


**Figura 7.** Ajuste por deconvolución de los datos experimentales a, b y c, variación de concentración de CO<sub>2</sub>, con velocidad de calentamiento constante 10°C/min; d, e y f variación de velocidad de calentamiento, con concentración de CO<sub>2</sub> constante 75%.



En la Figura 7 se pueden observar los valores de la *DTG* experimental y calculada a partir del modelo cinético propuesto (con Matlab) para diferentes velocidades de calentamiento y diferentes presiones parciales del gas reactivo.

En la Figura 8 se presenta los gráficos de la conversión del carbón, *x*, en función del tiempo para los diferentes rangos de velocidad de calentamiento y concentración de CO<sub>2</sub>.



**Figura 8.** Gráficos a, b y c conversión para experimentos, variación de concentración de CO<sub>2</sub>, con velocidad de calentamiento constante 10°C/min; d, e y f conversión para experimentos con variación de velocidad de calentamiento y concentración de CO<sub>2</sub> constante de 75%.

## 7. DISCUSIÓN

- El gas reactivo utilizado por lo general es CO<sub>2</sub>, ya que es limpio, fácil de manejar y facilita el control del proceso de activación debido a la velocidad de reacción lenta a temperaturas de alrededor de 800°C, al ser un oxidante suave a estas temperaturas favorece la formación porosa del material y disminuye así la pérdida de masa (carbón).
- De los resultados experimentales se puede concluir que, la reacción es de primer orden, sin embargo, el valor de la energía de activación obtenido (348 kJ mol<sup>-1</sup>) es bastante elevado en comparación con la gasificación de otros chars de la cáscara de arroz [11], donde obtuvieron una energía de activación próxima a 200 kJ mol<sup>-1</sup>. Esta diferencia se puede deber principalmente a la extracción de la sílice llevada a cabo en una etapa anterior a la de la activación. Un elevado contenido de cenizas en la muestra sólida conlleva a una mayor reactividad del propio char [12].

## 8. CONCLUSIONES

- El contenido, en torno al 50%, de ceniza (material inerte), en la cascarilla de arroz, hace que la combustión de ésta, por su bajo poder calorífico, no sea la mejor solución para una aplicación energética directa, lo cual conduce a investigar un proceso de aprovechamiento de este residuo agroindustrial para obtener otros productos de valor agregado como es la sílice y el carbón activo, tanto para las cementeras como para descontaminación respectivamente.
- De los resultados se observa que la reacción de activación del precursor obtenido del char de la pirolisis rápida de cascarilla de arroz para carbón activado se controla químicamente hasta una temperatura de 900°C, ya que por encima de esta temperatura la resistencia a la difusión en el sólido influye en la reacción global según reporta Bhat y cols.,

(2001). La energía de activación obtenida por el modelo está dentro del rango reportado por varios investigadores para la reacción de gasificación del char de biomasa.

- La gasificación del char de la cascarilla de arroz en CO<sub>2</sub> fue investigado para determinar los parámetros cinéticos. Los resultados de los experimentos y del programa de ajuste utilizado, permitieron determinar una ecuación de velocidad para estas condiciones. (Ecuación 7, con orden de reacción 1).

## AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento al grupo de investigación Procesos Catalíticos y Valorización de Residuos, del Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco-España.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, Y.; DING, X.; GUO, Y.; RON, C.; WANG, L.; QU, Y.; MA, X.; WANG, Z. A new method of comprehensive utilization of rice husk. *Journal of hazardous materials*, 2011, 186, 2151-2156
- [2] *Ibid.*, p. 185
- [3] TSAI, W.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 2007, 98, 22-28.
- [4] HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; XU, M. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89, 1096-1105.
- [5] RODRIGUEZ, F.; MOLINA -SABIO, M.; GONZALEZ, M.T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 1995, 33, 15-23.

- [6] CHEN, T.; WU, C.; Liu, R. F. Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks *Bioresource Technology*, 2011, 102, 6178-6185.
- [7] SEO, D.K.; LEE, S.K.; KANG M.W.; HWANG, J.; YU, T. Gasification reactivity of biomass chars with CO<sub>2</sub>. *Biomass & Bioenergy*, 2010, 34, 1946-1953.
- [8] KHALIL, R.; VARHEGYI, G.; JASCHKE, S.; GRONLI, M. G.; HUSTAD, J. CO<sub>2</sub> gasification of biomass chars: a kinetic study. *Energy and Fuels*, 2009, 23, 94-100.
- [9] DUTTA, S.; WEN, C.Y.; BELT, R. J. Reactivity of coal and char. 1. Carbon dioxide atmosphere. *Ind Eng. Chem. Proc.*, 1977, 16, 20-30.
- [10] GOLOVINA E.; The gasification of carbon by carbon dioxide at high temperatures and pressure. *Carbon*, 1980, 18, 97-201.
- [11] BHAT, A.; RAM, Bheemarasetti. Kinetics of rice husk char gasification. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42, 2061-2069.
- [12] MANI T.; MAHINPEY, N.; MURUGAN, P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66, 36-41.

