



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA PIRÓLISE DE BIOMASSA EM LEITO DE JORRO: FLUIDODINÂMICA E CINÉTICA DO PROCESSO

KÁSSIA GRACIELE DOS SANTOS

**UBERLÂNDIA – MG
2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA PIRÓLISE DE BIOMASSA EM LEITO DE JORRO: FLUIDODINÂMICA E CINÉTICA DO PROCESSO

KÁSSIA GRACIELE DOS SANTOS

Tese de Doutorado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Engenharia Química.

**UBERLÂNDIA – MG
2011**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

- S237a Santos, kássia Graciele dos, 1983-
Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro:
fluidodinâmica e cinética do processo / kássia Graciele dos Santos.
. - 2011.
235 p. : il.
Orientadores: Marcos Antonio de Souza Barrozo e Valéria Viana
Murata.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Pirólise - Teses. 3. Biomassa - Teses.
4. Processo de **leito de jorro** - Teses. 5. **Cinética** - Teses. I. Barrozo,
Marcos Antonio de Souza. II. Murata, Valéria Viana. III. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

CDU: 66.0

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE TESE DE DOUTORADO DE KÁSSIA GRACIELE DOS SANTOS, APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA EM 28/11/2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(Orientador — PPGEQ/UFU)

Prof. Dr^a. Valéria Viana Murata
(Orientadora — PPGEQ/UFU)

Prof. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira
(DECOM/CEUNES/UFES)

Prof. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha
(DTF/FEQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Cláudio Roberto Duarte
(PPGEQ/UFU)

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(PPGEQ/UFU)

*Por que na muita sabedoria, há cansaço,
e quem aumenta ciência pela ciência, aumenta tristeza.*

Ec 1:18

Bom para o homem é comer, beber e gozar o fruto do seu trabalho com a pessoa que ama.

*No entanto, vi também que isso vem da mão de Deus,
pois separado Deste, quem pode comer, beber ou se alegrar?*

Ec 2:24

**À Deus, por sonhar comigo e me aceitar
como filha.**

**Ao meu querido esposo Rogério, a meus
pais e irmão.**

AGRADECIMENTOS

Hoje, venho a Ti, oh Deus, imensamente grata pelo que tem feito por mim. Sem teus planos e propósitos, essa tese seria apenas como correr atrás do vento. No entanto, sei que contigo, todo este trabalho pode ser considerado como um manancial de vida.

Aos meus queridos Fran Sérgio, Edu, Taísa, Malagoni e Ricardinho, pela companhia nesta jornada de trabalho. A ajuda de vocês foi muito importante na realização deste trabalho.

Aos queridos alunos de iniciação científica: Bruno, Marielle, Ana Vitória, Lucas, Otávio e Natália, pelo auxílio e pela oportunidade de colaborar na formação acadêmica de vocês.

Aos meus orientadores, Marquinhos e Valéria, pelo amor e carinho demonstrados nesses anos de trabalho, pela amizade, pelo grande exemplo profissional que recebo de vocês.

Aos queridos amigos do Laboratório de Sistemas Particulados, Bia, Ricardinho, Zé Luis, Marcos, Mariana, Carol, Danylo, Diogo, Gláucia, Dyrney, Isabele, Pires, pela amizade que nos une sempre, pela companhia e pelo afeto. Vocês serão eternamente queridos.

À minha família, meu esposo Rogério e meus pais Heli e Vera, ao Henrique e à Talita, pela confiança e suporte em cada etapa da vida, inclusive a vida acadêmica. Sem a compreensão de vocês nada disso seria possível. Ainda veremos e desfrutaremos juntos os frutos deste trabalho.

No mais, a todos os técnicos e servidores da FEQ, e aos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	ix
Resumo	xi
Abstract	xii

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho	6
CAPÍTULO II	9
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. A Biomassa	9
2.1.1. A Celulose	12
2.1.2. A Hemicelulose	14
2.1.3. A Lignina	16
2.1.4. Outros Sub-componentes da Biomassa	17
2.1.5. O Bagaço de Cana-de-açúcar	18
2.2. A Pirólise de Biomassa	21
2.2.1. Produtos Formados na Pirólise	22
2.2.2. Processos de Pirólise Rápida	25
2.2.3. Reatores Empregados na Pirólise Rápida	28
2.3. Cinética de Degradação Térmica	37
2.3.1. Termogravimetria	37
2.3.2. Modelos Cinéticos de Degradação Térmica Primária	40
2.3.3. Estimação de Parâmetros Empregando o Algoritmo de Evolução Diferencial	45
2.3.4. Análise de Sensibilidade Paramétrica	46
2.3.5. Medidas de Não-Linearidade em Modelos Cinéticos	48
2.4. Mistura e Segregação de Partículas em Leitos Móveis	51
2.4.1. Leito Fluidizado	52
2.4.2. Leito de Jorro	57
2.5. Simulações Computacionais da Dinâmica da Mistura de Partículas	60
CAPÍTULO III	65
CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA PRIMÁRIA DO BAGAÇO	65
3.1. Material	65
3.2. Metodologia Experimental de TGA	68
3.3. Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica	69

3.3.1	Modelos Isoconversionais.....	69
3.3.2	Modelo Cinético Global.....	71
3.3.3	Modelo Cinético de Reações Consecutivas (RC).....	71
3.3.4	Modelo Cinético de Reações Paralelas Independentes (RPI).....	73
3.3.5	Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI.....	76
3.3.6	Medidas de Não-Linearidade de Modelos Cinéticos	77
3.4	Resultados e Discussões.....	82
3.4.1	Análise Termogravimétrica Dinâmica	82
3.4.2	Cálculo da Energia de Ativação Empregando Métodos Isoconversionais.....	86
3.4.3	Comparação Entre os Modelos Cinéticos de Reação Global, Reações Consecutivas e Reações Paralelas Independentes.....	90
3.4.4	Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI.....	95
3.4.5	Medidas de Não-Linearidade do Modelo Cinético RPI	97
3.5	Conclusões.....	101
CAPÍTULO IV		103
DINÂMICA DA MISTURA DE PARTÍCULAS EM LEITO DE JORRO.....		103
4.1.	Metodologia Empregada nos Experimentos de Leito de Jorro Operando com Misturas de Partículas	104
4.1.1.	Unidade Experimental	104
4.1.2.	Planejamento Experimental	106
4.1.1.1.	Mistura de Partículas de Esferas de Vidro de 1 e 4 mm ...	106
4.1.1.2.	Mistura de Partículas de Esferas de Vidro e Partículas de Polietileno de Mesmo Diâmetro	109
4.1.1.3.	Mistura Composta de Areia e Bagaço.....	110
4.2.	Resultados e Discussões.....	111
4.2.1.	Misturas de Esferas de Vidro de Diferentes Diâmetros em Leito de Jorro.....	111
4.2.1.1.	Curvas Características de Vazão de Ar versus Queda de Pressão	111
4.2.1.2.	Efeito das Variáveis X_{b0} e H_0 Sobre a Condição de Jorro Mínimo	116
4.2.1.3.	Segregação Axial de Partículas em Leito de Jorro.....	120
4.2.2.	Misturas de Partículas de Polietileno e Esferas de Vidro de Mesmo Diâmetro	125
4.2.2.1.	Curvas Características	125
4.2.2.2.	Efeito das Variáveis XPE (x 1) e H_0 (x2) Sobre a Condição de Jorro Completo.....	129
4.2.3.	Misturas Areia e Bagaço de cana em Leito de Jorro	132
4.3.	Conclusões.....	138
CAPÍTULO V		141
ESTUDO DE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL DE UM LEITO DE JORRO OPERANDO COM MISTURA DE PARTÍCULAS.....		141
5.1.	Metodologia.....	141
5.1.1.	O Modelo Euleriano Granular Aplicado Para Mais de Uma Fase Granular	141

5.1.2. Metodologia Empregada no Caso 1 – Simulação de Mistura de Esferas de Vidro de 1 e 4 mm	144
5.1.3. Metodologia Empregada no Caso 2 – Mistura de Areia com Fases Granulares de Tamanho Diferente	146
5.1.4. Metodologia Empregada no Caso 3 – Dados de Mistura de Partículas Obtidos na Literatura	147
5.1.4.1. Condições Experimentais de OLAZAR et al. (1993) e SAN JOSÉ et al. (1994)	147
5.1.4.2. <i>Geração da Malha Computacional</i>	148
5.2. Resultados e Discussões	150
5.2.1. Caso 1 – Mistura de Esferas de Vidro com Diâmetros Diferentes	150
5.2.2. Caso 2 – Mistura de Areia com Fases Granulares de Tamanho Diferente	163
5.2.3. Caso 3 – Simulação de dados experimentais de mistura de partículas obtidos na literatura	167
5.3. Conclusões	171
CAPÍTULO VI	175
CONCLUSÕES GERAIS	175
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
APÊNDICE A	205
APÊNDICE B	209
APÊNDICE C	211
APÊNDICE D	223

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplos de fontes de energia renovável.	2
Figura 1.2 – Oferta de energia no Brasil em 2005.	3
Figura 1.3 – Oferta interna de energia no Brasil em 2009.	3
Figura 1.4 – Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) finos de carvão, (c) extrato ácido e (d) bio-óleo.	4
Figura 2.1 – Tipos de biomassa mais comumente utilizados no processo de pirólise.	11
Figura 2.2 – Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular. ...	11
Figura 2.3 – Estrutura química glicose e sua polimerização à celulose.	12
Figura 2.4 – Estrutura cristalina de celulose: (a) pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose; (b) formação das fibrilas; (c) associação de microfibrilas, produzindo a estrutura cristalina.	13
Figura 2.5 – Esquema de degradação térmica da celulose.	13
Figura 2.6 – Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose.	15
Figura 2.7 – Esquema da composição de biomassa: unidades que compõem a lignina.	16
Figura 2.8 – Decomposição térmica da lignina.	17
Figura 2.9 – Exemplos de extrativos na composição de biomassas	17
Figura 2.10 – Oferta interna de bioenergia (milhões tep).....	20
Figura 2.11 – Exemplo de aplicações dos produtos provenientes da pirólise.....	23
Figura 2.12 – Processo de pirólise rápida empregando leito fluidizado como o reator.....	30
Figura 2.13 – Fluxograma do sistema reacional de pirólise em leito de jorro.	32
Figura 2.14 – Unidade de pirólise rápida usando ciclone como reator.....	36
Figura 2.15 – Gráficos obtidos através da técnica de termogravimetria para materiais lignocelulósicos: (a) curva TG e DTG para resíduos de milho Gavott (b) curva DTG para resíduos de tomate	40
Figura 2.16 – Exemplo de ajuste do modelo de reação global a dados da derivada da perda de massa em função da temperatura.	42
Figura 2.17 – Exemplo da aplicação do modelo cinético RPI à pirólise de pinheiro amarelo (10 °C/min): (a) atmosfera inerte – N ₂ ; (b) atmosfera oxidante (ar) na qual ocorre combustão dos finos de carvão (GIANESELLA, 2010)	44
Figura 2.18 – Progresso da mistura e segregação com o aumento da velocidade do gás.....	55
Figura 2.19– Simulação de mistura de partículas em leito fluidizado: fenômeno de inversão.....	61
Figura 3.1 – Equipamento empregado na análise elementar do bagaço de cana - <i>Ea1108 Fisons Instruments</i>	66
Figura 3.2 – Equipamento empregado na análise da área superficial do bagaço de cana - <i>Surface Area and Porosity Analyser Asap 2020 - Micrometrics</i>	66

Figura 3.3 – Histórico de tempo-temperatura para cálculo do teor de cinzas.....	67
Figura 3.4 – Equipamento TGA 50 Shimadzu, utilizado nos experimentos de termogravimetria (UBC, Canadá).....	69
Figura 3.5 – Modelo de reações consecutivas: faixa de temperatura da decomposição individual dos subcomponente.....	72
Figura 3.6 – Esquema da aplicação do algoritmo de Evolução Diferencial.	76
Figura 3.7 – Curva experimental da perda de massa (TG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para os seguintes conjuntos de partículas: (a) S_1 ; (b) S_2 e (c) S_3	83
Figure 3.8 – Curva experimental da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) S_1 ; (b) S_2 e (c) S_3	84
Figura 3.9 – Comparação entre as curvas experimentais de perda de massa (TG) em função da temperatura, para taxa de aquecimento de 20 K/min, para os diferentes conjuntos de partículas S_1 ; S_2 e S_3	85
Figura 3.10 – Cálculo da energia de ativação da pirólise de bagaço de cana por meio do método de Kissinger: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3	86
Figura 3.11 – Aplicação do método de Ozawa para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3	87
Figura 3.12 – Aplicação do método de Starink para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3	87
Figura 3.13 – Aplicação do método de K-A-S para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3	88
Figura 3.14 – Aplicação do método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3	88
Figura 3.15 – Comparação da conversão entre os modelos RG, RC, RPI-a e RPI-b e os dados experimentais obtidos por termogravimetria para o bagaço de cana, na taxa de aquecimento de 15 K/min.	90
Figura 3.16 – Comparação entre as curvas DTG simuladas pelos modelos de reação global (1ª ordem e ordem n), modelo RC, modelos RPI-a e RPI-b, para 15 K/min.	90
Figura 3.17– Decomposição total e individual dos subcomponentes: curvas de perda de massa experimental e simulada com os modelos (a) RPI-a e (b) RPI-b ; curvas DTG experimental e simulada com o modelo (c) RPI-a; (d) RPI-b, para $\beta=15$ K/min, S_2	93
Figura 3.18 – Taxa de conversão de biomassa: experimentos e simulação empregando o modelo RPI, para 15 K/min.	95
Figura 3.19 – Coeficiente de sensibilidade do modelo para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação; (c) fração mássica do subcomponente; (d) ordem de reação.	96
Figure 3.20 – Curvas (a) TG e (b) DTG experimentais à diferentes taxas de aquecimento.	97
Figura 3.21 – Curva DTG experimental e calculada usando o modelo cinético RPI reparametrizado: (a) 5 K/min; (b) 10 K/min; (c) 20 K/min.	100

Figura 4.1 – Unidade experimental: (a) equipamentos e instrumentação da unidade de leito de jorro; (b) leito de jorro com a inserção de guilhotinas na região cônica; (c) meio leito com geometria similar ao leito de jorro convencional, empregado na obtenção das fotografias.....	105
Figura 4.2 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 6 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_{b0}=0,25$; (b) $X_{b0}=0,50$; (c) $X_{b0}=0,75$	112
Figura 4.3 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 8 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_b=0,25$; (b) $X_b=0,50$; (c) $X_b=0,75$	113
Figura 4.4 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 10 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_{b0}=0,25$; (b) $X_{b0}=0,50$; (c) $X_{b0}=0,75$	114
Figura 4.5 – Processo de formação da condição de jorro estável em um meio leito, contendo mistura binária de esferas de vidro ($X_b=0,50$ e $H_0=10$ cm).	115
Figura 4.7 – Superfície de resposta para a vazão de ar na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.	118
Figura 4.8 – Superfície de resposta para a queda de pressão na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.	119
Figura 4.9 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,25$	121
Figura 4.10 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,50$	121
Figura 4.11 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,75$	121
Figura 4.12 – Superfície de resposta para o índice de mistura (I_M) em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.....	122
Figura 4.13 – Efeito da altura de leito estático sobre o índice de mistura M_b : (a) $X_{b0}=0,25$; (b) $X_{b0}=0,50$; (c) $X_{b0}=0,75$	123
Figura 4.14 – Efeito da fração mássica da maior partícula na mistura sobre o índice de mistura M_b : (a) $H_0=6$ cm; (b) $H_0=8$ cm; (c) $H_0=10$ cm.....	124
Figura 4.15 – Curva característica da queda de pressão em função da vazão decrescente do ar, de um leito de jorro operando com mistura de esferas de vidro e polietileno à diferentes composições, para: (a) $H_0=6$ cm; (b) $H_0=8$ cm e (c) $H_0=10$ cm.....	126
Figura 4.16 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,25$; $H_0=8$ cm.....	127
Figura 4.17 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,50$; $H_0=8$ cm.....	127
Figura 4.18 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,75$; $H_0=8$ cm.....	128

Figura 4.19 – Determinação da condição de jorro completo por meio da curva característica de queda de pressão versus vazão decrescente de ar, para fração mássica de polietileno na mistura de 0,25 e $H_0 = 8$ cm.	128
Figura 4.20 – Superfície de resposta para a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo em função da fração mássica de polietileno na mistura e da altura de leito estático.	130
Figura 4.21 – Superfície de resposta para a queda de pressão na condição de jorro mínimo completo, em função da fração mássica de polietileno na mistura e da altura de leito estático.	132
Figura 4.22 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 49% de bagaço em volume.	133
Figura 4.23 – Imagens da parte cônica leito de jorro, operando com uma mistura contendo 49% de bagaço em volume, após a finalização da curva característica: bagaço localizado na parede do leito.	133
Figura 4.24 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 30% de bagaço em volume.	134
Figura 4.25 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 22,5% de bagaço em volume.	134
Figura 4.26 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 10% de bagaço em volume.	135
Figura 4.27 – Comparação entre as curvas características de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar para as misturas areia-bagaço estudadas.	135
Figura 4.28 – Distribuição axial da fração volumétrica de bagaço (X_{Bag}), à uma vazão de ar 20% superior a de jorro mínimo.	137
Figura 4.29 – Índice de segregação médio na direção axial, para diferentes composições iniciais de bagaço na mistura.	138
Figura 5.1 – Malha computacional hexaédrica.	146
Figura 5.2 – Geometria do leito utilizado por OLAZAR et al. (1993) e SAN JOSÉ et al. (1994)	148
Figura 5.3 – Malha computacional: (a) malha <i>a</i> - 5400 células; (b) malha <i>b</i> - 19440 células; (c) malha <i>c</i> - 75690 células.	149
Figura 5.4 – Teste de independência da malha: distribuição radial da velocidade axial de ar.	149
Figura 5.5 – Fração mássica da maior partícula na mistura em função do tempo de simulação, para diferentes posições médias axiais, para os <i>time steps</i> de 10^{-03} , 10^{-04} e 10^{-05}	150
Figura 5.6 – Queda de pressão no leito em função tempo de simulação, para os <i>time steps</i> de 10^{-03} , 10^{-04} e 10^{-05}	151
Figura 5.7 – Contorno de fração volumétrica das partículas de 4 mm, para os diferentes modelos utilizados (ver Tabela 5.1).	152
Figura 5.8 – Distribuição radial da fração volumétrica das partículas de 4 mm, nas alturas de 0,01; 0,03; 0,05 e 0,07 m de altura no leito.	153

Figura 5.9 – Comparação qualitativa dos perfis radiais de fração volumétrica de partículas maiores obtidos pelo modelo T1 com os dados de SAN JOSÉ et al. (1994).	154
Figura 5.10 – Comparação entre os resultados experimentais e simulados de fração volumétrica média em cada posição axial, mistura com $X_{b0}=0,5$; $H_0=0,08$ m, para o leito estagnado.	154
Figura 5.12 – Comparação entre a vazão de ar no jorro mínimo, experimental e simulada.	157
Figura 5.13 – Contornos de fração volumétrica de ar para mistura com $X_{b0}=0,50$, a diferentes vazões decrescentes de alimentação de ar.	157
Figura 5.14 – Comparação entre o perfil axial médio da fração volumétrica das partículas de 4 mm simulado e experimental, para X_{b0} : (a) 0,25; (b) 0,50 e (c) 0, 75.	158
Figura 5.15 – Comparação entre o perfil axial médio da fração volumétrica das partículas de 4 mm simulados para o leito durante o jorro estável e após a retirada do suplemento de ar.	159
Figura 5.16 – Mistura contendo 25% de esferas de vidro de 4 mm: contornos de fração volumétrica das partículas de (a) 4 mm e (b) 1 mm.	160
Figura 5.17 – Mistura contendo 75% de esferas de vidro de 4 mm: contornos de fração volumétrica das partículas de (a) 4 mm e (b) 1 mm.	160
Figura 5.18 – Segregação no topo leito em função do aumento da vazão de ar, mistura com $X_{b0}=0,50$, para posição axial média de 0,07 m.	161
Figura 5.19 – Perfil radial de velocidade das partículas de 1 e 4mm, à uma vazão de ar 20% superior à de jorro mínimo, para $X_{b0}=0,50$, nas regiões: (a) jorro; (b) anular. ...	161
Figura 5.20 – Módulo da velocidade das partículas de (a) 4mm e (b) 1 mm, para $X_{b0}= 0,25$.	162
Figura 5.21 – Módulo da velocidade das partículas de (a) 4mm e (b) 1 mm, para $X_{b0}= 0,75$.	162
Figura 5.22 – Porosidade mínima da mistura em função da razão de alimentação de ar. ...	163
Figura 5.23 – Perfil axial do índice de mistura e segregação.	164
Figura 5.24 – Perfil axial de fração mássica média de partículas de areia: (a) $d_1=2$ mm; (b) $d_2=1,85$ mm; (c) $d_3=1,55$ mm; (d) $d_4=1,29$ mm.	165
Figura 5.25 – Perfil de fração mássica em função do diâmetro nas alturas: (a) 0,01 m; (b) 0,03 m; (c) 0,05 m; (d) 0,07 m.	165
Figura 5.26 – Contorno de fração volumétrica de : (a) ar; (b) areia com $d_1=2$ mm; (c) areia com $d_2=1,85$ mm; (d) areia com $d_3=1,55$ mm; (e) areia com $d_4=1,29$ mm.	166
Figura 5.27 – Contorno de fração volumétrica de ar obtidos nas simulações CFD: evolução da queda de pressão com a velocidade do ar para o Caso 3A.	168
Figura 5.28 – Valor médio da fração mássica da maior partícula à diferentes alturas de leito h , para o Caso 3B.	169
Figura 5.29 – Contorno de fração volumétrica de sólidos sobreposto pelos vetores de velocidade do sólido, referentes ao Caso 3B: (a) $d_{s1}=7$ mm ; (b) $d_{s2}=1$ mm. ...	170
Figura 5.30– Efeito relativo da velocidade do ar sobre o índice de mistura (M_b), para o Caso 3B.	170

Figura C ₁ – Curvas TG e DTG empregando o modelo RPI com frações mássicas e ordens constantes ($c_1=0,35$; $c_2=0,43$ e $c_3=0,22$; $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=3$), à diferentes taxas de aquecimento, referente ao conjunto de partículas S ₁ .	213
Figura C ₂ – Curvas TG e DTG empregando o modelo RPI com frações mássicas e ordens constantes ($c_1=0,35$; $c_2=0,43$ e $c_3=0,22$; $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=3$), à diferentes taxas de aquecimento, referente ao conjunto de partículas S ₂ .	215
Figura C ₃ – Curvas TG e DTG empregando o modelo RPI com frações mássicas e ordens constantes ($c_1=0,35$; $c_2=0,43$ e $c_3=0,22$; $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=3$), à diferentes taxas de aquecimento, referente ao conjunto de partículas S ₃ .	216
Figura C ₄ – Curvas TG e DTG: dados experimentais e simulados modelo RPI (frações mássicas variáveis, S ₁).	219
Figura C ₅ – Curvas TG e DTG: dados experimentais e simulados modelo RPI (frações mássicas variáveis, S ₂).	220
Figura C ₆ – Curvas TG e DTG: dados experimentais e simulados modelo RPI (frações mássicas variáveis, S ₃).	221
Figura D ₁ – Mecanismo de enchimento, em que as linhas pontilhadas representam as ligações entre o componente que controla a mistura (YU; STANDISH, 1991).	226
Figura D ₂ – Mecanismo de ocupação, em que as linhas pontilhadas representam as ligações entre o componente que controla a mistura (YU; STANDISH, 1991).	226
Figura D ₃ – Mistura de partículas não-esféricas: (a) influencia da esfericidade no empacotamento dos leitos de monopartículas; (b) mistura de partículas com esfericidade distinta, em que predomina o mecanismo de preenchimento.	227
Figura D ₄ – Efeito de $\delta=d/D$ sobre a relação porosidade/composição da mistura.	230
Figura D ₅ – Ajuste dos modelos de empacotamento aos dados experimentais de porosidade em função da composição da mistura.	230
Figura D ₆ – Distribuição granulométrica da (a) areia e do (b) bagaço.	232
Figura D ₇ – Histograma da distribuição de esfericidade do bagaço.	232
Figura D ₈ – Porosidade da mistura areia e bagaço em função da fração volumétrica de bagaço (X_D).	233
Figura D ₉ – Porosidade da mistura areia e bagaço em função da fração volumétrica de bagaço (X_D): dados experimentais e simulados com os modelos dispostos na Tabela D ₁ .	234

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos..	10
Tabela 2.2 – Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar encontrada na literatura em % de sólido seco.....	20
Tabela 2.3 – Métodos de pirólise e suas variantes: rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de biomassa (base seca).....	21
Tabela 2.4 – Componentes identificados em vários bio-óleos (MAHFUD, 2007).	24
Tabela 2.5 – Condições operacionais de alguns processos de pirólise rápida de diversas biomassas, em diferentes tipos de reator.....	29
Tabela 2.6 – Devolatilização da biomassa em função da temperatura.....	39
Tabela 2.7– Distribuição da evolução dos voláteis em função das faixas de temperatura.	39
Tabela 3.1 – Propriedades do bagaço de cana.	67
Tabela 3.2 – Composição elementar percentual para o bagaço de cana.....	67
Tabela 3.3 – Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.....	71
Table 3.4 – Método de Kissinger: energia de ativação para todos os conjuntos de partículas.	86
Tabela 3.5 – Resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de Ozawa, Starink, K-A-S e Friedman, para os três conjuntos de partículas (E_a em kJ/mol).....	89
Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos para a pirólise do bagaço de cana: modelo de reação global (considerando reação de primeira ordem e ordem n , k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	91
Tabela 3.7 – Parâmetros cinéticos do modelo de pirólise primária a um único estágio.....	91
Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos para a pirólise do bagaço de cana: modelo RC, modelos RPI-a e RPI-b (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	92
Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos da literatura para pirólise de biomassa empregando os modelos RC e RPI (k_0 [1/s] e E_a [kJ/mol]).....	92
Tabela 3.10 – Resultados estatísticos da estimação de mínimos quadrados (EMQ) para o modelo RPI tradicional.	98
Tabela 3.11 – Resultados estatísticos da EMQ para o modelo RPI reparametrizado.	99
Tabela 4.1 – Condições operacionais e propriedades das partículas empregadas nos testes de mistura de partículas em leito de jorro.	106
Tabela 4.2 – Matriz do planejamento fatorial dos experimentos de leito de jorro cônico operando com mistura binária de esferas de vidro.	107
Tabela 4.3 – Matriz do planejamento fatorial dos experimentos de leito de jorro operando com mistura binária de esferas de vidro e polietileno.	109
Tabela 4.4 – Planejamento fatorial 3^2 : respostas referentes à condição de jorro mínimo.....	117
Tabela 4.5 – Efeitos das variáveis X_{b0} e H_0 sobre a vazão de alimentação de ar no jorro mínimo ($R^2= 0,9368$).....	117

Tabela 4.6 – Efeitos das variáveis X_{b0} e H_0 sobre a queda de pressão na condição de jorro mínimo ($R^2= 0,9902$).	119
Tabela 4.7 – Planejamento fatorial 3^2 : segregação no topo do leito de jorro.	120
Tabela 4.8 – Efeitos das variáveis X_b e H_0 sobre o índice de mistura no topo do leito de jorro ($R^2= 0,9392$).	120
Tabela 4.9 – Planejamento fatorial 3^2 : respostas referentes à condição de jorro completo.	129
Tabela 4.10 – Efeitos das variáveis X_{PE} e H_0 sobre a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo das fases particuladas ($R^2= 0,9936$).	129
Tabela 4.11 – Efeitos das variáveis X_{PE} e H_0 sobre a queda de pressão na condição de jorro mínimo completo das fases particuladas ($R^2= 0,9900$).	131
Tabela 4.12 – Condição de jorro mínimo em função da concentração de bagaço na mistura.	136
Tabela 5.1 – Modelos de função de distribuição radial avaliados neste trabalho.	144
Tabela 5.2– Condições experimentais utilizadas por OLAZAR et al. (1993) e SAN JOSÉ et al. (1994) e adotadas nas simulações dos testes preliminares.	147
Tabela 5.3 – Dados de queda de pressão simulados empregando diferentes malhas computacionais.	151
Tabela 5.4 – Resultados simulados de queda de pressão obtidos empregando diferentes modelos de função distribuição radial.	152
Tabela 5.5 – Predição da condição de jorro mínimo correspondente à mistura com a composição de 25; 50 e 75% de esferas de vidro de 4 mm.	155
Tabela 5.6 – Análise da distribuição granulométrica da areia.	163
Tabela 5.7– Comparação entre os experimentos e simulação CFD do Caso 1, referentes à condição de jorro mínimo.	167
Tabela A ₁ – Parâmetros cinéticos para o modelo a um estágio ($n=1$).	206
Tabela A ₂ – Parâmetros cinéticos para o modelo a um estágio (n variável).	207
Tabela B ₁ – Parâmetros cinéticos para o modelo a um estágio (n variável).	210
Tabela B ₂ – Parâmetros cinéticos para o modelo a um estágio (n variável).	210
Tabela C ₁ – Parâmetros cinéticos referentes ao modelo RPI, com frações mássicas e ordem de reação : $c_1=0,35$; $c_2=0,43$ e $c_3=0,22$; $n_1=1$; $n_2=1$; $n_3=3$. Para taxa de aquecimento de 50 K/min, $c_{1a}=0,1$; $c_1=0,25$; $c_2=0,43$ e $c_3=0,22$ e $n_{1a}=1$.	212
Tabela C ₂ – Comparação das energias de ativação entre os diferentes tamanhos em função da taxa de aquecimento.	217
Tabela C ₃ – Comparação das médias das frações mássicas e energias de ativação entre os diferentes tamanhos.	218
Tabela C ₄ – Teste de significância: diferença entre médias de (diferente para $p<0,05$).	218
Tabela D ₁ - Modelos para cálculo da porosidade de mistura de partículas esféricas.	228
Tabela D ₂ – Dados da composição das misturas de areia e bagaço estudadas.	231
Tabela D ₃ – Distribuição granulométrica da areia.	232
Tabela D ₄ – Distribuição granulométrica do bagaço de cana.	232
Tabela D ₅ – Propriedades relativas à areia e ao bagaço.	233

LISTA DE SÍMBOLOS

C_D	Coeficiente de arraste
$C_{fr,sa}$	Coeficiente de fricção entre as partículas da fase sólida s e a .
d_s, d_a	Diâmetro das partículas das fases s e a , $M^0L^1T^0$
d_p	Diâmetro da partícula, $M^0L^1T^0$
D_c	Diâmetro da parte cilíndrica, $M^0L^1T^0$
D_e	Distância entre esferas, $M^0L^1T^0$
D_h	Diâmetro hidráulico, $M^0L^1T^0$
D_i	Diâmetro da entrada do leito, $M^0L^1T^0$
e_{ss}, e_{sa}	Coeficiente de Restituição entre sólidos
f	Força de arraste, $M^1L^1T^{-2}$
\vec{F}_g	Força externa do corpo, $M^1L^1T^{-2}$
\vec{F}_{lift}	Força de ascensão, $M^1L^1T^{-2}$
\vec{F}_{vm}	Força mássica virtual, $M^1L^1T^{-2}$
g	Aceleração gravitacional, $M^0L^1T^{-2}$
$g_{0,ss}, g_{0,sa}$	Função distribuição radial
$G_{k,g}$	Produção de energia cinética turbulenta da fase gasosa
H	Altura total do leito, $M^0L^1T^0$
H_c	Altura da parte cônica do leito de jorro, $M^0L^1T^0$
H_0	Altura do leito estático, $M^0L^1T^0$
K_{sg}	Coeficiente de troca de momento entre as fases
k_{θ_s}	Coeficiente de difusão de temperatura granular
\dot{m}	Taxa de transferência de massa
p	Pressão, $M^1L^{-1}T^{-2}$
p_s	Pressão de sólido, $M^1L^{-1}T^{-2}$
Q	Vazão volumétrica, $M^0L^3T^{-1}$
Q_{jm}	Vazão volumétrica de ar no mínimo jorro, $M^0L^3T^{-1}$
Q_{in}	Vazão de entrada de biomassa $M^0L^3T^{-1}$
\vec{R}_{sg}	Força de interação entre as fases s e g
Re_s	Número de Reynolds relativo
S_g, S_s	Termo de geração da propriedade na equação de conservação
t	Tempo, $M^0L^0T^1$
u, v, w	Velocidade, $M^0L^1T^{-1}$
V	Volume, $M^0L^3T^0$
X_b	Fração mássica da maior partícula na mistura
X_{PE}	Fração mássica de polietileno na mistura
X_{Bag}	Fração mássica do bagaço na mistura bagaço-areia
x, y e z	Coordenadas espaciais, $M^0L^1T^0$

SÍMBOLOS GREGOS

α	Fração volumétrica
$\alpha_{s,max}$	Limite máximo de empacotamento
α_g	Fração volumétrica da fase gasosa
α_s	Fração volumétrica da fase granular
β	Taxa de aquecimento $M^0 L^0 K^1 T^{-1}$
β	Ângulo da parte cônica
ε_s	Porosidade do leito estático
ϕ_{gs}	Troca de energia granular entre as fases
$\gamma_{\theta s}$	Energia de dissipação devido à colisão
λ	Viscosidade <i>bulk</i> , $M^1 L^{-1} T^{-1}$
μ_g	Viscosidade da fase gasosa, $M^1 L^{-1} T^{-1}$
μ_s	Viscosidade cisalhante, $M^1 L^{-1} T^{-1}$
$\mu_{s,col}$	Viscosidade devido a colisão das partículas, $M^1 L^{-1} T^{-1}$
$\mu_{s,fr}$	Viscosidade devido ao atrito, $M^1 L^{-1} T^{-1}$
$\mu_{s,kin}$	Viscosidade cinética, $M^1 L^{-1} T^{-1}$
η_{sg}	Razão entre a escala de tempo da integral Lagrangeana e o tempo de relaxação característico da partícula na turbulência da fase dispersa
η_L	Rendimento máximo da formação de óleo
θ_s	Temperatura granular
ρ	Densidade, $M^1 L^{-3} T^0$
ρ_g	Densidade da fase continua gasosa, $M^1 L^{-3} T^0$
ρ_s	Densidade da fase granular, $M^1 L^{-3} T^0$
ρ_p	Densidade do sólido, $M^1 L^{-3} T^0$
τ_g	Tempo de residência do gás $M^0 L^0 T^1$
τ_s	Tempo de relaxação da partícula, $M^0 L^0 T^1$
τ_s	Tensor tensão de sólidos;
τ_g	Tensor tensão da fase gasosa
$-\Delta P_{jm}$	Queda de pressão no jorro mínimo, $M^1 L^{-1} T^{-2}$

SUBSCRITOS

g	Fase fluida, gasosa
s	Fase granular s
q	Fase q
0	Valor no início do experimento

RESUMO

A pirólise é considerada uma das mais promissoras tecnologias de conversão térmica. A possibilidade de produzir especialidades químicas e produtos com maior valor agregado torna o processo muito atraente quando comparado a outras fontes renováveis de energia limpa. A pirólise é caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido, que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Os produtos formados durante a pirólise, a saber, finos de carvão, gases e os voláteis (extrato ácido e bio-óleo), possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia. O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. Por apresentar bom contato gás-sólido, altas taxas de transferência de calor e massa e alta taxa de recirculação de partículas, os leitos de jorro e fluidizado têm se tornado opções eficientes para a realização da pirólise rápida, pois favorecem os processos físico-químicos que ocorrem durante a pirólise. Este trabalho tem como objetivo principal estudar aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro que são de suma importância para a otimização do processo. Dentre estes aspectos destacam-se a cinética da pirólise e o comportamento fluidodinâmico do fluido e das partículas no interior do equipamento. A cinética da pirólise do bagaço de cana foi investigada, utilizando dados experimentais de perda de massa por termogravimetria. Foram estimados os parâmetros de alguns dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura. Os resultados foram comparados e o modelo que melhor representa os dados experimentais foi selecionado. Os resultados da investigação da cinética da degradação térmica primária da biomassa mostraram que a perda de massa da amostra durante a termogravimetria é melhor representada por reações paralelas e independentes de seus subcomponentes. Os valores de energia de ativação calculados permitem presumir a quantidade de energia necessária para que a reação ocorra. Quanto à fluidodinâmica do processo, os experimentos de mistura de partículas em leito de jorro possibilitaram uma melhor compreensão dos mecanismos de segregação neste equipamento. A segregação ocorre devido às diferentes velocidades terminais das partículas, que pode ocorrer devido à diferença no tamanho e densidade das mesmas. Testes com misturas esferas de vidro de diâmetros diferentes mostraram que as partículas maiores se concentraram preferencialmente na região superior da região anular. Quando se trata de partículas de densidades diferentes e mesmo tamanho, representada pela mistura de esferas de vidro e polietileno com mesmo diâmetro, observou-se que as partículas menos densas, no caso de polietileno, se concentraram na região superior do leito. Provavelmente isso ocorreu devido à baixa elasticidade do choque das partículas pouco densas com a parede e sua dificuldade de deslizamento na parede. Para este caso, foi definida a condição de jorro mínimo conjunto como sendo a vazão de ar em que as duas partículas jorravam juntas e um acréscimo da vazão de ar não ocasionava mudanças na queda de pressão. Variando o tamanho e a densidade das partículas, foram realizados experimentos em leito de jorro empregando misturas de areia e bagaço com diferentes composições. Nesta etapa, foi identificada a faixa de composições em que a mistura apresenta boa movimentação no leito, bem como foi avaliado o índice de segregação das partículas no leito. Simulações CFD envolvendo um sistema multifásico denso, com mais de uma fase particulada, foram comparadas com os dados obtidos experimentalmente para esferas de vidro de diâmetros diferentes, apresentando boa predição dos dados de distribuição axial da fração volumétrica de partículas. Além disso, dados sobre a segregação de partículas em leito de jorro, disponíveis na literatura, também foram reproduzidos por simulação CFD. O conhecimento da cinética e a fluidodinâmica do processo são o passo inicial e preponderante para a implementação do processo de pirólise em escala piloto. Visto que a determinação da razão entre a massa de areia e biomassa é o ponto crítico do processo de pirólise, o bom entendimento dos mecanismos de segregação de misturas de partículas pode auxiliar na identificação das condições ótimas de operação do reator.

Palavras-chave: pirólise, biomassa, mistura de partículas, leito de jorro, cinética, CFD

ABSTRACT

Pyrolysis is considered to be the most promising thermal conversion technology. The possibility of producing specialty chemicals and higher added value products makes the process very attractive when compared to other sources of green energy. Pyrolysis is characterized by thermal degradation of the solid fuel, what imply on the rupture of carbon-oxygen bond. The products formed during pyrolysis, as coal fines, gases, and volatiles (acid extract and bio-oil), have high calorific power and have been had many application in chemical industries and in energy generation. The chemical reactor is the main element of the applied chemical processes and for showing a good solid-gas contact, high mass, heat transfer and particle recirculation rates, the spouted and fluidized bed have become efficient options to the success of fast pyrolysis because they prone the physic-chemical processes that occur during pyrolysis. This work has as main objective, to study the fundamental aspects of the biomass pyrolysis in spouted bed that are highly important to the process optimization. Among these aspects, the pyrolysis kinetics and the fluid dynamic behavior of the fluid and the particles inside the equipment stand out. The pyrolysis kinetics of the sugarcane bagasse was analyzed, using experimental data of mass loss by thermogravimetry. The parameters of some of the main kinetic models available on literature were estimated. The results were compared and the model that best represents the data was chosen. The results of the investigation of the primary thermal degradation kinetics showed that the mass loss during thermogravimetry is best represented by parallel and independent reactions of its subcomponent. The calculated values of activation energy allow presuming the necessary amount of energy for the reaction to occur. Regarding the fluid dynamics of the process, the particle mixing experiments in spouted bed allowed a better comprehension of the segregation mechanisms in the equipment. Segregation occurs due to the different terminal velocities of the particles, which may occur due to size and density differences. Tests with glass spheres of different diameter showed that the bigger particles concentrate mainly on the superior annular region. Regarding particles with different densities and same size, represented by the mixing of glass sphere and polyethylene with same diameter, it was observed that the less dense particles, polyethylene, concentrate on the superior region of the bed. It may have occurred due to the low elasticity of the collision of the low density particles with the wall and its difficult on sliding into the wall. In this case, it was defined the minimal spout condition as being the air flow that both particles spout and an increase on the air flow did not cause changes on the pressure drop. Varying the particle size and density, experiments in spouted bed using bagasse and sand in different compositions were carried out. In this step, it was identified a range of composition in which the mixture shows good circulation in the bed, as it was evaluated the particle segregation index in bed. CFD simulations involving a multiphase dense system, with more than one particulate phase, were compared to the data obtained experimentally using glass spheres with different diameters, showing good prediction of the axial distribution data of the volumetric fraction of particles. Beyond that, data about the particle segregation in spouted bed, available on literature, were also reproduced by simulation using CFD. The knowledge of the kinetic and fluid dynamic of the process is the initial and preponderant step to implementation of pyrolysis process in pilot scale. As the determination of the ratio between sand mass and biomass is the critical point of the pyrolysis process, a good understanding of the segregation mechanisms of particle mixtures may help on the identification of the optimum conditions to operate the reactor.

Keywords: pyrolysis, biomass, particle mixture, spouted bed, kinetics, CFD.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

DURANTE séculos, materiais lenhosos e o carvão mineral foram as matérias primas mais utilizadas para produção de energia. No início do século XX, por volta da década de 30, o desenvolvimento da indústria petrolífera proporcionou grande crescimento na economia e desenvolvimento tecnológico. A crise na década de 70 mostrou ao mundo que a dependência da sociedade para com os combustíveis fósseis é perigosa, visto que as reservas destes recursos são finitas.

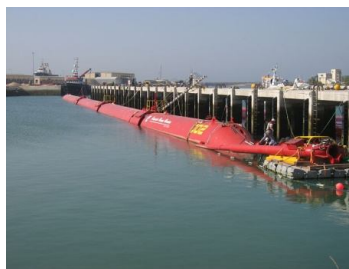
Desde então, governos e empresas privadas de vários países têm investido em pesquisas relacionadas ao desenvolvimento e viabilização das fontes de energia renovável, principalmente àquelas que envolvem o reuso de matérias, tanto orgânicos quanto inorgânicos. Dentre esses materiais, os resíduos compostos por matéria prima orgânica têm tido uma atenção maior da parte dos pesquisadores, pois além de gerar energia, resolve uma série de problemas ambientais relacionados ao destino atual desses resíduos.

A Figura 1.1 mostra algumas fontes alternativas de energia renovável, que têm sido desenvolvidas e aplicadas em diferentes partes do mundo. Dentre estas fontes de energia, podemos destacar a proveniente das ondas e das marés; a solar ou luminosa; a eólica e a proveniente da biomassa.

A biomassa, como é conhecida toda matéria de origem orgânica, tem sido usada em processos alternativos de geração renovável de energia e na derivação de produtos químicos. Segundo GÓMEZ (2002), a obtenção de energia e produtos derivados da biomassa apresenta as seguintes vantagens: matéria-prima de origem renovável; ciclo fechado de carbono; redução nas emissões de CO₂, compostos de enxofre, nitrogênio e outros produtos ambientalmente nocivos. No entanto, há certa resistência em substituir em larga escala as matérias-primas derivadas do petróleo. No caso da conversão termoquímica de biomassa, a carência de tecnologias bem estabelecidas de conversão é agravada pelas falta de infraestrutura das colheitas, condicionamento e transporte dos resíduos.



Central eléctrica mareomotriz no estuário do Rio Rance, ao noroeste da França.



Um dos 3 PELAMIS P-750, motores da energia das ondas, na costa de Peniche, Portugal.



Estes colectores solares parabólicos concentram a radiação solar aumentando a temperatura no receptor.



Os painéis fotovoltaicos convertem diretamente a energia luminosa em energia elétrica.



A energia eólica é uma das fontes mais amigáveis de energia renovável para o meio ambiente.



Biomassa

Figura 1.1 – Exemplos de fontes de energia renovável.

(FONTE: http://pt.wikipedia.org/wiki/Energia_renov%C3%A1vel, acessado 01/11/2010)

A Figura 1.2 mostra a distribuição dos recursos energéticos renováveis e não renováveis no Brasil em 2005, enquanto a Figura 1.3 apresenta a mesma distribuição de recursos energéticos em 2009. Observa-se um crescimento de 43,6% para 47,2% na disponibilidade dos recursos renováveis com o decorrer dos anos, apesar do petróleo ainda ser a principal fonte de energia. Observa-se que os produtos da cana, dentre os quais encontra-se o uso do bagaço de cana, já são responsáveis por mais de 18% da matriz energética do país em 2009.

Segundo SEABRA (2008), o maior obstáculo à implementação das tecnologias de conversão de biomassa é atualmente a disponibilidade e viabilidade da tecnologia em si, mas devido ao empenho dos pesquisadores, nos próximos dez anos, o maior obstáculo passará a ser a disponibilidade e custo da biomassa. Sendo assim, o Brasil encontra-se em

situação privilegiada, por haver uma diversidade de biomassa disponível a baixo custo, principalmente devido ao bagaço de cana e à palha de cana.

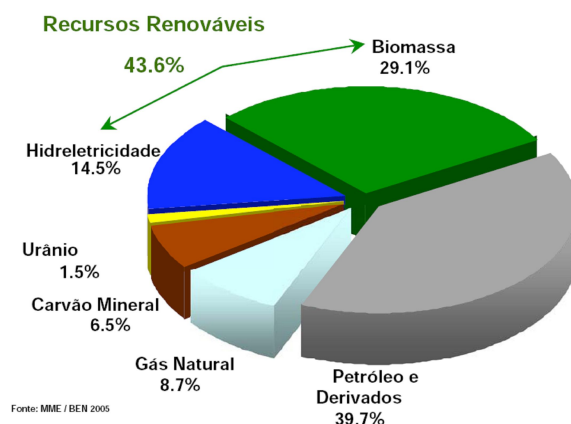


Figura 1.2 – Oferta de energia no Brasil em 2005.
(FONTE: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME) (2005) apud QUEIROZ (2006))

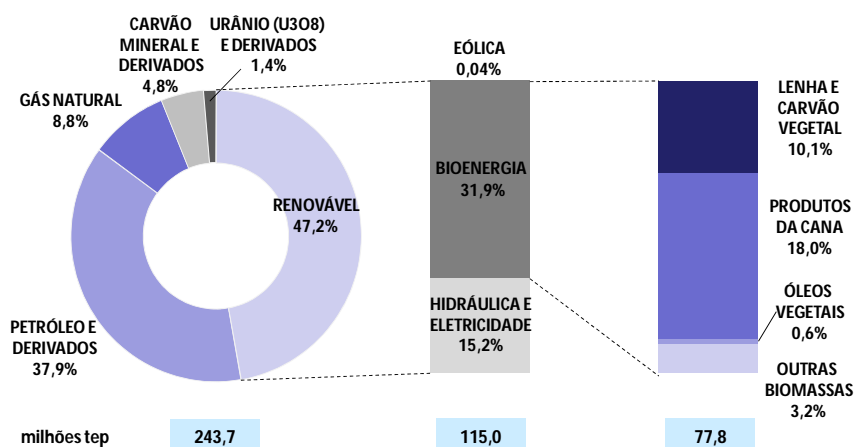


Figura 1.3 – Oferta interna de energia no Brasil em 2009.
(FONTE: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME) (2009))

Sem dúvida, há uma demanda mundial crescente por agro-combustíveis e o Brasil apresenta condições favoráveis para participar de maneira importante no atendimento dessa demanda. Segundo SCHRIMPF (2006), o Brasil tem o potencial de abastecer 40% do combustível mundial proveniente da biomassa.

Na região Sudeste do Brasil, destacam-se a produção agrícola de cana-de-açúcar, soja e a laranja, sendo que a produção de cana-de-açúcar é concentrada na Baixada Fluminense, na Zona da Mata mineira, no estado de São Paulo (50% do total nacional) e recentemente na região do Triângulo Mineiro. Também são produtos de destaque na agricultura do Sudeste brasileiro, o algodão, o milho, o arroz, a mamona e o amendoim,

entre outros. Assim, o processamento desses grãos dá origem a uma quantidade abundante de resíduos orgânicos, que nem sempre tem um destino final ambientalmente correto.

Quanto à tecnologia de conversão termoquímica da biomassa, dentre os processos mais relevantes estão a combustão e a pirólise, com suas variações: a liquefação, a gaseificação, a carbonização. A pirólise é considerada a mais promissora das tecnologias de conversão térmica, visto que o processo permite ser direcionado para a produção de um ou outro subproduto (líquido, sólido ou gasoso). Além disso, segundo GOMÉZ (2002), a possibilidade de produzir especialidades químicas e produtos com maior valor agregado torna o processo muito atraente quando comparado às outras fontes renováveis de energia limpa.

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica do combustível sólido, que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Uma parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que combinados entre si dão origem a moléculas mais complexas, como ésteres, produtos poliméricos, etc (MESA-PÉREZ, 2004; GOMÉZ, 2002).

A pirólise pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade mínima. A prática de empregar ar na realização da pirólise tem crescido, visto que ao alimentar o ar numa quantidade abaixo da estequiométrica, ocorre combustão em apenas uma pequena parte da biomassa e assim, o calor despreendido na reação de combustão é utilizado para manter a temperatura do reator constante, enquanto se processam as reações relativas à pirólise (fonte: <http://www.bioware.com.br>).

Os produtos formados durante a pirólise, a saber, finos de carvão, gases, e os voláteis (extrato ácido e bio-óleo), possuem alto poder calorífico e têm tido várias aplicações, tanto na indústria química quanto na geração de energia. A Figura 1.4 apresenta os principais produtos obtidos no processo de pirólise.



Figura 1.4 – Principais produtos obtidos no processo de pirólise: (a) gases, (b) finos de carvão, (c) extrato ácido e (d) bio-óleo.

(FONTE: <http://www.bioware.com.br/secoes.aspx?id=35>, acessado 01/11/2010)

O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. É importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa no interior do reator, pois as características de qualidade dos produtos dependem de seus parâmetros de operação. No caso da pirólise, as diferentes condições operacionais do processo dão origem a diversos tipos de pirólise em que se pode maximizar um produto em detrimento dos outros, a saber: pirólise lenta (carbonificação), pirólise rápida (liquefação), pirólise à vácuo, pirólise ablativa, pirólise flash (gaseificação).

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento, numa temperatura final de pirólise moderada, com baixo tempo de residência da fase gasosa e da biomassa no reator. Ao entrar em contato com o gás, a partícula de biomassa é então aquecida até que a pressão de vapor dos voláteis contidos nela é alcançada e assim, cria-se um fluxo de voláteis na direção radial de encontro à superfície da partícula. O baixo tempo de residência do gás evita que os compostos orgânicos primários sofram reações secundárias, e assim, fração de óleo pirolítico é maximizada. Para tal, o reator de pirólise rápida deve favorecer o contato entre fluido e a partícula. Dentre os reatores utilizados tem-se (MESA-PÉREZ, 2004):

- Leito fluidizado (borbulhante e circulante) e Leito de jorro;
- Reator de prato rotativo (Pirólise ablativa);
- Reator de cone rotativo (Pirólise ablativa);
- Ciclone.

Por apresentar bom contato gás-sólido, altas taxas de transferência de calor e massa e alta taxa de recirculação de partículas, os leitos de jorro e fluidizado tem se tornado opções eficientes para a realização da pirólise rápida, pois favorecem os processos físico-químicos que ocorrem durante a pirólise.

Nesses equipamentos, material inerte, geralmente areia, é adicionado ao leito a fim de conferir estabilidade fluidodinâmica, principalmente no caso do leito de jorro. Além disso, a transferência de calor da areia para a biomassa é responsável por aproximadamente 90 % do calor que a biomassa absorve, sendo provável que o contato gás-sólido contribua com os 10 % do calor restante, por meio do mecanismo de convecção. Assim, uma das condições necessárias para a operação de leitos de jorro e fluidizado é que ocorra a mistura com uma homogeneidade tal que não inviabilize a fluidodinâmica da mistura entre areia e biomassa.

Como a fluidodinâmica desses equipamentos interfere diretamente no rendimento e na composição dos produtos finais obtidos por pirólise, torna-se necessário aprofundar os conhecimentos da fluidodinâmica da mistura, do grau de segregação a que a mistura será exposta de acordo com a vazão de alimentação de ar e da razão de diâmetro e densidade das mesmas, bem como a influência disso sobre a eficiência de termoconversão da biomassa.

O emprego de *softwares* de simulação via fluidodinâmica computacional (CFD) vem crescendo e tem sido aplicado a diversos processos, podendo ser considerada uma boa ferramenta para prever os perfis fluidodinâmicos do leito e modelar o reator, e assim encontrar condições de operação que favoreçam a conversão de biomassa aos produtos desejados.

1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho

O objetivo principal deste trabalho foi estudar alguns dos aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro, que são de suma importância para a otimização do processo, como a cinética da pirólise e o comportamento fluidodinâmico da mistura de partículas e do gás no interior do leito de jorro.

A escolha do leito de jorro como objeto de estudo sobre pirólise de biomassa se deve ao excelente contato gás-partícula, que pode proporcionar ganhos energéticos no processo de pirólise, quando comparado com o leito fluidizado, já que a temperatura que maximiza a produção de óleo no leito de jorro é menor. Outra justificativa para o uso do leito de jorro como reator de pirólise é que esta técnica ainda não está tão bem posta para leitos de jorro e assim, estudos sobre aplicações desse equipamento podem auxiliar a compreender e eliminar as limitações do equipamento, como os problemas de *scale up*.

No Capítulo III, a cinética da pirólise do bagaço de cana foi investigada, utilizando dados de perda de massa obtidos por termogravimetria. Foram estimados os parâmetros cinéticos de alguns dos principais modelos cinéticos disponíveis na literatura. Os resultados são comparados e foi selecionado o modelo que melhor representa os experimentais.

Com relação à pirólise rápida, procurou-se compreender a fluidodinâmica de misturas de partículas em leito de jorro, a fim de selecionar a composição inicial de partículas em que ocorrerá atenuação da segregação entre as partículas, característica nos leitos de jorro.

Como a mistura areia-bagaço apresenta características que dificultam a simulação via CFD, como baixa esfericidade e alta razão de tamanho e densidade entre as partículas, optou-se por realizar um estudo de mistura de esferas de vidro em leito de jorro (de diferentes tamanhos), a fim de auxiliar o desenvolvimento da modelagem e simulação computacional, envolvendo sistema multifásico denso, com mais de uma fase particulada.

No Capítulo IV, foram analisados os efeitos da composição da mistura e da altura de leito estático sobre a condição de jorro mínimo (vazão de ar e queda de pressão no leito) e sobre a segregação no leito. O mesmo estudo foi realizado, empregando misturas de esfera de vidro e partículas de polietileno com mesmo diâmetro médio. Em seguida, foram realizados ensaios empregando misturas de areia e bagaço de cana em leito de jorro, a fim de verificar o efeito da composição inicial da mistura sobre a segregação. Além disso, os testes foram capazes de indicar a faixa de composição em que a mistura escoava satisfatoriamente.

A partir dos experimentos de mistura de esferas de vidro em leito de jorro, obtidos no Capítulo IV, foram realizadas, no Capítulo V, simulações usando a técnica da fluidodinâmica computacional (CFD), empregando uma modelagem apropriada para um sistema multifásico denso, com mais de uma fase particulada. Os resultados das simulações fluidodinâmicas foram comparados com os dados obtidos experimentalmente. Também foram realizadas simulações CFD de uma mistura de areia, em que sua distribuição granulométrica foi representada pela presença de cinco fases granulares. Além disso, alguns dados experimentais de segregação de mistura de partículas em leito de jorro, disponíveis na literatura, foram reproduzidos por meio de simulação CFD.

As conclusões gerais obtidas neste trabalho estão dispostas no Capítulo VI.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

NESTE CAPÍTULO são apresentados trabalhos científicos relevantes referentes à pirólise de biomassa e suas variações, bem como os tipos de reatores empregados na pirólise rápida. Os aspectos relativos à modelagem da cinética da pirólise lenta são abordados e discutidos os modelos cinéticos mais empregados na literatura. Ainda são discutidos os trabalhos experimentais de misturas de partículas em leito fluidizado e de jorro, bem como as simulações computacionais envolvendo mais de uma fase granular.

2.1. A Biomassa

Desde 1975, o termo biomassa tem sido empregado a fim de relacionar os materiais naturais que podem ser utilizados como combustíveis.

Define-se biomassa como: “toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, inclusive os materiais procedentes de sua transformação natural ou artificial” (MESA-PÉREZ, 2004). De forma geral, biomassa abrange toda a matéria viva existente num dado momento na Terra, visto que todo tipo de biomassa é derivada do processo de conversão fotossintética, inclusive os de origem animal, devido à ingestão dos vegetais.

Assim biomassa também pode ser definida como material que armazena a energia solar em forma de energia química ou bioenergia, devido ao processo de fotossíntese das plantas. Assim, a bioenergia contida na biomassa de origem vegetal ou animal (que se alimentaram de plantas e outros animais) pode ser recuperada mediante vários processos termoquímicos (MESA-PÉREZ, 2004).

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas, os quais estão contidos na parede celular das plantas.

A composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolizado, em decorrência da proporção dos componentes que os constituem. A Tabela 2.1 exemplifica como as porcentagens dos componentes principais da biomassa variam com o tipo de biomassa, enquanto a Figura 2.1 mostra algumas das principais biomassas empregadas no processo de pirólise .

Tabela 2.1 – Composição média de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos

Biomassa	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Referência
Bagaço de cana	41,3	22,64	18,26	2,88	JENKINS (1990)
	44	28	23	-	LASER et al. (2002) ^a
	39,4	24,9	23,1	-	US DOE (2006) ^a
	43,5	29	24,5	-	PASQUINI et al. (2005) ^a
	38,9	26,2	23,9	-	GÁMEZ et al. (2006) ^a
	40,2	24,4	25,1	-	NEUREITER et al. (2002)
Fibra de coco	47,7	25,9	17,8	0,9	JENKINS (1990)
Casca de coco	36,3	25,1	28,7	0,7	JENKINS (1990)
Sabugo de milho	40,3	28,7	16,6	2,8	JENKINS (1990)
	31,7	34,7	20,3		AGUIAR (2010)
Pé de milho	42,7	23,6	17,5	6,8	JENKINS (1990)
Resíduo de Algodão	77,8	16,0	0	5,4	JENKINS (1990)
Casca de amendoim	35,7	18,7	30,2	5,8	JENKINS (1990)
Casca de milho	33,3	26,9	14,0	18,1	JENKINS (1990)
	37,6	34,5	12,6		AGUIAR (2010)
Casca de arroz	31,3	24,3	14,3	23,5	JENKINS (1990)
Palha de arroz	37,0	22,7	13,6	19,8	JENKINS (1990)
	43,5	22	17,2		MUSSATO (2002)
Madeira	39,7	24,0	24,7	0,9	JENKINS (1990)
Palha de trigo	30,5	28,9	16,4	11,2	JENKINS (1990)
	33,8	31,8	20,1		CÂNDIDO (2002)
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4		AGUIAR (2010)
Eucaliptus globulus	46,3	17,1	22,9		AGUIAR (2010)
Casca de avia	30,5	28,6	23,8		FELIPE et al. (2003)
Eucaliptus grandis	40,2	16,7	26,9		CANETTIERI (2001)
Palha de sorgo	34	44	20		AGUIAR (2010)

^aapud SEABRA (2008)

A Figura 2.2 apresenta um esquema de constituição da biomassa. Observa-se que a hemicelulose e a lignina juntas formam uma matriz em torno da celulose, penetrando nos espaços vazios entre as moléculas de celulose na região amorfa, que aumenta a rigidez do vegetal (FERREIRA, 2010). A seguir são discutidos alguns aspectos relacionados aos principais subcomponentes da biomassa.



Figura 2.1 – Tipos de biomassa mais comumente utilizados no processo de pirólise.

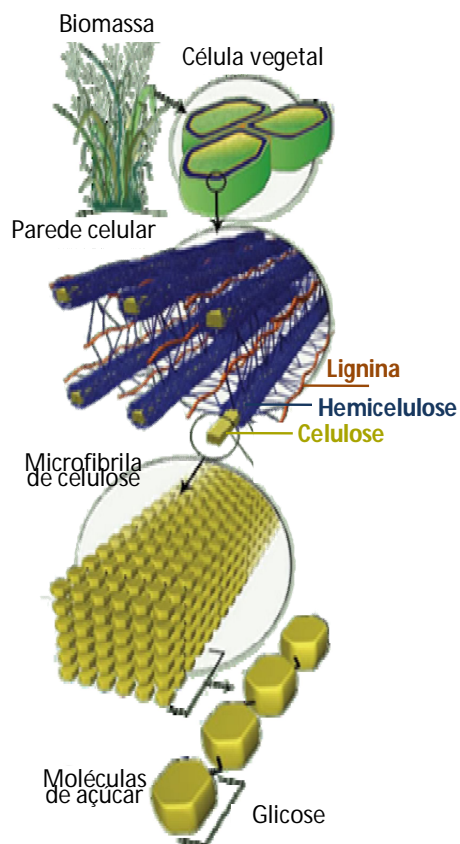


Figura 2.2 – Distribuição dos principais subcomponentes da biomassa na parede celular.
(FONTE:YARRIS (2009))

2.1.1. A Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é o principal componente da parede celular dos vegetais e o composto orgânico mais abundante na natureza. Ela apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, mudando apenas o grau de polimerização (entre 7 000 e 10 000).

A celulose é constituída por moléculas de glicose unidas linearmente por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), resultando num polímero de alto peso molecular. Há uma forte interação entre os componentes da molécula de celulose devido ao grande número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares auxiliam na manutenção da rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as intermoleculares mantêm as cadeias em um arranjo firme e compacto. As cadeias dessa substância se arranjam compactamente nas paredes celulares das plantas, formando uma estrutura onde duas zonas podem ocorrer: a região cristalina, que apresenta moléculas altamente orientadas e apresenta resistência à degradação microbiana, e a região amorfa, onde há uma menor orientação entre as moléculas (FERREIRA, 2010). Ela está presente também nos vegetais superiores, principalmente sob a forma de fibras (RESENDE, 2003; MESA-PERÉZ, 2004). A estrutura química da Glicose é mostrada na Figura 2.3:

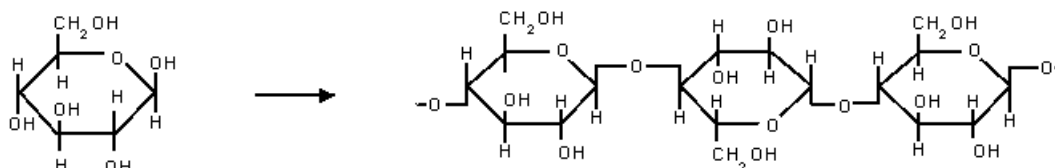


Figura 2.3 – Estrutura química glicose e sua polimerização à celulose.
(FONTE: RESENDE (2003))

Por apresentar alto grau de ordenamento em suas moléculas, a celulose é praticamente insolúvel em água. As macromoléculas de celulose (Figura 2.4 (a)) se associam por meio de pontes de hidrogênio formando microfibrilas, como mostra a Figura 2.4 (b). Estas por sua vez constroem as fibrilas, que compõem as fibras celulósicas, formando uma estrutura cristalina que não permite a entrada da água e de outros solventes, Figura 2.4 (c).

Durante o processo de pirólise, ocorre o processo de despolimerização no qual há inicialmente uma ruptura das ligações glicosídicas da molécula de celulose, dando origem aos oligossacarídeos. A presença de ácidos carboxílicos, provenientes da degradação dos outros subcomponentes da biomassa, acelera a despolimerização, levando à formação de celobiose e finalmente, à glicose. Em seguida, a molécula de glicose sofre perdas

intramolecular de água, devido à ação do calor, convertendo-se em um anidroaçúcar, denominado leavoglucosan (MESA-PERÉZ, 2004).

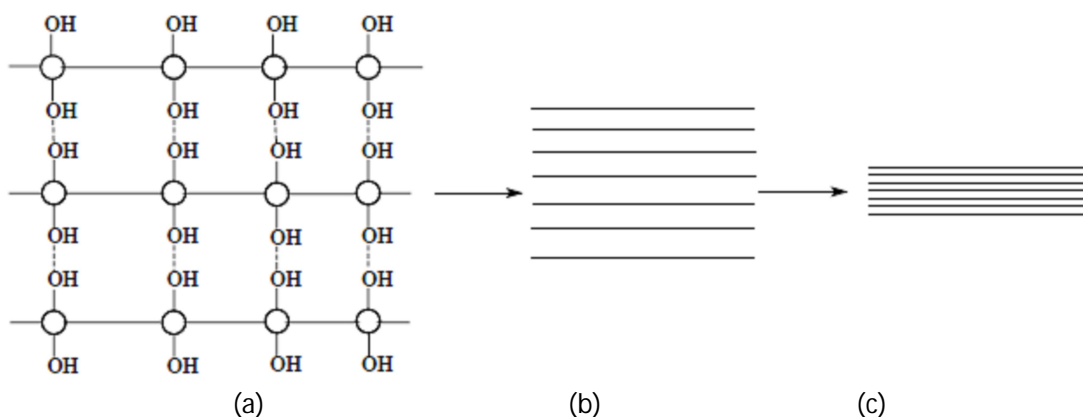


Figura 2.4 – Estrutura cristalina de celulose: (a) pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose; (b) formação das fibrilas; (c) associação de microfibrilas, produzindo a estrutura cristalina.

(FONTE: MESA-PERÉZ (2004))

A maioria dos produtos provenientes da decomposição da celulose são solúveis em água, e compõe a fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso). Os demais produtos não solúveis compõem o bio-óleo. Assim, a celulose é uma das principais responsáveis pela formação dos produtos líquidos da pirólise. A Figura 2.5 mostra um esquema da degradação térmica da celulose à glicose.

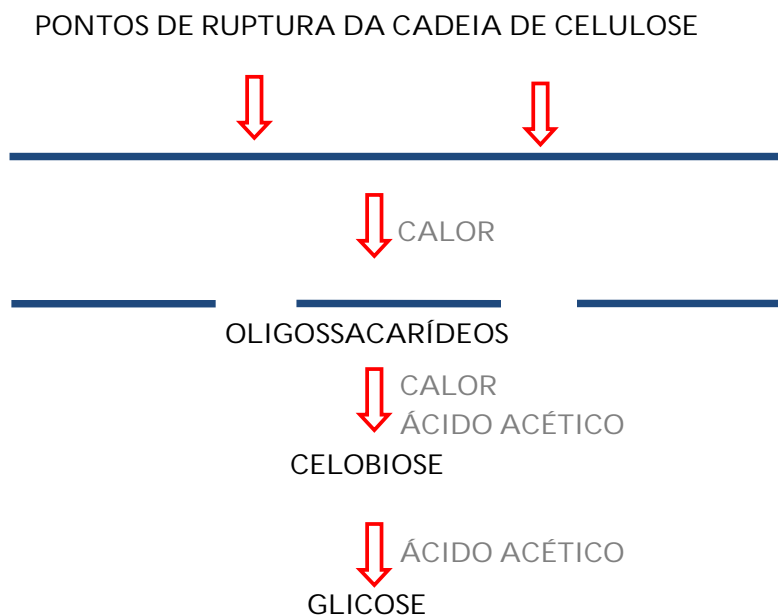


Figura 2.5 – Esquema de degradação térmica da celulose.

(FONTE: MESA-PÉREZ (2004))

Como a celulose geralmente é o componente majoritário na biomassa, ela recebeu maiores atenções no estudo de seu mecanismo de pirólise (ZHU; LU, 2010). Em temperaturas inferiores a 300 °C, a pirólise da celulose envolve a redução do grau de polimerização, a formação de radicais livres, eliminação de água, formação de grupos carbonila, carboxil e hidroperóxidos e o desprendimento de monóxido e dióxido de carbono, deixando finalmente um resíduo de finos de carvão (SHAFIZADEH, 1982; EVANS; MILNE, 1987).

Temperaturas baixas de pirólise irão produzir baixíssima quantidade de produtos líquidos orgânicos. Entretanto, em temperaturas acima de 300°C, a pirólise da celulose envolve novas reações, de forma a gerar um produto líquido com até 87% em massa (PISKORZ et al., 1989 apud ZHU; LU, 2010).

Geralmente a celulose é primeiramente decomposta para formar celulose ativada (BOUTIN et al., 1998), dois mecanismos principais e simultâneos ocorrem, a despolimerização e a fragmentação. O processo de despolimerização forma principalmente anidro-oligossacarídeos, levoglucosan e outros anidroaçúcares monoméricos, furanos, ciclopentanonas, piranos e derivados. A fragmentação obtém hidroxiacetaldeído, acetol, outras carbonilas lineares, alcoóis lineares, ésteres, dentre outros (PISKORZ et al., 1986; RADLEIN et al., 1991; LANZA et al., 2009; LIN et al., 2009).

2.1.2. A Hemicelulose

A hemicelulose é um conjunto de polímeros ramificados e amorfos, com baixos graus de polimerização (50 a 300) e facilmente hidrolisáveis, sendo composta basicamente por (RESENDE, 2003): xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucurônico e ácido metilglucourônico.

O xilano, principal componente da hemicelulose, é um polissacarídeo formado por um esqueleto de unidades de xilose β -1,4 ligadas, parcialmente substituídas por cadeias laterais de acetil, glicuronosil e arabinosil (HAMELINCK et al., 2005). Segundo BEG et al. (2001), o xilano encontra-se na interface entre a celulose e a lignina, colaborando para a coesão das fibras e aumentando a integridade da parede celular.

O componente mais freqüente na composição dos pentosanos é o xilano, formado por unidades de anidroxilose (MESA-PERÉZ, 2004). As principais moléculas básicas que compõe a hemicelulose são mostradas na Figura 2.6.

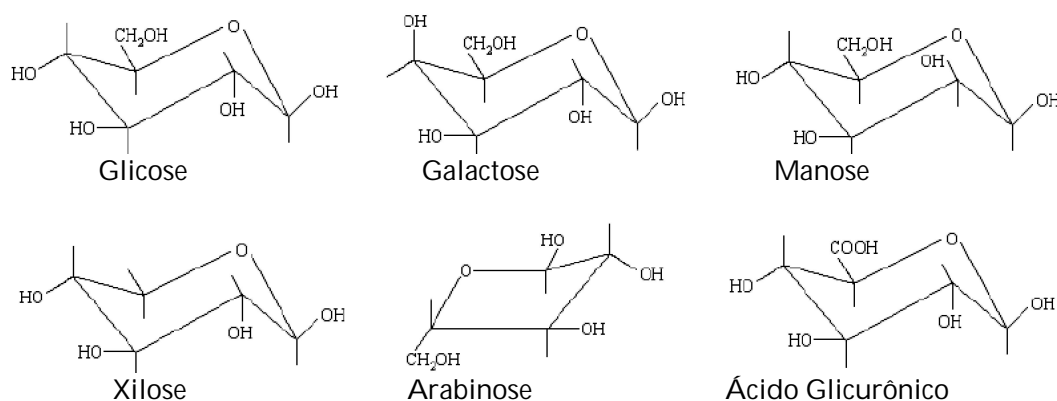


Figura 2.6 – Estruturas químicas das moléculas básicas que compõem a hemicelulose.
(FONTE: (RESENDE, 2003))

Assim como a celulose, só que com maior facilidade, a hemicelulose é degradada a diferentes produtos durante o processo de pirólise, dentre eles o aldeído heterocíclico chamado furfural. Por ser um produto extremamente instável, o furfural reage com os componentes fenólicos na presença dos ácidos que compõem o produto líquido da pirólise, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água, que provavelmente irão compor o bio-óleo (RESENDE, 2003; MESA-PÉREZ, 2004).

A hemicelulose está próxima da celulose nas paredes celulares assim como da lignina na lamela média. Comparada com a celulose, a hemicelulose recebeu menos atenção em seu estudo de mecanismo pirolítico. As hemiceluloses são termicamente menos estáveis que a celulose, possivelmente devido às lacunas de cristalinidade.

A pirólise rápida da hemicelulose gera produtos similares aos obtidos na pirólise da celulose e assim, a maioria dos mecanismos empregados para decomposição de celulose também podem ser aplicados à decomposição da hemicelulose.

Geralmente, a pirólise rápida do xilano irá obter maior quantidade de finos de carvão que na degradação da celulose e não serão formados os produtos relativos ao mecanismo de despolimerização. Segundo PONDER; NICHARDS (1991), essa diferença de degradação ocorre provavelmente porque na pirólise da celulose forma-se a partir do cátion glucosil, um anidrido estável com um grupo hidroxil livre em C-6, o que finalmente leva à produção de leavoglucosan.

No entanto, no caso da decomposição da hemicelulose, não há um mecanismo de estabilização do cátion xilosil para formação de anidrido, e assim, o cátion xilosil fica mais susceptível a mecanismos não específicos de desidratação, formando mais carvão residual do que voláteis.

2.1.3. A Lignina

A lignina é um polímero amorfo e heterogêneo de natureza química totalmente diferente da celulose e da hemicelulose. É derivada de unidades fenilpropanóides que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (FERREIRA, 2010). O fenilpropano caracteriza-se pelo elevado número de grupos $-CH_3$ e de grupos $-OH$ e constitui a fração não-carboidrato da madeira livre de extrativos, extremamente complexas e difíceis de caracterizar.

A função da lignina é de proteger os elementos vasculares, além de ser um elemento de suporte para toda a célula, conferindo propriedades de elasticidade e resistência únicas (ROSA, 2003). A Figura 2.7 também exemplifica a distribuição dos subcomponentes da biomassa, onde podemos ver os principais componentes da lignina: álcool p-cumaril (p-hidroxifenila), álcool coniferil (guaiacila) e álcool sinapil (siringila) (RESENDE, 2003).

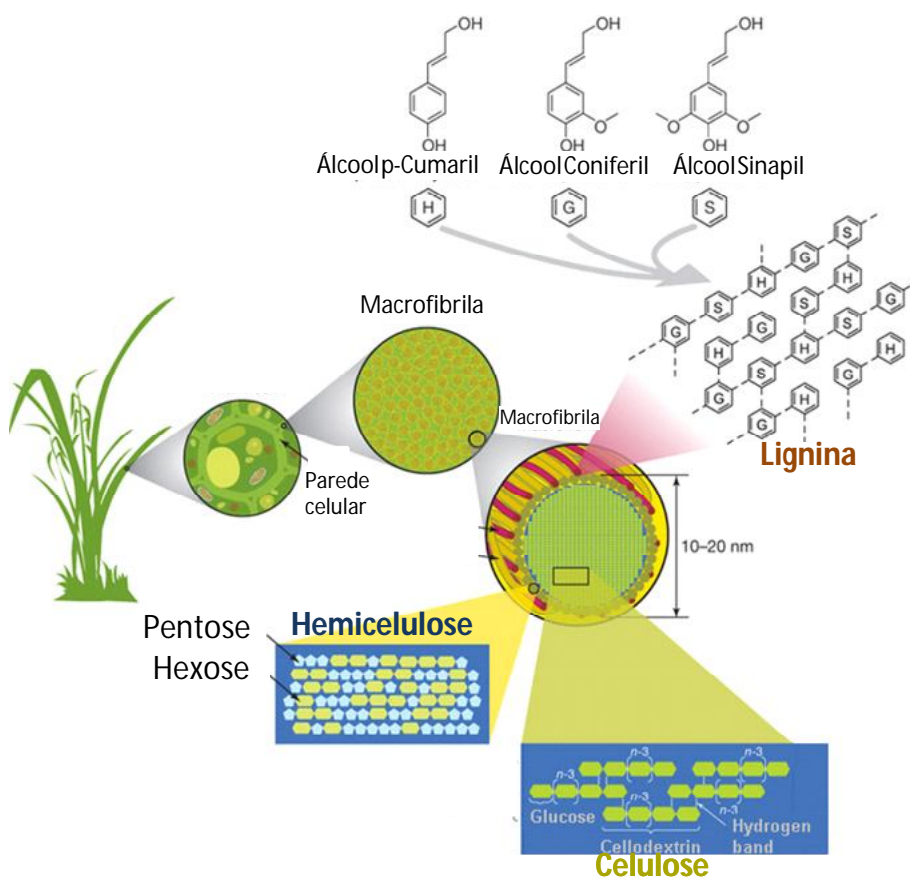


Figura 2.7 – Esquema da composição de biomassa: unidades que compõem a lignina.
(FONTE: <http://fairtrade-advocacy.org/manager/cat.php?q=cellulose-hemicellulose-lignin&images>, acessado 04/01/2011)

Dos subcomponentes da biomassa, a lignina é a mais complicada no aspecto dos mecanismos da pirólise e o componente mais estável termicamente. A pirólise primária da lignina começa por volta de 200°C, mas a maior parte da lignina se degrada a altas temperaturas, maiores que as de decomposição da celulose.

Durante a pirólise, a lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético (MESA-PÉREZ, 2004). A Figura 2.8 apresenta um esquema da decomposição térmica da macromolécula de lignina.

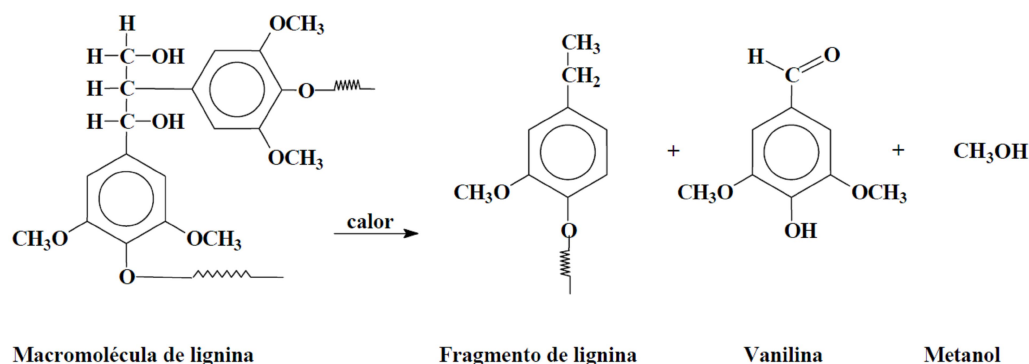


Figura 2.8 – Decomposição térmica da lignina.
(FONTE: MESA-PÉREZ (2004))

2.1.4. Outros Sub-componentes da Biomassa

Entende-se por componentes acidentais as substâncias não integrantes da parte estrutural da parede celular. Os que são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água são denominados extrativos, como exemplifica a Figura 2.9, enquanto outros componentes insolúveis são chamados não-extrativos, tais como: proteínas, materiais inorgânicos, ácidos e sais orgânicos.



Figura 2.9 – Exemplos de extrativos na composição de biomassas
(FONTE: FENGEL; WEGENER (1984) apud MESA-PÉREZ (2004))

Segundo MESA-PÉREZ (2004), os extrativos são responsáveis por determinadas características da biomassa, como: cheiro, cor, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécie, idade e região de procedência, etc.

De acordo com PRADO et al. (2010), reagentes empregados para quantificar a porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina também interagem com os extrativos, constituindo uma fonte de erros na caracterização do material. Assim, é necessário remover os extrativos da biomassa para que esses percentuais sejam determinados.

A parte correspondente às cinzas nos materiais lignocelulósicos é constituída por óxidos de cálcio, potássio, sódio, magnésio, silício, ferro e fósforo, cobre, alumínio, manganês, dentre outros e, normalmente, são encontrados na forma de silicatos, carbonatos, fosfatos e sulfatos (COSTA et al., 1997; MESA-PÉREZ, 2004). As cinzas também podem conter S, Cl, N e metais pesados como Cd, Zn, As, Pb, Cu e Hg (KIMURA, 2009). O teor de cinzas varia de acordo com o tipo de biomassa, podendo se aproximar de 20-23%, como é o caso reportado por KUHAD;SINGH (1993) e JENKINS (1990), para a casca de arroz. Exemplos de teor de cinzas de outras biomassas podem ser encontrados na Tabela 2.1.

2.1.5. O Bagaço de Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum hybridas*) é uma herbácea da família das gramíneas (SEABRA, 2008). Provavelmente, a cana-de-açúcar é um dos poucos produtos alimentícios que ao longo dos séculos foi alvo de disputas e conquistas, mobilizando homens e nações.

O primeiro contato do homem com a cana-de-açúcar foi na Nova Guiné. De lá, a planta foi para a Índia. Cristóvão Colombo, genro de um grande produtor de açúcar na Ilha Madeira, introduziu o plantio da cana na América, onde hoje é a República Dominicana, em 1493.

Em 1532, Martim Affonso de Souza trouxe a primeira muda de cana ao Brasil e iniciou seu cultivo na Capitania de São Vicente. Mas foi no Nordeste, principalmente nas Capitanias de Pernambuco e da Bahia, que os engenhos de açúcar se multiplicaram. A economia do Brasil dependeu basicamente do cultivo da cana e da exportação do açúcar durante o Império, rendendo cinco vezes mais que as divisas proporcionadas por todos os outros produtos agrícolas destinados ao mercado externo de álcool (fonte: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=26351>, acessado em 04/01/2011).

Segundo BRANDT (2008), “o setor sucroalcooleiro brasileiro despertou o interesse de diversos países, principalmente pelo baixo custo de produção de açúcar e álcool. Este último tem sido cada vez mais importado por nações de primeiro mundo, que visam reduzir a emissão de poluentes na atmosfera e a dependência de combustíveis fósseis. Todavia, o baixo custo é conseguido, por vezes, pelo emprego de mão-de-obra assalariada de baixíssima remuneração e em alguns casos há até seu uso com características de escravidão por dívida.”

A indústria açucareira brasileira continua em expansão, apesar das dificuldades, da globalização, da rápida mudança de paradigmas a que está submetida. Sua produção no final do milênio chegou a 300.000.000 de toneladas de cana moída/ano em pouco mais de 300 unidades produtoras; 17 milhões de toneladas de açúcar e 13 bilhões de litros de álcool (fonte: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=26351> , acessado em 04/01/2011).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana de açúcar atualmente. Segundo o Ministério da Agricultura, a área de cana-de-açúcar colhida destinada à atividade sucroalcooleira está estimada em 8,167 milhões de hectares, distribuídas em todos os estados produtores. O Estado de São Paulo continua sendo o maior produtor com 53,60%, seguido por Minas Gerais com 8,65%, Paraná com 7,51%, Goiás com 7,34%, Alagoas com 5,37%, Mato Grosso do Sul com 4,92% e Pernambuco com 4,21%.

A previsão do total de cana moída na safra 2010/11 é de 651,514 milhões de toneladas, com incremento de 7,8% em relação à safra 2009/10. Do total da cana esmagada, 294,024 milhões de toneladas (45,13%) serão destinadas à produção de açúcar, as quais devem produzir 38,152 milhões de toneladas do produto. O restante, cerca de 357,491 milhões de toneladas de cana (54,87%), serão destinadas à produção de álcool, gerando um volume total de 28,417 bilhões de litros de álcool (Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, 2010).

O bagaço de cana em 2010 atingiu cerca de 199,2 milhões de toneladas e é considerado um combustível não eficiente em seu estado bruto, devido a umidade variável e baixa densidade, sendo a maior parte utilizada pela própria indústria sucroalcooleira como fonte de co-geração de energia elétrica ou simples queima em caldeiras (Companhia Nacional De Abastecimento – CONAB, 2010).

A Figura 2.10 mostra a evolução da oferta de bioenergia entre 1970 e 2009, o que permite observar um grande crescimento da participação dos produtos derivados da cana, incluindo o bagaço.

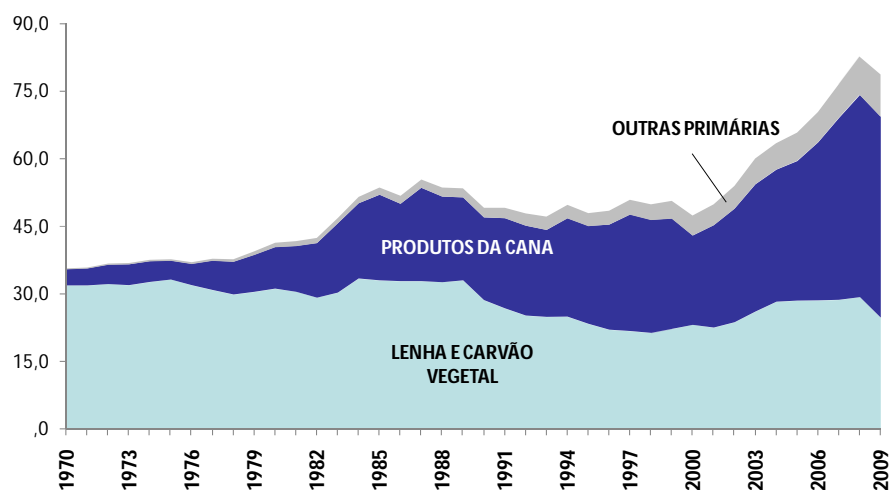


Figura 2.10 – Oferta interna de bioenergia (milhões tep).
(FONTE: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME (2009))

Quanto ao destino dado ao bagaço de cana, este tem sido queimado diretamente nas caldeiras da própria usina. Assim, usinas de co-geração de energia elétrica têm sido implantadas, sendo que 100 delas já vendem excedentes para o sistema integrado nacional. Essa bioeletricidade contribuiu, em 2009, com 670 megawatts médios para a rede, ou quase 2% da energia consumida no País, segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (fonte: http://www.cogen.com.br/noticia.asp?id_noticia=8300 acessado em 04/01/201).

Dentre outras aplicações do bagaço de cana podemos ressaltar: alimentação de bovinos (TEIXEIRA et al., 2007); na indústria química, como produção de álcool pelo processo de hidrólise enzimática ou hidrólise ácida da celulose, produção de xilitol a partir da hemicelulose (SALLES, 2010); placas de aglomerado (TEIXEIRA et al., 1997); componente de misturas de asfaltos para pavimentação (VENTURA, 2010); insumo para adubação orgânica; briquetes para fornos comerciais, fabricação de cimento (TEIXEIRA, 2010); acessórios têxteis (COSTA et al., 2009); produção de briquetes ou *pellets* (TEIXEIRA et al., 2010; ERLICH et al., 2005); material adsorvente (ALBERTINI et al., 2007); pirólise (AIMAN; STUBINGTON, 1993; ERLICH et al., 2006). Quanto à composição química elementar do bagaço, a Tabela 2.2 mostra os resultados de alguns trabalhos da literatura.

Tabela 2.2 – Análise elementar do bagaço de cana-de-açúcar encontrada na literatura em % de sólido seco.

%	1	2	3	4	5
C	43,60	47,40	49,70	47,00	44,90
H	5,52	7,20	6,10	5,98	5,40
O	45,56	40,69	43,80	46,80	38,90
N	0,25	-	0,31	0,21	0,28
S	0,07	-	0,04	-	0,03
Cinzas	5,02	4,71	6,90	5,50	4,20

¹MANYÁ; ARAÚJO (2008); ²PIPP0 (2007); ³KEOWN (2005); ⁴ERLICH et al. (2005); ⁵CETIN et al. (2004)

2.2. A Pirólise de Biomassa

Os princípios da técnica de pirólise são empregados desde a antiguidade. Há registro do emprego rudimentar da técnica pelos egípcios a fim de obter piche, muito empregado na calafetagem de barcos e vedação de tumbas (CARDOSO, 2004). Como mencionado anteriormente, a pirólise é um processo em que a degradação de um material sólido ocorre pelo calor, formando três produtos, a saber: carvão, óleo e gás pirolíticos, e dependendo das condições operacionais do reator, um deles pode ser maximizado. O objetivo principal do processo de pirólise é obter produtos que possuam densidade energética superior à biomassa (KIMURA, 2009).

A combustão e a pirólise de biomassa são considerados processos de obtenção de energia renovável, visto que a biomassa libera sua energia em forma de calor, e o carbono é reoxidado, ou seja, transformando em CO_2 . Assim, o processo só restitui à atmosfera o CO_2 absorvido pela planta durante seu crescimento, não contribuindo efetivamente para o efeito estufa, uma vez que o ciclo de crescimento e combustão é autossustentável. No ciclo natural da vida, a biomassa libera calor quando, ao morrer, se descompõe em suas moléculas elementares. Assim, esses processos só aceleram a decomposição da biomassa, reciclando o carbono sem adição substancial de CO_2 à atmosfera, ao contrário do que acontece com os combustíveis fósseis (PINHEIRO et al., 2001).

A Tabela 2.3 apresenta informações sobre as condições operacionais dos processos de conversão térmica mais empregados na produção de combustíveis, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos, bem como sua relação com os produtos formados.

Tabela 2.3 – Métodos de pirólise e suas variantes: rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de biomassa (base seca).
(FONTE: BRIDGEWATER (1991))

Tecnologia de Pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	T [°C]	Produtos	Bio-óleo	Carvão	Gás
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão	30%	35%	35%
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Bio-óleo, gás, finos de carvão	-	-	-
Pirólise Rápida	0,5-5 s	Muito alta	650	Bio-óleo	75%	12%	13%
Flash-Líquido	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo			
Gaseificação	<1 s	Alta	600-900	Químicos e gás	5%	10%	85%
Ultra-Gaseificação	<0,5 s	Muito alta	1000	Químicos e gás	-	-	-
Pirólise a Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo	-	-	-
Hidro-Pirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo	-	-	-
Metano-pirólise	<10 s	Alta	>700	Químicos	-	-	-

2.2.1. Produtos Formados na Pirólise

No processo de pirólise é gerada uma matriz sólida, conhecida como finos de carvão (*char*), que consiste principalmente de carbono, na qual também se encontram as cinzas, material inorgânico inicialmente presente na biomassa, também conhecido como “*ash*”.

Uma grande parte dos vapores produzidos pode ser condensada formando uma mistura líquida de duas fases (*tar*): uma aquosa (extrato ácido) e outra orgânica (bio-óleo ou óleo pirolítico), deixando os gases não condensáveis, geralmente CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , como um combustível para uso imediato.

Segundo ROCHA et al. (2004), o líquido pirolítico é referenciado na literatura técnica com vários nomes, tais como: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, bio-combustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, etc.

A Figura 2.11 exemplifica algumas as aplicações dos principais produtos da pirólise. Com relação ao bio-óleo, sua aplicação em sistemas estacionários de energia elétrica tem sido promissora e espera-se que este substitua gradualmente os derivados de petróleo. De acordo com MAHFUD (2007), o bio-óleo pode conter milhares de componentes classificados de acordo com o grupo funcional. A Tabela 2.4 mostra uma listagem com várias substâncias identificadas em produtos obtidos de diferentes matérias-primas ou processos que resultaram em bio-óleos distintos em relação a suas composições.

Outra aplicação de uso não energético do bio-óleo seria na substituição parcial em formulações de resinas fenólicas.

O bio-óleo é um dos produtos de pirólise mais desejados, visto que apresentam alto valor calorífico, são facilmente transportados e armazenados, possuem baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre, além da possibilidade de conversão deste em produtos químicos (APAYDIN-VAROL et al., 2007).

O extrato ácido é definido como a fase aquosa obtida na condensação dos voláteis, e tem sido empregado na produção de inseticidas e fungicidas, adubo natural e na produção de combustíveis leves (fonte: <http://www.bioware.com.br/secoes.aspx?id=35>, acessado 01/11/2010).

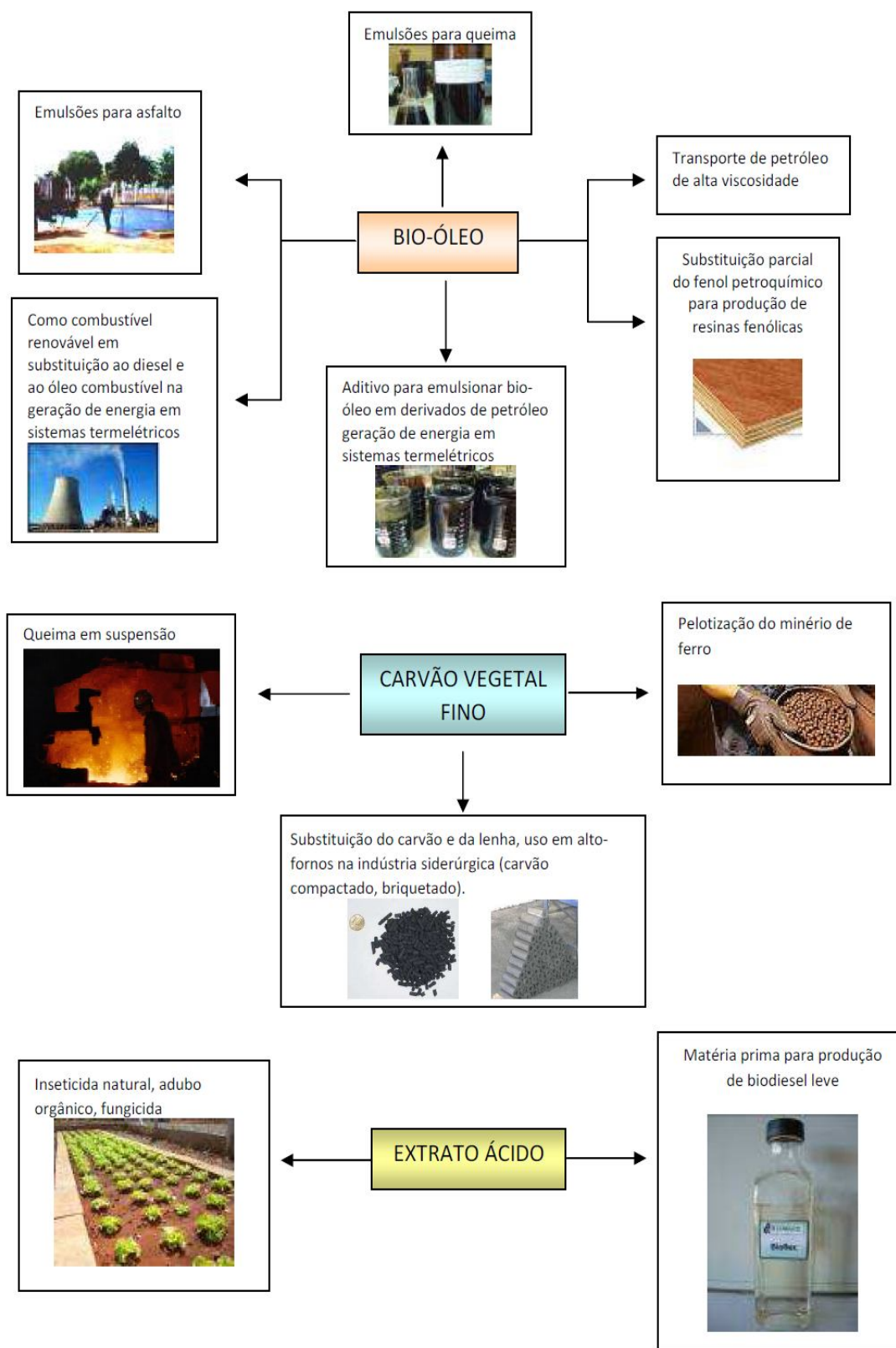


Figura 2.11 – Exemplo de aplicações dos produtos provenientes da pirólise.

(FONTE: <http://www.bioware.com.br/secoes.aspx?id=35>, acessado 01/11/2010)

Tabela 2.4 – Componentes identificados em vários bio-óleos (MAHFUD, 2007).

Composto	%	Composto	%
Ácidos		Álcoois	
metanóico	0,3-9,1	metanol	0,4-2,4
entanóico	0,5-12	etanol	0,6-1,4
propanóico	0,1-1,8	etilenoglicol	0,7-2,0
hidroxiacético	0,1-0,9	Aldeídos	
butenóico	0,1-0,5	formaldeído	0,1-3,3
pentanóico	0,1-0,8	acetaldeído	0,1-8,5
4-oxipentanóico	0,1-0,4	2-propenal	0,6-0,9
hexanóico	0,1-0,3	2-butenal	traços
benzóico	0,2-0,3	2-metil-2-butenal	0,1-0,5
heptanóico	0,0-0,3	pentanal	0,0-0,5
Cetonas		etanodial	0,9-4,6
acetona	0,0-2,8	Ésteres	
2-butanona	0,3-0,9	metil formate	0,1-0,9
2,3-pentenodiona	0,2-0,4	butirolactona	0,1-0,9
3-me-2-ciclopenteno-2-ol-1-one	0,1-0,6	valerolactona	0,0-0,2
ciclohexanona	traços	angelicalactona	0,1-0,2
2-et-ciclopentanona	0,2-0,3	Açúcares	
dimetilciclopentanona	0,0-0,3	levoglucosan	0,4-1,4
trimetilciclopentenona	0,1-0,5	glucose	0,4-1,3
trimetilciclopentanona	0,2-0,4	frutose	0,7-2,9
Fenóis		D-xilose	0,1-1,4
fenol	0,1-3,8	D-arabinose	0,0-0,1
2-metil-fenol	0,1-0,6	celobiosan	0,6-3,2
3-metil-fenol	0,1-0,4	1,6 anidroglucofuranose	0,0-3,1
4-metil-fenol	0,1-0,5	Furanos	
2,3-dimetil-fenol	0,1-0,3	furano	0,1-0,3
2,4-dimetil-fenol	0,1-0,3	2-metil-furano	0,1-0,2
2,5-dimetil-fenol	0,2-0,4	2-furanona	0,1-1,1
2,6-dimetil-fenol	0,1-0,4	furfural	0,1-1,1
2-etil-fenol	0,1-0,3	3-metil-2(3h)-furanona	0,0-0,1
2,4,6-trimetil-fenol	0,0-0,3	álcool furfural	0,1-5,2
1,2-dihidroxi-benzeno	0,1-0,7	ácido furanóico	0,0-0,4
1,3-dihidroxi-benzeno	0,1-0,3	5-metil-furfural	0,1-0,6
1,4-dihidroxi-benzeno	0,1-1,9	5-hidroxi-2-metilfurfural	0,3-2,2
1,2,3-trihidroxi-benzeno	0,0-0,6	Guaiacols	
4-metoxi-catecol	0,0-0,6	2-metoxi fenol	0,1-1,1
Oxigenados		4-metil guaiacol	0,1-1,9
hidroxiacetaldeído	0,9-1,3	etil guaiacol	0,1-0,6
hidroxiacetona	0,7-7,4	eugenol	0,1-2,3
acetal	0,1-0,2	isoeugenol	0,1-7,2
acetiloxi-2-propanona	0,0-0,8	4-propil guaiacol	0,1-0,4
2hidroxi3Me2ciclopentenona	0,1-0,5	acetoguaiacone	0,0-0,8
metil-ciclopenten-1-ona	0,1-1,9	propioguaiacone	0,0-0,8
1-acetiloxi-2-propanona	0,0-0,1	Syringols	
2-metil-3-hidroxi-2-pirona	0,2-0,4	2,6-DiOMe fenol	0,7-4,8
2-Metoxi-4-metilanisol	0,1-0,4	metil siringol	0,1-0,3
4-OH-3-Metoxibenzaldeído	0,1-1,1	4-etil siringol	0,0-0,2
Alquenos		propil siringol	0,1-1,5
dimetil ciclopenteno	0,0-0,7	siringaldeído	0,1-1,5
2-Metil propeno	0,0-0,0	4-propenil siringol	0,1-0,3
Dipenteno	0,0-0,0	4-OH-3,5-diOMe feniletanona	0,1-0,3

2.2.2. Processos de Pirólise Rápida

Na pirólise rápida, busca-se maximizar as quantidades de líquido pirolítico (bio-óleo). Para tal, o processo precisa ser conduzido em reatores com elevadas taxas de aquecimento, moderadas temperaturas finais de pirólise e curtos tempos de residência, tanto da partícula de biomassa quanto da fase gasosa (voláteis e gases), com o intuito de minimizar as reações secundárias entre os voláteis e os demais produtos.

O processo de pirólise rápida pode ser descrito da seguinte forma simplificada:

- a) Ao entrar em contato com o gás aquecido, a partícula de biomassa recebe calor e é gerado um gradiente radial de temperaturas dentro da partícula.
- b) Quando a partícula atinge a temperatura de vaporização dos voláteis nela contidos, estes se volatilizam e, por difusão, cria-se gradiente de concentração de voláteis e consequentemente, um fluxo de voláteis do interior para a superfície das partículas.
- c) Os voláteis agora na superfície da partícula são transferidos para o seio do fluido contínuo por convecção.
- d) Enquanto os voláteis estão migrando do interior da partícula ao seio do fluido, podem acontecer reações de isomerização, condensação, polimerização, etc, de forma a transformar o material volátil em gases ou em carvão pirolítico.

Diante dessas etapas, fica clara a importância de minimizar o tempo de residência do material volátil no leito. Para isso, não somente os tempos de residência da fase gasosa (gases+voláteis) e da partícula de biomassa devem ser reduzidos. É importante também garantir altos coeficientes de transferência de calor e massa, tanto no interior da partícula, quanto desta para o seio do fluido.

Para evitar problemas de transferência de calor e massa no interior da partícula, é necessário que o seu diâmetro seja reduzido até que se possa desprezar a resistência interna de troca de calor e massa. A fim de evitar problemas de transferência de calor e massa da superfície da partícula até o seio do fluido, é necessário escolher um equipamento que proporcione um contato fluido-partícula eficiente. Sob esta perspectiva, ciclones, leitos de jorro e fluidizado são considerados uma ótima opção para proceder ao processo de pirólise rápida. Quanto ao aquecimento do reator, este pode ser direto (interno), quando se queima parte do combustível no próprio reator; ou indireto (externo), quando a energia é suprida mediante gases quentes, aquecimento indireto da areia num reator de leito fluidizado circulante, etc (MESA-PERÉZ, 2004).

O produto líquido obtido pela pirólise rápida é altamente oxigenado e de grande interesse devido ao valor calórico, fácil manuseio e componentes individuais de interesse. Segundo AGUADO (2000), o tratamento do produto líquido obtido pela pirólise rápida consiste da desoxigenação e descarboxilação para reduzir a quantidade de oxigênio e a razão C/H e obter produtos líquidos mais estáveis, homogêneos e menos corrosivos. Para tanto, as principais rotas são usadas: transformações catalíticas, desidratação e craqueamento.

ZANZI (2001) realizaram pesquisas sobre pirólise rápida de resíduos da indústria da cana-de-açúcar. Eles observaram que o rendimento de voláteis é favorecido a altas taxas de aquecimento. No entanto, o pouco carvão proveniente da pirólise rápida tem alta porosidade e reatividade.

As influências de alguns aspectos operacionais sobre a pirólise de biomassa são apresentadas a seguir:

Composição da Biomassa:

A composição química da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise. Estudos de pirólise realizados por DERMIBAS (2006) verificaram que as diferentes formas de lignina presente nas espécies de biomassa influenciam significativamente a quantidade de carbono no produto final da pirólise. A pirólise de lignina pode produzir até 85% de rendimento de carvão vegetal, sendo o restante um extrato ácido contendo água, metanol, acetona e ácido acético, além de pequena quantidade de bio-óleo (compostos fenólicos tais como fenóis simples, guaiacol e cotelol) e gases (GÓGEZ, 2002).

Quanto ao produto gasoso, a origem do CO₂ e CO até a temperatura de 350°C é atribuída principalmente à decomposição da hemicelulose e celulose, enquanto à altas temperaturas, a evolução do CO e CO₂ se deve à degradação da lignina, possivelmente através da liberação do grupo -COOH (carboxílico) e/ou da ruptura do grupo C-O, produzindo também a água. BERGSTROM (1985) apud GÓMEZ (2002) realizaram experimentos de pirólise de hemicelulose e obtiveram como produtos 37,2% de carvão; 33,6% de destilado aquoso; 11,1% de alcatrão e 18,1% de gases (base seca), sendo o destilado aquoso composto por 29% de ácido acético, 0,7% de ácido fórmico e 9% de furfural aproximadamente. Segundo dados fornecidos por RAVEENDRAN et al. (1996), as biomassa que possuem maior teor de celulose apresentam rápida devolatilização e produzem uma menor quantidade de finos de carvão.

Tamanho de Partícula:

A faixa de tamanho de partícula empregado em leitos fluidizados, na qual não há influência significativa do tamanho de partícula sobre o rendimento e qualidade de bio-óleo, foi definida entre 44 μm e 2 mm (SCOTT;PISKORZ, 1982; SCOTT;PISKORZ, 1984; ENCINAR et al., 1996). ROY et al. (1985) apud KERSTEN et al. (2005) relataram um rendimento de quase 74% em peso de produtos líquidos (base úmida) obtido a partir de madeira em pó a 450 °C, enquanto um rendimento de 67 % foi alcançada para lascas de 1 cm de madeira Aspen. Quanto à razão de aspecto da partícula (comprimento/largura), há relatos de que esta não influencia significativamente o tempo de conversão para uma razão de aspecto de 2:1 (WANG et al., 2005). No entanto, sabe-se que o grau de esfericidade da partícula pode influenciar significativamente a fluidodinâmica de leitos móveis, podendo até mesmo inviabilizar a alimentação das partículas no reator.

Propriedades da Biomassa:

GÓMEZ (2002) afirma que a umidade da biomassa tem um efeito significativo sobre a pirólise, sendo que esta é menos drástica quando o processo se realiza com matéria seca e assim, os produtos da pirólise apresentam componentes levemente decompostos, especialmente compostos oxigenados. A densidade da biomassa também afeta os produtos da pirólise. Segundo DI BLASI (1992), biomassas com maior densidade geram menor quantidade de alcatrão primário, porém há um aumento nos rendimentos de carvão e gás. O regime de degradação primária do sólido (liberação de voláteis) depende linearmente da densidade do sólido.

Temperatura do Reator:

O rendimento do produto líquido passa por um ponto de máximo com a variação da temperatura. Para uma variedade de tipos de matérias-primas, tem sido observado que rendimento máximo de bio-óleo é obtido em temperaturas de cerca de 400-550 °C para pirólise rápida em leito fluidizado. De acordo com SCOTT et al. (1988), a melhor qualidade de bio-óleo em termos de valor calórico e razão H/C também são obtidas na temperatura máxima de produção.

Tempo de Residência da Fase Gasosa:

LIDEN et al. (1985) e SCOTT et al. (1999) avaliaram o efeito do tempo de residência do vapor em um reator de leito fluidizado no intervalo de 0,2-0,9 s, a 525 ° C.

Eles descobriram que neste intervalo o rendimento de líquido cai de 75 para 60% em peso. A baixa produção de bio-óleo para tempos de residência prolongados é atribuída a reações secundárias de craqueamento e polimerização dos voláteis à gases e finos de carvão, respectivamente. No entanto, não há estudos disponíveis que analisem a composição do líquido recuperado em função do tempo de residência da fase gasosa.

Posição da Partícula no Reator:

Devido à baixa densidade das partículas de biomassa e de finos de carvão, quando comparadas à partícula inerte (areia), há uma grande dificuldade em se obter uma boa mistura entre as partículas e assim, gerando um grave problema: a segregação entre as partículas. DI BLASI; BLANCA (2001) afirmam que no caso de segregação, as partículas de biomassa são decompostas principalmente na região superior do leito, onde as taxas de transferências de calor são supostamente menores, acarretando em uma menor produção de bio-óleo. No entanto, os experimentos de WANG et al. (2005), que mantiveram as partículas confinadas em diferentes regiões do leito, mostram que o coeficiente de transferência de calor de uma partícula esférica de diâmetros de 10 mm é pouco maior no topo do leito do que na região interna do leito, 475W/m²K e 400 W/m²K, respectivamente; enquanto a diminuição na produção final de bio-óleo foi praticamente insignificante para o estudo em questão.

A seguir são apresentados os tipos de reatores mais empregados no processo de pirólise rápida, bem como os trabalhos mais relevantes sobre a pirólise rápida de biomassa.

2.2.3. Reatores Empregados na Pirólise Rápida

Segundo MESA-PÉREZ (2004), a obtenção dos produtos líquidos da pirólise tem sido o alvo das pesquisas de pirólise realizadas, visto que estes apresentam uma alta densidade energética e consistem na possibilidade de substituir os combustíveis líquidos derivados do petróleo.

Dentre os equipamentos utilizados para pirólise, os que mais se adequam ao processo da pirólise rápida são: leito de jorro; leito fluidizado (borbulhante e circulante); ciclones; cone rotativo, reator de prato rotativo; reator de vórtice; reator de pirólise a vácuo. A seguir serão apresentados alguns desses reatores. A Tabela 2.5 resume as condições operacionais de alguns trabalhos da literatura que empregaram diferentes reatores na pirólise rápida de biomassa, na qual Q_{in} é a vazão de entrada de biomassa, η_L é o rendimento máximo de óleo, τ_g é o tempo de residência do gás e β é a taxa de aquecimento.

Leito Fluidizado:

Os reatores de pirólise em leito fluidizado são adequados à pirólise rápida devido às altas taxas de transferência de calor entre o gás e o sólido, como resultado da grande área superficial da fase particulada. Assim, há condições favoráveis de transferência de calor e homogeneidade da temperatura na câmara da reação (RESENDE, 2003).

Dependendo do tamanho das partículas, se forem demasiadamente grandes, a transferência condutiva de calor dentro da partícula pode ser a etapa limitante e, além disso, a baixa condutividade térmica da biomassa pode introduzir limitações significantes na transferência interna de calor (DI BLASI et al., 2000). No caso de vazões do gás muito baixas, estas podem não promover a mistura das partículas no leito e assim, a etapa de transferência de calor entre o gás e a fase sólida pode ser a etapa limitante do processo.

Tabela 2.5 – Condições operacionais de alguns processos de pirólise rápida de diversas biomassas, em diferentes tipos de reator.

Referências	Biomassa	dp [mm]	Reator	Geometria [m]	Q_{in}	η_L (%m)	T [°C]	τ_g	β
1	casca de arroz	<0,5	tubular	Dc=0,367 H=0,60	Batelada 11-21g	<50	>500	>2 min	>200 °C/min
2	colza	0,6-1,25	tubular	Dc=0,12 H=0,70	10 g	63 a 68	500 a 600	-	30 °C/min
3	Semente de linhaca	0,6-1,8	tubular	Dc=0,008 H=0,90	100 cm ³ /min	57,7	550	-	
4	Bagaço de sorgo	0,5	Leito fluidizado		10 a 100 g/h	52,3 a 69,5	510	0,5 s	-
5	Bagaço de cana oliveira carvalho	0,5-1,0	Leito fluidizado	Dc=0,1 H=0,55 H0=0,163	0,5 K/m ³ s	-	477	-	-
6	palha de arroz	0,154- 0,25	Leito fluidizado	Dc=0,08 H=0,7-1,2	3 kg/h	33,7	500	-	100 a 500 °C/min
7	casca de arroz	3,2	Leito fluidizado	Dc=0,07 H=2,0	7,3 kg/h	56	550	-	
8	alfalfa	2	Leito fluidizado	Dc=0,076	0,8 a 1,5 kg/h	45 a 53	400 a 550	-	3826 a 4527 °C/s
9	serragem		Leito fluidizado	-	-	70 a 80	500	0,5 s	-
10	serragem		Ciclone	Dc=0,06	0,3 a 0,7 kg/h	74	627 na parede	1 s	-
11	serragem		Leito de jorro	Dc=0,123 H=0,205	2 g	72	450	20 a 50 ms	-

¹ TSAI et al., (2006); ² ONAY et al. (2001); ³ ACIKGOZ et al., (2003); ⁴ PISKORZ et al., (1998); ⁵ LATHOUERS; BELLAN (2001); ⁶ LUO et al. (2004); ⁷ JI-LU (2007); ⁸ JUNG; LAMB (2008); ⁹ RADLEIN et al. (1987); ¹⁰ LÈDÈ et al. (2007); ¹¹ AGUADO (1999).

Como o ideal é que o reator opere em condições de regime cinético, é necessário manter o diâmetro das partículas inferior a 2 mm, além de manter uma condição de alta fluidização no leito. A maioria dos leitos fluidizados, empregados na pirólise rápida operam com uma adição de material inerte, geralmente areia, visto que a biomassa tem densidade muito baixa. O material inerte, além de dar estabilidade fluidodinâmica ao processo, auxilia no aquecimento da biomassa.

BOATENG et al. (2007) desenvolveram um processo de pirólise rápida empregando leito fluidizado capaz de processar 2,5 kg/h de biomassa (gramíneas) à 480°C, esquematizado na Figura 2.12. Areia foi adicionada como particulado inerte ao leito. As partículas de biomassa empregadas tinham diâmetro inferior a 0,5 mm. As proporções entre os produtos foram de 11,3% de gases, 13% de finos de carvão e 76,7% de produtos líquidos. Os resultados mostraram que o extrato ácido (fase aquosa) formado na condensação dos voláteis era composto, em sua maior proporção, por hidroxiacetaldeído, leavoglucosan (ambos provenientes da decomposição da celulose) e fragmentos de ácido acético e acetol, sendo que grande parte do ácido acético é atribuído à desacetilação da hemicelulose. Dentre outros compostos detectados, mas em frações menores, estão o glioxal, formaldeído e celobiosan. Quanto ao bio-óleo (líquidos condensados não solúveis em água), é formado basicamente por compostos oligoméricos de alto peso molecular, provavelmente devido à degradação de parte da lignina que se decompõe em temperaturas inferiores à 500°C, que normalmente produz fenóis através da clivagem de éteres e as ligações C-C do polímero da lignina.

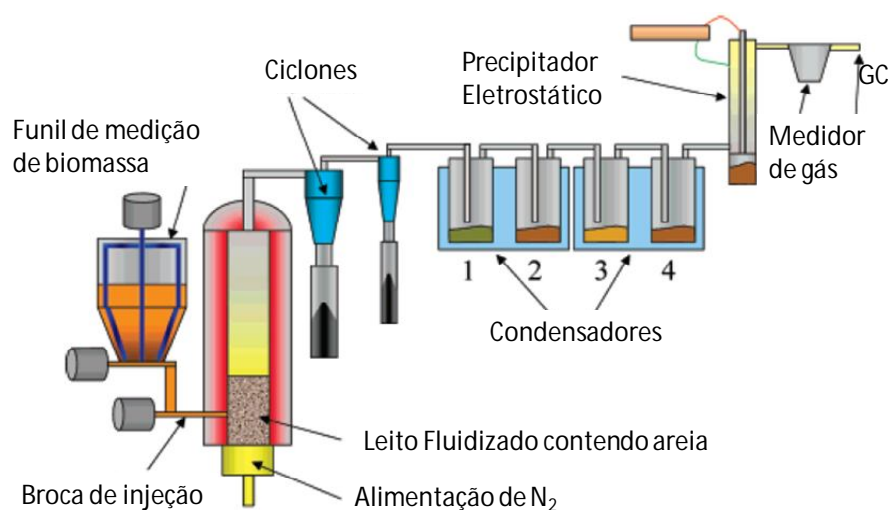


Figura 2.12 – Processo de pirólise rápida empregando leito fluidizado como o reator.
(FONTE: BOATENG et al. (2007))

LEE et al. (2005) estudaram a obtenção de um bio-óleo de alta qualidade (com baixo teor de metais alcalinos) a partir de pirólise rápida da casca de arroz em leito fluidizado, acoplado à um sistema de remoção de finos de carvão. A temperatura ótima de reação em que foi maximizada a produção do bio-óleo está entre 410-510°C. Quanto ao produto gasoso, composto majoritariamente por CO, CO₂ e CH₄, observou-se também que, a altas temperaturas, há um aumento das frações de CO, CH₄ e outros gases com alto poder calorífico.

WANG et al. (2005) realizaram experimentos de pirólise de biomassa (bambu e serragem) em leito fluidizado com as seguintes condições experimentais: tamanho de partícula de 0,7 a 17 mm, tempo de residência do vapor de 0,25 a 6 s, temperatura do reator entre 350 e 800 °C, mantendo a partícula de biomassa em diferentes posições dentro do leito (no topo e na região interna). O rendimento máximo de bio-óleo (65%) foi obtido entre 450 e 550°C. Foi possível observar que para partículas maiores que 3 mm, há um aumento substancial na quantidade de água presente no produto líquido, o que diminui o poder calorífico do bio-óleo formado. Como o leito empregado era pequeno, o tempo de residência dos vapores não foi crítico, sendo que a 500 °C, um tempo de residência de 5 s se mostrou suficiente para evitar reações secundárias de craqueamento dos vapores à gases não condensáveis.

Leito de Jorro:

Poucos trabalhos de pirólise em leito de jorro são encontrados na literatura, sendo que alguns destes usam biomassa como reagente. Alguns trabalhos também empregam o leito de jorro no processo de gaseificação e combustão. Dentre os trabalhos em que o leito de jorro é aplicado à pirólise, gaseificação e combustão, podemos citar: pirólise de carvão em leito de jorro (JARALLAH; WATKINSON, 1985; TEO; WATKINSON, 1986; ROVERO; WATKINSON, 1990); ultra-pirólise de propano em reator de leito de jorro (STOCKER et al., 1989); pirólise com combustão parcial de finos de xisto betuminoso (< 6,35 mm) em leito de jorro (30 cm de diâmetro) (LISBOA; WATKINSON, 1992); pirólise e gaseificação de lodo de esgoto (PATERSON et al., 2004); gaseificação de casca de coco (HOQUE; BHATTACHARYA, 2001); gaseificação de biomassa granulada para emprego em células combustível (JUREWICZ; LEMOINE, 2004).

A pirólise de carvão para obtenção de produto líquido foi estudada por JARALLAH; WATKINSON (1985), empregando leito de jorro. Procurou-se investigar o efeito do tamanho da partícula de carvão sobre o rendimento dos produtos. Observou-se

um rendimento máximo de produto líquido quando o diâmetro foi reduzido de 2,28 para 0,65 mm. Apesar de desenvolver um modelo simples de devolatilização de primeira ordem, capaz de descrever os efeitos da taxa de alimentação de carvão no reator, tempo de reação e temperatura sobre a produção de compostos voláteis, a modelagem não foi capaz de contabilizar o efeito do tamanho das partículas.

HUFF; VASALOS (1998) estudaram a pirólise oxidativa de gás natural em reator de leito de jorro para produção de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , dentre outros produtos. Os estudos mostram que o processo de pirólise oxidante é economicamente muito atraente, no entanto o reator em leito de jorro, que neste processo opera a temperaturas altas de pelo menos $1100^\circ C$, mostrou-se um sistema com desafios a serem vencidos, principalmente quanto às questões de segurança de operação e cuidados com o material (do próprio leito, do inerte).

AGUADO (1999) projetou um leito de jorro aplicado à pirólise de serragem de madeira, operando em um regime entre o jorro convencional e o regime de jorro diluído (*"jet spouted"*), com o objetivo de maximizar a produção da fração líquida. Foram empregadas correlações para projetar o leito de forma que este fosse estável. Para manter a fluidodinâmica do leito e evitar aglomeração entre as partículas, foi acrescentada certa quantidade de areia ao leito. As condições operacionais do leito encontram-se na Tabela 2.3.

A planta de pirólise em leito de jorro utilizada por AGUADO (1999) é composta de: sistema de alimentação de sólidos; sistema de mistura e alimentação de gases (reagentes ou inertes); reator de pirólise (leito de jorro); sistema de condensação dos produtos líquidos da reação; sistema de extração e resfriamento rápido (*quenching*) do carvão formado; sistema de análise dos gases produzidos, como mostra a Figura 2.13.

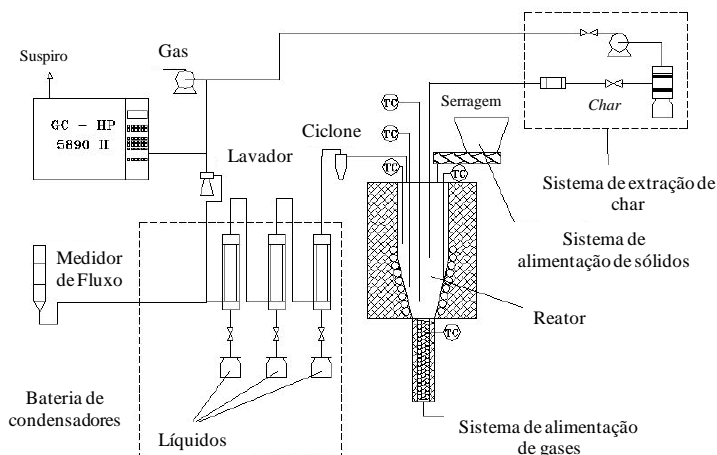


Figura 2.13 – Fluxograma do sistema reacional de pirólise em leito de jorro.
(FONTE: AGUADO (1999))

O reator pode operar desde o regime de jorro convencional a um regime de jorro diluído (*jet spouted*), podendo alcançar tempos de residência de gás curtíssimos, da ordem de 20 ms, a depender da altura de leito estático e da velocidade de alimentação do inerte.

Na tampa do reator, além das quatro entradas para termopares, há também três orifícios, um para o tubo de alimentação de sólido, outro para a saída de gases e vapores produzidos pela reação e outro para a introdução de um tubo de extração de carvão produzido na reação.

Ensaio contínuos e descontínuos foram realizados a fim de obter produtos a distintas temperaturas e determinar a conversão ao longo do tempo, respectivamente. Os ensaios descontínuos foram realizados com 10 g de areia e 2 g de biomassa, a temperaturas de 35, 400, 450, 500, 600 e 700 °C, em tempos entre 5 e 360 s. Foram utilizadas partículas de biomassa entre 0,8 e 2 mm. De acordo com o autor, esse diâmetro de partícula não apresenta problemas de elutrição, trabalhando com uma velocidade de 20% superior a de jorro mínimo, além de não apresentar problemas de transferência de calor e massa. Quanto a alimentação de serragem, esta era realizada por um pulso.

Os ensaios contínuos, responsáveis por obter quantidades suficientes dos produtos para posterior caracterização e para o estudo da dependência das propriedades com a temperatura, foram conduzidos a uma taxa de alimentação de sólidos de 1 a 10 g/mim. Neste caso, 10 g de areia também foram adicionadas ao leito e a velocidade de gás foi mantida superior a de jorro mínimo para a massa de partículas que compõe o leito.

No decorrer da reação, o leito está sujeito à segregação, já que as partículas de carvão, que são menos densas, apresentam trajetória mais ampla, caindo mais próximas à parede enquanto as partículas de areia e biomassa se concentram mais no centro do leito. O fenômeno de segregação possibilita a retirada contínua das partículas já totalmente reagidas. O tempo de residência do carvão pode ser controlado modificando a altura do tubo de extração. Já o tempo de residência do gás pode ser estabelecido pela variação da vazão de alimentação do gás.

ABDUL SALAM; BHATTACHARYA (2006) compararam a gaseificação de carvão realizada em dois reatores de leito de jorro diferentes: um com distribuidor de ar na região central da base e outro com distribuidor de ar anular na base. O efeito da velocidade de jorro e do tipo de distribuidor sobre o desempenho de gaseificação foram discutidos. A temperatura no estado estacionário do leito denso variou entre 979 e 1183 °C para o leito com distribuidor central e entre 964 e 1235 °C para o leito com distribuidor anular. À altas velocidades do gás, a eficiência de gaseificação foi maior para o leito de jorro com

distribuidor anular, provavelmente devido à maior eficiência de contato proporcionada por essa configuração do leito de jorro (RASUL; BHATTACHARYA, 1992).

AGUADO et al. (2005) empregaram a pirólise térmica para reutilização de resíduos plásticos. O reator de leito de jorro cônico utilizado nesse trabalho mostrou-se mais eficiente que leitos fluidizados quanto à manipulação de sólidos pegajosos, diminuindo os fenômenos de aglomeração de partículas, que podem causar defluidização. Neste reator, o movimento cíclico das partículas de areia permite seu revestimento uniforme com o plástico fundido. Além disso, a alta velocidade das partículas gera colisões com energia suficiente para evitar sua aglomeração. A espessura crítica da camada de plástico é uma ordem de magnitude maior do que a correspondente para o leito fluidizado, o que dá lugar a um maior rendimento por unidade de volume de reator.

Pneus provenientes de sucata foram pirolisados em um reator de leito de jorro cônico a 425, 500, 550 e 610 °C em batelada, por ARABIOURRUTIA et al. (2007). Os produtos obtidos na pirólise foram analisados on-line em um cromatógrafo a gás. Foi possível observar que a temperatura tem uma grande influência sobre a distribuição dos produtos, sendo que a quantidade de gás e a fração de aromáticos aumentam com o aumento da temperatura, enquanto a fração de extrato ácido diminui. Os autores afirmam ainda que o leito de jorro proporciona um contato gás-sólido mais eficiente do que o obtido em leito fluidizado, e conseqüentemente possui valores maiores dos coeficientes de transferência de calor e massa. Além de alcançar altas produtividades em temperaturas ligeiramente inferiores às de um reator de leito fluidizado, o leito de jorro opera com tempo de residência do gás reduzido, o que contribui para minimizar as reações secundárias.

Como parte integrante desse estudo, também foram investigadas a velocidade de jorro mínimo da mistura entre as partículas de pneu e o inerte (areia) (OLAZAR et al., 2006) e a cinética da pirólise de pneus (OLAZAR et al, 2008). LOPEZ et al. (2010 b) realizaram a pirólise contínua de pneus em um reator de leito de jorro cônico e os resultados (rendimento, composição da fração volátil e carbono propriedades preto) foram comparados com aqueles obtidos no modo de operação batelada. A operação contínua na faixa de 425–600 °C, dá lugar a um rendimento de 1,8–6,8 % em massa de gases; 44,5–55,0 % de extrato ácido (hidrocarbonetos na faixa C₅-C₁₀, com um rendimento máximo de limoneno de 19,3 % a 425 °C); 9,2–11,5 % de bio-óleo e 33,9–35,8 % de finos de carvão. As principais diferenças entre os processos contínuos e descontínuos são na produção de compostos aromáticos leves, que é maior no processo contínuo, enquanto a fração de líquido pesado ou bio-óleo é maior no processo batelada.

ELORDI et al. (2007 a,b) realizaram pirólise catalítica de polietileno de alta densidade em leito de jorro operando em batelada. Segundo os autores, a capacidade de transferência de calor entre fases características dos leitos de jorro torna-o adequado para o estudo da cinética de pirólise térmica de poliolefina e para a produção seletiva de ceras. O leito de jorro cônico tem grande versatilidade no tempo de residência do gás, que pode ser reduzido de 1 s (condição de jorro mínimo) para 20 ms (condição de jorro jato ou jorro diluído), minimizando assim as reações secundárias que produzem compostos aromáticos policíclicos. Nos primeiros 50 s de operação foram formados principalmente gás e frações líquidas. Próximo aos 80 s de operação ocorre a taxa máxima de decomposição do polietileno, referente à formação de compostos aromáticos. Os resultados mostraram que a zeolita HY, empregada como catalisador, é um catalisador seletivo para a produção de gasolina, que chega a ter rendimento de 69% em peso. Esta fração da gasolina é constituída essencialmente por iso-parafinas de cinco e seis átomos de carbono e compostos aromáticos, como xileno e tolueno. O rendimento da fração de gás é de cerca de 25% em peso, com propileno e butenos como os principais produtos, que são interessantes para utilização como matéria-prima na indústria de polímeros.

Recentemente, LOPEZ et al. (2010a) realizaram a pirólise de poli-metacrilato de metila (PMMA), em uma unidade de leito de jorro cônico. A influência da temperatura sobre a distribuição de produtos de pirólise em reator de leito de jorro cônico foi estudada na faixa de 673-823 K. Os produtos obtidos a baixas temperaturas são principalmente os monômeros do polímero utilizado para o estudo de metacrilato de metila (MMA) e acrilato de etila (EA). Quando aumenta-se a temperatura de pirólise, a produção de monômeros é menor devido à presença acentuada das reações secundárias, e há um aumento significativo na produção de gases. A recuperação máxima de monômero foi obtido a 673 K, com os rendimentos do metacrilato de metila e do acrilato de etila de 86,5% e 6,2%, respectivamente.

Ciclone

LÉDÉ (2000) relata os resultados experimentais de pirólise rápida de serragem de madeira realizada em dois reatores ciclone. A flexibilidade do reator ciclone é tal que, de acordo com o sistema de condições operacionais, ele pode ser usado tanto para a gaseificação quanto para pirólise rápida biomassa. A Figura 2.14 apresenta um esquema do sistema reacional utilizado por LÉDÉ (2000).

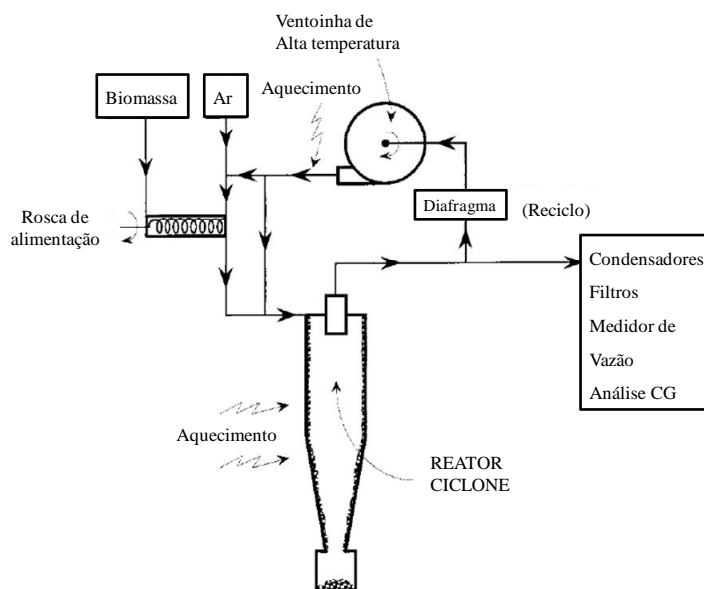


Figura 2. 14 – Unidade de pirólise rápida usando ciclone como reator.
(FONTE: LÉDÉ (2000))

As reações de craqueamento da fase vapor ocorrem principalmente em uma camada quente muito fina e estreita próxima à parede aquecida do ciclone. Os resultados revelam o ciclone como um eficiente reator multifuncional, capaz de aquecer a partícula de biomassa e realizar a pirólise em menos de um segundo, bem como realizar a separação dos produtos, no qual os finos de carvão saem na extremidade inferior do equipamento enquanto os gases e voláteis saem no topo do reator, como nos ciclones convencionais. Além disso, o reator ciclone não necessita da adição de material particulado inerte.

As propriedades gerais do ciclone como um reator químico têm sido extensivamente estudadas. Os resultados mostram que a fluidodinâmica das partículas é bastante próxima a de um escoamento empistonado, resultando em maiores seletividades do que, por exemplo, as obtidas em leito fluidizado.

LÉDÉ et al. (2007) realizaram experimentos com a biomassa a vazões que variam de 0,3–0,7 kg/h, tamanhos de partículas de cerca de $350 \cdot 10^{-6}$ m, com tempo de residência de aproximadamente 1 s e temperatura da parede do ciclone entre 900 e 983 K. A produção do bio-óleo atingiu cerca de 74% em relação à biomassa reagida, com produção de 10% de finos de carvão e 16% de gases permanentes. A maior fração dos produtos sólidos é automaticamente separada dos gases condensáveis e vapores na parte inferior do reator. A maioria das propriedades físico-químicas do bio-óleo produzido no ciclone é semelhante àquele obtido em outros reatores convencionais.

2.3. Cinética de Degradação Térmica

De acordo com AGUADO (1999), o conhecimento da cinética da pirólise de biomassa vegetal tem sido de grande interesse do campo científico, não somente devido sua importância, mas também por estar presente em outros processos termoquímicos como a combustão e a gaseificação.

O processo de pirólise é complexo, sendo composto de muitas reações paralelas primárias e secundárias, assim como reações competitivas. Sendo assim, é difícil propor mecanismos para caracterizar com precisão a decomposição da biomassa, e também para compreender a ordem dessas reações (ÓRFÃO et al., 1999). No entanto, para aplicações práticas de engenharia, pode ser suficiente considerar apenas as características básicas da decomposição térmica, através de mecanismos simplificados (GRONLY et al., 2002).

A seguir são apresentadas as técnicas experimentais empregadas na obtenção de dados de perda de massa em função da temperatura/tempo a fim de obter a cinética da reação de pirólise. São também apresentados alguns dos modelos mais empregados na modelagem da cinética da pirólise lenta.

2.3.1. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma área da físico-química voltada para a pesquisa de materiais e análise térmica. É baseada no registro contínuo de mudanças de massa de uma amostra de material, como uma função de uma combinação temperatura-tempo, e também da pressão e da composição do gás.

Uma pequena amostra do material é colocada em um braço de uma micro-balança com gravador, também chamada de termo-balança onde aquele braço e a amostra são colocados em um forno. A temperatura de forno é controlada em um perfil temperatura/tempo pré-programado, ou no modo taxa-controlada onde o valor pré-programado das mudanças de peso impõe a mudança de temperatura do modo necessário a alcançar e manter a taxa de peso-mudança desejada. Os perfis de temperatura mais comuns são: saltando para a curva isotérmica e permanecendo nela durante um tempo especificado, aumentando temperatura à taxa constante (aquecimento ou esfriamento linear, e combinação de rampa e segmentos de saturação).

O ambiente gasoso pode ser: ar ambiente, vácuo, gás inerte, gases oxidantes/redutores, gases corrosivos, vapores de líquidos. A pressão pode variar de alto

vácuo ou vácuo controlado, para pressão elevada e alta (o que não é prático devido a fortes perturbações).

Geralmente, esta técnica é empregada para investigar a estabilidade térmica e decomposição, desidratação, oxidação, determinação de conteúdo volátil e outras análises de composição, como corrosão gasosa em temperatura alta, etc.

Os dados cinéticos obtidos por TG são confiáveis apenas para processos irreversíveis. Embora muitos processos industriais pudessem se beneficiar das investigações termogravimétricas, a indústria está frequentemente desanimada pelas discrepâncias naturais entre os dados produzidos por amostras da ordem de miligramas.

Diferenças quantitativas referentes a análises termogravimétricas são causadas por inúmeros fatores, que inclui o uso de amostras levemente diferentes, origem geográfica da amostra, idade ou parte específica da planta. A dificuldade na análise cinética também existe na separação entre os efeitos químicos e de fenômenos de transporte. Um dos principais pontos, em relação a efeitos de transferência de calor e massa de calor na análise cinética, é o tamanho ou massa da amostra durante a pirólise que pode causar gradientes espaciais de temperatura ou significantes diferenças de temperatura entre a amostra e o medidor de temperatura (resistência à transferência de calor externa não negligenciável) (AGUADO, 1999).

No emprego desta técnica para levantamento da cinética da pirólise de biomassa, AGUADO (1999) verificou que é necessário realizar um vácuo severo antes de ocorrer a degradação térmica em meio inerte.

A análise termogravimétrica de amostras de biomassa tem sido realizada extensamente a fim de determinar as características da sua volatilização e assim, descrever a cinética da reação e calcular os parâmetros cinéticos envolvidos, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial.

Como os experimentos visam conhecer a cinética de degradação térmica, efeitos de difusão devem ser eliminados a fim de que a etapa de reação seja a limitante frente às etapas de transferência de calor e massa. No caso da serragem utilizada por AGUADO (1999), o diâmetro máximo no qual este efeito não ocorre é da ordem de 0,3 mm.

CONNOR; PISKORZ (1994), a partir de experimentos de termogravimetria (TGA) observaram que cada subcomponente da biomassa se degrada a uma faixa de temperatura e assim, definiram diferentes zonas de reação, como mostra a Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Devolatilização da biomassa em função da temperatura.
(FONTE: CONNOR; PISKORZ (1994))

Zonas	Faixa de temperatura	Característica da decomposição
Zona I	< 100°C	Perda da umidade do material
Zona III	100°C a 250°C	Decomposição dos extrativos
Zona III	250°C a 350°C	Predomina a decomposição da hemicelulose
Zona IV	350°C a 500°C	Decomposição da celulose e parte da lignina
Zona V	> 500°C	Decomposição do restante da lignina

A Tabela 2.7 relaciona a zona de temperatura de decomposição com a quantidade de voláteis desprendidos durante o experimento de termogravimetria. Pode-se observar que a zona de decomposição em que há maior devolatilização é a Zona IV, na qual a celulose se decompõe. Pode-se observar que cada material apresenta suas próprias características de decomposição. Por exemplo, por um lado a casca de arroz libera somente 61.4% de voláteis, por outro, o bagaço de cana-de-açúcar libera aproximadamente 85% de voláteis, o que ocorre provavelmente devido ao maior teor de celulose no bagaço (GÓMEZ, 2002).

Tabela 2.7– Distribuição da evolução dos voláteis em função das faixas de temperatura.
(FONTE: CONNOR; PISKORZ (1994))

Biomassa	Umidade	Distribuição de voláteis por zonas de temperatura (%massa)				
	Zona I ($<100^{\circ}\text{C}$)	Zona II ($100\text{-}350)^{\circ}\text{C}$	Zona III ($250\text{-}350)^{\circ}\text{C}$	Zona IV ($350\text{-}500)^{\circ}\text{C}$	Zona V ($>500^{\circ}\text{C}$)	
Bagaço de cana	6,11	2,92	5,72	65,73	4,60	
Casca de coco	9,23	1,96	7,11	55,00	8,29	
Caca de amendoim	13,12	6,11	8,72	30,84	17,54	
Pé de milho	7,32	2,72	12,17	50,80	11,07	
Casca de milho	3,90	2,99	5,26	59,56	8,05	
Casca de arroz	8,66	1,38	2,34	42,54	6,47	
Palha de arroz	7,75	1,62	3,47	47,83	7,01	
Madeira (Subadul)	7,32	3,69	4,82	61,68	7,00	

Um exemplo da forma usual dos gráficos da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura para materiais lignocelulósicos encontra-se na Figura 2.15 (a), na qual se observa a presença de dois picos nítidos, comumente relacionados à degradação dos principais subcomponentes hemicelulose e celulose, sendo a decomposição da lignina distinguida por uma parte de um pico coincidente com o da celulose. No entanto, a presença de mais picos na curva da derivada da perda de massa (DTG) é comum e está relacionada a composição de cada biomassa. A Figura 2.15 (b) mostra a curva DTG obtida nos ensaios termogravimétricos de resíduos de tomate.

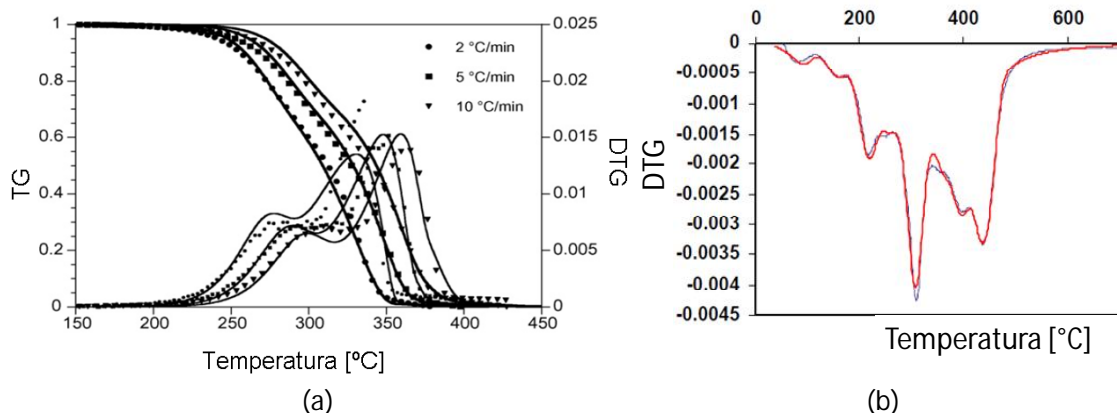


Figura 2.15 – Gráficos obtidos através da técnica de termogravimetria para materiais lignocelulósicos: (a) curva TG e DTG para resíduos de milho Gavott (b) curva DTG para resíduos de tomate

(FONTE: a) MÜLLER-HAGEDORN; BOCKHORN (2007); b) MANGUT et al. (2006))

2.3.2. Modelos Cinéticos de Degradação Térmica Primária

A modelagem e otimização da técnica de pirólise são essenciais para a melhoria de processos e novas aplicações industriais de grande porte. O conhecimento da cinética e fenômenos de transporte tem grande relevância para projetar gaseificadores e reatores de pirólise. De acordo com XIU et al. (2008), a maioria das investigações nas últimas décadas têm-se centrado principalmente na pirólise lenta usando analisadores termogravimétricos.

Um importante aspecto deve ser considerado quando a decomposição primária é estudada, é que os efeitos das reações secundárias devem ser minimizados. No entanto, nem sempre é possível separar as duas classes de reações. Para limitar as reações secundárias do material volátil, a temperatura deve ser mantida abaixo de 773 K.

Na análise termogravimétrica, realizada a taxas de aquecimento lentas e amostras suficientemente pequenas para garantir o controle cinético, a degradação primária se inicia em cerca de 500 K, com taxas rápidas de aquecimento, a degradação ocorre a 573 K e o processo é terminado por cerca de 700 a 750 K (ANTAL; VÁRHEGYI, 1995; PULE; ZAROR, 1984; SHAFIZADEH, 1985). A perda de massa resulta da atividade de inúmeras reações. As curvas termogravimétricas são utilizadas na formulação de mecanismos semi-globais (DI BLASI, 2008).

A formulação de modelos cinéticos baseados em reações competitivas, paralelas irreversíveis de primeira ordem permitem estimar as diferentes frações dos produtos da pirólise (SHAFIZADEH; CHIN, 1977; THURNER; MANN, 1981; SCOTT; PISKORZ, 1982; LIDEN et al., 1988; KOUFOPANOS et al., 1991; DI BLASI, 1996; MILLER; BELLAN, 1997;

DI BLASI;BLANCA, 2001). Os erros mais importantes nos experimentos de termogravimetria estão relacionados com a medida de temperatura e ao aquecimento/resfriamento de amostras, devido à demanda de calor da reação química. Como consequência dessas limitações, tem-se uma energia de ativação a um único passo, medida a altas taxas de aquecimento e quase sempre menor que o valor verdadeiro (ANTAL; VÁRHEGYI, 1995). Outra consequência é que a perda de massa é reportada a temperaturas muito maiores do que geralmente ocorre. Por essa razão, ainda não se tem encontrado modelos de pirólise capazes de prever satisfatoriamente a perda de massa obtida sobre escalas largas de condições de pirólise (MANYÀ; ARAUZO, 2008).

Os modelos cinéticos fazem uso da dependência de Arrhenius na temperatura, introduzindo os parâmetros de energia de ativação e o fator pré-exponencial, usando uma dependência linear ou de *power-law* na fração mássica do componente, que pode ser acompanhado de algum parâmetro (os expoentes). A seguir serão descritos os principais métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos de diferentes modelos, considerando apenas a degradação primária da biomassa.

Métodos Isoconversionais:

A utilização dos modelos isoconversionais, ou livre-modelos, é recomendada como uma forma confiável de obtenção de informações consistentes a partir de dados termogravimétricos dinâmicos (VYAZOVKIN; WIGHT, 1999). As vantagens dos modelos isoconversional estão em estimar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação, sem ter nem o conhecimento da rota de decomposição, nem a ordem dessas reações.

Apesar de não descrever em detalhe os dados de taxa de perda de peso, os métodos isoconversionais podem gerar resultados cinéticos consistentes e permitir uma previsão razoável de conversão final do processo de pirólise (BIAGINI et al., 2002; ÓRFÃO et al., 1999). Dentre os modelos isoconversionais dispostos na literatura podemos citar: método de Kissinger (CHO et al., 1998; STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; SENNECA, 2007; YAO et al., 2009; NA et al., 2008; JIANG et al., 2010); método de Ozawa (STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; MIN et al., 2007; SHIH, 2007; ABOULKAS et al., 2009; SANCHÉZ et al., 2009; YAO et al., 2009; XIAO et al., 2009), Starink (STARINK, 1996; STARINK, 2003; STARINK, 2007); método de Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971; XIAO et al., 2009) e Friedman (FRIEDMAN, 1964; SENNECA, 2007; STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; SANTHOSH et al., 2008; YAO et al., 2009; ZHANG et al., 2009; XIAO et al., 2009).

Modelo de Reação Global – Modelo a um Estágio:

Uma descrição simplificada do processo de decomposição primária é baseada em processos de reação a um componente, ou um estágio. Nesse caso, a curva da derivada da perda de massa (DTG) é aproximada por apenas um pico que é ajustado para a parte central da curva DTG, como mostra a Figura 2.16. Por ter apenas uma curva, esse modelo não é capaz de reproduzir detalhes da curva DTG, visto que a biomassa se degrada como um todo com apenas uma velocidade de reação.

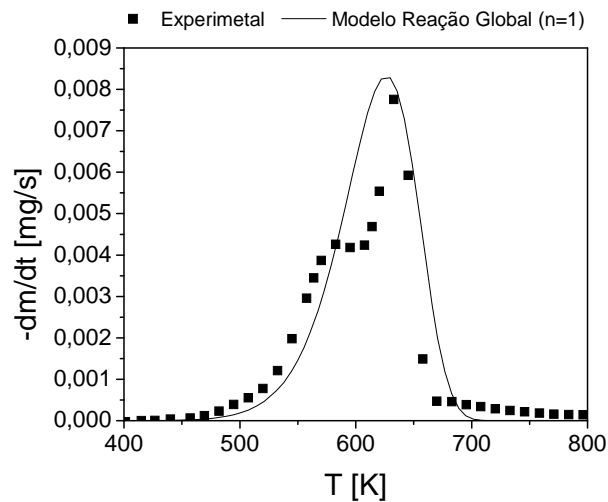


Figura 2.16 – Exemplo de ajuste do modelo de reação global a dados da derivada da perda de massa em função da temperatura.

O valor da energia de ativação global pode ser calculado por meio da linearização da equação da taxa de reação ou pode-se realizar um ajuste não linear sobre a equação da taxa de reação e assim encontrar os valores dos parâmetros cinéticos: energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (k_0) e a ordem de reação (n).

Este modelo, apesar de não capturar todas as características da pirólise tem sido muito empregado como meio de encontrar a energia de ativação total do processo. Como este modelo é teoricamente o mesmo que originou os métodos isoconversionais, HU et al. (2007) utilizaram a energia de ativação encontrada pelo método de Ozawa como parâmetro no modelo cinético de reação global a fim de encontrar uma possível ordem da reação. Os valores de ordem de reação por eles encontrados são altos e variam entre 3,3 e 5,4, para diferentes biomassas.

Modelo de Reações Consecutivas:

Na maioria dos experimentos termogravimétricos dinâmicos de materiais lignocelulósicos, há três pseudocomponentes ou zonas que coincidem com os subcomponentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose se decompõe entre 498–598 K, a celulose entre 598-648 K, e a lignina se decompõe gradualmente ao longo da faixa de temperatura de 523-773K (DI BLASI, 2008).

No modelo de reações consecutivas (modelo RC), cada pico da curva DTG (análise termogravimétrica diferencial) corresponde à decomposição individual e sequencial dos pseudocomponentes, como se não houvesse interação entre eles (GRONLI et al, 1999; MUI et al., 2008; GONZÁLES et al., 2003; RAO; SHARMA, 1998; WILLIAMS; BESLER, 1993). Assim, o pressuposto de que a degradação da lignina ocorre após a degradação de hemicelulose pode levar a imprecisões na estimação de seus parâmetros cinéticos.

Muitos autores, ao fazerem a regressão da taxa de reação em cada pico, estão na verdade aplicando o modelo de reações consecutivas (RC), pois estão admitindo que em dado intervalo de temperatura, aquela decomposição se refere a apenas um subcomponente. Outra forma de aplicar o Modelo RC é empregando técnicas de ajuste não linear para a estimação dos parâmetros cinéticos.

Modelo de Reações Paralelas Independentes:

O modelo de devolatilização considerando reações paralelas e independentes consiste em uma forma prática para descrever matematicamente a curva DTG. Neste modelo, os pseudo-componentes da biomassa são degradados individualmente, garantindo uma eventual decomposição simultânea. Assim, a taxa de perda de massa é calculada considerando-se as taxas individuais de reação e as respectivas frações mássicas.

Os resultados da devolatilização de biomassa relatados na literatura mostram que este modelo fornece parâmetros com valores consistentes e apresenta um baixo erro de ajuste aos dados experimentais de perda de massa, obtidos por termogravimetria.

Os valores de energia de ativação encontrados na literatura quando empregados os modelos de reações paralelas independentes estão entre 80 e 200 kJ/mol para hemicelulose (DI BLASI, 2008; HU et al., 2007; RAO; SHARMA, 1998; MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ et al., 2003), 195-286 kJ/mol para celulose e 18-95 kJ/mol para lignina (DI BLASI, 2008; HU et al., 2007; GÓMEZ, 2006; MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GÓMEZ et al., 2004; ÓRFÃO et al., 1999; VAMVUKA et al., 2003).

A Figura 2.17 mostra o resultado típico da modelagem considerando reações paralelas e independentes, na qual pode-se observar que a curva da derivada da perda de massa é composta pela contribuição da dedração individual dos seus principais subcomponentes, hemicelulose, celulose e lignina. No caso da decomposição na presença de atmosfera oxidante, um terceiro pico visível aparece após a decomposição da lignina, referente à combustão dos finos de carvão formados, e assim, um quarto subcomponente pode ser acrescentado (GIANESELLA, 2010), como mostra a Figura 2.17 (b) .

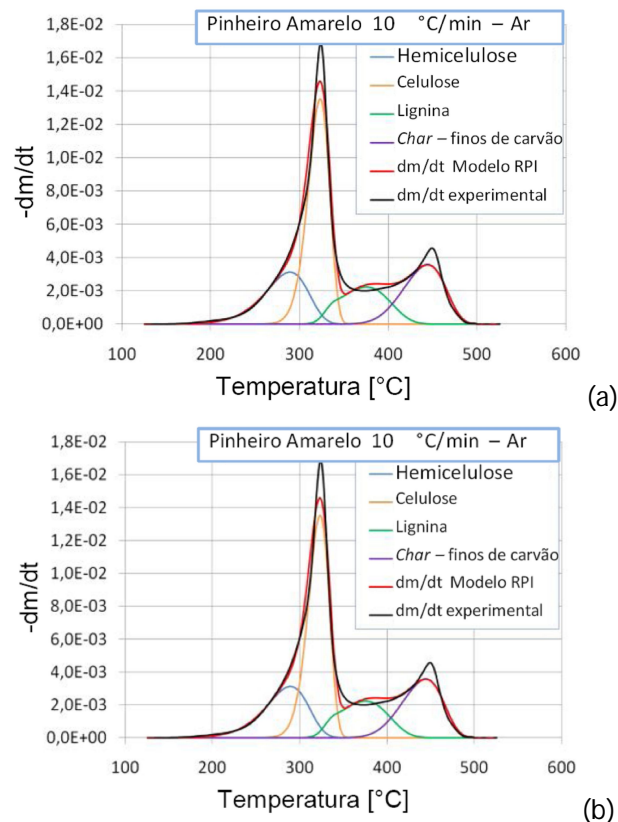


Figura 2.17 – Exemplo da aplicação do modelo cinético RPI à pirólise de pinheiro amarelo (10 °C/min): (a) atmosfera inerte – N₂; (b) atmosfera oxidante (ar) na qual ocorre combustão dos finos de carvão (GIANESELLA, 2010)

O sistema de equações formado pelo Modelo RPI é complexo e as rotinas computacionais baseadas nos métodos clássicos de otimização nem sempre conseguem resolver o sistema, principalmente devido à sensibilidade ao chute inicial do parâmetro, o que se agrava quando há uma grande quantidade deles. Uma alternativa para a resolução de problemas inversos, ou seja, estimação de parâmetros de um modelo a partir de dados experimentais, é o emprego de metodologias não-determinísticas, como o método de evolução diferencial, descrito a seguir.

2.3.3. Estimação de Parâmetros Empregando o Algoritmo de Evolução Diferencial

A abordagem clássica, ou determinística, é baseada no cálculo variacional, e assim, apresenta dificuldades no tratamento da continuidade, convexidade, multimodalidade e no tratamento de valores discretos. Além disso, como existem vários pontos de mínimo ou máximo locais além do global, há a possibilidade do método empregado ficar aprisionado em um ponto local.

Os métodos randômicos, ou não-determinísticos, fundamentam-se nos processos de seleção natural da luta pela vida e da genética das populações. Assim, esses métodos dispensam o uso de derivadas e tem mais facilidade de escapar de um ponto local. Além disso, esses métodos não investem todo o esforço computacional em um único ponto, mas operam sobre uma população de pontos (COELHO, 2003) e assim, seu desempenho varia a cada execução (LOBATO, 2008).

No contexto de estimação de parâmetros, métodos de otimização baseados em fenômenos naturais e abordagens estruturais têm sido desenvolvidos para superar os problemas associados aos métodos clássicos de otimização (DEB, 2001; STORN et al., 2005).

O desenvolvimento de Métodos Não-Determinísticos constitui uma alternativa promissora para o tratamento de problemas reais devido à sua simplicidade conceitual, facilidade na implementação, por não requererem uso de informações sobre derivadas; serem capazes de escapar de um ótimo local. O algoritmo de Evolução Diferencial (DE) é um dos mais promissores dos métodos. Tem sido demonstrado empiricamente que esta abordagem é um método de otimização eficiente e robusto que supera alguns algoritmos genéticos tradicionais (BABU; SASTRY, 1999).

O algoritmo DE é uma técnica de otimização evolutiva proposta por STORN; PRICE (1995) para resolver o problema de ajuste polinomial de Chebyshev. Esta abordagem difere de outros algoritmos evolucionários no regime de mutação e fase de recombinação utilizado. De acordo com STORN et al. (2005) as principais vantagens de seu método são as seguintes: estrutura simples, facilidade de uso, velocidade e robustez. No entanto, há a desvantagem do elevado número de avaliações da função objetivo.

A técnica de Evolução Diferencial tem sido aplicada com sucesso em vários estudos de caso, tais como o projeto de filtro digital (STORN, 1995), processo de fermentação batelada (CHIOU; WANG, 1999), a estimativa de parâmetros de transferência de calor em um reator (BABU; SASTRY, 1999), síntese e otimização sistema de destilação

com integração energética (BABU; SINGH, 2000), otimização de uma reação de alquilação (BABU; GAURAV, 2000), estimativa de parâmetros de um processo de fermentação em batelada alimentada (WANG et al., 2001), projeto de sistemas de engenharia (LOBATO; STEFFEN, 2007), otimização de despacho econômico (COELHO; MARIANI, 2007), a identificação de dados experimentais (MACIEJEWSKI et al., 2007), a estimativa da difusividade térmica aparente durante a secagem de frutas (MARIANI et al., 2008), a estimativa dos parâmetros de secagem em secadores rotativos (LOBATO et al., 2008), solução de problemas inversos de transferência radiativa em duas camadas de meios participantes (LOBATO et al., 2010), e outras aplicações (STORN et al., 2005).

A fim de conhecer como as variações de cada parâmetro afetam o modelo, podem ser realizadas medidas do coeficiente de sensibilidade de um modelo, para que assim, maiores cuidados sejam tomados durante as estimações para garantir maior precisão de cálculo dos parâmetros.

2.3.4. Análise de Sensibilidade Paramétrica

Muitos dos problemas de engenharia são descritos por sistemas de equações diferenciais ordinárias ODE ou algébrico-diferenciais (EADs). A análise de sensibilidade de EADs pode ser usada para quantificar a magnitude da dependência das predições do modelo a determinados parâmetros e condições iniciais.

A análise de sensibilidade paramétrica fornece um procedimento sistemático capaz de estimar o quanto um modelo matemático é preciso e robusto (BORGES, 2008).

A análise de sensibilidade pode ser usada para quantificar a magnitude da dependência das predições de um modelo a determinados parâmetros e condições iniciais.

O sistema de equações de um modelo pode ser representado pela equação geral:

$$F(x, y, y', p) = 0 \quad y(0) = y_0 \quad (2.1)$$

onde $y \in \mathbb{R}^{n_y}$ e $p \in \mathbb{R}^{n_p}$. Aqui, n_y e n_p são a dimensão e o número de parâmetros do sistema original, respectivamente. A análise de sensibilidade consiste em encontrar a derivada do sistema em relação a cada parâmetro de interesse:

$$\frac{\partial F}{\partial y} s_i + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} = 0 \quad i = 1, \dots, n_p \quad (2.2)$$

sendo $s_i = \frac{dy}{dp_i}$ o coeficiente de sensibilidade absoluta. Isto produz $n_s = n_p \cdot n_y$ equações de sensibilidade adicionais, que juntamente com o sistema original rende:

$$F = \begin{bmatrix} F(x, y, y', p) \\ \frac{\partial F}{\partial y} s_1 + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_1 + \frac{\partial F}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial y} s_{n_p} + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_{n_p} + \frac{\partial F}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.3)$$

$$Y(0) = \begin{bmatrix} y_0 \\ \frac{\partial y_0}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial y_0}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

As equações de sensibilidade podem ser resolvidas analiticamente se a equação do modelo tem solução analítica conhecida. Infelizmente, isto raramente acontece e alguns métodos numéricos têm sido utilizados para aproximar as equações de sensibilidade.

A análise de sensibilidade paramétrica tem sido empregada constantemente na literatura para avaliar modelos matemáticos, incluindo a cinética de vários processos (RODUIT et al., 1996; DUTTA et al., 2001; SCHUSTER et al., 2001; ZANFIR; GAVRIILIDIS, 2002; CHAURASIA; KULKARNI, 2007; ZAFAR, 2008; BORGES, 2008).

Tratando-se de modelos cinéticos, uma pequena variação em alguns parâmetros pode conduzir a resultados completamente diferentes e inesperados. O conhecimento de como essas variáveis afetam a resposta do modelo podem auxiliar uma melhor compreensão do mecanismo da reação, além de indicar quais são os parâmetros que devem ser calculados com maior precisão (ABOUTBOUL et al., 1988).

Outra forma de avaliar as estimações de um modelo não linear é avaliar as medidas de não linearidade a fim de garantir que as estimativas sejam adequadas, ou seja, que os estimadores de mínimos quadrados se apresentem da mesma forma que nas estimações lineares: não viciados, normalmente distribuídos e com varância mínima, como será mostrado a seguir.

2.3.5. Medidas de Não-Linearidade em Modelos Cinéticos

A maioria dos modelos cinéticos que são empregados para representar a pirólise são modelos não-lineares, nos quais a influência da temperatura sobre a conversão é normalmente descrita pela equação de Arrhenius. No entanto, para estimação de parâmetros de modelos não lineares, alguns cuidados devem ser tomados, pois em determinadas situações as estimativas podem não ser válidas estatisticamente (BARROZO, 1995).

Em alguns estudos relacionados à estimativa de parâmetros de modelos não lineares, encontram-se sugestões de reparametrização de equação do tipo Arrhenius, devido a resultados inadequados na estimativa de parâmetros. Como a maioria das equações cinéticas para pirólise apresentadas na literatura não é linear, deve-se tomar o devido cuidado no procedimento de estimativa de parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais, pois em algumas situações, os estimadores (especialmente, intervalos de confiança) podem não ser apropriados. No entanto, encontram-se disponíveis na literatura alguns procedimentos empregados na validação das propriedades estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados (LS) dos modelos não-lineares. Sendo assim, as medidas de não-linearidade são usadas como uma ferramenta para estimativa correta de parâmetros cinéticos.

Em geral, a técnica utilizada para estimar os parâmetros desconhecidos em equações lineares ou não-lineares é o método dos mínimos quadrados (LS). Este método tem algumas propriedades ótimas quando determinadas condições são cumpridas. Os estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros de modelos lineares são não viciados, normalmente distribuídos e possuem variância mínima entre qualquer outra classe de estimadores (SEBER, 1977). Dado que os pressupostos mencionados acima sejam satisfeitos, o critério dos LS, portanto, fornece a melhor estimativa disponível na prática. A seguir, serão descritas algumas técnicas que tratam da avaliação das propriedades estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados (BARROZO, 1995).

Seja um modelo de regressão representado pela seguinte equação:

$$Y_i = f(X_i, \theta) + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

onde, Y_i é a resposta para a i -ésima observação, X_i , θ e ε_i são respectivamente os vetores das variáveis independentes, dos parâmetros (de dimensão p , número de parâmetros n) e dos resíduos.

A função que representa a soma dos quadrados da diferença entre a resposta e a função esperança, pode ser apresentada da seguinte forma:

$$S(\theta) = \sum_1^n (Y_i - f(X_i, \theta))^2 \quad (2.6)$$

O estimador de mínimos quadrados $\hat{\theta}$ é, por definição, o valor que minimiza a função $S(\theta)$, sendo a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) igual a $S(\hat{\theta})$. No entanto, a validade destes estimadores para qualquer modelo, linear ou não linear, está condicionada Aos seguintes termos:

- o modelo inclui todas as variáveis que influenciam o fenômeno e não apresenta nenhuma variável desnecessária;
- o resíduo apresenta independência em relação à função esperança $f(X_i, \theta)$; distribuição normal; média zero; variância constante; independência quanto às variáveis.

Quando o modelo é não linear, a validade das inferências estatísticas, como regiões de confiança, nível de significância, intervalo de confiança dos parâmetros e etc, ocorre apenas para uma amostra com um grande número de dados (condição assintótica), e mesmo quando isso ocorre os resultados são considerados como aproximados. Se o tamanho da amostra é finito, então o estimador LS de um parâmetro de um modelo não-linear tem propriedades essencialmente desconhecidas. Assim, em geral, os modelos de regressão linear diferem dos modelos de regressão linear em que os estimadores LS dos parâmetros são tendenciosos, não normalmente distribuídos, e apresentam variações superiores a variância mínima possível.

De acordo com GUTTMAN; MEETER (1965), medidas de não linearidade quantificam o grau de não linearidade de um modelo e se este é pequeno o suficiente para justificar a utilização dos resultados usuais da teoria de modelos lineares como aproximação para os não lineares. BEALE (1960) fez a primeira tentativa séria de medir não-linearidade, porém sua média foi considerada subestimada.

BOX (1971) apresentou uma fórmula para estimar o "bias" dos estimadores de mínimos quadrados (LS) e GILLIS; RATKOWSKY (1978), através de estudos de simulação, consideraram que esta fórmula só não previu tendência para a ordem correta de grandeza, mas também deu uma boa indicação do extensão do comportamento não-linear do modelo.

BATES;WATTS (1980) desenvolveram novas medidas de não-linearidade, com base no conceito geométrico de curvatura e separaram a não linearidade em duas componentes: (a) uma não linearidade intrínseca (IN); e (b) uma não linearidade devida ao efeito de parâmetros (PE). A não linearidade intrínseca (IN) é uma característica do modelo, enquanto a não linearidade devida ao efeito de parâmetros (PE) depende da maneira em que os parâmetros aparecem no modelo, podendo ser reduzida por reparametrizações, o que não é possível na não linearidade intrínseca. Estas medidas baseiam-se na magnitude da derivada segunda do modelo em relação aos parâmetros, o que difere o caso linear do não linear. Em seu trabalho, BATES;WATTS (1980) também demonstraram haver uma relação entre a medida do efeito de não-linearidade paramétrica (PE) e a medida do Vício de Box (BOX, 1971).

Na prática, combinam-se as informações das medidas de curvatura de Bates e Watts e a medida de vício de Box para uma melhor garantia da validade das várias inferências estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados. Esta metodologia pode ser muito útil na estimação estatisticamente confiável de parâmetros, visto que muitos modelos possuem parâmetros correlacionados e, além disso, pode ser empregada na discriminação de modelos rivais.

Em alguns estudos relacionados à estimativa de parâmetros de modelos não lineares podem ser encontradas sugestões de reparametrização da equação do tipo Arrhenius por causa de resultados inadequados sobre a estimativa de parâmetros, principalmente do fator pré-exponencial. BARROZO et al. (2004) realizaram um estudo de discriminação estatística de equações cinéticas de secagem por meio da análise de não linearidade. A mesma metodologia foi empregada por RIBEIRO et al. (2005) e BARROZO et al. (2008), que utilizaram as medidas de curvatura e bias na discriminação de equações de equilíbrio de umidade para as sementes de Bixa orellana e mostarda, respectivamente. Em ambos trabalhos, os autores observaram a existência de não-linearidade paramétrica nas equações cinéticas do tipo de Arrhenius, sendo o parâmetro pre-exponencial o parâmetro responsável pela não-linearidade paramétrica.

RATKOWSKY (1983) fornece um programa Fortran para o cálculo das medidas de curvatura de Bates e Watts e do vício de Box. Este programa serviu de base para a determinação destas propriedades, realizada a fim de medir a não linearidade do modelo cinético com equação do tipo Arrhenius, em um capítulo posterior.

2.4. Mistura e Segregação de Partículas em Leitos Móveis

O emprego de leitos fluidizado e de jorro no processo de pirólise rápida implica diretamente na adição de material particulado inerte, geralmente areia. Além de manter a fluidodinâmica do leito estável, as partículas de areia são responsáveis pela maior parte do aquecimento da partícula de biomassa. Assim, torna-se necessário um estudo detalhado da fluidodinâmica de mistura de partículas em leitos móveis.

Nas últimas três décadas, foram publicados vários trabalhos sobre mistura e segregação de partículas, abrangendo vários aspectos como mecanismos de mistura e segregação, análise de viabilidade, aplicações e outros aspectos que acompanham o processo (NIENOW et al., 1978; RICE; BRAINOVICH, 1986; HOFFMANN; ROMP, 1991; BAEYENS; WU, 1998; RASUL et al., 1999; MARZOCHELLA et al., 2000; LU et al., 2003; GOLDSCHMIDT et al., 2003; LEAPER et al., 2004; SAHOO; ROY, 2005; HARTMAN et al., 2008).

Partículas de biomassa tendem a ser altamente anisotrópicas. Eles também podem conter quantidades significativas de umidade, afetando as forças inter-partículas e a distribuição de densidade de partículas. Além disso, as fibras podem causar a aglomeração das partículas. Tendo em conta estes fatores, as características de fluxo não são facilmente previsíveis e as partículas de biomassa apresentam problemas únicos quando submetidas a escoamento multifásico (CUI; GRACE, 2007).

A fluidodinâmica de leitos móveis operando com misturas binárias é fortemente influenciada pela diferença de propriedades das partículas, especialmente na densidade e tamanho. Vários estudos foram realizados com base na classificação de misturas binárias:

- (1) segregação da mistura binária por densidade: partículas têm tamanho igual, mas diferentes densidades;
- (2) segregação da mistura binária pelo tamanho: partículas possuem diferentes tamanhos, mas densidade igual;
- (3) segregação da mistura binária por tamanho e densidade: tamanho e densidade diferentes.

A seguir são apresentados alguns trabalhos da literatura que estudaram os efeitos da diferença de diâmetro e densidade das partículas em uma mistura, tanto de leito fluidizado como em leito de jorro, além do efeito da composição da mistura sobre uma possível segregação de partículas no leito.

2.4.1. Leito Fluidizado

NIENOW et al. (1978) e NIENOW; CHIBA (1985) investigaram inicialmente a segregação por diferenças de densidade, onde introduziram as palavras *Flotsam* e *Jetsam* para descrever os sólidos que ocupam a parte superior e fundo do leito, respectivamente. Neste caso, o principal mecanismo de mistura é devido ao transporte ascendente de bolhas que arrasta as partículas até o topo do leito. As mesmas bolhas podem causar segregação quando as partículas mais densas tendem a cair na região de distúrbio firmada por trás de cada bolha.

No caso de segregação por diferenças no tamanho das partículas, a literatura confirma que as partículas maiores migram para o fundo do leito, enquanto partículas menores se congregam na seção superior do leito (RICE; BRAINOVICH, 1986; HOFFMANN; ROMP, 1991; BAEYENS; WU, 1998; MARZOCHELLA et al., 2000; WIRSUM et al., 2001).

Na terceira categoria, verifica-se que a razão de densidades de partícula tem maior impacto sobre a tendência de separação do que a relação de diâmetro (CHIBA et al., 1980; RASUL et al., 1999; GOLDSCHMIDT et al., 2003; LEAPER et al., 2004; YANG, 2006). Geralmente, o componente mais denso migra para a base do leito. Se as partículas menores têm uma massa específica maior do que as partículas maiores, um fenômeno chamado de "segregação inversa" pode ocorrer. Esse fenômeno consiste na migração das partículas pequenas concentradas no fundo do leito à baixas velocidades de gás para a superfície do leito quando a velocidade do gás de fluidização é aumentada (GOLDSCHMIDT et al., 2003).

Comparado com misturas binárias convencionais, as diferenças nas propriedades das partículas de biomassa e areia são relativamente grandes. Enquanto numa mistura convencional os dois tipos de diferentes partículas possuem sua própria velocidade de fluidização, na mistura areia-biomassa, as partículas de biomassa não fluidizam ou são de difícil fluidização.

A questão mais importante reside numa diferença significativa no formato da biomassa e da areia, que também é reconhecido como um fator crítico que afeta o comportamento de mistura e segregação (ESCUDIE et al., 2006).

Apesar de a literatura dispor de alguns estudos sobre mistura binária constituída de biomassa (RAO; BHEEMARASETTI, 2001; ABDULLAH et al., 2003; CLARKE et al., 2005; SHEN et al., 2007; HARTMAN et al., 2008), alguns aspectos sobre os fenômenos de mistura e de segregação são extremamente deficientes. Portanto, é urgente desenvolver

estudos que esclareçam o comportamento de misturas contendo biomassa e as faixas de composição em que ocorre a segregação.

As diferenças extremas na forma e densidade da biomassa e areia contribuem para os problemas característicos de leitos fluidizados binários. BILBAO et al. (1987) trabalharam com misturas binárias de areia com diâmetro entre 0,158 e 0,346 mm e palha de trigo, com diâmetro entre 0,46 e 1,79 mm. A palha de trigo, por si só não fluidiza, e misturas binárias de palha e areia fluidizam quando a fração volumétrica de areia é suficiente.

AZNAR et al. (1992) investigaram o comportamento da mistura de biomassa (serragem, cavacos de madeira, palha e cardo) e areia em leito fluidizado e verificaram que quando a porcentagem de volume de serragem na mistura era superior a 75-80% já não acontecia a fluidização.

NIENOW; CHEESMAN (1980) investigaram o efeito da forma da partícula na mistura e segregação em leito fluidizado empregando raio-X e observações visuais. Eles observaram que partículas grandes em forma de placa (esfericidade > 0,5) se comportam de maneira similar a partículas mais regulares, com esfericidade maior que 0,8. Já as partículas em forma de placa com espessura extremamente fina (com esfericidade menor que 0,5) apresentaram comportamento inverso ao esperado. Baseado no efeito da densidade, esperava-se que as partículas migrassem para o topo do leito e, no entanto, elas segregaram na parte inferior do leito, a baixas velocidades de fluidização.

Efeitos de aglomeração de partículas foram verificados por DAVIES; DAWSON (1989) ao trabalhar com adição de partículas finas de cinzas ao leito fluidizado. Foram comparadas as velocidades de mínima fluidização com e sem aglomeração no leito. Quando resíduos de madeira queimam num leito fluidizado contendo alumina, pequenas quantidades de cinzas podem causar grandes mudanças no valor da velocidade de mínima fluidização.

O efeito do tamanho das partículas e suas densidades sobre a velocidade de mínima fluidização foi estudado por PILAR et al. (1992-a,b), que trabalhou com diversas misturas, incluindo a mistura areia-biomassa. Eles concluíram que nenhuma das correlações testadas foi capaz de prever a velocidade de mínima fluidização, principalmente para misturas areia-biomassa.

ABDULLAH et al. (2003) também testou correlações da literatura para prever a velocidade de mínima fluidização. Eles mediram a queda de pressão do leito como função da velocidade superficial do gás em várias faixas de altura de leito estático para cada tipo de partícula individualmente. Esses dados foram então utilizados para calcular a

velocidade de mínima fluidização, que foi então comparada com os valores obtidos pelas correlações. Os experimentos demonstraram que partículas com classificação de Geldart do tipo B (serragem, casca de coco, carvão, cinzas) exibiram bom comportamento de fluidização, enquanto partículas do tipo D (casca de arroz) e A (fibra de palmito) não fluidizaram bem. Assim, um aumento na densidade *bulk* proporciona uma melhor qualidade de fluidização.

A fim de melhorar técnicas de secagem em leito fluidizado, LAYTNER et al. (1995) estudaram a mobilidade de lascas de madeira em leitos fluidizados contendo areia e polipropileno. Eles determinaram as condições operacionais em que ocorre a mistura completa das lascas de madeira com o material inerte: $U - U_{mf} > 0,25$ m/s e um volume de madeira menor que 2% do volume do leito.

ZHANG et al. (2009) investigaram experimentalmente a mistura e segregação de partículas em leito fluidizado, utilizando uma mistura biomassa-areia, variando a porcentagem de biomassa. A biomassa utilizada consistia em partículas cilíndricas de caule de algodão e a areia pertencia à categoria B na classificação de Geldart. Eles observaram que três regimes poderiam ser identificados com o aumento da velocidade de fluidização do gás: regime de leito fixo, regime de fluidização parcial e transitória e regime de fluidização estável. Quando a velocidade do gás se aproxima, mas não alcança a velocidade inicial de fluidização, a segregação local ocorre como resultado do efeito de percolação, onde a biomassa é suspensa pela areia que cai abaixo. Este mecanismo é responsável pela segregação no caso em que não há bolhas. Uma vez que a velocidade do gás alcança a velocidade inicial de fluidização, a força de empuxo agindo numa partícula de biomassa faz com que as partículas de biomassa da parte superior migrem para o topo do leito, conforme mostra a Figura 2.18.

Dentro do regime de fluidização parcial e transitória, a maioria da biomassa acumula no topo do leito, que é promovido pelo aumento da velocidade do gás. Isto é atribuído ao movimento de bolha e sua agitação induzida, que também melhora o efeito de percolação. Para o regime de fluidização estável, há uma competição entre mistura e segregação. Para cada mistura binária, existe uma velocidade de gás que produz um maior grau de mistura. Abaixo desta velocidade, ocorre a mistura e, acima dessa velocidade, ocorre segregação. Assim, para uma vasta gama de velocidade do gás, o leito pode sofrer segregação local, segregação global, mistura local, mistura global e re-segregação. Além disso, a proporção de biomassa e areia na mistura tem um efeito quantitativo sobre a queda de pressão, a distribuição final da biomassa e o índice de mistura.

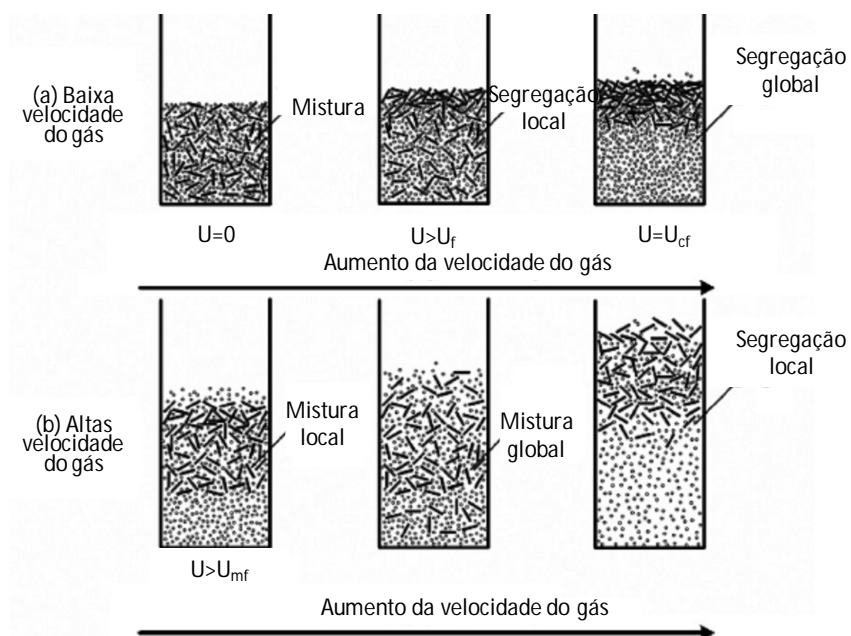


Figura 2.18 – Progresso da mistura e segregação com o aumento da velocidade do gás.
(FONTE: ZHANG et al. (2009))

ESCUDIÉ et al. (2006) realizaram experimentos em leito fluidizado com água operando com misturas binárias e ternárias de esferas de teflon, discos e barras. Todas as partículas tiveram o mesmo volume, sendo que os discos e as barras tinham praticamente a mesma esfericidade.

Partículas de formas diferentes podem segregar em leito fluidizado, mesmo quando têm o mesmo volume e densidade. A esfericidade não é adequada para distinguir o início ou grau de segregação entre os diferentes sistemas binários. A turbulência devido à esteira formada pelo escoamento do gás sobre as partículas, medida pela intensidade das flutuações de pressão, foi maior para as varas do que para os discos, apesar das esfericidades semelhantes, de modo que a tendência de segregação das três misturas binárias diminui na seguinte sequência: esfera-disco, esfera-haste, vara-disco. O método de PRUDEN; EPSTEIN (1964), pelo qual o grau de segregação em uma mistura binária depende da diferença de massa específica dos dois componentes, fornece boas previsões, dentro do regime newtoniano.

RAO; BHEEMARASETTI (2001) estudaram a fluidização de misturas de biomassa (casca de arroz, serragem e pó da casca de amendoim) e areia (tamanho e densidades diferentes). Os percentuais de biomassa nas misturas foram de 2, 5, 10 e 15% em peso. As correlações desenvolvidas previram de forma satisfatória a velocidade de mínima

fluidização das misturas de densidades e tamanhos de partículas diferentes. Eles verificaram que os valores de U_{mf} aumentam com o aumento da percentagem do peso da biomassa, bem como com o aumento da densidade da areia e diminuição do tamanho da partícula de areia.

PALAPPAN; SAI (2008) estudaram o efeito do tamanho de partícula sobre a segregação em misturas binárias de partículas em leito fluidizado rápido. O diagrama de fases foi construído baseado nos experimentos, por analogia à teoria de separação de misturas binárias por destilação. Foi observado que a mistura com partículas maiores separam com maior facilidade quando comparada com a de partículas menores.

REINA et al. (2000) propuseram uma correlação para o cálculo da velocidade de mínima fluidização baseada na relação entre o fator de forma da partícula e a porosidade do leito na mínima fluidização, para sistemas de leito fluidizado operando com misturas polidispersas de biomassa. Os resultados obtidos pela correlação foram comparados com os experimentos, obtendo um menor desvio padrão do que outras correlações da literatura.

SAU et al. (2008) estudaram experimentalmente as características hidrodinâmicas de uma mistura binária homogênea de partículas irregulares em leito cônico com diferentes ângulos de cone. Foram desenvolvidas correlações para o cálculo da velocidade crítica de fluidização e queda máxima de pressão do leito. Comparando com os valores experimentais e outras correlações da literatura, os autores concluíram que as características fluidodinâmicas do leito fluidizado cônico são muito diferentes das de um leito fluidizado convencional (cilíndrico), fazendo com que as relações conhecidas para leitos convencionais sejam imprecisas para estimativas em leitos cônicos. As experiências mostraram que a adição de partículas de tamanho menor resulta em diminuição da velocidade crítica de fluidização da mistura.

O comportamento de uma mistura binária de serragem e esferas de vidro foi investigado por CLARKE et al. (2005). A fluidização contendo apenas partículas de serragem não se mostrou viável. A adição das esferas de vidro proporcionou uma boa fluidização. Para um diâmetro de esferas de vidro de 0,322 mm, houve uma completa mistura entre as partículas. No entanto, ao utilizar partículas de esfera de vidro maiores (0,516 mm), apresentaram mistura parcial ou completa, dependendo da velocidade superficial do gás. Além disso, a elevação da umidade da biomassa causa um aumento na velocidade de mínima fluidização da mistura e assim, estabelecendo um limite máximo de umidade em que ocorre a fluidização, podendo gerar aglomeração das partículas.

2.4.2. Leito de Jorro

Algumas aplicações do leito de jorro envolvem um conjunto de partículas de tamanho heterogêneo ou mesmo mistura de diferentes partículas, tais como polimerização (OLAZAR et al., 1997), granulação (UEMAKI; MATHUR, 1976; BORONI et al., 2009), gaseificação de carvão (TSUJI et al., 1989), polimerização catalítica (BILBAO et al., 1989-a), secagem de pastas e fármacos (KUTSAKOVA, 2004; MARRETO et al., 2006; CIRO-VELÁSQUEZ et al., 2010), pirólise rápida (AGUADO et al., 2000; OLAZAR et al., 2005), dentre outros.

No caso da pirólise rápida de biomassa, material inerte, geralmente areia, é adicionado à biomassa para aumentar a estabilidade do leito de jorro, além de facilitar o aquecimento da biomassa no leito. No entanto, o conhecimento do comportamento fluidodinâmico de uma mistura de partículas no leito de jorro é fundamental para o projeto dos reatores de pirólise, que devem operar numa condição em que ocorra a mistura das partículas.

Assim como nos sistemas monodispersos, no leito de jorro contendo uma mistura binária de partículas de diferentes tamanhos e densidades, pode ocorrer mistura e segregação de partículas. A segregação ocorre principalmente devido à diferença de velocidade terminal das partículas (ISHIKURA et al., 1983).

Segundo GRACE et al. (1983), as partículas maiores e mais densas possuem um tempo de recirculação menor devido à uma trajetória mais curta. Assim, essas partículas quando arrastadas pelo ar na região de jorro, sobem a uma altura menor na fonte e caem numa região mais interna da região anular, mais distante da parede.

A fim de entendermos a segregação em leito de jorro e possibilitarmos previsões das condições em que ocorre a mistura, é importante entender os mecanismos pelos quais a segregação ocorre. Inicialmente, alguns autores acreditavam que a segregação ocorria devido somente à influência da densidade e tamanho das partículas na trajetória que elas tem na região anular e de fonte. PICCININI et al. (1977) verificaram que partículas grossas não sobem tão alto na região de fonte quanto as partículas mais finas, e quando caem na região anular, caem próximas ao eixo central do leito. ROBINSON; WALDIE (1978) e COOK; BRIDGEWATER (1978), apud GRACE et al. (1983), além de reconhecer a importância da trajetória da partícula na fonte, também evidenciaram que há diferença na trajetória das partículas devido à percolação das partículas finas nos espaços vazios entre as partículas maiores.

GRACE et al. (1983) concluíram que a trajetória das partículas na região de fonte é extremamente influenciada pela colisão e aglomeração. Apesar da dispersão devido a colisões aleatórias, existe uma forte correlação entre a posição radial na qual as partículas entram na região de fonte, a altura máxima atingida e a posição radial em que elas caem na superfície da região anular. Além disso, o comportamento das partículas tende a seguir trajetórias mais curtas através das regiões de jorro, fonte e região anular. Durante colisões que ocorrem na região de fonte, ocorre um espalhamento das partículas, que é mais pronunciado para partículas menores e menos densas do que para partículas maiores. Esse pode ser considerado o principal fator que promove a segregação. Já o processo de mistura foi favorecido pela rotação das partículas ao longo da superfície livre e devido aos processos de mistura na região de jorro.

Observou-se também que a segregação é menos severa quando se aumenta a velocidade do gás de forma que a fonte seja desenvolvida a ponto de lançar as partículas à parede na saída do leito. Leitos de jorro operando com pequena altura de leito estático, em que a fonte é bastante diluída, geralmente apresentam menor colisão entre partículas, o que diminui o efeito da segregação. Assim, a segregação induzida pela colisão das partículas na fonte aparece como uma função da relação entre a massa das duas espécies de partículas, fazendo com que duas espécies de massa igual, mas com tamanho e densidades diferentes não apresentem tendência de segregação. A fim de resolver o problema da segregação de partículas em leitos de jorro operando com misturas binárias, foi proposta a instalação de um defletor cônico na região de fonte, que incrementa a distribuição das partículas mais pesadas na região anular.

ANABTAWI et al. (1998) realizaram experimentos que relacionaram o efeito do diâmetro médio das partículas, diâmetro de alimentação do gás, diâmetro efetivo da coluna e altura de leito estático sobre a velocidade de jorro mínimo em leitos de jorro com seção retangular. Uma correlação para cálculo de jorro mínimo foi desenvolvida e comparada com as equações utilizadas em leitos de jorro de seção cilíndrica. Os resultados mostraram que o valor de U_{ms} aumenta com o aumento da fração de partículas maiores na mistura e diminui com o aumento da fração de partículas finas.

HAO et al. (2008) realizaram experimentos de mistura de partículas em um leito de jorro com entrada de ar anular. Foram analisados os efeitos do modo de alimentação, velocidade do ar e altura de leito estático, bem como o tamanho da partícula na mistura. Eles evidenciaram que fazendo a alimentação com um cone rotativo há um aumento significativo do grau de mistura, já que as partículas são projetadas de forma mais

homogênea pra dentro do leito. Além disso, o aumento da velocidade de gás, em geral, causa o aumento do grau de mistura, sendo que na região de jorro esse efeito é bem mais pronunciado que na região anular. O tamanho de partícula influencia ligeiramente a velocidade de mistura. Para partículas pequenas a mistura ocorre mais rápido do que para as partículas grandes.

OLAZAR et al. (1993) estudaram a estabilidade de leitos de jorro cônicos e desenvolveram modificações na região de entrada de leitos cônicos a fim de reduzir a segregação de misturas binárias de esferas de vidro. Foram realizados vários experimentos com misturas binárias de partículas de esferas de vidro entre 1 e 8 mm, que foram utilizados para desenvolver correlações para previsão da velocidade de jorro mínimo de misturas em leitos de jorro com contator na entrada.

Em continuação ao trabalho de OLAZAR et al. (1993), SAN JOSÉ et al. (1994) estudaram os efeitos de segregação radial e longitudinal para misturas binárias e ternárias em leito de jorro cônico com contator. Além disso, eles estabeleceram correlações úteis para a concepção do contator, que relacionam o índice de global de mistura às variáveis de projeto dos contadores e às propriedades da mistura de sólidos.

OLAZAR et al. (1994) estudou a hidrodinâmica de leitos de jorro cônicos com contadores de alturas de 0,36, 0,40, 0,45, 0,50 e 0,60 m; ângulos de cone 45, 39, 36, 33 e 28; e diâmetros de entrada de 30, 40, 50 e 60 mm. Os materiais utilizados foram serragem ($d_p = 0,95\text{--}4,2$ mm, $\Phi = 0,95, 0,90, 0,82$; $\varepsilon = 0,50, 0,60, 0,70$, representando Geldart A, B e D partículas, respectivamente), aparas de madeira ($\Phi = 0,166$; $\varepsilon = 0,87$), lascas de madeira de pinho ($d_p = 25$ mm, $\Phi = 0,90$; $\varepsilon = 0,47$; Geldart D), e várias misturas binárias e terciárias dessas partículas. A densidade de partículas foi de 242 kg/m^3 e a umidade foi de 9% em cada caso. Para leitos de jorro cônico operando com resíduos de madeira, não havia necessidade de misturar a biomassa com material particulado inerte. A hidrodinâmica de partículas de serragem difere muito da dos outros particulados, como as esferas de vidro. A queda de pressão atinge um pico agudo e apresenta uma histerese considerável com a velocidade do ar. O ângulo do cone influencia o início do jorro.

A fim de desenvolver um reator de leito de jorro-fluidizado para pirólise de biomassa, CHENG et al. (2003) estudaram a mistura areia-biomassa. As medidas experimentais da velocidade de mínima fluidização e de jorro mínimo foram comparadas com as predições feitas através de correlações da literatura, que superestimaram o valor da velocidade de mínima fluidização. Quanto à velocidade de jorro mínimo, o valor predito pela conhecida correlação de MATHUR; GISHLER (1955) não foi próximo ao experimental.

2.5. Simulações Computacionais da Dinâmica da Mistura de Partículas

Atualmente, simulações numéricas têm sido utilizadas para prever a fluidodinâmica de vários equipamentos, incluindo o leito de jorro. Essas simulações podem ser úteis na obtenção de informações em regiões de difícil medida.

Os trabalhos mais relevantes de simulação de sistemas multifásicos com mais de uma fase granular são descritos na sequência. Também são apresentados os parâmetros de simulação e sua influência sobre a fluidodinâmica dos leitos móveis.

LUI; HA (2002) desenvolveram dois modelos semi-empíricos para calcular os limites randômicos de empacotamento para sistemas empacotados com mistura de partículas. Diagramas de fase para misturas binárias, ternárias foram construídos e comparados com dados experimentais, com boa concordância, tanto para partículas esféricas quanto não esféricas.

LATHOUWERS; BELLAN (2000) compararam, por meio de simulação computacional, a fluidodinâmica de misturas monodispersas e binárias, contendo 2/3 de areia e 1/3 de biomassa em volume, em leito fluidizado borbulhante. Eles constataram que um ou dois segundos após o *start-up*, a segregação é significativa e tende a aumentar com o tempo. À medida que se reduz o diâmetro da biomassa, aumenta-se o grau de segregação, devido à maior diferença entre a velocidade terminal das partículas de biomassa e areia.

Um estudo do comportamento de segregação/mistura de partículas em leito fluidizado foi realizado por FENG; YU (2006), por meio de simulação de partículas discretas. A fração de finos variou entre 25% e 75% em massa. Os resultados mostraram que a segregação, como um processo de fluidização transiente, é fortemente afetada pela velocidade de injeção de gás para uma dada mistura de partículas. Com o aumento da fração volumétrica das partículas menores, a segregação por tamanho aparece em velocidades mais baixas. Em um intervalo intermediário de velocidades, a segregação de partículas ocorre da seguinte maneira: inicialmente um leito fluidizado uniforme eventualmente sofre segregação originando uma camada inferior, rica em partículas maiores e outra camada no topo do leito, concentrada em partículas menores.

Com o aumento da fração volumétrica dos finos, tanto a segregação quanto a completa fluidização começam a baixas velocidades. Este comportamento corresponde essencialmente a mudanças no tamanho médio de partícula, que muda a velocidade de mínima fluidização. A segregação é observada por ser um processo de fluidização

transiente. O tempo de transição é da ordem de dezenas de segundos e diminui com o aumento da velocidade de injeção de gás. O grau final de segregação aumenta primeiro com o aumento da velocidade de injeção de gás, e em seguida, diminui com o aumento contínuo da velocidade de injeção de gás e quase desaparece quando todo o leito é fluidizado. A Figura 2.19 mostra o perfil de fração volumétrica de partículas simuladas por FENG; YU (2006).

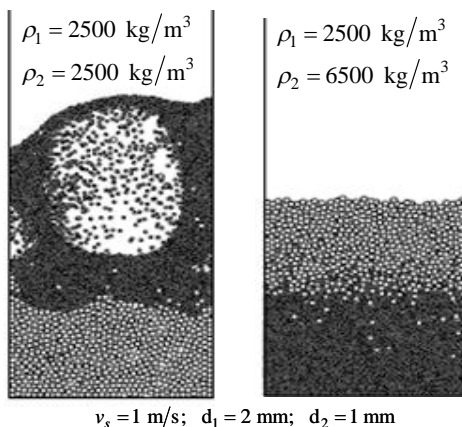


Figura 2.19– Simulação de mistura de partículas em leito fluidizado: fenômeno de inversão. (FONTE: FENG; YU (2006))

SHUYAN et al. (2009) simularam o comportamento de uma mistura de partículas em leito fluidizado borbulhante empregando uma combinação entre o método de partícula discreta e fluidodinâmica computacional, obtendo bons resultados para distribuição de frações mássicas das partículas grandes e pequenas. Também foram comparados os valores de temperatura granular e viscosidade cisalhante para as partículas de diferentes tamanhos. O valor da temperatura granular diminui com o aumento da partícula, devido aos efeitos do gás de fluidização. Correspondentemente, o valor da tensão normal e da viscosidade de cisalhamento das partículas pequenas é cerca de uma ordem de grandeza superior ao das partículas grandes.

REDDY; JOSHI (2009) empregaram a técnica de CFD na simulação de misturas de sólidos em leito fluidizado sólido-líquido, variando o diâmetro e a densidade de partículas. Eles conseguiram reproduzir as condições de segregação parcial e completa bem como a mistura completa das partículas. Para tal, empregaram o modelo euleriano granular. O coeficiente de arraste utilizado foi definido por JOSHI (1983) e PANDIT; JOSHI (1998). Os perfis de fração volumétrica de sólidos mostraram que quanto maior a razão de diâmetro

entre as partículas mais fácil ocorre a segregação, que pode ser parcial ou completa. Eles também verificaram que com o aumento da velocidade de gás, ocorre o efeito de inversão de posição na segregação de partículas, fenômeno verificado experimentalmente. O carvão, de menor densidade e maior tamanho, quando misturado com esferas de vidro (maior densidade e menor tamanho) apresentam baixas velocidades segregação em que as partículas de carvão se concentram no topo do leito. À medida que essa velocidade de gás aumenta, as partículas de carvão migram para o fundo enquanto as esferas de vidro se concentram no topo do leito.

Segundo MORITOMI et al. (1982) e EPSTEIN; LECLAIR (1985), a razão de ocorrer essa inversão é devido às diferenças na variação da densidade *bulk* referente a cada grupo de partícula com o aumento da velocidade superficial do gás.

HUILIN et al. (2007) simularam o escoamento de uma mistura de partículas com densidades e tamanhos diferentes em leito fluidizado borbulhante. Foi utilizado um modelo baseado na teoria cinética granular e para obter informações sobre as colisões entre as partículas, empregou-se uma abordagem Euleriana-Lagrangeana acoplada a um modelo discreto de esfera rígida. Os perfis de fração volumétrica de partículas, velocidade e temperatura granular das partículas mostram que partículas maiores e mais densas se concentram mais na região próxima à base do leito, enquanto as partículas menores e menos densas tendem a segregar no topo do leito. Quanto aos parâmetros empregados nas simulações, observou-se que o coeficiente de restituição afeta diretamente a segregação no leito. Os gráficos dos desvios da velocidade das partículas indicam um maior desvio na direção vertical do que na horizontal. Além disso, a temperatura granular das partículas menores é maior do que a das partículas grandes, devido aos efeitos do gás de fluidização. Partículas menores apresentam tensão normal e a viscosidade cisalhante das partículas menores bem maiores do que as partículas grandes, quando analisadas partículas com uma relação de diâmetro de 0,5 (2,3 mm/4,6 mm). Para melhorar a predição do escoamento de misturas binárias, os autores sugeriram acoplar à equação de transferência de quantidade de movimento, termos que irão incluir os efeitos de rotação das partículas, além de implementar um coeficiente de restituição dependente da velocidade destas e efeitos de dissipação de energia por fricção.

Vários trabalhos sobre simulações CFD da fluidodinâmica de leitos de jorro estão disponíveis na literatura (DUARTE et al., 2005; DU et al., 2006-a,b; WANG et al., 2006; ZHONG et al., 2006; ZHONGHUA; MUJUMDAR, 2008; LOURENÇO et al., 2008; VIEIRA NETO et al., 2008; TEKEUCHI et al., 2008; CUNHA et al., 2009; SANTOS et al., 2009-a).

Quanto à simulação CFD de mistura de partículas, há vários trabalhos sobre mistura e segregação de partículas em leitos fluidizados, como mencionado anteriormente. Em relação ao leito de jorro, há poucos trabalhos que consideram mais de uma fase granular.

SANTOS et al. (2009-b) simularam um leito de jorro composto por monopartículas, considerando duas fases granulares iguais, dispostas em regiões diferentes no leito. Assim, os autores verificaram que a utilização do modelo que define o arraste entre as duas fases granulares melhora a descrição das interações entre as partículas, proporcionando um cálculo mais preciso da relação entre a velocidade e a queda de pressão, inclusive uma melhor predição da condição de jorro mínimo. Os melhores resultados foram obtidos quando o leito contendo monopartículas foi simulado como uma mistura de partículas, na qual a massa total das partículas foi dividida igualmente em duas fases (mistura 50-50%).

DUARTE et al. (2009) realizaram experimentos e simulações CFD de um leito de jorro semi-cilíndrico com mistura de partículas. Os valores de velocidade das partículas obtidos experimentalmente foram comparados com os valores simulados com boa concordância. No entanto, pouco se conhece sobre a capacidade das simulações reproduzirem de forma coerente as informações sobre os fenômenos de mistura e segregação que eventualmente ocorrem em leitos de jorro, quando estes operam com misturas de partículas.

Sendo assim, fica clara a necessidade de investigar experimentalmente tanto quanto por meio de simulações computacionais a dinâmica da mistura de partículas em leito de jorro, a fim de identificar condições operacionais em que não há segregação acentuada das partículas no leito. Quanto às simulações, é necessário investigar o efeito de alguns parâmetros do modelo multifásico granular, que devem ser modificados quando há diversas fases granulares, como a função de distribuição radial, limite máximo de empacotamento, dentre outros; ou mesmo coeficiente de especularidade.

CAPÍTULO III

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA PRIMÁRIA DO BAGAÇO

NESTE capítulo foi realizada a caracterização físico-química da biomassa bagaço de cana e definida a granulometria dos conjuntos de partículas a serem empregados nos ensaios termogravimétricos. A cinética da degradação térmica do bagaço de cana foi estudada, empregando ensaios termogravimétricos isotérmicos e dinâmicos, realizados à baixas taxas de aquecimento. Alguns modelos cinéticos dispostos na literatura foram estudados e aplicados aos dados termogravimétricos dinâmicos, sendo seus parâmetros estimados com boa precisão. Além disso, medidas de não linearidade foram utilizadas para avaliar um dos modelos, a fim de identificar uma forma reparametrizada do modelo em que a estimação dos parâmetros fosse estatisticamente confiável. Uma análise de sensibilidade paramétrica foi realizada para o modelo cinético que melhor ajustou os dados experimentais de perda de massa.

3.1 Material

O bagaço de cana empregado nos testes termogravimétricos foi cedido por uma usina de cana de açúcar da região do Triângulo Mineiro, em Minas Gerais.

A fim de verificar o efeito do tamanho das partículas nas propriedades físicas do material, as amostras de bagaço de cana foram previamente moídas e peneiradas, de forma a constituírem três conjuntos de tamanhos de partículas diferentes: S_1 ($<0,35$ mm); S_2 ($0,35 - 1,18$ mm) e S_3 ($1,18 - 2$ mm). A caracterização do material e as análises termogravimétricas, foram realizadas na UBC (*University of British Columbia*), Canadá, durante o Pós-Doutorado do Professor Marcos Antônio de Souza Barrozo, orientador deste trabalho. As amostras do bagaço seco, triturado e peneirado, foram enviadas ao Canadá pela Agência dos Correios.

Foram realizadas as seguintes análises para o bagaço de cana:

- Análise elementar: realizada empregando o equipamento *Ea1108 Fisons Instruments*, disposto na Figura 3.1.
- Umidade: estimada por gravimetria, antes e após a secagem a 378 K, por 24 h.
- Calorimetria: realizada no equipamento *Calorímetro Parr*.
- Área superficial: realizada no equipamento *Surface Area and Porosity Analyser Asap 2020*, (empresa Micrometrics), como mostra a Figura 3.2.
- Teor de cinzas: calculado a partir de testes em mufla. A Figura 3.3 mostra o histórico de tempo-temperatura durante o ensaio.
- Densidade real: calculada empregando o método de picnometria a gás (N_2).
- Densidade aparente (realizada na UFU): Calculada por picnometria, segundo a metodologia empregada por JONES (1981) apud RASUL et al. (1999). A amostra de bagaço é inicialmente imersa em um becker contendo água. O recipiente é então aquecido até o ponto de ebulição da água e mantido nesta condição durante 15 min. Como as partículas de bagaço absorvem água, elas caem, até que todo o bagaço seja decantado no fundo do recipiente. Em seguida, retira-se o excesso de água. A amostra úmida é então seca em camada fina em estufa a 105 °C. Quando a superfície das partículas aparenta estar seca, a amostra é retirada da estufa, o que ocorre em cerca de 45 min a 1 h. Nesta fase, a maioria dos poros ainda estão preenchidos com água. Por conseguinte, é realizada a picnometria convencional empregando a amostra saturada com água e querosene como fluido de picnometria. Parte do bagaço úmido foi mantida em estufa a fim de determinar a massa de água contida nos poros do bagaço.



Figura 3.1 – Equipamento empregado na análise elementar do bagaço de cana - *Ea1108 Fisons Instruments*.



Figura 3.2 – Equipamento empregado na análise da área superficial do bagaço de cana - *Surface Area and Porosity Analyser Asap 2020 - Micrometrics*.

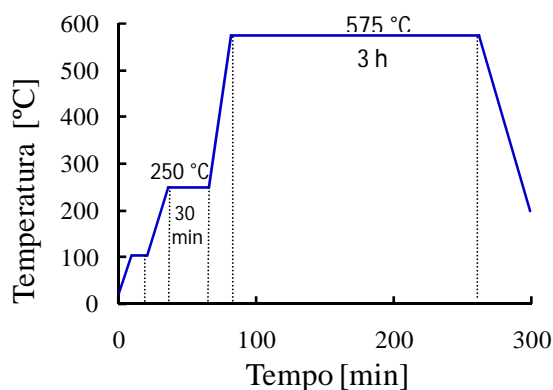


Figura 3.3 – Histórico de tempo-temperatura para cálculo do teor de cinzas.

A Tabela 3.1 apresenta a análise elementar do bagaço de cana, enquanto a Tabela 3.2 mostra valores da literatura para a análise elementar do bagaço de cana. É possível observar que a composição do bagaço de cana utilizado neste trabalho é similar às encontradas na literatura.

Tabela 3.1 – Propriedades do bagaço de cana.

	d_p [mm]	Análise Elementar			Cinzas	Umidade	Densidade real [g/cm ³]	Calorimetria [MJ/kg]	Área Superficial [m ² /g]	Volume de poros [cm ³ /g]
		C(%)	H(%)	N(%)	(%)	(%)				
S ₁	<0,35	45,78	5,72	0,44	8,34	8,02	1,335	17,333	0,6446	7,0 10 ⁵
S ₂	0,35 - 1,18	45,99	5,78	0,45	2,93	7,21	1,243	17,284	0,4685	1,9 10 ⁴
S ₃	1,18 - 2	47,32	5,91	0,38	1,43	8,97	1,141	17,445	0,2399	2,5 10 ⁴

Tabela 3.2 – Composição elementar percentual para o bagaço de cana.

Referência	C	H	O	N
SCHUCHARDT; MATES (1982)	45,90	6,90	46,60	0,26
DRUMMOND; DRUMMOND (1996)	46,30	6,30	47,20	0,20
GARCIA-PÉREZ et al. (2002)	49,60	6,00	43,80	0,50
MESA-PÉREZ (2004)	43,82	5,85	47,10	0,35
DAS et al. (2004)	56,32	7,82	27,54	0,89
TSAl et al. (2006)	58,14	6,05	34,57	0,69

Os resultados do teor de umidade e da calorimetria não apresentaram clara relação com o diâmetro de partícula, como mostra a Tabela 3.1.

De acordo com os dados da Tabela 3.1, há uma relação inversamente proporcional entre a densidade e o tamanho das partículas. A relação entre o valor de densidade real e o diâmetro da partícula pode ser devido à típica heterogeneidade do material. Partículas

originárias da parte central da cana de açúcar são mais macias e esponjosas, enquanto as partículas da parte externa da cana são mais fibrosas (RASUL, 2009). Assim, quando a cana é moída e o bagaço é extraído, as partículas do centro são facilmente reduzidas a tamanhos menores que as provenientes da parte externa da cana.

Como era esperado, o conjunto de partículas de menor diâmetro possuem maior área superficial e conseqüentemente, um maior teor de cinzas, como mostra a Tabela 3.1. GARCÍA-PÉREZ et al. (2002), na pirólise a vácuo de bagaço de cana, verificaram a mesma relação entre o tamanho de partícula e o teor de cinzas.

O valor médio da densidade aparente encontrada nos testes de picnometria com querosene (JONES, 1981 apud RASUL et al., 1999) foi 0,686 g/cm³. CORRÊA (2003) propôs uma correlação para o cálculo da densidade aparente do bagaço de cana em função da umidade, como mostra a Equação 3.1. Considerando o bagaço com uma umidade média (U_B) de 8%, encontra-se o mesmo valor de densidade encontrado nos testes de picnometria, 0,686 g/cm³. Este valor é intermediário aos demais valores de densidade aparente encontrados na literatura para bagaço de cana, como 0,58 g/cm³ (LAURENTINO, 2007) e 0,762 a 0,803 g/cm³ (CHIPARUS, 2004).

$$\rho_{ap} = 0,0006 \cdot U_B^3 - 0,0134 \cdot U_B^2 + 0,1428 \cdot U_B + 685,42 \quad (3.1)$$

3.2 Metodologia Experimental de TGA

Ensaio termogravimétricos isotérmicos e dinâmicos foram realizados na UBC (*University of British Columbia*), Canadá. Para tal, foi utilizado o equipamento TGA 50 (Shimadzu), sob condições de controle cinético. O experimento consiste no registro contínuo da perda de massa da amostra por meio de uma micro-balança, quando submetida a uma atmosfera inerte aquecida (gás inerte: N₂). A massa inicial das amostras de biomassa empregada neste trabalho foi de 2 a 4 mg.

Os ensaios dinâmicos consistem em submeter a amostra de biomassa a uma etapa de secagem, seguido pelo aumento linear de temperatura à diferentes taxas de aquecimento até atingir a temperatura de 1173 K. Para os conjuntos de partícula S₁ e S₃ foram empregadas as taxas de aquecimento de 1,5; 5; 10; 20 e 50 K/min e para o conjunto S₂ foram utilizadas as taxas de aquecimento de 1,5; 3; 5; 10; 15; 20; 30 e 50 K/min.

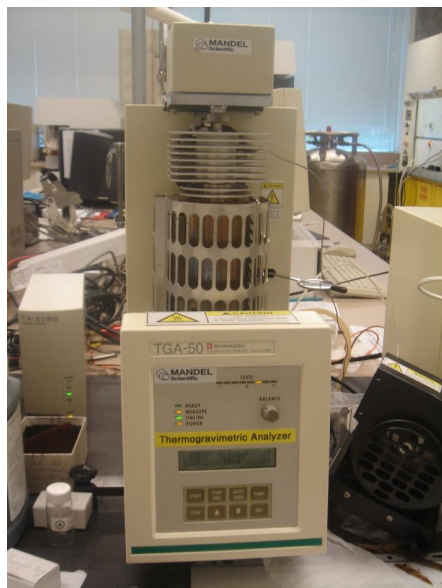


Figura 3.4 – Equipamento TGA 50 Shimadzu, utilizado nos experimentos de termogravimetria (UBC, Canadá).

3.3 Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica

3.3.1 Modelos Isoconversionais

Neste trabalho, o método de Kissinger (CHO et al., 1998; STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; SENNECA, 2007; YAO et al., 2009; NA et al., 2008; JIANG et al., 2010) e os métodos isoconversionais de Ozawa (STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; MIN et al., 2007; SHIH, 2007; ABOULKAS et al., 2009; SANCHEZ et al., 2009; YAO et al., 2009; XIAO et al., 2009), Starink (STARINK, 1996; STARINK, 2003; STARINK, 2007), Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA; SUNOSE, 1971; XIAO et al., 2009) e Friedman (FRIEDMAN, 1964; SENNECA, 2007; STOLAREK; LEDAKOWICZ, 2005; SANTHOSH et al., 2008; YAO et al., 2009; ZHANG et al., 2009; XIAO et al., 2009) foram utilizados no cálculo da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço, a partir dos dados de perda de massa, obtidos por termogravimetria. A equação de Arrhenius foi usada para mostrar o efeito da mudança de temperatura sobre a taxa constante.

Os métodos isoconversionais obtêm a energia de ativação com base na premissa de que a mudança de temperatura ocorrida devido à mudança da taxa de aquecimento é uma função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (RODRÍGUEZ, 2005). Considerando que a degradação térmica de um sólido começa à temperatura T_0 , e é realizada por termogravimetria com um

aumento linear da temperatura ($T = T_0 + \beta t$), onde β é a taxa de aquecimento, a taxa de conversão pode ser definida como (MORENO et al. , 2006):

$$\frac{dX}{dt} = f(X) \cdot K(T) \quad (3.2)$$

Considerando a constante da taxa segundo a equação de Arrhenius:

$$K(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

onde E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais, k_0 é o fator pré-exponencial e T é a temperatura da amostra, a taxa de aquecimento é definida por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

Substituindo as Equações (3.3) e (3.4) na Equação (3.2), obtém-se:

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (3.5)$$

A forma integral da Equação (3.5) resulta em:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{k_0 E_a}{\beta R} p(E_a, R, T_x) \quad (3.6)$$

Dependendo da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser bastante complexa. Assumindo que a reação de pirólise é uma reação que segue uma cinética de ordem n , a função é definida como:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (3.7)$$

Os métodos de Ozawa, Starink e Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) seguem estes pressupostos físicos e matemáticos e diferem de acordo com a aproximação do polinômio $p(E_a, R, T_x)$ na Equação (3.6). No caso do método de Friedman, os parâmetros cinéticos são obtidos por meio do método diferencial, e assim, a energia de ativação pode ser calculada sem o conhecimento da função $f(X)$.

O modelo de Kissinger é baseado no deslocamento que a temperatura referente ao pico mais alto sofre com o aumento da taxa de aquecimento. Neste método, o valor da energia de ativação é obtido por uma regressão linear simples, onde $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ são plotados contra $1/T_{\max}$, para uma série de experimentos à diferentes taxas de aquecimento

(YAO et al, 2008; RIEGEL et al, 2008), no qual T_{\max} é a temperatura do maior pico na curva DTG. A Tabela 3.3 mostra a forma final das equações para cada método a ser empregado neste trabalho.

Tabela 3.3 – Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equações	Referências
Kissinger	$\ln\left[\beta/T_{\max}^2\right] = \left[\ln[k_0 R/T] - \ln g(X)\right] - [E_a/R][1/T_{\max}]$	KISSINGER (1956)
Ozawa	$\ln \beta = 1.0518[E_a/RT_x] + \left[\ln[k_0 E_a/R] - \ln g(X) - 5.3305\right]$	OZAWA (1965)
Starink	$\ln\left[\beta/T_x^{1.8}\right] = -A[E_a/RT_x] + C_2$; with $A = 1.007 - 1.2 \cdot 10^{-5} E_a$	STARINK (1996)
K-A-S	$\ln\left[\beta/T_x^2\right] = \ln\left[k_0 R/[E_a \cdot g(X)]\right] - [E_a/R][1/T_x]$	AKAHIRA; SUNOSE (1971)
Friedman	$\ln[dX/dt] = \ln f(X) + \ln k_0 - [E_a/R][1/T_x]$	FRIEDMAN (1964)

3.3.2 Modelo Cinético Global

Considerando a constante da taxa expressa pela equação de Arrhenius, a taxa da conversão da reação global de composição da biomassa pode ser escrita como:

$$\frac{dX}{dt} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-X)^n \quad (3.8)$$

em que X , κ_0 , E_a e n são respectivamente a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação aparente e a ordem de reação, t é o tempo, T é a temperatura e R , a constante universal dos gases.

A estimação dos parâmetros do modelo cinético global foi realizada empregando a rotina de otimização "*optim*" disponível no *software Scilab*, baseada no método determinístico de Newton, sendo que um exemplo encontra-se disponível no APÊNDICE A.

3.3.3 Modelo Cinético de Reações Consecutivas (RC)

Como a curva da taxa de conversão (DTG) apresenta vários picos, assume-se que cada pico é o ponto de máxima degradação de um subcomponente da biomassa. Nesta metodologia, a curva de conversão foi dividida de acordo com o início e fim de cada um dos picos na curva da taxa de conversão, como mostra a Figura 3.5.

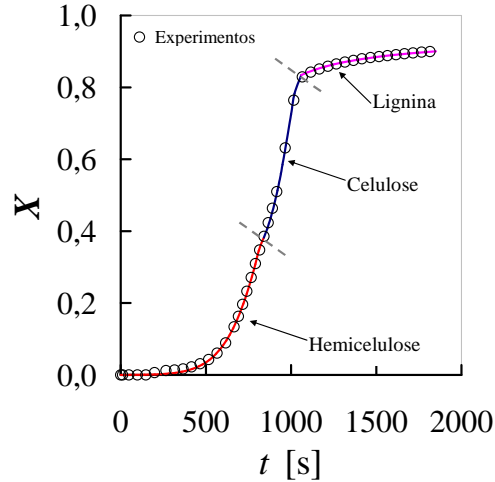


Figura 3.5 – Modelo de reações consecutivas: faixa de temperatura da decomposição individual dos subcomponente.

Desta forma, a mesma equação da taxa da conversão pode ser reescrita de forma que as condições finais de tempo e conversão de um intervalo sejam as condições iniciais do próximo intervalo. Hemicelulose e celulose geralmente seguem uma cinética de primeira ordem (MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GÓMEZ et al., 2004; ÓRFÃO et al., 1999), enquanto outras obras da literatura consideram a reação da lignina como sendo de terceira ordem (GÓMEZ, 2006; MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ, et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GÓMEZ et al., 2004).

$$\frac{dX_1}{dt} = \kappa_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)(1 - X_1) \quad (3.9)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = \kappa_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)(1 - X_2) \quad (3.10)$$

$$\frac{dX_3}{dt} = \kappa_{03} \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right)(1 - X_3)^3 \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} X_1(0) &= 0; \\ X_2(t_1) &= X_1(t_1); \\ X_3(t_2) &= X_2(t_2); \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left(X(t)_j^{obs} - X(t)_j^{calc} \right)^2 \quad (3.13)$$

A fim de avaliar o ajuste do modelo (RC) e comparar com os resultados apresentados na literatura define-se o desvio na curva de perda de massa:

$$DESVIO\ TG(\%) = 100\sqrt{(F.O.)/N} \quad (3.14)$$

Nesta abordagem as reações são consideradas como sendo consecutivas, pois uma reação só ocorre quando a outra termina. Essa hipótese não é completamente compatível com o processo real de pirólise, visto que os subcomponentes que constituem a biomassa se degradam em faixas de temperatura que podem coincidir. Esse efeito é mais pronunciado no caso da lignina, enquanto a hemicelulose se decompõe por volta de 498–598 K e a celulose entre 598–648 K, a lignina se decompõe gradualmente ao longo da faixa de temperatura de 523–773K (DI BLASI, 2008).

Assim, a lignina inicia sua decomposição durante a decomposição da celulose e por conseguinte, os valores dos parâmetros calculados para esses dois subcomponentes podem não ser precisos. A estimação dos parâmetros do modelo RC também foi realizada empregando a rotina de otimização “*optim*” disponível no *software* Scilab, sendo que um exemplo encontra-se disponível no APÊNDICE B.

3.3.4 Modelo Cinético de Reações Paralelas Independentes (RPI)

Considerando que a biomassa é composta de três subcomponentes básicos (hemicelulose, celulose e lignina), pode-se escrever a taxa de conversão de cada subcomponente individualmente, sendo a constante da taxa expressa pela equação de Arrhenius:

$$\frac{dX_i}{dt} = \kappa_{0i} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (3.15)$$

em que X_i , κ_{0i} , E_{ai} e n_i são a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação aparente e a ordem de reação, relativos a cada subcomponente respectivamente, t é o tempo, T é a temperatura e R , a constante universal dos gases.

A taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica de cada um dos três subcomponentes, c_i :

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (3.16)$$

Assim, a perda de massa com o tempo é estabelecida pela seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (3.17)$$

A avaliação dos dados pelo método de mínimos quadrados pode ser feita tanto na curva de perda de massa (TG) ou em sua derivada (DTG), gerando as funções objetivo descritas pelas Equações (3.18) e (3.19), respectivamente, que serão minimizadas.

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left(m(t)_j^{obs} - m(t)_j^{calc} \right)^2 \quad (3.18)$$

$$F.O. = \sum_{j=1}^N \left((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc} \right)^2 \quad (3.19)$$

A fim de avaliar o ajuste do modelo e comparar com os resultados apresentados na literatura define-se o desvio na curva de perda de massa e de sua derivada, respectivamente:

$$DESVIO\ TG(\%) = 100 \sqrt{(F.O.)/N} / \max \left(|m_j^{obs}| \right) \quad (3.20)$$

$$DESVIO\ DTG(\%) = 100 \sqrt{(F.O.)/N} / \max \left(|(dm/dt)_j^{obs}| \right) \quad (3.21)$$

Ao empregar este modelo, há a possibilidade de considerar as frações mássicas e/ou as ordens de reação de cada subcomponente como parâmetros a serem estimados. Quando se opta por manter as frações mássicas dos subcomponentes constantes, os valores utilizados tornam-se constantes e os valores empregados constituem um valor médio calculado a partir de dados da literatura para o bagaço de cana: 0,35 de hemicelulose; 0,43 de celulose e 0,22 de lignina. A composição da biomassa encontrada na literatura está compreendida na faixa de 0,14-0,35 para hemicelulose; 0,26-0,54 para celulose e 0,18-0,30 para lignina (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002; DAS et al., 2004; SILVA et al., 2007).

O APÊNDICE C apresenta a estimação dos parâmetros do RPI com frações mássicas e ordens de reação constante, em que foi empregada a rotina de otimização "*optim*", disponível no *software* Scilab, onde também se encontram os valores dos parâmetros estimados para este caso. As demais estimativas para o Modelo RPI foram realizadas empregando o Método de Evolução Diferencial.

3.3.4.1. Estimativa dos Parâmetros Cinéticos pelo Algoritmo de Evolução Diferencial (ED)

Os parâmetros de controle de ED são os seguintes: N , o tamanho da população; CR , a taxa de cruzamento; D , número de parâmetros; F a taxa de perturbação. De acordo com STORN; PRICE (1995), N deve ser cerca de 5 a 10 vezes a dimensão D (número de

parâmetros em um vetor) do problema, e F e CR devem estar na faixa de 0,4-1,0. Um algoritmo DE genérico é apresentado a seguir (STORN et al, 2005):

```
Evolução Diferencial
Inicialização e avaliação da população  $P$ 
enquanto (não fazer)
{ para ( $i = 0 ; i < N ; i++$ )
  { Criar candidato  $C[i]$ 
    Avaliar  $C[i]$ 
    se ( $C[i]$  é melhor que  $P[i]$ )
       $P'[i] = C[i]$ 
    Então  $P'[i] = P[i]$ 
     $P = P'$  }
```

sendo P a população da geração corrente, e P' a população a ser formada para a próxima geração.

A rotina de Criar candidato $C[i]$ é listada a seguir:

```
Criar Candidato  $C[i]$ 
Geradores selecionados randomicamente  $P[i_1]$ ,  $P[i_2]$ , e  $P[i_3]$  de forma que  $i$ ,  $i_1$ ,  $i_2$ , e  $i_3$  sejam diferentes.
Criação do candidato inicial  $C_1[i] = P[i_1] + D \times (P[i_2] - P[i_3])$ .
Criação do candidato final  $C[i]$  pelo cruzamento dos genes de  $P[i]$  e  $C_1[i]$  como segue:
para ( $j = 0 ; j < N ; j++$ )
{ se ( $r < CR$ )
   $C[i][j] = C_1[i][j]$ 
senão
   $C[i][j] = P[i][j]$ 
}
```

no qual $C[i]$ é o candidato solução com índice de população i , $C[i][j]$ é a j -ésima entrada no vetor solução de $C[i]$, r é um número randômico entre 0 e 1.

A Figura 3.6 apresenta o esquema do algoritmo de Evolução Diferencial, composto pelas etapas: definição dos parâmetros; geração e avaliação da população inicial, mutação, cruzamento, seleção do indivíduo com melhor solução; avaliação da função objetivo, até que seja atingido o critério de parada.

A convenção geral utilizada para diferentes configurações do método de Evolução Diferencial é $DE/\alpha/\beta/\gamma$, sendo que α representa o vetor a ser perturbado, β é o número de vetores de diferença considerados para perturbação de α , e γ é o tipo de cruzamento a ser utilizado (exp-exponencial e Bin-binomial). Aqui, a perturbação pode ser feita a partir do melhor vetor da geração anterior (melhor) ou de qualquer vetor escolhidos aleatoriamente (rands). Da mesma forma, a perturbação pode ser feita por um vetor diferença ou um vetor de duas ou mais diferenças. No cruzamento binomial, este operador é executado em cada uma das variáveis de decisão sempre que um número escolhido aleatoriamente entre 0 e 1 está dentro do valor constante do cruzamento.

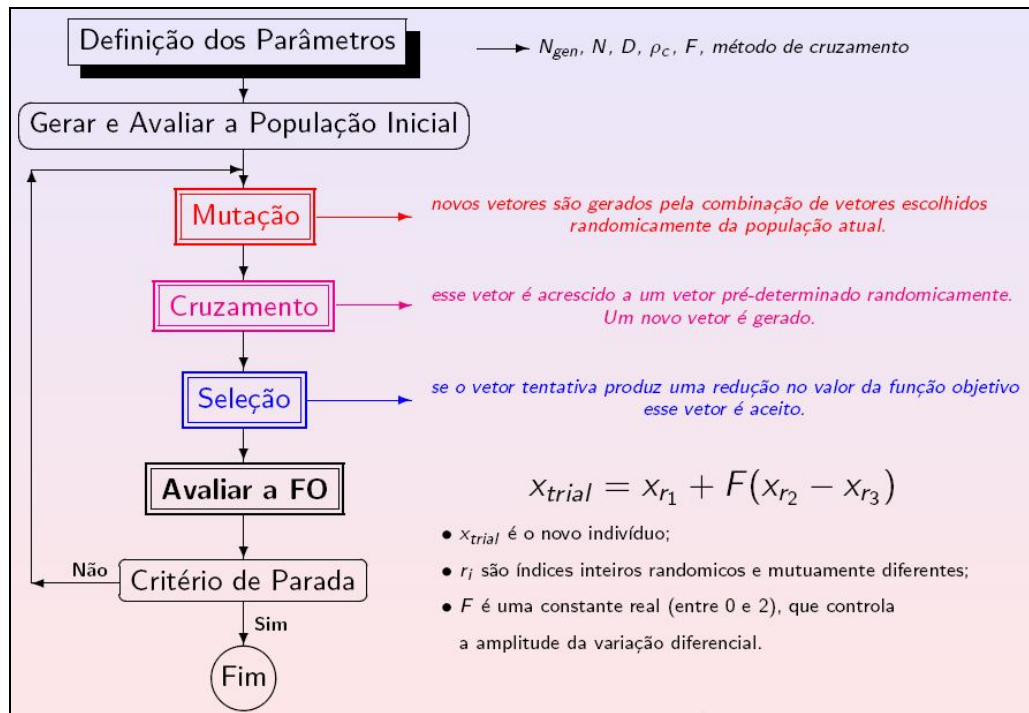


Figura 3.6 – Esquema da aplicação do algoritmo de Evolução Diferencial.
(FONTE: LOBATO (2008))

3.3.5 Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI

As equações diferenciais do modelo cinético RPI, juntamente com os coeficientes de sensibilidade, foram resolvidas utilizando o código DASPK 3.0 (LI; PETZOLD, 1999). O DASPK 3.0 é um código desenvolvido em FORTRAN que além de resolver sistema de EADs com índice zero, um ou dois, também executa o cálculo de coeficientes de sensibilidade absoluta de parâmetros e condições iniciais (LIRA, 2005). O código e alguns exemplos podem ser obtidos no site dos desenvolvedores (du.engineering.ucsb.edu/~cse/software).

O código oferece vários métodos para resolver sistemas de equações e calcular coeficientes de sensibilidade, dependendo da complexidade do problema. Análises e comparações entre alguns métodos são apresentadas por LI et al. (2000).

Neste trabalho foram utilizados os métodos padrão do pacote por serem simples e não apresentar grandes diferenças nos resultados ao se utilizar outras opções. A Tabela 3.4 apresenta os valores dos parâmetros do Modelo RPI, para a taxa de aquecimento de 15 K/min do conjunto de partículas S_2 ($0,35 < d_p < 1,18$), por se tratar de um valor intermediário de taxa de aquecimento.

O sistema de equações analisado pelo código DASPK é composto de 4 equações diferenciais, referentes à decomposição individual dos três subcomponentes da biomassa e a decomposição total, além de três equações constitutivas que descrevem a constante da taxa da reação por meio da equação de Arrhenius. São informadas as condições iniciais do problema, além do valor dos parâmetros do modelo. A princípio, analisou-se a sensibilidade da equação de taxa de conversão total da biomassa a todos os parâmetros: k_{01} , k_{02} , k_{03} , Ea_1 , Ea_2 , Ea_3 , n_1 , n_2 , n_3 , c_1 , c_2 , e c_3 .

Tabela 3.4 – Parâmetros do modelo RPI para a taxa de aquecimento de 15 K/min (k_0 em 1/s and Ea em kJ/mol).

Subcomponente	k_{0i}	Ea_i	n_i	c_i
Hemicelulose ($i=1$)	1,147 10 ⁸	1,117 10 ⁵	1	0,324
Celulose ($i=2$)	5,569 10 ¹⁶	2,251 10 ⁵	1,139	0,434
Lignina ($i=3$)	1,006	3,163 10 ⁴	4,465	0,242

3.3.6 Medidas de Não-Linearidade de Modelos Cinéticos

O presente estudo está centrado na utilização de medidas não-lineares para avaliar o modelo cinético de reações paralelas independentes e verificar se a não linearidade do modelo é paramétrica ou intrínseca. Se for paramétrica, o modelo é então reparametrizado e estimados os parâmetros cinéticos.

Nesse estudo, serão empregados os experimentos termogravimétricos realizados à taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 K/min, para as partículas do conjunto S_1 . O comportamento de decomposição primária de biomassa em regime dinâmico descrito pelo modelo de reações paralelas independentes usa a equação de Arrhenius na forma reparametrizada. Um estudo sobre as possíveis mudanças na disposição dos parâmetros na equação de Arrhenius pode ser encontrado em MEZAKI; KITTRELL (1967). DRAPER; SMITH (1981) também analisaram aspectos de reparametrização de equações do tipo Arrhenius. Neste trabalho, a reparametrização da equação de Arrhenius foi realizada segundo proposto por MEZAKI; KITTRELL (1967).

3.3.6.1. Modelo Cinético RPI Reparametrizado

Considerando a equação da velocidade da taxa de conversão (κ) definida pela equação de Arrhenius, para cada subcomponente i do modelo de reações paralelas independentes (RPI), temos:

$$\kappa_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{Ea_i}{RT}\right) \quad (3.22)$$

Definindo uma variável k_{0i} como:

$$k_{0i} = \frac{k_{0i}^*}{\exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \frac{1}{T^*}\right]} \quad (3.23)$$

sendo T^* uma temperatura de referência (273 K). Substituindo a Equação (3.23) na Equação (3.22), temos:

$$\kappa_i = \frac{k_{0i}^*}{\exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \frac{1}{T^*}\right]} \exp\left[-\frac{Ea_i}{RT}\right] = k_{0i}^* \exp\left[-\frac{Ea_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (3.24)$$

A Equação (3.25) define a relação entre o fator pré-exponencial e a nova variável reparametrizada ϖ_i que o representará, enquanto a Equação (3.26) relaciona a energia de ativação Ea_i de cada subcomponente à sua variável representativa γ_i . A Equação (3.27) define uma temperatura relativa T' .

$$k_{0i}^* = \exp(\varpi_i) \quad (3.25)$$

$$\frac{Ea_i}{R} = \exp(\gamma_i) \quad (3.26)$$

$$T' = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \quad (3.27)$$

Substituindo as Equação (3.25), (3.26) e (3.27) na Equação (3.24), temos a forma final reparametrizada do modelo cinético.

$$\kappa_i = \exp(\varpi_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] \quad (3.28)$$

Assim, o modelo RPI completo reparametrizado pode ser descrito pelas Equações (3.29) a (3.31).

$$\frac{dX_i}{dt} = \kappa_i (1 - X_i)^{n_i} = \exp(\varpi_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] (1 - X_i)^{n_i} \quad (3.29)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (3.30)$$

$$X_i(t_0) = 0 \quad (3.31)$$

A fim de obter os resultados em termos de perda de massa no tempo, pode-se estabelecer a seguinte relação descrita pela Equação (3.32). Os parâmetros desconhecidos, ϖ_i e γ_i , são determinados pela avaliação dos dados experimentais por meio de um ajuste não linear, que minimiza a função objetivo pelo método de mínimos quadrados (S), definida pela Equação (3.33).

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (3.32)$$

$$S = \sum_{j=1}^N \left((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc} \right)^2 \quad (3.33)$$

na qual o subscrito j se refere à sequência de dados experimentais no tempo, $(dm/dt)^{obs}$ representa os valores da derivada da massa no tempo observado experimentalmente, enquanto $(dm/dt)^{calc}$ representa a taxa de perda de massa calculada pela Equação (3.32).

Os valores das frações mássicas referentes a cada subcomponente, empregados nessas simulações, foram definidos como uma média entre alguns valores obtidos na literatura para bagaço de cana: hemicelulose ($c_1=0,35$), celulose ($c_2=0,43$) e lignina ($c_3=0,22$).

3.3.6.2. Medidas da Curvatura de Bates e Watts

As comparações dos valores de correlação quadrática do ajuste (R^2) e análise de resíduos podem ser insuficientes para discriminação entre modelos de regressão não linear (RATKOWSKY, 1983). Para um modelo não-linear ser considerado adequado, este deveria ter valores de não-linearidade intrínseca baixa (IN) e não-linearidade paramétrica (PE) baixos. O equacionamento dessas medidas, proposto por BATES;WATTS (1980), pode ser apresentado de forma resumida da seguinte maneira: dado o modelo de regressão apresentado pela Equação (3.34):

$$Y_i = f(X_i, \theta) + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.34)$$

onde Y_i é a resposta para i -ésima observação, X_i , θ e ε_i são respectivamente os vetores das variáveis independentes, dos parâmetros e dos resíduos.

A matriz das derivadas primeiras da função esperança em relação aos parâmetros, $\dot{V}(n, p)$, tem os seguintes elementos:

$$\{\dot{V}\}_{i,j} = \left[\left(\frac{\partial f(X_i, \theta)}{\partial \theta_j} \right) \right], \text{ onde } i = 1, \dots, n \text{ e } j = 1, \dots, p \quad (3.35)$$

O arranjo das segundas derivadas da função esperança, \ddot{V} de dimensão $(n \times p \times p)$, tem seus elementos representados da seguinte maneira:

$$\ddot{V}_{i,j,q} = \left[\left(\frac{\partial^2 f(X_i, \theta)}{\partial \theta_j \partial \theta_q} \right) \right], \text{ onde } i = 1, \dots, n ; j = 1, \dots, p \text{ e } q = 1, \dots, p \quad (3.36)$$

O problema pode ser padronizado dividindo-se ambas as matrizes pelo raio padronizado (ρ), obtendo-se desta forma as matrizes \hat{v} e $\hat{\ddot{v}}$. O raio padronizado é definido como:

$$\rho = s\sqrt{p} \quad (3.37)$$

onde, s^2 é o estimador da variância dado por:

$$s^2 = \text{SQR} / (n - p) \quad (3.38)$$

Pode ser realizada uma simplificação que consiste em transformar as coordenadas do espaço amostral, tal que os p primeiros vetores coordenados sejam paralelos ao plano tangente e os $n-p$ últimos sejam ortogonais ao mesmo. Isto pode ser feito multiplicando-se todos os vetores no espaço amostral por uma matriz ortogonal Q^T tal que Q seja parte da decomposição QR de \hat{v} , da forma:

$$\hat{v} = QR = Q \begin{bmatrix} R \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

onde R é uma matriz triangular superior, com dimensão $(p \times p)$ e a matriz de zeros (0) tem dimensão $(n-p) \times p$.

As coordenadas no espaço paramétrico também são transformadas de θ para ϕ através da seguinte expressão $\phi = R(\theta - \hat{\theta})$. A relação entre as matrizes de derivadas segundas nas coordenadas ϕ e θ é dada por $\ddot{U} = L^T \ddot{V} L$, em que L é a inversa da matriz R . Chega-se finalmente ao arranjo aceleração, \ddot{A} , com dimensões $(n \times p \times p)$ através da seguinte relação:

$$\ddot{A} = Q^T \ddot{U} = \ddot{A}^{PE} | \ddot{A}^{IN} \quad (3.40)$$

onde, \ddot{A}^{PE} são as p primeiras faces de \ddot{A} e representa a porção devida a efeitos dos parâmetros e \ddot{A}^{IN} são as últimas $(n-p)$ faces de \ddot{A} e representa a parte intrínseca. Os valores de curvatura (IN) e (PE) são dados pelos valores máximos encontrados nas respectivas matrizes. Para avaliar a significância estatística dos efeitos (IN) e (PE), comparam-se os valores obtidos com o raio de curvatura da região de confiança $100(1-\alpha)\%$, que é dado por : $1/\left(2\sqrt{F(p, n-p, \alpha)}\right)$, onde F é a estatística de Fisher (tabelada) e α o nível de significância. Para $\alpha = 0,05$, caso $(IN) < 1/\left(2\sqrt{F}\right)$ e $(PE) < 1/\left(2\sqrt{F}\right)$ pode-se dizer que há uma aproximação linear satisfatória sobre uma região de confiança de 95%.

3.3.6.3. A Medida do Vício de Box

A equação proposta por BOX (1971) para avaliar o vício dos parâmetros estimados por mínimos quadrados é a seguinte:

$$Vicio(\hat{\theta}) = -\frac{\sigma^2}{2} \left(\sum_{i=1}^n Z_i Z_i^T \right)^{-1} \sum_{u=1}^n Z_u tr \left[\left(\sum_{i=1}^n Z_i Z_i^T \right)^{-1} H_u \right] \quad (3.41)$$

na qual $Vicio(\hat{\theta})$ é um vetor $p \times 1$ que representa a discrepância entre as estimativas de mínimos quadrados dos parâmetros e seus verdadeiros valores; $\hat{\theta}$ representa o estimador de mínimos quadrados; Z_i e Z_u são os vetores $p \times 1$ das derivadas primeiras de $f(X_i, \theta)$, e H_u é a matriz $p \times p$ das derivadas segundas em relação a cada um dos parâmetros θ , avaliados em X_i (variável independente), onde $n = 1, 2, \dots, n$, e n é o número de dados. T é a transposta e tr é o traço da matriz. É comum encontrar o vício expresso através da seguinte percentagem:

$$\% Vicio(\hat{\theta}) = 100 \times Vicio(\hat{\theta}) / \hat{\theta} \quad (3.42)$$

Considera-se a $\%Vicio$ acima de 1% como um indicador do comportamento não linear dos parâmetros (RATKOWSKY, 1983). É importante avaliar os vícios a fim de encontrar os parâmetros do modelo responsáveis pela não linearidade e assim apontar possíveis reparametrizações do modelo, caso a não linearidade intrínseca (IN) não seja significativa.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Análise Termogravimétrica Dinâmica

As curvas da perda de massa (TG) para todas as taxas de aquecimento estudadas estão representadas na Figura 3.7, enquanto a Figura 3.8 apresenta as curvas da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura, para os três conjuntos de partículas estudados.

Observa-se que as curvas DTG consistem em dois picos visíveis, para maioria dos casos, o que segundo a literatura, representa a degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente (HU et al., 2007).

A forma similar entre as curvas DTG para as taxas de aquecimento entre 3 e 30 K/min indica que, nesta faixa de taxa de aquecimento, o mecanismo de decomposição do bagaço de cana é similar.

Quanto à taxa de 1,5 K/min, esta apresenta visivelmente um aumento da massa de material remanescente no fim do experimento (Figura 3.7), sugerindo que devido ao grande tempo de exposição do material a uma alta temperatura, parte do material volátil pode ter reagido e formado finos de carvão. A lignina é conhecida por se decompor de forma lenta e numa faixa mais ampla de temperatura (MANYÀ; ARAÚZO, 2008; RIEGEL et al., 2008).

Já nas taxas de aquecimento de 50 K/min, as curvas DTG apresentam três picos visíveis, sendo os dois primeiros referentes à degradação de hemicelulose (VARHEGYI et al., 1989), indicando uma mudança no mecanismo de degradação do bagaço nesta taxa de aquecimento.

A taxa máxima de pirólise aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, para os três conjuntos de partículas. Para as maiores partículas (S_3), a temperatura correspondente ao ponto máximo na curva da taxa de perda de massa também aumenta diretamente com a taxa de aquecimento (Figura 3.8 (c)): 598 K a 1.5 K/min, 613 K a 5 K/min, 631 K a 10 K/min, 642 K a 20 K/min e 657 K a 50 K/min. MANYÀ; ARAÚZO (2008) encontraram um valor próximo para a pirólise de bagaço de cana ($T_{pico} = 643$ K à 20 K/min).

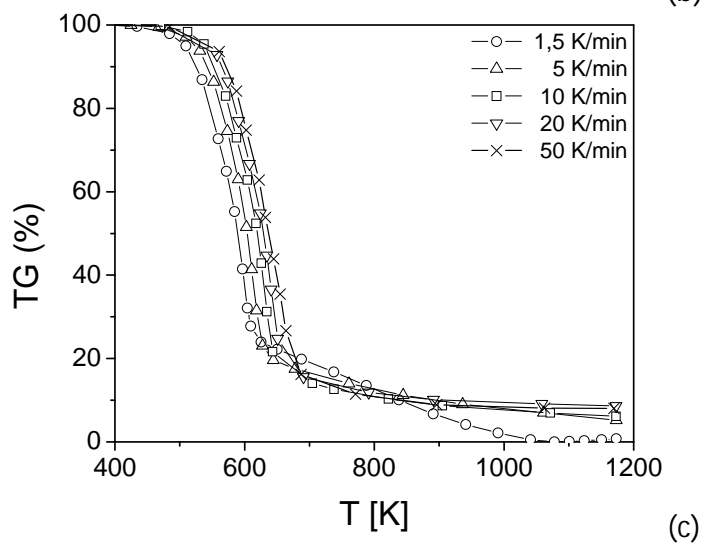
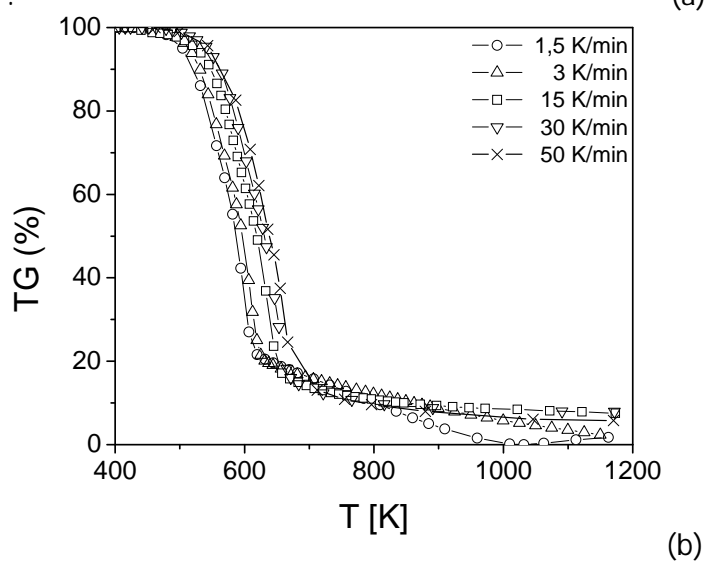
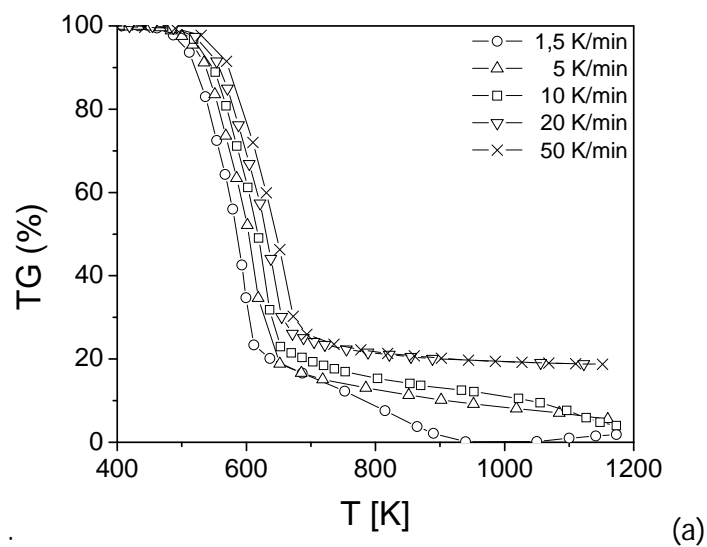


Figura 3.7 – Curva experimental da perda de massa (TG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para os seguintes conjuntos de partículas: (a) S_1 ; (b) S_2 e (c) S_3 .

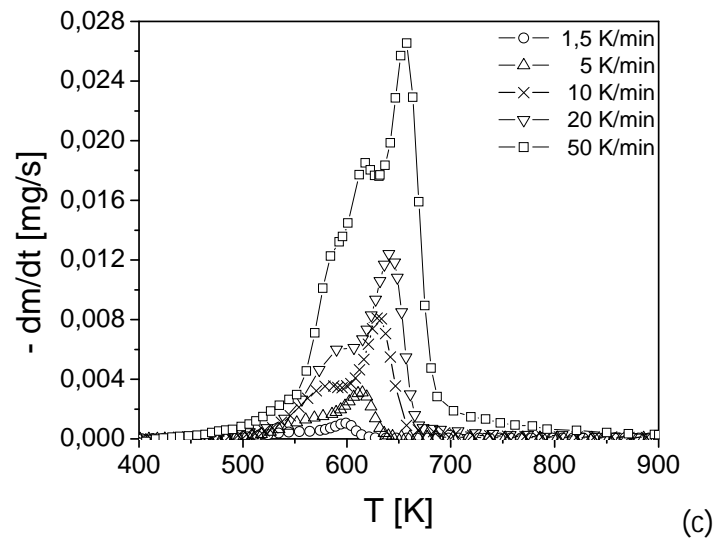
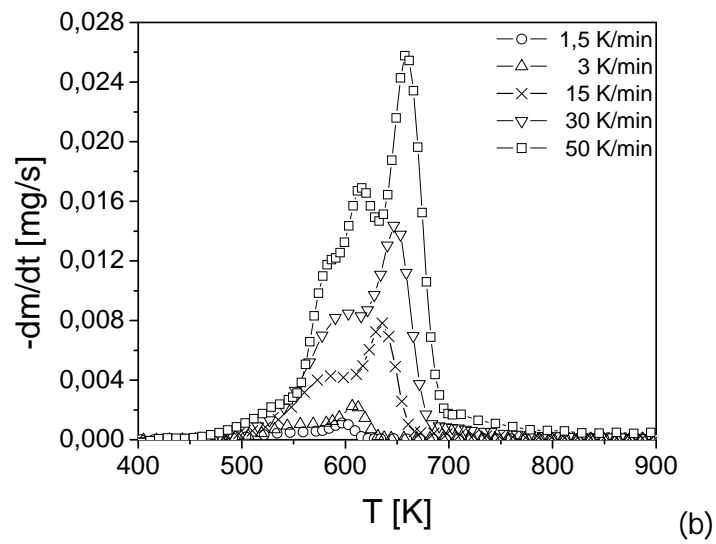
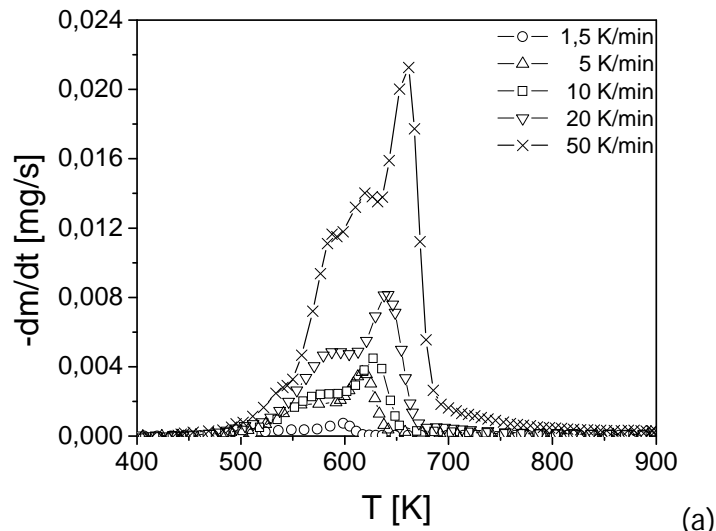


Figure 3.8 – Curva experimental da derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para: (a) S_1 ; (b) S_2 e (c) S_3 .

Segundo a Figura 3.9, que demonstra o efeito do tamanho de partículas sobre as curvas de perda de massa de bagaço, para a taxa de aquecimento de 20 K/min, o conjunto de partículas menores apresentou uma menor conversão da biomassa a gases e voláteis, quando comparado com os outros conjuntos de partículas. Isso pode estar ligado ao fato de que partículas menores possuem maior área superficial e consequentemente, maior teor de cinzas, como mostra a Tabela 3.1.

Segundo DI BLASI (2008) e MUNIR et al. (2009), altos teores de cinzas, especialmente potássio, sódio e cálcio, podem atuar como catalisadores do processo de pirólise, promovendo reações secundárias de decomposição dos voláteis e formação de finos de carvão.

Porém, outro fenômeno influencia a taxa de pirólise. Observa-se que, apesar do conjunto de partículas de tamanho maior (S_3) ter o menor teor de cinzas, ela apresenta uma conversão de biomassa a voláteis inferior à do conjunto de partículas de tamanho intermediário (S_2). Isso se deve, provavelmente, ao efeito de tamanho da partícula.

Partículas maiores podem apresentar uma maior resistência de transferência de calor e massa internos à partícula, de forma que, durante a migração do volátil do interior da partícula até sua superfície, podem ocorrer reações secundárias, visto que os voláteis encontram sempre uma região cada vez mais aquecida ao se aproximarem da superfície da partícula.

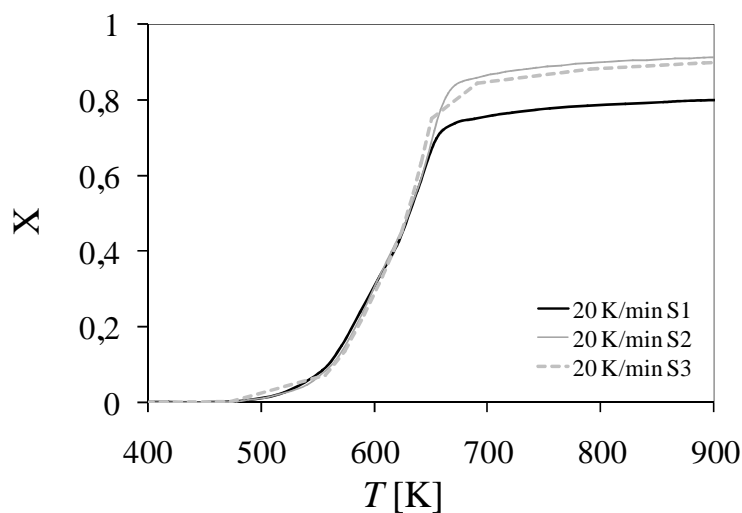


Figura 3.9 – Comparação entre as curvas experimentais de perda de massa (TG) em função da temperatura, para taxa de aquecimento de 20 K/min, para os diferentes conjuntos de partículas S_1 , S_2 e S_3 .

3.4.2 Cálculo da Energia de Ativação Empregando Métodos Isoconversionais

A Figura 3.10 mostra a regressão linear para o método de Kissinger aplicado aos três conjuntos de partículas, enquanto a Tabela 3.4 mostra os valores de energia de ativação obtida por regressões, como 175,6; 181,9 e 179,4 kJ/mol para S_1 , S_2 e S_3 , respectivamente.

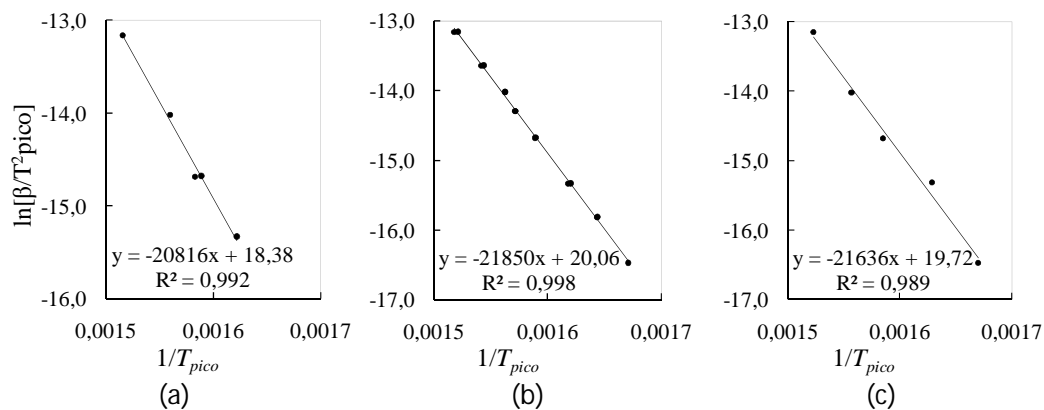


Figura 3.10 – Cálculo da energia de ativação da pirólise de bagaço de cana por meio do método de Kissinger: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 .

Table 3.4 – Método de Kissinger: energia de ativação para todos os conjuntos de partículas.

Método de Kissinger		
Conjunto de	E_a (kJ/mol)	R^2
S_1	175,62	0,9967
S_2	181,90	0,9988
S_3	179,38	0,9893

As Figuras 3.11 a 3.14 mostram as regressões lineares referentes aos métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Friedman, respectivamente. Os dados utilizados nas regressões correspondem às conversões de 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 75% (RIEGEL et al, 2008; RODRÍGUEZ, 2005).

Pode-se observar que as linhas referentes às diversas conversões são aproximadamente paralelas para todos os conjuntos de partículas, indicando energias de ativação similares em diferentes conversões. Segundo YAO et al. (2008), isto implica consequentemente na possibilidade de um mecanismo de reação único ou a unificação dos mecanismos de reação múltiplas. No entanto, para conversões superiores à 75%, as linhas não são paralelas, o que indica uma mudança no mecanismo de reação.

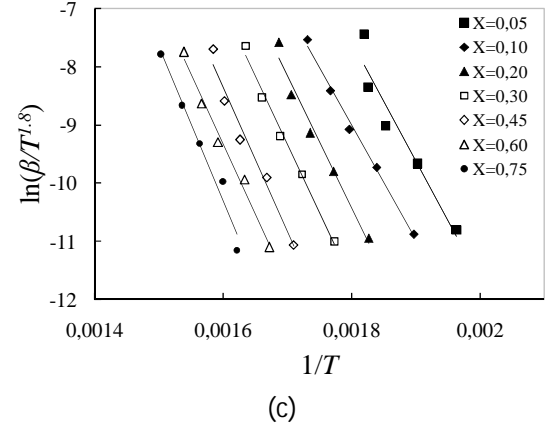
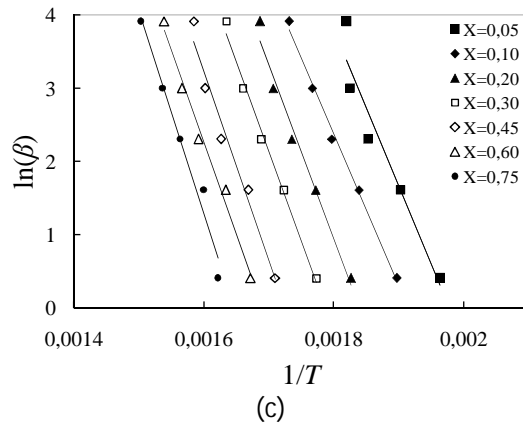
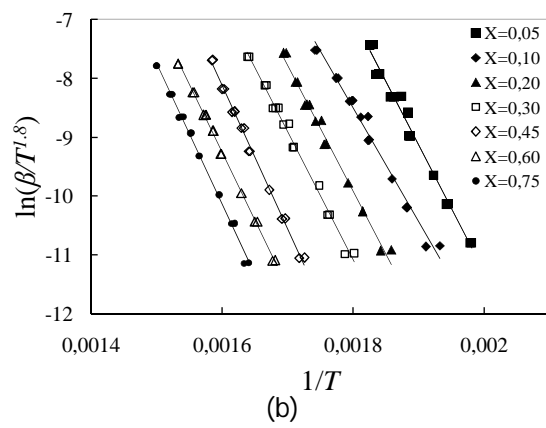
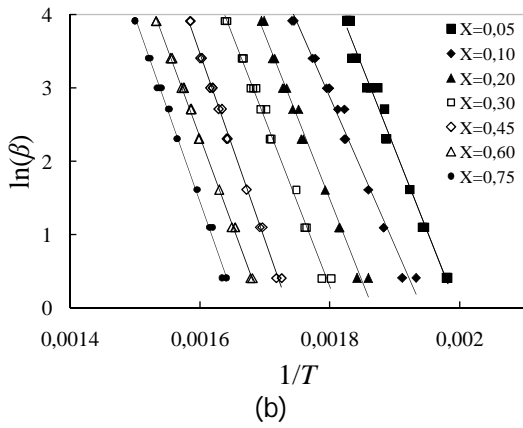
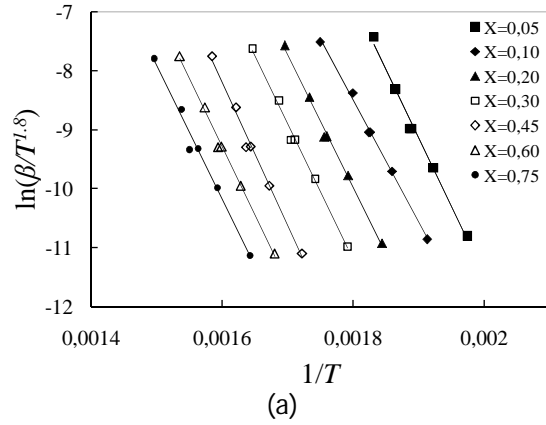
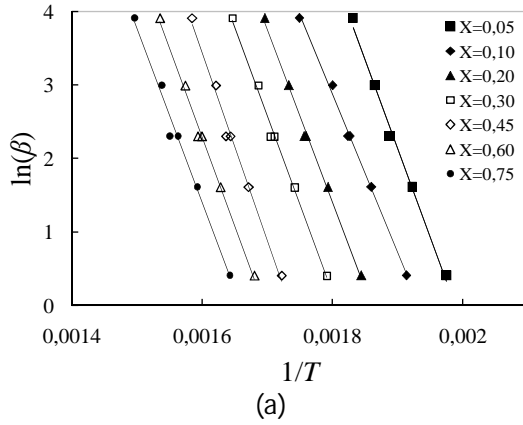


Figura 3.11 – Aplicação do método de Ozawa para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 .

Figura 3.12 – Aplicação do método de Starink para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 .

Na maioria das regressões realizadas de acordo com as equações propostas na Tabela 3.3, o coeficiente de correlação quadrática foi superior a 0,975, enquanto que apenas para a conversão de 5%, esse valor foi considerado baixo, em torno de 0,925 e assim, esta conversão não foi avaliada juntamente com as demais para o método de Friedman. A

Tabela 3.5 resume os resultados da energia de ativação obtida a cada conversão para os métodos de Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e Friedman, respectivamente, para todos os três conjuntos de partículas avaliados.

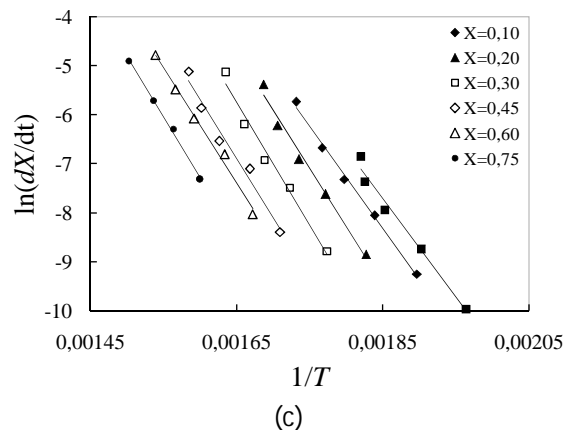
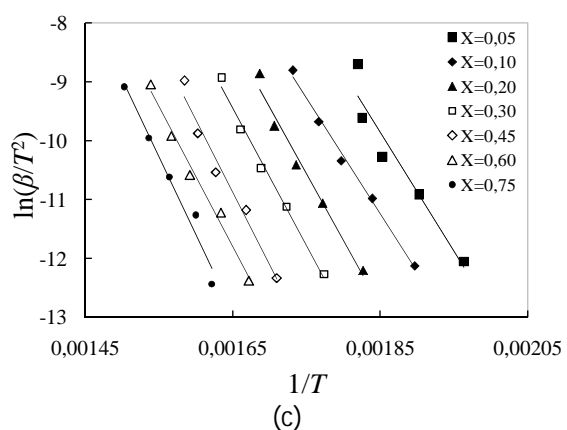
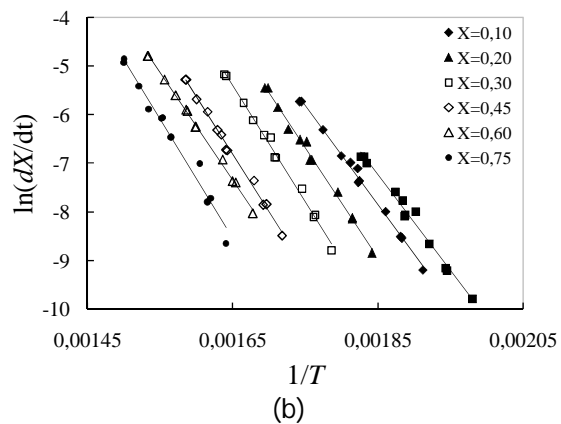
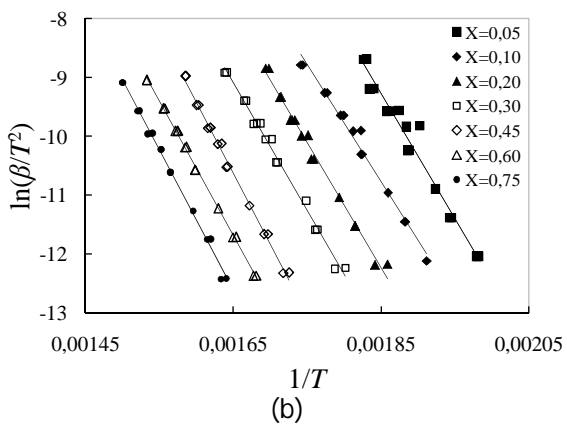
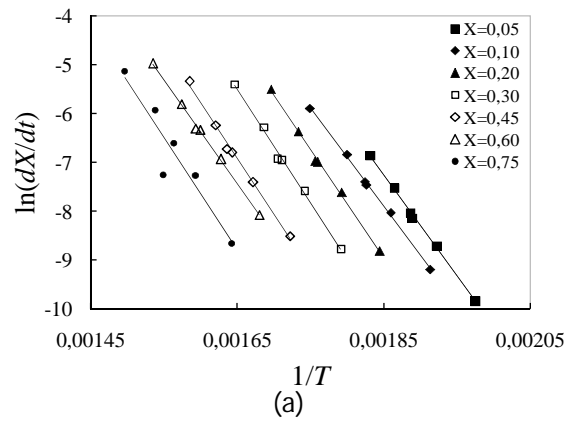
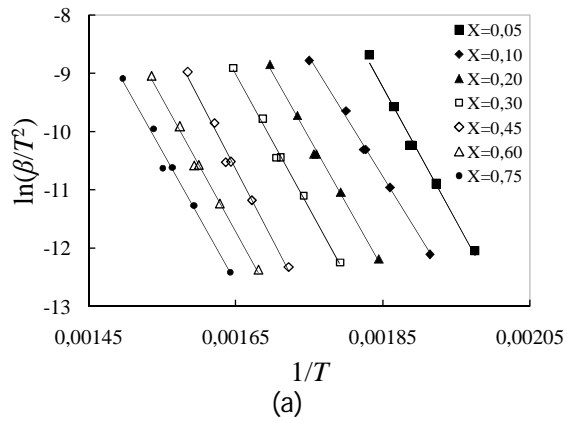


Figura 3.13 – Aplicação do método de K-A-S para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 .

Figura 3.14 – Aplicação do método de Friedman para a estimativa da energia de ativação global da pirólise lenta de bagaço: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3 .

Tabela 3.5 – Resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de Ozawa, Starink, K–A–S e Friedman, para os três conjuntos de partículas (E_a em kJ/mol).

X	Método Ozawa			Método Starink			Método K–A–S			Método Friedman		
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃
0,05	190,42	176,08	168,64	192,73	177,57	169,67	191,55	177,92	168,57	172,04	163,08	166,5
0,10	170,49	161,27	163,79	171,38	160,22	164,23	170,24	165,13	165,13	167,00	168,76	172,5
0,20	185,03	174,77	187,77	186,45	178,16	189,27	185,22	179,86	188,02	183,12	188,51	196,6
0,30	190,77	180,56	193,77	192,25	181,26	195,33	190,97	180,02	194,03	192,22	198,71	208,9
0,45	200,94	198,81	204,90	202,65	202,00	206,78	201,37	200,65	205,40	189,74	196,26	201,4
0,60	191,19	191,38	198,31	192,09	191,54	198,34	190,74	190,20	198,22	184,00	182,68	195,4
0,75	187,89	198,70	218,93	188,38	198,92	219,73	187,03	197,52	219,62	191,64	204,01	205,1
Média	188,11	183,08	190,87	189,42	184,24	191,90	188,16	184,47	191,28	182,82	186,00	192,4
Desvio	9,2	12,87	19,5	9,46	14,44	19,6	9,4	12,4	19,4	9,8	15,4	16,4

Quando comparados os resultados de todos os métodos, os valores da energia de ativação para a cinética da pirólise do bagaço se apresentam similares. Aparentemente, o tamanho das partículas estudadas não afetou significativamente o valor da energia de ativação, sugerindo que, mesmo para partículas maiores, que podem oferecer maior resistência à transferência de calor e massa, há pouco desvio das condições ideais de controle cinético. Portanto, nenhum efeito significativo do tamanho da partícula foi evidente para todas as amostras.

KISSINGER (1956) mostra que seu método subestima os valores de E_a . Os valores de energia de ativação calculados neste trabalho empregando o método de Kissinger foram similares, mas ligeiramente inferiores aos calculados pelos demais métodos e que devido à facilidade de aplicação deste método, pode ser utilizado para o cálculo da energia de ativação do processo de pirólise (YAO et al., 2008; RIEGEL et al., 2008).

Assim, os valores de E_a obtidos por métodos isoconversionais apresentados na Tabela 3.5 se mostraram similares entre si e próximos aos valores relatados na literatura para a pirólise de compostos lignocelulósicos: 150–200 kJ/mol (RIEGEL et al. 2008). YAO et al. (2008) também aplicaram métodos isoconversionais para calcular a energia de ativação da pirólise de várias biomassas e encontraram valores em um intervalo de 154–198 kJ/mol, sendo 168–169 kJ/mol para o bagaço de cana. Os autores ainda concluíram que os valores de energia de ativação podem fornecer as informações da energia crítica necessária para iniciar uma reação e podem ajudar a calcular os outros parâmetros cinéticos, como realizado por HU et al. (2007), que utilizaram a energia de ativação calculada pelo método de Ozawa para estimar a ordem de reação e o fator pré-exponencial da equação da Arrhenius em um modelo cinético de reação global.

3.4.3 Comparação Entre os Modelos Cinéticos de Reação Global, Reações Consecutivas e Reações Paralelas Independentes

Na determinação da cinética a partir dos experimentos dinâmicos, o modelo de reação global (RG) é constantemente usado para descrever a taxa de degradação da biomassa total. A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros do modelo RG, estimado por meio de um ajuste não-linear empregando o uma rotina de otimização do *software Scilab*, baseada no método tradicional de Newton, considerando reação de primeira ordem e reação de ordem variável. Em ambos os casos, o modelo não representa adequadamente os dados experimentais, como mostram as Figuras 3.15 e 3.16.

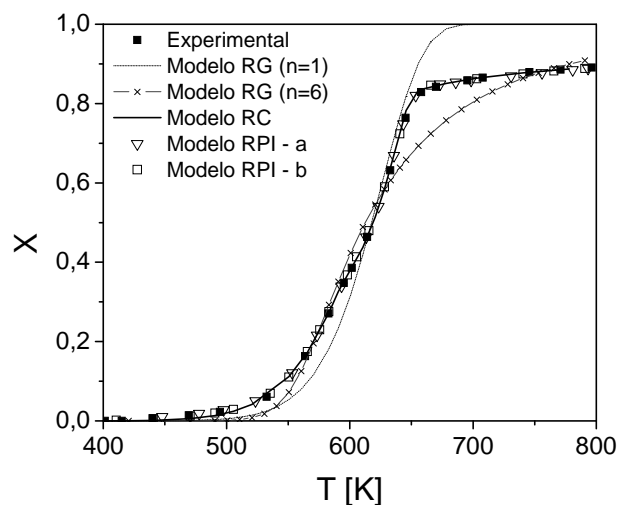


Figura 3.15 – Comparação da conversão entre os modelos RG, RC, RPI-a e RPI-b e os dados experimentais obtidos por termogravimetria para o bagaço de cana, na taxa de aquecimento de 15 K/min.

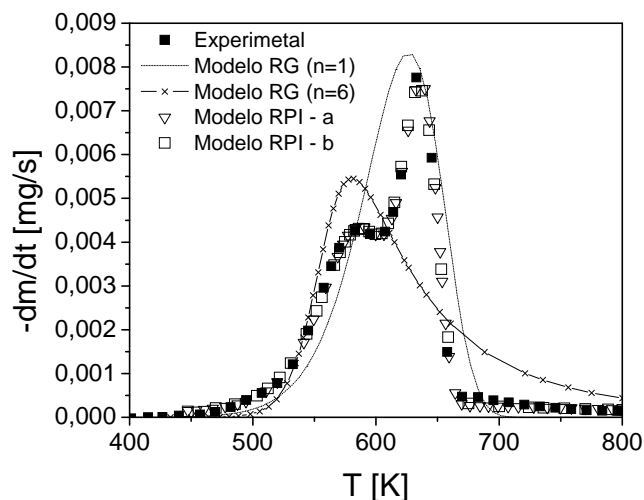


Figura 3.16 – Comparação entre as curvas DTG simuladas pelos modelos de reação global (1ª ordem e ordem n), modelo RC, modelos RPI-a e RPI-b, para 15 K/min.

Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos para a pirólise do bagaço de cana: modelo de reação global (considerando reação de primeira ordem e ordem n , k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).

β [K/min]	Modelo Reação Global (1ª ordem)					Modelo Reação Global (ordem n)				
	n	k_0	E_a	TG fit (%)	DTG fit(%)	n	k_0	E_a Kissinger	TG fit (%)	DTG fit(%)
3	1	1,1 10 ⁵	91,3	7,97	9,51	6,0	1,7 10 ¹⁴	182	3,95	10,18
15	1	9,6 10 ⁵	97,3	7,81	9,31	6,0	3,0 10 ¹⁴	182	4,62	11,20
30	1	1,5 10 ⁶	98,1	6,99	8,52	5,3	2,0 10 ¹⁴	182	4,49	10,87

A diferença entre os dados experimentais e os simulados com o modelo RG para a curva DTG é significativa (cerca de 10%) e os altos valores de ordem de reação estimados são irrealistas, cobrindo uma faixa de n entre 5 e 6. O mesmo comportamento quanto à ordem de reação foi encontrado por outros autores, como mostra a Tabela 3.7. Assim, embora o modelo de apenas uma reação seja frequentemente aplicado, esta abordagem é uma forma limitada de representar a pirólise do bagaço de cana.

Tabela 3.7 – Parâmetros cinéticos do modelo de pirólise primária a um único estágio.

Referência	Biomassa	k_0 [s ⁻¹]	E_a [kJ/mol]	n
SENNECA (2007)	Lascas de madeira	1,2 10 ⁹	121,4	1,0
	Casca de oliveira	1,4 10 ¹⁴	167,5	1,0
STAMM (1956)	Serragem de pinho	5,1 10 ¹¹	123,3	1,0
	Serragem de abeto	1,9 10 ⁹	108,7	1,0
ROBERTS; CLOUGH (1963)	Faia	1,5 10 ³	62,7	1,0
BRINK; MASSOUDI (1978)	Serragem (650-850 °C)	2,6 10 ⁵	104,5	1,0
	de madeira (<650 °C)	3,0 10 ³	58,5	1,0
THUNER; MANN (1981)	Madeira de carvalho	4,1 10 ⁴	106,5	1,0
BROWNE; TANG (1963)	Madeira	5,4 10 ¹⁰	149,6	1,0
HU et al., (2007)	Palha de arroz	1,7 10 ¹²	158,0	3,3
	Galho de cerejeira	1,0 10 ¹⁴	184,0	3,9
	Casca de arroz	6,5 10 ¹³	177,0	3,8
	Palha de algodão	1,2 10 ¹³	171,0	4,3
	Palha de milho	8,1 10 ¹¹	159,0	3,7
	Ramos de cânfora	5,2 10 ¹⁴	190,0	5,4
SAFI et al., (2004)	Pinheiro	-	34,6–85,3	0–2,5

Os parâmetros cinéticos referentes ao modelo de reações consecutivas (RC) são apresentados na Tabela 3.8. É possível observar na Figura 3.15, que exemplifica a decomposição da biomassa a uma taxa de aquecimento de 15 K/min, que há uma boa concordância entre a curva simulada do modelo RC e os dados experimentais de perda de massa (TG).

No entanto, os parâmetros cinéticos de decomposição da lignina (Tabela 3.8) diferem consideravelmente dos valores esperados a partir da literatura, como demonstrado na Tabela 3.9. Isso pode ser explicado pela suposição de que a decomposição da lignina só começa depois que termina a degradação da celulose. Isso também justifica os valores obtidos para a decomposição da celulose e hemicelulose inferiores aos encontrados por modelos que consideram que as reações ocorrem individualmente e simultaneamente.

Tabela 3.8 – Parâmetros cinéticos para a pirólise do bagaço de cana: modelo RC, modelos RPI-a e RPI-b (β em K/min, k_0 em 1/s e Ea em kJ/mol).

Modelo RC						Modelo RPI-a					Modelo RPI-b				
β	n_i	k_0	Ea	Desvio		c_i	n_i	k_0	Ea	Desvio	c_i	n_i	k_0	Ea	Desvio
3	1	6,23 10^3	76,0	1,97 ^a		0,34	1	1,13 10^7	104	0,14 ^a	0,35	1,1	1,47 10^7	105	0,13 ^a
	1	1,00 10^8	126,0			0,43	1	4,45 10^{17}	234	0,91 ^b	0,41	1,0	4,76 10^{17}	234	0,95 ^b
	3	3,35	36,0			0,23	3	8,87 10^{-2}	32,5		0,24	3,5	2,48 10^{-1}	37,1	
15	1	7,10 10^3	72,0	2,55 ^a		0,33	1	1,47 10^8	113	0,26 ^a	0,32	1,0	1,15 10^8	112	0,22 ^a
	1	3,00 10^9	140,0			0,44	1	1,28 10^{16}	218	1,31 ^b	0,43	1,1	5,57 10^{16}	225	1,37 ^b
	3	1,15 10^{-2}	-7,8			0,23	3	6,80 10^5	21,3		0,25	4,5	1,01	31,6	
30	1	4,76 10^4	80,0	2,36 ^a		0,37	1	5,88 10^7	108	0,30 ^a	0,35	1,0	1,30 10^8	111	0,23 ^a
	1	1,00 10^{10}	146,0			0,44	1	1,72 10^{16}	221	1,41 ^b	0,45	1,2	2,67 10^{16}	222	1,11 ^b
	3	8,54 10^{-3}	-14,6			0,19	3	2,85 10^{-1}	27,8		0,20	4,2	1,74	34,7	

^aDesvio TG (%); ^bDesvio DTG (%); * valor constante

Tabela 3.9 – Parâmetros cinéticos da literatura para pirólise de biomassa empregando os modelos RC e RPI (k_0 [1/s] e Ea [kJ/mol]).

Modelo RC				Modelo RPI					
*	Biomassa	k_0	Ea	*	Biomassa	c_i	n	k_0	Ea
a)	Bambu	$3,2 \cdot 10^3$	97	d)	Pinheiro	0,23	1	$3,2 \cdot 10^{18}$	88,4
		$3,6 \cdot 10^{19}$	278			0,33	1	$1,1 \cdot 10^{14}$	201
		$9,2 \cdot 10^{-5}$	17			0,44	1	0,94	18
b)	Cerejeira	$5,5 \cdot 10^9$	116	e)	Palha de algodão	0,20	1,7	$3,6 \cdot 10^{15}$	191
		$1,8 \cdot 10^{17}$	114			0,38	1,3	$3,8 \cdot 10^{16}$	173
		$4,1 \cdot 10^2$	44			0,32	3,5	$2,1 \cdot 10^3$	65
c)	Casca de arroz	$1,9 \cdot 10^6$	100	f)	Bagaço de cana	0,14	1	$4,7 \cdot 10^{15}$	198
		$5,6 \cdot 10^9$	143			0,43	1	$1,0 \cdot 10^{18}$	246
		-	-			0,19	3	380	57

*Referências: a) Mui *et al.* (2008); b) Gonzáles *et al.* (2003); c) Williams e Besler (1993); d) Órfão *et al.* (1999); e) Hu *et al.* (2007); f) Manyà e Araùzo (2008)

A Tabela 3.8 também apresenta as frações mássicas dos subcomponente e os parâmetros cinéticos estimados para os modelos RPI-a e RPI-b. Os erros de ajuste de ambos os modelos são semelhantes, menor de 0,3% para a curva TG e 1,41% para a curva DTG. Observa-se nas Figuras 3.15 e 3.16, que o modelo RPI representou adequadamente as diferentes regiões de decomposição da biomassa.

Na Figura 3.17 é possível verificar as curvas de perda de massa experimental e simulada com o modelo RPI, bem como os picos de degradação individual dos subcomponentes da biomassa na curva DTG, para o conjunto de partículas S_2 ($0,35 < d_p < 1,18$ mm), à taxa de aquecimento de 15 K/min. Pode ser claramente visto que ambas as abordagens do modelo de RPI apresentaram bons resultados quando comparados com os dados experimentais de perda de massa e ainda conseguiram caracterizar adequadamente as mudanças na taxa de decomposição da biomassa de acordo com a temperatura.

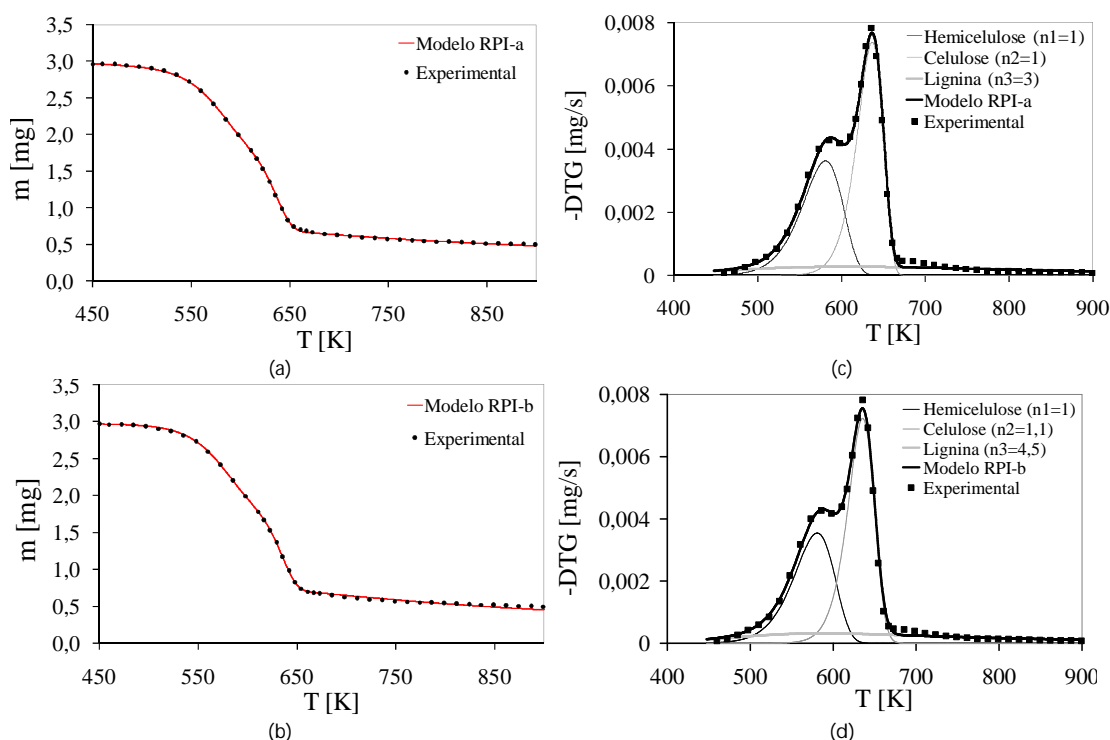


Figura 3.17– Decomposição total e individual dos subcomponentes: curvas de perda de massa experimental e simulada com os modelos (a) RPI-a e (b) RPI-b ; curvas DTG experimental e simulada com o modelo (c) RPI-a; (d) RPI-b, para $\beta=15$ K/min, S_2 .

Em geral, o modelo RPI-b apresenta resultados de ajuste ligeiramente mais próximos dos dados experimentais, provavelmente devido à presença de mais três parâmetros de ajuste (as ordens de reação). No entanto, os valores inteiros para a ordem de

reação empregando o modelo RPI são mais realistas com relação à interpretação química da ordem de reação. Também se pode notar que os valores estimados para as ordens de reação no modelo RPI-b são próximos aos valores inteiros mantidos constantes no modelo RPI-a.

Hemicelulose e celulose geralmente seguem uma cinética de primeira ordem (MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GOMÉZ et al., 2004; ÓRFÃO et al., 1999). A ordem de reação estimada para a hemicelulose e celulose do modelo RPI-b são próximos a 1, na faixa investigada de taxas de aquecimento. Os valores da ordem de reação da lignina encontradas nesse trabalho variam entre 3,5 e 4,5. HU et al. (2007) encontraram ordens de reação de decomposição de lignina entre 1,8 e 3,8, enquanto outras obras da literatura consideram a reação de terceira ordem como uma boa aproximação para a decomposição da lignina (GÓMEZ, 2006; MANYÀ; ARAÚZO, 2008; MANYÀ, et al., 2003; VÁRHEGYI et al., 2002; GÓMEZ et al., 2004).

Os valores estimados para as frações mássicas dos subcomponentes são próximos aos valores da literatura para os dois modelos RPI (GARCÍA-PÉREZ et al., 2002; DAS et al., 2004; SILVA et al., 2007).

A energia de ativação da hemicelulose encontrada pelos modelos RPI está na faixa de 104–113 kJ/mol. A energia de ativação de celulose estimada nos dois modelos RPI está entre 218–234 kJ/mol, enquanto que para a lignina, os valores de energia de ativação estimados estão na faixa de 21–37 kJ/mol.

Alguns trabalhos da literatura mostram que a energia de ativação variam entre 80 e 200 kJ/mol para a hemicelulose (RAO; SHARMA, 1998; MANYÀ, et al., 2003; HU et al., 2007; DI BLASI, 2008; MANYÀ; ARAÚZO, 2008); 195–286 kJ/mol para a celulose e 18–65 kJ/mol para a lignina (ÓRFÃO et al., 1999; VÁRHEGYI et al., 2002; MANYÀ, et al., 2003; VAMVUKA et al., 2003; GOMÉZ et al., 2004; GÓMEZ, 2006; MÜLLER-HAGEORN; BOCKHORN, 2007; HU et al., 2007; DI BLASI, 2008; MANYÀ; ARAÚZO, 2008).

A Tabela 3.9 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos disponíveis na literatura, quando empregado o modelo RPI para descrever a cinética da pirólise lenta de várias biomassas. Observa-se que os parâmetros cinéticos estimados neste trabalho estão dentro da faixa de valores encontrados nesses trabalhos.

Assim, quando comparados os resultados obtidos pelos modelos RG, RC e RPI, pode ser visto claramente que a abordagem das reações paralelas independente (RPI) apresenta melhor o desempenho. Portanto, este modelo é considerado uma boa representação da pirólise lenta do bagaço de cana. Esse resultado era esperado, visto que os

trabalhos da literatura que empregaram este modelo apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Este estudo comparativo reforça as principais implicações do uso de cada tipo de modelo, suas restrições e salienta a necessidade do modelo cinético permitir que cada subcomponente se degrade livremente, em sua própria faixa de temperatura, o que ocorre no modelo de reações paralelas independentes.

3.4.4 Análise de Sensibilidade Paramétrica do Modelo Cinético RPI

Foi realizada a análise de sensibilidade paramétrica do Modelo RPI para a taxa de aquecimento de 15 K/min, para o conjunto de partículas S_2 ($0,35 < d_p < 1,18$ mm). A Figura 3.18 mostra a comparação entre o modelo simulado e os dados experimentais da taxa de conversão de biomassa.

Os coeficientes de sensibilidade absolutos da taxa de conversão de biomassa com relação à perturbação de 1% nos valores dos parâmetros k_{01} , k_{02} , k_{03} , Ea_1 , Ea_2 , Ea_3 , n_1 , n_2 , n_3 , c_1 , c_2 , e c_3 foram determinados, conforme mostrado na Figura 3.19.

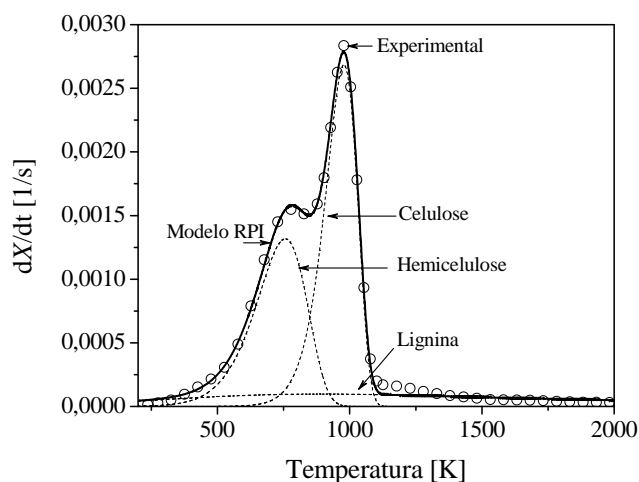


Figura 3.18 – Taxa de conversão de biomassa: experimentos e simulação empregando o modelo RPI, para 15 K/min.

A Figura 3.19 apresenta os coeficientes de sensibilidade relativa, que foram obtidos multiplicando-se os coeficientes de sensibilidade absoluta pela razão p_i/X . Assim, todas as sensibilidades podem ser comparadas umas com as outras. Sensibilidades próximas a zero significam que uma alteração do parâmetro não tem efeito significativo na variável dependente. Por outro lado, à medida que a sensibilidade aumenta, mais significativa é a mudança de parâmetro na variável dependente.

Na Figura 3.19, observa-se que as energias de ativação afetam a conversão de biomassa total mais fortemente do que os outros parâmetros, seguido pelos fatores pré-exponenciais da Equação de Arrhenius e frações mássicas. Isto significa que pequenas variações no valor destes parâmetros afetam fortemente os resultados obtidos pelo modelo cinético RPI.

Além disso, a sensibilidade do modelo cinético RPI às ordens de reação (n_1 , n_2 e n_3) é tão pequena que a solução dos coeficientes de sensibilidade diverge para tempos maiores do que 1.000 s. Este resultado mostra o porquê da diversidade de valores de ordem de reação obtidos nos ajustes da literatura.

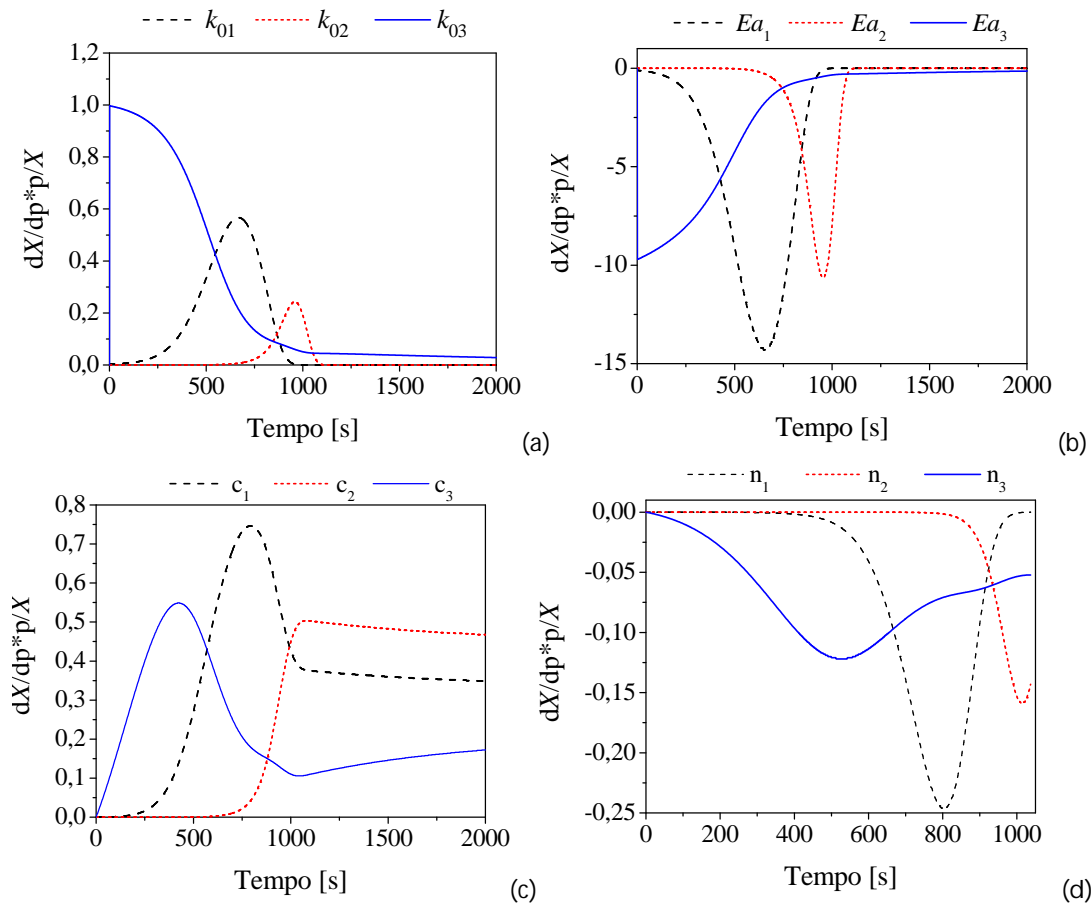


Figura 3.19 – Coeficiente de sensibilidade do modelo para perturbações de 1% nos parâmetros: (a) fator pré-exponencial; (b) energia de ativação; (c) fração mássica do subcomponente; (d) ordem de reação.

Como esperado, notou-se que os fatores pré-exponenciais e as frações mássicas são diretamente relacionados à degradação de biomassa e as energias de ativação e as ordens de reação apresentam uma relação inversa com a taxa de conversão de biomassa.

Os parâmetros relacionados com hemicelulose e celulose são importantes em suas respectivas faixas de temperatura de decomposição, enquanto que os parâmetros relacionados à decomposição da lignina são extremamente importantes na etapa inicial da degradação da biomassa. Isto é porque a lignina tem a maior faixa de temperatura de decomposição e sua contribuição para a degradação da biomassa total é maior no início (até cerca de 500 s), quando hemicelulose e celulose ainda não começaram a se decompor. Isso reforça a importância de um modelo cinético que permite a degradação simultânea dos subcomponentes. Assim, o projeto e a otimização do reator de pirólise utilizando o modelo cinético RPI deve levar em conta a utilização de energias de ativação, fatores pré-exponencial e frações de massa de subcomponentes com alta precisão para minimizar a propagação de erros.

3.4.5 Medidas de Não-Linearidade do Modelo Cinético RPI

A Figura 3.20 mostra as curvas de perda de massa (TG) e a taxa de perda de massa (DTG), para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 K/min, correspondentes ao conjunto de partículas S_1 ($d_p < 0,35$ mm). As curvas DTG têm dois picos visíveis, o que segundo a literatura, representam a degradação da hemicelulose (primeiro pico) e celulose (segundo pico). A lignina é conhecida a decompor-se lentamente e em uma ampla faixa de temperatura. Observa-se também que a taxa máxima de pirólise aumenta com taxa de aquecimento.

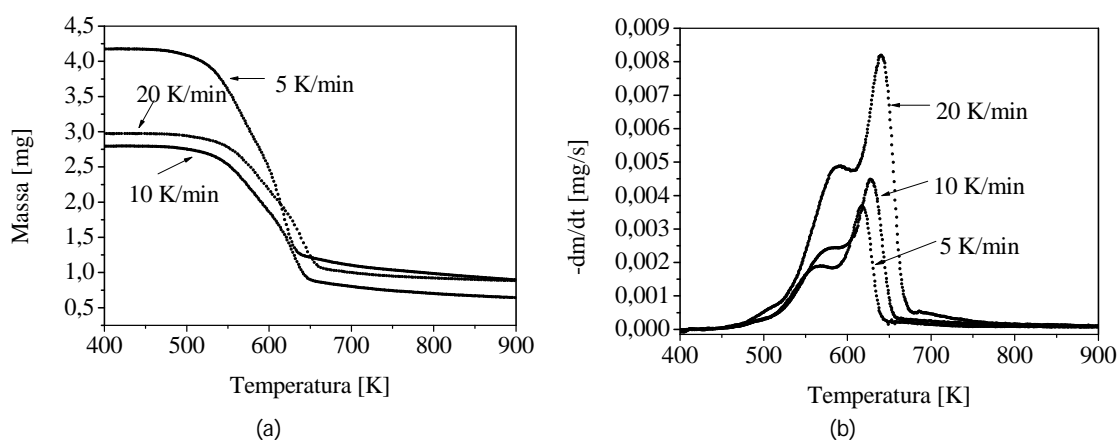


Figure 3.20 – Curvas (a) TG e (b) DTG experimentais à diferentes taxas de aquecimento.

Os valores dos parâmetros do modelo que foram fixados correspondem às frações mássicas dos subcomponentes da biomassa e as respectivas ordens de reação: hemicelulose ($c_1=0,35$; $n_1=1$), celulose ($c_2=0,43$; $n_2=1$) e lignina ($c_3=0,22$; $n_3=3$).

A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos pela estimação do parâmetro pelo método de mínimos quadrados para o modelo cinético tradicional (RPI), sem a reparametrização dos parâmetros.

Estes resultados incluem os valores dos parâmetros estimados, bem como, os respectivos valores do coeficiente de correlação quadrático (R^2), a não linearidade intrínseca (IN), a não linearidade paramétrica (PE) e o percentual do *bias*. Observa-se que todos os valores referentes à não linearidade IN não são significantes ($IN < 1/2\sqrt{F}$) inferindo que a solução do modelo pouco desvia da linearidade. Por outro lado, ao valores calculados da não linearidade PE são significantes ($PE > 1/2\sqrt{F}$), significando que pelo menos um dos parâmetros da equação apresenta comportamento fortemente não linear.

Tabela 3.10 – Resultados estatísticos da estimação de mínimos quadrados (EMQ) para o modelo RPI tradicional.

Taxa de Aquecimento	Subcomponente	Curvatura	Parâmetro	Valor Estimado	Bias (%)	R ²
5 K/min	Hemicelulose ^a	(IN)=0,0037	k ₀ (1/s)	2,88 10 ⁶	14,89	0,965
		(PE)=2,827	Ea (kJ/mol)	95,03	0,03	
	Celulose ^b	(IN)=0,0027	k ₀ (1/s)	2,01 10 ¹⁵	26,96	0,964
		(PE)=5,4330	E (kJ/mol)	205,10	0,02	
	Lignina ^c	(IN)=0,0084	k ₀ (1/s)	1,20 10 ²	57,68	0,942
		(PE)=2,5862	Ea (kJ/mol)	55,84	0,25	
10 K/min	Hemicelulose ^d	(IN)=0,0020	k ₀ (1/s)	3,67 10 ⁶	4,04	0,960
		(PE)=1,4658	E (kJ/mol)	95,49	0,01	
	Celulose ^e	(IN)=0,0011	k ₀ (1/s)	1,39 10 ¹⁵	3,37	0,962
		(PE)=2,0403	Ea (kJ/mol)	204,94	0,00	
	Lignina ^f	(IN)=0,0033	k ₀ (1/s)	6,50 10 ¹	12,51	0,955
		(PE)=1,4041	Ea (J/mol)	52,84	0,04	
20 K/min	Hemicelulose ^g	(IN)=0,0037	k ₀ (1/s)	1,43 10 ⁶	12,10	0,912
		(PE)=2,3213	Ea (kJ/mol)	89,41	0,03	
	Celulose ^h	(IN)=0,0024	k ₀ (1/s)	4,36 10 ¹³	18,17	0,908
		(PE)=4,3952	Ea (kJ/mol)	187,21	0,02	
	Lignina ⁱ	(IN)=0,0023	k ₀ (1/s)	1,21 10 ²	7,09	0,896
		(PE)=1,1720	Ea (kJ/mol)	49,65	0,03	
a) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;224;2)} = 0,287$		d) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;1229;2)} = 0,289$		g) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;647;2)} = 0,288$		
b) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;79;2)} = 0,283$		e) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;472;2)} = 0,288$		h) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;223;2)} = 0,287$		
c) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;179;2)} = 0,286$		f) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;772;2)} = 0,288$		i) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;629;2)} = 0,288$		

Esse comportamento não linear está associado ao parâmetro k_0 , como mostrado pela medida do bias (%bias > 1%). Como mencionado anteriormente, o alto valor do coeficiente quadrático de correlação (R^2) apresentado pelo modelo tradicional não é suficiente para garantir a validade estatística dos parâmetros estimados obtidos pela regressão não linear. Os resultados sugerem problema de não linearidade paramétrica na equação de Arrhenius, na qual os parâmetros do modelo devem ser reparametrizados, principalmente o parâmetro pré-exponencial.

A Figura 3.21 mostra as curvas experimentais e simuladas da taxa de perda de massa (DTG), utilizando o modelo cinético reparametrizado. Pode-se observar na Tabela 3.11e na Figura 3.21 uma boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo.

A Tabela 3.11 apresenta os resultados estatísticos obtidos pela estimação dos parâmetros cinéticos do modelo reparametrizado, empregando o método de estimação de mínimos quadrados. Observa-se que após a reparametrização do modelo não há nenhuma medida de não linearidade significativa, garantindo assim a validade dos estimadores de mínimos quadrados.

Tabela 3.11 – Resultados estatísticos da EMQ para o modelo RPI reparametrizado.

Taxa de Aquecimento	Sub-componente	Curvatura	Parâmetro	Valor Estimado	Bias (%)	R²
5 K/min	Hemicelulose ^a	(IN)=0,0035	ϖ	-27,5159	0,02	0,969
		(PE)=0,1435	γ	9,3682	0,00	
	Celulose ^b	(IN)=0,0025	ϖ	-57,7939	0,02	0,964
		(PE)=0,1785	γ	10,1660	0,00	
	Lignina ^c	(IN)=0,0003	ϖ	-19,9424	0,00	0,944
		(PE)=0,0088	γ	8,8226	0,00	
10 K/min	Hemicelulose ^d	(IN)=0,0020	ϖ	-26,4839	0,01	0,960
		(PE)=0,0817	γ	9,3266	0,00	
	Celulose ^e	(IN)=0,0011	ϖ	-54,9534	0,00	0,961
		(PE)=0,0797	γ	10,1032	0,00	
	Lignina ^f	(IN)=0,0030	β	-19,3096	0,03	0,955
		(PE)=0,2654	γ	8,7754	0,01	
20 K/min	Hemicelulose ^g	(IN)=0,0037	ϖ	-25,2085	0,03	0,912
		(PE)=0,1470	γ	9,2825	0,00	
	Celulose ^h	(IN)=0,0024	ϖ	-51,0848	0,02	0,907
		(PE)=0,1902	γ	10,0222	0,00	
	Lignina ⁱ	(IN)=0,0022	ϖ	-17,0658	0,02	0,896
		(PE)=0,2585	γ	8,6953	0,01	
a) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;224;2)} = 0,287$		d) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;1229;2)} = 0,289$		g) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;647;2)} = 0,288$		
b) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;79;2)} = 0,283$		e) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;472;2)} = 0,288$		h) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;223;2)} = 0,287$		
c) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;179;2)} = 0,286$		f) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;772;2)} = 0,288$		i) $\frac{1}{2}\sqrt{F(0,05;629;2)} = 0,288$		

Observa-se na Tabela 3.11 uma leve tendência de diminuição dos valores do parâmetro γ com o aumento da taxa de aquecimento, para os três subcomponentes, ou seja, há uma diminuição do valor de energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento. Os valores de energia de ativação calculados para cada subcomponente nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 K/min respectivamente, são: 97, 93 e 89 kJ/mol para hemiceluloses; 216, 203, e 187 kJ/mol para celulose; 56, 54, e 50 kJ/mol para lignina.

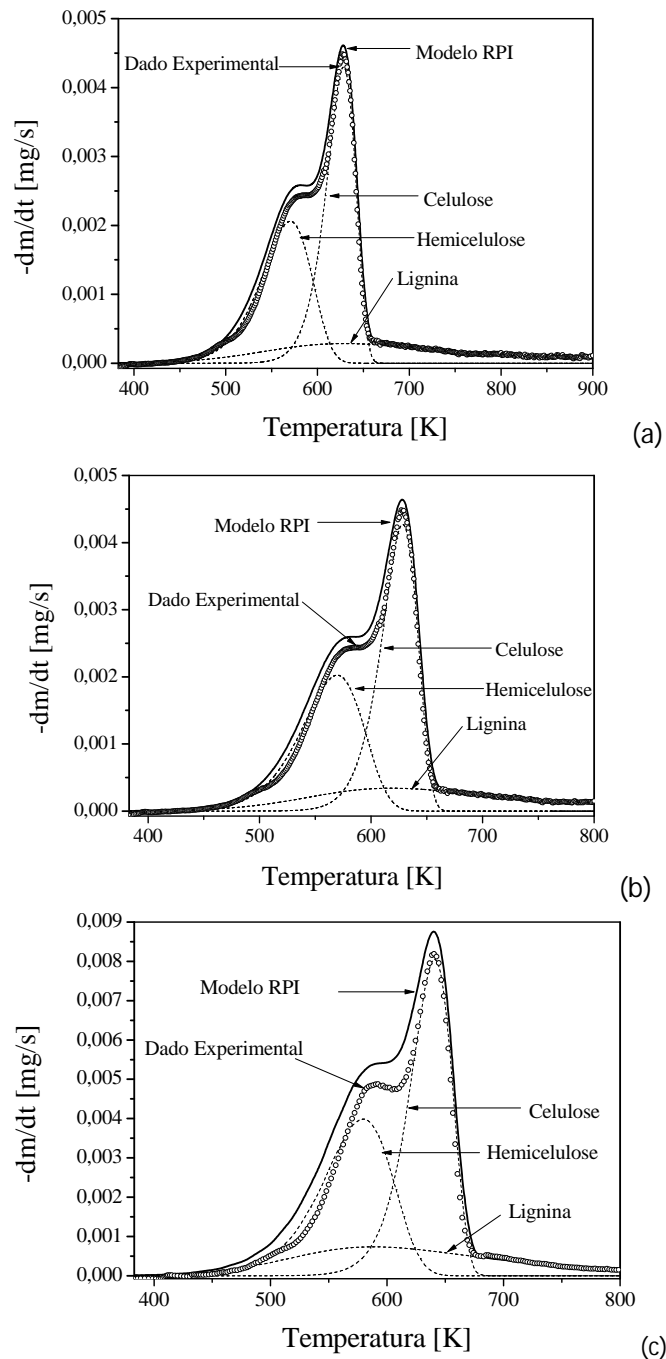


Figura 3.21 – Curva DTG experimental e calculada usando o modelo cinético RPI reparametrizado: (a) 5 K/min; (b) 10 K/min; (c) 20 K/min.

3.5 Conclusões

A análise térmica é uma grande ferramenta na investigação da cinética e do comportamento da biomassa durante a conversão térmica em uma atmosfera inerte.

As análises de TG e DTG geram resultados que possibilitam entender o comportamento da devolatilização durante ensaios de termogravimetria dinâmica. Observou-se que a taxa máxima de pirólise aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, para os três conjuntos de partículas. Além disso, a presença de três picos visíveis para a taxa de aquecimento de 50 K/min indica uma mudança no mecanismo de reação para maiores taxas de aquecimento.

Quanto às estimativas da energia de ativação global da pirólise empregando os métodos isoconversionais, a comparação entre os métodos de Kissinger, Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose, e Friedman mostrou resultados semelhantes para a energia de ativação global em um intervalo de 182–192 kJ/mol. Como esperado, o método de Kissinger resultou em menores valores de E_a (175-180 kJ/mol), mas muito próximos aos demais métodos. Os valores de E_a encontrados para a pirólise do bagaço de cana estão dentro do intervalo relatado pela literatura (150–200 kJ/mol, por RIEGEL et al., 2008) e próximos aos valores relatados por YAO et al. (2008) para bagaço, em torno de 169 kJ/mol.

Com relação à comparação entre os modelos de reação global (1ª ordem e n -ordem), reações consecutivas, e reações paralelas independentes, com ordem constante (RPI-a) e ordem variável (RPI-b), o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foram os modelos RPI, sendo que o RPI-b apresentou menores desvios no ajuste, provavelmente devido à presença de mais parâmetros. O modelo de reação global, apesar de dar uma idéia da energia média necessária à pirólise, não é capaz de capturar os fenômenos que ocorrem durante as diferentes etapas da pirólise. O principal problema relacionado ao uso do modelo de reações consecutivas é o resultado incoerente dos parâmetros cinéticos referentes à decomposição da lignina, que ocorre devido à hipótese irreal de que sua decomposição só se inicia após o término da degradação da celulose.

Por meio da análise de sensibilidade paramétrica do modelo RPI, um dos mais empregados na literatura, observou-se que o efeito de todos os parâmetros sobre o modelo é mais pronunciado no início da decomposição da biomassa, que corresponde ao tempo do término do segundo pico na curva da taxa de conversão. As energias de ativação afetam a conversão de biomassa de forma mais acentuada que os demais parâmetros, seguido pelos fatores pré-exponenciais da equação de Arrhenius. Além disso, a decomposição da biomassa se mostrou mais sensível aos parâmetros relacionados à decomposição da

hemicelulose. Baixos coeficientes de sensibilidade foram observados para as frações mássicas e a ordem de reação, para uma perturbação de 1% em cada parâmetro.

Os resultados obtidos através das medidas de não linearidade do modelo RPI mostraram que a estimativa dos parâmetros para o modelo cinético com dependência de temperatura do tipo Arrhenius, embora tenha os valores adequados de R^2 , apresenta problemas com a confiabilidade estatística dos parâmetros estimados, o que sugere uma reparametrização do modelo.

As medidas de não-linearidade dos parâmetros estimados com o modelo cinético reparametrizado não foram significativas, garantindo a validade estatística dos parâmetros estimados pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo cinético reparametrizado. Ao eliminar a dependência entre os parâmetros cinéticos, foi possível observar que o parâmetro γ tende a diminuir com o aumento da taxa de aquecimento, para os três pseudocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina), ou seja, um aumento na taxa de aquecimento conduz a menores valores de energia de ativação.

A principal contribuição deste trabalho, quanto a cinética de degradação térmica, foi evidenciar as limitações e aplicações dos modelos cinéticos mais empregados na literatura. Além disso, buscou-se avaliar a qualidade do modelo que melhor ajustou a degradação térmica primária do bagaço de cana, realizando uma análise de sensibilidade paramétrica, por meio da qual é possível verificar os parâmetros a quais o modelo é mais sensível, e que devem ser estimados com rigor.

Outra contribuição importante deste trabalho foram as medidas de não linearidade do modelo RPI, que elucidaram o porquê os valores de energia de ativação e principalmente dno fator pré-exponencial da equação de Arrhenius são tão diversificados na literatura, mesmo para biomassa iguais e condições de aquecimento similares. Possivelmente, a maioria das estimações paramétricas empregando o modelo RPI convencional, disponíveis na literatura, são estimações viciadas, ou seja, os parâmetros estão correlacionados, o que justifica a dificuldade de comparação entre os valores disponíveis na literatura e até mesmo a existência de resultados contraditórios. Fica como sugestão deste trabalho, o uso do modelo RPI em sua forma reparametrizada.

CAPÍTULO IV

DINÂMICA DA MISTURA DE PARTÍCULAS EM LEITO DE JORRO

DIVERSAS APLICAÇÕES do leito de jorro envolvem mistura de partículas com diâmetros ou densidades diferentes, como: gaseificação de carvão (TSUJI et al., 1989), polimerização (OLAZAR et al., 1997), secagem de pastas e fármacos (KUTSAKOVA, 2004; CIRO-VELÁSQUEZ et al., 2010), granulação (UEMAKI; MATHUR, 1976; BORONI et al., 2009), polimerização catalítica (BILBAO et al., 1989-a), pirólise rápida (AGUADO et al., 2000; OLAZAR et al., 2005), dentre outros.

Quando se trata de pirólise rápida de biomassa, o material inerte (geralmente areia) é colocado junto com a biomassa para aumentar a estabilidade do leito de jorro, além de facilitar o aquecimento das partículas de biomassa no leito. No entanto, saber sobre o comportamento fluidodinâmico de uma mistura de partículas no leito de jorro é importante para o projeto de reatores de pirólise, que devem operar em uma condição em que acontece uma efetiva mistura de partículas.

No leito de jorro contendo uma mistura binária de partículas de diferentes tamanhos e densidades, pode ocorrer a segregação das partículas, principalmente, devido à diferença de velocidade terminal das partículas (ISHIKURA et al., 2003).

Este capítulo apresenta um estudo de mistura de partículas em leito de jorro. A fim de estudar o efeito de mistura e segregação axial das partículas, uma unidade de leito de jorro foi adaptada para coletar amostras a diferentes alturas do leito. Além disso, as curvas características, que relacionam a queda de pressão e a vazão de ar, foram construídas para o leito de jorro operando com misturas de diferentes composições e diferentes alturas de leito estático. Assim, foi possível relacionar as informações das curvas características com os eventos de mistura e segregação que ocorrem no decorrer dos experimentos no leito de jorro.

Inicialmente trabalhou-se com misturas de esferas de vidro de diâmetros diferente. Também foram realizados experimentos para verificar a segregação de partículas em sistemas binários em que as partículas têm diâmetro similar e densidades diferentes. Para tal, foram realizados ensaios em leito de jorro com esferas de vidro e partículas de polietileno.

A fim de avaliar a mistura entre areia e bagaço, foi realizado um teste de empacotamento da mistura e posteriormente realizados ensaios em leito de jorro com frações volumétricas de bagaço inferiores a 50%, caracterizando assim uma mistura de partículas de tamanho, forma e densidades diferentes.

4.1. Metodologia Empregada nos Experimentos de Leito de Jorro Operando com Misturas de Partículas

4.1.1. Unidade Experimental

Os experimentos foram realizados em um leito de jorro adaptado para o estudo de segregação de partículas. A Figura 4.1 (a) apresenta um esquema da unidade de leito de jorro instalada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, composta por:

- (1) Um compressor centrífugo de 7,5 cv;
- (2) duas válvulas tipo gaveta;
- (3) tubulação de aço galvanizado;

(4) leito de jorro construído em aço inoxidável, com visor que permite observar o andamento dos experimentos, adaptado com um sistema de guilhotinas, como mostrado na Figura 4.1 (b). Este sistema permitiu realizar amostragens da mistura em diferentes posições axiais no leito (2 em 2 cm até a altura de 10 cm da base do leito). Após o jorro da mistura, a provisão de ar era retirada. Em seguida, eram inseridas as guilhotinas. O leito era desconectado da tubulação e era retirada cada amostra, a começar pela maior posição axial. As partículas que compunham cada amostra eram separadas ou por peneiramento ou por processo de catação, de forma que, de posse da massa de cada tipo de partícula, era calculada a fração mássica média de cada partícula nas diferentes posições axiais médias do leito;

(5) Um termoanemômetro para a coleta dos dados de velocidade do ar na linha e calibração da placa de orifício;

(6) Sistema de aquisição de dados composto por: (6.1) um transdutor de pressão instalado na base cônica do leito, logo acima da entrada de ar; (6.2) um bloco conector para a conexão entre os sinais emitidos pelo transdutor de pressão e a placa de aquisição de dados A/D (analógico-digital); (6.3) placa de aquisição de dados que converte os sinais do transdutor de pressão para a forma digital; (6.4) microcomputador, no qual os sinais digitais são processados e analisados, com o auxílio do *software* LabVIEW™, versão 7.1, escolhido para ajustar a frequência de coleta do sinal de pressão no leito.

(7) Medidor de vazão do tipo placa de orifício, previamente calibrado.

A fim de melhor visualizar a fluidodinâmica das partículas no interior do leito, foi empregado um meio leito com parede central de vidro (Figura 4.1 (c)), com mesma geometria do leito utilizado nos ensaios fluidodinâmicos (Figura 4.1 (b)). Os dados referentes às propriedades dos materiais utilizados e à geometria do leito são mostrados na Tabela 4.1.

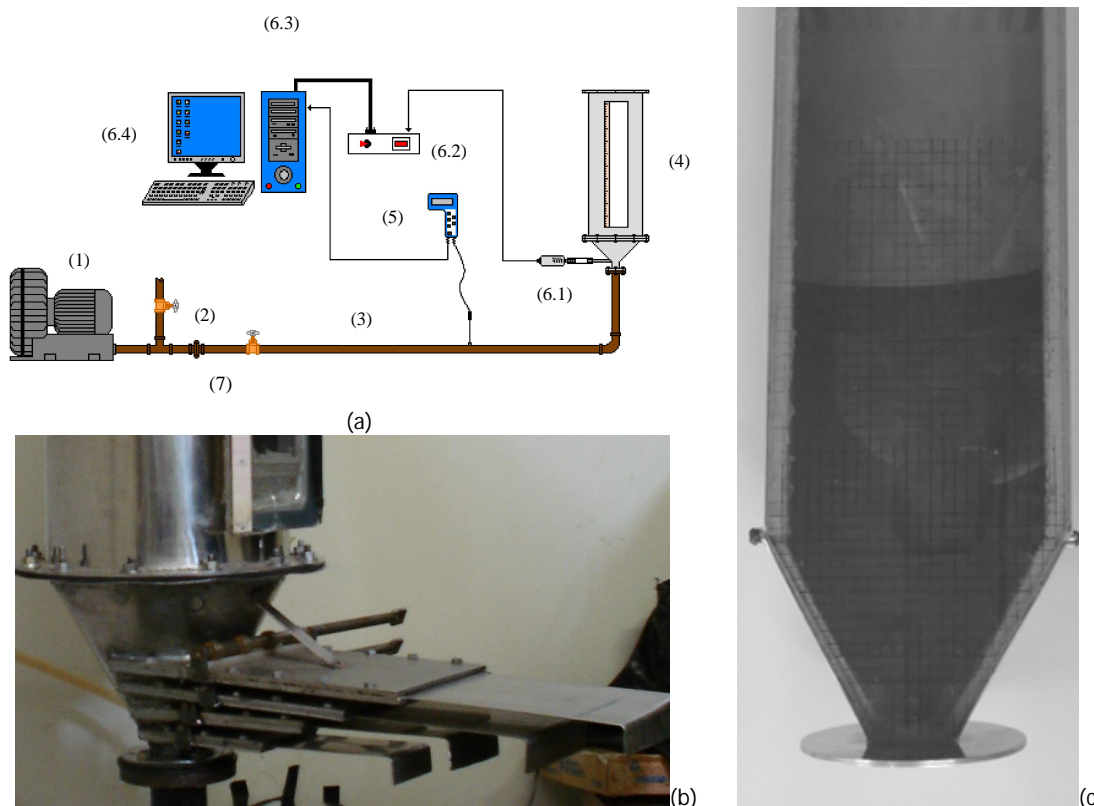


Figura 4.1 – Unidade experimental: (a) equipamentos e instrumentação da unidade de leito de jorro; (b) leito de jorro com a inserção de guilhotinas na região cônica; (c) meio leito com geometria similar ao leito de jorro convencional, empregado na obtenção das fotografias.

Tabela 4.1 – Condições operacionais e propriedades das partículas empregadas nos testes de mistura de partículas em leito de jorro.

ρ_{EV} [kg/m ³]	Densidade aparente da esfera de vidro	2480
ρ_{PE} [kg/m ³]	Densidade aparente do polietileno	878
d_1 [m]	Diâmetro da esfera de vidro maior	0,004
d_2 [m]	Diâmetro da esfera de vidro menor	0,001
d_{PE}	Diâmetro da partícula de polietileno	0,004
H_0 [m]	Altura do leito estático	0, 06; 0,080; 0,10
D_c [m]	Diâmetro da coluna	0,210
D_i [m]	Diâmetro de entrada	0,035
β	Ângulo do cone	60°
H [m]	Altura do leito	0,85

4.1.2. Planejamento Experimental

Neste estudo, foram realizados dois planejamentos de experimentos: (a) partículas de mesmo material (mesma densidade) e diâmetros diferentes, e (b) partículas com diâmetro similar e densidades diferentes. Em ambos os casos, avaliou-se os efeitos das variáveis: composição da mistura e altura de leito estático sobre a fluidodinâmica do leito.

A seguir, apresenta-se a descrição detalhada de cada planejamento experimental e a metodologia empregada nos experimentos.

4.1.1.1. Mistura de Partículas de Esferas de Vidro de 1 e 4 mm

A fim de estudar o efeito da fração mássica da maior partícula (4 mm) (X_b) e da altura de leito estático (H_0) sobre a condição de jorro mínimo de um leito de jorro cônico operando com mistura de partículas, foi realizado um planejamento fatorial a três níveis. Foram analisados os efeitos das duas variáveis, X_b e H_0 , sobre as respostas: vazão de ar no jorro mínimo, queda de pressão no jorro mínimo e segregação das partículas no topo do equipamento.

A Tabela 4.2 mostra a matriz do planejamento fatorial ³², empregada neste trabalho, totalizando 9 experimentos. A variável x_1 representa a fração mássica da maior partícula na mistura (X_b); enquanto x_2 corresponde à altura de leito estático (H_0).

Tabela 4.2 – Matriz do planejamento fatorial dos experimentos de leito de jorro cônico operando com mistura binária de esferas de vidro.

Teste	$X_b (x_1)$	H_0 [cm] (x_2)	x_1	x_2
1.1	0,25	6	-1	-1
1.2	0,50	6	0	-1
1.3	0,75	6	1	-1
1.4	0,25	8	-1	0
1.5	0,50	8	0	0
1.6	0,75	8	1	0
1.7	0,25	10	-1	1
1.8	0,50	10	0	1
1.9	0,75	10	1	1

As Equações (4.1) e (4.2) apresentam, respectivamente, a codificação da fração mássica da maior partícula na mistura e a altura de leito estático.

$$x_1 = \frac{X_B - 0,50}{0,25} \quad (4.1)$$

$$x_2 = \frac{H_0 - 8}{2} \quad (4.2)$$

Nos ensaios foram utilizados dois tamanhos de esferas de vidro: $d_1 = 0,004$ m e $d_2 = 0,001$ m. A massa das esferas foi medida de acordo com a composição de cada mistura e acrescentadas aleatoriamente a um recipiente cônico, de mesma geometria que o cone do leito de jorro, até que fosse atingida a altura de leito estático do respectivo teste, e assim, foi estimada a porosidade inicial do leito estático composto pelas partículas de diâmetros diferentes. Na sequência, a mistura foi adicionada ao leito de jorro de forma aleatória. Um estudo adicional sobre a variação do volume da mistura com sua composição e em função da relação entre os diâmetros de partículas encontra-se no APÊNDICE D.

Como a condição de jorro mínimo era determinada baseada na curva obtida a vazões decrescentes de ar, a possível existência de um perfil inicial de segregação não era significativa na obtenção dos resultados analisados neste trabalho.

As curvas características, relacionando queda de pressão e vazão de ar, foram obtidas experimentalmente, de forma que esta foi realizada duas vezes para gerar réplica dos valores de vazão de alimentação de ar e queda de pressão na condição de jorro mínimo.

Também foram realizadas medidas do nível de segregação das partículas durante o regime de jorro, em triplicata. Após a obtenção da curva característica e identificada a condição de jorro mínimo de cada mistura, a vazão foi ajustada para um valor constante cerca de 20% superior a vazão de ar no jorro mínimo correspondente à mistura em questão.

Em seguida, o soprador foi desligado instantaneamente e as guilhotinas foram fechadas, separando a mistura em um grupo de amostras correspondentes às diferentes alturas médias de leito: 0,01; 0,03; 0,05; 0,07 e 0,09 m.

Após a coleta da amostra, a mistura de partículas contida em cada compartimento foi separada por peneiramento. Desta forma, quantificou-se a massa da mistura e a massa das partículas maiores, e assim, foi obtida a composição da mistura em cada posição axial.

O perfil axial de segregação é então quantificado por meio da definição de $(\overline{X_B})_h$, como mostra a Equação (4.3), que pode ser definido como a média da fração das maiores partículas na mistura, em uma dada altura h do leito.

$$(\overline{X_B})_h = \frac{\sum_0^r \left[\Delta r \sum_0^{2r} (X_B r \Delta \theta) \right]}{\sum_0^r \left[\Delta r \sum_0^{2r} (r \Delta \theta) \right]} \quad (4.3)$$

O nível de segregação pode ser expresso pela definição do índice de mistura I_M , que relaciona a proporção da fração da maior partícula em dada região do leito com a composição inicial da maior partícula, como mostra a Equação (4.4):

$$I_M = \overline{X_B} / (\overline{X_B})_0 \quad (4.4)$$

no qual $\overline{X_B}$ é a média da fração das maiores partículas no leito todo e $(\overline{X_B})_0$ é a média da fração das maiores partículas inicialmente no leito. Assim, se $I_M > 1$, significa que há segregação.

4.1.1.2. Mistura de Partículas de Esferas de Vidro e Partículas de Polietileno de Mesmo Diâmetro

A fim de estudar o efeito da fração mássica da partícula menos densa (polietileno) (X_{PE}) e da altura de leito estático (H_0) sobre fluidodinâmica de um leito de jorro operando com mistura de partículas de diferentes densidades, foi realizado um planejamento fatorial a três níveis. Os testes iniciais mostraram que este tipo de mistura de partículas com densidades tão distintas apresenta características fluidodinâmicas diferenciadas. Assim, optou-se por analisar os efeitos das duas variáveis, X_{PE} e H_0 , sobre a mínima vazão de ar em que os dois tipos de material encontram-se jorrando, e sua respectiva queda de pressão. A este ponto denominaremos jorro mínimo conjunto.

A Tabela 4.3 mostra a matriz do planejamento fatorial 3^2 , totalizando 9 experimentos. A variável x_1 representa a fração mássica da partícula menos densa na mistura, o polietileno (X_{PE}); enquanto x_2 corresponde à altura de leito estático (H_0). As Equações (4.1) e (4.2) também representam a codificação da fração mássica da partícula menos densa na mistura e a altura de leito estático, respectivamente.

Nesta etapa, foram utilizadas partículas de polietileno e esferas de vidro, ambas com diâmetro médio de peneira de 4 mm. O preparo da mistura foi feito de forma similar às misturas de esfera de vidro. A massa das partículas de polietileno e esfera de vidro foi mensurada de acordo com a composição de cada mistura e acrescentadas aleatoriamente a um recipiente cônico, até que fosse atingida a altura de leito estático do respectivo teste, e assim, foi estimada a porosidade inicial do leito estático composto pelas partículas de materiais diferentes.

Tabela 4.3 – Matriz do planejamento fatorial dos experimentos de leito de jorro operando com mistura binária de esferas de vidro e polietileno.

Teste	$X_{PE} (x_1)$	$H_0 [\text{cm}] (x_2)$	x_1	x_2
2.1	0,25	6	-1	-1
2.2	0,25	8	-1	0
2.3	0,25	10	-1	1
2.4	0,50	6	0	-1
2.5	0,50	8	0	0
2.6	0,50	10	0	1
2.7	0,75	6	1	-1
2.8	0,75	8	1	0
2.9	0,75	10	1	1

Foram obtidas as curvas características relacionando a queda de pressão e vazão decrescente de ar da mistura (curvas realizadas com réplica), que foram posteriormente comparadas. A partir dos dados contidos nas curvas características destas misturas, foram coletados os valores de vazão de ar e queda de pressão na condição de jorro completo, que foram utilizados para a construção do modelo de predição destas condições em função das variáveis: composição da mistura e altura de leito estático.

4.1.1.3. Mistura Composta de Areia e Bagaço

Inicialmente foi realizado um estudo de empacotamento da mistura areia-bagaço, com metodologia semelhante ao teste realizado para esferas de tamanhos diferentes disposto no APÊNDICE D. Assim, foram mantidos a altura de leito estático e, consequentemente, o volume da mistura, de forma que se variou apenas a composição da mistura.

Cada mistura foi preparada considerando a proporção mássica das partículas, que posteriormente foi transformada em fração volumétrica.

As partículas foram pesadas e adicionadas aleatoriamente a um recipiente cônico, igual à parte cônica do leito de jorro empregado neste estudo, até que fosse atingida a altura de leito estático de 0,10 m. Desta forma, foram calculadas as massas de areia e bagaço para cada composição de mistura e a variação da porosidade da mistura em função da quantidade de bagaço presente. Os detalhes das massas das partículas na mistura encontram-se no APÊNDICE D.

Após a realização de testes preliminares, optou-se por realizar ensaios em leito de jorro apenas para misturas com fração volumétrica de bagaço inferior a 50%, devido à baixa escoabilidade apresentada pela biomassa. As frações volumétricas de bagaço inicialmente nas misturas foram: 0,49; 0,30; 0,225; 0,10 e 0,038.

Foram realizadas medidas da densidade e da distribuição granulométrica da areia e do bagaço. As curvas características das misturas foram obtidas com metodologia semelhante aos ensaios já citados.

Para avaliar a segregação das partículas no leito foi empregado o sistema de guilhotinas já descrito, sendo que a separação da areia e do bagaço foi feita adicionando água a um recipiente, de forma que o bagaço, menos denso, permanece suspenso e assim pode ser facilmente separado. Em seguida, as partículas de areia e bagaço foram secadas por 24 h em estufa a 105 C e pesadas, de forma a permitir o cálculo da fração mássica e volumétrica do bagaço em cada amostra.

4.2. Resultados e Discussões

4.2.1. Misturas de Esferas de Vidro de Diferentes Diâmetros em Leito de Jorro

4.2.1.1. Curvas Características de Vazão de Ar versus Queda de Pressão

Nas Figuras 4.2 a 4.4, pode-se verificar a curva característica da queda de pressão em função da vazão do ar de um leito de jorro operando com mistura binária de esferas de vidro com diferentes X_{b0} , para alturas de leito estático de 6, 8 e 10 cm, respectivamente.

Para melhor visualização, foram tiradas fotografias do escoamento da mistura de partículas em um meio leito de jorro, que tem a mesma geometria do leito de jorro empregado neste trabalho e assim, admite-se que a dinâmica das partículas neste meio leito representa bem o que ocorre no leito de jorro empregado neste trabalho. A Figura 4.5 apresenta imagens da dinâmica das partículas na medida em que se aumenta a vazão de alimentação de ar.

Os eventos que ocorreram no leito com o aumento da vazão de ar podem ser descritos da seguinte forma:

- Inicialmente, observou-se que o ar somente percola o leito, o que corresponde a uma região em que a queda de pressão aumenta de forma quase linear.
- Em seguida, ocorre a formação de uma cavidade na base do cone (Figura 4.5 a, b).
- Com o aumento da vazão de ar, as partículas menores, que possuem menor velocidade terminal, foram deslocadas para a parte superior do leito, onde começaram a fluidizar (Figura 4.5 c, d).
- Com o deslocamento das partículas menores para a região superior do leito, a base se tornou mais porosa, logo, a queda de pressão diminuiu, sendo necessária uma vazão maior para mover as partículas maiores. Com o aumento gradual da vazão de ar, uma nova cavidade é formada na base do leito (Figura 4.5 e, f, g).
- Em seguida, a cavidade foi rompida (Figura 4.5 h), dando origem a uma condição de jorro estável (Figura 4.5 i, j).

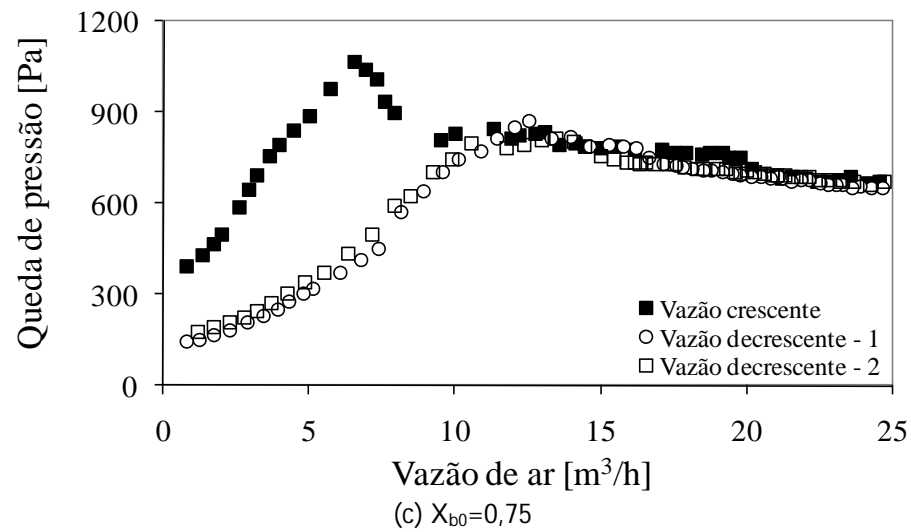
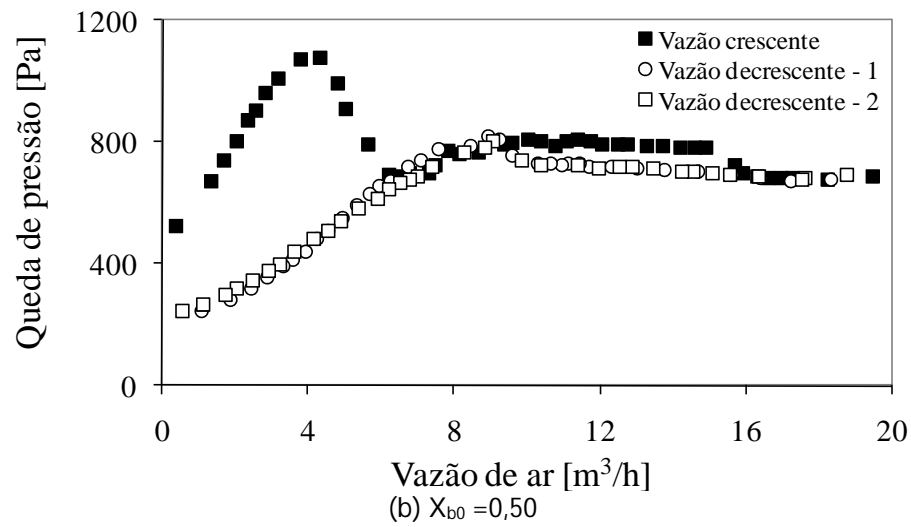
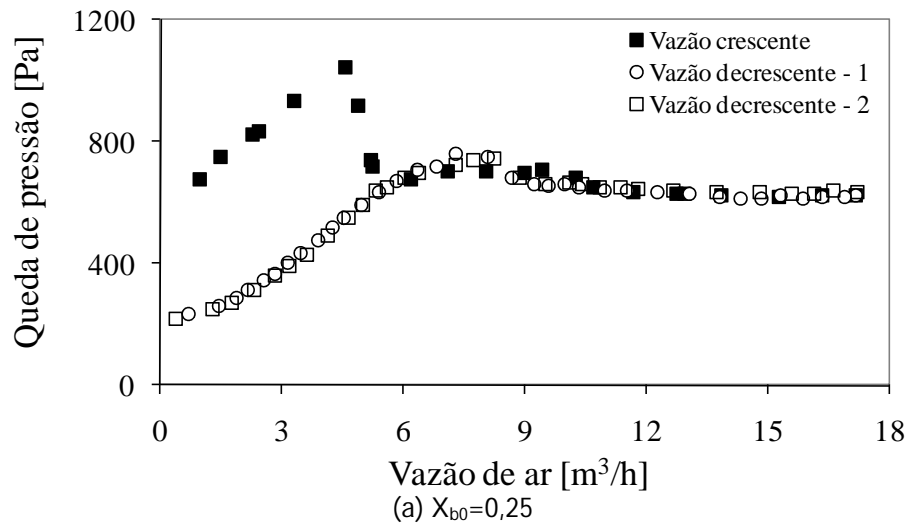


Figura 4.2 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 6 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_{b0}=0,25$; (b) $X_{b0}=0,50$; (c) $X_{b0}=0,75$.

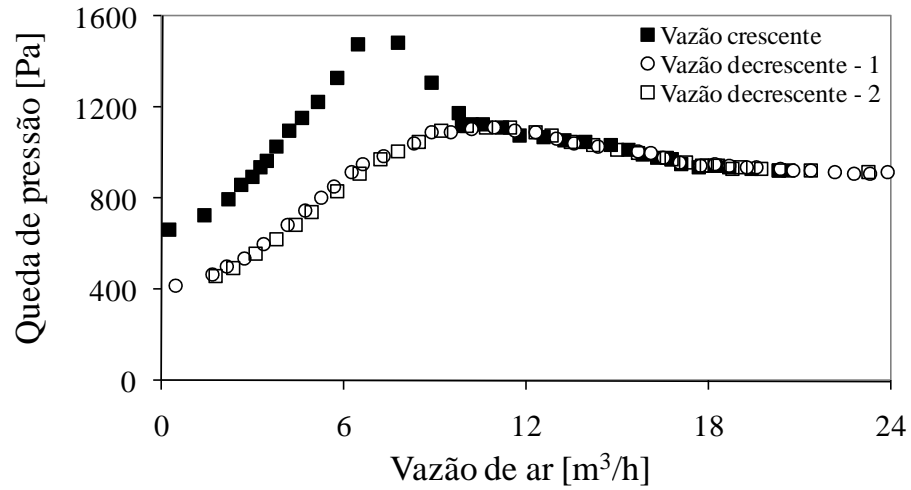
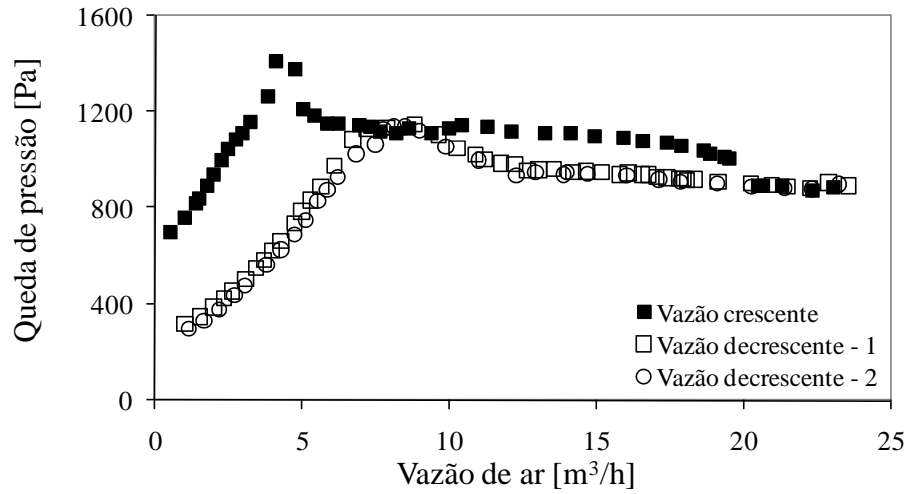
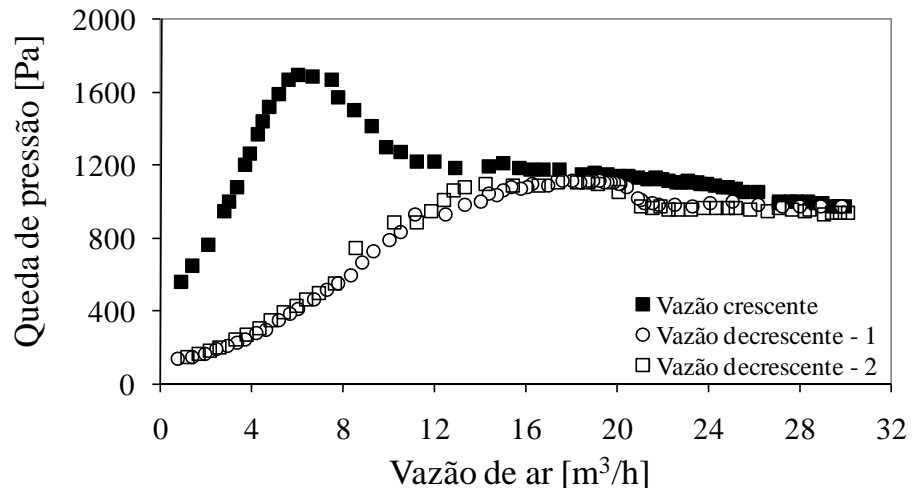
(a) $X_{b0} = 0,25$ (b) $X_{b0} = 0,50$ (c) $X_{b0} = 0,75$

Figura 4.3 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 8 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_b = 0,25$; (b) $X_b = 0,50$; (c) $X_b = 0,75$.

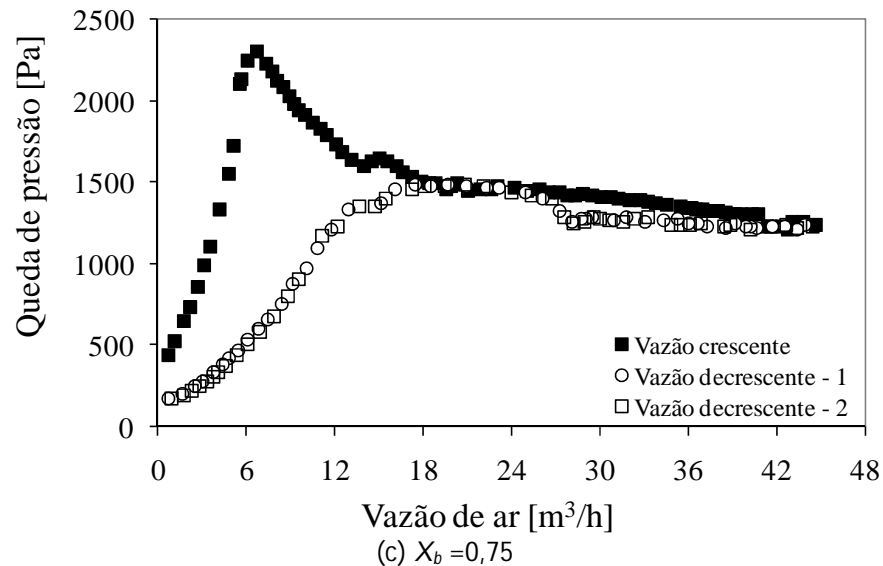
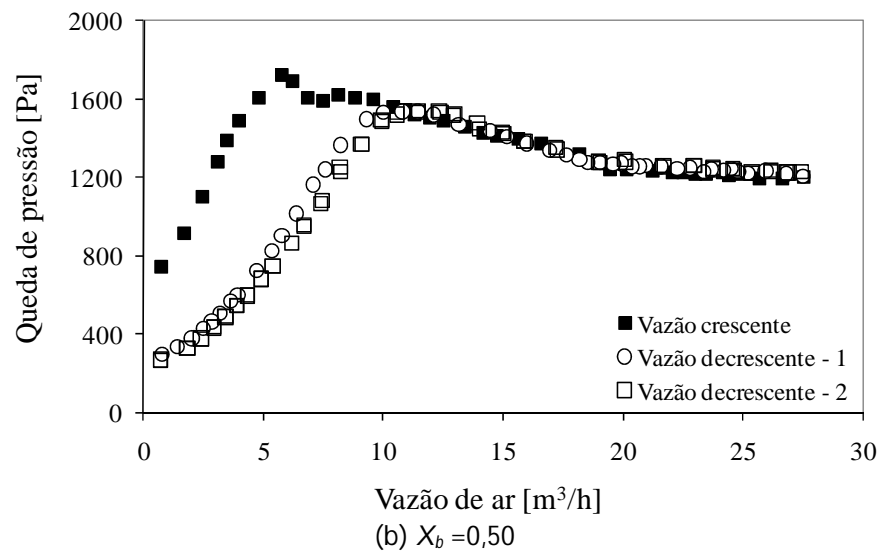
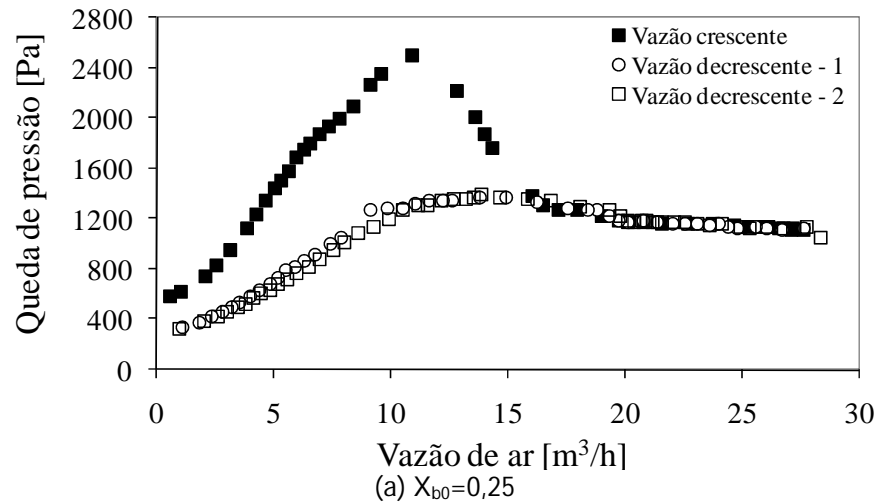


Figura 4.4 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 10 cm, para as composições de mistura de partículas: (a) $X_{b0}=0,25$; (b) $X_{b0}=0,50$; (c) $X_{b0}=0,75$.

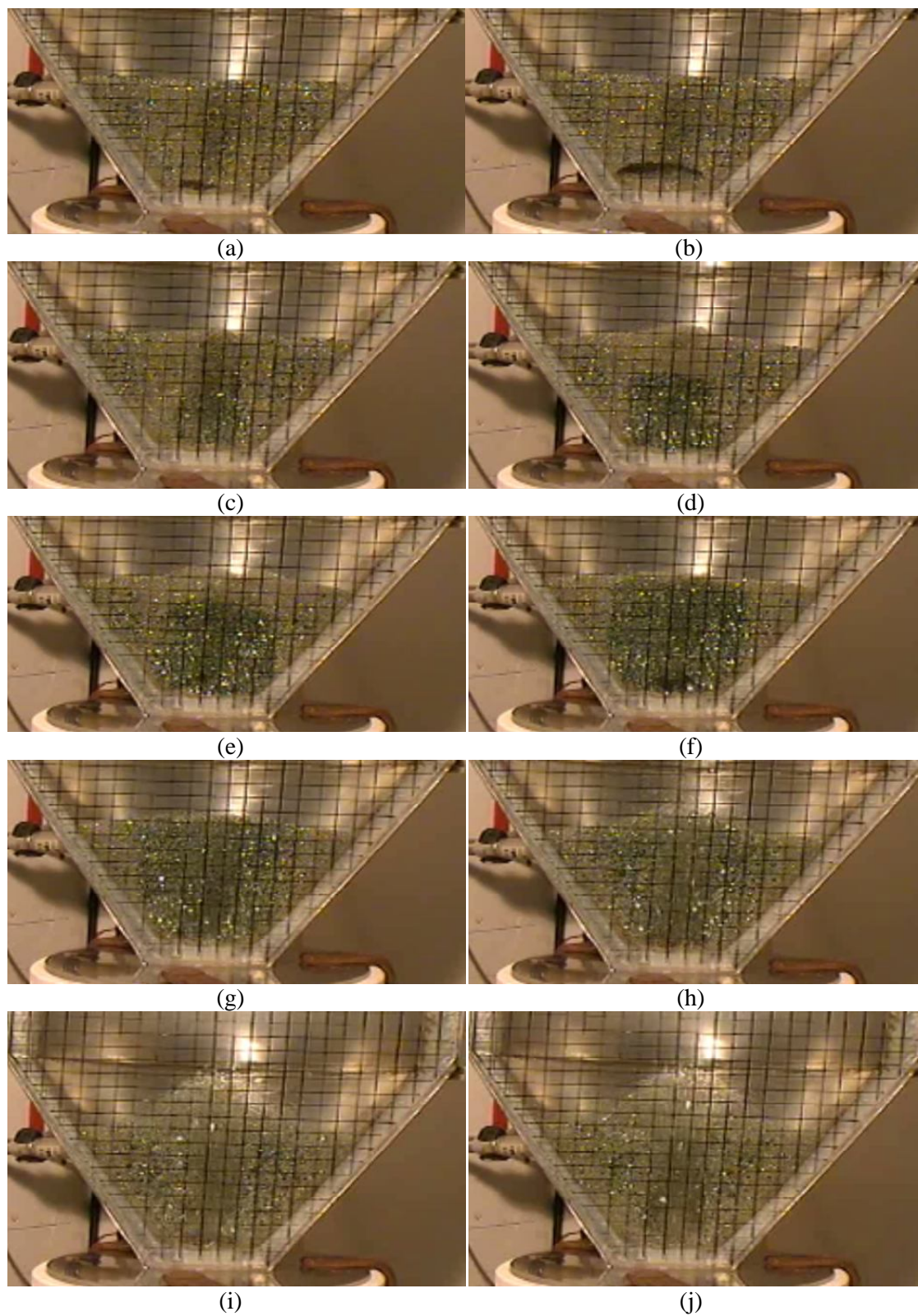


Figura 4.5 – Processo de formação da condição de jorro estável em um meio leito, contendo mistura binária de esferas de vidro ($X_b = 0,50$ e $H_0 = 10$ cm).

A Figura 4.6 apresenta uma comparação entre as curvas características a diferentes frações mássicas das partículas de 1 e 4 mm, incluindo os leitos compostos pelas monopartículas, para a altura de leito estático de 8 cm.

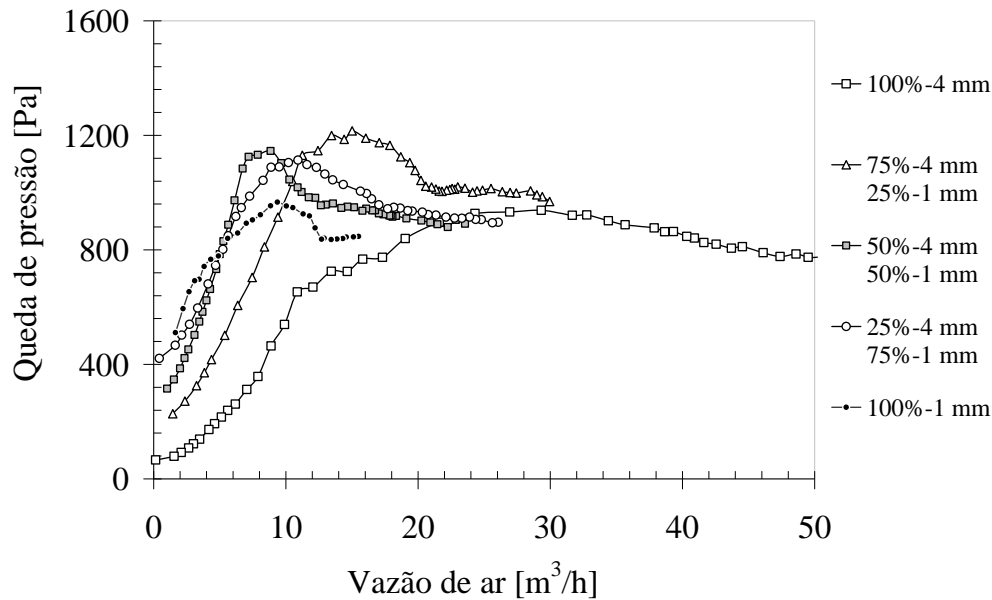


Figura 4.6 – Curvas características da relação vazão de ar e queda de pressão, em um leito de jorro com altura de leito estático de 8 cm, para diferentes composições de mistura de partículas.

Observa-se que curvas características diferem muito quanto à condição de jorro mínimo e que são função tanto da massa total das partículas no leito, quanto da porosidade da mistura. A análise estatística dos resultados da condição de jorro mínimo poderá elucidar como a condição de jorro mínimo (vazão de ar e queda de pressão) varia em função da composição da mistura e da altura de leito estático.

4.2.1.2. Efeito das Variáveis X_{b0} e H_0 Sobre a Condição de Jorro Mínimo

A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada por meio de um teste de hipótese utilizando a distribuição t de Student com nível de significância de 10 %, sendo desconsiderados os parâmetros com nível de significância maior que este valor.

A Tabela 4.4 apresenta as vazões de ar (Q_{jm} [m/s]) e quedas de pressão (ΔP_{jm} [Pa]) referentes ao jorro mínimo de cada composição de mistura estudada. A condição de jorro mínimo foi identificada visualmente durante o experimento e por meio do gráfico que relaciona a queda de pressão no leito e a vazão de alimentação de ar.

Tabela 4.4 – Planejamento fatorial 3^2 : respostas referentes à condição de jorro mínimo.

x_1	x_2	$Q_{jm} [m/s]$	$\Delta P_{jm} [Pa]$
-1	-1	9,49	663,08
0	-1	10,39	725,67
1	-1	16,66	752,01
-1	0	18,76	930,72
0	0	14,19	946,24
1	0	20,94	996,71
-1	1	19,78	1217,46
0	1	18,16	1291,50
1	1	28,12	1256,78

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos pela regressão, contendo somente os termos que influenciaram significativamente a vazão de ar na condição de jorro mínimo. É possível observar que além do efeito significativo das variáveis isoladas, fração mássica e altura de leito estático, há a presença de um termo quadrático, relativo à variável fração mássica da maior partícula.

Tabela 4.5 – Efeitos das variáveis X_{b0} e H_0 sobre a vazão de alimentação de ar no jorro mínimo ($R^2 = 0,9368$).

Fator	Efeito	Desvio	Nível de Significância
Média	17,388	0,602	0,0000
x_1	5,997	1,475	0,0103
x_1^2	-4,712	1,277	0,0141
x_2	9,840	1,475	0,0011

A Figura 4.7 refere-se à superfície de resposta para a vazão de ar no jorro mínimo, obtida com base nos valores dos parâmetros dispostos na Tabela 4.4. Observa-se que, à medida que se aumenta a fração mássica da maior partícula na mistura, o valor da vazão de ar no jorro mínimo diminui até atingir uma região de mínimo, a partir da qual há um crescimento significativo. Há claramente um efeito conflitante entre a massa total da mistura (maior massa, maior vazão de ar no jorro mínimo) e da porosidade da mistura (menor porosidade, menor vazão de ar no jorro mínimo), que quando combinados formam uma região em que a vazão de ar de jorro mínimo da mistura atinge um valor mínimo.

Observa-se que, em leitos de jorro com uma mistura que proporcione alta porosidade, parte do ar que escoaria na região de jorro, responsável pela formação da cavidade central, percole a região anular. Logo, uma maior vazão de ar será requerida para romper a cavidade na região de jorro e estabelecer a condição de jorro estável.

Com relação ao efeito da altura de leito estático, nota-se que, independentemente da composição da mistura, a vazão de ar na condição de jorro mínimo aumenta com o incremento da altura de partículas no leito, como esperado. Percebe-se ainda que as maiores vazões de ar requeridas para a condição de jorro mínimo são referentes à combinação das maiores alturas de leito estático e maiores frações mássicas da maior partícula.

A vazão de ar de jorro mínimo pode ser expressa pela Equação (4.5), que apresentou um valor de 0,9368 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que 93,68 % da variabilidade dos dados de vazão de ar no jorro mínimo é explicada pela Equação (4.5). Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$Q_{jm} [m^3/h] = 17,39 + 2,95x_1 + 4,92x_2 - 2,36x_1^2 \quad (4.5)$$

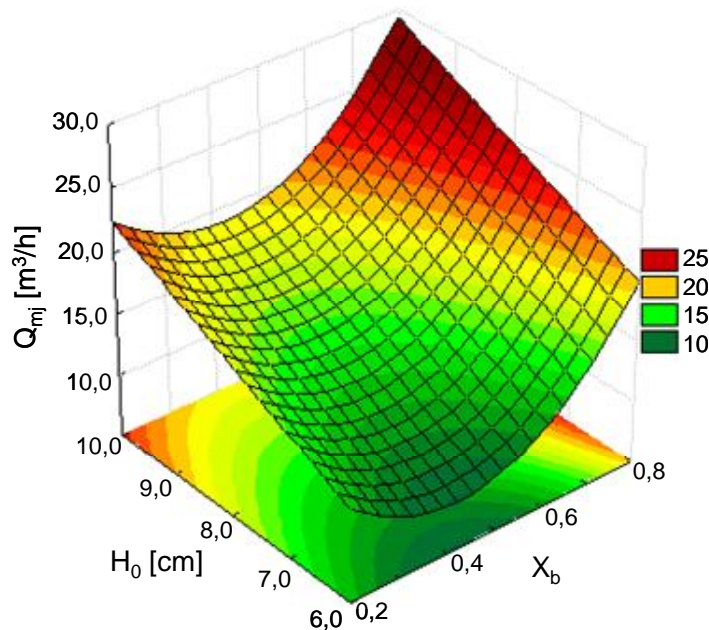


Figura 4.7 – Superfície de resposta para a vazão de ar na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.

Na Tabela 4.6 estão contidos os resultados obtidos pela regressão, considerando apenas os termos que influenciaram significativamente a queda de pressão no jorro mínimo. Neste caso, observa-se que apenas os efeitos das variáveis isoladas (X_b e H_0) foram significativos sendo que a queda de pressão aumenta diretamente com o aumento dessas duas variáveis.

Quando comparados os valores dos parâmetros estimados para as duas variáveis, verifica-se que a queda de pressão no jorro mínimo é mais sensível a variações na altura de leito estático do que na fração mássica. Assim, os maiores valores de queda de pressão são observados combinando maiores valores de leito estático e maior fração mássica da maior partícula na mistura, como mostra a superfície de resposta de queda de pressão no jorro mínimo, disposta na Figura 4.8.

Tabela 4.6 – Efeitos das variáveis X_{b0} e H_0 sobre a queda de pressão na condição de jorro mínimo ($R^2 = 0,9902$).

Fator	Efeito	Desvio	Nível de Significância
Média	975,574	9,045	0,0000
x_1	64,747	22,156	0,0265
x_2	541,660	22,156	0,0000

A queda de pressão no jorro mínimo pode ser expressa segundo a Equação (4.6), que apresentou um valor de 0,9902 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Os resíduos da regressão também foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$\Delta P_{jm} [Pa] = 975,57 + 32,37x_1 + 270,83x_2 \quad (4.6)$$

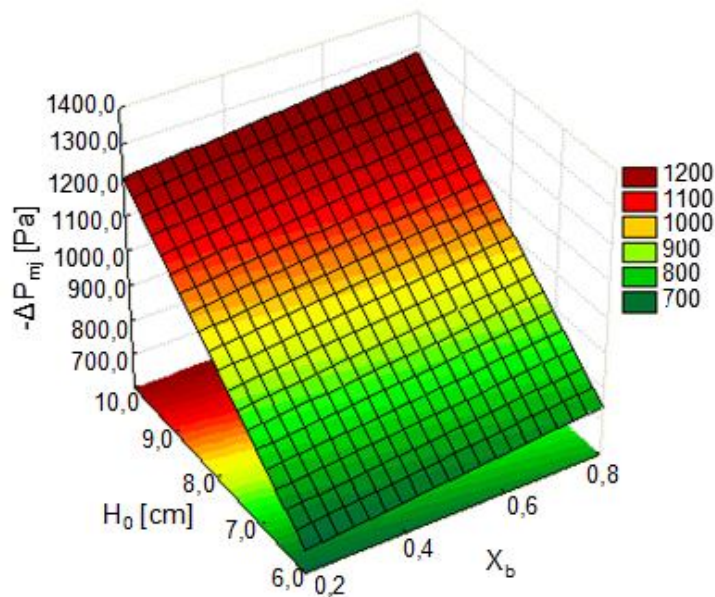


Figura 4.8 – Superfície de resposta para a queda de pressão na condição de jorro mínimo em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.

4.2.1.3. *Segregação Axial de Partículas em Leito de Jorro*

Em cada teste definido pelo planejamento experimental, foram realizadas três medidas de fração mássica da maior partícula para cada compartimento delimitado pelas guilhotinas, para uma condição de jorro estável com vazão 1,2 vezes a vazão de jorro mínimo. As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam o perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,25$; $X_{b0}=0,50$ e $X_{b0}=0,75$; respectivamente.

Foi possível verificar que as partículas maiores (4 mm) se concentraram nas partes superiores do leito, como visto na Figura 4.5, devido ao trajeto realizado pelas partículas no interior do leito. Partículas maiores tendem a fazer uma trajetória mais curta e caem próximas da região de jorro, enquanto as esferas menores são carregadas mais facilmente pelo ar, atingindo uma altura maior e caindo mais próximas da parede.

A fim de comparar o grau de mistura em cada experimento, foi calculado o índice de mistura (I_M) de acordo com a Equação 4.4.

A Tabela 4.7 resume os valores de I_M no compartimento referente ao topo do leito, enquanto a Tabela 4.8 apresenta a análise de regressão que relaciona a variação do índice de mistura com as variáveis X_{b0} e H_0 .

Tabela 4.7 – Planejamento fatorial 3^2 : segregação no topo do leito de jorro.

Teste	x_1	x_2	I_{M-topo}
1	-1	-1	1,18
2	0	-1	1,11
3	1	-1	1,08
4	-1	0	1,13
5	0	0	1,11
6	1	0	1,05
7	-1	1	1,10
8	0	1	1,01
9	1	1	1,07

Tabela 4.8 – Efeitos das variáveis X_b e H_0 sobre o índice de mistura no topo do leito de jorro ($R^2 = 0,9392$).

Fator	Parâmetro	Desvio	Nível de Significância
Média	1,1022	0,0047	0,0000
x_1	-0,0356	0,0054	0,0027
x_2	-0,0201	0,0060	0,0285
x_1x_2	0,0177	0,0066	0,0555

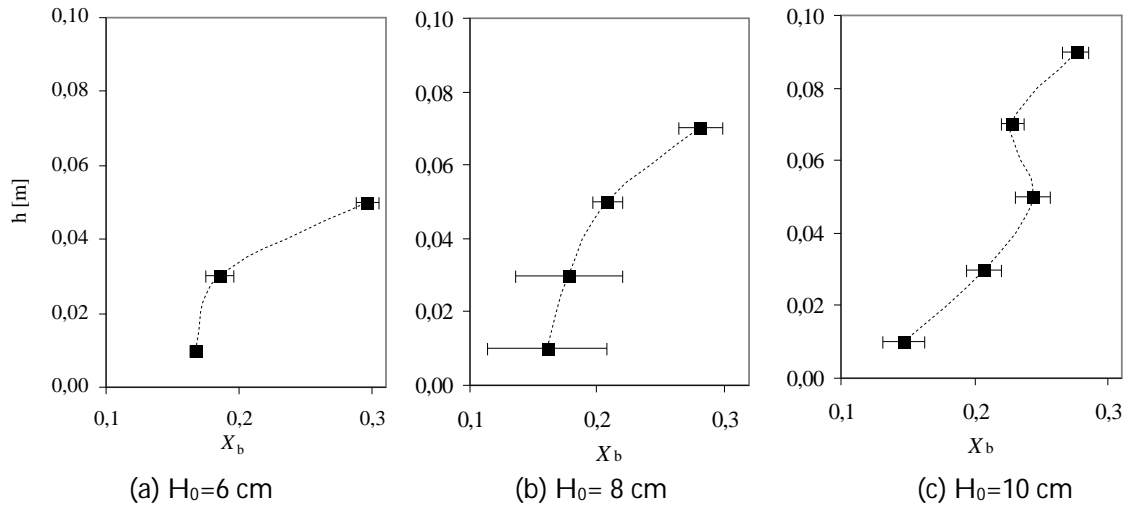


Figura 4.9 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,25$.

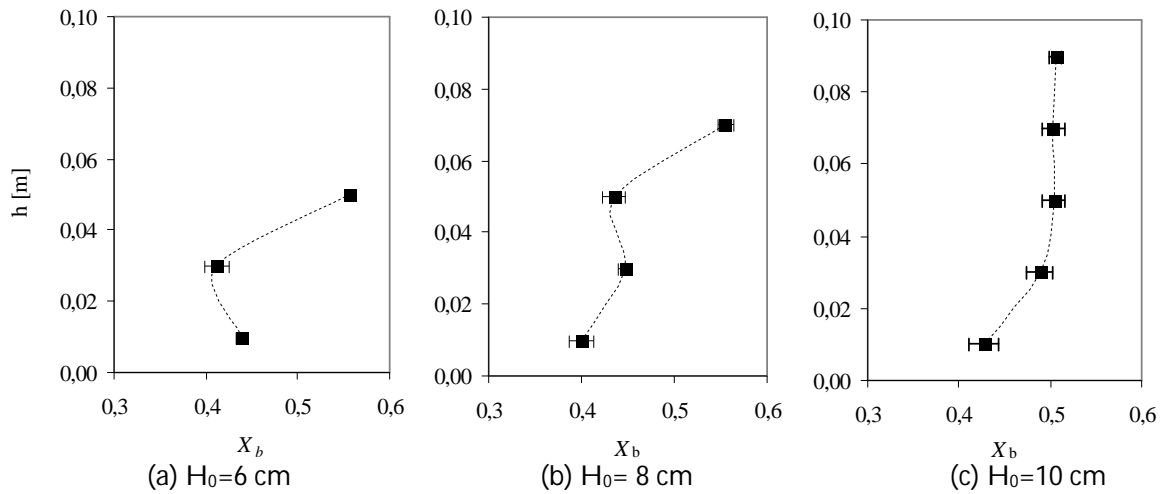


Figura 4.10 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,50$.

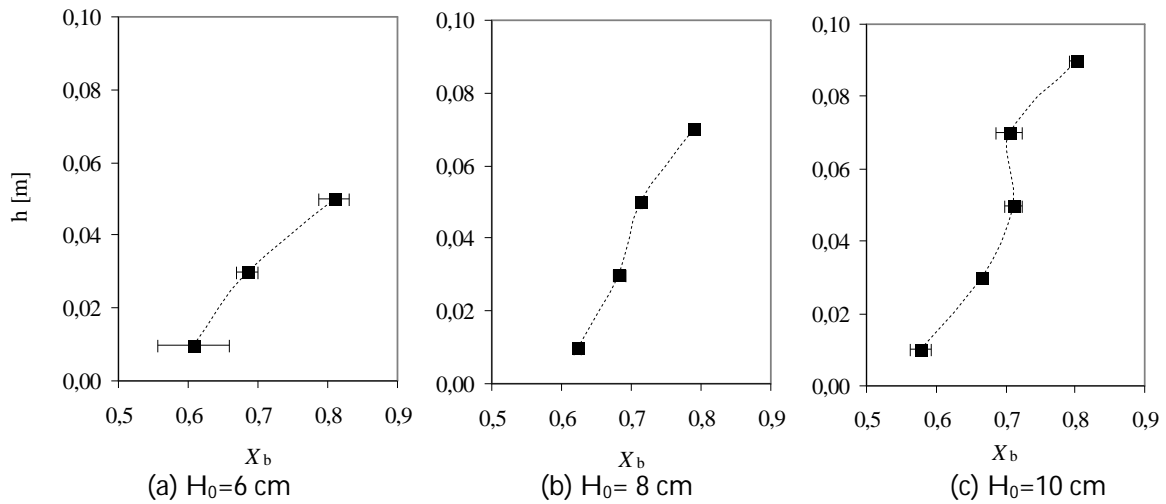


Figura 4.11 – Perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,75$.

Observa-se que além dos efeitos das variáveis isoladas (X_b e H_0), a interação entre as variáveis também foi significativa. De acordo com a Figura 4.12, que apresenta a superfície de resposta relativa a esta regressão, a segregação ($I_M > 1$) é inversamente proporcional à fração mássica da maior partícula e à altura de leito estático. Desta forma, a segregação é mais evidente para menores valores de X_b e H_0 .

Percebe-se ainda, que a segregação é mais sensível a variações de X_b para menores alturas do que em maiores alturas de leito estático, justificando assim a presença do termo de interação entre as duas variáveis.

O índice de mistura pode ser expresso pela Equação (4.7), sendo obtido um valor de 0,9392 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$I_{M-topo} = 1,102 - 0,036x_1 - 0,020x_2 + 0,018x_1x_2 \quad (4.7)$$

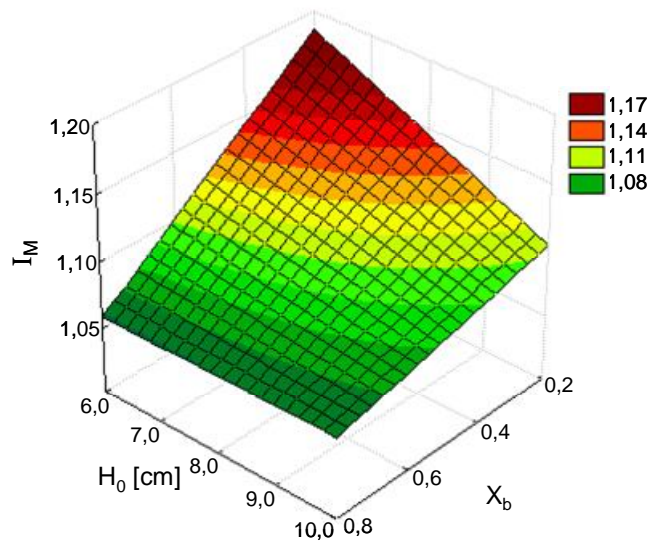


Figura 4.12 – Superfície de resposta para o índice de mistura (I_M) em função da fração mássica da maior partícula na mistura e da altura de leito estático.

A Figura 4.13 apresenta os gráficos que relacionam o efeito da altura de leito estático sobre o índice de mistura I_M , enquanto a Figura 4.14 compara os índices de mistura para diferentes valores de fração mássica inicial da maior partícula. Observa-se que, com X_b constante, um aumento na altura de leito estático conduz à uma menor segregação no topo e a uma faixa de variação de I_M menor, como mostra a Figura 4.13.

Para uma altura de leito estático de 6 cm, podemos destacar um efeito significativo da fração mássica sobre a distribuição axial do índice de mistura, de forma que a menor fração mássica inicial estudada ($X_{b0}=0,25$) conduz a uma maior faixa de segregação, enquanto as outras frações apresentaram perfis mais próximos entre si. Para as demais alturas, 8 e 10 cm, esse efeito é minimizado (Figura 4.14).

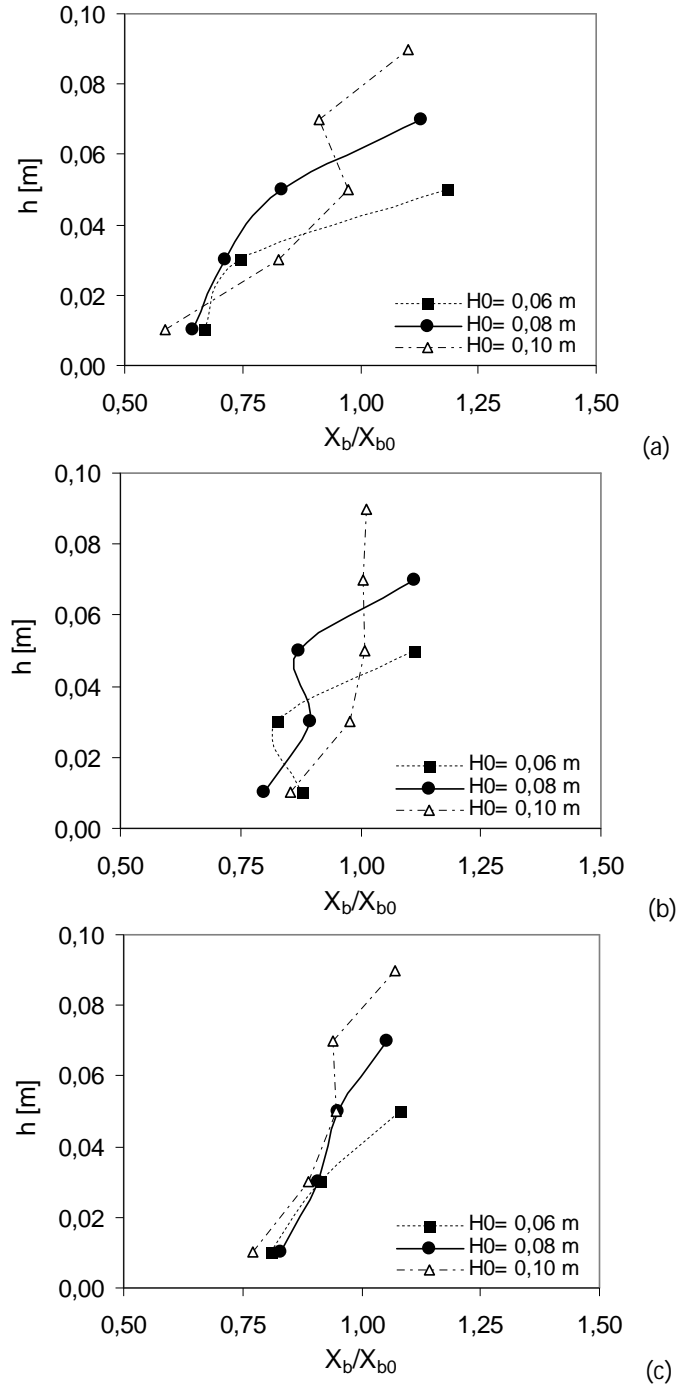


Figura 4.13 – Efeito da altura de leito estático sobre o índice de mistura M_b : (a) $X_{b0} = 0,25$; (b) $X_{b0} = 0,50$; (c) $X_{b0} = 0,75$.

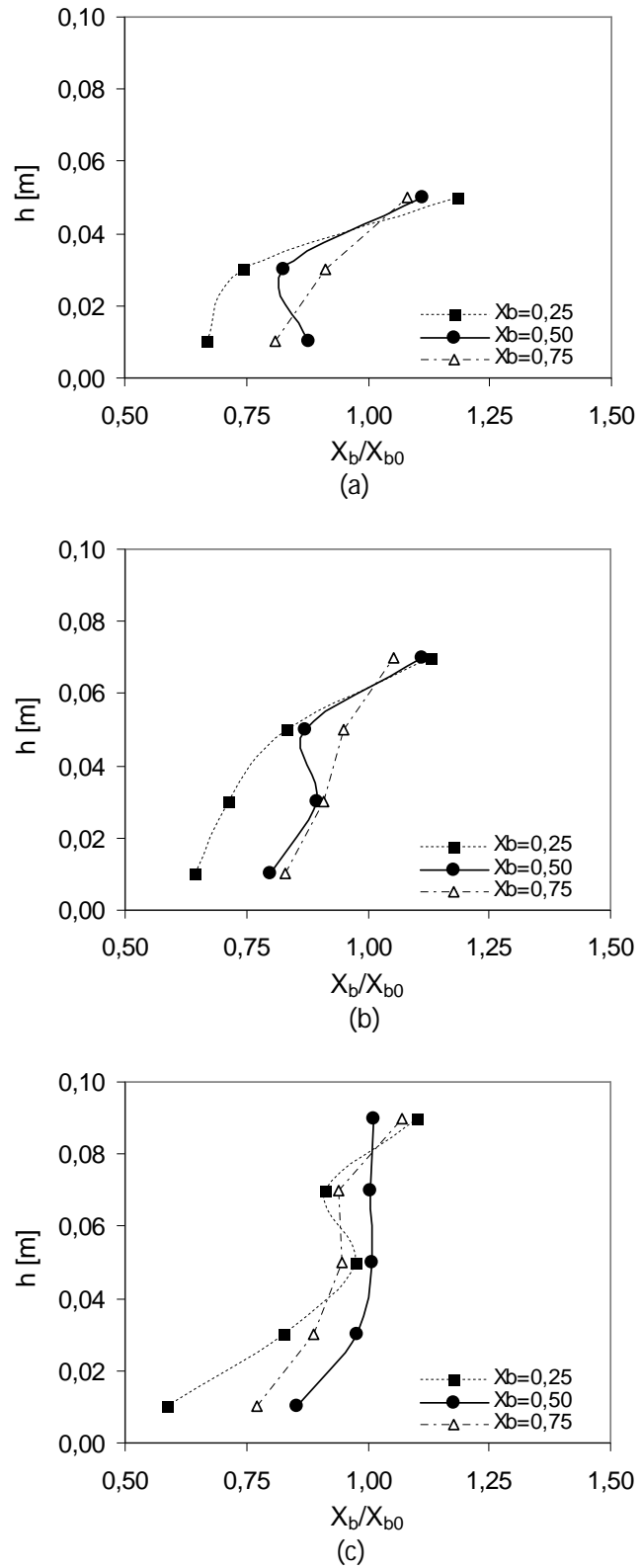


Figura 4.14 – Efeito da fração mássica da maior partícula na mistura sobre o índice de mistura M_b : (a) $H_0 = 6$ cm; (b) $H_0 = 8$ cm; (c) $H_0 = 10$ cm.

4.2.2. Misturas de Partículas de Polietileno e Esferas de Vidro de Mesmo Diâmetro

4.2.2.1. Curvas Características

Na Figura 4.15, pode-se verificar a curva característica da queda de pressão, Pa, em função da vazão decrescente do ar, m^3/h , de um leito de jorro operando com mistura binária de esferas de vidro e polietileno com diferentes composições, para alturas de leito estático de (a) 6 cm; (b) 8 cm e (c) 10 cm, respectivamente. Aparentemente, as curvas características possuem formato similar aos obtidos com um leito operando com monopartículas. No entanto, o acompanhamento visual da obtenção da curva característica revelou um comportamento fluidodinâmico diferente do indicado pela interpretação convencional da curva característica.

As Figuras 4.16 a 4.18 relacionam os eventos visuais observados no leito de jorro para diferentes condições de vazão de ar e queda de pressão correspondente a uma altura de leito estático de 8 cm, para as composições de 25, 50 e 75% em massa de partículas de polietileno, respectivamente. Na Figura 4.16, observa-se que, com o decréscimo da vazão de ar, a queda de pressão aumentou em uma condição em que as partículas ainda jorravam.

Convencionalmente, a condição de jorro mínimo é o ponto de menor vazão de ar em que ocorre o jorro das partículas. Vazões de ar superiores à de jorro mínimo não devem conduzir à uma mudança significativa da queda de pressão no leito, visto que a cavidade do jorro já está aberta e a resistência das partículas ao escoamento do ar é praticamente constante. No entanto, neste caso, não foi possível a localização da condição de jorro mínimo por meio dos valores de queda de pressão dispostos nas curvas características.

Provavelmente, esse aumento na queda de pressão com a diminuição da vazão de ar enquanto ainda há jorro de partículas, acontece devido à grande diferença de densidade entre as partículas. Uma mesma vazão de ar que lança as partículas menos densas (polietileno) próximo à parede, apenas arrasta as partículas mais densas (esfera de vidro) a uma pequena altura, de forma que esta tende a ficar mais na região de jorro, o que diminui a porosidade desta região, ocasionando o aumento da queda de pressão. Assim, para fins de comparação entre a fluidodinâmica das misturas de diferentes composições, denominou-se “jorro mínimo completo” a condição corresponde à mínima vazão de ar em que as partículas jorram em conjunto. Assim, a queda de pressão se mantém constante com o aumento da vazão de ar, e esta condição pode ser obtida através da curva característica e dos desvios da medida experimental, como mostra a Figura 4.19.

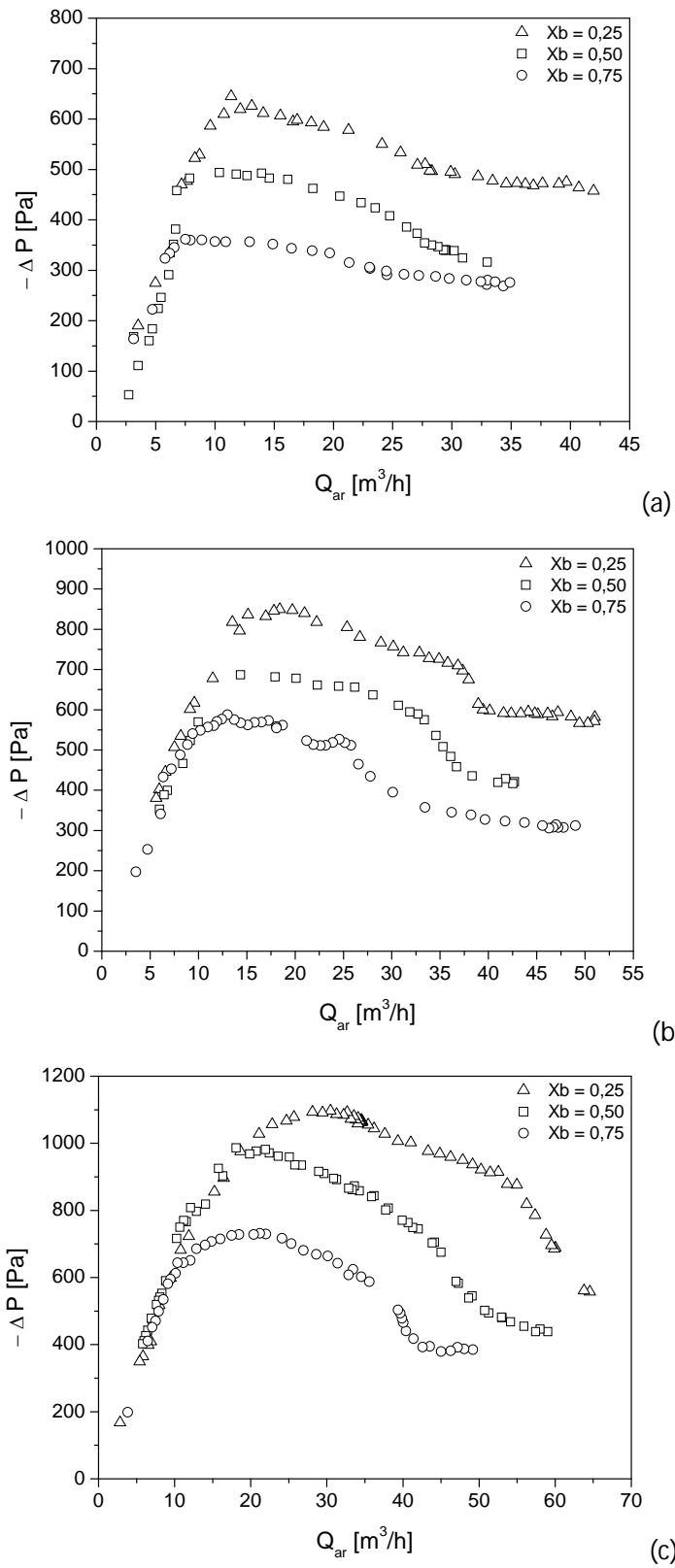


Figura 4. 15 – Curva característica da queda de pressão em função da vazão decrescente do ar, de um leito de jorro operando com mistura de esferas de vidro e polietileno à diferentes composições, para: (a) $H_0=6$ cm; (b) $H_0=8$ cm e (c) $H_0=10$ cm.

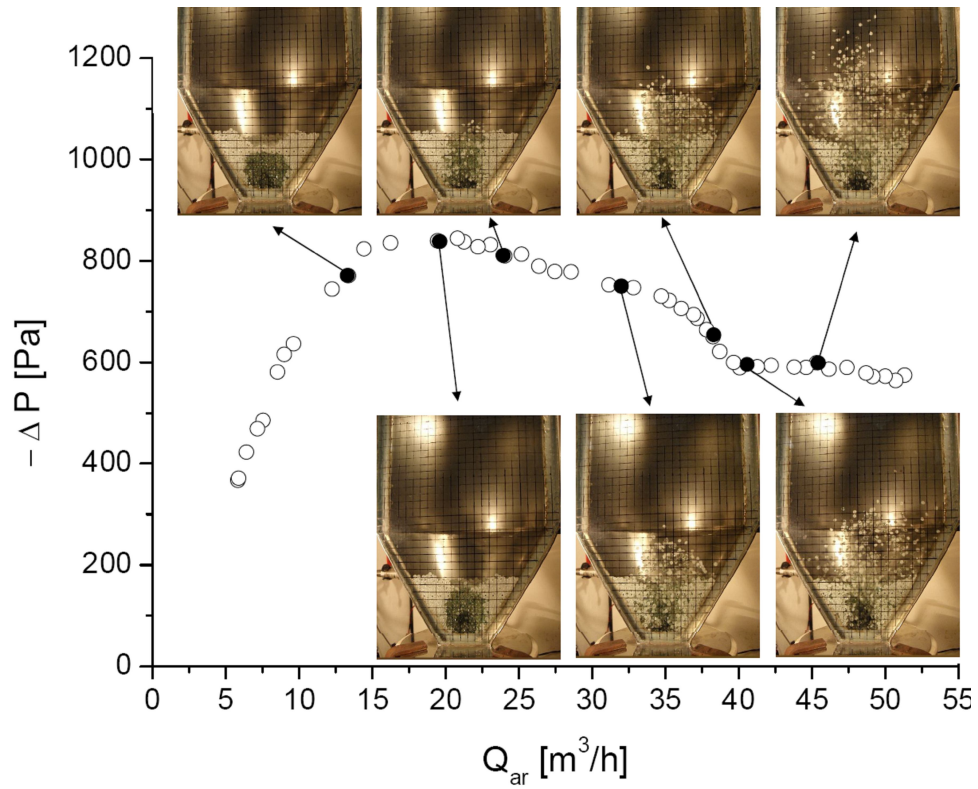


Figura 4.16 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,25$; $H_0 = 8$ cm.

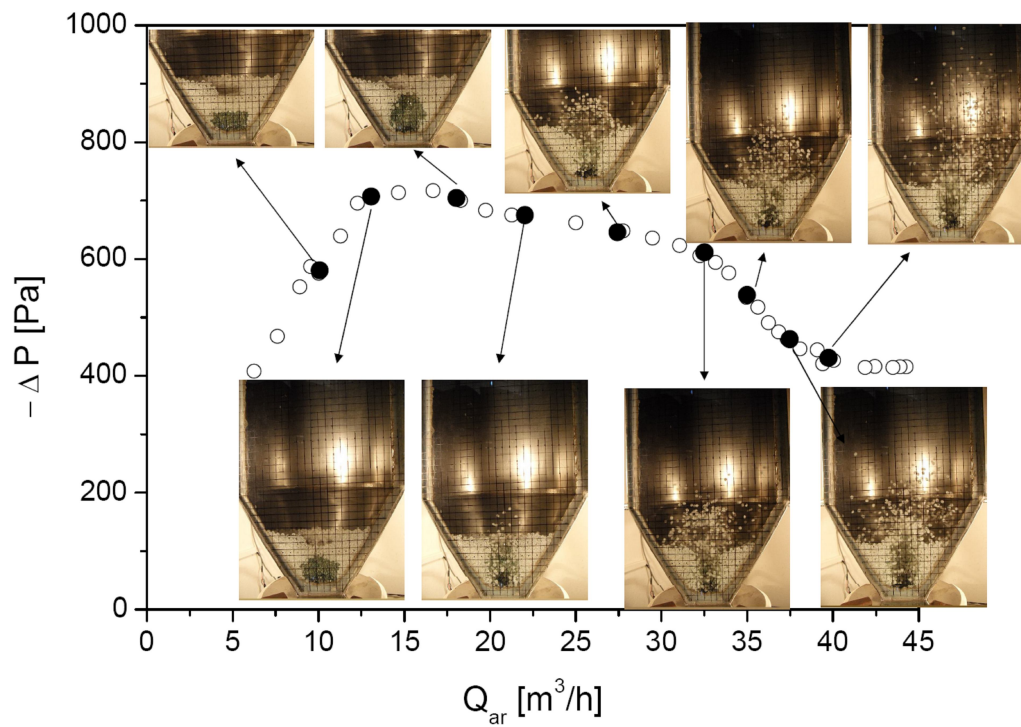


Figura 4.17 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,50$; $H_0 = 8$ cm.

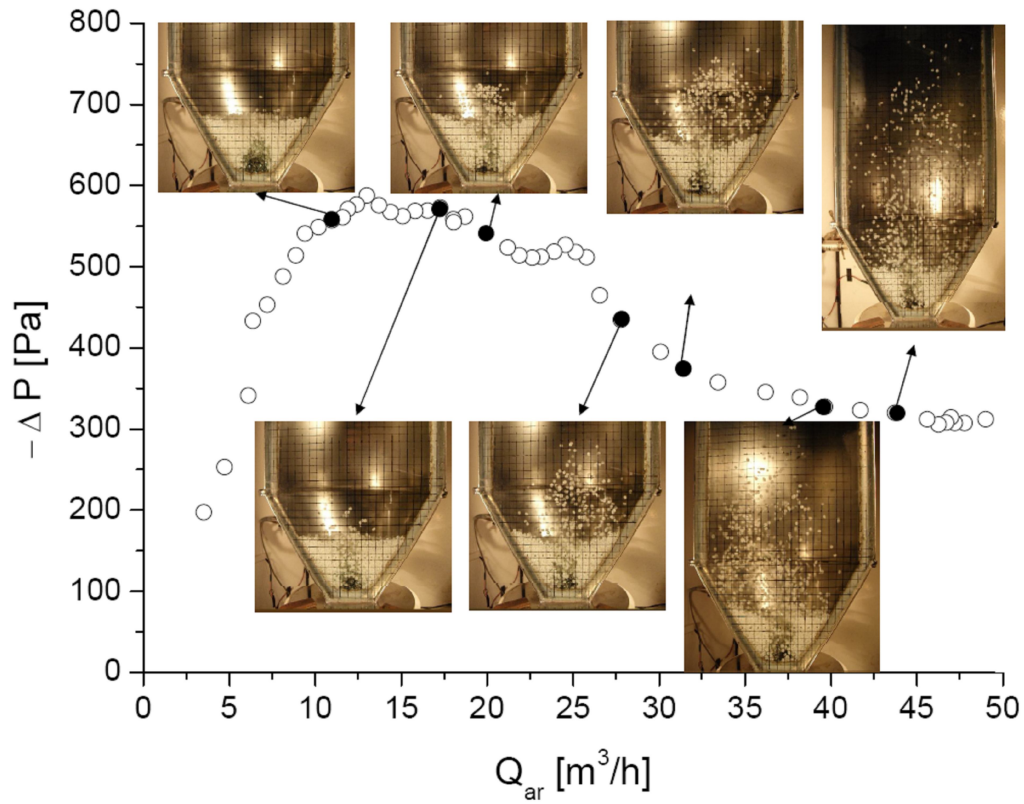


Figura 4.18 – Curva característica da mistura de esferas de vidro e polietileno, com $X_{PE}=0,75$; $H_0 = 8$ cm.

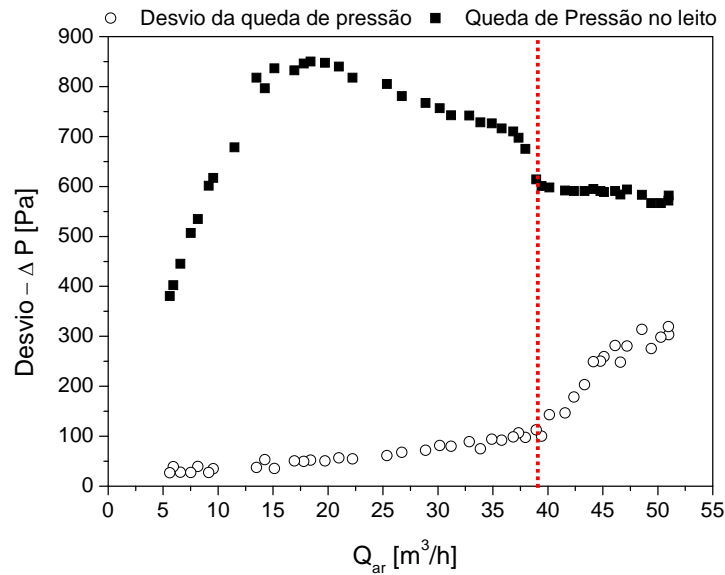


Figura 4.19 – Determinação da condição de jorro completo por meio da curva característica de queda de pressão versus vazão decrescente de ar, para fração mássica de polietileno na mistura de 0,25 e $H_0 = 8$ cm.

4.2.2.2. Efeito das Variáveis X_{PE} (x_1) e H_0 (x_2) Sobre a Condição de Jorro Completo

A determinação dos parâmetros significativos da regressão foi realizada por meio de um teste de hipótese utilizando uma t de Student com nível de significância de 15 %, sendo desconsiderados os parâmetros com nível de significância maior que este valor. O nível de significância deste planejamento foi superior ao planejamento anterior por se tratar de experimentos que apresentaram maiores desvios nos dados experimentais.

A Tabela 4.9 apresenta as vazões de ar e quedas de pressão referentes ao jorro mínimo completo de cada composição de mistura e altura do leito estático estudadas.

Tabela 4.9 – Planejamento fatorial 3²: respostas referentes à condição de jorro completo.

x_1	x_2	$Q_{jm} [m/s]$	$\Delta P_{jm} [Pa]$
-1	-1	29,39	482,52
0	-1	27,54	349,92
1	-1	24,52	291,07
-1	0	40,06	589,09
0	0	38,07	445,93
1	0	32,72	339,87
-1	1	59,78	616,00
0	1	50,76	487,12
1	1	42,59	392,85

A Tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos pela regressão, contendo somente os termos que influenciaram significativamente a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo. É possível observar que além do efeito significativo das variáveis isoladas, fração mássica de polietileno e altura de leito estático, há a presença do termo quadrático relativo à altura de leito estático, além de um efeito de interação entre as variáveis.

Tabela 4.10 – Efeitos das variáveis X_{PE} e H_0 sobre a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo das fases particuladas ($R^2 = 0,9936$).

Fator	Parâmetro	Desvio	Nível de Significância
Média	38,3830	0,4339	0,0000
x_1	-4,8993	0,5314	0,0007
x_2	11,9456	0,5314	0,0000
$x_2 x_2$	-1,0738	0,4602	0,0799
$x_1 x_2$	-3,0810	0,6509	0,0091

A Figura 4.20 refere-se à superfície de resposta obtida para a vazão de ar no jorro mínimo completo em função das variáveis estudadas. Observa-se que, à medida que se

aumenta a fração mássica de polietileno na mistura, o valor da vazão de ar no jorro mínimo completo diminui. Assim, o leito rico em partículas de polietileno, possui uma menor massa total de partículas, o que reflete diretamente na diminuição da vazão de ar necessária para que os dois tipos de partículas jorrem em conjunto. Ainda pode-se observar um pequeno efeito de interação entre as variáveis, de forma que o efeito da composição da mistura sobre a vazão de ar no jorro mínimo é mais pronunciado em maiores alturas de leito estático.

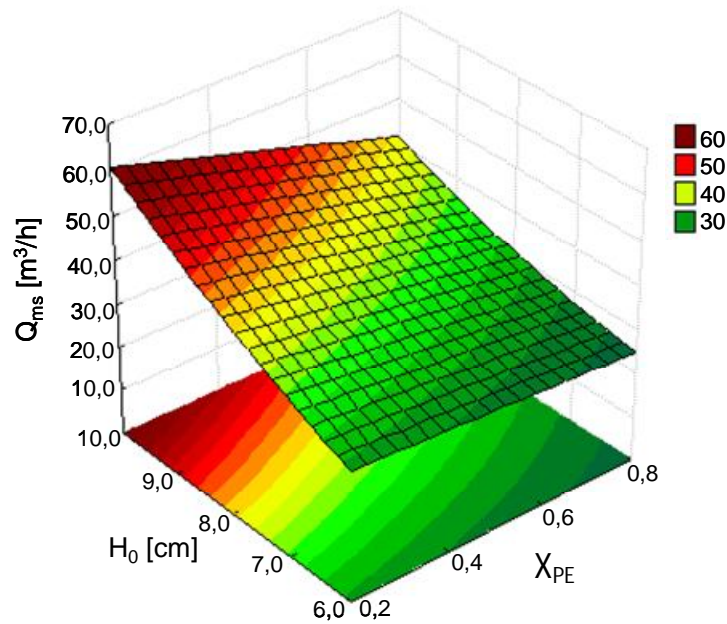


Figura 4.20 – Superfície de resposta para a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo em função da fração mássica de polietileno na mistura e da altura de leito estático.

Com relação ao efeito da altura de leito estático, nota-se que, independentemente da composição da mistura, a vazão de ar na condição de jorro mínimo completo aumenta com o incremento da altura de partículas no leito. Percebe-se ainda que as maiores vazões de ar requeridas para a condição de jorro mínimo completo são referentes à combinação das maiores alturas de leito estático e menores frações mássicas de polietileno na mistura.

A vazão de ar na condição de jorro mínimo completo pode ser expressa pela Equação 4.8, que apresentou um valor de 0,9936 para o coeficiente de correlação quadrático. Este valor indica que 99,36% da variabilidade dos dados de vazão de ar no jorro mínimo é explicada pela Equação (4.8). Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$Q_{ms} [m^3 / h] = 38,38 - 4,99x_1 + 11,95x_2 - 1,08x_2^2 - 3,08x_1x_2 \quad (4.8)$$

Na Tabela 4.11 estão contidos os resultados obtidos pela regressão, considerando apenas os termos que influenciaram significativamente a queda de pressão no jorro mínimo conjunto. Neste caso, observa-se os efeitos significativos das variáveis isoladas (X_{PE} e H_0) e seus termos quadráticos. Nota-se que a queda de pressão aumenta diretamente com o aumento da altura de leito estático e diminui com o aumento da fração mássica de polietileno na mistura. Portanto, os valores de queda de pressão estão ligados diretamente a massa total da mistura de partículas presente no leito, ou seja, são maiores para as maiores alturas de leito estático ou quando a mistura é rica em esferas de vidro (partícula mais densa).

Quando comparados os valores dos parâmetros estimados para as duas variáveis, verifica-se que a queda de pressão no jorro mínimo completo é mais sensível a variações na composição da mistura do que na altura de leito estático.

Assim, os maiores valores de queda de pressão são observados combinando maiores valores de altura de leito estático e menor fração mássica de polietileno na mistura, como mostra a superfície de resposta de queda de pressão no jorro mínimo completo, disposta na Figura 4.21.

Tabela 4.11 – Efeitos das variáveis X_{PE} e H_0 sobre a queda de pressão na condição de jorro mínimo completo das fases particuladas ($R^2 = 0,9900$).

Fator	Parâmetro	Desvio	Nível de Significância
Média	443,8740	5,2593	0,0000
x_1	-110,7180	6,4414	0,0001
x_1x_1	-12,1620	5,5784	0,0947
x_2	62,1570	6,4414	0,0006
x_2x_2	10,8180	5,5784	0,1245

A queda de pressão no jorro mínimo completo pode ser expressa segundo a Equação (4.9), que apresentou um valor de 0,99 para o quadrado do coeficiente de correlação. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$\Delta P_{ms} [Pa] = 443,87 - 110,72x_1 + 62,16x_2 - 12,16x_1^2 + 10,82x_2^2 \quad (4.9)$$

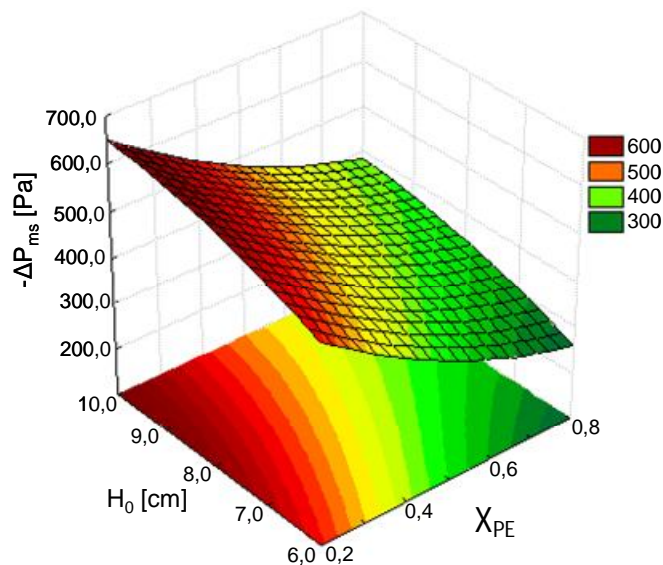


Figura 4.21 – Superfície de resposta para a queda de pressão na condição de jorro mínimo completo, em função da fração mássica de polietileno na mistura e da altura de leito estático.

4.2.3. Misturas Areia e Bagaço de cana em Leito de Jorro

Nesta etapa, foram realizados ensaios de mistura de areia e bagaço em leito jorro a fim de avaliar o efeito da relação de massa entre as fases sobre a segregação no leito, para uma altura de leito estático de 0,10 m.

Durante os experimentos ficou evidente a baixa escoabilidade do bagaço e, consequentemente, o escoamento das misturas ricas em bagaço fica comprometido. No caso da mistura de 49% de bagaço em volume, houve certa dificuldade na obtenção da curva característica (Figura 4.22), visto que a curva com vazão crescente de ar não pode ser realizada. Aparentemente, as misturas ricas em bagaço não permitem a formação da cavidade interna. Após o jorro da mistura, as partículas de bagaço de cana caíram da região de fonte bem próximas à parede e ali permaneceram, demonstrando pouco deslizamento na parede metalizada do leito. Isso provavelmente ocorre devido à alta inelasticidade do choque das partículas de bagaço. Quando as vazões de ar eram altas a mistura escoava, mesmo que lentamente. Entretanto, com a redução da vazão de ar, a quantidade de partículas de areia não foi suficiente para empurrar a biomassa, promovendo ainda mais a segregação das partículas. Desta forma, a areia, localizada em sua maioria próxima à base do leito, jorrava sozinha com uma baixa altura de fonte, enquanto quase todo o bagaço permanecia aderido à parede do leito, na região superior do cone, como mostra a Figura 4.23.

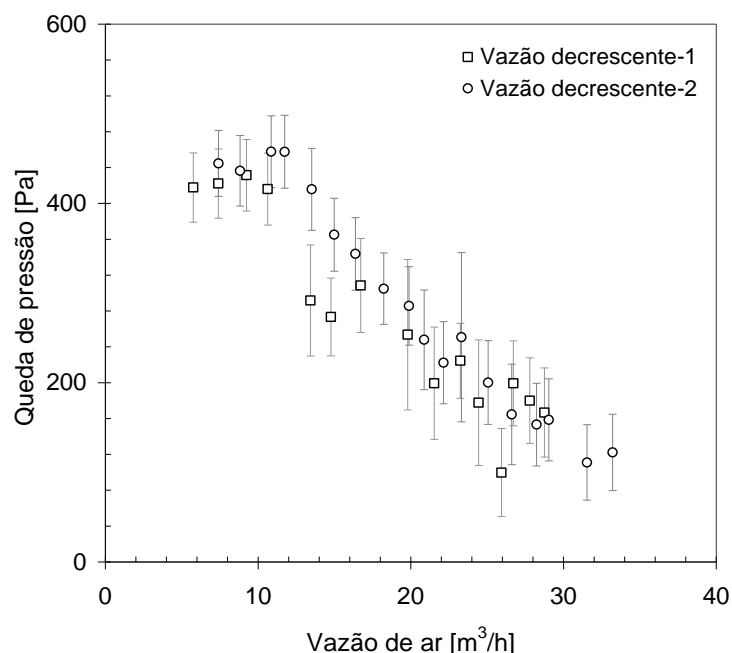


Figura 4.22 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 49% de bagaço em volume.



Figura 4.23 – Imagens da parte cônica leito de jorro, operando com uma mistura contendo 49% de bagaço em volume, após a finalização da curva característica: bagaço localizado na parede do leito.

Visando a aplicação no processo de pirólise, o emprego de uma mistura como essa (49% de bagaço em volume) seria inadequado, visto que a areia, aquecida, não estaria em contato direto com toda a biomassa, reduzindo a transferência de calor e assim, a eficiência de conversão do reator. Além disso, este tipo de mistura ocasionaria a formação de pontos quentes e pontos frios no sistema, indicando que o volume reacional é na verdade bem menor do que se esperaria se a mistura ocorresse.

Com a redução do volume de bagaço para 30%, já foi possível realizar a curva característica completa (Figura 4.24). Apesar desta mistura também apresentar baixa escoabilidade em vazões próximas a de jorro mínimo, verificou-se que para altas vazões de ar o jorro ocorre de forma satisfatória.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as curvas características para as misturas contendo 22,5% e 10% de bagaço, enquanto a Figura 4.27 compara as curvas características para as cinco misturas areia-bagaço estudadas. Observa-se que a queda de pressão no leito aumenta na medida em que se diminui a quantidade de bagaço na mistura, visto que estas misturas possuem maior massa (maior quantidade de areia).

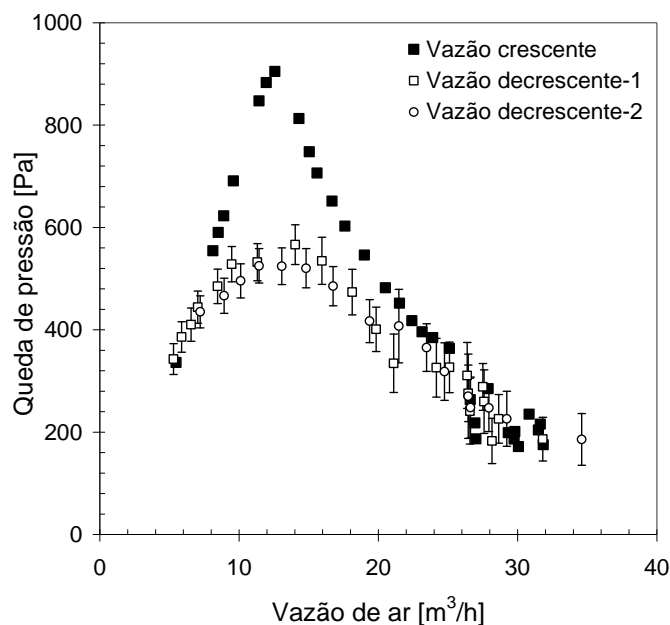


Figura 4.24 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 30% de bagaço em volume.

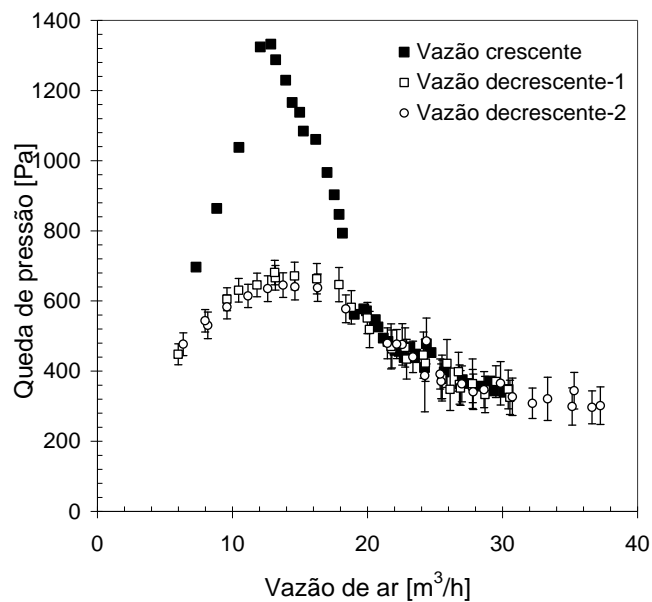


Figura 4.25 – Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 22,5% de bagaço em volume.

Quanto à vazão de jorro mínimo, observam-se dois fatores que podem ser importantes. Misturas contendo maior quantidade de bagaço possuem menor massa e assim, a vazão de ar necessária para mover as partículas pode ser menor. No entanto, há o fator da porosidade do leito, em que os leitos ricos em biomassa possuem maior porosidade e assim, podem necessitar maior vazão de ar para dar início ao jorro.

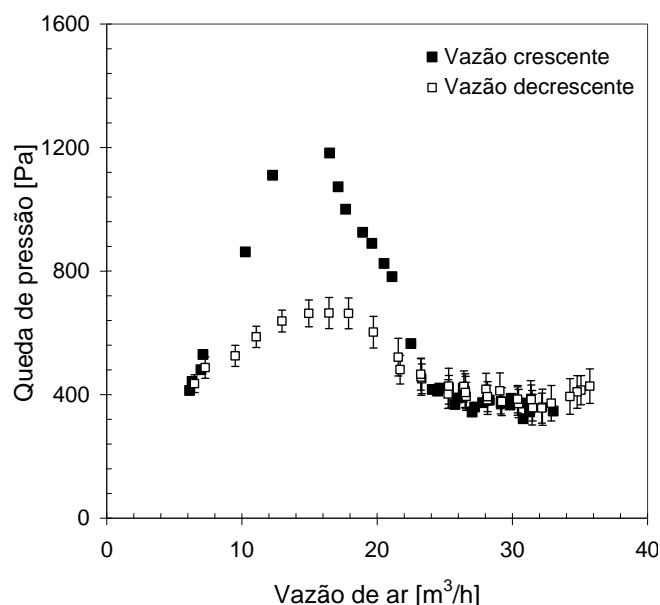


Figura 4.26– Curva característica de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar: mistura contendo 10% de bagaço em volume.

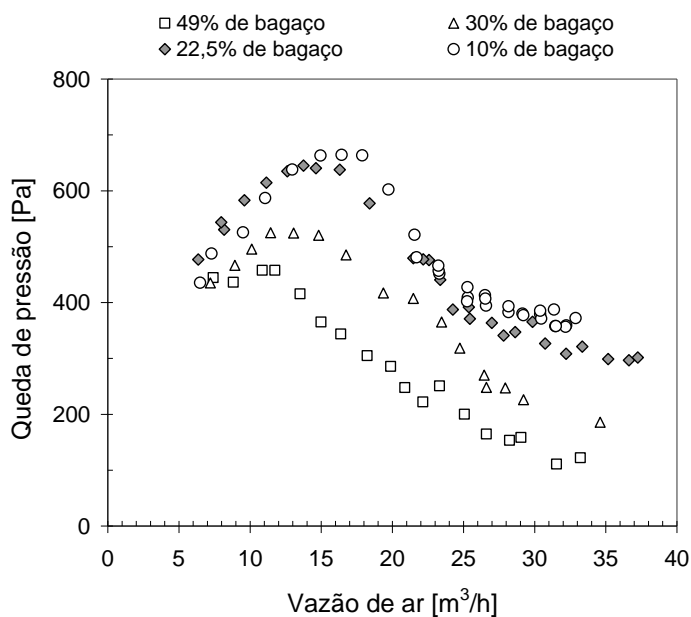


Figura 4.27 – Comparação entre as curvas características de queda de pressão em função da vazão de alimentação de ar para as misturas areia-bagaço estudadas.

Como no caso das misturas de esferas de vidro e polietileno, verificou-se a existência do jorro mínimo completo, que seria a vazão de ar necessária para que as duas partículas jorrem em conjunto, sem que a partícula mais densa altere significativamente a porosidade da região anular. No entanto, como o desvio padrão das medidas de queda de pressão no leito para as misturas de areia e bagaço é alto, não foi possível identificar com precisão esta condição.

A Tabela 4.12 mostra as vazões de ar e a queda de pressão na condição de jorro mínimo das misturas. Observa-se que as misturas ricas em bagaço, que têm alta porosidade, apresentam maior vazão de ar no jorro mínimo. No entanto, para concentrações de bagaço inferiores a 22,5%, o valor da vazão de jorro mínimo volta a aumentar, provavelmente devido ao efeito provocado pela maior massa da mistura (Tabela D₂).

No caso de se trabalhar com uma planta autotérmica, seria mais aconselhado trabalhar com a mistura que jorra a uma menor vazão de ar, pra que a quantidade de oxigênio injetada no sistema seja a menor possível. No entanto, testes devem ser realizados na planta de pirólise para avaliar se esta quantidade de oxigênio produz combustão suficiente para fornecer a energia necessária para ocorrer a pirólise.

Tabela 4.12 – Condição de jorro mínimo em função da concentração de bagaço na mistura.

X_{Bag}	Q_{jm} [m ³ /h]	$-\Delta P_{jm}$ [Pa]
0,490	29,1*	158,6
0,300	25,1	363,6
0,225	22,9	434,1
0,100	23,6	466,1

*Vazão mínima em que a mistura escoava em conjunto.

A fim de verificar a segregação axial das partículas no leito, foram realizadas amostragens (por meio dos dispositivos de guilhotinas) do material à uma vazão de ar 20% superior à condição de jorro mínimo. A Figura 4.28 apresenta as frações volumétricas de bagaço em diferentes posições axiais, para as misturas de areia e bagaço estudadas. Pode-se observar que a segregação é mais acentuada em misturas ricas em bagaço, sendo a mistura com composição de 10% de bagaço, em volume, a que produziu uma melhor distribuição da biomassa ao longo do leito.

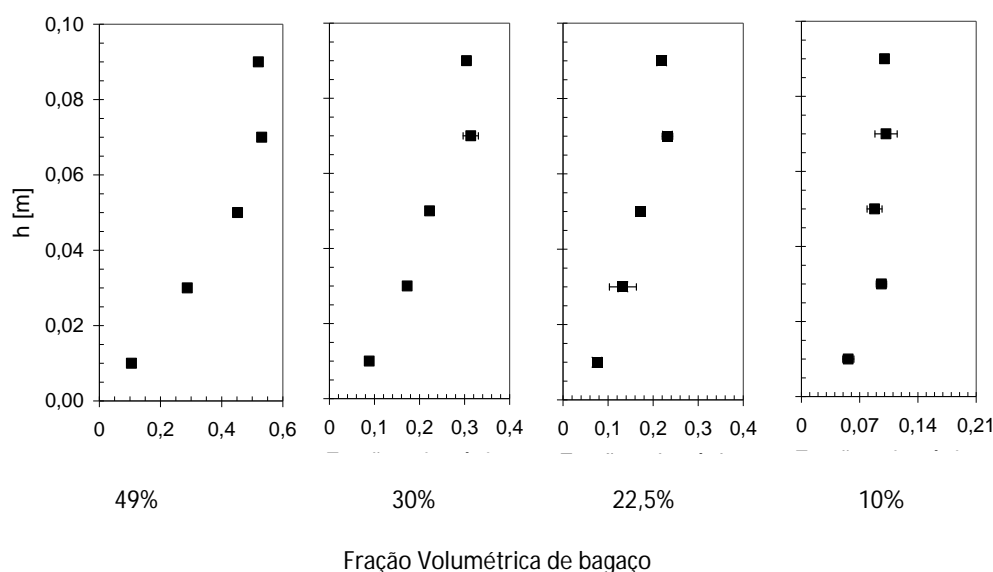


Figura 4.28 – Distribuição axial da fração volumétrica de bagaço (X_{Bag}), à uma vazão de ar 20% superior a de jorro mínimo.

A Figura 4.29 compara o índice de mistura, definido por X_{Bag}/X_{Bag0} para as diferentes composições iniciais de bagaço na mistura. Observa-se que quanto maior a quantidade de bagaço na mistura maior é o nível de segregação. Quando o leito de jorro opera com uma mistura de partículas com mesma densidade e tamanhos diferentes, como foi o caso das esferas de vidro de diâmetro diferente, observou-se que as partículas mais pesadas permaneciam na parte superior do leito, devido a uma trajetória mais curta na região de fonte. Em misturas de partículas com densidades diferentes, observa-se que as partículas apesar de terem a trajetória mais curta na fonte, e caírem próximas à região de jorro, elas descem até o fundo do leito. Isso provavelmente ocorre devido à baixa escoabilidade de materiais com baixa densidade, que apresentam alta inelasticidade de choque entre partículas e partícula-parede. Assim, ao caírem próximas à parede, as partículas de bagaço, material pouco denso e fibroso, têm dificuldade de escoar e permanecem próximos à parede, na região superior do leito.

Diante dos resultados obtidos para mistura de areia e bagaço em leito de jorro, conclui-se que misturas com fração volumétrica igual ou superior a 50 % de bagaço não são adequadas para proceder a pirólise, visto que a alta porosidade do leito requer uma alta vazão de ar para que o jorro ocorra, o que aumenta a quantidade de bagaço que é arrastado durante o experimento.

Além disso, o uso dessas misturas em plantas de pirólise rápida autotérmica levaria à formação de pontos frios e quentes no reator, devido à segregação. No caso de

plantas autotérmicas, em que ar é alimentado no sistema ao invés de gás inerte (geralmente N_2), o oxigênio deve estar em quantidade abaixo da estequiométrica para que apenas uma pequena parte da biomassa sofra combustão, fornecendo o calor necessário à reação de pirólise, que é endotérmica. Assim, o emprego de misturas ricas em bagaço implicaria em trabalhar com altas vazões de ar, aumentando a fração de biomassa que sofre combustão, proporcionando um aumento descontrolado da temperatura do reator. Problemas semelhantes a esses têm sido observados em plantas autotérmicas de pirólise empregando o reator em leito fluidizado.

Assim, como sugestão deste trabalho, os testes iniciais de pirólise em leito de jorro podem ser feitos com misturas com cerca de 30% de volume de bagaço na mistura, e esta proporção deve ser diminuída caso a planta seja autotérmica. No entanto, testes devem ser realizados a fim de avaliar a eficiência da transferência de calor entre as fases, de forma a confirmar se a quantidade de areia é suficiente, não só para manter a fluidodinâmica da mistura, mas também o aquecimento da biomassa na temperatura desejada de operação.

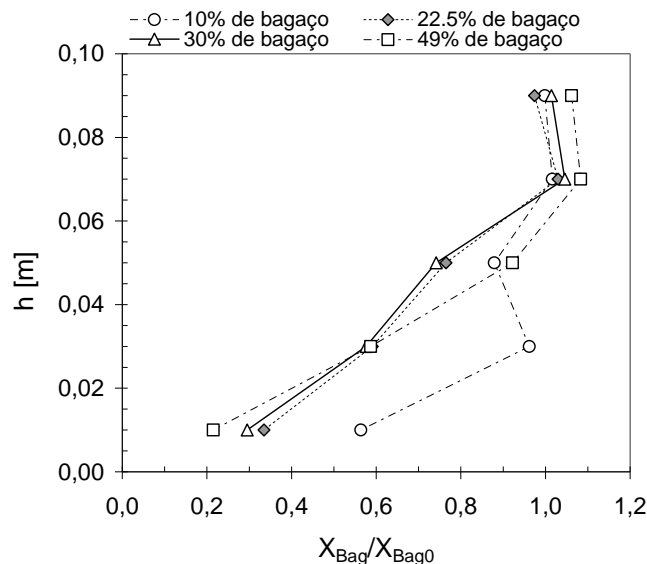


Figura 4.29 – Índice de segregação médio na direção axial, para diferentes composições iniciais de bagaço na mistura.

4.3. Conclusões

As curvas características de queda de pressão em função da vazão do ar de um leito de jorro operando com mistura binária de esferas de vidro apresentam uma dinâmica diferente das correspondentes a um leito com monopartículas. Com o aumento da vazão de

ar ocorre a formação de uma cavidade na base do cone, de forma que as partículas menores, que possuem menor velocidade terminal, são deslocadas para a parte superior do leito, aumentando a porosidade do leito, resultando em uma diminuição da queda de pressão. Com o aumento gradual da vazão de ar, uma nova cavidade é formada na base do leito até ser rompida e assim, é estabelecida a condição de jorro estável.

O teste de hipótese utilizando a estatística t de Student revelou a influência das variáveis composição da mistura e altura de leito estático sobre a condição de jorro mínimo (vazão de ar e queda de pressão) e sobre o índice de mistura no topo do equipamento.

Observou-se um comportamento parabólico na relação entre a fração mássica da maior partícula e a vazão de ar no jorro mínimo, de forma que valores intermediários de fração mássica apresentam os menores valores de vazão de ar no jorro mínimo. Já o aumento da altura de leito estático, gera um incremento na vazão de jorro mínimo.

Quanto à queda de pressão no jorro mínimo, há uma relação direta com o aumento da fração mássica e da altura de leito estático, sendo a queda de pressão no jorro mínimo mais sensível a variações na altura de leito estático do que na fração mássica.

O perfil axial da composição da mistura de partículas para as condições operacionais iniciais de $X_{b0}=0,25$; $X_{b0}=0,50$ e $X_{b0}=0,75$ mostrou que as esferas maiores (4 mm) se concentraram na região superior do leito, visto que estas percorrem uma trajetória radial menor do que as partículas pequenas, que por sua vez se concentram na parte inferior do leito e mais próximas da parede.

O valor do índice de mistura (I_M) no topo do leito é influenciado significativamente por X_b e H_b . A superfície de resposta de I_M revela uma relação inversamente proporcional à fração mássica da maior partícula e à altura de leito estático. Percebe-se ainda, uma maior sensibilidade da segregação a variações de X_b para menores alturas de leito estático, indicando interação entre as duas variáveis.

No caso em que se trabalhou com mistura binária de materiais diferentes, polietileno e esferas de vidro, foi observado um aumento na queda de pressão com a diminuição da vazão de ar enquanto ainda há jorro de partículas. Isso provavelmente acontece por que uma mesma vazão de ar que lança a partícula menos densa de polietileno próximo à parede, apenas arrasta a esfera de vidro à uma pequena altura, de forma que esta cai cada vez mais dentro da região de jorro, o que diminui a porosidade desta região, ocasionando o aumento da queda de pressão.

Observou-se que, o aumento da fração mássica de polietileno na mistura, conduz à menores valores de vazão de ar no jorro mínimo completo, visto que um leito rico em

partículas de polietileno possui uma menor massa total de partículas requer uma menor vazão de ar para que os dois tipos de partículas jorrem em conjunto.

Quanto aos valores de queda de pressão no jorro completo, observou-se que estes estão ligados diretamente à massa total da mistura de partículas presente no leito, o que ocorre quando se trabalha com maiores alturas de leito estático ou quando a mistura é rica em esferas de vidro (partículas mais densas).

Foram realizados ensaios de mistura de areia e biomassa em leito de jorro, sendo avaliada a condição de jorro mínimo da mistura (vazão de alimentação de ar e queda de pressão). Dentre os resultados obtidos, pode-se ressaltar que as misturas ricas em bagaço, que têm alta porosidade, apresentam maior vazão de ar no jorro mínimo, entretanto, para concentrações de bagaço inferiores a 22,5%, o valor da vazão de jorro mínimo volta a aumentar, provavelmente devido ao efeito provocado pela maior massa da mistura. Já os valores de queda de pressão no jorro mínimo parecem ser afetados significativamente de forma direta pela massa total da mistura.

Os testes de segregação realizados a uma vazão de alimentação de ar 20% superior às vazões de jorro mínimo, mostraram que a segregação ocorreu em todas as misturas estudadas, sendo a concentração de 10% de bagaço, em volume, a que produziu uma melhor distribuição da biomassa ao longo do leito.

Propõe-se ainda que os testes iniciais de pirólise em leito de jorro sejam feitos com misturas com no máximo 30% de volume de bagaço na mistura, se a planta operar com gás inerte, a fim de trabalhar com uma quantidade maior de bagaço sem comprometer o escoamento da mistura. No entanto, os mesmos testes podem avaliar se a quantidade de areia é suficiente para aquecer a biomassa adequadamente. Caso contrário, misturas com menores teores de bagaço devem ser empregadas.