



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



BAGAÇO DO SORGO: ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS E PIRÓLISE ANALÍTICA

Uberlândia-MG

2011



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



Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica

Mara Rúbia da Silva Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia-MG

2011

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

M672b Miranda, Mara Rúbia da Silva, 1988-
Bagaço do sorgo [manuscrito] : estimativa de parâmetros cinéticos e
pirólise analítica / Mara Rúbia da Silva Miranda. - 2011.
105 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde.

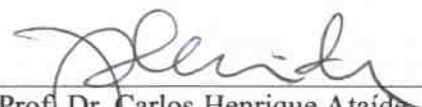
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Pirólise - Teses. 2. Biomassa - Teses. 3. Bagaço de sorgo. I. Ataíde,
Carlos Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.091.5

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 21/03/2011.

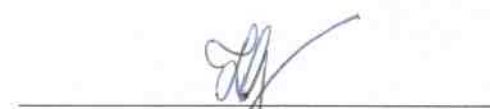
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Claudio Roberto Duarte
(PPG-EQ/UFU)



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
(PPG-EQ/UFU)



Profª Dra. Taisa Shimosakai de Lira
(DECOM/CEUNES/UFES)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir que chegasse até aqui e me dar um mundo repleto de possibilidades.

Agradeço ao meu querido esposo, Marcelo Miranda de Sousa pelo seu apoio e por me ajudar a conquistar novos horizontes no nosso dia a dia. Você, Marcelo com certeza foi muito importante para que eu conseguisse chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Helena Antônia da Silva e Dimas Luzia da Silva e minha irmã Kely Cristina da Silva por estarem sempre presentes e por me animarem a continuar persistindo nos meus sonhos.

Agradeço aos meus avós, Nivalda Gonçalves da Silva e João Bráz da Silva pelo carinho constante e por acreditar na minha dedicação aos estudos.

Agradeço ao meu orientador Dr. Carlos Henrique Ataíde pela idéia do projeto e pela orientação na construção deste trabalho.

Agradeço ao apoio do casal querido Joseli Oliveira Cardoso e Júlio Peixoto que sempre foram companheiros e que sempre estiveram presentes.

Agradeço ao professor Paulo Trugilho da UFLA, a Embrapa Florestal, ao Instituto de Química da UFU e a CDS que nos proporcionou realizar várias análises para a conclusão deste trabalho.

Agradeço também a Cássia Regina Cardoso por seu constante companheirismo na construção deste trabalho.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa.

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram de uma forma ou de outra, e que foram essenciais para a conclusão desta dissertação. A todos o meu sincero agradecimento.

A Deus por me conceder a graça de ser mãe.

Aos meus pais e irmã por me amarem sempre.

Ao meu esposo por me amar e amar nosso filho que irá nascer.

Ao meu filho que mal conheço, mas que já o amo incondicionalmente.

Dedico.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Biomassa.....	4
2.2 Biomassa no Brasil: resíduos vegetais e agroindustriais	7
2.3 O sorgo	9
2.3.1 Potencialidades do sorgo	9
2.3.2 O bagaço do sorgo doce como fonte alternativa de energia.....	10
2.4 Composição da biomassa.....	14
2.5 Pirólise	17
2.6 Análise termogravimétrica (TG)	22
2.7 Fundamentos teóricos sobre a pirólise de biomassa.....	26
2.7.1 Cinética e sua importância no contexto da pirólise.....	26
2.7.2 Modelos cinéticos	28
2.7.2.1 Isoconversional	28
2.7.2.2 Reações paralelas independentes (RPI).....	31
2.8 Pirólise analítica	32
CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Preparação da biomassa.....	34
3.2 Características físico-químicas	35
3.2.1 Peneiramento e a técnica de difração de raio laser.....	35
3.2.2 Densidade real.....	37
3.2.3 Poder calorífico superior	37
3.2.4 Análise elementar	38
3.2.5 Análise imediata	39
3.2.6 Composição da biomassa	39

3.3 Análise termogravimétrica (TG)	40
3.4 Micropirolisador Py-GC	41
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Características físico-químicas	42
4.1.1 Análise granulométrica.....	42
4.1.2 Composição físico-química do bagaço do sorgo	44
4.1.3 Densidade real	46
4.1.4 Poder calorífico superior (PCS).....	47
4.2 Análise termogravimétrica (TG)	47
4.2.1 Ensaio dinâmico	47
4.2.2 Cálculo da energia de ativação global – modelos isoconversionais	49
4.2.2.1 Partículas menores	49
4.2.2.2 Partículas maiores	53
4.2.3 Cálculo dos parâmetros cinéticos – método de estimativa RPI.....	56
4.3 Micropirolisador Py-GC	63
4.3.1 Pirólise lenta.....	63
4.3.2 Pirólise rápida	66
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	68
5.1 Conclusões.....	68
5.2 Sugestões	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
ANEXO A	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 – Oferta interna de energia no Brasil: 2003 (a) e 2009 (b)	5
Figura 2. 2 – Cenário das emissões de CO ₂	6
Figura 2. 3 – Regiões produtoras de grãos no Brasil em 2010.....	7
Figura 2. 4 – Processamento de cana no Brasil de 90/91 a 08/09.	8
Figura 2. 5 – Energia renovável na oferta interna de energia elétrica no Brasil.	8
Figura 2. 6 – Processamento de sorgo no Brasil de 90/91 a 08/09.....	9
Figura 2. 7 – Rota 1 para o sorgo.	12
Figura 2. 8 – Rota 2 para o sorgo.	13
Figura 2. 9 – Balanço de massa para o sorgo doce.....	13
Figura 2. 10 – Processo de extração do bagaço do sorgo doce.	14
Figura 2. 11 – Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa.....	14
Figura 2. 12 – Mecanismo de reação desenvolvido por Bingyan.....	19
Figura 2. 13 – Aplicações do bio-óleo.....	20
Figura 2. 14 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida.....	21
Figura 2. 15 – Decomposição da celulose.	24
Figura 2. 16 – Representação gráfica (expressão de Arrhenius).	27
Figura 2. 17 – Sistema de <i>Py-CG/MS</i> usando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (CG) acoplado ao espectrômetro de massas (MS) com quadrupolo.....	32
Figura 3. 1 – Sorgo.	34
Figura 4. 1 – Distribuição granulométrica: peneiramento (a) e difração de raio <i>laser</i> (b).....	42
Figura 4. 2 – Histograma: peneiramento.	43
Figura 4. 3 – Histograma: difração de raio <i>laser</i>	43
Figura 4. 4 – Bagaço do sorgo.....	44

Figura 4. 5 – Perda de massa em relação a temperatura: (a) $0,25 < d_p (mm) < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p (mm) < 0,5$	48
Figura 4. 6 – Perda de massa em relação ao tempo: (a) $0,25 < d_p (mm) < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p (mm) < 0,5$	48
Figura 4. 7 – Derivada da perda de massa: (a) $0,25 < d_p (mm) < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p (mm) < 0,5$	49
Figura 4. 8 – Regressão linear para o método de Osawa $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	50
Figura 4. 9 – Regressão linear para o método de K-A-S $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	51
Figura 4. 10 – Regressão linear para o método de Starink $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	52
Figura 4. 11 – Regressão linear para o método de Osawa $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	53
Figura 4. 12 – Regressão linear para o método de K-A-S $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	54
Figura 4. 13 – Regressão linear para o método de Starink $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	54
Figura 4. 14 – Reações na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	57
Figura 4. 15 – Reações na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	57
Figura 4. 16 – Reações na taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	58
Figura 4. 17 – Reações na taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	59
Figura 4. 18 – Reações na taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	60
Figura 4. 19 – Reações na taxa de aquecimento de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,425 < d_p (mm) < 0,5]$	60
Figura 4. 20 – Reações na taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $[0,25 < d_p (mm) < 0,3]$	61

Figura 4. 21 – Reações na taxa de aquecimento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\left[0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5\right]$	61
Figura 4. 22 – Pirograma da pirólise lenta ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900°C)..	64
Figura 4. 23 – Pirograma da pirólise rápida (750°C por 30s)..	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Oferta interna de energia elétrica no Brasil.	6
Tabela 2. 2 – Custos de produção do sorgo.	9
Tabela 2. 3 – Comparação entre o sorgo doce e a cana-de-açúcar.	11
Tabela 2. 4 – Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos componentes da biomassa.	15
Tabela 2. 5 – Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos.	18
Tabela 3. 1 – Série de peneiras utilizadas na análise de distribuição granulométrica do bagaço do sorgo.	35
Tabela 3. 2 – Modelos utilizados para análise de distribuição de tamanho.	36
Tabela 3. 3 – Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos do ensaio dinâmico.	41
Tabela 4. 1 – Modelos de análise de distribuição de tamanho para peneiramento e difração de raio <i>laser</i>	44
Tabela 4. 2 – Análise elementar do bagaço do sorgo	45
Tabela 4. 3 – Análise imediata do bagaço do sorgo.	45
Tabela 4. 4 – Composição química do bagaço do sorgo.	46
Tabela 4. 5 – Densidade do bagaço do sorgo.	46
Tabela 4. 6 – Poder calorífico superior de biomassas.	47
Tabela 4. 7 – Resultados – método de Osawa $\left[0,25 < d_p (mm) < 0,3\right]$	50
Tabela 4. 8 – Resultados – método de K-A-S $\left[0,25 < d_p (mm) < 0,3\right]$	51
Tabela 4. 9 – Resultados – método de Starink $\left[0,25 < d_p (mm) < 0,3\right]$	52
Tabela 4. 10 – Resultados – método de Osawa $\left[0,425 < d_p (mm) < 0,5\right]$	53
Tabela 4. 11 – Resultados – método de K-A-S $\left[0,425 < d_p (mm) < 0,5\right]$	54

Tabela 4. 12 – Resultados – método de Starink $\left[0,425 < d_p (mm) < 0,5\right]$	55
Tabela 4. 13 – Comparação da média da E_a para cada método e para as duas faixas de tamanho	55
Tabela 4. 14 – Energia de ativação (base mássica)	55
Tabela 4. 15 – Energia de ativação de algumas biomassas.	56
Tabela 4. 16 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (10°C/min).....	58
Tabela 4. 17 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (20°C/min).....	59
Tabela 4. 18 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (40°C/min).....	61
Tabela 4. 19 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (50°C/min).....	62
Tabela 4. 20 – Comparação da energia de ativação com a taxa de aquecimento $\left[0,25 < d_p (mm) < 0,3\right]$	62
Tabela 4. 21 – Comparação da energia de ativação com a taxa de aquecimento $\left[0,425 < d_p (mm) < 0,5\right]$	62
Tabela 4. 22 – Desvios e quadrado dos coeficientes de correlação.....	63
Tabela 4. 23 – Compostos obtidos nas condições de pirólise lenta (20°C/min até 900°C).	64
Tabela 4. 24 – Compostos obtidos nas condições de pirólise rápida (750°C por 30s).....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

c - Fração de massa de cada uma das reações (–)

C_1 - Constante (–)

$(dm / dt)^{cal}$ - Dados calculados pela equação (mg/s)

$(dm / dt)^{obs}$ - Dados obtidos experimentalmente (mg/s)

d_p - diâmetro da partícula (mm)

$d_{63,2}$ - Diâmetro para um *undersize* de 0,632 (mm)

d_{100} - Diâmetro para um *undersize* de 0,1 (mm)

d_{50} - Diâmetro para um *undersize* de 0,5 (mm)

$d_{3,2}$ - Diâmetro médio de Sauter (mm)

E_a - Energia de ativação (kJ/mol)

$F.O.$ - Função objetivo (–)

k - Constante da velocidade (s^{-1})

k_0 - Fator pré-exponencial (s^{-1})

m - Massa real da amostra (mg)

m_f - Massa final da amostra (mg)

m_0 - Massa inicial da amostra (mg)

s - Formato ou *shape* da curva de distribuição granulométrica (–)

N - Número de pontos experimentais (–)

n - Ordem da reação (–)

R - Constante universal dos gases (8,314 kJ/mol.K)

r^2 - Quadrado do coeficiente de correlação (–)

t - Tempo (s)

T - Temperatura (K)

T_{pico} - Temperatura correspondente a máxima taxa de perda de massa (K)

X - Fração mássica ou volumétrica de partículas com diâmetro menor ou igual (–)

ΔX_i - Fração de massas das partículas (–)

α - Taxa de conversão (–)

$\frac{d\alpha}{dt}$ - Velocidade da reação

$g(\alpha)$ - Função da taxa de conversão (–)

β - Taxa de aquecimento (°C/min)

RESUMO

A pirólise constitui-se atualmente uma das mais importantes tecnologias para transformar biomassa em produtos mais úteis à sociedade. Com o objetivo de aprofundar o conhecimento da cinética da pirólise, o presente trabalho realizou um estudo exploratório da decomposição do bagaço do sorgo através da análise termogravimétrica (TG). A caracterização físico-química do bagaço do sorgo foi importante para relacionar a composição com os principais produtos da pirólise. A cinética de decomposição foi determinada por meio de ensaios dinâmicos, nos quais foram utilizadas as taxas de aquecimento de 10, 20, 40 e 50°C/min. Três modelos isoconversionais segundo Osawa, K-A-S e Starink foram utilizados para cálculo da energia de ativação global, adotando duas faixas de tamanho de partículas. As regressões obtidas por estes métodos permitiram comprovar a mudança de mecanismo de reação nas altas temperaturas, comprovando a liberação de produtos mais pesados. Os resultados mostraram que a energia de ativação aumenta com o tamanho da partícula, levando a concluir que mesmo sendo uma pequena diferença, há uma influência do tamanho da partícula na transferência de calor. Os resultados de variação de massa demonstraram a existência de duas etapas de perda de massa, sendo estas atribuídas à decomposição majoritária da hemicelulose, celulose e lignina. O modelo de reações paralelas independentes (RPI) também foi utilizado para a estimativa dos parâmetros cinéticos em cada reação ocorrida. Com a utilização deste modelo foi possível observar que quanto maior a taxa de aquecimento, menor é a energia de ativação. Os resultados da energia de ativação das duas faixas de tamanho de partículas não demonstraram diferenças significativas, sendo que a energia de ativação obtida pelo método de RPI variou de 35,7 kJ/mol a 227,0 kJ/mol e para os modelos isoconversionais a energia de ativação variou de 127,9 kJ/mol a 159,7 kJ/mol. Outra análise realizada neste trabalho foi a pirólise analítica, na qual observou-se a presença de dois compostos predominantes nas condições de pirólise lenta e pirólise rápida (Benzofurano, 2,3-Dihidro e 2-Metoxi-4-Vinilfenol). O estudo exploratório desta Dissertação permitiu avaliar as potencialidades do bagaço do sorgo como biomassa nos processos de termoconversão. O sorgo, especialmente o sacarino, que atualmente está sendo estudado para complementar a cana-de-açúcar no seu período de entressafra, poderá não somente ser utilizado para a produção de álcool, mas também, como fonte de biomassa para outros processos de conversão térmica.

Palavras-chave: pirólise, biomassa, bagaço do sorgo, análise termogravimétrica, caracterização, parâmetros cinéticos, pirólise analítica.

ABSTRACT

Pyrolysis is currently the one of the most important technologies for transforming biomass into more useful products to society. Aiming to deepen the knowledge of the kinetics of pyrolysis, this study conducted an exploratory study of the decomposition of sorghum bagasse by thermogravimetry analysis (TG). The physicochemical characterization of sorghum bagasse was important to relate the composition of the major products of pyrolysis. The kinetics of decomposition was determined by dynamic tests, which were used the heating rates of 10, 20, 40 and 50 ° C / min. Three isoconversional models according to Osawa, KAS and Starink were used to calculate the overall activation energy, adopting two size ranges of particles. The regressions obtained by these methods allowed to prove the change of reaction mechanism at high temperatures, confirming the release of heavier products. The results showed that the activation energy increases with particle size, leading to the conclusion that even with a small difference, there is an influence of particle size on heat transfer. The results of mass variation demonstrated the existence of two stages of mass loss, which are attributed to the majority decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin. The model of independent parallel reactions (IPR) was also used to estimate the kinetic parameters for each of the reactions occurred. By using this model we observed that the higher the heating rate, the lower the activation energy. The results of the activation energy of the two tracks of particle size showed no significant differences, and the activation energy obtained by the method of IPR varied from 35.7 kJ / mol to 227.0 kJ / mol and for the isoconversional models activation energy ranged from 127.9 kJ / mol to 159.7 kJ / mol. Another current analysis was the analytical pyrolysis, in which we observed the presence of two predominant compounds in pyrolysis conditions slow and fast pyrolysis (Benzofuran, 2,3-Dihydro and 2-Methoxy-4-Vinylphenol). The exploratory study of this dissertation allowed evaluating the potential of bagasse and biomass of sorghum in the processes of thermoconversion. Sorghum, especially the saccharine, which is currently being studied to complement the sugarcane in its off-season, may not only be used for ethanol production, but also as a source of biomass for other thermal conversion processes.

Keywords: pyrolysis, biomass, sorghum bagasse, thermal analysis, characterization, kinetic parameters, analytical pyrolysis.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Tem sido de grande interesse encontrar alternativas que gradualmente venham a substituir a atual matriz energética baseada na extração de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a utilização de material oriundo da biomassa para a produção de energia recebe considerável importância. O emprego de compostos celulósicos como madeira, por exemplo, para a obtenção de energia e outros fins, tem-se mostrado vantajoso, pois além de ser obtida de fontes renováveis, sua utilização oferece meios de se aproveitar resíduos oriundos das atividades agrícolas e florestais (ANTAL e MORTEN, 2003).

O tema ambiental vem ganhando cada vez mais atenção mundial. As mudanças climáticas, caracterizadas pelo aquecimento da atmosfera provocado em grande parte pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂), evidenciam a necessidade de diminuir a dependência mundial em relação aos combustíveis fósseis, por serem esses combustíveis a origem de uma parte importante das emissões de CO₂ (SAMANIEGO, 2007).

Estes graves problemas ambientais têm atraído grande atenção sobre a exploração de fontes de energia renováveis. Segundo Mckendry (2002), a utilização dos recursos de biomassa lignocelulósica desempenha um papel cada vez mais importante para o futuro, já que a lignocelulose tanto serve para produzir uma variedade de combustíveis, dentre os quais se destacam alternativas para gasolina e óleo diesel, quanto para a produção de uma gama de produtos químicos como, por exemplo, fertilizantes e produtos agro-químicos que são relevantes e indispensáveis para a vida moderna.

Para Zhang et al. (2007), a mudança climática é um dos mais graves problemas ambientais e em grande parte é provocada pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂). Desta forma, considerando o fato de que o consumo de energia tende a aumentar e que os combustíveis fósseis originam em maior porcentagem a emissão de CO₂, as energias renováveis vêm sendo amplamente estudadas, a fim de renovar a estrutura de fontes de energia e manter o desenvolvimento sustentável.

Tendo em vista os fatores citados acima e a consequente busca por energia renovável é que esta dissertação aborda a pirólise como principal tecnologia de conversão da biomassa. Há diferentes tecnologias de conversão para produzir combustíveis líquidos, entre elas destaca-se a pirólise rápida de biomassa que tem registrado um rápido desenvolvimento nos

últimos anos, porque ela pode oferecer uma forma alternativa para resolver problemas de escassez de combustível líquido (MOHAN *et al.*, 2006).

A pirólise é definida como um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência parcial ou total de oxigênio para converter biomassa em produtos líquidos (bio-óleo). Bio-óleos são combustíveis líquidos renováveis e são considerados como substitutos de combustíveis oriundos de petróleo. (OASMAA *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2007).

Segundo Bridgwater *et al.* (2008), o principal objetivo no processo da pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e com melhores propriedades do que a biomassa original.

Atualmente, várias biomassas da agroindústria têm sido estudadas para se obter a energia renovável. Neste contexto, o bagaço da cana, o bagaço da laranja, a palha de arroz dentre outros são os mais pesquisados por autores. Tendo em vista a crescente busca por uma cultura complementar à da cana-de-açúcar, objetivando o aumento e a diversificação de novas biomassas para a matriz energética, é que se estuda neste trabalho o bagaço do sorgo. A finalidade é reduzir significativamente a dependência dos combustíveis não renováveis no suprimento energético e ao mesmo tempo incluir uma nova biomassa que muito em breve será comparada a cana-de-açúcar que atualmente possui um volume muito grande de bagaço excedente.

O sorgo é uma cultura complementar à da cana e que serve de alimentação animal. Atualmente tem sido pesquisado um sorgo com maior teor de açúcar chamado de sorgo doce ou sorgo sacarino (igual teor de sacarose da cana-de-açúcar) para complementar a cana-de-açúcar no seu período de entressafra nas destilarias. Além de utilizar os açúcares dos caules do sorgo doce para etanol, podem ser aproveitados também os resíduos insolúveis dos caules (bagaço) para produzir energia térmica e elétrica. Tal fato, em muitas situações, torna auto-suficiente em energia a unidade industrial e permite ainda fornecer eletricidade para a rede pública.

Desta forma, é necessário então conhecer as características do bagaço do sorgo e realizar pesquisas exploratórias para inserir esta biomassa na matriz energética e, assim, contribuir positivamente para a economia. Neste contexto, como a pirólise de biomassa constitui um fenômeno complexo, o seu estudo cinético pode ser aplicado como uma etapa exploratória inicial para entender o mecanismo e os modelos matemáticos. Para Riegel *et al.* (2008) apesar de representarem aproximações, os diversos métodos utilizados têm-se mostrado de grande aplicação prática por serem capazes de prever a conversão final, apresentando resultados próximos aos valores experimentais.

O objetivo geral desta dissertação foi investigar o efeito da taxa de aquecimento através da análise termogravimétrica (TG) e estudar os mecanismos de reação ocorridos no processo de pirólise do bagaço do sorgo. Este estudo permitiu calcular os parâmetros cinéticos através de modelos descritos na literatura e levou a uma melhor compreensão da transferência de calor para duas faixas de tamanhos adotadas neste trabalho. Além disso, a caracterização físico-química do material foi de fundamental importância para este estudo, posto que o comportamento da pirólise está diretamente relacionado à composição química do material. Por isso, nesta dissertação serão demonstrados os principais resultados das análises pertinentes ao contexto. A caracterização dos produtos da pirólise através da pirólise analítica nas mesmas condições de operação da termogravimetria e condições de pirólise rápida também foram estudadas para identificação dos possíveis componentes presentes na decomposição da biomassa.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

Pode-se definir a biomassa como todo recurso renovável oriundo de material orgânico renovável produzido direta ou indiretamente pelas plantas através do processo de fotossíntese que pode ser utilizada na produção de energia (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL).

No decorrer da história, o uso da biomassa tem variado consideravelmente sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. Uma vez que a produção fotossintética anual de biomassa é cerca de oito vezes maior que a energia total usada no mundo e que esta energia pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável, não resta dúvida de que esta fonte potencial de energia armazenada deve ser cuidadosamente levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro (MESA *et al.*, 2003).

As crises de petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises, iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química (até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo). Além disso, a iminente necessidade de reduzir o impacto ambiental, causado pelas emissões de CO₂ e outros resíduos poluentes na atmosfera responsáveis pelo aquecimento global e ameaça a biodiversidade, tem sido um dos fatores que justificam os grandes estudos para converter a biomassa em energia (BETHGE, 2008).

A Figura 2.1 faz um comparativo da oferta de energia interna no Brasil nos anos de 2003 e 2009. O relatório referente a estes dados foram obtidos no Balanço Energético Nacional – BEN. Percebe-se na Figura 2.1(a) que em 2003 a biomassa correspondia a 29,6% enquanto o petróleo e o carvão mineral a 40% e 6,5%, respectivamente. A Figura 2.1 (b) mostra que em 2009 houve um aumento de 2,4% na biomassa como oferta interna de energia. O petróleo e o carvão mineral tiveram sua porcentagem reduzida. É importante destacar que este aumento na porcentagem da biomassa foi considerável e interferiu no indicador de emissões atmosféricas. Em 2003, este indicador correspondia a 1,54 tCO₂/tep (toneladas CO₂/toneladas equivalente ao petróleo), enquanto que em 2009 este valor foi para 1,43 tCO₂/tep.

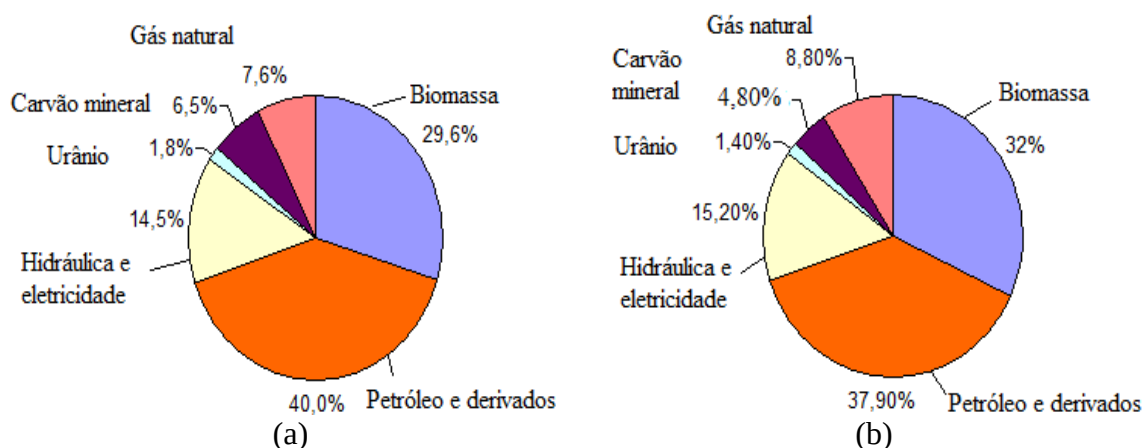


Figura 2.1 – (a) Oferta interna de energia no Brasil: 2003 (a) e 2009 (b). (BEN, 2004; BEN, 2009).

A Figura 2.2 mostra o cenário de 2007 das emissões de CO₂ do Brasil e a média mundial. A previsão para o total de emissões de CO₂ (dióxido de carbono) chega a 42,88 bilhões de toneladas em 2030, com crescimento anual médio de 1,8% no período de 2004 a 2030. As emissões de CO₂ apresentam projeção de taxa de crescimento igual ao crescimento na demanda de energia (1,8%), representando maior esforço na redução da utilização de fontes fósseis na matriz energética mundial. Para o Brasil, a taxa de crescimento projetada de 2,3% é superior à mundial, sendo o valor previsto para 2030 igual a 597 milhões de toneladas de CO₂ (contra 334 MtCO₂ em 2004). Mesmo assim, o Brasil ainda continuaria com um indicador favorável em relação ao restante do mundo, com 1,39 tCO₂/tep em 2030, enquanto a média mundial seria de 2,43 tCO₂/tep. O conjunto dos países não-OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) emitiria, em 2030, uma média de 2,58 tCO₂/tep (BEN, 2007).

Atualmente a emissão corresponde a 1,43 tCO₂/tep no Brasil. Segundo o BEN (2010) este valor no ano de 2001 correspondia a 1,63 tCO₂/tep no Brasil.

É possível observar por estes números que o Brasil tem implementado ações para redução de CO₂ na atmosfera, justificado pelo uso de biomassa renovável. Apesar de este indicador ser ainda considerado alto, vários pesquisadores da área energética têm desenvolvido novas tecnologias e estudado diversas biomassas para que estas, em um futuro não muito distante, possam ser agregadas na matriz energética de forma mais ampla, a fim de diminuir a grande utilização dos combustíveis fósseis.

Segundo o BEN (2010) a utilização da biomassa para fins energéticos tende a aumentar. Na Tabela 2.1, é possível perceber que o peso relativo da biomassa na geração de eletricidade passou de 23,3 TWh em 2008 para 27,4 TWh em 2009.

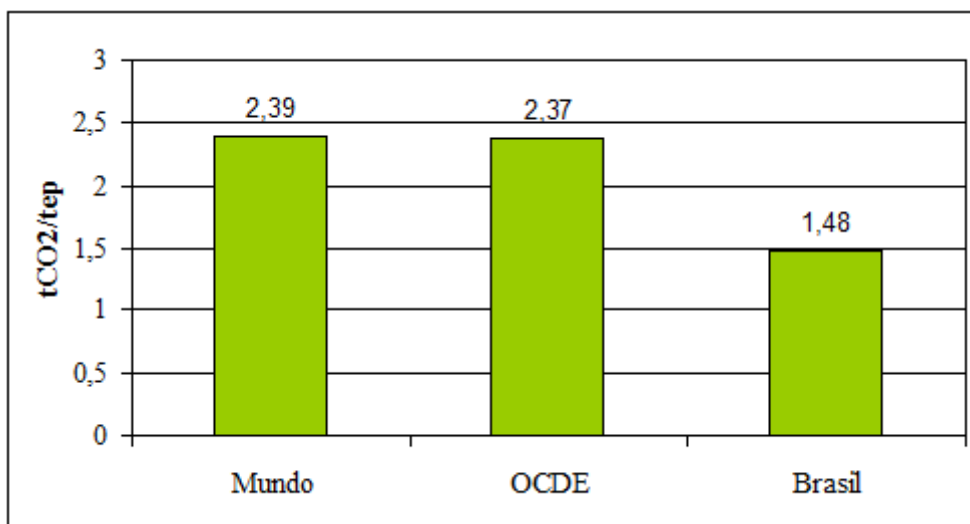
Figura 2.2 – Cenário das emissões de CO₂ (BEN, 2007).

Tabela 2.1 – Oferta interna de energia elétrica no Brasil (BEN, 2010).

Fontes	2008 (TWh)	2009 (TWh)	Δ % (TWh)
Total	506,5	509,5	0,6
Energia não renovável	68,8	47,8	-30,6
Gás natural	28,8	13,3	-53,7
Derivados de petróleo	17,7	14,7	-17,1
Nuclear	14	13	-7,2
Carvão e derivados	8,4	6,8	-18,8
Energia renovável	437,7	461,8	5,5
Hidráulica	369,6	391	5,8
Importação	43,6	42,1	-3,3
Biomassa	23,3	27,4	17,5
Eólica	1,18	1,24	4,7

Para Gómez (2002), são várias as razões que tornam a utilização da biomassa para fins energéticos. Dentre elas, destaca-se o fato da biomassa constituir uma riqueza natural própria e renovável, com elevada disponibilidade e relativa facilidade de uso.

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos, caldeiras etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos socioambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise. (ANEEL).

A biomassa possui várias vantagens dentre elas, destaca-se o fato de que sua utilização melhora a qualidade do ambiente. As desvantagens do uso da biomassa segundo o Campus FCT consiste no desperdício da matéria, ou seja, para aumentar consideravelmente o seu uso será necessário criar culturas apenas com fins energéticos. Além disso, atualmente em

termos de preço/competitividade a biomassa é menos rentável do que outras fontes de energia mais poluidoras tais como os combustíveis fósseis.

2.2 Biomassa no Brasil: resíduos vegetais e agroindustriais

Os resíduos vegetais são produzidos no campo, resultantes das atividades da colheita e processamento dos produtos agrícolas. O Brasil é um grande produtor agrícola e, nos últimos anos, a área plantada e a produção agrícola tiveram um crescimento importante.

De acordo com o último levantamento da produção agrícola feito pelo INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, a região Sul corresponde com 43,1% da produção agrícola, na qual o Paraná tem 21,7% de participação na produção e representa o maior produtor nacional de grãos (Figura 2.3).

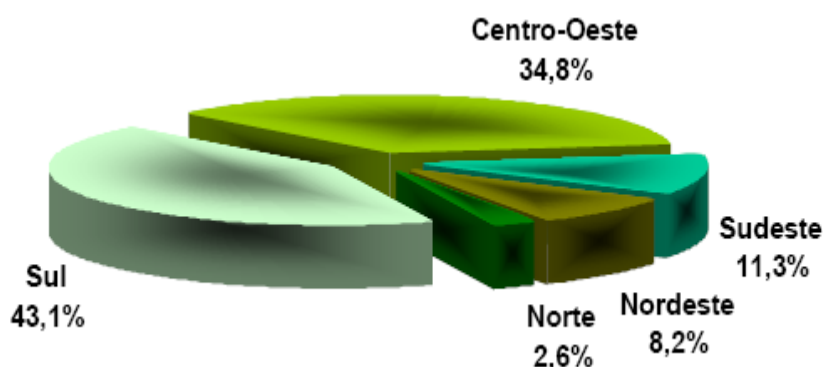


Figura 2.3 – Regiões produtoras de grãos no Brasil em 2010 (IBGE, 2010).

Essa produção agrícola gera uma grande quantidade de resíduos que não são aproveitados energeticamente em virtude das tecnologias existentes. Segundo o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento - CIRAD em 2004 o Brasil não aproveitava mais de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais. Parte dos resíduos não aproveitados energeticamente encontra usos na ração animal, e nas áreas de medicina e fertilizantes.

A cana continua sendo a primeira em produção agrícola no Brasil. Na Figura 2.4 é possível ver que a produção de cana vem crescendo no Brasil e nos últimos anos o crescimento tem sido a uma taxa anual de aproximadamente 70 milhões de toneladas. Segundo as estatísticas da União das Indústrias de Cana-de-açúcar - UNICA, na safra 08/09 o Brasil processou cerca de 570 milhões de toneladas de cana, produzindo em torno de 160 milhões de toneladas de bagaço. Toda cana-de-açúcar produzida no Brasil ainda apresenta potencial de mais de 160 milhões de toneladas de palha e, provavelmente, somente 6% desse

material acompanhou os colmos de cana até a indústria sendo que o restante foi queimado ou permaneceu no campo.

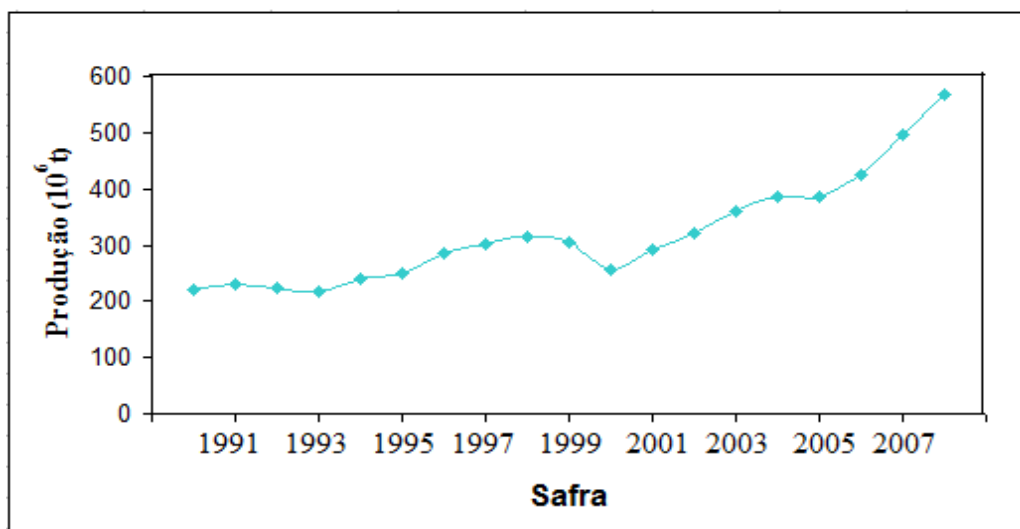


Figura 2.4 – Processamento de cana no Brasil de 90/91 a 08/09 (UNICA, 2010).

Dos principais fatores de crescimento da produção agrícola brasileira, tem-se o zoneamento, refletido num melhor planejamento da ação agrícola, permitindo economia dos recursos e menor expectativa de frustração da safra; e também as tecnologias nos últimos anos no país (CORTEZ *et al.*, 2008). Segundo o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), em 2008 de cada três toneladas de cana processada em todos os países produtores, uma tonelada foi colhida no Brasil, ou seja, quase 35%. A Índia é o segundo maior produtor mundial e a China está em terceiro lugar.

A Figura 2.5 mostra que a cana e seus resíduos (bagaço e palha) continuam sendo os primeiros em energia renovável na oferta interna de energia elétrica no Brasil.

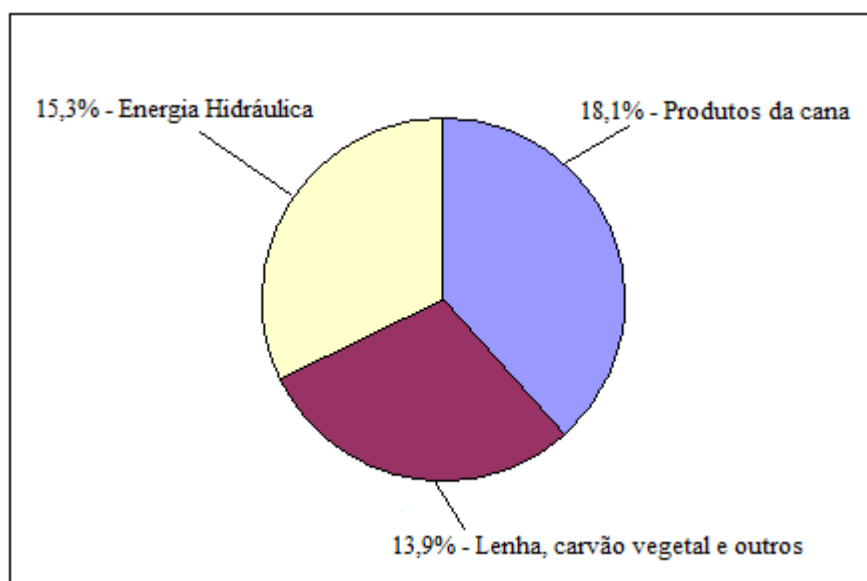


Figura 2.5 – Energia renovável na oferta interna de energia elétrica no Brasil (BEN, 2010).

A maior porcentagem de resíduos da cana na oferta interna de energia elétrica pode estar relacionada principalmente pela grande quantidade de resíduos gerados das destilarias.

O bagaço do sorgo, objeto de estudo deste trabalho é também classificado como resíduo agroindustrial e será abordado no tópico seguinte.

2.3 O sorgo

2.3.1 Potencialidades do sorgo

O sorgo é um grão e atualmente é utilizado como alimentação animal principalmente pelo seu ciclo curto e pela facilidade de plantio frente ao solo seco, diferentemente da cana que necessita de umidade e solos de maior fertilidade. Na Figura 2.6 pode-se ver a produtividade de sorgo no Brasil.

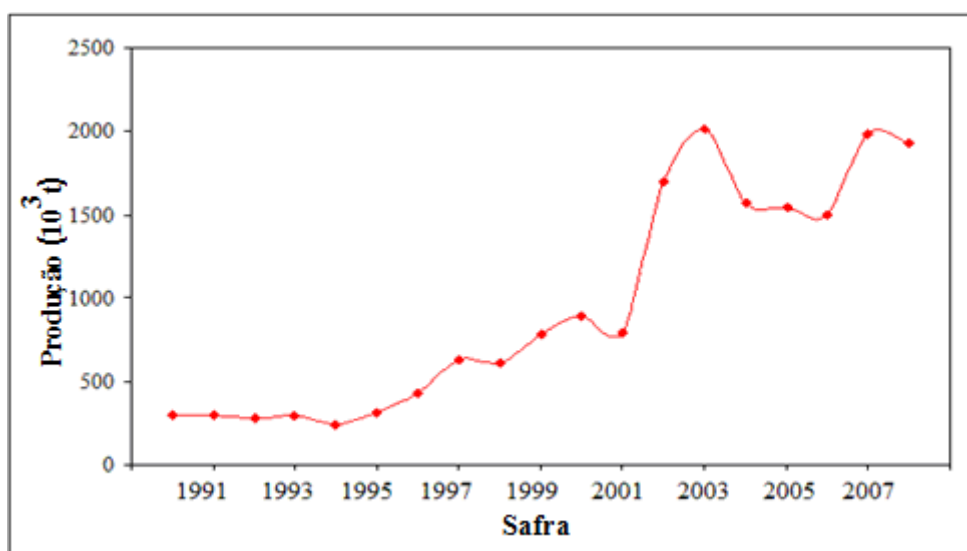


Figura 2.6 – Processamento de sorgo no Brasil de 90/91 a 08/09 (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB).

Segundo a CONAB, em 2006 o principal estado produtor de sorgo foi Goiás com mais de 31% seguido de São Paulo com quase 15%, Minas Gerais 13%, Mato Grosso 14,5% e Mato Grosso do Sul 10,9%. Assim, pode-se perceber que os estados que mais produzem sorgo estão nas regiões Centro-Oeste e Sudeste do país. Pensando nas diversidades culturais é que foi feita uma pesquisa referente aos custos de produção nos principais estados produtores.

A Tabela 2.2 mostra os custos de produção com uma produtividade média de 3000 kg/ha em GO e MG e 2700 kg/ha em MS.

Tabela 2.2 – Custos de produção do sorgo (CONAB, 2010).

	Custo Total	Custo saca (60 kg)
Sorgo (GO)	R\$ 972,59/ha	R\$ 19,43
Sorgo (MG)	R\$ 1093,25/ha	R\$ 21,89
Sorgo (MS)	R\$ 999,65/ha	R\$ 22,37

É importante ressaltar que uma das grandes desvantagens do sorgo refere-se ao custo e produtividade se comparado ao milho, por exemplo, que tem uma produtividade média de 4200 kg/ha e que segundo a CONAB, em 2010 no estado de Goiás o custo total correspondia a R\$ 1169,82/ha e sua saca a um custo de R\$ 16,72. Sabe-se que a Embrapa Milho e Sorgo tem desenvolvido culturas de sorgo sacarino ou doce de modo que em 1 ha haja um aumento significativo de produtividade. Algumas culturas de sorgo doce desenvolvidas pela Embrapa chegam a uma altura de 5 metros e isso com certeza diminui o seu custo final, já que o que interessa é o colmo para álcool e o bagaço para energia.

O custo total da produção de cana segundo Kaneko *et al.* (2009) no estado de São Paulo foi de R\$ 3936,66/ha com uma produção de 120 t/ha. O custo da cana é bem maior pelo fato de que esta cultura precisa de grandes quantidades de fertilizantes e também irrigação. Segundo a União dos Produtores de Bioenergia - UDOP o preço pago a tonelada de cana para ser entregue na esteira foi de R\$ 47,42/ton em abril/2010.

2.3.2 O bagaço do sorgo doce como fonte alternativa de energia

A escolha do sorgo como fonte alternativa de energia deu-se principalmente ao fato de que todos os anos o Brasil vive um grande dilema que é a alta do preço do álcool pela falta da principal matéria-prima: a cana. Segundo o SCA Etanol do Brasil, o aumento do preço é sazonal e deve continuar até abril de 2011. De acordo com a Sincopetro (Sindicato do Comércio Varejista de Derivados de Petróleo do Estado de São Paulo), todo ano acontece a mesma coisa, porém no ano de 2010 por falta de chuva, o período de seca foi bem maior e o rendimento da cana foi menor.

Pensando nesta entressafra da cana é que vários pesquisadores têm proposto o sorgo doce para complementar a cana nas destilarias e da mesma forma que o bagaço da cana, utilizar o resíduo – bagaço do sorgo doce como biomassa. Seu colmo possui alto teor de açúcar, além de que com os mesmos equipamentos de uma usina de álcool a partir da cana-de-açúcar pode-se processar o sorgo, sem ter que investir em outros equipamentos mais modernos.

As Usinas Sociais Inteligentes - USI são biorefinarias que tem como objetivo envolver pequenas famílias agrícolas em mini-usinas de álcool. O projeto é viável aos pequenos produtores já que a USI se vinculou a financiamentos em que o agricultor pode recorrer e começar com uma área de apenas 100 m². Outro aspecto importante a ressaltar aqui é que a USI Biorefinaria tem destacado o sorgo sacarino e, em parceria com a Embrapa Agroenergia, tem projetado uma produção da usina de 2500 a 3500 litros por hectare. Vários

produtores, em vários estados do Brasil, já estão produzindo o sorgo para etanol. Por isso, faz-se necessário estudar sobre o seu resíduo, o bagaço, já que este, em um futuro não muito distante, estará disponível em grande quantidade assim como o bagaço da cana-de-açúcar.

Segundo o Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos - CPTEC o sorgo doce é uma ótima opção agrônômica e industrial para a produção de etanol. Como biocombustível, apresenta baixo custo, redução do volume de emissões de gases do efeito estufa e serve de matéria-prima durante a entressafra de cana-de-açúcar, que vai de janeiro a março, reduzindo a ociosidade das destilarias.

Segundo a CERES, empresa que estuda o sorgo doce para produção de biocombustível, existem várias diferenças entre o sorgo doce e a cana de açúcar, apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Comparação entre o sorgo doce e a cana-de-açúcar (CERES).

	Sorgo doce	Cana de açúcar
Extensão do ciclo	Ciclo rápido de crescimento: 70 a 120 dias	7 meses
Produção da biomassa – co-geração	60 a 100 t/ha	70 a 90 t/ha
Colheita manual	Campos mais limpos/sujeira reduzida	Queimada necessária
Tipo de plantio	Propagação por sementes	Propagação vegetativa
Qualidade do açúcar	Açúcares misturados	Sacarose
Quantidade de resíduo	250 a 300 kg/t sorgo processado	250 a 300 kg/t cana processada
Condições de plantio	Adaptável às áreas secas	Limitada pela água

É possível notar que o sorgo doce possui várias vantagens, porém perde no quesito qualidade do açúcar. Mesmo assim, o sorgo doce é referenciado por vários autores como uma cultura complementar à cana-de-açúcar, principalmente no seu período de entressafra.

Com o advento do Programa Nacional do Álcool, instituído através do Decreto nº 76.593 de 14/11/1975, a produção de álcool etílico no país assumiu caráter de relevância, tornando necessária a pesquisa de matérias-primas alternativas para a sua obtenção. Desta forma, o sorgo doce apresenta-se como uma das opções mais promissoras, devido à sua adaptabilidade em solos de baixa fertilidade e às condições climáticas desfavoráveis. Além disso, com pequenas adaptações podem-se empregar os mesmos equipamentos de moagem, fermentação e destilação utilizados na produção de álcool a partir da cana-de-açúcar, servindo, desta forma, como matéria-prima complementar ou mesmo com possibilidades de substituí-la em determinadas situações (XIMENES *et al.*, 1988).

O sorgo doce pode ser confundido com o sorgo forrageiro, pelo fato de que as plantas dos dois possuem altura superior a 2 metros e ambos possuem poucos grãos. A diferença é que alguns sorgos forrageiros possuem colmo doce e desta forma são chamados também de sorgo doce. O colmo do sorgo doce é açúcarado e suculento, bem parecido com o da cana-de-açúcar. É importante ressaltar também que o sorgo doce tem um ciclo pouco maior que o forrageiro por causa do colmo suculento. O sorgo doce também pode ser chamado de sorgo sacarino.

É importante destacar que a busca por combustíveis renováveis é devido a preocupação com a redução do volume de emissões de gases causadores do efeito estufa até 2012, como determina o Protocolo de Kyoto. Além disso, estes biocombustíveis serão os substitutos para o petróleo no futuro, mesmo havendo atualmente uma certa previsibilidade da continuidade deste recurso não-renovável, principalmente pelas novas descobertas do pré-sal e outras áreas petrolíferas.

Gnansounou *et al.* (2004) propuseram em seu trabalho duas opções para uso do sorgo doce. Segundo os autores, o açúcar pode ser facilmente extraído da planta devido ao seu alto teor, porém por possuir uma menor pureza, se comparado ao açúcar da cana, fica mais caro produzir o açúcar branco a partir do sorgo doce do que a partir da cana. Desta forma, os autores apresentam duas rotas que são mostradas nas Figuras 2.7 e 2.8.

As Figuras 2.7 e 2.8 sugerem a extração do líquido do sorgo doce para obtenção do etanol e do açúcar que poderá servir como xarope, matéria-prima para a indústria alimentícia e obtenção do açúcar mascavo. O bagaço seria queimado para fornecer calor (vapor) e energia para a unidade, enquanto o excesso poderia ser vendido aos serviços públicos locais.

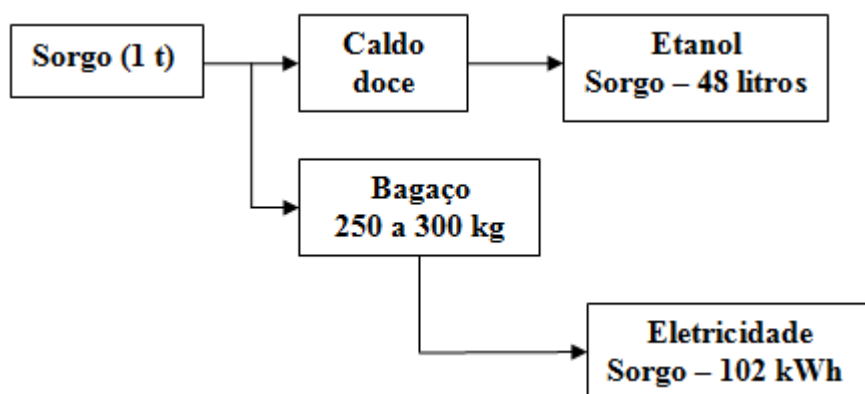


Figura 2.7 – Rota 1 para o sorgo (GNANSOUNOU *et al.*, 2004).

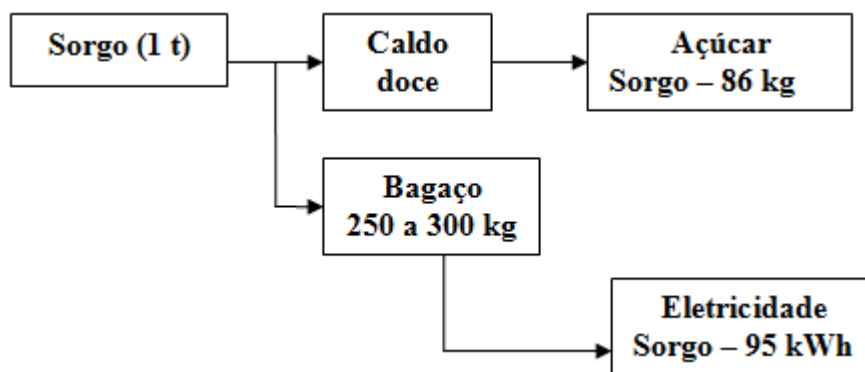


Figura 2.8 – Rota 2 para o sorgo (GNANSOUNOU *et al.*, 2004).

A Figura 2.9 apresenta o balanço de massa do sorgo doce. É possível perceber que 1 hectare de sorgo doce plantado produz em média 15 toneladas de bagaço, ou seja, ± 300 kg de bagaço para cada tonelada processada.

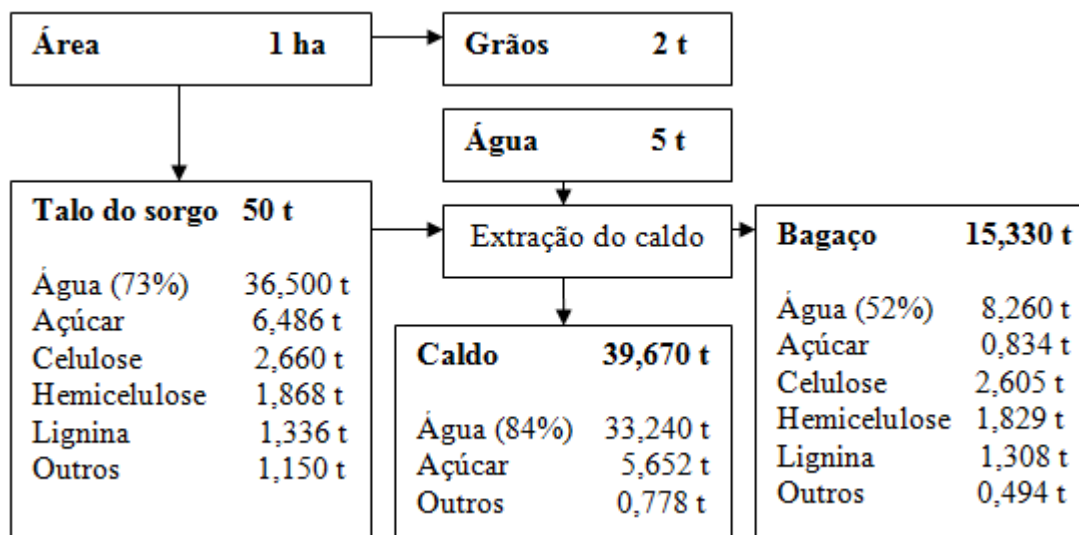


Figura 2.9 - Balanço de massa para o sorgo doce (GNANSOUNOU *et al.*, 2004).

Segundo Parrela *et al.* (2010), pesquisadores da Embrapa e outras empresas relacionadas a Bioenergia, o sorgo doce ao lado da cana que atualmente é tradicionalmente empregada na produção de álcool, representa uma ótima opção sob ponto de vista agrônômico e industrial. Atualmente, está havendo uma grande procura de cultivares de sorgo doce para fornecimento de matéria-prima durante a entressafra da cana que vai de dezembro a abril, e isto é um grande meio para se reduzir a ociosidade das destilarias.

O bagaço do sorgo é obtido pela moagem da biomassa. A Figura 2.10 mostra um esquema para obtenção do bagaço.

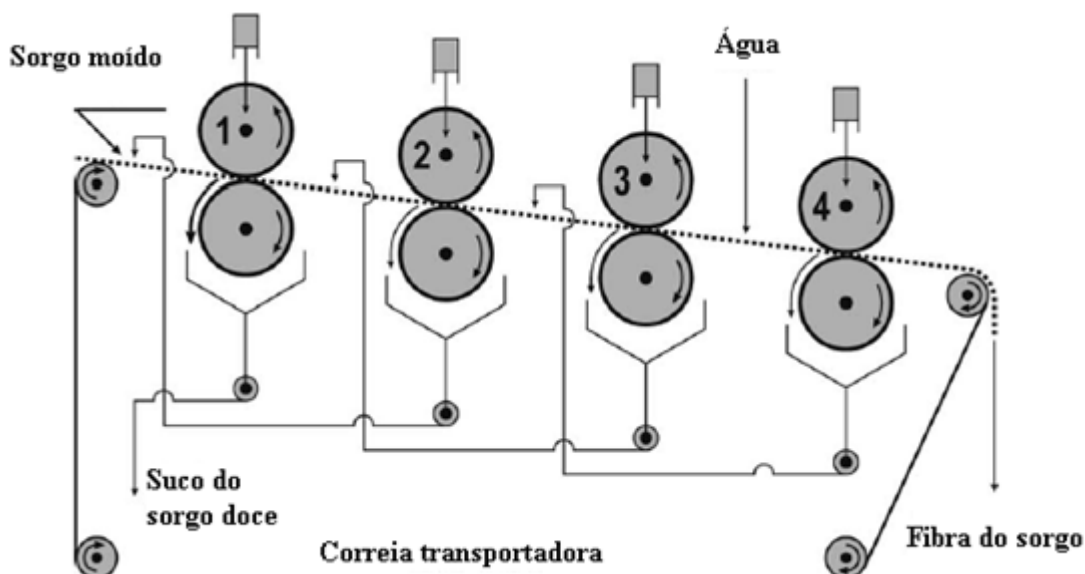


Figura 2.10 – Processo de extração do bagaço do sorgo doce (GNANSOUNOU *et al.*, 2004).

Para Parrela *et al.* (2010) a tecnologia de 2^a geração para produção de biocombustíveis encontra-se em fase de desenvolvimento, mas a curto prazo esta tecnologia estará definida e será necessário possuir novas matrizes energéticas capazes de atender a esta nova demanda com a maior eficiência possível.

2.4 Composição da biomassa

As diversas formas de biomassa são compostas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais. A Figura 2.11 mostra os principais componentes da biomassa e os produtos obtidos pelo processo de pirólise.

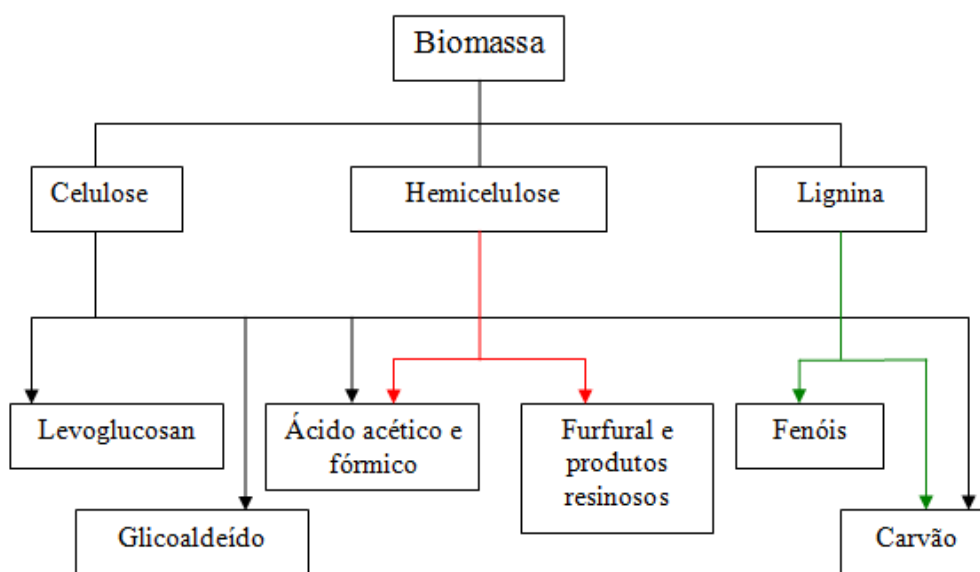


Figura 2.11 – Produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa. (BRIDGWATER *et al.*, 2001; MESA, 2004).

Os resíduos agrícolas são mais ricos em celulose e hemicelulose do que a madeira, que apresenta maior quantidade de lignina. Os minerais, tecnologicamente tratados como cinzas, também são mais abundantes nos resíduos agrícolas.

Segundo Gómez (2002), a composição química da biomassa apresenta um papel muito importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem.

A Tabela 2.4 mostra os produtos obtidos pela decomposição dos principais componentes. O produto mais abundante proveniente da degradação da celulose corresponde a levoglucosana.

Tabela 2.4 – Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos componentes da biomassa (FIGUEIREDO, 2009).

Componentes	Produtos
Celulose	$CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + C_6H_6O$ (ácido fórmico + ácido acético + fenol)
Hemicelulose	$C_5H_4O_2 + C_4H_4O + C_2H_4O_2 + CH_2O_2$ (furfural + furano + ácido acético + ácido fórmico)
Lignina	$C_8H_8O_3 + C_9H_{10}O_4 + C_6H_6O + C_7H_8O$ (vanilina + siringaldeído + fenol + cresol)

A celulose é o principal componente da parede das células das plantas. Representa um polímero natural polissacarídeo $\beta(1,4)-D-glucopiranosose$ de fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ e pertence a classe das aldoses (poliálcoois com cadeia linear, não apresenta ramificações e estrutura cristalina). Cada monômero é um anidrogucose (açúcar) hexagonal cíclico, com cinco átomos de carbonos e um de oxigênio. O principal grupo funcional presente é a hidroxila (COLLINSON e THIELEMANS, 2010). É o material mais abundante e todos os anos as plantas produzem aproximadamente 180 bilhões de toneladas de celulose (FESTUCCI-BUSELLI *et al.*, 2007).

A hemicelulose é também formada por uma variedade de açúcares. Sua estrutura não é cristalina e possui ramificações ao longo da cadeia principal. A hemicelulose, inicialmente considerada como produto biosintético da celulose, hoje constitui um grupo heterogêneo de polissacarídeos com grau de polimerização menor sendo composta principalmente pelos açúcares D-xilopiranosose, D-glucopiranosose, D-galactopiranosose, L-arabinofuranose, D-

manopiranoose, ácido D-glucopiranosilurônico e ácido D-galactopiranosilurônico, além de outros açúcares em pequena quantidade (ROWELL *et al.*, 2005 *apud* FIGUEIREDO, 2009).

O polímero da xilana é o principal componente da fração hemicelulósica das biomassas. Este polímero é constituído por unidades de xilose que finalmente darão origem aos produtos descritos na Tabela 2.4, correspondente a hemicelulose (KHUAD e SINGH, 1993).

A lignina é um composto altamente complexo formado principalmente por polímeros aromáticos de unidades de fenilpropano. A lignina é um polímero tridimensional amorfo e heterogêneo, de natureza aromática proveniente da copolimerização de três alcoóis principais: álcool comarílico, álcool coniferílico e álcool sináfilico. A partir de sua decomposição, produtos como fenol, seringol, vanilina etc serão obtidos (Tabela 2.4). Pode ser encontrada como componente da parede celular em todas as plantas vasculares e no tecido lenhoso da arborecente angiosperma (folhosas) e gimnosperma (coníferas) e, portanto, coexiste com a celulose. Como a lignina é em grande parte hidrofóbica e a celulose é hidrofílica, a compatibilidade é obtida através da hemicelulose, que contém duas seções hidrofílicas e hidrofóbicas. O teor de lignina em troncos de madeira varia entre 15% e 40% onde ele atua como selante de água no caule e desempenha um papel importante no transporte de água através do controle da parede celular. Além disso, é responsável por proteger as plantas contra o ataque biológico dificultando a penetração de enzima. (COLLINSON e THIELEMANS, 2010).

Os minerais, conhecidos tecnologicamente como cinzas, constituem-se de matéria inorgânica encontrada entre as cadeias carbônicas. Para os resíduos agrícolas pode ser significativa e atingir cerca de 23% em casca de arroz, menos de 3% no bagaço de cana ou apenas 0,7% na casca de coco. Os principais elementos químicos constituintes das cinzas em biomassa são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, com pequenas quantidades de S, Co, Cr, Cu, Ni, Mn e Zn. Eles ocorrem na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos (RAVEENDRAN *et al.*, 1996).

Sabe-se muito pouco a respeito do efeito das cinzas nos rendimentos durante a conversão termoquímica da biomassa. O papel catalítico desempenhado por alguns desses constituintes naturais pode ser importante. Estudos relacionados com a influência dos componentes da biomassa no processo de pirólise evidenciam que as cinzas, assim como os extrativos, inibem a formação de determinados compostos durante a decomposição térmica. Desta forma, a ausência ou baixa incidência de cinzas na biomassa é uma das principais diferenças

positivas entre as fontes renováveis e as não-renováveis de carbono (ANTAL, 2003 *apud* FIGUEIREDO, 2009).

Segundo Giancesella (2010), a cinza é o resíduo que fica após a ignição de uma amostra determinada por um procedimento definitivo prescrito. Dependendo da magnitude do teor de cinzas, a energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente. Em um processo de conversão termoquímica, a composição química das cinzas pode apresentar sérios problemas operacionais, ou seja, uma fase líquida pode ser formada a temperaturas elevadas e pode reduzir a taxa de transferência da planta e resultar em altos custos operacionais.

Os extrativos são substâncias passíveis de serem removidas através do uso de solventes orgânicos, como o etanol, acetona e o diclorometano. Normalmente, os extrativos são encontrados em maior quantidade na casca e em menor quantidade em outras biomassas existentes. Dentre os principais compostos extrativos, podem ser destacados os compostos terpênicos, alifáticos (resinas, ácidos graxos etc.) e fenólicos que compõem os taninos e flavanóides (FIGUEIREDO, 2009).

2.5 Pirólise

A pirólise de biomassa pode ser descrita como a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos em ausência parcial ou total de oxigênio para produzir uma série de produtos úteis - derivados líquidos e sólidos e gases combustíveis (KLASS, 1998).

Para Bridgwater *et al.* (2008), a pirólise é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas (500°C a 800°C) em atmosfera não-oxidante, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso). As proporções desses compostos dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado.

O processo de pirólise pode ser dividido em dois grupos principais, de acordo com a taxa de reação: pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise rápida é operada a taxas de aquecimento extremamente altas para maximizar a produção de gases e/ou líquidos. A taxas de aquecimento muito baixas, o processo é chamado pirólise lenta. Em ambos os casos, a quantidade de gás aumenta com a temperatura da pirólise, enquanto a quantidade de outras frações diminui.

É importante esclarecer que a pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Mais apropriadamente a pirólise é um processo de oxi-redução na qual uma parte da biomassa

é reduzida a carbono, entretanto, a outra parte, é oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses produtos primários combinam-se entre si para dar moléculas mais complexas tais como ésteres, produtos poliméricos etc (ROCHA *et al.*, 2004).

A carbonização e a pirólise rápida são tecnicamente identificados como processos de pirólise propriamente ditos. O primeiro como sendo do tipo de pirólise lenta ou pirólise convencional, e o segundo sendo considerado um processo avançado de pirólise. Já o processo de pirólise *flash* é considerado um processo de gaseificação (CORTEZ *et al.*, 2008).

Para facilitar a comparação, as tecnologias de base da pirólise e os produtos principais estão tabelados na Tabela 2.5. Na pirólise, o tempo e a temperatura são claramente os principais parâmetros de funcionamento que têm maior influência no rendimento do produto e distribuição. As temperaturas otimizadas são necessárias em um curto tempo de residência para maximizar o rendimento líquido, enquanto que longos tempos de permanência e baixas temperaturas são necessários para maximizar a produção de carvão.

Tabela 2.5 – Parâmetros operacionais dos processos de pirólise e principais produtos (BALAT *et al.*, 2009).

	Convencional	Rápida	Flash
Temperatura de operação (°C)	300 – 700	600 – 1000	800 – 1000
Taxa de aquecimento (°C/s)	0,1 – 1	10 – 200	>1000
Tempo de residência do sólido (s)	600 – 6000	0,5 – 10	<0,5
Tamanho da partícula (mm)	5 -50	<1	<0,5
Produtos obtidos	Bio-óleo, carvão e gás	Bio-óleo	Bio-óleo e gás

A gaseificação operada a altas temperaturas é projetada para produzir gases não condensáveis, onde normalmente é adicionado uma pequena quantidade de oxigênio ou ar (sub-estequiométrica) diretamente no reator para fornecer o calor de processo para as reações de gaseificação. A pirólise é um precursor do processo de gaseificação. Já a combustão implica na adição de ar ou oxigênio diretamente para o reator em quantidade suficiente para oxidar completamente a biomassa (estequiométrica), geralmente com um excesso de oxigênio para garantir uma combustão completa. Durante a combustão da biomassa, esta é primeiro pirolisada a gases e vapores orgânicos, que são então queimados em chamas de combustão (BRIDGWATER *et al.*, 2008).

Bingyan *et al.* (1992) desenvolveram em seu trabalho um reator tubular com alta taxa de aquecimento para estudar a cinética da pirólise. Os resultados experimentais sugerem um mecanismo representado pela Figura 2.12.

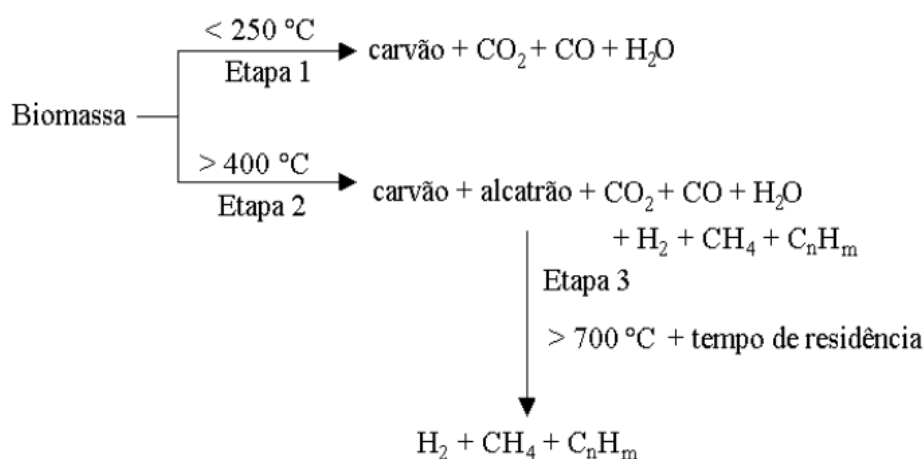


Figura 2.12 – Mecanismo de reação desenvolvido por Bingyan (BINGYAN *et al.*, 1992).

Este mecanismo descreve exatamente as três principais etapas que ocorrem durante o processo de pirólise.

Segundo Samaniego (2007), a pirólise rápida visa obter grandes quantidades de líquidos nos produtos. Desta forma, a pirólise rápida é considerada um novo conceito de processo para transformar biomassa sólida de origem vegetal em um líquido conhecido como bio-óleo. Do ponto de vista das variáveis que participam do processo, a pirólise rápida apresenta-se com diferenças marcantes em relação a outros processos de pirólise, como é o caso do conhecido processo de carbonização, conduzido especificamente para a produção de carvão vegetal (GÓMEZ, 2002).

Segundo Bridgwater e Peacocke (1995), o líquido obtido por pirólise rápida tem características físicas e energéticas comparáveis com o óleo diesel, isto é, é de fácil utilização, transporte e elevada densidade energética (em torno de 28 GJ/m^3 , metade do óleo diesel).

Segundo Bridgwater e Peacocke (2000), a tecnologia de pirólise rápida tem sido amplamente estudada, sendo considerado um processo avançado que pode ser controlado cuidadosamente para obter altos rendimentos de líquidos. Atualmente várias são as aplicações do bio-óleo e suas características têm sido cada vez melhoradas para o destino final. Para os autores, o bio-óleo pode substituir o óleo combustível ou diesel, incluindo muitas aplicações, entre elas estão caldeiras, fornos, motores e turbinas. Além disso, há uma grande variedade de produtos químicos como resinas, fertilizantes e produtos agro-químicos.

Para um melhor entendimento Bridgwater *et al.* (2008) simplificaram as aplicações do bio-óleo através da Figura 2.13.

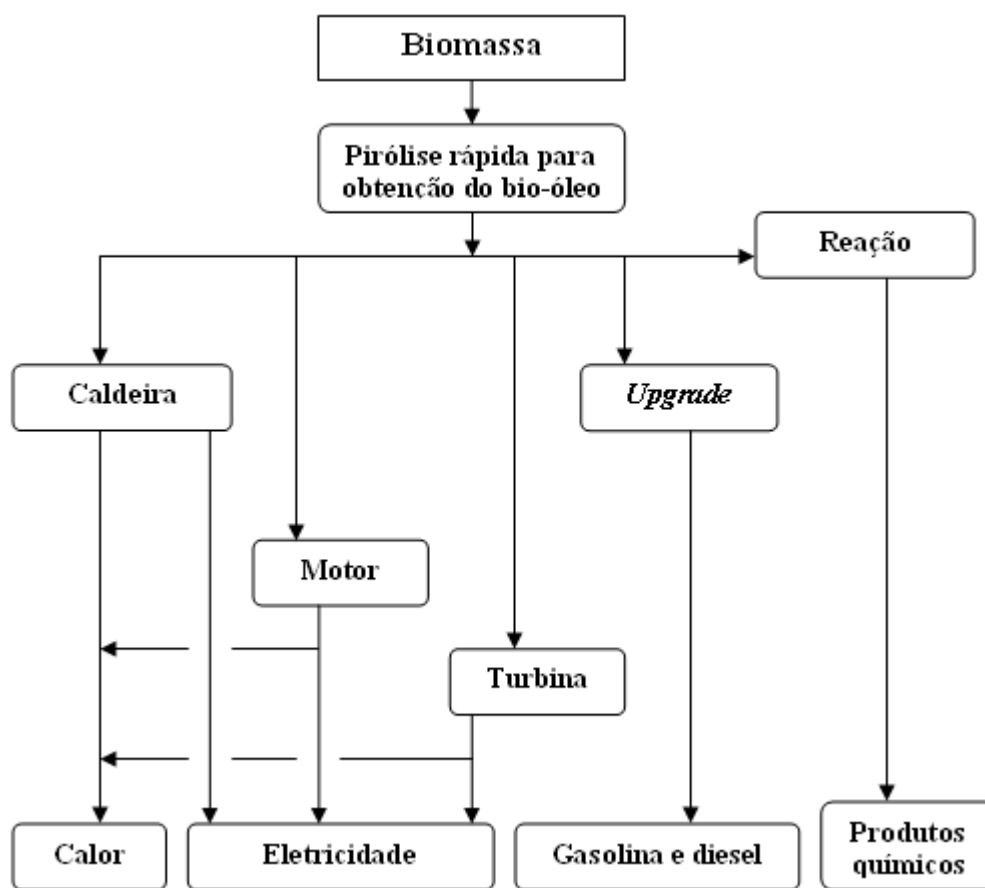


Figura 2.13 – Aplicações do bio-óleo (BRIDGWATER *et al.*, 2008).

A partir da pirólise rápida, em todas as suas formas, podem ser obtidas quantidades de alcatrão primário (alcatrão que não sofre reações secundárias) de alta viscosidade e grande afinidade pela água (até 50%) em quantidades que variam entre 55% e 80% em peso referido à biomassa alimentada (base seca). Este bio-óleo primário pode ser utilizado como (BRIDGWATER, 1996):

- Combustível direto em substituição de óleo combustível;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos químicos;
- Fonte de matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos tipo diesel ou gasolina, mediante o seu melhoramento através de processos de hidrogenação catalítica.

O processo de pirólise rápida que se realiza a elevadas temperaturas ($>650^{\circ}\text{C}$) se caracteriza por apresentar elevados rendimentos de gás, o que pode ser considerado como tendo características semelhantes ao processo de gaseificação (ZANZI *et al.*, 1998).

As principais características do processo de pirólise rápida são: curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator, elevadas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, e

temperaturas moderadas da fonte de aquecimento (GOYAL *et al.*, 2008). Em geral, o tempo de residência dos vapores no reator deve ser inferior a 2-5 segundos. Todas as tecnologias de pirólise em desenvolvimento no mundo aplicam estes princípios básicos visando maximizar o rendimento gravimétrico de bio-óleo. A produção de um derivado líquido que poderia ser facilmente armazenado e transportado é, com certeza, a principal vantagem potencial da pirólise rápida em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa.

Vários pesquisadores da área de pirólise sugerem que a umidade seja menor que 15 % para que o processo aconteça rapidamente. Quando as partículas são injetadas no reator há um leito de areia. Neste reator, a partícula sofre um processo de aquecimento e recebe calor da atmosfera e das paredes do reator. Assim, inicia-se a liberação da umidade e ao continuar este processo de aquecimento começa o processo de volatilização e a degradação da hemicelulose, celulose, lignina e outros componentes presentes na biomassa. A Figura 2.14 mostra o esquema do processo de pirólise.

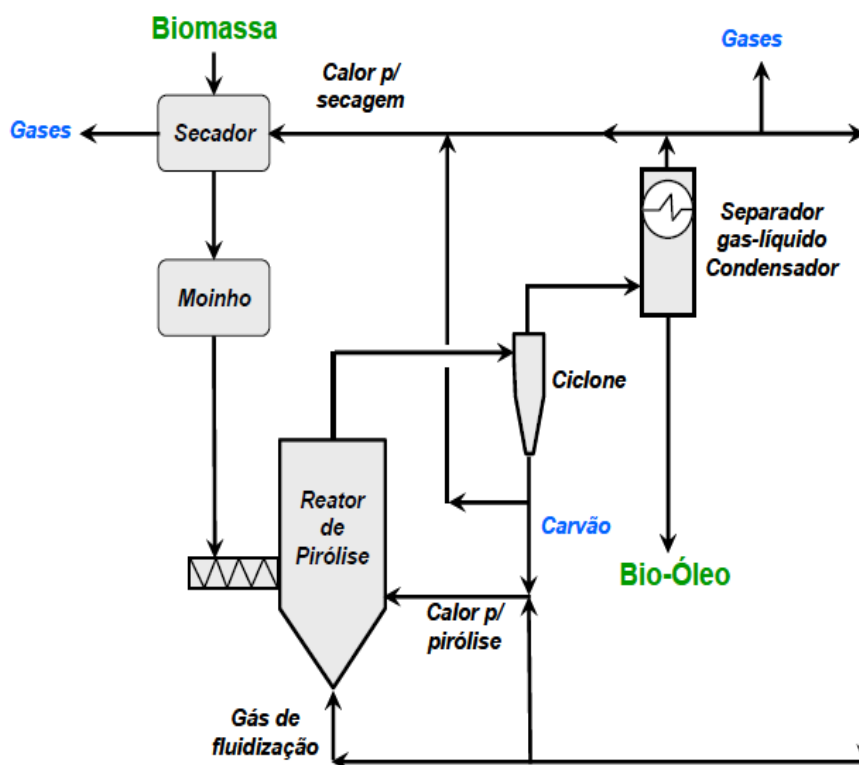


Figura 2.14 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida (BRIDGWATER *et al.*, 2000).

O líquido da pirólise da biomassa produzido (o bio-óleo) é um “alcatrão” primário. Ele é formado a partir de sucessivas reações de decomposição, craqueamento, condensação e polimerização, e tem um elevado teor de água na sua composição (água procedente do próprio

insumo e água de formação). Reações secundárias entre as fases dentro do reator de pirólise são evitadas procurando aumentar o teor de líquido na corrente trifásica (QI *et al.*, 2007).

O líquido pirolítico é referenciado na literatura técnica com vários nomes, tais como: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, biocombustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso etc. A composição e rendimento dos líquidos condensados variam segundo a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos condensados a partir da fase gasosa do processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferente quando comparado com aqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida, a vácuo etc. O tipo de biomassa utilizada é também uma variável que influencia nas características e rendimentos dos líquidos condensados (MESA *et al.*, 2003).

O carvão vegetal é outro produto importante da pirólise. Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral, por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, assim como por seu baixo conteúdo de cinzas. Essas características fazem do carvão vegetal a melhor opção no processamento do minério de ferro. Todavia, outros usos do carvão vegetal podem ser explorados — no refino de açúcar, como absorvente, como adubo, etc ou como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão (SAMANIEGO *et al.*, 2006). O carvão vegetal obtido em reatores de pirólise rápida apresenta uma constituição muito fina (pó de carvão), o que exige o emprego de outros processos para sua preparação, como a briquetagem.

É muito importante a diferenciação entre os produtos primários, os óleos e os produtos secundários (os alcatrões). Os líquidos obtidos em um processo de pirólise rápida são primordialmente óleos primários, enquanto uma pirólise lenta tende a produzir óleos secundários ou alcatrões. Os óleos primários possuem baixa densidade, são mais estáveis nas condições ambientes, menos sensíveis à contaminação da água e apresentam homogeneidade maior (CORTEZ *et al.*, 2008).

2.6 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física e química em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). Através desta análise vários pesquisadores da área pirolítica estimam os parâmetros cinéticos para se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante o processo.

Para Camargo (2006), o estudo da cinética da degradação térmica da biomassa, incluindo a emissão de voláteis, é essencial para a compreensão da dinâmica do processo,

visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica. Comumente, essa informação pode ser obtida de duas maneiras diferentes:

- a) A partir da curva de perda de massa ou curva termogravimétrica (tanto isotérmica como com elevação programada da temperatura);
- b) A partir da dinâmica de formação dos produtos em reatores de pequena escala.

Denominam-se métodos térmicos de análise as técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função da temperatura. No método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos, mede-se a mudança de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. (CAMARGO, 2006).

A análise termogravimétrica de biomassa tem sido aplicada extensamente para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise, tais como a energia de ativação aparente, constantes de reação e o fator pré-exponencial. Há inúmeros métodos matemáticos que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de curvas obtidas de experimentos de TG.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos a partir da Equação de Arrhenius (a energia de ativação E_a , o fator de frequência k_0 e a ordem aparente de reação n), permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. A velocidade das reações químicas durante a emissão dos voláteis e combustão da biomassa pode ser determinada. Os parâmetros cinéticos permitem, entre outras coisas, determinar o tempo requerido para a combustão completa do material (LAKSHMANAN e WHITE, 1994).

O tipo de termogravimetria mais utilizada é a termogravimetria dinâmica para a caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros materiais. A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A pirólise é interpretada como a degradação térmica dependente de um pequeno número de frações discretas, cada uma com cinéticas bem definidas. A fração maior é similar à celulose e as frações menores provavelmente correspondem a estágios sucessivos na degradação térmica da lignina e da hemicelulose.

Segundo Agrawal (1988) *apud* Camargo (2006) a cinética e o mecanismo de reação da pirólise de celulose não são bem entendidos, devido à natureza complexa da reação (Figura 2.15). As reações de formação de carvão e gás são dominantes abaixo de 280 °C e a reação de formação de alcatrão torna-se dominante acima desta temperatura. As reações de pirólise da celulose podem ser assumidas para ocorrer em três reações competitivas de ordem “1” permitindo a formação de alcatrões, gases e carvão:

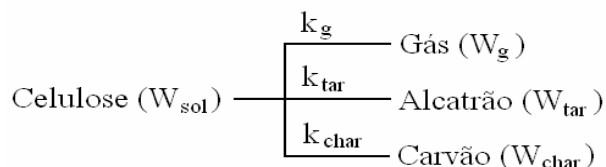


Figura 2.15 – Decomposição da celulose (AGRAWAL, 1988 *apud* CAMARGO, 2006).

A análise da Figura 2.15 é baseada na suposição de que quando a celulose é aquecida num meio não reativo, ela se decompõe homogeneamente por um processo de primeira ordem para vários produtos da pirólise. Dependendo de sua volatilidade, estes produtos podem ser convenientemente agrupados em três classes: carvão, alcatrões e gases. Foi verificado que em baixas pressões e altas temperaturas favorecem o craqueamento do “componente cíclico aberto” para gases e em baixas temperaturas favorecem o ligamento cruzado e aromatização do “componente cíclico aberto” para carvões, portanto, a relação de carvão para gás decrescerá com o aumento da temperatura (AGRAWAL, 1988 *apud* CAMARGO, 2006).

As velocidades das reações químicas, durante a emissão de substâncias voláteis e a combustão do bagaço, dependem fortemente da temperatura do meio. Nos testes utilizando gás inerte como gás de arraste, verificou-se que a temperatura de evaporação da umidade contida no bagaço encontrava-se entre 30 – 120°C, a temperatura de emissão de substâncias voláteis entre 120 – 390°C e a temperatura de formação da estrutura do coque de bagaço entre 390 – 700°C. Nos testes utilizando ar como gás de arraste, Ghetti *et al.* (1996) verificaram que a temperatura de evaporação da umidade do bagaço era de até 150°C, a temperatura de combustão das substâncias voláteis encontrava-se entre 150 – 325°C e a temperatura de combustão do coque e da fração de substâncias voláteis encontravam-se entre 325 – 490°C.

Bingyan *et al.* (1992) verificaram que o carvão decresce com o aumento da temperatura enquanto a produtividade do gás aumenta com o aumento da temperatura. A temperatura e a taxa de aquecimento afetam a qualidade do gás produzido e os parâmetros cinéticos. Tanto a qualidade quanto a quantidade do gás produzido são melhorados com o aumento da temperatura de reação. Os autores também concluíram que 800°C é a temperatura ótima para a pirólise.

Segundo Bingyan *et al.* (1992), a porcentagem de CO₂ decresce com o aumento da temperatura. O decréscimo torna-se vagaroso quando a temperatura alcança 800°C, variando também de biomassa para biomassa. As porcentagens de H₂, CO e C_nH_m aumentam com o aumento da temperatura. Já a concentração de CH₄ aumenta rapidamente de 400 a 800°C, mas vagarosamente acima de 800 °C. Para uma temperatura menor do que 250°C ocorre a primeira reação, na qual somente CO₂, CO, H₂O e carvão são produzidos. Na temperatura média (> 400°C) CO₂, CO, H₂O, carvão, H₂, CH₄ e alcatrão são produzidos. Para uma temperatura maior do que 700°C e com um alto tempo de residência, a terceira reação ocorre, isto é, alcatrão craqueando em hidrocarbonetos leves e produção permanente de gás.

Rao e Sharma (1998) desenvolveram um método de obtenção da velocidade de decomposição da biomassa através das composições dos seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) e dos seus parâmetros cinéticos individuais, utilizando experimentos em balanças termogravimétricas.

Santos *et al.* (2009) realizaram um estudo cinético da pirólise do bagaço da cana e obtiveram valores de energia de ativação de 44,2; 68,7 e 31,4 kJ/mol para os três componentes no ensaio isotérmico e energia de ativação entre 64,6 e 80,5 kJ/mol para o ensaio dinâmico. Os autores ainda concluíram que a temperatura correspondente ao ponto máximo na curva da taxa de perda de massa aumenta diretamente com a taxa de aquecimento e que quanto maior a partícula maior é a energia de ativação.

Vieira *et al.* (2010) utilizaram o método K-A-S para a pirólise do bagaço da cana e obtiveram resultados entre 188,16 e 191,28 kJ/mol. O pico correspondente a lignina foi maior nas menores taxas de aquecimento.

Cardoso *et al.* (2010) estudou a pirólise do pó de fumo e utilizou os modelos de Starink e Osawa. O método de Osawa resultou em uma energia de ativação de 103, 939 kJ/mol e o método de Starink resultou em 135,951 kJ/mol. Assim como Vieira *et al.* (2010) e Riegel *et al.* (2008) estes autores também perceberam que nas taxas de aquecimento menores o pico correspondente a lignina era mais visível que nas taxas maiores.

É importante destacar que a caracterização do material permite um maior entendimento das reações ocorridas na pirólise. Segundo Gómez (2002), qualquer tipo de trabalho científico realizado utilizando-se um determinado material, deve partir da sua caracterização físico-química. No caso da utilização deste material para fins energéticos, o pleno conhecimento das suas propriedades físico-químicas, resulta de imprescindível importância durante os cálculos de projeto das diferentes instalações de conversão

termoquímicas. Para uma melhor compreensão da termogravimetria, este trabalho também caracterizou o bagaço do sorgo através das principais análises realizadas segundo alguns trabalhos de pirólise reportados na literatura.

Na literatura é possível encontrar vários autores que caracterizaram diversos tipos de biomassas através da análise termogravimétrica ou ainda, para demonstrar a potencialidade destas biomassas como fonte alternativa de energia (NAIK *et al.*, 2010; STALS *et al.*, 2010; TEIXEIRA, 2008). Vassilev *et al.* (2010) realizaram uma pesquisa bibliográfica em que o principal objetivo de seu trabalho foi relacionar as diferentes caracterizações de biomassas realizadas até os dias atuais e correlacionar estes resultados diferenciando as biomassas por tipo.

2.7 Fundamentos teóricos sobre cinética de pirólise de biomassa

2.7.1 Cinética e sua importância no contexto da pirólise

Para Camargo (2006), a cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas, ou seja, a velocidade com que a composição química de um sistema é alterada ao longo do tempo. Através deste método, pretende-se obter os parâmetros cinéticos que regem a pirólise de biomassa. Segundo Dermibas (1998), é necessário entender a cinética de pirólise para se projetar reatores de pirólise.

De acordo com Lira *et al.* (2010), o estudo cinético da pirólise de biomassa é de relevante importância, pois constitui a etapa inicial dos processos de combustão e gaseificação. Desta forma, o conhecimento da cinética a partir da decomposição de materiais lignocelulósicos, é necessário para o projeto de gaseificadores e reatores de pirólise.

Para White e Catallo (2011), as reações heterogêneas geralmente envolvem uma superposição de vários processos elementares, tais como reação interfacial e superficial da biomassa estudada. A interface da reação poderia tornar limitante o processo dependendo das condições experimentais, pois esta é uma superfície limite entre o produto e o reagente. Desta forma, torna-se importante conhecer previamente os mecanismos de decomposição em seus estágios formativos no processo de pirólise. É fato que existem inúmeros estudos da cinética da pirólise, porém, ainda há muito que se evoluir para que em um futuro não muito distante, os parâmetros cinéticos e o conhecimento através desta análise possam tornar-se não apenas suposições iniciais para se iniciar o processo de pirólise em um reator, mas como condições bem próximas ao real.

Ainda são pouco conhecidos os mecanismos de reações que ocorrem durante a pirólise (atmosfera inerte) de biomassa. Tal desconhecimento é decorrente da alta

complexibilidade das reações envolvidas nesses processos. A pirólise rápida ocorre em apenas alguns segundos, de modo que a cinética da reação, as fases de transições, transferência de calor e de massa desempenham um papel importante. Estes elementos são, portanto, fundamentais para a temperatura ótima de reação e de limitar sua exposição às temperaturas mais baixas, porque isso irá promover a indesejada formação de carvão. Uma maneira de fazer isso, é usar pequenas partículas em um leito fluidizado. Outra possibilidade é a transferência de calor muito rapidamente, mas apenas na superfície da partícula, aplicados na pirólise ablativa (MANON *et al.*, 2009).

A cinética química é muito importante porque estuda as velocidades das reações e os fatores que podem influenciar no processo químico. A temperatura, por exemplo, tem um efeito significativo na energia cinética. Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade da reação, ou seja, o aquecimento acelera o acontecimento das reações.

O efeito quantitativo da temperatura em uma velocidade de reação foi identificado por Svante Arrhenius no final do século XIX. Ele descobriu que obtinha uma linha reta se ele colocasse em gráfico o logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura absoluta. A Figura 2.16 mostra esta relação de Arrhenius.

Nesse contexto, a interseção é designada $\ln k_0$ e, por causa da colisão, a inclinação é designada $-E_a / R$, onde R é a constante universal dos gases. Praticamente todos os modelos cinéticos propostos empregam uma lei de velocidade que obedece a Expressão de Arrhenius. Então, a Equação empírica de Arrhenius é:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.1)$$

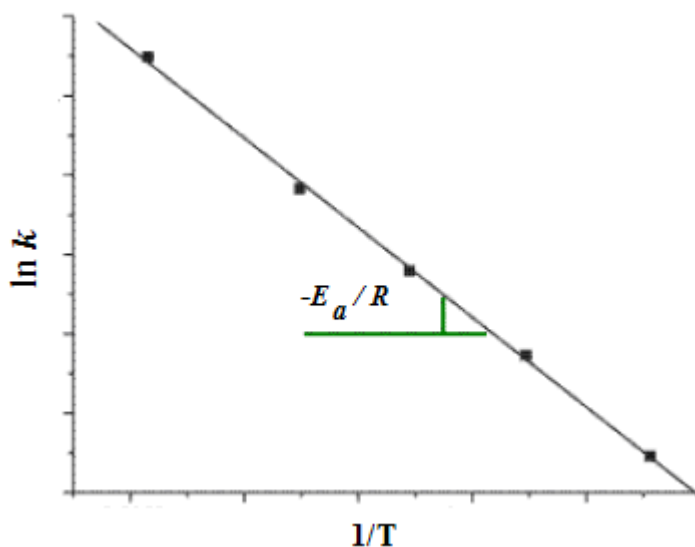


Figura 2.16 – Representação gráfica (expressão de Arrhenius).

As duas constantes, k_0 e E_a , são conhecidas como parâmetros cinéticos da reação e são encontradas experimentalmente, k_0 é chamado de fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação. Estes dois parâmetros são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada (ATKINS e JONES, 2001).

Segundo Atkins e Jones (2001) é importante lembrar que quanto maior a energia de ativação, E_a , maior será a dependência com a temperatura da constante da velocidade. O autor ressalta ainda que reações com energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ/mol) têm velocidades que crescem apenas ligeiramente com a temperatura. Já reações com energias de ativação altas (acima de aproximadamente 60 kJ/mol) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura. Isto quer dizer que uma energia de ativação alta significa uma grande sensibilidade da constante da velocidade a mudanças na temperatura.

Para White e Catallo (2011), a energia de ativação (E_a) pode ser considerada como o limiar de energia que deve ser superada antes que as moléculas cheguem perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia suficiente para superar esta barreira de energia vão então reagir. Já o fator pré-exponencial fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do seu nível de energia. O termo $-E_a / RT$ da Equação 2.1 pode ser pensado como as frações de colisões com energia cinética suficiente para induzir uma reação.

2.7.2 Modelos cinéticos

2.7.2.1 Isoconversional

A conversão primária da biomassa em gases e voláteis, também chamada de devolatilização, pode ser definida como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.2)$$

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido ($d\alpha / dt$) pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente da conversão, $f(\alpha)$ (Equação 2.3).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2.3)$$

Em que T é a temperatura absoluta; α é a taxa de conversão e $\frac{d\alpha}{dt}$ é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a Equação de Arrhenius (ATKINS e JONES, 2001), o termo dependente da temperatura é dado pela Equação 2.4.

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

Substituindo a Equação 2.4 na Equação 2.3, resulta em:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (2.5)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\beta = \frac{dT}{dt}$ na Equação 2.5, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura (Equação 2.6) sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa β .

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.6)$$

A função $f(\alpha)$ depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Integrando a Equação 2.6, a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{máx}$, sendo $\alpha = \alpha_{máx}$, resulta na Equação 2.7.

$$g(y) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{máx}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T_{máx}} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (2.7)$$

Em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. Biagini *et al.* (2002) e Órfão e Figueiredo (2001) simplificaram a questão, assumindo que a reação de pirólise se trata de uma reação que obedece a uma cinética de 1ª ordem, ficando a função definida como apresentada na Equação 2.8.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.8)$$

Osawa (1965) usou uma aproximação empírica à integral da equação de $g(y)$, que resultou na Equação 2.9.

$$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + \left(\log \frac{k_0 E_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right) \quad (2.9)$$

Portanto, considerando a mesma conversão, um gráfico relacionando $\log \beta$ em função de $1/T$ deve resultar em uma linha reta, cuja inclinação será de $-0,4567 \frac{E_a}{R}$. Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação não depende da conversão α .

Kissinger (1956), no entanto, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a Equação 2.10, baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa, $T_{máx}$:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{pico}^2} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_0 R}{E_a} \right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E_a}{RT_{pico}} \quad (2.10)$$

Construindo o gráfico $\ln \left(\frac{\beta}{T_{pico}^2} \right)$ em função de $\frac{1}{T_{pico}}$, à conversão constante, chega-se à obtenção de uma linha reta, cuja inclinação será $\frac{-E_a}{R}$ (RIEGEL *et al.*, 2008).

Akahira e Sunose (1971) usaram a técnica da integração de Kissinger (1956), porém adotando as temperaturas de conversão e resultou na seguinte Equação.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.11)$$

Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão (perda de massa) pode ser feito a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\frac{\ln \beta}{T^2}$ em função $1/T$, conforme a Equação 2.11.

O método de Starink (STARINK, 1996) relaciona as mesmas variáveis para o cálculo dos parâmetros cinéticos a partir da temperatura em uma dada conversão, porém utilizou um modelo mais genérico.

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,8}} = -A \frac{E_a}{RT} + C_1 \quad (2.12)$$

Em que C_1 é uma constante e $A = 1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a$. Percebe-se que é um método iterativo e a inclinação da reta obtida da relação $\ln \frac{\beta}{T^{1,8}}$ versus $\frac{1}{T}$ deve ser usada como primeira aproximação para E_a (STARINK, 1996).

O método de Starink é teoricamente mais preciso que o de Osawa, já que é uma adaptação do mesmo, e reproduziu com precisão a energia de ativação para reações que apresentam mínima variação de energia de ativação medida com a taxa de aquecimento (STARINK, 1996).

2.7.2.2 Reações paralelas independentes (RPI)

Vários modelos de devolatilização cinética são propostos para descrever os dados de perda de massa obtidos por termogravimetria, os quais compreendem reações paralelas para a decomposição das frações voláteis de pseudo-componentes. A vantagem de se utilizar o modelo de reações paralelas independentes é que se pode estimar os parâmetros para todas as possíveis reações ocorridas durante a decomposição. O modelo apresentado aqui, segundo Santos *et al.* (2010), utiliza a Equação do tipo Arrhenius para descrever a dependência com a temperatura.

Segundo Santos *et al.* (2010), a taxa de conversão para cada reação ou pseudo-componente pode ser descrito conforme a Equação 2.13:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i(1-\alpha)^{n_i} \quad (2.13)$$

Em que k é a constante da velocidade, t é o tempo e r é a ordem da reação e os subscritos i correspondem aos componentes presentes na biomassa.

Substituindo a Equação de Arrhenius na Equação 2.13, chega-se a:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right)(1-\alpha)^{n_i} \quad (2.14)$$

A taxa global da reação é a combinação linear das taxas de reações parciais (VÁRHEGYI *et al.*, 1989 *apud* LIRA *et al.*, 2010) considerando a fração de massa (c_i) de cada uma das reações que neste trabalho serão cinco reações ao total.

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \sum_{i=1}^5 c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.15)$$

Desta forma, a perda de massa ao longo do tempo pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$\frac{dm^{cal}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_{i=1}^5 c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.16)$$

A função objetivo a ser minimizada consiste no somatório dos quadrados dos resíduos:

$$F.O. = \sum_{j=1}^N ((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc})^2 \quad (2.17)$$

O subscrito j refere-se aos pontos utilizados, $(dm/dt)^{obs}$ representa os dados obtidos experimentalmente e $(dm/dt)^{calc}$ representa aqueles calculados pela Equação 2.16 com um determinado conjunto de parâmetros.

A fim de avaliar o ajuste do modelo e comparar com os resultados apresentados na literatura, define-se o seguinte desvio na curva de perda de massa segundo Santos *et al.*, (2010):

$$DESVIO = 100\sqrt{(F.O.) / N} \quad (2.18)$$

Os modelos descritos anteriormente serão fundamentais para se obter os parâmetros cinéticos e os resultados obtidos serão discutidos no Capítulo IV.

2.8 Pirólise analítica

Outra forma de avaliar preliminarmente as características de uma determinada biomassa (pura ou misturada com outros componentes) fundamenta-se nos resultados da pirólise como técnica analítica e investigativa. Um desenho esquemático do acoplamento do pirolisador (Py) ao sistema GC/MS pode ser visto na Figura 2.17 a seguir.

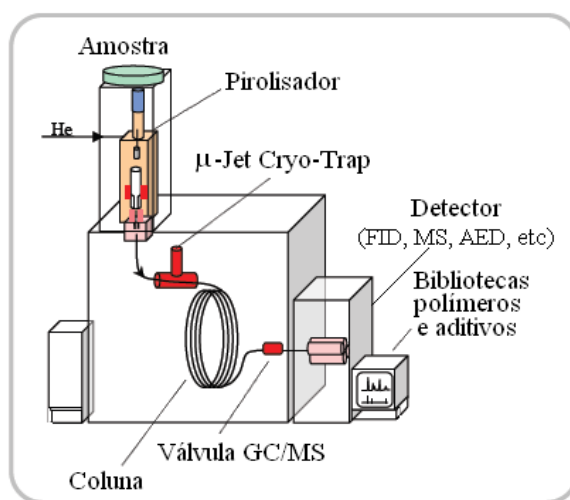


Figura 2.17 - Sistema de Py-CG/MS usando pirolisador de microforno equipado com cromatógrafo a gás (CG) acoplado ao espectrômetro de massas (MS) com quadrupolo (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

Se a degradação resultar em reações secundárias indesejáveis ou se ocorrer perdas de produtos de degradação durante a transferência do pirolisador para o sistema cromatográfico, a alternativa mais indicada é o acoplamento de um micropirolisador diretamente ao espectrômetro de massas, originando a técnica de análise conhecida pela sigla *Py-CG/MS*. Atualmente, a pirólise analítica é extensivamente utilizada, particularmente a técnica *Py-CG/MS*, em que a caracterização de amostras é feita com análises separativas dos pirolisados *on-line*. Essa técnica analítica será empregada neste trabalho para avaliar alguns produtos primários da pirólise de sorgo (SILVÉRIO *et al.*, 2008).

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, a caracterização do bagaço do sorgo, normas e procedimentos foram descritos para uma melhor compreensão das análises. Também estão descritos a metodologia realizada nos ensaios dinâmicos feita na análise termogravimétrica, modelos utilizados para cálculos dos parâmetros cinéticos e equipamento utilizado na pirólise analítica.

3.1 Preparação da biomassa

Neste estudo, utilizou-se o bagaço do sorgo de um produtor do Município de Catalão, localizado no Estado de Goiás. A biomassa passou inicialmente por um processo de preparação. A foto do sorgo pode ser observada pela Figura 3.1.



Figura 3.1 - Sorgo

Antes de se iniciar as determinações das características físico-químicas, foi realizado um pré-tratamento do bagaço do sorgo, o qual consistiu das seguintes etapas:

- a) Corte do colmo: A partir do corte do sorgo foram retiradas as folhas e os grãos. Apenas com o colmo foi feita a moagem para obtenção do bagaço do sorgo;

- b) Limpeza do colmo: Foi feita uma limpeza do colmo do sorgo objetivando-se a remoção dos materiais indesejáveis como: pedaços de palha, areia ou madeira, que poderiam causar interferência nos resultados experimentais;
- c) Moagem: O colmo do sorgo foi passado em uma moenda, em que o caldo doce foi descartado e o bagaço foi extraído para a sua utilização neste trabalho;
- d) Secagem em estufa: Após ser picado, o bagaço foi seco em uma estufa de secagem e esterilização (modelo MA 033) à 80°C, por aproximadamente 48 horas;
- e) Trituração: Depois de seco, triturou-se o bagaço em um processador industrial até a obtenção de granulometria inferior a 2 mm.

3.2 Características físico-química

3.2.1 Peneiramento e a técnica de difração de raio *laser*

O equipamento da marca RETSCH modelo AS 300 foi utilizado para a realização desta análise (peneiramento). A série completa consiste de 09 peneiras metálicas de secção circular.

Utilizaram-se as peneiras com as características listadas na Tabela 3.1 para determinação da análise granulométrica do bagaço do sorgo.

Tabela 3.1 – Série de peneiras utilizadas para distribuição granulométrica do bagaço do sorgo.

Mesh	100	80	70	60	50	45	40	35	20
Abertura (μm)	150	180	212	250	300	355	425	500	850

Para esta análise as seguintes etapas foram realizadas:

- a) Uma massa de aproximadamente 150 g de bagaço do sorgo foi colocada na peneira superior (peneira de maior abertura) com uma amplitude de vibração de 1,5 mm e um tempo de 10 min. Colocou-se uma tampa e o conjunto foi fixado na máquina vibratória. As frações retidas em cada peneira foram pesadas em balança analítica e posteriormente estes valores foram anotados;
- b) Ao final da análise, as amostras foram guardadas e devidamente catalogadas para posterior utilização.

Além do peneiramento mencionado anteriormente, foi feita uma análise de distribuição de tamanho por difração de raios *laser*. Para esta análise, utilizou-se a técnica de espalhamento de luz do analisador de partículas, equipamento Mastersizer 2000 da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). A medida leva em consideração o tipo de

dispersante utilizado (ar ou líquido), o índice de refração do material e esfericidade das partículas (WAGNER, 2007).

Guardani *et al.* (1993) analisaram a distribuição granulométrica de materiais particulados com diferentes formas por algumas técnicas inclusive a técnica de difração de raio *laser*. Os autores concluíram que há uma tendência de aumento da flutuação dos valores medidos por esta técnica, principalmente porque o diâmetro medido por difração de *laser* tende a representar o valor médio para uma partícula orientada aleatoriamente.

Papini (2003) realizou um estudo comparativo com vários métodos de determinação do tamanho da partícula e, em sua revisão, vários pesquisadores concluíram que a faixa de distribuição de tamanho pela técnica de difração de raio *laser* é mais fortemente afetada pela forma da partícula do que em outras técnicas usualmente conhecidas.

É importante destacar que para os modelos utilizados para a análise de distribuição granulométrica para o conjunto de partículas (de forma não esférica e de variados tamanhos) que compõem a biomassa, define-se um diâmetro médio. O diâmetro médio de Sauter foi calculado pela Equação 3.1, em que ΔX_i é a fração de massa das partículas com diâmetro $d_{3,2}$.

$$d_{3,2} = \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta X_i}{d_p}} \quad (3.1)$$

Os modelos RRB, GGS e Sigmoidal são comumente utilizados para esta análise. Na Tabela 3.2, estes modelos e suas respectivas equações são citadas. O uso de modelos é desejável para a obtenção de parâmetros estatísticos que sejam representativos do material particulado.

Tabela 3.2 – Modelos utilizados para análise de distribuição de tamanho.

Modelos	RRB (<i>Rosin Rammler and Bennet</i>)	GGS (<i>Gates-Gaudin-Shaumman</i>)	Sigmoidal
Equações	$X = 1 - e^{-\left(\frac{d_p}{d_{63,2}}\right)^s} \quad (3.2)$	$X = \left(\frac{d_p}{d_{100}}\right)^s \quad (3.3)$	$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_{50}}{d_p}\right)^s} \quad (3.4)$

Nas equações da Tabela 3.2, X é a fração mássica das partículas com diâmetro menor ou igual e d_p é o diâmetro característico das partículas. O parâmetro s corresponde ao formato da curva distribuição acumulativa e $d_{63,2}$, d_{100} e d_{50} representam

respectivamente, o diâmetro correspondente a um *undersize* de 63,2%, 100% e 50%. Os parâmetros dos modelos (Tabela 3.2) foram estimados utilizando o software *Statistica*.

3.2.2 Densidade real

A determinação da densidade foi realizada em um picnômetro de gás hélio do Laboratório da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento é da marca *Micromeritics* e o modelo é *Accupyc 1331*. Foram usados dois tamanhos diferentes de amostras do bagaço do sorgo para a comparação da variação da densidade com o tamanho da partícula. É importante ressaltar que a densidade determinada no picnômetro é a densidade real onde mensura-se a razão entre a massa de uma substância e o volume que ela ocupa.

O procedimento realizado para esta análise foi o seguinte:

- a) Escolheu-se duas faixas de granulometria: $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$. Cada amostra foi seca em estufa a 80°C por 48 horas;
- b) Após o tempo de secagem, o material foi colocado em um dessecador para que não adquirisse umidade;
- c) Cada amostra foi colocada no picnômetro mencionado e ali foram realizados três testes, sendo que no final foi feita a média destes valores.

O princípio de medição começa com o volume da amostra sendo calculado pela mudança de pressão observada no gás Hélio quando este se expande de uma câmara contendo a amostra para a outra câmara, sem amostra. Logo após, com a massa da amostra conhecida determina-se a densidade do material.

É importante destacar que este método é considerado bastante preciso para determinação de densidade real de sólidos.

3.2.3 Poder calorífico superior

Quando a combustão se efetuar a volume constante e a água nos produtos de combustão se encontrar completamente condensada, recuperando-se assim o calor da vaporização, então é denominado de Poder Calorífico Superior (PCS), mas se a combustão se efetuar a pressão constante e a água sair sob a forma de vapor, então é denominado de Poder Calorífico Inferior (PCI). O poder calorífico superior é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização enquanto o poder calorífico inferior é a energia liberada na forma de calor. Desta forma, quanto maior for a umidade do combustível, menor será o seu PCI e o PCS é sempre maior ou igual ao PCI, pois o PCS aproveita a entalpia de

condensação da água (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 8633/84).

A análise do poder calorífico superior foi realizada na Universidade de Lavras e como primeiro procedimento o bagaço do sorgo doce foi peneirado e o material utilizado foi o que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na de 60 mesh. Em seguida, o material foi seco em estufa, à temperatura de $105\pm 2^{\circ}\text{C}$. A análise do poder calorífico superior foi realizada em um calorímetro da marca Parr conforme a ABNT NBR 8633/84.

A principal propriedade a ser determinada para um combustível é o seu poder calorífico, pois este indica a energia disponível no combustível. A quantidade de calor liberado durante a combustão de uma unidade de massa ou volume de um combustível à temperatura ambiente é denominada Poder Calorífico (PC) e pode ser dividida em duas categorias: Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI).

3.2.4 Análise elementar

A análise elementar do bagaço do sorgo foi realizada na Universidade de Lavras. Para realizar essas análises utilizou-se o equipamento *Elementar Vario Micro Cube* e uma massa de 2 mg para cada amostra, sendo que três amostras foram analisadas.

Por meio da análise elementar determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio do material. O procedimento realizado para esta análise foi o seguinte:

- a) O bagaço do sorgo foi peneirado e a alíquota utilizada foi a que passou pela peneira de 60 mesh;
- b) Após o peneiramento, o bagaço do sorgo foi seco em estufa convencional à temperatura de $105\pm 2^{\circ}\text{C}$;
- c) Utilizando uma balança com precisão de 0,005 mg, pesaram-se, aproximadamente, 2 mg do material em um porta-amostra de estanho. Em seguida, o conjunto (resíduo + porta amostra) foi depositado no carrossel do equipamento da marca *Elementar*. A análise foi realizada em uma amostra por vez. Os gases necessários para a operação foram o hélio, que é o gás de arraste, e o oxigênio, gás de ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento, no momento da queda da amostra do carrossel, foi de 1150°C ;
- d) Após a combustão os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e dele seguiram para a coluna de detecção. Os elementos foram determinados por meio de um detector de termcondutividade, em que cada elemento fez sua interação e teve

seu pico específico. O computador que estava acoplado ao equipamento fez o cálculo dessa integração e obtiveram-se os valores dos elementos em porcentagem.

3.2.5 Análise imediata

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida. A análise de umidade foi realizada na Embrapa Florestal (Colombo-PR) e sua referência é em base úmida. Para esta análise da umidade primeiramente os cadinhos foram secos em estufa por 4 horas a 100°C e, logo após, pesou-se 1g da amostra com precisão 1mg em um cadinho sem tampa. A amostra foi colocada na estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante uma hora e meia. Por fim, a amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para esfriar e pesada com a mesma precisão adotada no início.

As cinzas e o teor de material volátil também foram analisados na Embrapa Florestal (Colombo-PR). O teor de cinzas constitui um fator importante na caracterização da biomassa, pois seu alto teor proporciona a não formação de alguns componentes do bio-óleo. O procedimento adotado para a análise do teor de cinzas foi segundo a norma NBR 13999 da ABNT.

O teor de material volátil foi determinado adotando os procedimentos descritos abaixo. Primeiramente foi colocada 1g de amostra, isenta de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. Logo após, o cadinho juntamente com a amostra foram colocados sobre a porta da mufla previamente aquecida a $980 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 3 min. Após 3 minutos, o cadinho foi colocado no meio da mufla e foi deixado por 7 min com a porta fechada. Por fim, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada.

Após a obtenção dos teores de cinzas, umidade e material volátil, estes valores foram somados e o resultado da diferença obtida então foi o carbono fixo, de modo que a soma total deve ser de 100%.

3.2.6 Composição da biomassa

As análises de hemicelulose, celulose, lignina e extrativos foram realizadas na Embrapa Florestal (Colombo-PR).

A amostra de sorgo para análise de celulose e hemicelulose foi a que passou pela peneira de 40 mesh. A amostra inicialmente foi deslignificada com uma versão modificada da metodologia de Browning (1967) e, logo após, a amostra foi lavada duas vezes com 50 mL de ácido acético glacial seguido por uma lavagem de 50 mL de acetona. Após a primeira

extração, todo o processo de deslignificação foi repetido e depois a amostra foi seca no forno a 508°C. Uma pequena parcela de holocelulose (celulose + hemicelulose) foi testada pela análise de micro-Klason para garantir que o teor de lignina fosse baixo. Logo após, em um tubo de 50 mL, 100 mg de holocelulose foram extraídos com 10 mL de KOH por 120 minutos à 208 °C com agitação contínua. Os tubos foram centrifugados a 3000 rpm por 30 minutos à 208 °C. Os polissacarídeos isolados da hemicelulose foram acidificados para pH 4 com ácido acético glacial precipitado com 95 % de etanol e a composição dos monômeros da hemicelulose foi isolada e determinada por HPLC (cromatografia líquida de alta performance). A concentração de carboidratos da parede celular (arabinose, ramnose, galactose, glicose, manose e andxylose) foi determinada com um sistema de HPLC (DX-600; Dionex) equipado com uma troca de íons coluna PA1, um detector amperométrico pulsado com um eletrodo de ouro, e um auto-injector Spectra AS50. Antes da injeção, as amostras foram filtradas através de filtros de 0,45 mm HV (Millipore). Um volume de 20 mL de amostra de fucose (açúcar encontrado no bagaço) foi carregado como padrão interno. A coluna foi equilibrada com 250 mM NaOH e diluída com água deionizada a uma vazão de 1,0 mL / min.

O teor de lignina foi obtido através do procedimento adotado pela norma NBR 7989 (ABNT). Para o teor de extrativos adotou-se a norma NBR 14853 (ABNT).

3.3 Análise termogravimétrica (TG)

Para o estudo de termogravimetria escolheu-se duas faixas de granulometria: $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$.

Os experimentos de termogravimetria (TG) foram realizados no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia com equipamento marca Shimadzu, modelo DTG-60H, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 20 mL/min. As amostras foram de aproximadamente 5,3 mg ($\pm 5\%$).

Nas análises dinâmicas, o material permaneceu durante 30 min a 100°C, utilizando-se uma taxa de 30°C/min para o aquecimento. Logo após esta rampa de aquecimento, os ensaios foram executados a partir da temperatura de 100°C até 900°C ao empregarem as seguintes taxas de aquecimento: 10, 20, 40 e 50 °C/min.

Foi considerada no tratamento dos dados a perda de massa após os primeiros 30 min de aquecimento do material (temperatura de 100°C), assim as variações de massa relativas à perda de água foram desconsideradas.

No Capítulo II desta dissertação foram mostradas na seção de fundamentos teóricos as equações iniciais e suas substituições para se chegar aos modelos que foram necessários para as estimativas dos parâmetros cinéticos a partir da decomposição do bagaço do sorgo. A Tabela 3.3 mostra as equações finais de cada modelo utilizado.

Tabela 3.3 – Modelos cinéticos utilizados para os dados obtidos do ensaio dinâmico.

Modelo Cinético	Equação	Referência
Isoconversional – Osawa	$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} + \left(\log \frac{k_0 E_a}{R} - \log g(\alpha) - 2,315 \right)$	(OSAWA, 1965)
Isoconversional – Starink	$\ln \frac{\beta}{T^{1,8}} = -A \frac{E_a}{RT} + C_1$	(STARINK, 1996)
Isoconversional – K-A-S (Kissinger-Akahira-Sunose)	$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)} \right] - \frac{E_a}{RT}$	(AKAHIRA e SUNOSE, 1971)
Reações paralelas independentes (RPI)	$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_{0i} \exp \left(\frac{-E_{ai}}{RT} \right) (1-\alpha)^{n_i}$	(SANTOS <i>et al.</i> , 2010)

3.4 Micropirolisador Py-GC

Outra análise realizada neste trabalho foi a identificação dos produtos da pirólise do bagaço do sorgo. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Turbomass GC/MS, modelo CDS 5200HP-R. As análises foram realizadas no Laboratório da CDS em Oxford-PA. Foi executada uma pirólise analítica à 750°C por 30 s e outra a 900°C com uma taxa de 20°C/min.

A Cromatografia Gasosa (GC) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura (CHAVES, 1996).

O sinal elétrico proporcional à quantidade de material em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (CHAVES, 1996).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados a seguir foram obtidos a partir dos procedimentos citados no Capítulo III. Os dados obtidos tiveram como resultados a caracterização do bagaço do sorgo, taxa de aquecimento em função da temperatura ou do tempo através da análise termogravimétrica, cálculo dos parâmetros cinéticos e a pirólise analítica do material. Todos estes resultados são mostrados neste capítulo.

4.1 Características físico-químicas

4.1.1 Análise granulométrica

A distribuição de tamanho das partículas é representada nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. A Figura 4.1(a) mostra que 50 % das partículas têm um diâmetro menor ou igual a 0,40 mm. A Figura 4.1(b) mostra a distribuição acumulativa, resultado da difração de raio *laser* realizada no equipamento Mastersizer 2000 onde 50 % das partículas têm diâmetro menor ou igual a 0,49 mm e que 90 % das partículas têm diâmetro menor ou igual a 1,04 mm.

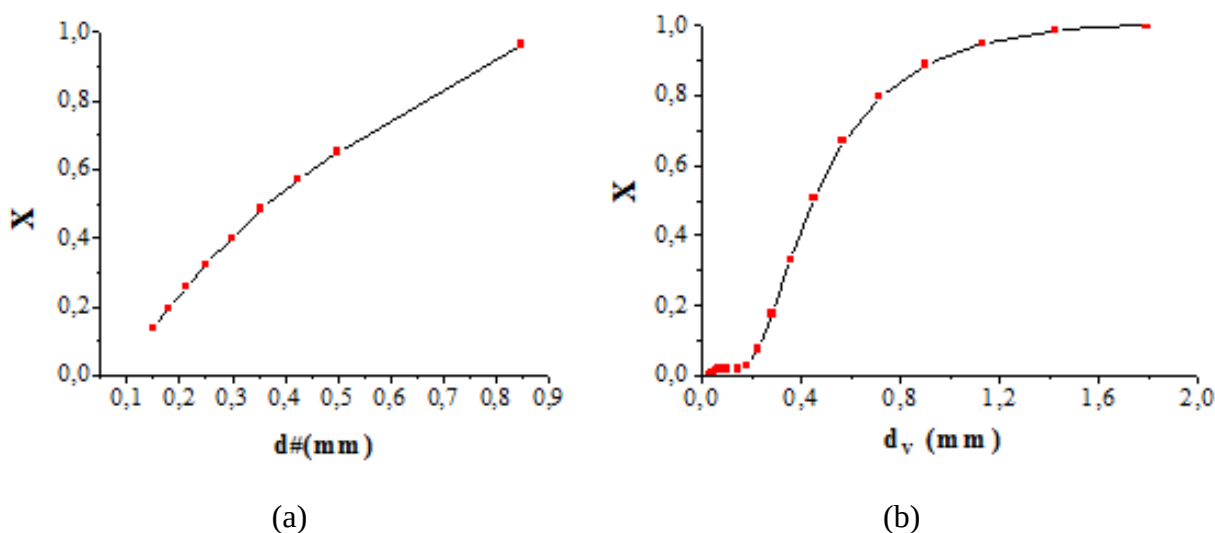


Figura 4.1 – Distribuição granulométrica: peneiramento (a) e difração de raio *laser* (b).

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os histogramas. Na Figura 4.2 é possível perceber que a maior fração de partículas corresponde ao diâmetro de 0,50 mm enquanto que na Figura 4.3 corresponde a 0,45 mm, ou seja, os valores são bem próximos.

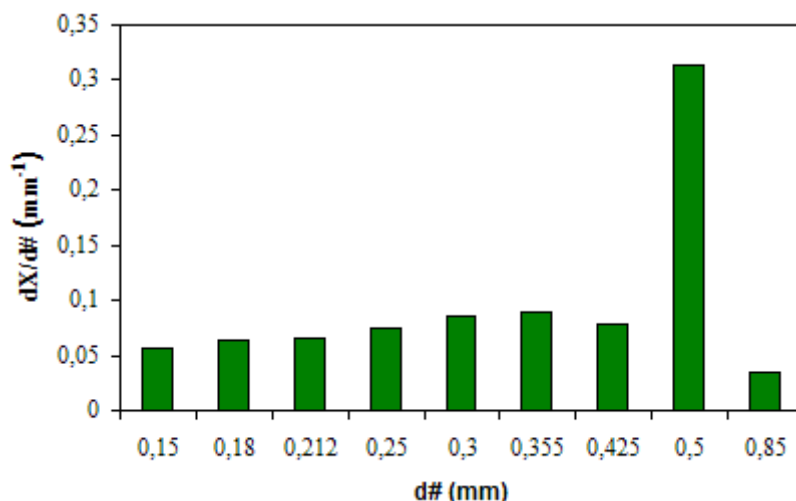
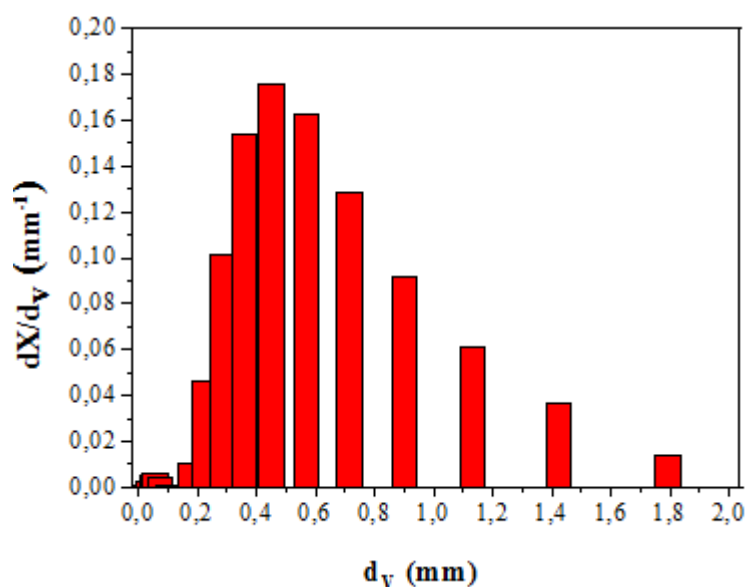


Figura 4.2 – Histograma: peneiramento.

Figura 4.3 – Histograma: difração de raio *laser*.

O diâmetro médio Sauter da amostra de sorgo resultou em 0,372 mm para o peneiramento e 0,406 mm para a difração de raio *laser*. Deixando de lado eventuais problemas de amostragem, atribui-se essa diferença nos valores do diâmetro médio de Sauter a constatação que diferentes técnicas podem resultar valores distintos. O peneiramento fornece o diâmetro da abertura quadrada da peneira padronizada e a difração de raio laser fornece o diâmetro volumétrico da partícula. Para partículas com formas irregulares, quando comparadas com uma esfera, as diferenças entre essas técnicas de caracterização se tornam mais acentuadas. O bagaço do sorgo apresenta partículas com forma de fibra ou irregulares como mostra a Figura 4.4.



Figura 4.4 – Bagaço do sorgo

A Tabela 4.1 apresenta o quadrado do coeficiente de correlação e os valores dos parâmetros estimados para os modelos de análise de distribuição de tamanho. É possível observar a diferença entre os valores obtidos nos três modelos para as duas técnicas de análise granulométrica.

Tabela 4.1 – Modelos de análise de distribuição de tamanho para peneiramento e difração de raio *laser*.

Modelos	Peneiramento		Difração a <i>laser</i>	
	Parâmetros estimados	r^2	Parâmetros estimados	r^2
(RRB)	$d_{63,2}=0,447$ mm $s=1,710$	0,997	$d_{63,2}=0,562$ mm $s=2,229$	0,995
(GGS)	$d_{100}=0,847$ mm $s=0,920$	0,988	$d_{100}=1,394$ mm $s=0,794$	0,895
(Sigmoidal)	$d_{50}=0,354$ mm $s=2,240$	0,980	$d_{50}=0,455$ mm $s=3,225$	0,999

4.1.2 Composição físico-química do bagaço do sorgo

O teor de carbono nas biomassas varia de 42 a 71% segundo Vassilev *et al.* (2010). Os autores ainda abordam que o altíssimo teor de carbono é uma característica de alguma casca de madeira e de outros resíduos na biomassa.

A Tabela 4.2 mostra os resultados da análise elementar do bagaço do sorgo. Neste trabalho, o bagaço do sorgo estudado resultou em um alto teor de carbono (68,3 %), sendo considerado significativo se comparado a outras biomassas e um teor mais elevado de hidrogênio que pode estar relacionado à maior porcentagem de carbono, uma vez que os dois são constituintes das cadeias carbônicas das fibras de celulose. Acredita-se que o alto valor do

carbono contribui na maior eficiência da combustão, pois libera maior energia (YU *et al.*, 2002; BORGES *et al.*, 2008).

Tabela 4.2 – Análise elementar do bagaço do sorgo.

Análise Elementar	%	Desvio (%)
C	68,30	0,098
H	8,64	0,167
N	0,08	0,010
O	22,80	0,100
S	0,14	0,000

A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições nas quais a água é removida, restando apenas a umidade residual. A umidade constitui um fator de extrema importância, já que uma alta umidade não proporciona a volatilização rápida da biomassa. No caso da pirólise rápida, o tempo de residência é considerado curto (se comparado a pirólise convencional) e uma umidade alta inicial necessitará de uma secagem prévia, cuja consequência será da necessidade de maior energia para o processo.

Segundo Santos *et al.* (2009) o resultado da umidade para o bagaço da cana foi em média de 8,07%. No caso do bagaço de sorgo deste trabalho, a umidade resultou em 7,61%. O teor de cinzas também foi considerado baixo, e certamente este é um fator que influenciaria no rendimento dos produtos finais, visto que sua composição pode produzir importantes mudanças nas propriedades ao interferir na decomposição. Os materiais voláteis podem ser analisados por termogravimetria que permite verificar através da perda de massa o teor de materiais que estão volatilizando na degradação da holocelulose. Estas análises são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Análise imediata do bagaço do sorgo.

Análise imediata	%	Desvio (%)
Material volátil	81,00	0,69
Carbono fixo	1,89	0,16
Umidade	7,61	0,14
Cinzas	9,50	0,04

A celulose, hemicelulose e lignina são comparáveis com o bagaço do sorgo doce segundo Santos (2007) que foi de 46,57%; 26,90% e 11,90%, respectivamente. Desta forma, o material deste trabalho pôde ser comparado com o sorgo doce, que apesar de ser mais açucarado possui semelhança na composição química. Santos (2007) ainda encontrou um alto valor da lignina de 20,50% para o bagaço da cana.

Para Oliveira *et al.* (1982), a lignina é um dos componentes de fundamental importância na produção de carvão vegetal uma vez que é o composto que mais contribui para a formação do resíduo carbonífero, bem como pela formação do alcatrão insolúvel. A lignina a 400°C proporciona rendimentos de aproximadamente 55% de resíduo carbonífero.

O teor de holocelulose é importante, pois sua degradação é mais lenta, portanto os produtos obtidos a partir da decomposição destes componentes vão obter um rendimento maior de bio-óleo. Como o processo de carbonização ocorre a temperaturas superiores de 300°C, pode-se concluir que a celulose contribui pouco para o rendimento gravimétrico do carvão (OLIVEIRA *et al.*, 1982). Da mesma forma, ocorre na degradação da hemicelulose. O teor de holocelulose no bagaço do sorgo resultou em 65%, segundo a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição química do bagaço do sorgo.

Composição química	%	Desvio (%)
Celulose	41	2,74
Hemicelulose	24	3,17
Lignina	10	0,08
Extrativos	10	0,01

4.1.3 Densidade real

Os resultados da densidade do bagaço do sorgo para os dois diferentes tamanhos de partículas são apresentados na Tabela 4.5. É visível que o menor tamanho da partícula corresponde à maior densidade do material. A densidade é automaticamente calculada pelo equipamento mencionado no Capítulo III, através da relação entre a massa do sólido e o volume. VIEIRA *et al.* (2010) também verificaram o efeito do tamanho da partícula sobre as propriedades físicas do bagaço da cana e concluíram também em seus resultados que a densidade diminui com o aumento da partícula. A maior densidade das partículas menores é explicada pelo menor volume de micro-poros. Além deste fator, o teor de cinzas também interfere na densidade o material. Vieira *et al.* (2010) realizaram algumas análises para três conjuntos de tamanhos de partículas e concluíram que o conjunto das menores partículas tem maior área superficial e conseqüentemente, maior teor de cinzas.

Tabela 4.5 – Densidade do bagaço do sorgo.

Amostra	Densidade real (g/cm³)	Desvio (g/cm³)
$0,25 < d_p(mm) < 0,3$	1,307	0,004
$0,425 < d_p(mm) < 0,5$	1,203	0,014

4.1.4 Poder calorífico superior (PCS)

Mediu-se o poder calorífico superior da biomassa para verificar sua adequação à categoria dos combustíveis. O valor do poder calorífico superior do bagaço do sorgo resultou em 19,330 MJ/kg com desvio de 0,100 MJ/kg. Este valor demonstra a potencialidade que esta biomassa possui para fins energéticos, visto que um alto teor de PCS proporciona um maior rendimento térmico no processo. A Tabela 4.6 mostra o poder calorífico superior de várias biomassas. Pode-se observar que os valores são compatíveis com o que foi encontrado neste trabalho.

Tabela 4.6 – Poder calorífico superior de biomassas.

Biomassa	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Referência Bibliográfica
Bagaço da cana	19,05	ASADULLAH <i>et al.</i> (2004)
Oliva kernels	18,90	VAMVUKA <i>et al.</i> (2003)
Resíduos florestais	19,50	VAMVUKA <i>et al.</i> (2003)
Resíduo de algodão	16,90	VAMVUKA <i>et al.</i> (2003)
Grama Timóteo	16,70	NAIK <i>et al.</i> (2010)
Madeira de pinho	19,60	NAIK <i>et al.</i> (2010)

4.2 Análise termogravimétrica (TG)

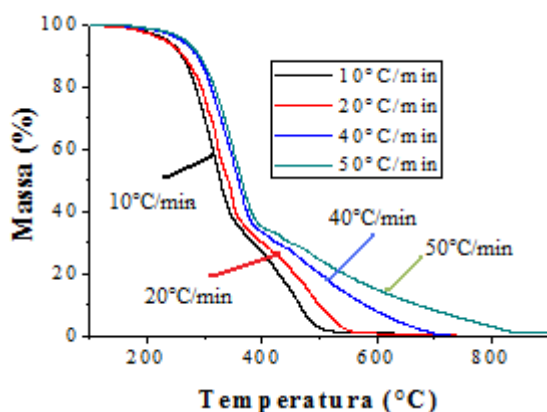
4.2.1 Ensaio dinâmico

As análises de TG pelo método dinâmico foram realizadas nas seguintes condições:

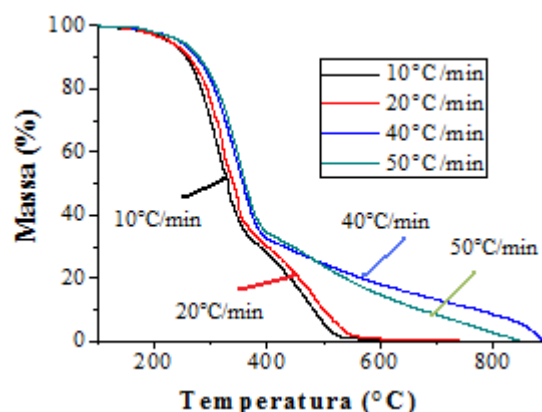
- Rampa de aquecimento: 100°C por 30 min a uma taxa de 30°C/min.
- Taxa de aquecimento: 10°C/min, 20°C/min, 40°C/min e 50°C/min.

A Figura 4.5 mostra a perda de massa de cada taxa de aquecimento analisada. A Figura 4.5(a) representa a perda de massa com a faixa de tamanho entre $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e a Figura 4.5(b) $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$.

Foram desconsiderados os 30 primeiros minutos referentes à evaporação, onde ocorre a perda de massa referente à umidade da amostra. A segunda perda de massa vai de aproximadamente 250°C até cerca de 370°C. Esta faixa de temperatura, segundo a literatura, é a região de degradação da hemicelulose e celulose. No bagaço do sorgo a perda de massa referente à decomposição da holocelulose foi de $\pm 65\%$. É importante destacar que os resultados da análise imediata obteve 81% de materiais voláteis, então foi possível concluir que nem todos os materiais voláteis são liberados na degradação da hemicelulose e celulose. Este mesmo comportamento foi observado por Resende (2003). A última faixa de temperatura refere-se possivelmente a degradação da lignina.



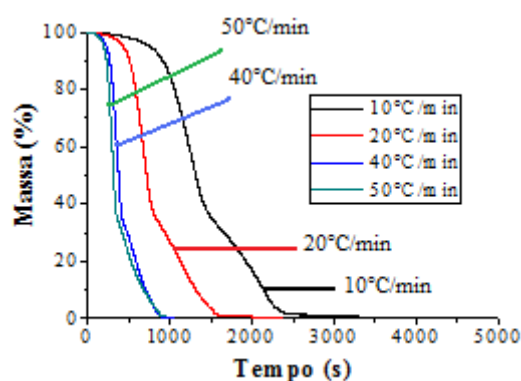
(a)



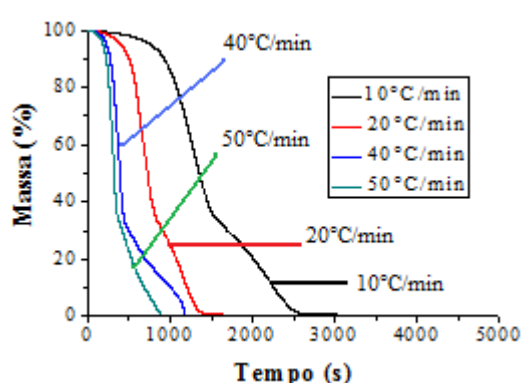
(b)

Figura 4.5 – Perda de massa em função da temperatura: (a) $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$.

Na Figura 4.6 é possível perceber que quanto maior a taxa de aquecimento, mais rápida é a perda de massa. O que se nota de diferente nas duas faixas de tamanho de partículas adotadas é que na Figura 4.6 (b) (refere à partícula maior), as taxas de 40°C/min e 20°C/min proporcionaram uma pequena diferença na segunda etapa de devolatilização. Esta pequena diferença certamente vai resultar em um segundo pico com maior representatividade (mais pronunciado) quando se comparado as outras taxas de aquecimento e os dois tamanhos de partículas adotados.



(a)



(b)

Figura 4.6 – Perda de massa em função ao tempo: (a) $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$.

A Figura 4.7 mostra a derivada da perda de massa em função da temperatura.

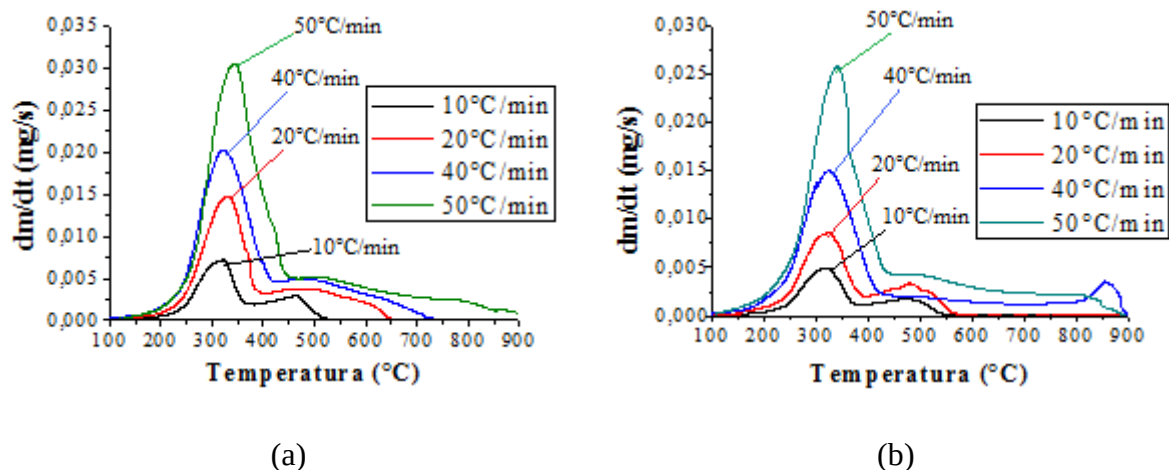


Figura 4.7 – Derivada da perda de massa: (a) $0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$ e (b) $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$.

É bem visível a presença de dois picos em todas as taxas de aquecimento, porém, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, o segundo pico é menos pronunciado se comparado a taxa de 10°C/min . Na Figura 4.7 (b) para a partícula maior, a taxa de 20°C/min teve a mesma representatividade do pico 2, diferentemente da Figura 4.7 (a), o que demonstra a veracidade de que as reações realmente são modificadas quando o tamanho das partículas aumenta ou diminui no processo de conversão de uma biomassa.

Outro fator importante a ser destacado são os parâmetros cinéticos calculados pelos modelos de Osawa, K-A-S e Starink. O próximo tópico mostra os resultados obtidos através dos modelos isoconversionais mencionados nos Capítulos II e III.

4.2.2 Cálculo da energia de ativação global – modelos isoconversionais

4.2.2.1 Partículas menores

A Figura 4.8 mostra a regressão linear obtida adotando-se o modelo proposto por Osawa. A inclinação da reta é obtida pela relação $D \equiv \log \beta$ versus $y \equiv 1/T$.

Nesta figura, é importante observar que a regressão obtida com uma conversão de 0,75 tende a um não paralelismo se comparada às outras regressões com conversões menores. Este fato pode ser explicado pela mudança de mecanismo de reação nas altas temperaturas que são evidenciadas principalmente pelas taxas de 10°C/min e 50°C/min . Ou seja, na taxa de 10°C/min a temperatura nesta conversão é baixa por volta de 680°C , enquanto na taxa de 50°C/min a temperatura é mais alta por volta de 775°C . Nota-se então, a diferença entre estes valores se comparado as temperaturas nas outras conversões adotadas. Outra explicação para este fato se refere ao segundo pico, que não teve um mesmo comportamento em todas as taxas de aquecimento adotadas. Isto ocorre principalmente pela variedade de componentes

presentes no bagaço do sorgo que se decompõem e liberam produtos mais pesados nas altas temperaturas.

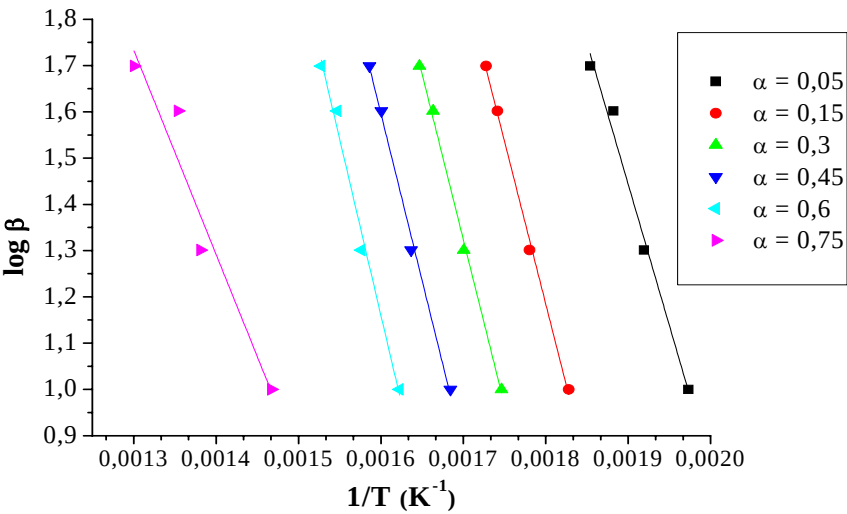


Figura 4.8 – Regressão linear para o método de Osawa [0,25< d_p (mm)<0,3].

A média entre os valores da energia de ativação calculados pelo método de Osawa está na Tabela 4.7 e a média resultou em 127,911 kJ/mol.

É importante destacar que a regressão foi realizada nos intervalos de conversão de 0,05 a 0,75, porém, os estudos exploratórios encontrados na literatura mostram que os resultados da média da E_a global podem ser influenciados quando há uma reta não paralela a outras conversões adotadas. Desta forma, foi mostrada nas regressões lineares a conversão de 0,75 para a compreensão, porém, seu resultado não foi incluso na média final, pois encobre a verdadeira E_a global.

Tabela 4.7 – Resultados – método de Osawa [0,25< d_p (mm)<0,3].

α	Linearização (D)	r^2	E_a (kJ/mol)	Desvio (%)
0,05	$-6108,7y + 13,05$	0,987	111,269	0,945
0,15	$-7023,5y + 13,827$	0,997	127,932	0,434
0,3	$-7150,9y + 13,48$	0,997	130,253	0,418
0,45	$-7219,7y + 13,148$	0,996	131,506	0,518
0,6	$-7608,9y + 13,334$	0,988	138,595	0,907
Média			127,911	

Cardoso *et al.* (2010) calcularam a energia de ativação para a pirólise de pó de fumo e para o método de Osawa a energia de ativação resultou em 103,939 kJ/mol. RIEGEL *et al.* (2008) obtiveram uma energia de ativação de 180 kJ/mol para a pirólise da acácia-negra. Ao

comparar estes valores com os obtidos neste trabalho, foi possível concluir a grande variação da energia de ativação global com o tipo de biomassa.

A Figura 4.9 mostra a linearização feita através do método de K-A-S. A inclinação da reta foi obtida pela relação $F \equiv \ln(\beta/T^2)$ versus $z \equiv 1/T$. A média entre os valores da energia de ativação calculados pelo método de K-A-S está na Tabela 4.8 e a média foi de 157,271 kJ/mol. Vieira *et al.* (2010) encontraram 184,47 kJ/mol para o bagaço da cana através do modelo de K-A-S. É possível observar que a energia de ativação global do bagaço do sorgo obtida pelo mesmo método de Vieira *et al.* (2010) foi menor que a do bagaço da cana.

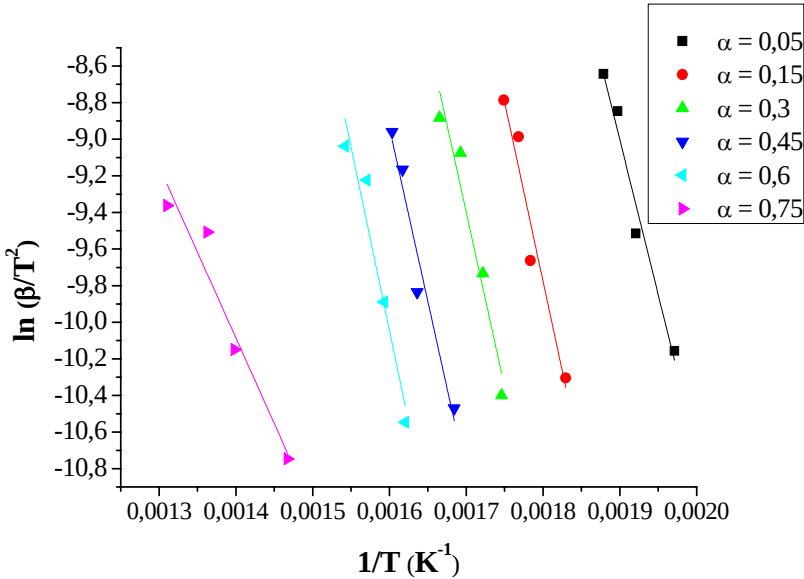


Figura 4.9 – Regressão linear para o método de K-A-S [0,25 < d_p (mm) < 0,3].

Tabela 4.8 – Resultados – método de K-A-S [0,25 < d_p (mm) < 0,3].

α	Linearização (F)	r^2	E_a (kJ/mol)	Desvio (%)
0,05	$-16929z + 23,162$	0,971	140,748	3,947
0,15	$-19547z + 25,407$	0,948	162,514	2,576
0,3	$-19108z + 23,083$	0,947	159,885	2,183
0,45	$-18942z + 21,368$	0,958	157,494	3,322
0,6	$-20052z + 22,037$	0,942	165,712	3,766
Média			157,271	

A Figura 4.10 mostra a linearização feita através do método de Starink e a inclinação da reta é obtida pela relação $G \equiv \ln(\beta/T^{1,8})$ versus $w \equiv 1/T$.

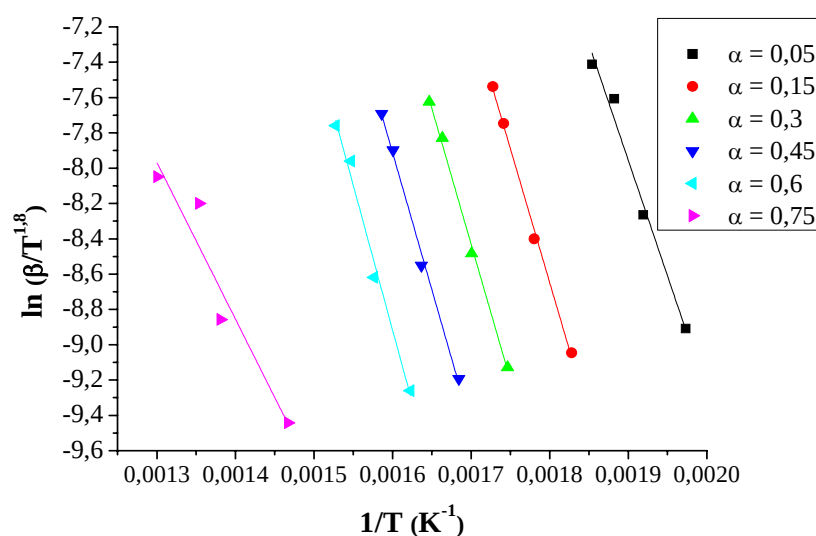


Figura 4.10 – Regressão linear para o método de Starink [$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$].

Os valores da energia de ativação calculados pelo método de Starink estão na Tabela 4.9 e a média resultou em 152,52 kJ/mol. Cardoso *et al.* (2010) calcularam a energia de ativação para a pirólise de pó de fumo pelo método de Starink e encontraram uma energia média de 135,951 kJ/mol. Por este método, a energia de ativação global do bagaço do sorgo foi maior que a do pó de fumo mencionada anteriormente.

Tabela 4.9 – Resultados – método de Starink [$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$].

α	Linearização (G)	r^2	E_a (kJ/mol)	Desvio (%)
0,05	$-13125w + 16,983$	0,985	146,141	2,178
0,15	$-15160w + 18,639$	0,997	152,701	0,991
0,3	$-15405w + 17,757$	0,997	153,464	0,961
0,45	$-15524w + 16,925$	0,996	153,833	1,186
0,6	$-16378w + 17,288$	0,987	156,447	2,086
Média			152,520	

Observando as tabelas anteriores referentes aos resultados dos modelos, pode-se concluir que o método de Osawa possui um desvio bem menor que os outros métodos. Todavia, como no método de K-A-S, Akahira e Sunose utilizaram a técnica da integração de Kissinger, acredita-se que o método de Starink seja um método teoricamente mais preciso, pois se trata de um aperfeiçoamento dos demais.

4.2.2.2 Partículas maiores

Para a partícula de tamanho $0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$, utilizou-se os mesmos modelos cinéticos e, assim, pôde-se comparar os valores dos parâmetros encontrados. A Figura 4.11 mostra a regressão obtida pelo modelo de Osawa.

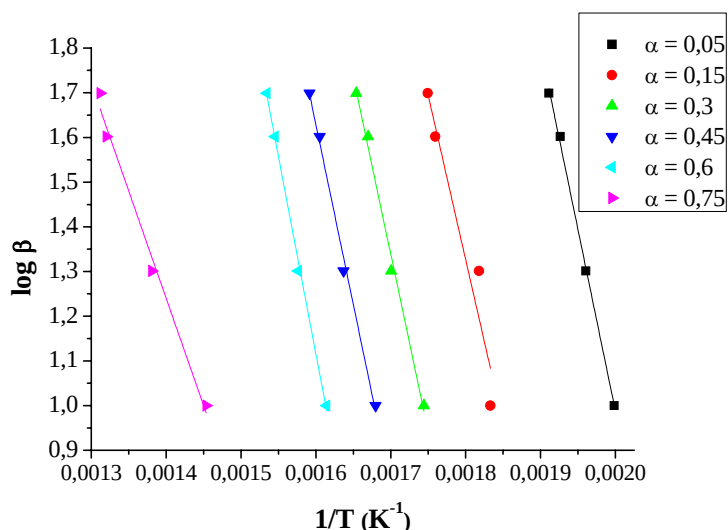


Figura 4.11 – Regressão linear para o método de Osawa [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

A Tabela 4.10 mostra os resultados da linearização pelo método de Osawa. É possível perceber que a média resultou em 146,62 kJ/mol, sendo maior que a energia de ativação da primeira faixa de tamanho mostrada anteriormente.

Tabela 4.10 – Resultados – método de Osawa [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

α	Linearização (D)	r^2	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	Desvio (%)
0,05	$-8127,7y + 17,242$	0,999	147,964	0,388
0,15	$-7344,7y + 14,546$	0,995	133,710	0,458
0,3	$-7917,6y + 14,798$	0,994	144,139	0,741
0,45	$-8049,4y + 14,507$	0,996	146,539	0,611
0,6	$-8828,8y + 15,241$	0,998	160,728	0,474
Média			146,620	

Assim como a primeira faixa de tamanho de partículas, este modelo (Osawa) apresenta coeficientes r^2 melhores que os outros modelos, principalmente porque este método não calcula a temperatura de conversão em função da taxa de aquecimento. Ressalta-se também que para esta faixa de partícula, os desvios foram menores e isto se deve ao fato de que a transferência de calor até o interior da partícula é influenciada pelo respectivo tamanho.

Os resultados das regressões para o modelo de K-A-S são apresentados na Figura 4.12 e na Tabela 4.11.

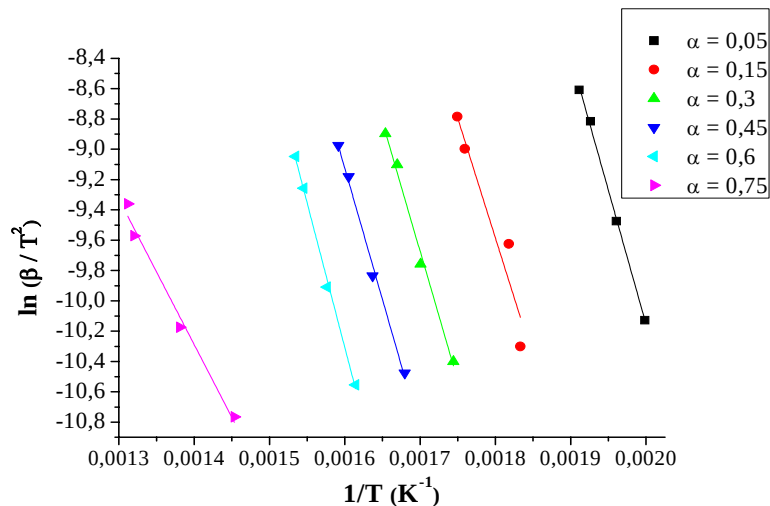


Figura 4.12 – Regressão linear para o método de K-A-S [0,425< d_p (mm)<0,5].

A média da E_a para o método de K-A-S resultou em 157,82 kJ/mol sendo bem parecido com o valor encontrado na primeira faixa de partícula.

Tabela 4.11 – Resultados – método de K-A-S [0,425< d_p (mm)<0,5].

α	Linearização (F)	r^2	E_a (kJ/mol)	Desvio (%)
0,05	$-17692z + 25,227$	0,999	147,091	0,895
0,15	$-21795z + 18,843$	0,988	181,203	1,154
0,3	$-19054z + 19,318$	0,993	158,415	1,700
0,45	$-17312z + 18,572$	0,995	143,932	1,398
0,6	$-19059z + 20,185$	0,997	158,456	1,083
Média			157,820	

Para o método de Starink o resultado da energia de ativação foi maior que o da primeira faixa de tamanho adotada neste trabalho. A Figura 4.13 e a Tabela 4.12 mostram os resultados deste método.

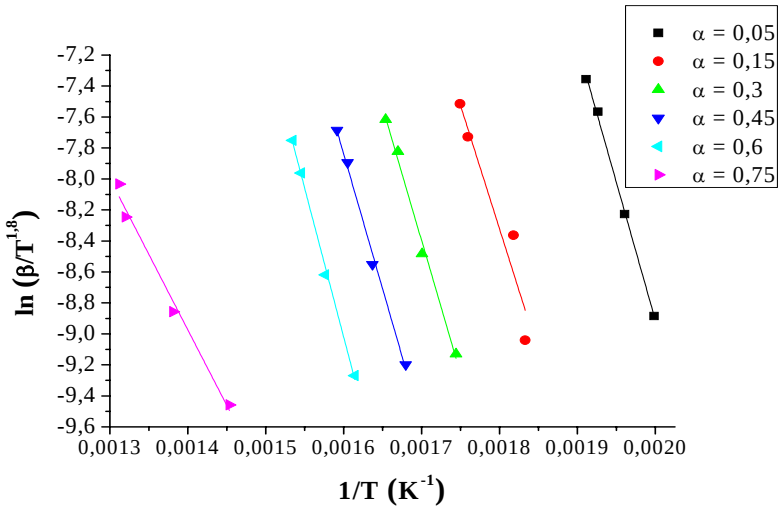


Figura 4.13 – Regressão linear para o método de Starink [0,425< d_p (mm)<0,5].

Tabela 4.12 – Resultados – método de Starink [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

α	Linearização (G)	r^2	E_a (kJ/mol)	Desvio (%)
0,05	$-17794w + 26,674$	0,998	160,654	0,896
0,15	$-15906w + 20,308$	0,989	155,010	1,200
0,3	$-17172w + 20,793$	0,993	158,825	1,711
0,45	$-17434w + 20,055$	0,995	159,599	1,399
0,6	$-19186w + 21,676$	0,997	164,649	1,083
Média			159,750	

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos das duas faixas de tamanho de partículas, a Tabela 4.13 compara os resultados de cada método.

Tabela 4.13 – Comparação da média da E_a para cada método e para as duas faixas de tamanho.

Métodos	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
	$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$	$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$
Osawa	127,911	146,620
K-A-S	157,271	157,820
Starink	152,520	159,750

Como pode ser observada na Tabela 4.13, a energia de ativação aumentou em todos os métodos com o aumento do tamanho da partícula, porém este aumento não foi tão significativo nos métodos de K-A-S e Starink. Esta mesma tendência foi encontrada por Santos *et al.* (2009), onde possivelmente este pequeno aumento nos valores de energia de ativação com o tamanho da partícula pode ser devido a uma menor facilidade de evolução dos voláteis através das partículas maiores. Vieira *et al.* (2010) concluíram também em seus estudos que a energia de ativação não é muito afetada pelo tamanho das partículas adotando estes modelos isoconversionais.

Através da composição química da biomassa foi possível calcular a quantidade de bagaço de sorgo para cada mol. O resultado médio obtido foi de 131,2 g/mol. Com este dado e com os resultados da Tabela 4.13 a E_a necessária para cada kg de bagaço pôde ser descrita na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Energia de ativação (base mássica).

Métodos	E_a (kJ/kg)	E_a (kJ/kg)
	$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$	$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$
Osawa	974,93	1117,53
K-A-S	1198,71	1202,89
Starink	1162,50	1217,61

A Tabela 4.15 mostra a comparação de vários tipos de biomassas. Note que a energia de ativação global é diferente para cada biomassa que está sendo estudada. Os valores da energia de ativação para o bagaço do sorgo foram bem próximos aos valores relatados pela literatura. YAO *et al.* (2008) concluíram que os valores de energia de ativação global fornecem informações sobre a energia necessária para iniciar uma reação.

Tabela 4.15 – Energia de ativação de algumas biomassas.

Referência Bibliográfica	Biomassa	Parâmetros cinéticos
VIEIRA <i>et al.</i> (2010)	Bagaço de cana	K-A-S – $E_a = 188, 16 \text{ kJ/mol}$
CARDOSO <i>et al.</i> (2010)	Pó de fumo	Osawa – $E_a = 103, 939 \text{ kJ/mol}$ Starink – $E_a = 135, 951 \text{ kJ/mol}$
RIEGEL <i>et al.</i> (2008)	Acácia Negra	Osawa – $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$
SANCHEZ <i>et al.</i> (2009)	Lodo de esgoto, esterco animal e resíduo sólido urbano.	Osawa – $E_a = 143 \text{ kJ/mol}$, 140 kJ/mol e 173 kJ/mol respectivamente.
LUANGKIATTIKHUN <i>et al.</i> (2008)	Três variedades de óleo de palma.	Modelo proposto por FONT <i>et al.</i> , (1991) – $E_a = 106 \text{ kJ/mol}$ a 176 kJ/mol.
YAO <i>et al.</i> (2008)	Fibra de 11 biomassas.	Osawa – $E_a = 162,8 \text{ kJ/mol}$ a 195,9 kJ/mol
SHUPING <i>et al.</i> (2010)	Microalga	K-A-S – $E_a = 145,713 \text{ kJ/mol}$

Os resultados da subseção a seguir foram fundamentais porque diferentemente da energia de ativação global obtidas pelos métodos isoconversionais, o método RPI estima os parâmetros cinéticos para cada reação ocorrida no processo de pirólise.

4.2.3 Cálculo dos parâmetros cinéticos – método de estimativa RPI

A Figura 4.14 mostra o resultado da simulação do modelo RPI (Anexo A) para uma taxa de aquecimento de 10°C/min e os dados experimentais obtidos por DTG.

As reações chamadas de R1, R2, R3, R4 e R5 foram estimadas conforme a Equação 2.16. A reação R1 pode ter como componente inicial a lignina na qual começa a se decompor em temperaturas mais baixas e, segundo Várhegyi *et al.* (2009) as baixas temperaturas favorece também a decomposição de açúcares e pectina em biomassas que geralmente não foram lavadas. As reações R2, R3 e R4 (SUNG e SEO, 2009; YANFEN e XIAOQIAN, 2010) podem ter como componentes majoritários a hemicelulose ($\pm 498\text{K}$ a $\pm 598\text{K}$), celulose ($\pm 550\text{K}$ a $\pm 670\text{K}$) e lignina, respectivamente. É importante destacar que a lignina começa a se decompor em temperaturas mais baixas ($\pm 450\text{K}$) e se estende até $\pm 773\text{K}$. A reação R5

são materiais voláteis que não se volatilizaram na primeira etapa da decomposição e outros componentes presentes na biomassa, segundo Resende (2003); Raad *et al.* (2006).

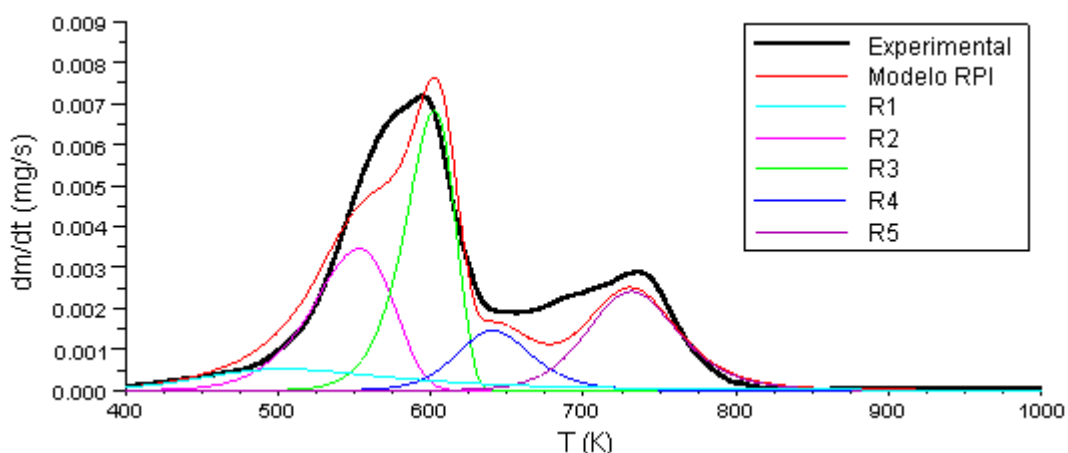


Figura 4.14 – Reações na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$].

Da mesma forma, foi aplicado o algoritmo para a segunda faixa de partícula adotada nesta dissertação, representada pela Figura 4.15. Observa-se que a presença da reação R5 (pico 2) também foi bem pronunciada na partícula maior.

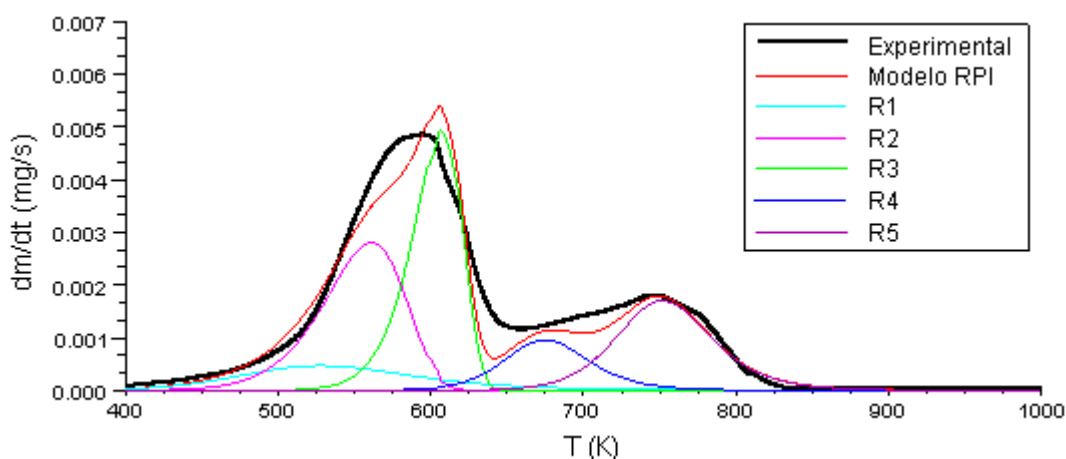


Figura 4.15 – Reações na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

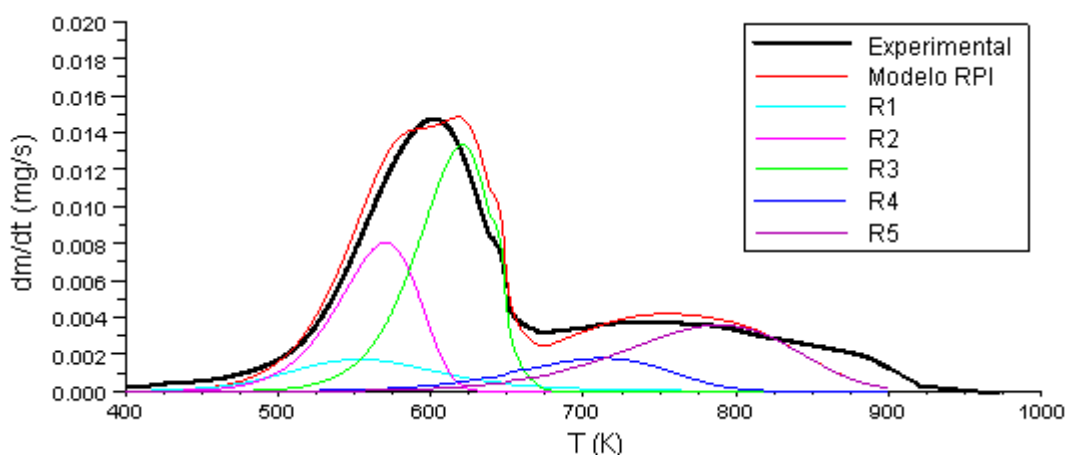
A quantidade de reações ou pseudo-componentes, como alguns autores nomeiam são, na maioria dos casos, três, ou seja, é importante destacar que a hemicelulose, celulose e a lignina são os principais componentes majoritários presentes na biomassa. Lira *et al.* (2010) estimaram os parâmetros cinéticos para três pseudo-componentes sendo eles a hemicelulose, celulose e a lignina. O resultado dos parâmetros cinéticos estimados para cada reação está descrita na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (10°C/min.).

Ordem de reação (n)	Reação	0,25 < d_p (mm) < 0,3		0,425 < d_p (mm) < 0,5	
		E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)
3	R1	52,1	912,000	53,0	915,170
1	R2	94,0	5,500 10 ⁶	96,0	5,900 10 ⁶
1	R3	182,5	8,340 10 ¹³	184,5	8,900 10 ¹³
2	R4	195,0	7,128 10 ¹²	197,0	7,967 10 ¹²
3	R5	220,0	4,003 10 ¹¹	222,0	5,500 10 ¹¹

Foi possível observar na Tabela 4.16, que a medida que a reação tende a uma alta temperatura, maior é a energia de ativação estimada. O fator pré-exponencial aumentou e depois houve uma pequena queda deste parâmetro a partir da R4. A literatura mostra que a E_a da celulose varia de 150 a 240 kJ/mol. Raad *et al.* (2006) encontraram 182,157 kJ/mol para a celulose, 98,631 kJ/mol para a hemicelulose e 46,558 kJ/mol para a lignina. Outro aspecto a ser ressaltado aqui é a pequena diferença entre a energia de ativação e o aumento do tamanho do tamanho da partícula em cada reação.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as reações ocorridas na taxa de 20°C/min. Foi possível notar uma diferença na representatividade do segundo pico destas figuras. Possivelmente, isso pode ser explicado porque a partícula de tamanho maior possui devolatilização mais lenta, podendo levar então a uma mudança no mecanismo da reação R5.

Figura 4.16 – Reações na taxa de aquecimento de 20°C/min [0,25 < d_p (mm) < 0,3].

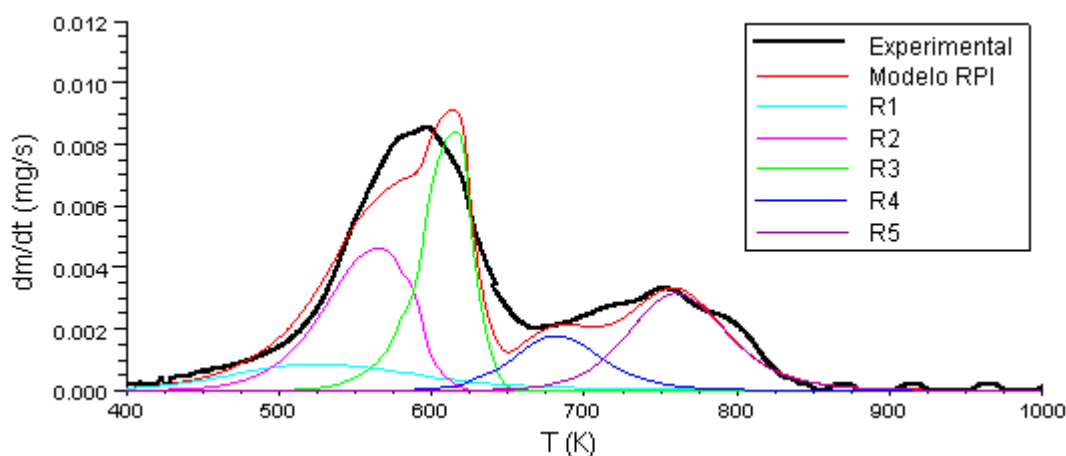


Figura 4.17 – Reações na taxa de aquecimento de 20°C/min [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

Os parâmetros cinéticos correspondentes a taxa de 20°C/min são mostrados na Tabela 4.17. Assim como na taxa de 10°C/min, a taxa de 20°C/min também é influenciada pelo tamanho da partícula, ou seja, a transferência de calor na partícula menor é mais rápida necessitando, portanto de menores energias de ativação e desta forma pode-se perceber um pequeno aumento na energia de ativação com o aumento do diâmetro da partícula.

Tabela 4.17 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (20°C/min).

		$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$		$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$	
Ordem de reação (n)	Reação	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3	R1	40	900,000	52,0	907,070
1	R2	92	$5,000 \cdot 10^6$	96,4	$5,300 \cdot 10^6$
1	R3	180	$9,000 \cdot 10^{13}$	181,0	$9,908 \cdot 10^{13}$
2	R4	193	$7,506 \cdot 10^{12}$	195,0	$8,200 \cdot 10^{12}$
3	R5	218	$4,165 \cdot 10^{11}$	227,0	$9,500 \cdot 10^{11}$

A Figura 4.18 corresponde a taxa de 40°C/min feita com a menor partícula e a Figura 4.19, taxa de 40°C/min com a maior partícula. Nestas figuras também foi possível observar uma pequena diferença do pico 2 a partir de 700K.

Na Figura 4.19 foi possível perceber uma continuidade da reação acima de 1000 K, diferentemente da Figura 4.18.

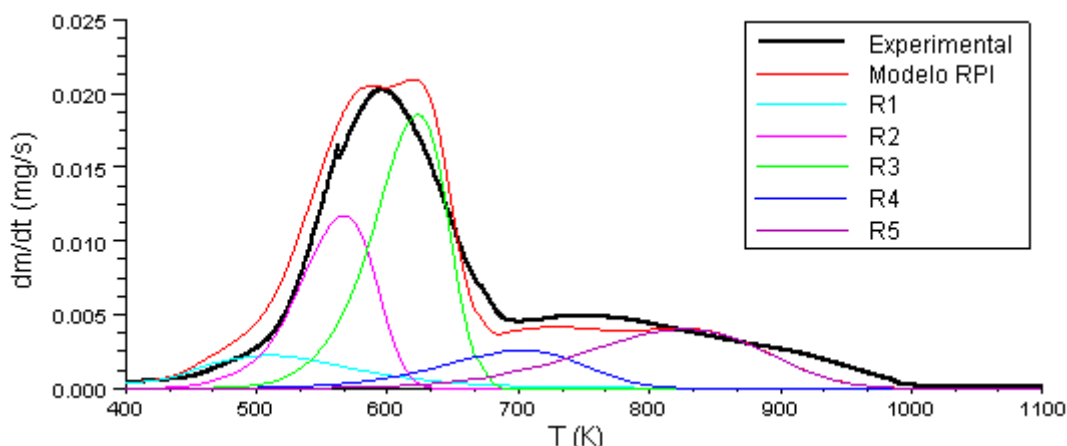


Figura 4.18 – Reações na taxa de aquecimento de 40°C/min [$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$].

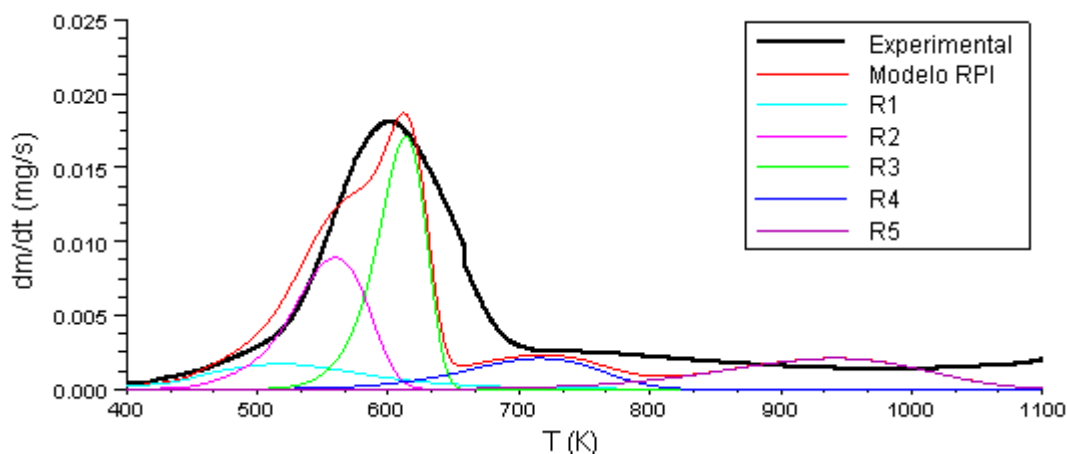


Figura 4.19 – Reações na taxa de aquecimento de 40°C/min [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

Os resultados referentes a taxa de 40°C/min dos parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 4.18. O tamanho das partículas nesta taxa também influenciou no aumento da energia de ativação.

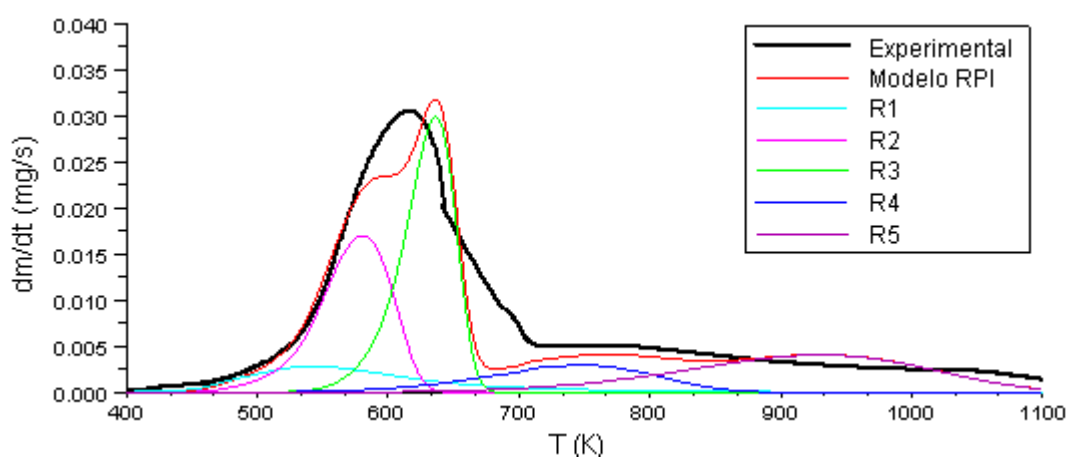
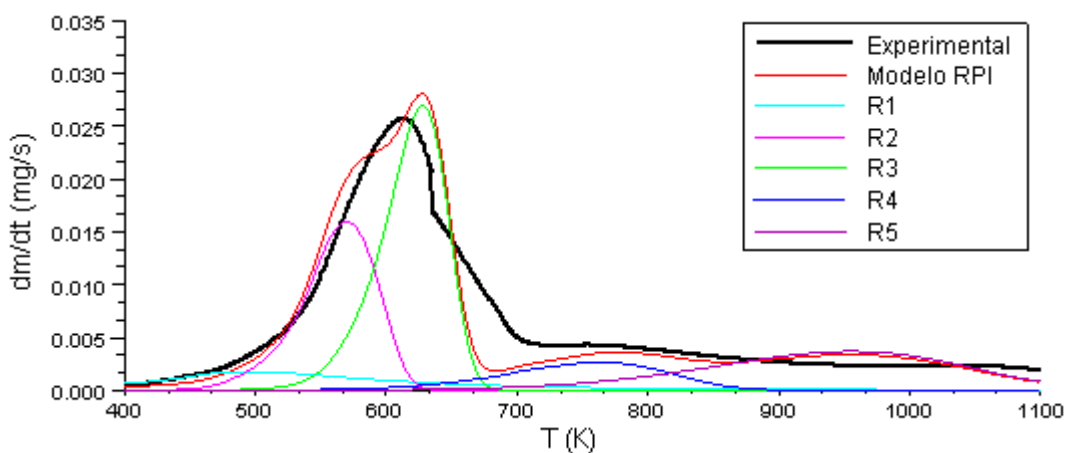
É possível observar que a energia de ativação obtida para as reações (ou pseudocomponentes) está consistente com a literatura, onde a celulose varia de 150 a 286 kJ/mol e a hemicelulose varia de 89 a 116 kJ/mol. A lignina geralmente varia de 18 a 65 kJ/mol.

Para Aboyade *et al.* (2011) a utilidade principal da análise cinética é mais prático do que teórico. Os autores estimaram os parâmetros cinéticos da decomposição do bagaço de sorgo considerando três pseudocomponentes e encontraram 200 a 300 kJ/mol para a hemicelulose, 163 a 245 kJ/mol para a celulose e 80 a 180 kJ/mol para a lignina.

Tabela 4.18 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (40°C/min).

Ordem de reação (n)	Reação	$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$		$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$	
		$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
3	R1	37,0	912,000	50,00	912,500
1	R2	90,6	$5,500 \cdot 10^6$	91,00	$5,900 \cdot 10^6$
1	R3	175,0	$1,075 \cdot 10^{14}$	177,34	$4,630 \cdot 10^{14}$
2	R4	185,3	$1,120 \cdot 10^{13}$	190,00	$2,030 \cdot 10^{13}$
3	R5	210,5	$3,200 \cdot 10^{12}$	217,00	$5,500 \cdot 10^{12}$

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram as reações em cada faixa de partícula para a taxa de 50°C/min. Observe que esta taxa não resultou em diferenças significativas no segundo pico.

Figura 4.20 – Reações na taxa de aquecimento de 50°C/min [$0,25 < d_p \text{ (mm)} < 0,3$].Figura 4.21 – Reações na taxa de aquecimento de 50°C/min [$0,425 < d_p \text{ (mm)} < 0,5$].

A Tabela 4.19 apresenta os resultados obtidos para a taxa de 50°C/min. A energia de ativação também aumentou com o tamanho da partícula.

Tabela 4.19 – Comparação dos parâmetros cinéticos obtidos para as duas faixas de tamanho de partículas (50°C/min).

		0,25 < d_p (mm) < 0,3		0,425 < d_p (mm) < 0,5	
Ordem de reação (n)	Reação	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	k_0 (s ⁻¹)
3	R1	35,7	855,0	51,5	860,0
1	R2	90,0	2,1 10 ⁶	90,3	3,0 10 ⁶
1	R3	172,3	3,6 10 ¹⁴	175,0	4,9 10 ¹⁴
2	R4	180,0	4,4 10 ¹³	189,9	3,7 10 ¹³
3	R5	205,0	4,5 10 ¹²	215,3	6,5 10 ¹¹

Além de comparar os parâmetros cinéticos com o tamanho da partícula é importante relacionar estes parâmetros com a taxa de aquecimento. Desta forma, as Tabelas 4.20 e 4.21 mostram esta relação para os dois tamanhos de partículas.

Tabela 4.20 – Comparação da energia de ativação com a taxa de aquecimento [0,25 < d_p (mm) < 0,3].

	10°C/min	20°C/min	40°C/min	50°C/min
R1 (kJ/mol)	52,1	40,0	37,0	35,7
R2 (kJ/mol)	94,0	92,0	90,6	90,0
R3 (kJ/mol)	182,5	180,0	177,0	172,3
R4 (kJ/mol)	195,0	193,0	185,3	180,0
R5 (kJ/mol)	220,0	218,0	210,5	205,0

Tabela 4.21 – Comparação da energia de ativação com a taxa de aquecimento [0,425 < d_p (mm) < 0,5].

	10°C/min	20°C/min	40°C/min	50°C/min
R1 (kJ/mol)	53,0	52,0	50,0	51,5
R2 (kJ/mol)	96,0	96,4	91,0	90,3
R3 (kJ/mol)	184,5	181,0	177,3	175,0
R4 (kJ/mol)	197,0	195,0	190,0	189,9
R5 (kJ/mol)	222,0	227,0	217,0	215,3

A Tabela 4.20 mostrou que a E_a diminuiu significativamente da taxa de 10°C/min para 50°C/min na R1 quando se comparada com a Tabela 4.21. Todavia, percebe-se que a influência da taxa de aquecimento sobre a energia de ativação para um conjunto de mesma faixa de tamanho aparentemente não mostrou uma tendência clara, já que o resultado obtido com as partículas maiores representada pela Tabela 4.21 mostrou que em algumas reações a

energia cinética aumentou de uma taxa para outra. Esta mesma tendência foi observada por Santos *et al.* (2009) ao estimar os parâmetros cinéticos para o modelo a um estágio. Em conjuntos de tamanho de partículas, os autores perceberam uma pequena queda da energia de ativação com o aumento da taxa de aquecimento e em outros casos os autores perceberam que não havia uma tendência clara em todas as taxas.

Valverde *et al.* (2000) obtiveram resultados semelhantes aos deste trabalho com taxas de 10, 30, 50, 70 e 100 °C/min. Os autores encontraram quatro reações, em que obteve 43,6 ; 167,6 ; 199,2 e 227,0 kJ/mol respectivamente. Os autores ainda concluíram que possivelmente a segunda, terceira e quarta reação poderiam ter em maior parte da evolução a hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

Os desvios e os valores do quadrado dos coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Desvios e quadrado dos coeficientes de correlação.

$\beta(^{\circ}\text{C} / \text{min})$	$0,25 < d_p(\text{mm}) < 0,3$		$0,425 < d_p(\text{mm}) < 0,5$	
	Desvio (TG %)	r^2	Desvio (TG %)	r^2
10	1,018	0,998	1,110	0,985
20	0,996	0,997	1,121	0,984
40	2,234	0,996	3,564	0,987
50	1,725	0,996	2,332	0,971

Pode-se observar que o quadrado do coeficiente de correlação varia de 0,971 a 0,998 e o menor e o maior desvio correspondem respectivamente a 0,996 e 3,564. Os maiores desvios são das taxas de 40°C/min. e 50°C/min. para os dois tamanhos de partículas. Assim, a heterogeneidade da biomassa (uma variedades de componentes) leva a desvios consideráveis, devido a dificuldade de se estimar os parâmetros cinéticos de todas as possíveis reações.

4.3 Micropirolisador Py-GC

4.3.1 Pirólise lenta

A análise dos compostos obtidos da pirólise do bagaço do sorgo está mostrada na Figura 4.22. A Tabela 4.23 mostra os principais compostos analisados nas condições de pirólise lenta do bagaço do sorgo.

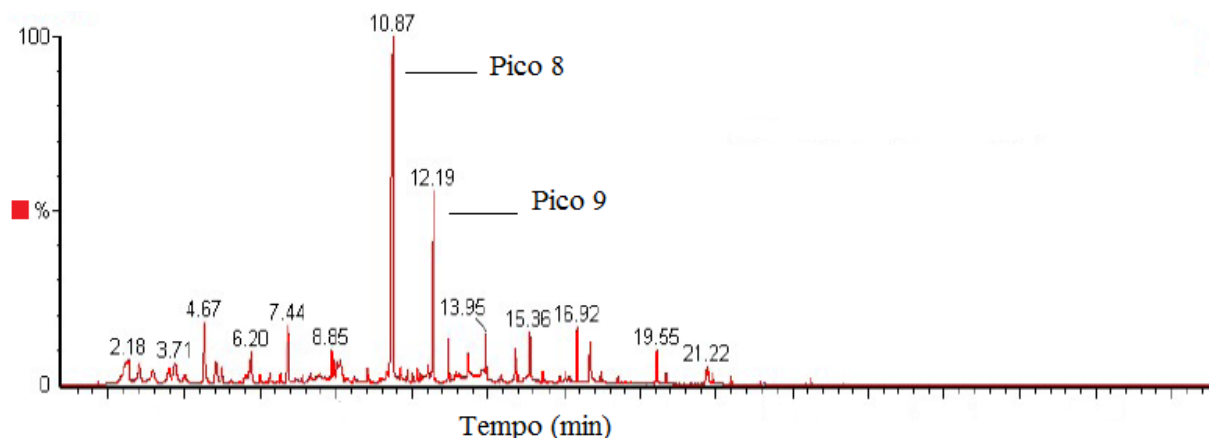


Figura 4.22 – Pirograma da pirólise lenta (20°C/min até 900°C).

É possível observar na Figura 4.22 que o composto predominante foi referente ao pico 8 que segundo a biblioteca e a análise qualitativa representa o composto chamado de Benzofurano, 2,3-Dihidro. O segundo composto predominante foi o 2-Metoxi-4-Vinilfenol (pico 9). É interessante ressaltar que foi feita uma pesquisa no Chemical Dicionário para descrever a fórmula química dos principais compostos identificados nesta análise.

A Tabela 4.23 comprova a natureza fenólica citada na literatura referente à ocorrência de compostos de baixo peso molecular (monômeros) derivados da lignina (MARTINS *et al.*, 2007).

Tabela 4.23 – Compostos obtidos nas condições de pirólise lenta (20°C/min até 900°C).

Pico	Tempo de retenção (min.)	Compostos
1	4,67	Furfural
2	5,04	2-Furanometanol
3	5,24	1-(Acetiloxi), 2-Propanona
4	6,20	6-Oxa-Biciclo (3.1.0) Hexano-3-one
5	7,44	2,2-Dietil-3-Metil, Oxazolidine
6	8,85	2-Metoxifenol
7	8,93	2,3-Anidro-D-Galactosana
8	10,87	Benzofurano, 2,3-Dihidro
9	12,19	2-Metoxi-4-Vinilfenol
10	12,67	Fenol, 2,6-Dimetoxi
11	13,95	Fenol, 2-Metoxi-5-(1-Propenil)
12	14,89	2H-1-Benzopirano-2-One, 3,4-Dihidro-6-Hidroxi
13	15,36	3',5'-Dimetoxiacetofenona
14	16,92	Fenol, 2,6-Dimetoxi-4-(2-Propenil)
15	17,36	4-Hidroxi-2-Metoxicinnamaldeído
16	19,55	Ácido Hexadecanóico
17	19,88	3,5-Dimetoxi-4-Hidroxicinnamaldeído
18	21,22	2-Metil-Z,Z-3,13-Octadecadienol
19	21,41	Ácido Octadecanóico
20	22,01	Indane-1,3-Dione, 2-(3-Hidroxifenil)

Foram identificados compostos derivados da termodegradação de polissacarídeos (celulose e hemicelulose), com destaque para furfural, 2-furanometanol, 2,3-Anidro-D-Galactosana e 2,3-Dihidro-Benzofurano.

O 2,3-Dihidro-Benzofurano possui fórmula química C_8H_8O . O benzofurano é extraído do alcatrão da hulha que é um líquido marrom de elevada viscosidade e que cheira a naftalina. Este composto que apareceu com predominância na pirólise analítica possui um aroma doce e atualmente é utilizado para fabricar um plástico chamado resina cumareno-indeno. Esta resina resistente à corrosão tem aplicação para produzir tintas e vernizes. Além disso, esta resina é utilizada em revestimentos para produtos de papel e tecidos. Esta resina também foi aprovada para uso em embalagens de alimentos e como um revestimento protetor de frutas cítricas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1995).

O furfural é um composto heterocíclico aromático de fórmula química $C_5H_4O_2$. Este composto geralmente aparece em materiais lignocelulósicos, sendo que uma tonelada gera normalmente 30 litros de furfural. O furfural é um composto cancerígeno e quando ocorre a queima prévia da cana para colheita, este composto aumenta. No caso do bagaço do sorgo, este composto é o primeiro da degradação da hemicelulose. O 2-furanometanol também é um composto heterocíclico aromático de fórmula química $C_5H_6O_2$. É importante destacar que o furano é produzido a partir do furfural. O 2,3-Anidro-D-Galactosana é um carboidrato e provavelmente é um produto da degradação secundária da galactose ($C_6H_{12}O_6$), sendo, portanto o primeiro composto da decomposição térmica da celulose. Entre os monômeros da lignina detectados destacam-se o guaiacol (2-Metoxifenol) de fórmula química $C_7H_8O_2$, 4-vinilguaiacol (2-Metoxi-4-Vinilfenol) de fórmula química $C_9H_{10}O_2$, seringol (2,6-Dimetoxi-Fenol) de fórmula química $C_8H_{10}O_3$ e as substâncias como 2,6-Dimetoxi-4-(-2-Propenil) fenol são prováveis produtos da degradação secundária do eugenol que possui fórmula química $C_{10}H_{12}O_2$ da mesma forma que foram encontrados por MARTINS *et al.* (2007).

É importante destacar que o bagaço do sorgo não foi previamente tratado e provavelmente por este motivo ocorre a decomposição de alguns componentes ou uma variedade de componentes que foram chamados nesta dissertação de reação R4 e R5. Para uma melhor visualização dos componentes, uma pequena comparação dos resultados nas mesmas condições de operação do micropirolisador Py-GC com o TG foi feita. Com os resultados da Tabela 4.23 foi possível concluir que as reações obtidas com o aquecimento do

bagaço do sorgo a 20°C/min até 900°C em altas temperaturas possui além de outros componentes, ácidos graxos, entre eles destacam-se ácido hexadecanóico, 2-metil-Z,Z-3,13-octadecadienol e ácido octadecanóico. O ácido hexadecanóico também conhecido como ácido palmítico possui fórmula química $C_{16}H_{32}O_2$ e como o próprio nome indica, é o principal (e em maior quantidade) componente do óleo de palma, ou mais conhecido como azeite de dendê. O composto 2-metil-Z,Z-3,13-octadecadienol possui fórmula química $C_{18}H_{34}O$ e pode ser chamado de 9-octadecenal sendo classificado como um éster de ácido graxo de origem vegetal. O ácido octadecanóico possui fórmula química $C_{18}H_{36}O_2$ e é também um ácido graxo sendo mais comumente chamado de ácido esteárico. É importante ressaltar que estes três produtos descritos anteriormente são óleos vegetais e que a partir do ácido esteárico, por exemplo, são obtidos produtos como cosméticos, bronzeadores, sabonetes etc. É sabido que a lignina começa a se degradar em aproximadamente 230°C e pode chegar até 650°C, e com certeza neste quarto pico que pôde ser observado nas figuras de DTG, ainda existe formação de produtos da lignina, porém pelo seu formato pronunciado não se pode afirmar que este pico seja apenas de lignina, principalmente pelo fato do bagaço do sorgo não ter sido tratado previamente para retirar componentes extras além da celulose, hemicelulose e lignina.

4.3.2 Pirólise rápida

A análise dos produtos obtidos da pirólise rápida do bagaço do sorgo está mostrada na Figura 4.23.

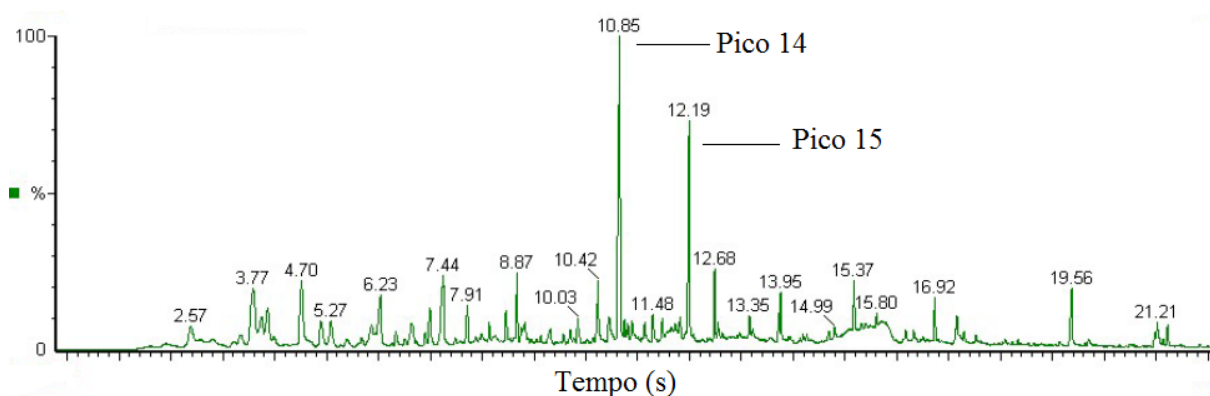


Figura 4.23 – Pirograma da pirólise rápida (750°C por 30 s).

É importante destacar que o composto predominante, segundo a Figura 4.23 foi o pico 14 e também, assim como encontrado na pirólise lenta, este composto é chamado de Benzofurano, 2,3-Dihidro e o segundo composto predominante (pico 15) também foi um fenol chamado de 2-Metoxi-4-Vinilfenol.

A Tabela 4.24 mostra a natureza fenólica a partir do aquecimento da biomassa. É possível observar também que diferentemente da pirólise lenta, os compostos da pirólise rápida não começou a decomposição com o composto furfural, mas sim com o composto 1,2-Propanediol, 2-Acetato de fórmula molecular $C_5H_{10}O_3$ e que segundo o dicionário químico pode também ser chamado de 1-Hidroxipropano-2-yl Acetato. A literatura mostra também que o ácido acético, ácido fórmico e outros aparecem em quantidade significativa no bio-óleo. Desta forma, o segundo composto formado é o ácido acético de fórmula $C_2H_4O_2$.

Tabela 4.24 – Compostos obtidos nas condições de pirólise rápida (750°C por 30 s).

Pico	Tempo de retenção (s)	Composto
1	2,57	1,2-Propanediol, 2-Acetato
2	3,77	Ácido acético, 2-Metilpropil éster
3	4,05	3-Amino-2-Oxazolidinone
4	4,7	2-Ciclopenten-1-One, 3-Metil
5	5,08	1,6;2,3-Dianidro-4-O-Acetil-Beta-D-Allopiranose
6	5,27	4-Penten-2-One, 4-Metil
7	6,23	6-Oxa-Biciclo(3.1.0)Hexan-3-One
8	6,83	Ciclohexanol, 2,4-Dimetil
9	7,44	2,4-Imidazolidinedione, 3-Metil
10	7,91	2-Ciclopenten-1-One, 2-Hidroxi-3-Metil
11	8,65	Fenol, 3-Metil-
12	8,87	Fenol, 2-Metoxi-
13	10,03	Fenol, 4-Etil-
14	10,85	Benzofurano, 2,3-Dihidro-
15	12,19	2-Metoxi-4-Vinilfenol
16	12,68	Fenol, 2,6-Dimetoxi-
17	13,95	Fenol, 2-Metoxi-4-(1-Propenil)
18	15,37	3',5'-Dimetoxiacetofenona
19	15,94	D-Allose
20	16,92	Fenol, 2,6-Dimetoxi-4-(2-Propenil)
21	17,35	4-Hidroxi, 2-Metoxicinnamaldeído
22	19,56	Ácido Hexadecanóico

Assim como na pirólise lenta houve também a presença de monômeros da lignina e entre eles destacam-se os compostos 12, 15 e 16 que são respectivamente o guaiacol, 4-vinilguaiacol e o seringol, além de outros fenóis na pirólise rápida.

Outro fator a ser destacado foram os compostos resultantes do pico 5 e do pico 19. Estes compostos foram observados qualitativamente na pirólise rápida, também sendo classificados como carboidratos e na pirólise lenta estes compostos não tiveram destaque.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O objetivo de estudar o bagaço do sorgo para fins energéticos através das principais caracterizações de biomassas foi alcançado. As características físico-químicas foram importantes para se compreender melhor os resultados obtidos a partir da análise termogravimétrica. Nesta Dissertação foi possível obter os parâmetros cinéticos e o objetivo de estudar os produtos da pirólise através do Py-GC para uma melhor interpretação das reações ocorridas com o aquecimento da biomassa também foi atingido.

Com base nos resultados das caracterizações descritas nesta Dissertação, o poder calorífico superior foi de 19,33 MJ/kg, valor compatível com outras biomassas e principalmente com o bagaço da cana. A análise elementar demonstrou um alto valor de carbono e na análise imediata a cinza resultou em 9,5%, sendo considerada baixa se comparada a outras biomassas, o que favorece rendimentos maiores de líquidos pirolíticos. A umidade também foi um fator de extrema importância, já que uma alta umidade não permite que o material alcance altas temperaturas com um menor tempo de residência, ou seja, o material precisaria de uma secagem prévia e isto implicaria em necessidade de maior energia para o processo. Os resultados do bagaço do sorgo demonstraram uma baixa umidade do material, portanto este não pode ser um fator que tenha influenciado nas análises termogravimétricas, já que após a secagem do material até 100°C, a umidade de 7,61% é a residual. A composição química foi também muito importante, pois além de fornecer resultados dos principais componentes encontrados na literatura, esta análise permitiu concluir que existem outros componentes presentes no bagaço do sorgo além da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

As curvas típicas de TG da pirólise do bagaço do sorgo apresentaram duas etapas de volatilização. A primeira etapa em temperaturas mais baixas foi atribuída principalmente à decomposição da hemicelulose e celulose. A segunda etapa é a presença da decomposição da lignina e ainda materiais que não se volatilizaram na primeira etapa. Foi possível perceber ainda que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a perda de massa. Além disso, verificou-se que as menores taxas de aquecimento provocaram um deslocamento das curvas termogravimétricas para menores temperaturas.

Os modelos isoconversionais adotados permitiram concluir que os modelos de Starink e K-A-S tiveram resultados de energia de ativação próximos entre si. Além disso, o método de Starink é considerado mais preciso devido ao fato do método de Starink ser um método genérico dos modelos cinéticos existentes. A relação entre a energia de ativação e o tamanho das partículas é diretamente proporcional, mas os resultados para o bagaço do sorgo permitiram observar que este aumento não foi tão significativo. Assim, conclui-se que a princípio não seria pertinente gastar energia para triturar as partículas, principalmente porque o bagaço do sorgo possui forma de fibras, dificultando ainda mais este processo de trituração.

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos através de dados termogravimétricos pelo modelo de reações paralelas independentes (RPI) permitiram concluir que há uma relação entre o aumento da taxa de aquecimento e a queda de energia de ativação. Este fato também pôde ser observado por outros autores porque a transferência de calor até o interior das partículas aumenta com a taxa de aquecimento, diminuindo, assim, a energia de ativação. Porém este fato, neste tipo de estimativa, também não foi tão significativo nas duas faixas de tamanhos de partículas adotadas neste trabalho.

É importante destacar o efeito da taxa de aquecimento nos produtos da pirólise. Foi possível verificar a presença de dois picos na derivada da perda de massa. O primeiro pico correspondente a degradação majoritária da hemicelulose e celulose foi observado em todas as taxas de aquecimento e nas duas faixas de tamanhos de partículas adotadas. Já, o segundo pico correspondente a lignina e a outras reações simultâneas foi representativo somente nas menores taxas de aquecimento. Isto ocorre devido à velocidade de degradação térmica quase constante apresentada pela lignina em uma extensa faixa de temperatura. Desta forma, como a lignina é responsável pelo maior rendimento de carvão, é possível afirmar o que a literatura já concluía, ou seja, as taxas mais baixas de aquecimento são responsáveis por alto rendimento do carvão na pirólise lenta.

A temperatura para realizar a pirólise, também, constitui um fator de extrema importância. Altas temperaturas têm relação direta com o rendimento de bio-óleo, enquanto, baixas temperaturas influenciam no rendimento de carvão vegetal. Com o aumento da temperatura, a holocelulose sofre total degradação com bastante antecedência, em relação à lignina. Este fato pôde ser observado na derivada da perda de massa, que a partir de $\pm 350^{\circ}\text{C}$ com o aumento da taxa de aquecimento, o primeiro pico se deslocou para maiores temperaturas. Nas taxas de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a perda de massa referente a degradação da lignina foi mais estável. Ou seja, altas temperaturas e altas taxas de aquecimento, menor rendimento de carvão vegetal.

A análise de pirólise analítica proporcionou conhecer os compostos obtidos em pirólise lenta nas mesmas condições de operação realizada na termogravimetria e pirólise rápida. Nesta análise foi possível concluir que os componentes com maior predominância na pirólise lenta e na pirólise rápida do bagaço do sorgo foram o Benzofurano, 2,3-Dihidro e o composto 2-Metoxi-4 Vinilfenol. A literatura fornece as faixas de decomposição dos principais componentes da biomassa e isto foi fundamental para se compreender as reações ocorridas nos resultados da análise termogravimétrica e comparar com os compostos obtidos pela pirólise analítica. Um estudo exploratório para verificar a temperatura ótima para rendimentos de bio-óleo através desta análise qualitativa tem se mostrado vantajoso no que se refere à redução de tempo gasto com testes preliminares na planta de pirólise.

Além das conclusões mencionadas anteriormente é interessante lembrar as potencialidades do bagaço do sorgo para fins energéticos, principalmente ao se comparar com o bagaço da cana. Foram listadas neste trabalho as vantagens como o poder calorífico superior, teor de holocelulose, teor de lignina etc. Além destas características, vantagens como o fato do sorgo possuir um ciclo curto, quantidade significativa de produção de biomassa e condições favoráveis de plantio também, foram destacadas. São por estas vantagens e outras que o sorgo tem sido estudado para complementar a cana no período de entressafra. Ressalta-se também, que atualmente, existem pesquisas pela busca de um sorgo mais açucarado com uma produtividade maior que a da cana-de-açúcar e que em um futuro não muito distante, esta biomassa terá como principal destino fins energéticos, mostrando então, a importância do presente trabalho.

5.2 Sugestões

Como sugestões para continuação deste trabalho ficam as seguintes propostas:

1. Ensaios de pirólise rápida do bagaço de sorgo no reator de bancada (leito fluidizado borbulhante com inerte) em fase final de instalação: eficiência do processo de termoconversão e análises físico-químicas do bio-óleo e demais produtos;
2. Pirólise analítica (micropirolisador acoplado ao espectrômetro de massas) para investigar o efeito de adição de alguns tipos de sais inorgânicos no bagaço de sorgo (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, por exemplo, em pequenas quantidades) na composição dos principais produtos;

3. Caracterização físico-química, TG, pirólise analítica e pirólise no reator de bancada para outros tipos de biomassas, como por exemplo, o bagaço do sorgo sacarino ou outras variedades de sorgo em fase final de desenvolvimento;
4. Estudos de avaliar a estabilidade dos bio-óleos produzidos (acidez, viscosidade etc);
5. Esforços para o desenvolvimento da pirólise rápida em temperaturas mais moderadas (inferiores á 500 °C) para favorecer o balanço energético do processo e redução dos custos de produção e também um bio-óleo com propriedades físicas mais favoráveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOYADE, A.O.; HUGO, T.J.; CARRIER, M.; MEYER, E.L.; STAHL, R.; KNOETZE, J.H.; GORGENS, J.F. *Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere*. Thermochimica Acta. Accepted Manuscript. 2011.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. 2,3 – *Benzofurano*. Departamento de Salud y Servicios Humanos. (1995).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8633/84. *Carvão vegetal: determinação do poder calorífico – método de ensaio*.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13999. *Papel, cartão, pasta celulósica e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após incineração a 525°C*.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7989. *Pasta celulósica e madeira – Determinação de lignina insolúvel em ácido*.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14853. *Madeira – Determinação do material solúvel em etanol: tolueno e em diclorometano*.
- AGRAWAL, R. K. *Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose – i. the three reaction model*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 66, p. 403 – 412, 1988.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA - ANEEL. *Biomassa*, 2005. Disponível em:
<[http: www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf) -> Acessado em 20 de setembro de 2010.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. *Joint convention of four electrical institutes*. Res. Rep. Chiba Inst. Technol, vol.16, p.22-31, 1971.

- ANTAL, M. J.; MORTEN, G. *The art, science, and technology of charcoal production*. Ind. Eng. Chem. Res. Washington, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.
- ASADULLAH, M.; MIYAZAWA, T.; ITO, S.; KUNIMORI, K.; YAMADA, M.; TOMISHIGE, K. *Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency*. Appl Catal A; vol. 267: pag. 95-102, 2004
- ATKINS, P; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Oxford University and University of Northern Colorado. 354 págs. Bookman, Porto Alegre, 2001.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2004). Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENSeriesCompletas.aspx>>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2007). Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2007_Versao_Completa.pdf>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2009). Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2009.pdf>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL – BEN (2010). Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.
- BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals*. Part 1: Pyrolysis systems. Energy Conversion and Management. Vol.50. p.3147-3157, 2009.
- BETHGE, P.; BREDOW, R. V.; SCHWÄGERL, C. *Quanto custaria para salvar a natureza?* Trad. George El Khouri Andolfato (2008). Disponível em:

<<http://blog.controversia.com.br/2008/06/21/quanto-custaria-para-salvar-a-natureza-parte-7/>>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.

BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. *Devolatilization rate of biomasses and coal biomass blends: an experimental investigation*. Fuel, London, v.81, p.1041-1050, 2002.

BINGYAN, X.; CHUANGZHI, W.; ZHENGFEI, L.; GUANG, Z.X. *Kinetic study on biomass gasification*. Solar Energy, v. 49, n.3, p. 199-204, 1992.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S.H.W. *Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia*. Programa de mestrado em Engenharia de Processos. Joinville-SC, 2008.

BRIDGWATER, A.V., PEACOCKE, C. *Biomass Fast Pyrolysis*. Presented at: Second Biomass Conference of the Americas, Portland, USA, august, p. 1037-1047, 1995.

BRIDGWATER, A.V. *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*. Catalysis Today, no29, Elsevier, p.285-295, 1996.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, C. *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.4, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNICK, S.; PISKORZ J. *An Overview of Fast Pyrolysis*. In:_____ (Ed.). Progress in Thermochemical Biomass Conversion. [S. l.:] IEA Bioenergy; Blackwell Sciences, 2001. p. 977-997.

BRIDGWATER, C.; CSERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PIISKORZ, J.; RADLEIN, D. *Fast Pyrolysis of Biomass: a handbook*. Aston University, Bio-Energy Research Group, UK, 2008. 188p.

BROWNING, B.L. *Methods of Wood Chemistry*, Vol. 2. (New York: Interscience), 1967.

CAMPUS FCT: Disponível em:

http://campus.fct.unl.pt/afr/ipa_9900/grupo0051_recnaturais/biomassa.htm.

Acessado em 15 de outubro de 2010.

CAMARGO, F.L. *Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. 2006.

CARDOSO, C. R.; CERQUEIRA, D. A.; ATAÍDE, C. H. *Termogravimetria: estudo cinético da pirólise de pó de fumo*. XVIII COBEQ, 2010.

CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA – CTC. Disponível em:

http://www.ctcanavieira.com.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=366&Itemid=1315. Acessado em: 13 de setembro de 2010.

CERES: Disponível em: <http://www.ceres.net/ceressementes/Etanol/Etanol-Vantagens.html>.

Acessado em 21 de outubro de 2010.

CHAVES H.J. *Introdução à Cromatografia Gás-Líquido de Alta Resolução*. Dias de Sousa, Ltda., ISBN 972-967-900-2, 207 págs. (1996).

CHEMICAL DICIONÁRIO. Disponível em: <http://www.chemnet.com/>. Acessado em 15 de setembro de 2010.

CENTRO DE COOPERAÇÃO INTERNACIONAL EM PESQUISA AGRONÔMICA PARA O DESENVOLVIMENTO - CIRAD. Disponível em: <http://www.cirad.org.br/>. Acessado em 10 de setembro de 2010.

COLLINSON, S.R.; THIELEMANS, W. *The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin*. Coordination Chemistry Reviews, vol. 254 (2010) págs.1854–1870

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. Disponível em:
<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/2164a96441ac6fbf8375c07880cb7a08..pdf>. Acessado em 20 de setembro de 2010.

CORTEZ, L.A.B., LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. *Biomassa para energia*. Editora UNICAMP. Campinas-SP, 2008.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS – CPTEC. *Alcool de sorgo reduz emissões de gases-estufa*. Disponível em:
<http://www7.cptec.inpe.br/noticias/faces/impressao.jsp?idConsulta=11204&idQuadr>
[os](http://www7.cptec.inpe.br/noticias/faces/impressao.jsp?idConsulta=11204&idQuadr). Acessado em 05 de setembro de 2010.

DERMIBAS, A. *Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell*. Bioresource Technology, v.66, n.3, pg. 247-252, 1998.

EMBRAPA MILHO E SORGO. Disponível em :
http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/sorgo_4_ed/mercado.htm. Acessado em 05 de outubro de 2010.

FESTUCCI-BUSELLI, R.A.; OTONI, W.C.; JOSHI, C.P. *Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants*. Brazilian Journal Plant Physiology, Rio de Janeiro, vol.19, n°1, p.1-13, 2007.

FIGUEIREDO, C.K. *Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de Eucaliptus grandis*. Dissertação de mestrado em Ciências Florestais, 104 págs. Universidade de Brasília, 2009.

FILHO, C.V.G. *Levantamento do potencial de resíduos de borracha no Brasil e avaliação de sua utilização na indústria da construção civil*. Dissertação de mestrado, Curitiba, 2007. 138 págs. Disponível em:
<http://www.lactec.org.br/mestrado/dissertacoes/arquivos/CarlosVicente.pdf>.
Acessado em 20 de novembro de 2010.

- FONT, R.; MARCILLA, A.; VERDU, E.; DEVESA, J. *Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells impregnated with CoCl₂*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 21, 249–264.(1991).
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. *Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products*. Fuel, v. 75, n. 5, p. 565 – 573, 1996.
- GIANESELLA, M. *Pyrolytic kinetics of ligno-cellulosic biomass*. Politechnic of turin first school of engineering. April, 2010.
- GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A.; WYMAN, C.E. *Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China*. Bioresource Technology, vol.96, p.985-1002, 2004.
- GÓMEZ, E.O. *Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão*, 2002. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola.
- GOYAL, H.B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review Renewable and Sustainable*. Energy Reviews, vol.12, pp.504-517, 2008.
- GUARDANI, R.; SKRUSDELIAUSKAS, A.T.; DERENZO, S.; GIOIELLI, L.A. *Efeito da forma de partícula sobre a distribuição granulométrica medida por difração de laser*. In: ENEMP – Encontro Nacional de Meios Porosos, vol.2, p.369-380. São Carlos, 1993.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Levantamento sistemático da produção agrícola*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/default.shtm>. Acessado em: 10 de setembro de 2010.
- KANEKO, F.H.; TARSITANO, M.A.A.; RAPASSI, R.M.A.; CHIODEROLI, C.A.; NAKAYAMA, F.T. *Análise econômica da produção de cana-de-açúcar*

- considerando-se a terceirização das operações agrícolas: o caso de um produtor.* Goiânia-GO. v. 39, n. 3, p. 266-270. (2009). Disponível em :<
<http://www.revistas.ufg.br/index.php/pat/article/viewFile/6017/5374>>. Acessado em:
01 de março de 2011.
- KHUAD, R.C.; SINGH, A. *Lignocellulosic biotechnonology: current and future prospects.* Critical Rewiews in Biotechnology, Palo Alto, vol.13, p.151-172, 1993.
- KISSINGER, H.E. *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis.* J. Res. Natl. Bur. Stand, vol. 57. p.217-221, 1956.
- KLASS, D.L. *Biomass for Renewable Energy.* Fuels, and Chemicals, Academic Press; 1st edition, 651 p, 1998.
- LAKSHMANAN, C. C., WHITE, N. *A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics.* Energy and Fuels, v.8, p. 1158 – 1167, 1994.
- LIRA, T.; SANTOS, K.; MURATA, V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. *The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis.* Chemical Engineering & Technology. Vol. 33, n° 10, págs.1699-1705. 2010.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. *Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes.* Bioresource Technology. Thailand. Vol 99, p. 986–997, 2008.
- MANON, V.V.; JAN, B.; ANKE, B.; BART, J.; RAF, D. *Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction.* Renewable Energy, 2009.
- MARTINS, A.F.; DINIZ, J.; STAHL, J.A.; CARDOSO, A.L. *Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto.* Química Nova, vol.30, n°4, p.873-878, Santa Maria-RS, 2007.

- MCKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technol 2002; vol. 83, p.37–46.
- MESA, J.M.; ROCHA, J.D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L.A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L.E. *Pirólise Rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa*. Revista Analytica nº 04, (2003). Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/04/4%20Art%20Biomassa.pdf. Acessado em 11 de setembro de 2010.
- MESA, J. *Critérios para a otimização e “scale-up” da pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado*. 2004. Tese (Doutorado) – Unicamp, 2004.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C.U.; STEELE, P.H. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, vol.20, p. 848-889, 2006.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. Editora. 324 págs, 2002.
- MUNIZ, A.R.C. *Otimização da operação de um reator de pirólise de resíduos sólidos industriais*. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2004.
- NAIK, S.; GOUD, V.V.; ROUT, P.K.; JACOBSON, K.; DALAI, A.K. *Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel*. Canadá. Renewable Energy. Vol. 35, (2010), p.1624–1631.
- OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; GUST, S.; MEIER, D.; MCLELLAN, R. *Norms and standards for pyrolysis liquids*. Ender-user requirements and specifications. Energy Fuel 2005; 19:2155–63.
- OLIVEIRA, de J.B.; GOMES, P.A. ; ALMEIDA, de M.R. 1982. *Estudos preliminares de normatização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal*. In: Penedo, W. R.. CARVÃO VEGETAL. Belo Horizonte, CETEC, p. 7-38. (Série de Publicações Técnica, 006).

- ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. *A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments*. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v.380, p.67-78, 2001.
- OSAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Tokyo. vol. 38, nº11, p.1881-1886, 1965.
- PAPINI, C.J. *Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula*. IPEN - Autarquia Associada á Universidade de São Paulo. Dissertação de mestrado. Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. 130 págs. São Paulo, 2003.
- PARRELA, R.A.C.; MENEGUCI, J.L.P.; RIBEIRO, A.; SILVA, A.R.; PARRELA, N.N.L.D.; RODRIGUES, J.A.S.; TARDIN, F.D.; SCHAFFERT, R.E. *Desempenho de cultivares de sorgo sacarino em diferentes ambientes visando a produção de etanol*. XXVIII Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2010, Goiânia: Associação Brasileira de Milho e Sorgo. Disponível em: <http://efazweb.com.br/clientes/resumos/0236.pdf>. Acessado em 15 de dezembro de 2010.
- QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*, *Energy Conversion and Management*, vol.48, pp.87-92, 2007.
- RAAD, T.J.; PINHEIRO, P.C. da C.; YOSHIDA, M.I. *Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização*. Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, abr./jun. (2006). Disponível em:< http://www.dcf.ufla.br/cerne/artigos/10-02-200985v12_n2_artigo%2001.pdf>. Acessado em: 01 de março de 2011.
- RAO, T.R.; SHARMA, A. *Pyrolysis rates of biomass materials*, *Energy*, v.23, n.11, p.973-978, 1998.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K.C. (1996). *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*. *Fuel*, v.75, n.8, p.987-998.

- RESENDE, F. L. P. *Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa*. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Dissertação de mestrado. Campinas-SP, 2003.
- RIEGEL, I.; MOURA, A.B.D.; MORISSO, F.D.P.; MELLO, F.S. *Análise termogravimétrica da pirólise da Acácia-Negra (Acácia mearnsii de Wild) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil*. R. Árvore, Viçosa-MG, v.32, n.3, p.533-543, 2008.
- ROCHA, J.D.; PEREZ, J.M.; CORTEZ, L.AB. *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa*. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Álcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004. Unicamp-SP Faculdade de Engenharia Agrícola.
- ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. *Cell wall chemistry*. In: Handbook of wood chemistry and wood composites, Ed, CRC Press, 2005, Pgs 35-79.
- SAMANIEGO, P. M. R.; PEREZ, M.G.; CORTEZ, L.B.; CALLE, F.R.; MESA, J. *Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 12, págs. 1063-1086. 2006.
- SAMANIEGO, M. R. P. *Uso de bicomcombustível da pirolise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto*. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado. Campinas, 2007.
- SANCHEZ, M.E.; OTERO, M.; GÓMEZ, X.; MORANA, A. *Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes*. Renewable Energy. Vol 34, p. 1622–1627, 2009.
- SANTOS, F. G. *Culturas com potencial para produção de álcool no Rio Grande do Sul: Sorgo Sacarino*. Simpósio Estadual de Agroenergia. Pelotas-RS. Embrapa. 2007.
- SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. *Estudo de caracterização e de cinética da pirólise de bagaço de cana*. XXXIV Congresso

Brasileiro de Sistemas Particulados. Enemp 2009. Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, 2009.

SANTOS, K. G. ; LOBATO, F. S. ; LIRA, T. S. ; MURATA, V. V. ; BARROZO, M. A. S. *Differential evolution method applied to kinetic parameters estimation of bagasse pyrolysis*. In: XXXI Congreso Ibero-Latino-Americano de Métodos Computacionales em la Ingeniería, 2010, Buenos Aires. Mecánica Computacional, 2010. v. XXIX. P. 2535-2548.

SCA Etanol do Brasil – Disponível em: <<http://www.scalcool.com.br/portugues/noticia.asp?codigo=4971>>. Acessado em 28 de fevereiro de 2011.

SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE, Y.; CHUN, L.; JUNMAO, T. *Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tertiolecta using thermogravimetric analyzer*. Bioresource Technology, vol.101, págs. 359-365. (2010).

SILVÉRIO, F. O; BARBOSA, L. C. A.; PILÓ-VELOSO, D. *A pirólise como técnica analítica*. Química Nova, vol. 31, No. 6, pp. 1543-1552, 2008.

STALS, M.; CARLEER, R.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; YPERMAN, J. *Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: Characterization of biomass, pyrolysis oil and char/ash fraction*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis vol. 89, pag. 22–29, 2010.

STARINK, M.J. *A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate*. Thermochimica Acta, vol.288, p.97-104, 1996.

SUNG, Y.J.; SEO, Y.B. *Thermogravimetric study on stem biomass of Nicotiana tabacum*. Thermochimica Acta. Republic of Korea. Vol. 486, p.1–4, 2009.

TEIXEIRA, M.A. *Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass*. Biomass and Bioenergy. Vol. 32. p. 857 – 864, 2008.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA - UDOP. Disponível em:

<http://www.udop.com.br/graficos/cana_esteira.php>. Acessado em 21 de outubro de 2010.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA DE AÇÚCAR – UNICA. Disponível em:

<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Acessado em 01 de outubro de 2010.

USINAS SÓCIAS INTELIGENTES (USI) – Disponível em: www.usibiorefinarias.com.

Acessado em 25 de fevereiro de 2011.

VALVERDE, J.L.; CURBELO, C.; MAYO, O.; MOLINA, C.B. *Pyrolysis kinetics of tobacco dust*. Chem, vol. 78, p. 921-924, 2000.

VAMVUKA, D.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E.; GRAMMELIS, P. *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite*. Fuel. Vol. 82, p. 1949–1960, (2003).

VÁRHEGYI, G.; ANTAL JR, M.J.; SZEKELY, T.; SZABO, P. *Energy Fuels*, (1989), 3, 329.

VÁRHEGYI, G.; CZÉGÉNY, Z.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C. *Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 86, pags. 310-322, 2009.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSILEVA, C.G. *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel. Vol. 89, p.913–933, 2010.

VIEIRA, B. C. N.; SANTOS, K. G.; BARROZO, M. A. S.; MUTTONI, N.; MURATA, V. V. *Estimativa da energia de ativação global da pirólise de bagaço de cana empregando métodos isoconversionais*. XV Jorneq. Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

XIMENES, P. A.; FREIRE, A. C.; Júnior, W. N. M. *Avaliação do potencial agrônomo de algumas cultivares de sorgo sacarino (sorghum bicolor)*. Anais Esc. Agron. e Vet. 18(1): 109-115, jan/dez 1988.

- ZANZI, R.; SJOSTROM, K.; BJORNBOM, M. *Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues*. Proceedings of the International Conference “Biomass for Energy and Industry”, 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg, Germany, pp. 1581-1584, June 1998;
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.J.; XU, Y. *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*. Energy Convers Manage. Vol. 48. p. 87–92, 2007.
- WAGNER, D.T. *Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate*. XV Jornada de Iniciação Científica. Cetem. Julho 2007.
- WHITE, J.E; CATALLO, W.J. *Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. “Accepted Manuscript”. 2011.
- YANFEN, L.; XIAOQIAN, MA. *Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge*. Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou, China. Applied Energy. Vol 87. p. 3526–3532, 2010.
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. *Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis*. Polymer Degradation and Stability, vol.93. pags. 90-98. (2008).
- YU, Y. H.; KIM S.D.; LEE J. M.; LEE K. H. *Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge*. Energy, v. 27, p. 457 – 469, 2002.

ANEXO A

ALGORITMO PARA ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS – REAÇÕES PARALELAS INDEPENDENTES (RPI)

```

clc
clear
mode(-1)
//This program do the otimization usin "optim" function (see the help)

//uploading the data in excel
sheets = readxls('SS 10 Kmin.xls')
dados = sheets(1) //get the first sheet
t_obs = dados(1:4756,3)';
Temp_obs = dados(1:4756,5)';
x_obs = dados(1:4756,4)';
m_obs = dados(1:4756,1)';
dm_obs = -1*dados(1:4756,2)';

//Plotting the temperature ramp
T=376.24+10/60*t_obs;
plot(t_obs,Temp_obs)
plot(t_obs,T)

//writing the model
function dy = DEQ(t,y,p)
    // The rhs of our first order differential equation system.
    koh=p(1);Eoh=p(2);koc=p(3);Eoc=p(4);koL=p(5);EoL=p(6);ko4=p(7);Eo4=p(8);koa=p(9);Eoa=p(10);
    dy=[koh*exp(-Eoh/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y(1))^1;koc*exp(-Eoc/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y(2))^1;
    koL*exp(-EoL/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y(3))^2;ko4*exp(-Eo4/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y(4))^3;
    koa*exp(-Eoa/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y(5))^3;]
endfunction

y0 = [0;0;0;0;0]; t0 = 0; // Initial conditions y0 for initial time t0.

//solving the model
function y=uN(p, t, t0, y0)
    y = ode(y0,t0,t,list(DEQ,p))
endfunction

//Definig the sum of squared error for TG curve (objectibe function to minimization)
function r = cost_func(p, t_obs, x_obs, t0, y0)
    // This is the function to be minimized, that is the sum of the squared
    // errors between what gives the model and the measuments
    sol = uN(p, t_obs, t0, y0)
    mH=5.74792-sol(1,:)*(5.74792-0);
    mC=5.74792-sol(2,:)*(5.74792-0);
    mL=5.74792-sol(3,:)*(5.74792-0);
    m4=5.74792-sol(4,:)*(5.74792-0);
    ma=5.74792-sol(5,:)*(5.74792-0);
    e = (0.24*mH+0.41*mC+0.10*mL+0.125*m4+0.125*ma) - m_obs
    r = sum(e.*e)
endfunction

// Initial guess parameters
p0=[5.5e+06;9.4e+004;0.8340e+14;1.825e+005;7.128e+12;1.95e+005;4.003e+11;2.2e+5;9.12e+02;5.21e+004;];

// The value of the cost function before optimization:
cost0 = cost_func(p0, t_obs, x_obs, t0, y0);
fprintf("\n\r The value of the cost function before optimization = %g \n\r",cost0)

```

```

// The value of the cost function after optimization:
[cstopt,popt]=optim(list(NDcost,cost_func, t_obs, x_obs, t0, y0),'b',
[2.0d6;8.d4;1.d08;1.300d5;10.1d2;5.0d4;0.1000e5;7.75e+004;0.1d2;4.0d4],
[7.90e+06;1.0e+005;3.63e+14;2.10e+005;5.03e18;2.3e+005;9.85000e15;2.9e+005;5.03e7;0.9e+005],
p0,'qn','ar',10,20000,1e-8,1e-8)

//[f [,xopt [,gradopt [,work]]]]=
optim(costf [,<contr>],x0 [,algo] [,df0 [,mem]] [,work] [,<stop>] [,<params>] [,imp=iflag])
mprintf("\n\r The value of the cost function after optimization = %g",cstopt)
mprintf("\n\r The identified values of the parameters:
koh = %g, Eoh = %g, koc= % g, Eoc = % g, koL = % g, EoL = % g, ko4 = % g, Eo4 = % g , koa = % g, Eoa = % g \n\r",...
popt(1),popt(2),popt(3), popt(4),popt(5),popt(6),popt(7),popt(8),popt(9),popt(10))

//Simulation of individual derivative in conversion
//HEMICELULOSE
function dyhdt=f(t,yh), dyhdt=popt(1)*exp(-popt(2)/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-yh)^1,endfunction
yh0=0;t0h=0;t=t_obs;
yh=ode(yh0,t0h,t,f)
dYH=diff(yh);

//CELULOSE
function dycdt=fc(t,yc), dycdt=popt(3)*exp(-popt(4)/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-yc)^1,endfunction
yc0=0;t0c=0;t=t_obs;
yc=ode(yc0,t0c,t,fc)
dYC=diff(yc);

//LIGNIN
function dyLdt=fL(t,yL), dyLdt=popt(5)*exp(-popt(6)/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-yL)^2,endfunction
yL0=0;t0L=0;t=t_obs;
yL=ode(yL0,t0L,t,fL)
dYL=diff(yL);

//Quarto subcomponente
function dy4dt=f4(t,y4), dy4dt=popt(7)*exp(-popt(8)/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-y4)^3,endfunction
y40=0;t04=0;t=t_obs;
y4=ode(y40,t04,t,f4)
dY4=diff(y4);

//açúcar
function dyadt=fa(t,ya), dyadt=popt(9)*exp(-popt(10)/(8.314*(376.24+10/60*t)))*(1-ya)^3,endfunction
ya0=0;t0a=0;t=t_obs;
ya=ode(ya0,t0a,t,fa)
dYa=diff(ya);

//Simulation of derivatives in mass
dy=0.24*dYH+0.41*dYC+0.10*dYL+0.125*dY4+0.125*dYa;
dm=-dy*(5.74792-0);
y=0.24*yh+0.41*yc+0.10*yL+0.125*y4+0.125*ya;
m=5.74792-y*(5.74792-0);
dH=0.24*dYH*(5.74792-0);
dC=0.41*dYC*(5.74792-0);
dL=0.10*dYL*(5.74792-0);
d4=0.125*dY4*(5.74792-0);
da=0.125*dYa*(5.74792-0);

```

```

//TG performance index
function [RMSE,MAE,D,R2, DESVIO]=indices(m_obs,m)
nd = length(m);
mm_obs = mean(m_obs);
RMSE = 1/nd^0.5*norm(m-m_obs);
MAE = 1/nd*sum(abs(m_obs-m));
D = 1-((norm(m-m_obs))^2/(norm(abs(m-mm_obs)+abs(m_obs-mm_obs))^2));
R2 = 1-((norm(m-m_obs))^2/(norm(m_obs-mm_obs))^2);
//R2 = 1-((norm(m-m_obs))^2/(norm(m_obs-mm_obs))^2);
DESVIO= 100*(costopt/nd)^0.5/max(m_obs);endfunction //(DESVIO=FIT)
[RMSE,MAE,D,R2,DESVIO] = indices(m_obs,m);
fprintf("\n\nr Performance indicators:
RMSE = %g, MAE = %g, D = %g, R2 = %g , FIT= %g \n\nr",RMSE,MAE,D,R2, DESVIO)

//DTG performance index
ed = dm - dm_obs(1:4755)
rd = sum(ed.*ed)
dmobs=dm_obs(1:4755);
function [RMSE,MAE,D,R2, DESVIO]=indices(dmobs,dm)
nd = length(dm);
mm_obs = mean(dmobs);
RMSE = 1/nd^0.5*norm(dm-dmobs);
MAE = 1/nd*sum(abs(dmobs-dm));
D = 1-((norm(dm-dmobs))^2/(norm(abs(dm-mm_obs)+abs(dmobs-mm_obs))^2));
R2 = 1-((norm(dm-dmobs))^2/(norm(dmobs-mm_obs))^2);
DESVIO= 100*(rd/nd)^0.5/norm(max(-dmobs));endfunction //(DESVIO=FIT)
[RMSE,MAE,D,R2,DESVIO] = indices(dmobs,dm);
fprintf("\n\nr Performance indicators to derivative curve:
RMSE = %g, MAE = %g, D = %g, R2 = %g , FIT= %g \n\nr",RMSE,MAE,D,R2, DESVIO)

//Graphics
clf();
subplot(211)
legend(["model","measurements"]);
plot2d(Temp_obs',m',style=5)
plot2d(Temp_obs',m_obs',style=0)
//legend(["model","measurements"]);
xtitle("D 1.5 K/mim - TG Curve","T [K]","m [mg]")

subplot(212)
plot2d(Temp_obs,-dm_obs,style=0)
plot2d(Temp_obs(1:4755),-dm,style=5)
plot2d(Temp_obs(1:4755),da, style=4)
plot2d(Temp_obs(1:4755),dH, style=6)
plot2d(Temp_obs(1:4755),dC, style=3)
plot2d(Temp_obs(1:4755),dL, style=2)
plot2d(Temp_obs(1:4755),d4, style=1)
plot2d(Temp_obs(1:4755),da, style=4)

legend(["Mensurado","Modelo","R1", "R2", "R3","R4","R5" ]);
xtitle("DTG Curves","T [K]","-dm/dt [mg/s]")

////Saving the simulated data (you musto write the adress when you want to save the data)
M=[t_obs',Temp_obs',-m_obs',-dm_obs',x_obs',y'];
dM=[dH',dC',dL',-dm',dy'];

```