



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



**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO CINÉTICO E BALANÇO
ENERGÉTICO DA PIRÓLISE AUTOTÉRMICA DA PALHA DE CANA-
DE-AÇÚCAR ATRAVÉS DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS E
CALORIMETRIA**

RONDINELE ALBERTO DOS REIS FERREIRA

Uberlândia – MG

2012



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



**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO CINÉTICO E BALANÇO
ENERGÉTICO DA PIRÓLISE AUTOTÉRMICA DA PALHA DE CANA-
DE-AÇÚCAR ATRAVÉS DE ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS E
CALORIMETRIA**

Rondinele Alberto dos Reis Ferreira

Orientador: Dr. Ricardo Reis Soares

Dissertação submetida 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

Uberlândia – MG

2012

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 30 DE JULHO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA



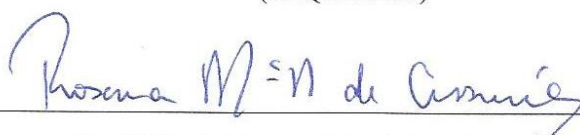
Prof. Dr.: Ricardo Reis Soares

Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr.: Dilson Cardoso

(DEQ/UFSCar)



Prof.^a Dr.^a: Rosana Maria N. de Assunção

(PPGQ/UFU)

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

F383c Ferreira, Rondinele Alberto dos Reis, 1984-
2012 Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise-
autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogra-
vimétricas e calorimetria / Rondinele Alberto dos Reis Ferreira. - 2012.
62 f. : il.

Orientador: Ricardo Reis Soares.

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

1. Engenharia química - Teses. 2. Palha de cana-de-açúcar - Teses.
Biomassa - Teses. 3. Análise térmica - Teses. 4. Pirólise - Teses.
I. Soares, Ricardo Reis. II. Universidade Federal de Uberlândia. Progra-
ma de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

DEDICATÓRIA

Dedico todo o meu trabalho e esforço a minha mãe que por todos esses anos nunca deixou de me apoiar, mesmo estando longe, mesmo sentindo saudades.

Inteira e completamente a você.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família que sempre me apoiou em todas as minhas decisões, mesmo não sendo as mais corretas. Também a minha prima, amiga e irmã Daniela Justiniano de Sousa que por todas às vezes de tristeza e vontade de desistir esteve ao meu lado, para ouvir, falar mal, aconselhar e, sobretudo, para me acompanhar até aqui.

Ao Prof. Ricardo Reis Soares que com tamanha inteligência e experiência soube ter paciência e me instruiu brilhantemente, não só no desenvolvimento deste trabalho, mas também como parceiro em vários momentos da minha vida.

À Prof^a. Rosana Assunção que me ensinou tudo o que sabia, não só com sua didática, mas com todo o seu coração, sendo hoje pra mim além de professora, uma eterna amiga, que colaborou de forma única para a execução de toda a pesquisa.

À minha grande amiga, professora e responsável por minha permanência e vitória em mais essa etapa de minha vida, Carla Meireles da Silva, que ouviu minhas reclamações, meus choros, minhas alegrias e que nunca, nunca saiu do meu lado, lutando comigo até o final com exuberante discernimento.

Ao grande e competente Marcos Napolitano que me ensinou as bases para o andamento de minha dissertação com um pouco de paciência e total domínio de todas, todas as informações que eu necessitava.

Ao professor Macos Barrozo e o monitor, professor e amigo Ricardo Corrêa de Santana, Ricardinho, que nunca deixaram de me auxiliar em minhas eternas dúvidas.

Ao Instituto de Química da UFU pela utilização dos equipamentos do Multiusuário, bem como a Roni, técnico deste laboratório.

A todos os amigos que eu tive o privilegio de conhecer e estabelecer uma grande amizade, dentro e fora do laboratório.

A todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela oportunidade concedida.

Sumário

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biomassa.....	4
2.1.1 Constituição química da biomassa vegetal	4
2.1.1.1 Celulose.....	4
2.1.1.2 Hemicelulose.....	6
2.1.1.3 Lignina	7
2.2 Tipos de processos termoquímicos de conversão de biomassa	9
2.2.1 Combustão	9
2.2.2 Gaseificação	10
2.2.3 Liquefação.....	10
2.2.4 Pirólise	10
2.3 Produtos formados durante a pirólise da biomassa	11
2.4 Técnicas de caracterização de biomassa.....	13
2.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	13
2.4.2 Análise Térmica	13
2.4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	14
2.4.2.2 Termogravimetria Derivada (DTG).....	16
2.4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	16
2.5 Cinética de Decomposição Térmica.....	19
2.5.1 Teoria cinética	20
2.5.2 Métodos dos modelos livres (“model-free”) não isotérmicos.....	21
2.5.2.1 Método de Friedman.....	22
2.5.2.2 Método de Kissinger.....	22
2.5.2.3 Método de Flynn-Ozawa-Wall (FOW).....	22
2.6 Balanço energético	23
2.6.1 Calor requerido pela técnica de DSC	24
CAPÍTULO 3	27
MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 Materiais utilizados	27
3.1.1 Biomassa e Gases	27
3.1.2 Equipamentos e programas utilizados	27
3.2 Métodos	27
3.2.1 Caracterização da biomassa.....	27
3.2.1.1 Análise Imediata	27
3.2.1.2 Análise Elementar.....	28
3.2.1.3 Poder Calorífico.....	29
3.2.1.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.2.1.5 Quantificação da lignina - Lignina Klason	30
3.2.1.6 Obtenção da holocelulose (hemicelulose e celulose)	30

3.2.1.7 Obtenção da celulose	31
3.2.2 Análise Térmica	32
3.2.2.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	32
3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
3.2.3 Cinética de decomposição térmica de acordo com o modelo de isoconversões de Flynn-Ozawa-Wall (FOW).....	33
3.2.4 Planejamento Experimental – Planejamento Composto Central (PCC).....	33
3.2.4.1 Análise Canônica	35
3.2.4.2 Relação entre as variáveis canônicas (w_i) e as covariáveis (x_i).....	38
CAPÍTULO 4	39
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Análise Imediata e Elementar.....	39
4.2 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e composição química da biomassa	40
4.3 Análise Térmica.....	41
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)	41
4.3.2 Calor requerido para pirólise de palha de cana em atmosfera inerte, 3 e 20% O ₂	45
4.4 Determinação da energia de ativação (E_a).....	47
4.5 Planejamento experimental – Análise global	50
4.6 Análise Canônica dos Resultados Globais.....	54
4.6.1 Análise Canônica para o calor requerido	55
4.6.2 Análise Canônica para a % de resíduo remanescente após a pirólise	56
4.6.3 Relação entre as variáveis canônicas (w_i) e as covariáveis (x_i) para as respostas.....	57
4.6.3.1 Relação entre as variáveis w_i e x_i para o calor requerido e para % resíduo remanescente.....	57
CAPÍTULO 5	60
CONCLUSÕES	60
CAPÍTULO 6	65
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
CAPÍTULO 7	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Rendimentos de produtos típicos da pirólise da madeira.	11
Tabela 2.2 - Padrões utilizados na calibração do DSC e suas constantes físicas.	19
Tabela 2.3 - Métodos de modelos livres usualmente utilizados para cálculo dos parâmetros cinéticos.	23
Tabela 3.1 - Planejamento Composto Central (PCC).	34
Tabela 4.1 - Características da biomassa (palha de cana) utilizada como matéria-prima.	39
Tabela 4.2 - Valores de calor requerido para pirólise da biomassa em diferentes atmosferas e taxas de aquecimento para temperatura de 500°C (50 ml/min).	46
Tabela 4.3 - Valores de energia de ativação para a palha de cana-de-açúcar em diferentes atmosferas (inerte, 3 e 20% O ₂).	49
Tabela 4.4 - Faixa experimental das variáveis analisadas.	50
Tabela 4.5 - Resultado global para as variáveis X ₁ , X ₂ e X ₃	51
Tabela 4.6 - Parâmetros das análises de variância (R ² e teste F).	52
Tabela 4.7 – Valores de w _i de acordo com os valores de X ₁ , X ₂ e X ₃	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose (KLEMM et al., 2005)	5
Figura 2.2 – Mecanismo de formação do levoglicosan durante a pirólise (PEREZ, 2004).....	5
Figura 2.3 - Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses (MORAIS et al., 2005)....	6
Figura 2.4 – Representação esquemática da hemicelulose (SANTOS et al.; 2012).....	7
Figura 2.5 – Produtos da decomposição do furfural (PEREZ, 2004)	7
Figura 2.6 – Representação esquemática da lignina de eucalipto (SANTOS et al.; 2012).....	8
Figura 2.7 - Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico (BARBOSA et al., 2008)	8
Figura 2.8 - Fragmentação da lignina no processo de pirólise (PEREZ, 2004).....	9
Figura 2.9 - Produtos da pirólise dos componentes principais da biomassa (PEREZ, 2004) ..	12
Figura 2.10 – Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002)	15
Figura 2.11 - Curva de aquecimento: a) sem evento térmico; b) processo exotérmico; c) processo exotérmico sistema térmico diferencial; d) processo endotérmico; e) processo endotérmico sistema térmico diferencial (BERNAL et al., 2002)	17
Figura 3.1 – a) Estufa utilizada para o cálculo da umidade; b) mufla (teor de voláteis)	28
Figura 3.2 – CHNS/O 2400 Perkin Elmer para análise elementar	29
Figura 3.3 – Bomba calorimétrica IKA C2000	29
Figura 3.4 – Espectrofotômetro de infravermelho Bruker Equinox 55	30
Figura 3.5 – Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG 60	32
Figura 3.6 – Calorímetro exploratório diferencial DSC 2010	33
Figura 4.1 – Espectro de FTIR para palha de cana-de-açúcar.....	40
Figura 4.2 – Curvas de TGA para palha de cana-de-açúcar em diferentes taxas de aquecimento e atmosferas: a) Inerte; b) 3% O ₂ ; c) 20% O ₂	42
Figura 4.3 – Curvas de TGA para palha de cana-de-açúcar em atmosferas inerte e oxidante (3 e 20% O ₂) a 20°C/min	43
Figura 4.4 – Curvas de DTG correspondentes à pirólise em atmosfera inerte, 3 e 20% O ₂ ...	44
Figura 4.5 – Calor requerido para pirólise da palha de cana-de-açúcar: a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.....	45

Figura 4.6 - Aplicação do método Flynn-Ozawa-Wall à palha de cana-de-açúcar para diferentes atmosferas: a) Inerte; b) 3% O ₂ ; c) 20% O ₂	48
Figura 4.7 – E _a versus Conversão para pirólise de palha de cana-de-açúcar	48
Figura 4.8 – Superfície de resposta para o calor requerido para o processo de pirólise em função da porcentagem de O ₂ na mistura (X ₁) e da taxa de aquecimento (X ₂) para um fluxo total de gás no nível central (X ₃ =0).	53
Figura 4.9 – Superfície de resposta para a porcentagem de resíduo de biomassa remanescente após o processo de pirólise em função da porcentagem de O ₂ na mistura (X ₁) e da taxa de aquecimento (X ₂) para um fluxo total de gás no nível central (X ₃ =0).	54

LISTA DE SÍMBOLOS

DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Exploratória Diferencial)
TGA	Thermogravimetry Analyse (Análise Termogravimétrica)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
E_a	Energia de ativação
Si	Silício
Ca	Cálcio
K	Potássio
Fe	Ferro
P	Fósforo
Al	Alumínio
Na	Sódio
Mg	Magnésio
atm	Atmosfera
s	Segundo
NIR	Near-Infrared (Infravermelho Próximo)
MID	Middle Infrared (Infravermelho Médio)
FIR	Far Infrared (Infravermelho Distante)
DTG	Derivate Thermogravimetry (Termogravimetria Derivada)
Φ	Fluxo de calor
ΔH_{fus}	Entalpia de fusão
k	Constante de velocidade da reação
A	Fator pré-exponencial
R	Constante dos gases ideais
$f(\alpha)$	Modelo de reação
α	Grau de conversão do processo
β	Taxa de aquecimento
KBr	Brometo de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
FOW	Flynn-Ozawa-Wall
PCC	Planejamento Composto Central
PCS	Poder Calorífico Superior
MJ	MegaJoule
u.a	Unidade arbitrária
kJ	QuiloJoule
K	Kelvin
CR	Calor Requerido para a pirólise da biomassa
%R	Porcentagem de resíduo remanescente após o processo de pirólise da biomassa
R^2	Coeficiente de variação explicada
$F_{calculado}$	Valor calculado do teste de F para o conjunto de pontos experimentais
$F_{tabelado}$	Valor tabelado do teste de F de estatística para teste de hipóteses

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a cinética da pirólise da palha de cana-de-açúcar e o calor requerido para a decomposição térmica da biomassa através de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera inerte e oxidante. Foi realizada a caracterização da biomassa (análise imediata, elementar, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR, quantificação da lignina, obtenção da holocelulose e celulose. O cálculo da energia de ativação (E_a), calor requerido para o processo de pirólise da biomassa e porcentagem de resíduo remanescente após a degradação da palha de cana foram estudados com base em um estudo preliminar da influência de porcentagem de oxigênio utilizando uma taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min (50 mL/min) no processo de termoconversão. Em vista dos resultados preliminares obtidos, foi elaborado um planejamento de experimentos (Planejamento Composto Central - PCC) com o objetivo de otimizar o processo de pirólise da biomassa (palha de cana-de-açúcar). O processo de decomposição da biomassa ocorreu entre 250 e 515°C para a atmosfera 3% O₂ (95% de perda de massa após o processo de pirólise), 250 e 501°C para atmosfera 20% O₂ (93% de perda de massa) e entre 250 e 600°C para atmosfera inerte (92% de perda de massa). Através do modelo de Flynn-Ozawa-Wall (FOW) foram obtidos os valores da E_a para pirólise da palha, onde a atmosfera 3% O₂ apresentou a menor faixa (101-130 kJ/mol) em comparação com atmosfera de inerte e 20% O₂. Entretanto, para o calor requerido, a atmosfera 20% O₂ e taxa de aquecimento de 20°C/min (50 ml/min) apresentou um menor valor de calor requerido, 161 kJ/kg, indicando que maiores taxas de aquecimento e % de oxigênio resultam em menor exigência energética para o processo. Com as faixas estudadas não foi possível obter um ponto ótimo para as respostas calor requerido e porcentagem de resíduo remanescente após a termoconversão. Portanto, de acordo com a análise das superfícies ajustadas, a menor exigência de fornecimento de energia para o processo de pirólise (calor requerido) sucedeu-se quando a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases encontrou-se bem próximo do nível central (10% O₂) e a taxa de aquecimento aumentou dentro das faixas estudadas, independentemente dos valores de fluxo total de gás. Em relação à porcentagem de resíduo remanescente, esta diminui conforme a taxa de aquecimento diminui e a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases aumenta. Na análise conjunta das duas respostas observou-se que as variáveis nos níveis centrais (X_1 , X_2 e X_3 iguais a 0) resultou na otimização do processo de pirólise, com calor requerido e % resíduo remanescente de aproximadamente 181,74 kJ/kg e 9,89% respectivamente. Concluiu-se então que, dentro das faixas estudadas, a pirólise oxidativa apresentou-se como um dos meios mais viáveis para a produção de bio-óleo através de biomassas lignocelulósicas, visto que, atualmente, as condições investigadas demonstraram que os melhores valores para realização do processo em escala de bancada são: concentrações de oxigênio e taxas de aquecimento em torno do nível central, 10% e 25°C/min, respectivamente, independente do fluxo total de gás, para a tecnologia de pirólise, gerando um regime autotérmico, otimizando e viabilizando todo o processo.

Palavras-chave: análise térmica; biomassa; autotérmico; palha de cana-de-açúcar; pirólise.

ABSTRACT

In this work, it was studied the kinetics of sugarcane straw pyrolysis and the required heat for the biomass degradation using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under oxidative and inert atmosphere. The biomass characterization was performed using ultimate and elemental analyses, infrared spectroscopy (FTIR), lignine, holocellulose and cellulose quantification. The activation energy (E_a), required heat for biomass pyrolysis and percentage of remnant residues after biomass degradation were evaluated in base of a preliminary study using different oxygen percentages at increasing temperature using three heating rate 5, 10 and 20 °C/min (50 mL/min). Moreover, in the base of the obtained results, it was performed an experiment planning (Central Compound Planning – CCP) in order to optimize the biomass pyrolysis process (sugarcane straw). The biomass decomposition process occurred between 250 and 515°C using 3% O₂ (95% weight loss after pyrolysis process), between 250 and 501°C using 20% O₂ (93% weight loss) and between 250 and 600°C under inert atmosphere (92% weight loss). The E_a values for the sugarcane straw pyrolysis were obtained in the base of Flynn-Ozawa-Wall (FOW) model. In this context, the lowest E_a value for sugarcane straw pyrolysis was 101-130 kJ/mol when 3% O₂ was used. On the other hand, using 20% O₂ in a heating rate of 20°C/min (50 ml/min) for the sugarcane straw pyrolysis, the required heat was the lowest, 161 kJ/kg. In this case, the pyrolysis process needed less energy for the entire process. So, according with the adjusted surface analyses showed that, under the evaluated conditions, the lowest required heat occurred when the percentage of O₂ was around 10% and the heating rate increased independently of the used total gas flow. Nevertheless, in the case of remnant residues percentage, this value was the lowest when the heating rate decreased and the oxygen percentage increased. In the analysis of two results showed that the variables in the central level (X_1 , X_2 and X_3 equal 0) resulted in optimizing the pyrolysis process to heat required and % remaining residue from about 181.74 kJ/kg and 9, 89%, respectively. It was concluded then that, within the ranges studied, the oxidative pyrolysis was presented as one of the best practicable means for the production of bio-oil through lignocellulosic biomass, as currently investigated conditions showed that the best values for achieving the process bench scale are: oxygen concentrations and rates of heat around the central 10% and 25°C/min, respectively, regardless of the total flow of gas to the technology of pyrolysis, generating a system autothermal, optimizing and enabling the process.

Keywords: thermal analysis; biomass; autothermal; sugarcane straw; pyrolysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O principal impacto resultante do uso de combustíveis fósseis no mundo, principalmente após a expansão da revolução industrial, foi o aumento considerável de gases de efeito estufa na atmosfera. A alta concentração desses gases, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), está diretamente relacionada às mudanças climáticas atuais e futuras, com impactos negativos no meio ambiente e no desenvolvimento econômico-social (HANSEN et al., 2006).

Além das consequências ambientais negativas derivadas do uso de combustíveis fósseis, a sobrevalorização do petróleo e a relativa redução global de seu suprimento, têm impulsionado o uso e a busca de fontes renováveis de combustíveis (HILL et al., 2006). Nesse sentido, os chamados biocombustíveis tornaram-se, em curto prazo, a principal alternativa para suprir a demanda de sistemas energéticos em substituição ao uso de combustíveis fósseis.

Para que um biocombustível seja uma alternativa viável ele deve apresentar ganho energético global em seu sistema de produção, além de ter benefícios ambientais, ser economicamente competitivo e apresentar um sistema de produção em larga escala sem reduzir o suprimento de alimentos (HILL et al., 2006). Atualmente, a energia renovável do álcool é uma das alternativas mais promissoras em relação ao uso do petróleo e tem se destacado principalmente no Brasil, com o uso da cana-de-açúcar como fonte de moléculas precursoras para a produção de etanol. O Brasil tem ampla experiência no uso de álcool combustível e uma vasta rede de distribuição montada, apresentando uma cadeia produtiva consolidada e de alto grau tecnológico em termos mundiais. Entretanto, o aumento da demanda de sistemas energéticos alternativos e renováveis, aliado à pressão agrícola crescente por alimentos, resulta em expectativas cada vez maiores em termos de eficiência tecnológica na produção de biocombustíveis (KAMMEN et al., 2008).

No Brasil, a produção do etanol combustível aliado à indústria da cana-de-açúcar mantém um dos maiores sistemas de energia comercial de biomassa no mundo. Através da produção de etanol e do uso de bagaço para geração de eletricidade, esse sistema também apresenta um dos maiores rendimentos energéticos na produção de energia via biocombustíveis (JANNUZZI, 2003).

Todavia, no atual processo de produção de etanol, grande quantidade de biomassa é rejeitada do processo (mais de 66%), tais como bagaço, palha e vinhaça; que podem, após

sofrerem tratamentos inovadores bioquímicos, químicos e/ou termoquímicos, se transformar em combustíveis e/ou insumos químicos de alto valor agregado (JANNUZZI, 2003).

Destacam-se aí, os processos de pirólise ou gaseificação desta biomassa em geral, a hidrólise enzimática ou ácida do bagaço e da palha e a biodigestão da vinhaça. Dentre estes, destaca-se a Pirólise da Biomassa; pois, é altamente versátil, com relação à especificação do resíduo a ser processado, apresenta o menor custo de implantação e operação e produz bio-combustíveis líquidos, sólidos e gasosos.

Na pirólise as temperaturas de reação variam de 400 a 800° C e os produtos obtidos são carvão vegetal, gases combustíveis e bio-óleo. O carvão vegetal pode ser usado como combustível por possuir alto poder calorífico, ou pode ser usado como insumo para o preparo de carvão ativado. Há ainda, a possibilidade de usar este como fertilizante, ou parte deste. O produto gasoso pode igualmente ser utilizado como combustível, pois também possui alto poder calorífico. O produto líquido bio-óleo é composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos. Ele poderá ser transformado em combustível: pode ser adicionado ao insumo de refinarias de petróleo ou melhorado por catalisadores a fim de produzir bio-combustíveis de segunda geração (BRIDGWATER, 2012).

A produção de bio-óleo é visada por seu alto poder calorífico, sua facilidade de transporte e armazenagem, seu baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre e pela alternativa de serem convertidos em outros produtos químicos de maior valor agregado. Os rendimentos de produtos (gases, líquidos e sólidos) dependem de fatores como a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa (BRIDGWATER, 2012).

Entretanto, um dos maiores problemas reside no fato dos processos de pirólise serem endotérmicos; ou seja, há uma demanda de fornecimento de energia para realizarmos e mantermos a temperatura de reação. Uma das alternativas encontradas é queimar (combustão) os gases da saída do processo e gerar assim o calor necessário (AMUTIO et al., 2012). Porém, a quantidade e a qualidade deste podem ser insuficientes para tal ou, por outro lado, o gás ser muito rico, contendo moléculas que podem ser processadas a produtos de grande valor agregado.

Outra alternativa é realizar a pirólise oxidativa e/ou autotérmica (AMUTIO et al., 2012) da biomassa. Neste processo pequena quantidade de oxigênio é adicionada ao processo a fim de sacrificar parte da biomassa, queimando-a (combustão completa) e gerando o calor necessário (igual ou maior) para realizar as reações de degradação e volatilização rapidamente

(pirólise rápida , < 2 seg), além do aquecimento natural de todo o sistema (biomassa + gás) em reator de leito fluidizado.

Neste sentido, a UFU, sob coordenação do professor Ricardo Reis Soares, vem desenvolvendo projeto de pirólise rápida de resíduos da indústria sucroalcooleira, usando Unidade Piloto que processa 10-30 kg/h de biomassa seca (com umidade < 12%). Nesta Unidade, para assegurar o regime autotérmico, a razão entre fluxo de entrada de ar e de biomassa é controlada, sem automação (de forma rústica) de modo que a temperatura da reação seja mantida entre 450 e 600°C. Logo, é necessário que se busque equação(ções) que correlacione(m) a quantidade de energia gerada em função do teor de oxigênio presente, do fluxo do gás fluidizante, da taxa de aquecimento de biomassa, etc. Assim, pode-se contribuir para o desenvolvimento de um sistema de controle eficiente e futura automação da Unidade.

Diversos trabalhos na literatura vêm sendo publicados, onde se verifica o desenvolvimento de modelos cinéticos e de balanço de energia que correlacionam o grau de conversão de degradação da biomassa com o calor gerado/consumido no processo utilizando as variáveis do processo supracitadas: temperatura, vazão e natureza do agente fluidizador, taxa de aquecimento, etc. (DAMARTZIS et al., 2011; LOU et al., 2010; ÓRFÃO, et al., 1999; HE et al., 2006; VELDEN et al., 2010).

Portanto, o objetivo principal desta dissertação é através de um planejamento experimental (PCC – planejamento composto central) desenvolver modelo de equações para correlacionarmos a influência de determinados parâmetros para otimização do processo de pirólise. Como a palha de cana-de-açúcar é atualmente um resíduo completamente desperdiçado, sendo queimada gerando problemas ambientais, optou-se em utilizar esta biomassa para este estudo. Assim, a presente dissertação está dividida em duas principais partes: numa primeira parte, caracterizou-se a palha de cana, conforme técnicas sugeridas por diversas normas (ASTM E871-82, E872-82, E1534-93, D3172, NBR 8633/NBR 11956, TAPPI 222 om-98 e TAPPI 235 cm-00). Na segunda, procurou-se realizar o estudo cinético da pirólise através de análise termogravimétrica e de calorimetria. Embora não faça parte formalmente desta Dissertação, realizamos durante a dissertação diversas corridas na Unidade Piloto em Ituiutaba, que colaborou para uma maior experiência e motivação no processo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

Existem várias definições do termo biomassa, entre elas: a quantidade total de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico; o material das plantas produzido constantemente pela fotossíntese; a massa das células de plantas, animais e microrganismos usados como matérias-primas em processos microbiológicos, sendo sugerida outra definição no contexto industrial. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria orgânica que está disponível em base recorrente ou renovável, incluindo plantas, resíduos agrícolas, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, dejetos de animais, resíduos urbanos e outros resíduos usados para produção industrial de energia, combustíveis e materiais (KAMM et al., 2006).

Em relação à biomassa lignocelulósica, a mesma é constituída de celulose (30-60%), hemicelulose (20-35%), lignina (15-30%), algumas resinas e minerais (VELDEN et al., 2010).

2.1.1 Constituição química da biomassa vegetal

2.1.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular das plantas e um dos mais importantes polímeros naturais existentes. É um polímero linear constituído de unidades de glicose ligadas por ligações éter do tipo $\beta(1-4)$. As ligações glicosídicas são do tipo 1,4, pois estes são os únicos carbonos não ligados a grupos hidroxilas e por isso disponíveis para a formação de pontes entre as unidades glicosídicas (KLEMM et al., 2005).

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (BROWN, 2004).

A unidade repetitiva da molécula de celulose consiste de duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose (Figura 2.1).

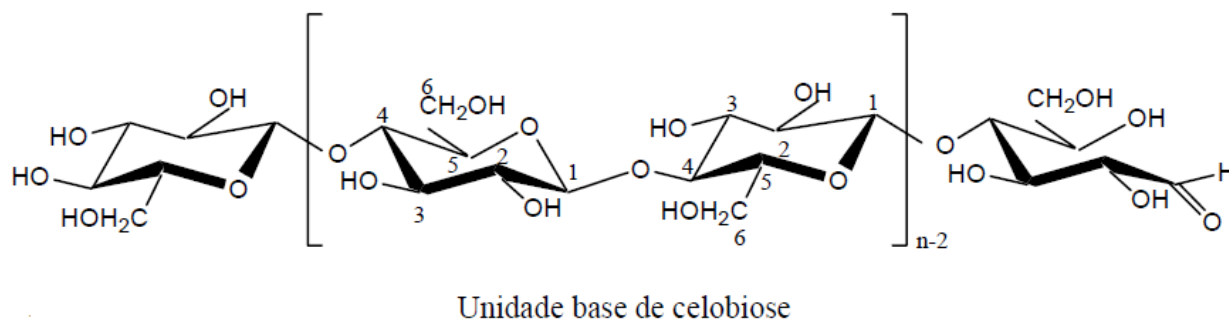


Figura 2.1- Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose (KLEMM et al., 2005).

De acordo com Mohan et al. (2006), no processo de pirólise, a degradação da celulose ocorre entre 240 e 350°C. Numa primeira etapa da pirólise, as cadeias celulósicas sofrem mudanças com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose, aparecendo os primeiros fragmentos da molécula original de baixa massa molar, os oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa (em especial, o ácido acético), chegando até os fragmentos menores de celobiose e, finalmente, à glicose (PEREZ, 2004).

A glicose que se formou na primeira etapa de decomposição termoquímica da celulose pode sofrer perda de água intermolecular devido o calor da pirólise, chegando a formar levoglucosan, conversão da celulose em anidroaçúcar (PEREZ, 2004), conforme Figura 2.2.

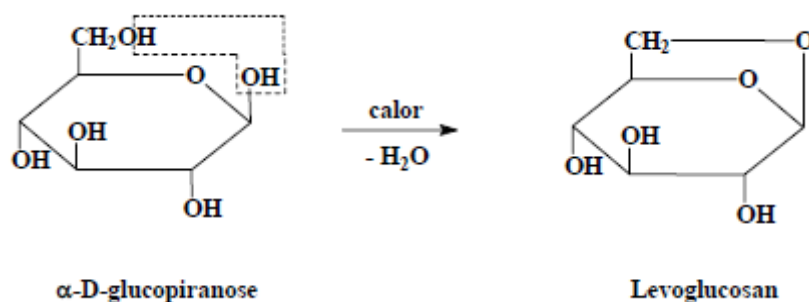


Figura 2.2 – Mecanismo de formação do levoglucosan durante a pirólise (PEREZ, 2004).

2.1.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são definidas como polissacarídeos compostos por diferentes unidades de açúcares, formando polímeros de cadeias ramificadas e curtas. As unidades de açúcares são compostas por glicose, manose e galactose (hexoses), xilose e arabinose (pentoses), bem como ácidos urônicos e desoxi-hexoses e se decompõe a temperaturas mais baixas que a celulose, em torno de 200 a 260°C, de acordo com Mohan et al. (2006). A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A Figura 2.3 e 2.4 mostra as unidades de açúcares que constituem as hemiceluloses e a representação esquemática da hemicelulose, respectivamente.

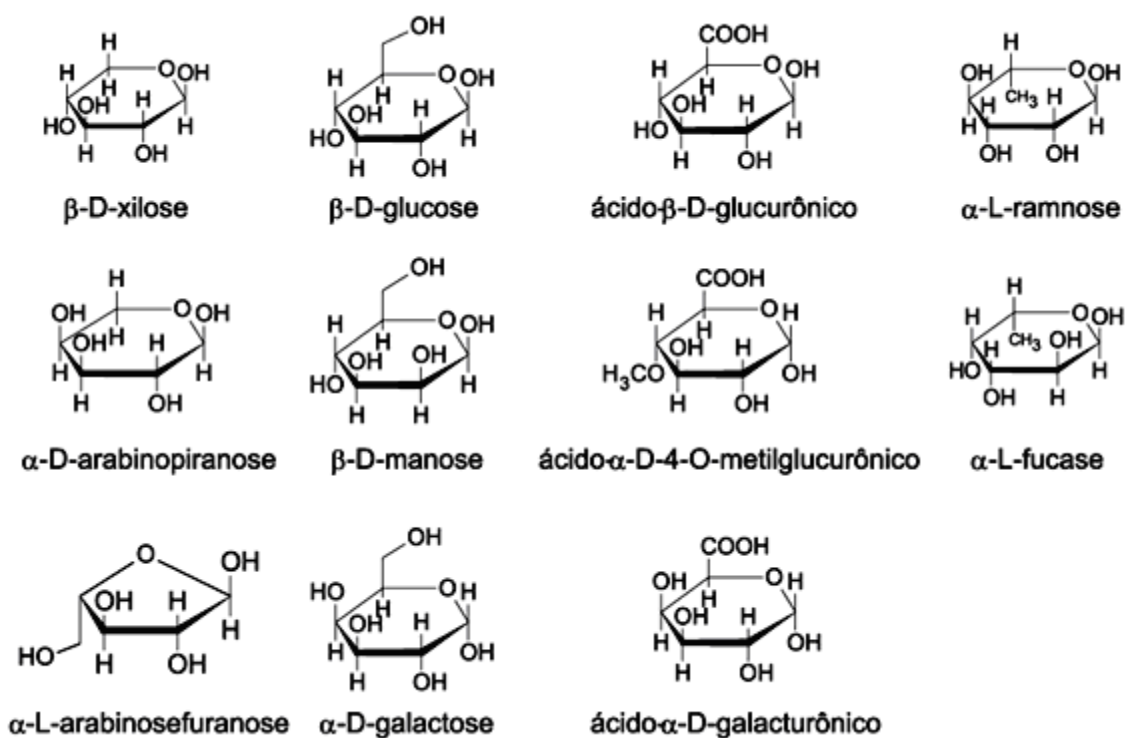


Figura 2.3 - Açúcares e ácidos que compõem as unidades de hemiceluloses (MORAIS et al., 2005).

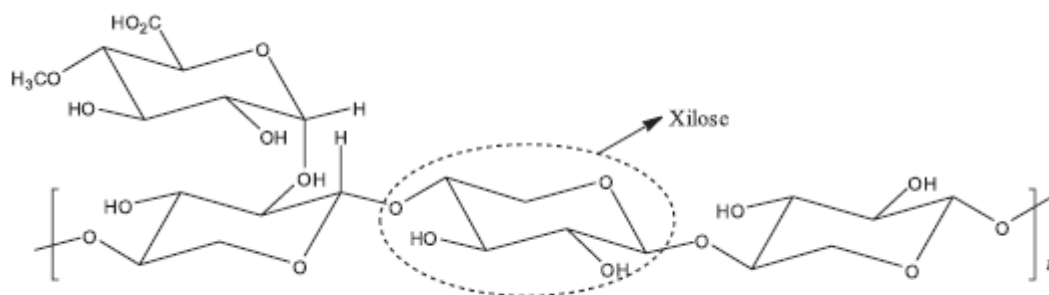


Figura 2.4 – Representação esquemática da hemicelulose (SANTOS et al., 2012).

As hemiceluloses são decompostas e transformadas em diferentes produtos durante a pirólise, tal como um aldeído heterocíclico chamado furfural. Por ser altamente instável, o furfural tende a reagir no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, originando substâncias poliméricas insolúveis em água (PEREZ, 2004).

A Figura 2.5 mostra os produtos da decomposição do furfural.

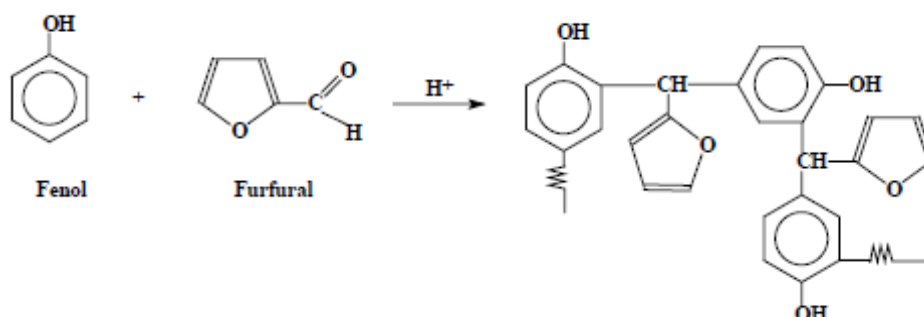


Figura 2.5 - Produtos da decomposição do furfural (PEREZ, 2004).

2.1.1.3 Lignina

As ligninas são macromoléculas complexas, Fig. 2.6, formadas por grupos alifáticos e aromáticos, sendo um material hidrofóbico, altamente ramificado e pode ser classificado como um polifenol, que é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, mostrados na Figura 2.7. Esses alcoóis possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os respectivos precursores primários das

Em relação ao processo de decomposição da lignina, este se inicia em 280°C e prossegue a temperaturas superiores a 500°C. Na pirólise da lignina há a produção de fenóis, advindos da clivagem de éter e ligações carbono-carbono, com maior produção de carvão residual (MOHAN et al., 2006).

A fragmentação da lignina que ocorre durante a pirólise pela ação do calor é observada na Figura 2.8, de acordo com Pérez (2004).

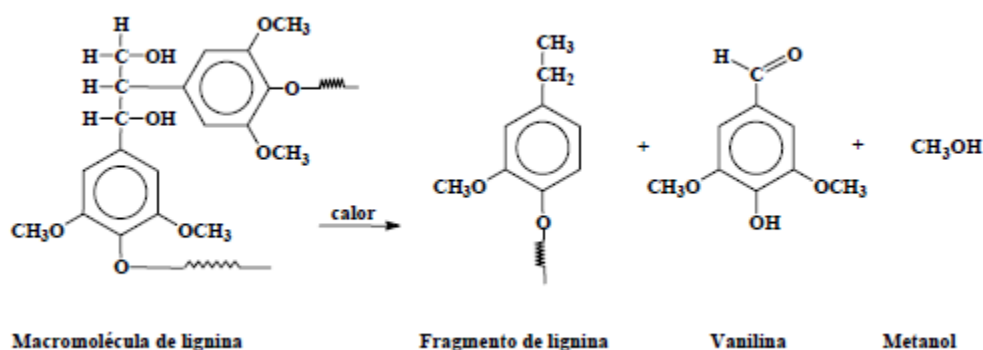


Figura 2.8 - Fragmentação da lignina no processo de pirólise (PEREZ, 2004).

De acordo com Almeida (2008), a biomassa, além da celulose, hemicelulose e da lignina, também contém compostos inorgânicos que aparecem na forma de cinzas após a pirólise. Os principais elementos encontrados nas cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg.

2.2 Tipos de processos termoquímicos de conversão de biomassa

De acordo com Bridgwater (2006), dentro de processos termoquímicos pode-se citar: combustão, gaseificação, liquefação e pirólise.

2.2.1 Combustão

A combustão de biomassa é largamente empregada para produzir calor para o aquecimento de ambientes, gerar vapor em caldeiras e movimentar turbinas geradoras de eletricidade, com problemas referentes às emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas. Esta tecnologia é largamente disponível no mercado com muitos casos de sucesso na Europa e América do Norte, geralmente utilizando resíduos agrícolas, florestais e industriais (BRIDGWATER, 2003).

2.2.2 Gaseificação

Bridgwater (2003) define gaseificação como o processo que produz gases contendo mono e dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio através da reação de um líquido ou sólido a base de carbono (biomassa, carvão, bio-óleo, etc.) com ar, oxigênio puro ou vapor, compreendendo as seguintes etapas: secagem (retirada de umidade), pirólise para obtenção de gases, vapores do alcatrão e carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão, alcatrão e gases gerados na pirólise. A gaseificação completa da biomassa envolve várias reações sequenciais e paralelas, sendo a maioria endotérmica devendo neste caso, haver fornecimento de energia para manutenção do processo através da combustão parcial de gás ou fornecimento de energia através de uma fonte externa de calor (DEMIRBAS, 2009).

2.2.3 Liquefação

A transformação da biomassa em produtos líquidos a altas pressões (50 a 200 atm) e temperaturas entre 250 e 450°C utilizando-se catalisador é chamada de liquefação. O objetivo desse processo é controlar a velocidade da reação e os mecanismos da reação usando pressão, gases e catalisadores para produzir um óleo líquido de melhor qualidade. O bio-óleo obtido através da liquefação possui um menor teor de oxigênio que o bio-óleo oriundo da pirólise, contudo, possui uma viscosidade maior (HUBER, 2006).

2.2.4 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de matéria orgânica que ocorre na ausência de oxigênio ou quando o oxigênio requerido é significativamente menor que para a combustão completa (DEMIRBAS, 2009).

De acordo com Bridgwater (2012), o processo de pirólise a baixas temperaturas e longos tempos de residência de vapor favorecem a produção de carvão vegetal. Altas temperaturas e menores tempos de residência favorecem a formação de gás pela conversão da biomassa. A produção de líquidos é acentuada quando temperaturas moderadas e tempos de residência mais curtos de vapor são utilizados.

A Tabela 2.1 mostra os rendimentos de produtos típicos obtidos por diferentes processos de pirólise da madeira (Adaptada de BRIDGWATER, 2012).

Tabela 2.1- Rendimentos de produtos típicos da pirólise da madeira.

Tipo de pirólise	Condições	Líquido	Sólido	Gás
Rápida	~ 500°C, curto tempo de residência (1 s)	75%	12% carvão	13%
Carbonização (lenta)	~ 400°C, longo tempo de resid. (horas/dias)	30%	35% carvão	35%
Gaseificação	~ 700-900°C	5%	10% carvão	85%

No processo de pirólise rápida, a biomassa é rapidamente aquecida na ausência de oxigênio até cerca de 500°C. A biomassa é decomposta em vapor de pirólise e o resíduo é o carvão. O vapor é rapidamente resfriado até à temperatura ambiente em 2 s, condensando-se e formando o bio-óleo líquido (PATTIYA, 2011).

Para a produção de líquido (bio-óleo), as características principais para o processo de pirólise rápida são: (1) elevadas taxas de aquecimento e altas taxas de transferência de calor na interface da partícula com diâmetro menor que 3 mm, uma vez que a biomassa tem baixa condutividade térmica; (2) temperatura do processo de pirólise controlada (500°C), visando otimizar e maximizar o rendimento de bio-óleo; (3) baixos tempos de residência de vapor quente (menor que 2 s), minimizando as reações secundárias; (4) resfriamento rápido dos vapores produzidos pela pirólise para a formação do bio-óleo.

A pirólise da biomassa pode ser realizada em diferentes atmosferas: inerte e oxidante. A pirólise em uma atmosfera inerte produz gases como o dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio, metano, etino, eteno e benzeno, líquidos (alcatrão, hidrocarbonetos moleculares elevados e água) e produtos sólidos, como o carvão (INGRAM et al., 2008). Em relação à pirólise oxidativa (presença de oxigênio), de acordo com Amutio et al. (2012), há a produção de gases como dióxido e monóxido de carbono, metano, etileno, etano, propileno, propano, 2-metil-1-propeno e 2-butenos.

O processo de pirólise pode ser realizado em atmosfera oxidante em condições em que apenas parte da biomassa reaja com o oxigênio para produzir a energia necessária para manter o processo, com viabilização do sistema e integração da energia (AMUTIO et al., 2012).

2.3 Produtos formados durante a pirólise da biomassa

De acordo com Bridgwater (2003), a proporção de substâncias com maior ou menor peso molecular está condicionada ao tipo de pirólise: lenta no primeiro caso e rápida no segundo.

Pérez (2004) explica que a pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio, sendo um processo de oxidação-redução, onde parte da biomassa é reduzida a carbono e a outra parte é oxidada e hidrolisada, originando fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, combinando entre si para formar ésteres, produtos poliméricos. Os produtos da pirólise dos principais componentes da biomassa são mostrados na Figura 2.9.

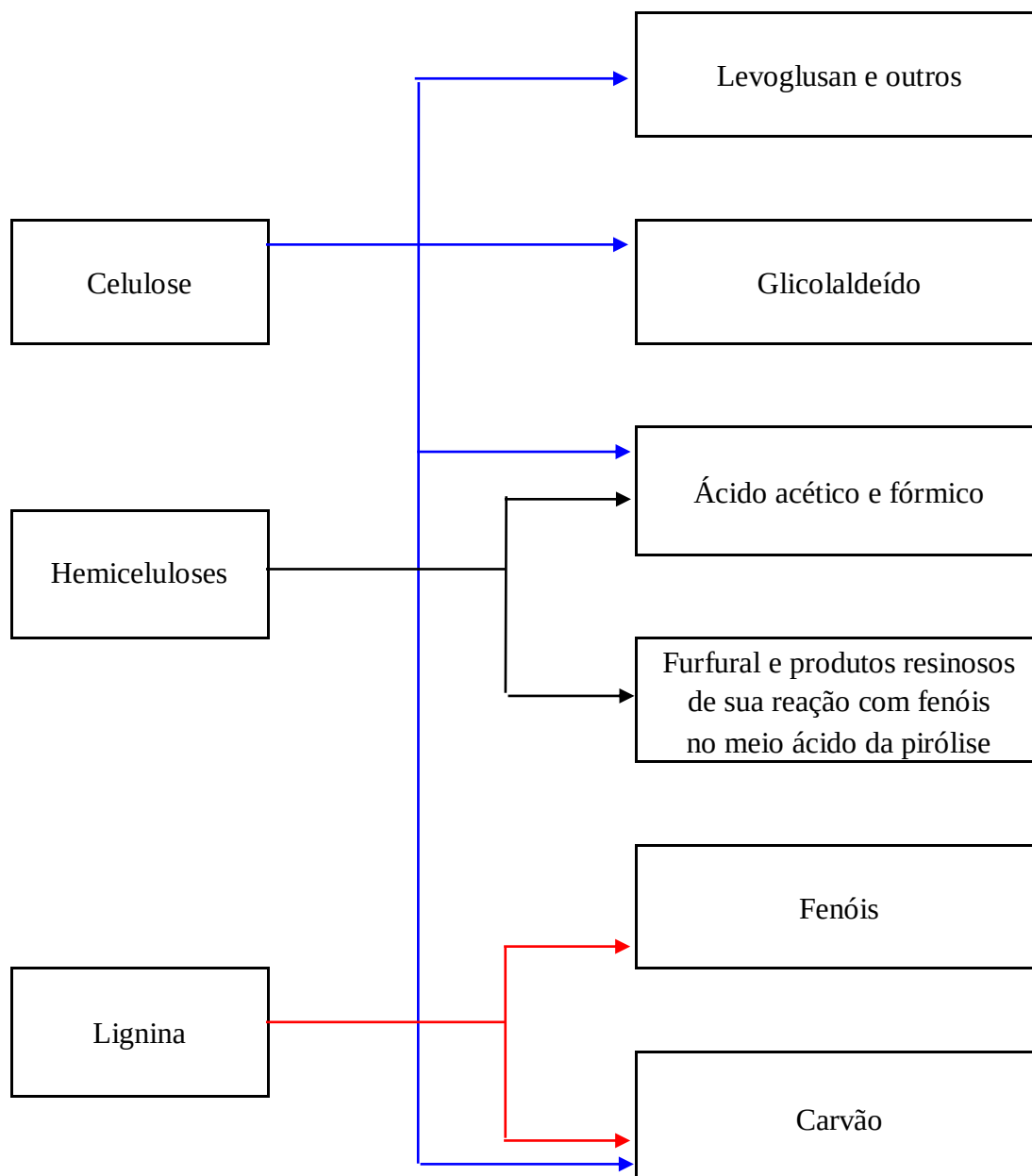


Figura 2.9 - Produtos da pirólise dos componentes principais da biomassa (PEREZ, 2004).

2.4 Técnicas de caracterização de biomassa

2.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Conforme Bicca (1994) não há necessidade de se fazer a interpretação total de um espectro de infravermelho, uma vez que algumas questões podem ser respondidas por dados de outras técnicas (espectrometria de massas, ultravioleta e ressonância magnética).

A região espectral que corresponde ao infravermelho compreende a radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 14000 a 20 cm^{-1} (0,7-500 μm), sendo dividido em: infravermelho próximo (NIR) com número de onda entre 14000 a 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 μm), médio (MID) entre 4000 a 500 cm^{-1} (2,5-20 μm), e distante (FAR) entre 500 a 20 cm^{-1} (20-500 μm) (DERRICK et al., 1999). As principais aplicações do infravermelho encontram-se na análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas e no controle de processos. O infravermelho médio é a região do espectro onde se encontra o maior número de aplicações para a análise qualitativa de compostos orgânicos. Vários grupos funcionais absorvem na região do infravermelho próximo (NIR), entretanto, apresentam absorções menos intensas quando comparadas as absorções no MID. Em comparação as outras duas regiões, a região distante (FAR) tem uso limitado devido às limitações instrumentais, pois são poucas as fontes para este tipo de radiação (BURNS e CIURCZAK, 2001).

O espectro de infravermelho é característico da molécula como um todo, no entanto, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, possibilitando ao profissional elucidar a estrutura da molécula (SILVERSTEIN et al., 2006).

2.4.2 Análise Térmica

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Desta forma a análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações.

Algumas das principais técnicas termoanalíticas mais utilizadas são:

- Termogravimetria (TGA);
- Termogravimetria Derivada (DTG); e
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

2.4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo com programação controlada é chamada de termogravimetria.

Na realização da termogravimetria é necessário tomar cuidado com os fatores que podem afetar os resultados experimentais. Os fatores podem ser, segundo Cavalheiro et al. (1995):

- Variação da taxa de aquecimento: quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que aparece a transição. Uma avaliação mais aprofundada mostra que a temperatura de transição não é alterada, o que varia na verdade é a velocidade com que o equipamento consegue detectar a variação da massa;
- Variação da massa da amostra: quanto menor a massa da amostra, menor a temperatura em que a transição aparece. A homogeneização de temperatura no material e a resposta do detector ocorrem em uma temperatura aparentemente menor;
- Variação do fluxo do gás de arraste: ocorre um retardamento nas transições quando se utiliza menor fluxo de gás, resultando em menor velocidade de remoção dos produtos voláteis de decomposição (água, monóxido e dióxido de carbono, retardando a saída destes gases);
- Variação no adensamento da amostra: a prensagem da amostra retarda a sua decomposição devido à diminuição da superfície efetiva de contato térmico da amostra com o ambiente; e
- Influência dos gases da atmosfera do forno: quando comparado gases como N_2 , ar sintético e dióxido de carbono (CO_2), notou-se que os dois primeiros gases tiveram uma pequena influência nas temperaturas de decomposição, enquanto o terceiro, gás carbônico (CO_2), apresentou efeito marcante na decomposição da amostra. Isto acontece porque ocorre uma reação química que libera o mesmo gás, neste caso, CO_2 , que está sendo utilizado para arraste, o que provoca um deslocamento no equilíbrio químico das reações. O nitrogênio é inerte neste caso e o ar sintético, mesmo apresentando uma composição mista de diversos gases (predominado o nitrogênio), tem um efeito pequeno na decomposição da amostra.

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A termogravimetria pode ser conduzida de três maneiras distintas: termogravimetria isotérmica (a massa da amostra é registrada em função do tempo com temperatura constante), semi-isotérmica (a amostra é aquecida à massa constante a cada série de acréscimo de temperatura) e dinâmica (a amostra é aquecida com variação de temperatura predeterminada), conforme mostra a Figura 2.10 (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

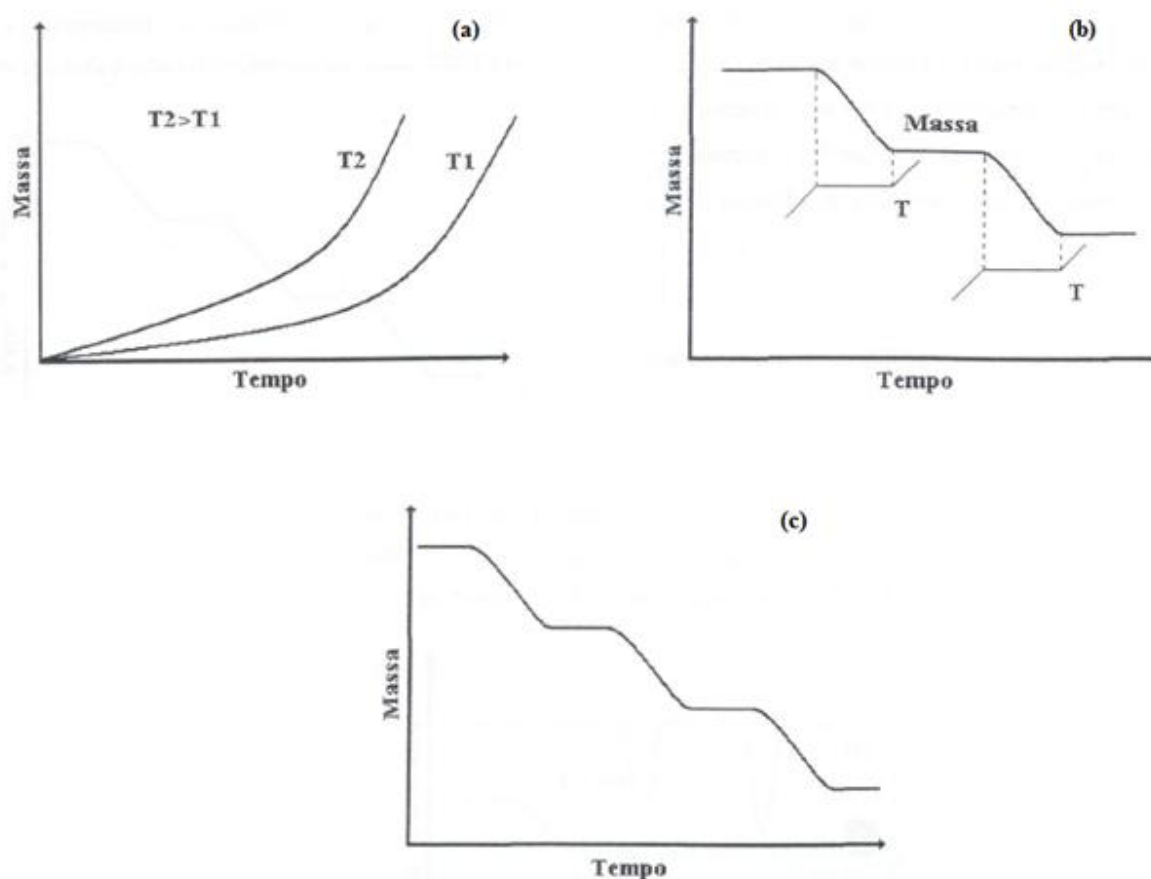


Figura 2.10 – Termogravimetria isotérmica (a), semi-isotérmica (b) e dinâmica (c) (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Em relação às inúmeras aplicações da termogravimetria, destaca-se a corrosão de materiais em várias atmosferas, curvas de adsorção e desadsorção, decomposição de materiais explosivos, degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, decomposição térmica

ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis, etc. (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

2.4.2.2 Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria derivada fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$. No intuito de melhorar a avaliação e visualização das curvas de TGA, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria, auxiliando a esclarecer cada passo, uma vez que as mesmas apresentam picos relacionados a cada etapa de variação de massa, permitindo uma melhor precisão no intervalo de temperatura, indicando a temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

2.4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência inerte em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura, de maneira que amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Historicamente, as curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanhavam a variação na temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto a mesma era aquecida. Observa-se em experimento de DSC uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo caso não haja nenhum evento físico ou químico com a amostra, de acordo com a Figura 2.11a. O processo exotérmico (liberação de calor/pico para cima) é representado por uma inflexão no perfil de temperatura-tempo (Figura 2.11b). Já para um processo endotérmico (absorção de calor/pico para baixo), ocorre uma diminuição de temperatura da amostra, representada pela Figura 2.11d (BERNAL et al., 2002).

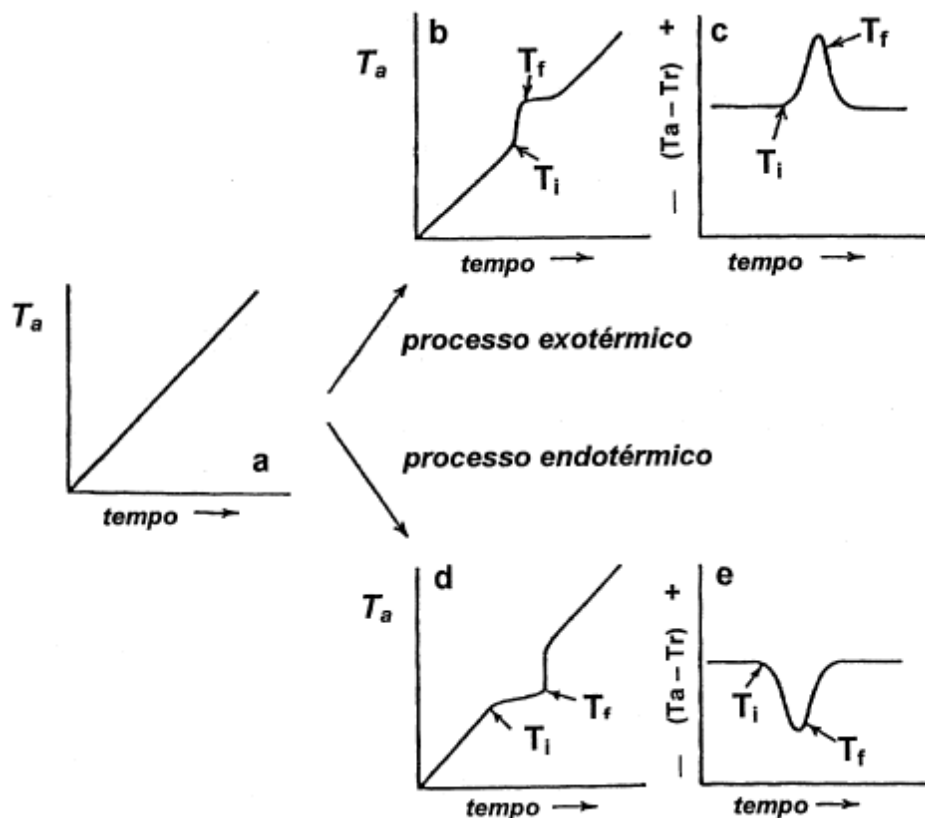


Figura 2.11 - Curva de aquecimento: a) sem evento térmico; b) processo exotérmico; c) processo exotérmico sistema térmico diferencial; d) processo endotérmico; e) processo endotérmico sistema térmico diferencial (BERNAL et al., 2002).

A diferença de temperatura (T), é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r), de acordo com Equação 2.1:

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (2.1)$$

De acordo com Bernal et al. (2002) existem dois tipos de equipamentos que realizam a calorimetria exploratória diferencial: DSC com compensação de energia e DSC de fluxo de calor.

- DSC com compensação de energia: a amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura por aquecedores elétricos individuais, onde a potência dissipada pelos aquecedores está relacionada com a energia envolvida nos processos (exotérmicos ou endotérmicos); e
- DSC com fluxo de calor: a amostra e a referência sobre os seus respectivos suportes de amostra são colocadas sobre um disco de metal, onde em fluxo de calor em estado

estacionário, o sinal do ΔT (diferença de temperatura entre a amostra e a referência), é proporcional à diferença nos fluxos de calor, $\Delta \Phi$, entre a amostra, Φ_A , e referência, Φ_R , representada pela Equação 2.2:

$$\Delta \phi = \phi_A - \phi_R = -k\Delta T \quad (2.2)$$

Quando se tem $\Delta T < 0$ e $\Delta \Phi > 0$, o processo é endotérmico, fluindo calor do disco para a amostra. Para um processo exotérmico ocorre o recíproco (BERNAL et al., 2002).

Os benefícios da técnica de DSC são descritos abaixo:

- Melhoria na visualização das transições fracas pelo aumento de sensibilidade;
- A razão de aquecimento não afeta o grau de resolução;
- Sensibilidade; e
- Obtenção de maneira direta de medidas de capacidade calorífica (C_p), não

havendo a necessidade de vários ensaios.

A técnica de DSC proporciona informações qualitativas (onde a área dos picos é relacionada com a energia envolvida no processo) e quantitativas sobre caracterização de polímeros e medidas específicas como temperatura de transição vítrea (T_g); temperatura de fusão (T_m); temperatura de tempo de cristalização; calor específico; pureza; oxidação; estabilidade térmica; velocidade de cura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Em relação às determinações quantitativas proporcionadas pela técnica de DSC, são utilizados padrões (variação de entalpia conhecida – fusão) para calibração do equipamento, onde a área do pico deste processo é comparada com a área do processo apresentado pela amostra.

A Tabela 2.2 apresenta alguns padrões utilizados na calibração do DSC.

Tabela 2.2 - Padrões utilizados na calibração do DSC e suas constantes físicas.

Padrão	Ponto de Fusão (°C)	ΔH_{fus} (J/g)
Índio	156,40	28,50
Estanho	231,90	60,25
Chumbo	327,40	22,80
Zinco	419,50	108,40
Alumínio	660,40	397,00

2.5 Cinética de Decomposição Térmica

Segundo Yoshida (1993) apud ARAÚJO (2003), uma das razões do estudo cinético é a determinação do mecanismo de reação mais provável. O modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido geralmente é determinado analisando-se os dados experimentais e utilizando-se a equação que promove um melhor ajuste da curva, com posterior determinação dos parâmetros cinéticos.

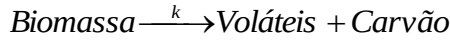
No caso de reações no estado sólido do tipo: $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$, o estudo da cinética de decomposição térmica pode ser realizado em condições isotérmicas, onde a temperatura é mantida constante ou em condições não isotérmicas, onde a temperatura varia linearmente com o tempo (PIMENTEL e ARBILLA, 1998).

A determinação de parâmetros cinéticos envolve cálculos mais complicados na aplicação de modelos matemáticos que podem ser resolvidos através de análises computacionais, com ganho de tempo e respostas minuciosas.

Com os resultados obtidos pela análise térmica, é possível prever o comportamento dos materiais em condições de temperatura constante (isotérmicas) ou em condições dinâmicas (não isotérmicas). Desta forma, são obtidas informações sobre energia de ativação, fator pré-exponencial, estabilidade oxidativa, envelhecimento, tempo de vida, além da possibilidade de poder otimizar os processos utilizados. Dentre os parâmetros obtidos no estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), onde a energia de ativação representa a barreira que deve ser transposta para que a reação tenha início e o fator pré-exponencial, em reações homogêneas, está relacionado à frequência de colisões efetivas entre as moléculas reativas.

2.5.1 Teoria cinética

De acordo Slopiecka et al. (2012) o modelo global de decomposição da biomassa assume que o fenômeno de devolatilização admite uma única reação:



onde os voláteis é a soma do gás e alcatrão e k é definido como a constante de velocidade de reação. A equação de Arrhenius expressa a dependência da constante k com a temperatura, de acordo com a Equação 2.3:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

onde E_a é a energia de ativação (kJ/mol), T é a temperatura absoluta (K), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K) e A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

A taxa de transformação do estado sólido para produtos voláteis é descrita pela Equação 2.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.4)$$

onde α representa o grau de conversão do processo, $k(T)$ a constante de velocidade e $f(\alpha)$ o modelo de reação.

O grau de conversão do processo (α) é uma forma normalizada dos valores de perda de massa (decomposição) da amostra e é definida, de acordo com a Equação 2.5, como (HUANG et al., 2011):

$$\alpha = (w_0 - w_t)/(w_0 - w_f) \quad (2.5)$$

onde w_t , w_0 e w_f são a massa no tempo t , a massa no tempo inicial e a massa no tempo final (após a pirólise), respectivamente.

Combinando as Equações 2.3 e 2.4 obtêm-se a expressão fundamental para calcular os parâmetros cinéticos com base nos cálculos de TGA (Equação 2.6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-Ea/RT} \quad (2.6)$$

A expressão da função $f(\alpha)$ e sua derivada são usadas para descrever uma reação de primeira ordem para o estado sólido. Muitos autores restringem a função matemática $f(\alpha)$ da seguinte maneira (Equação 2.7):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.7)$$

onde n é a ordem da reação.

Substituindo a Equação 2.7 na Equação 2.6, obtêm-se a expressão da taxa de reação da seguinte forma (Equação 2.8):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n e^{-Ea/RT} \quad (2.8)$$

Para experimentos não isotérmicos de termogravimetria, com taxa de aquecimento linear $\beta = \frac{dT}{dt}$, a Equação 2.8 pode ser escrita:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (2.9)$$

representando, assim, a fração de material consumido no tempo.

2.5.2 Métodos dos modelos livres (“model-free”) não isotérmicos

Existem vários métodos para calcular os parâmetros cinéticos para um processo considerando os modelos cinéticos e métodos de modelos livres não isotérmicos, como método de Friedman, Kissinger e Flynn-Ozawa-Wall, que exigem um conjunto de testes

experimentais com taxas de aquecimento diferentes, permitindo determinar os parâmetros cinéticos sem conhecer os mecanismos de reação (SLOPIECKA et al., 2012).

2.5.2.1 Método de Friedman

O método de Friedman é um método de isoconversão que resulta na energia de ativação (E_a) em cada conversão (α) pela análise do coeficiente angular da reta gerada (*slope* = $-E_a/R$) pelo termo $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$, de acordo com a Equação 2.10 (YAO et al., 2008):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - E_a / RT \quad (2.10)$$

2.5.2.2 Método de Kissinger

Assim como o método de Friedman, o de Kissinger, método livre e não isotérmico, permite calcular a E_a em diferentes taxas de aquecimento. Os valores da energia de ativação são calculados através de um gráfico $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$, conforme a Equação 2.11 (YAO et al., 2008):

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) + (1/T_p) \left(-E_a/R \right) \quad (2.11)$$

onde β a taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); T_p a temperatura do pico de máxima decomposição (pico da DTG); A é o fator pré-exponencial (s^{-1}) e R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$).

2.2.5.3 Método de Flynn-Ozawa-Wall (FOW)

O modelo FOW é um método de isoconversão, baseado no modelo livre (“model-free”) que se baseia na conversão de um sinal (fluxo de calor; perda de massa) em grau de conversão em cada etapa de decomposição, sendo possível calcular os parâmetros cinéticos durante toda a decomposição térmica da amostra de acordo com a Equação 2.12 (SLOPIECKA et al., 2012):

$$\ln(\beta) = \ln(AE_a/Rg(\alpha)) - 5,331 - 1,052E_a/RT \quad (2.12)$$

onde $g(\alpha)$ é a constante a um dado valor de conversão.

Assim, uma conversão, obtida a partir de uma série de experiências realizadas em várias taxas de aquecimento, deve formar uma linha reta na regressão linear, permitindo a avaliação da energia de ativação pela a inclinação da reta, dada por $-1,052E_a/R$.

A Tabela 2.3 apresenta o resumo de alguns métodos de modelos livres descritos.

Tabela 2.3 - Métodos de modelos livres usualmente utilizados para cálculo dos parâmetros cinéticos.

Método	Expressão	Gráficos
Friedman	$\ln(d\alpha/dt) = \ln[Af(\alpha)] - E_a/RT^*$	$\ln(d\alpha/dt) \times 1/T$
Kissinger	$\ln(\beta / T_p^2) = \ln(AR / E_a) + (1/T_p)(-E_a / R)^*$	$\ln(\beta / T_p^2) \times 1/T_p$
Flynn- Ozawa-Wall (FOW)	$\ln(\beta) = \ln(AE_a / Rg(\alpha)) - 5,331 - 1,052E_a / RT^{**}$	$\ln(\beta) \times 1/T$

*YAO et al. (2008).

**SLOPIECKA et al. (2012).

2.6 Balanço energético

A exigência calórica para a pirólise de biomassa tem uma influência importante sobre o curso da conversão térmica, sendo a soma de dois componentes: o calor necessário para aquecer a biomassa e o calor necessário para completar as reações de pirólise, sendo importante no projeto do reator, na operação de especificação de parâmetros, na análise de balanço energético e na análise potencial de processos de termoconversão (HE et al., 2006).

Entretanto, de acordo com He et al. (2006) alguns resultados são difíceis de alcançar devido à complexidade das biomassas, dos processos e à dificuldade em determinar a perda de calor dos equipamentos. A exigência calórica do processo é calculado de acordo com a Equação 2.13:

$$Q = c_{p,b} \int m_b dT + c_{p,c} \int m_c dT + Q_p \quad (2.13)$$

onde Q é calor requerido para a pirólise da biomassa (J); $c_{p,b}$ capacidade calorífica da biomassa (J/ kg K); m_b massa da biomassa (kg); $c_{p,c}$ capacidade calorífica do carvão (J/ kg K); m_c massa do carvão (kg); Q_p calor da reação da pirólise da biomassa (J).

Os resultados calculados para os requerimentos calorimétricos da pirólise da biomassa a partir das equações que são amplamente utilizadas no presente trabalho, não são capazes de encontrar dados precisos devido a duas razões (HE et al., 2006):

- (1) Durante a pirólise, a temperatura da biomassa varia muito, o estado e os componentes da biomassa variam continuamente. A mudança nos valores das propriedades não podem ser negligenciados e valores aceitáveis são difíceis de ser obtidos;
- (2) A interação calor específico e o calor da reação é inevitável a elevadas temperaturas, e é impossível detectá-los separadamente.

De acordo com He et al. (2006) a técnica de DSC tem provado ser efetiva para obter valores de calor de reação, técnica que será usada nesta pesquisa para o cálculo do calor requerido para a pirólise da palha de cana-de-açúcar.

Os parâmetros térmicos são necessários para formular o balanço de calor da reação de pirólise. A pirólise, como toda reação de quebra, é uma reação endotérmica, onde o calor da reação pode ser fornecido indireta (permutadores de calor) ou diretamente (pré-aquecimento do material do leito ou do gás de fluidização) (VELDEN et al., 2010).

2.6.1 Calor requerido pela técnica de DSC

Para qualquer corrida no DSC, o fluxo de calor e equações de condições de contorno da linha de base e das corridas são representadas pelas Equações 2.14a e 2.14b (HE et al., 2006):

$$baseline : \frac{dQ_{cd}}{dt} = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ m_{cd} c_{p,cd} \frac{dT}{dt} & t > t_s \end{cases} \quad (2.14a)$$

$$run: \frac{dQ_{cd}}{dt} = \begin{cases} 0 & t = 0 \\ m_{cd} c_{p,cd} \frac{dT}{dt} + m_a c_{p,a} \frac{dT}{dt} + m_a H_p & t > t_s \end{cases} \quad (2.14b)$$

onde Q_{cd} calor necessário para aquecer o cadinho (J); m_{cd} massa do cadinho (kg); $c_{p,cd}$ capacidade calorífica do cadinho (J/ kg K); m_a massa da amostra durante o experimento de DSC (kg); $c_{p,a}$ capacidade calorífica da amostra durante o experimento de DSC (J/kg K); H_p fluxo de calor causado pelo calor de reação da pirólise da biomassa (J/ kg s); t tempo de execução do experimento no DSC (s); t_s tempo do segmento instável de cada corrida do DSC (s) em cada 60 s de corrida.

Para a curva de DSC, Equação 2.15, os valores na coordenada Y são:

$$\frac{\frac{dQ}{dt}}{m_{a,0}} = \frac{(\frac{dQ_{cd+a}}{dt} - \frac{dQ_{cd}}{dt})}{m_{a,0}} \quad (2.15)$$

sendo $m_{a,0}$ a massa da amostra no início do experimento de DSC (kg); Q_{c+a} calor necessário para aquecer o cadinho mais a amostra (J).

No estágio estável ($t > t_s$), o calor requerido pode ser expresso conforme a Equação 2.16:

$$\frac{\frac{dQ}{dt}}{m_{a,0}} = \frac{(m_a c_{p,a} \frac{dT}{dt} + m_a H_p)}{m_{a,0}} \quad (2.16)$$

A Equação 2.16 mostra que as curvas do fluxo de calor obtidas no DSC são a soma de dois componentes: o calor requerido para aquecer a amostra e o calor da reação, sendo o valor dado por unidade original da amostra (g).

Integrando-se a curva do DSC, Equação 2.16, obtêm-se a exigência calórica para a pirólise da biomassa, de acordo com a Equação 2.17:

$$\frac{Q}{m_{a,0}} = \int_0^t \frac{(m_a c_{p,a} \frac{dT}{dt} + m_a H_p)}{m_{a,0}} dt \quad (2.17)$$

É importante lembrar que o teor de umidade da biomassa influencia a curva do DSC, consequentemente influenciando o calor requerido do processo. Por isso, como primeiro passo, antes de calcular o calor requerido para o processo de pirólise, é necessário eliminar a interferência da umidade (VELDEN et al., 2010).

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Biomassa e Gases

A biomassa e os gases utilizados durante os procedimentos experimentais foram:

- Palha de cana-de-açúcar proveniente de empresas sucroalcooleira de Minas Gerais (granulometria $d_p < 0,42$ mm);
- Hélio fornecido pela White Martins (pureza 99, 999%);
- Ar sintético fornecido pela White Martins (pureza 99, 999%);
- Oxigênio fornecido pela White Martins (pureza 99, 999%); e
- Nitrogênio fornecido pela White Martins (pureza 99, 999%).

3.1.2 Equipamentos e programas utilizados

Para este trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Analisador Termogravimétrico – Shimadzu DTG 60;
- Calorímetro Exploratório Diferencial – TA Instruments, modelo DSC 2010;
- Espectrofotômetro de Infravermelho – Bruker Equinox 55;
- CHNS/O 2400 Perkin Elmer (Composição elementar); e
- Programas Statistica 7.0, Origin 8.0 e Maple 14.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização da biomassa

3.2.1.1 Análise Imediata

Para a análise imediata (umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), foram utilizados métodos descritos pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172.

A análise de umidade foi determinada pelo cálculo da perda de massa em uma estufa, Figura 3.1a, a uma temperatura de 110°C por 6 horas. Esse procedimento foi baseado no método ASTM E871-82. Para o teor de voláteis foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla, Figura 3.1b, onde a amostra foi submetida à temperatura de 950°C por 7 minutos em cadinho com tampa. O teor de cinzas foi determinado baseado nos métodos ASTM E1534-93 em que a amostra ficou 4 horas em mufla aquecida a 700°C. A análise de carbono fixo foi determinada por diferença utilizando as análises anteriores de acordo com o método ASTM Standard D3172.



Figura 3.1 - a) Estufa utilizada para o cálculo da umidade; b) mufla (teor de voláteis).

3.2.1.2 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio foram determinados utilizando um equipamento CHNS/O 2400 Perkin Elmer (Figura 3.2).

O teor de oxigênio foi determinado por diferença, conforme a Equação 3.1:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \text{cinzas}) \quad (3.1)$$



Figura 3.2 - CHNS/O 2400 Perkin Elmer para análise elementar.

3.2.1.3 Poder Calorífico

O poder calorífico foi determinado em uma bomba calorimétrica IKA C2000, Figura 3.3, baseado no método NBR 8633/NBR 11956.



Figura 3.3– Bomba calorimétrica IKA C2000.

3.2.1.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de palha de cana-de-açúcar foram submetidas à análise de espectrometria de absorção da região do infravermelho com a finalidade de determinação dos grupos funcionais presentes em cada um dos resíduos de biomassa.

Esta análise foi conduzida em um espectrômetro de infravermelho, Equinox 55, da

marca Bruker, Figura 3.4. As condições de determinação do espectro foram as seguintes:

- Pastilhas de KBr (1:100 m/m);
- Número de Varreduras: 64 (scans); e
- Resolução: 4 cm^{-1} .

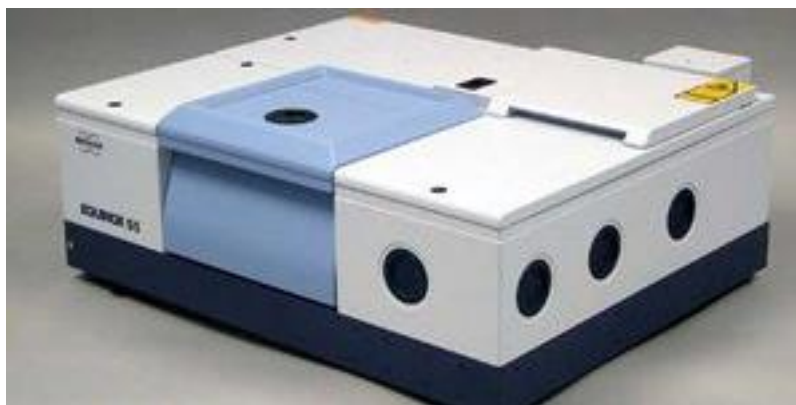


Figura 3.4 – Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1.5 Quantificação da lignina - Lignina Klason

Para determinação da lignina foi seguido o procedimento padrão TAPPI 222 om-98. A metodologia é descrita a seguir: 1,0 g da amostra foi transferido para um balão onde foi adicionado 15,0 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foi então adicionado 560,0 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e consequentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500,0 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel (lignina Klason).

3.2.1.6 Obtenção da holocelulose (hemicelulose e celulose)

Para determinação da holocelulose (teor de hemicelulose e celulose) foi seguido o procedimento padrão TAPPI 235 cm-00. O procedimento é descrito a seguir: 5,00 g da

amostra foram colocados em um balão e adicionou-se 100,0 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75°C e adicionou-se 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

3.2.1.7 Obtenção da celulose

O procedimento para obtenção da quantidade de celulose nos materiais é descrito a seguir, conforme Vieira et al. (2007): transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250,0 mL, adicionou-se 100,0 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,0 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100,0 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1,0 L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250,0 mL. O mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi repetido utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25,0 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25,0 mL de ácido acético (10%) e 100,0 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1,0 L foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50,0 mL de acetona, seco a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

3.2.2 Análise Térmica

3.2.2.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As condições de análise utilizadas neste trabalho para avaliar a perda de massa em função da temperatura em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu DTG 60, Figura 3.5, foram:

- Razões de aquecimento: 5, 10 e 20°C/min;
- Atmosferas: inerte e oxidante: 0, 3 e 20% de oxigênio;
- Fluxo de gás: 50 mL/min;
- Massa da amostra: aproximadamente 5 mg; e
- Faixa de temperatura: 30 a 650°C.



Figura 3.5 – Analisador termogravimétrico Shimadzu DTG 60.

3.2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada com o objetivo de determinar as transições térmicas e o calor requerido para a conversão da palha de cana-de-açúcar. Para estas análises foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial da marca TA Instruments, modelo DSC 2010, Figura 3.6, nas mesmas condições descritas para avaliar a perda de massa em função da temperatura no TGA.



Figura 3.6 – Calorímetro exploratório diferencial DSC 2010.

3.2.3 Cinética de decomposição térmica de acordo com o modelo de isoconversões de Flynn-Ozawa-Wall (FOW)

A cinética de decomposição térmica da palha de cana-de-açúcar foi realizada através do modelo de isoconversão de Flynn-Ozawa-Wall com a determinação da energia de ativação (E_a) através da análise termogravimétrica da palha de cana-de-açúcar, uma vez que vários valores de E_a podem ser obtidos para cada grau de conversão à medida que a reação ocorre. O êxito da utilização desse modelo se deve à expressão aproximada da integração da equação de Arrhenius (UMBRAJKAR et al., 2008).

Foi utilizado o Originlab®, para obter o gráfico $\ln\beta$ vs. $1/T$. Ao se plotar o gráfico $\ln\beta$ vs. $1/T$, é possível obter o slope (Equação 3.2) e assim calcular a E_a de cada grau de conversão, nas mesmas condições descritas para avaliar a perda de massa em função da temperatura no TGA.

$$\text{slope} = -1,052E_a/R \quad (3.2)$$

3.2.4 Planejamento Experimental – Planejamento Composto Central (PCC)

Foram realizados ensaios de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA) definindo-se como variáveis independentes a porcentagem de oxigênio na mistura, a taxa de aquecimento e o fluxo total de gás. A massa de amostra foi mantida fixa e como variáveis dependentes definiu-se o calor requerido e a % de resíduo remanescente após a pirólise da biomassa.

O planejamento composto central consiste de um fatorial completo, um planejamento estrela, réplicas do ponto central e gera uma superfície de resposta que possibilita identificar o ponto ótimo do sistema, sendo a extensão do modelo 2^k (linear). O PCC foi elaborado com α de ortogonalidade igual a 1,35313 para os seguintes fatores: porcentagem de oxigênio na mistura, de 0 a 20% (faixa que pode apresentar maiores diferenças na constituição do bio-óleo), taxa de aquecimento de 5 a 45°C/min (faixa escolhida por permitir a visualização de todas as etapas de decomposição da biomassa, bem como o processo rápido de aquecimento e devido as limitações do equipamento) e fluxo total de gás de 32 a 48 mL/min (faixas pouco utilizadas, sendo o valor mais utilizado 50 mL/min, permitindo um estudo a respeito da interferência desta variável no processo de pirólise), em temperatura variando de 0 a 650°C, com massa de aproximadamente 5 mg, conforme pode ser visualizado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Planejamento Composto Central (PCC).

CODIFICAÇÃO				DESCODIFICAÇÃO		
E	X ₁	X ₂	X ₃	% O2 MISTURA (X ₁)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/min)(X ₂)	FLUXO TOTAL DE GAS (mL/min)(X ₃)
1	-1	-1	-1	2,5	10	34
2	-1	-1	1	2,5	10	46
3	-1	1	-1	2,5	40	34
4	-1	1	1	2,5	40	46
5	1	-1	-1	17,5	10	34
6	1	-1	1	17,5	10	46
7	1	1	-1	17,5	40	34
8	1	1	1	17,5	40	46
9	-1,35313	0	0	0	25	40
10	1,35313	0	0	20	25	40
11	0	-1,35313	0	10	5	40
12	0	1,35313	0	10	45	40
13	0	0	-1,35313	10	25	32
14	0	0	1,35313	10	25	48
15	0	0	0	10	25	40
16	0	0	0	10	25	40
17	0	0	0	10	25	40

De acordo com o planejamento composto central, cada fator passa a ser representado por $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$. No que se refere à nomenclatura -1 , 0 e $+1$, as mesmas para uma determinada variável (δ), são decorrentes de uma equação de codificação, conforme Equação 3.3:

$$x_i = 2 \left(\frac{\delta_i - \bar{\delta}_i}{d_i} \right) \quad (3.3)$$

onde δ_i é valor do fator na escala original, $\bar{\delta}_i$ é a média entre os níveis na escala original e d_i , a diferença entre o nível alto ($+1$) e o nível baixo (-1).

Foram realizados 8 ensaios de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA), com seis pontos axiais e três repetições no nível central das variáveis, afim de verificar a influência das variáveis independentes no calor requerido e na % de resíduo remanescente para a pirólise de biomassa à 500°C , totalizando 17 experimentos.

3.2.4.1 Análise Canônica

A análise canônica consiste numa técnica para determinar a natureza do ponto estacionário. Em termos matemáticos, consiste numa translação da superfície de respostas da origem ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$) = $(0,0,0, \dots, 0)$ para o ponto estacionário $\underline{x}_0$. Nestes termos, a função de resposta é formulada em termos de novas variáveis ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_k$), cujos eixos correspondem àqueles principais do sistema de contornos.

As Equações 3.4 e 3.5 apresentam a forma da superfície ajustada da resposta estudada ($\hat{y}$) em função das variáveis de interesse por meio da metodologia da superfície de resposta (MYERS, 1976), bem como sua representação matricial em função das variáveis independentes .

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (3.4)$$

$$\hat{y} = b_0 + \underline{x}'\underline{b} + \underline{x}'\underline{B}\underline{x} \quad (3.5)$$

onde:

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ . \\ . \\ x_k \end{bmatrix} \quad \underline{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ . \\ . \\ b_k \end{bmatrix} \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & \frac{b_{12}}{2} & \dots & \frac{b_{1k}}{2} \\ \frac{b_{21}}{2} & b_{22} & \dots & \frac{b_{2k}}{2} \\ . & . & . & . \\ \frac{b_{k1}}{2} & \frac{b_{k2}}{2} & \dots & b_{kk} \end{bmatrix}$$

A partir dessas equações ajustadas é possível encontrar condições ótimas para as respostas de interesse pela técnica da superfície de resposta utilizando para isso uma análise canônica. A análise canônica feita neste trabalho foi realizada utilizando o software MAPLE® 14.0.

O ponto estacionário (onde as derivadas se anulam) é dado pela Equação 3.6 e pode ser um ponto de mínimo global, máximo global ou de sela (saddle point) da superfície ajustada para a resposta $\hat{y}$.

$$x_0 = -1/2 \underline{B}^{-1} \underline{b} \quad (3.6)$$

Para determinar a natureza do ponto estacionário, deve-se realizar uma translação da superfície ajustada da origem ($x_1=0, x_2=0, \dots, x_k=0$) até o ponto estacionário x_0 . A superfície de resposta é então, expressa por novas variáveis, $w_1, w_2, \dots, w_k$ cujos eixos correspondem aos eixos principais do novo sistema de contornos. A função em termos dessas novas variáveis é chamada de forma canônica da superfície ajustada (SANTANA et al., 2008) e pode ser representada pela Equação 3.7.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (3.7)$$

na qual:

$\hat{y}_0$ é a resposta estimada no ponto estacionário $\hat{y}_0 = b_0 + \underline{x}_0' \underline{b} + \underline{x}_0' \underline{B} \underline{x}_0$ e λ_i são as raízes características da matriz B. A redução da superfície de resposta ajustada para a forma canônica é chamada de análise canônica.

Devido à translação de eixos da origem até o ponto estacionário $\underline{x}_0$, a Equação 3.5 deve ser escrita em termos de um novo vetor, $\underline{z}$, tal que $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$ conforme as Equações 3.8 ou 3.9:

$$\hat{y} = b_0 + (\underline{z}' + \underline{x}_0')\underline{b} + (\underline{z}' + \underline{x}_0')B(\underline{z} + \underline{x}_0) \quad (3.8)$$

ou

$$\hat{y} = b_0 + \underline{x}_0'\underline{b} + \underline{x}_0'B\underline{x}_0 + \underline{z}'\underline{b} + \underline{z}'B\underline{x}_0 + \underline{x}_0'B\underline{z} + \underline{z}'B\underline{z} \quad (3.9)$$

Considerando que $\underline{z}'B\underline{x}_0 = \underline{x}_0'B\underline{z}$ e que os três termos representam a resposta avaliada no ponto estacionário ($\hat{y}_0$), a Equação 3.10 pode ser escrita como:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \underline{z}'(\underline{b} + 2B\underline{x}_0) + \underline{z}'B\underline{z} = \hat{y}_0 + \underline{z}'B\underline{z} \quad (3.10)$$

A Equação 3.8 representa a superfície de resposta ajustada, após a translação para a nova origem. Ante ao exposto, existe uma transformação ortogonal $\underline{z} = M\underline{w}$ tal que (Equação 3.11):

$$\underline{z}'B\underline{z} = \underline{w}'M\underline{w} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (3.11)$$

onde M é a matriz $k \times k$ ortogonal ($M'M = I_k$) e $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_k$ são as raízes características da matriz B e I_k é a matriz identidade.

A determinação da matriz M é importante, pois a transformação $\underline{w} = M'\underline{z}$ permite relacionar as variáveis $\underline{z}_i$ (conseqüentemente x_i , pois $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$) com as variáveis canônicas w_i . A matriz M é a matriz dos autovetores normalizados associados às raízes características.

Após transladar a superfície de resposta para a forma canônica, podem ser feitas as seguintes interpretações:

- se $\lambda_i < 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$, o ponto estacionário $\underline{x}_0$ é um ponto de resposta máxima da superfície ajustada;
- se $\lambda_i > 0$, $i = 1, 2, 3, \dots, k$, o ponto estacionário $\underline{x}_0$ é um ponto de resposta mínima da superfície ajustada;
- se λ_i , $i = 1, 2, 3, \dots, k$, têm sinais diferentes, o ponto estacionário $\underline{x}_0$ não é de máximo e nem de mínimo. Tem-se um ponto de sela.

3.2.4.2 Relação entre as variáveis canônicas (w_i) e as covariáveis (x_i)

A relação entre as variáveis canônicas e as covariáveis é muito importante, uma vez que, em determinados problemas o ponto estacionário torna o experimento inviável e/ou fisicamente impossível de ser realizado, sendo necessário encontrar outro ponto que viabilize ou o torne fisicamente possível, otimizando o processo.

A relação entre as variáveis é dada pela Equação 3.12:

$$w = M'(X - X_0) \quad (3.12)$$

onde M é uma matriz ortogonal de dimensão $(k \times k)$.

As colunas de M são os autovetores normalizados associados com cada (λ_i) . Isto é, se m_i é a i -ésima coluna de M , então m_i é a solução para (Equação 3.13):

$$(B - \lambda_i I)m_i = 0 \quad (3.13)$$

para o qual, normalizado, temos a Equação 3.14:

$$\sum_{j=1}^k m_{ji}^2 = 1 \quad (3.14)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Imediata e Elementar

Os valores encontrados para a análise imediata e a elementar são apresentados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 - Características da biomassa (palha de cana) utilizada como matéria-prima.

Análise	Palha de cana-de-açúcar
Análise elementar	
Carbono (C)	41,88
Hidrogênio (H)	5,87
Nitrogênio (N)	0,47
Oxigênio (O)*	41,72
Análise Imediata	
Umidade	3,12
Material volátil	87,6
Carbono fixo	3,22
Cinzas	9,17
Poder calorífico superior (PCS)	16,42

*O valor de O é referente à diferença entre 100% e todos os outros compostos (C, H, N e Cinzas).

De acordo com a Tabela 4.1, os valores encontrados para a palha de cana-de-açúcar foram próximos aos reportados na literatura com: teor de carbono (41,60%), hidrogênio (5,80%) e nitrogênio (0,45%) (ALMEIDA, 2008) e teores de 44,7; 5,8 e 0,45% para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente (SAMANIEGO, 2007).

A umidade da palha foi de aproximadamente 3,12%, sendo considerado um valor adequado (<10%) para transformação em processos termoquímicos como a pirólise. Quando comparado com o valor de 81,60% (ALMEIDA, 2008), o valor de material volátil obtido (87,61%) foi cerca de 6% superior devido ao seu alto teor de cinzas.

Entretanto, os valores de carbono fixo (3,22%) e cinzas (9,17%) encontrados foram menores que os valores da literatura de 6,90% e 11,70% para carbono fixo e cinzas, respectivamente (ALMEIDA, 2008). A diferença nos valores encontrados para a palha de cana-de-açúcar analisada pode ter sido decorrente da complexa composição da biomassa, tipo

de solo e outros interferentes presentes.

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia liberada na queima completa de uma determinada massa de combustível. O poder calorífico superior leva em consideração o estado físico dos produtos na mesma temperatura inicial do ensaio, ou seja, a água produzida na combustão é obtida na forma líquida. O poder calorífico superior medido para a palha (16,42 MJ/kg) é compatível com valores encontrados em literatura para biomassas lignocelulósicas com 17,70 e 17,74 MJ/kg para palha de cana-de-açúcar, de acordo com Almeida (2008) e Samaniego (2007) respectivamente e 14,70 MJ/kg para capim-elefante e 16,35 MJ/kg para palha de arroz (PÉREZ, 2004).

4.2 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e composição química da biomassa

A utilização da técnica de espectrometria de infravermelho serviu para elucidação estrutural de grupos funcionais presentes nos componentes majoritários da palha de cana-de-açúcar: celulose, hemicelulose e lignina.

O espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a palha de cana-de-açúcar pode ser observado na Figura 4.1.

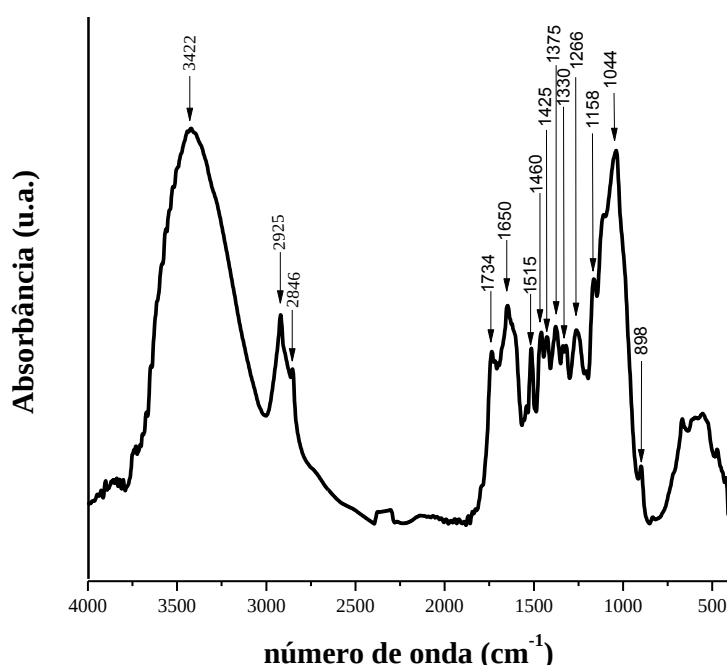


Figura 4.1 - Espectro de FTIR para a palha de cana-de-açúcar.

As principais características deste espectro são atribuídas à presença de lignina, hemicelulose e celulose, característico das fibras naturais. Nas frequências maiores a banda

em 3422 cm^{-1} é associada à deformação axial do grupo O-H, que corresponde aos grupos funcionais de fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos. As duas bandas subseqüentes em 2925 e 2846 cm^{-1} , referem-se às vibrações de deformação axial do grupamento C-H, que são confirmadas pelas bandas de deformação detectadas em 1515 e 1460 cm^{-1} , que estão fortemente ligadas aos anéis aromáticos e fenólicos presentes na lignina.

Nas frequências baixas a banda detectada em 1734 cm^{-1} é associada a vibrações de estiramento C-O-C confirmada por sua banda de deformação assimétrica em 1266 cm^{-1} . A presença destas duas bandas demonstra a presença de cadeias de celulose e anéis guaiacólicos. A banda em 1650 cm^{-1} é relativa ao grupo carbonila (C=O), associado à hemicelulose presente na palha de cana-de-açúcar. A banda em 1425 cm^{-1} é associada a deformação assimétrica do grupo CH_2 presente na celulose. A banda em 1375 cm^{-1} é associada à deformação C-H na celulose e hemicelulose. A banda correspondente a 1330 cm^{-1} refere-se à vibração C-H na celulose e a vibração $\text{C}_1\text{-O}$ em derivados de siringila.

As bandas em 1158 e 1044 cm^{-1} referem-se a vibração C-O na celulose e hemicelulose. E finalmente, as bandas abaixo de 898 cm^{-1} são características das deformações C-H de grupos aromáticos de lignina (MAZIERO et al., 2012; MOTHÉ e AZEVEDO, 2009).

Em relação à composição química dos componentes majoritários da biomassa, os teores de lignina foram quantificados através da determinação da porcentagem de Lignina Klason, onde os polissacarídeos são removidos por hidrólise com ácido sulfúrico 72%, e seu residual é a própria lignina. Entretanto, o teor de extrativos foi determinado antes da lignina, apresentando um valor de 11,68% e os teores de lignina de 22,5%.

Os teores de celulose foram realizados através do método clorito ácido, com prévia determinação da holocelulose, produto resultante da extração da lignina, constituída por celulose e hemiceluloses. Como a celulose é insolúvel em soluções alcalinas aquosas, ao contrário das hemiceluloses, a extração sucessiva da holocelulose com solução de hidróxido de potássio a 5 e 24% determina as frações de hemiceluloses, sendo designadas como hemicelulose A e B respectivamente. Portanto, os teores de celulose e hemiceluloses (A e B) encontrados na palha de cana-de-açúcar foram 52,6 e 12,05% respectivamente.

4.3 Análise Térmica

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As técnicas termoanalíticas tem sido definidas como sendo métodos nos quais se

mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou temperatura (CAVALHEIRO et al., 1995). Em análises termogravimétricas mede-se a variação da massa em função da temperatura, conforme mostra os termogramas das Figuras 4.2a, b e c.

Pode-se notar que os termogramas apresentam um deslocamento gradual das curvas para maiores temperaturas, com o aumento das taxas de aquecimento. Este fenômeno é esperado porque as baixas taxas de aquecimento geram grandes intervalos de tempo para gerar as respectivas curvas (POLLETO et al., 2010).

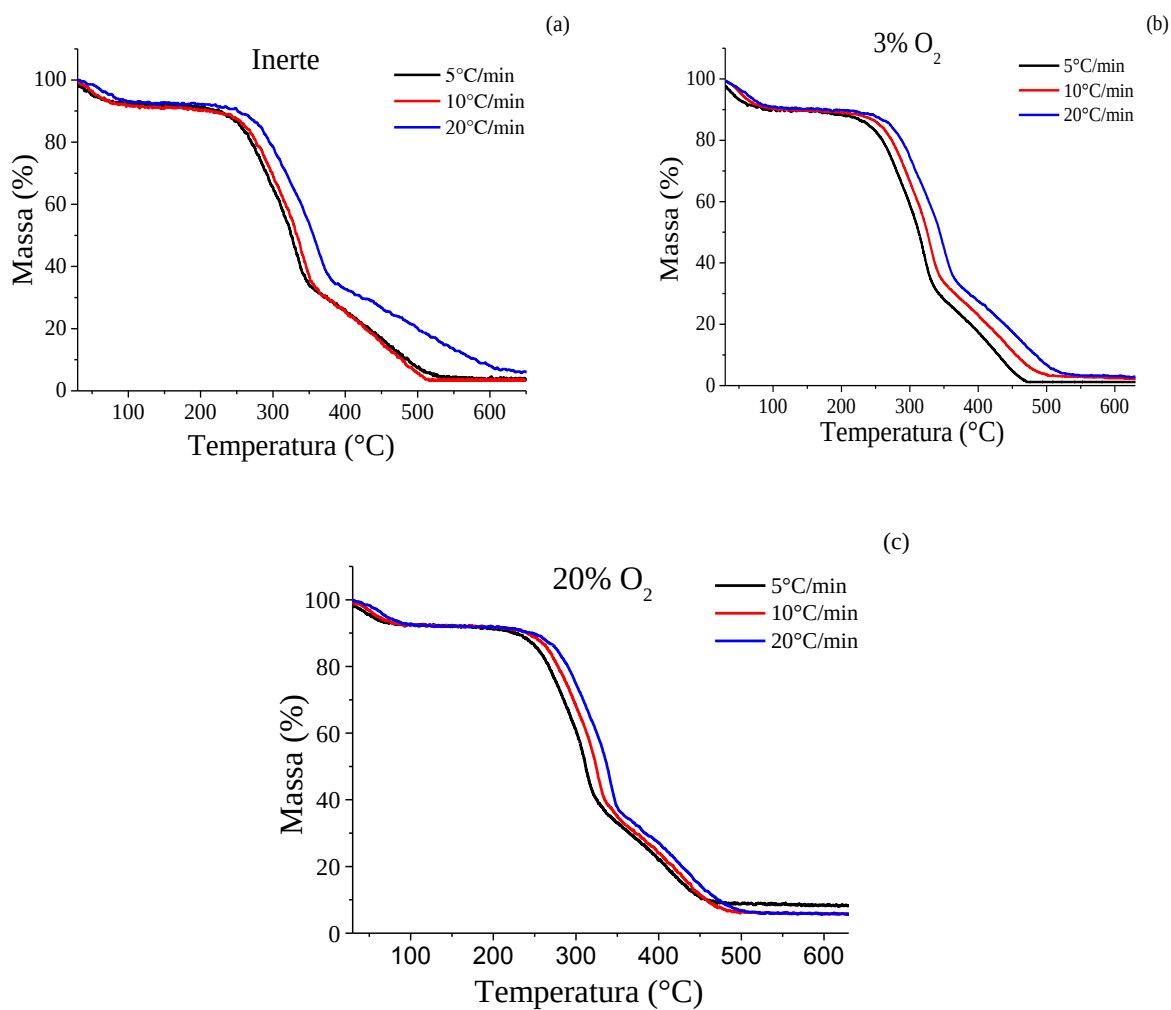


Figura 4.2 – Curvas de TGA para palha de cana-de-açúcar em diferentes taxas de aquecimento e atmosferas: a) Inerte; b) 3% O₂; c) 20% O₂.

O processo de degradação/decomposição da biomassa em diferentes atmosferas, taxa de aquecimento de 20°C/min e fluxo total de gás de 50 ml/min pode ser visualizado na Figura 4.3.

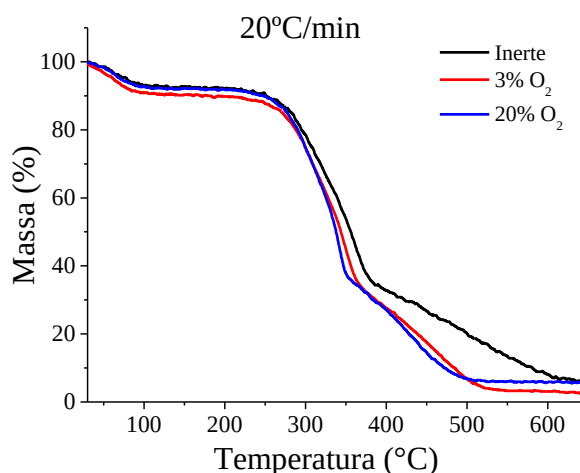


Figura 4.3 – Curvas de TGA para palha de cana-de-açúcar em atmosferas inerte e oxidante a 20°C/min.

Em trabalho realizado na palha de cana-de-açúcar foram encontrados valores para as três zonas de perdas de massa observando a temperatura de aproximadamente 100°C para a evaporação da água, 200-350°C e 350-500°C para o processo de conversão em atmosfera oxidante e em atmosfera inerte. Observou-se também que o processo de volatilização iniciou-se em 200°C, com máxima perda de massa na faixa de temperatura de 330 a 370°C e uma perda de massa em torno de 60% em 450°C (SEYE et al., 2003).

O comportamento de perda de massa em função da temperatura, Figura 4.3, mostra que até 90°C ocorre perda de água. A partir de 250°C inicia-se a degradação da biomassa, associada predominantemente à decomposição da hemicelulose e celulose com término em 360°C para atmosfera oxidante (3 e 20% O₂) e 400°C para inerte, uma vez que a hemicelulose é composta por diversos sacarídios (xilose, manose, glucose, galactose, etc.), apresentando estruturas amorfas, ricas em ramificações e que são mais fáceis de serem removidas e degradadas, com liberação de voláteis (CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos) a baixas temperaturas. Já a celulose é um polímero que consiste de longas cadeias de glicose sem ramificações, com estruturas ordenadas e com maior resistência, apresentando maior estabilidade térmica (YANG et al., 2007).

Neste evento, a perda de massa para as três atmosferas foi de 64% (em atmosfera com 3 e 20% O₂) e 67% (atmosfera inerte). O último evento iniciado a 360 e 400°C para atmosferas oxidante e inerte, respectivamente, ocorre devido à degradação térmica da lignina para as três atmosferas, visto que sua estrutura é altamente complexa devido à presença de anéis aromáticos e várias ramificações, alcançando amplas faixas de temperatura para a sua degradação, de 100 a 900°C (YANG et al., 2007).

Após 500°C, os principais compostos da biomassa são degradados. Para a atmosfera 20% de O₂, esse processo termina na temperatura de aproximadamente 501°C (93% perda de massa), para 3% O₂ termina em 515°C (95% perda de massa) e na atmosfera de inerte o processo termina na temperatura de 600°C (92% perda de massa), mostrando que a queima total da biomassa pode ser efetuada em temperaturas inferiores a 700°C.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de DTG correspondentes à pirólise em atmosfera inerte e oxidante a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

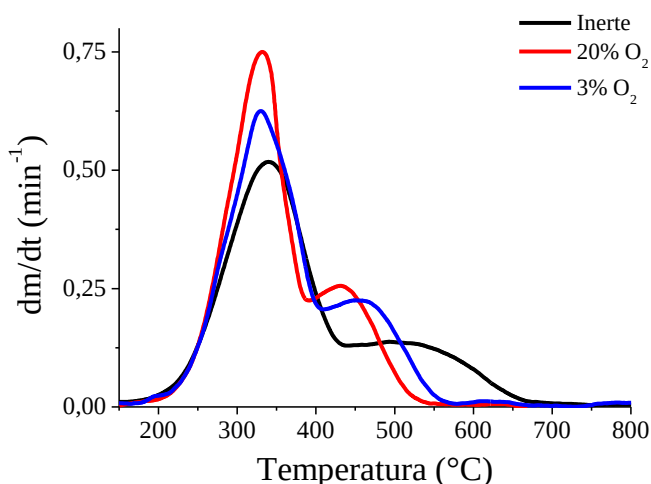


Figura 4.4 – Curvas de DTG correspondentes à pirólise em atmosfera inerte, 3 e 20% O₂.

Na pirólise oxidativa o primeiro pico corresponde à pirólise e oxidação heterogênea, com temperaturas de 330°C para as atmosferas oxidantes e 340°C para inerte, enquanto que o segundo é atribuído à combustão do carvão (431 e 460°C para 20 e 3% de O₂, respectivamente), uma vez que o segundo pico representa a degradação da lignina em uma faixa mais ampla de temperatura para atmosfera inerte, em torno de 530°C (AMUTIO et al., 2011). Lira et al. (2010) no estudo da pirólise do bagaço de cana em atmosfera inerte observou que o primeiro pico representava a degradação da hemicelulose, enquanto o segundo pico, o da celulose, uma vez que a lignina apresentou faixas de temperatura bem amplas para o processo de degradação. De acordo com Nassar et al. (1996) a degradação do bagaço de cana-de-açúcar apresentou dois picos quando se efetuou a pirólise em atmosfera oxidante, com início da reação exotérmica (combustão) em 300°C e término em 500°C. Foi observado que para a atmosfera inerte a reação exotérmica iniciou-se em 450°C e terminou em 700°C (Nassar et al., 1996).

4.3.2 Calor requerido para pirólise de palha de cana em atmosfera inerte, 3 e 20% O₂

As Figuras 4.5a, b e c mostram os valores do calor requerido para a pirólise da palha de cana em diferentes atmosferas e taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, respectivamente (50 mL/min).

De acordo com as Figuras 4.7a, b e c e a Tabela 4.2 que mostra os valores de calor requerido em diferentes atmosferas e taxas de aquecimento, observou-se que o calor requerido para transformar a biomassa em outros produtos (bio-óleo, carvão e gás) modifica-se de acordo com o tipo de atmosfera e taxa de aquecimento utilizados no processo.

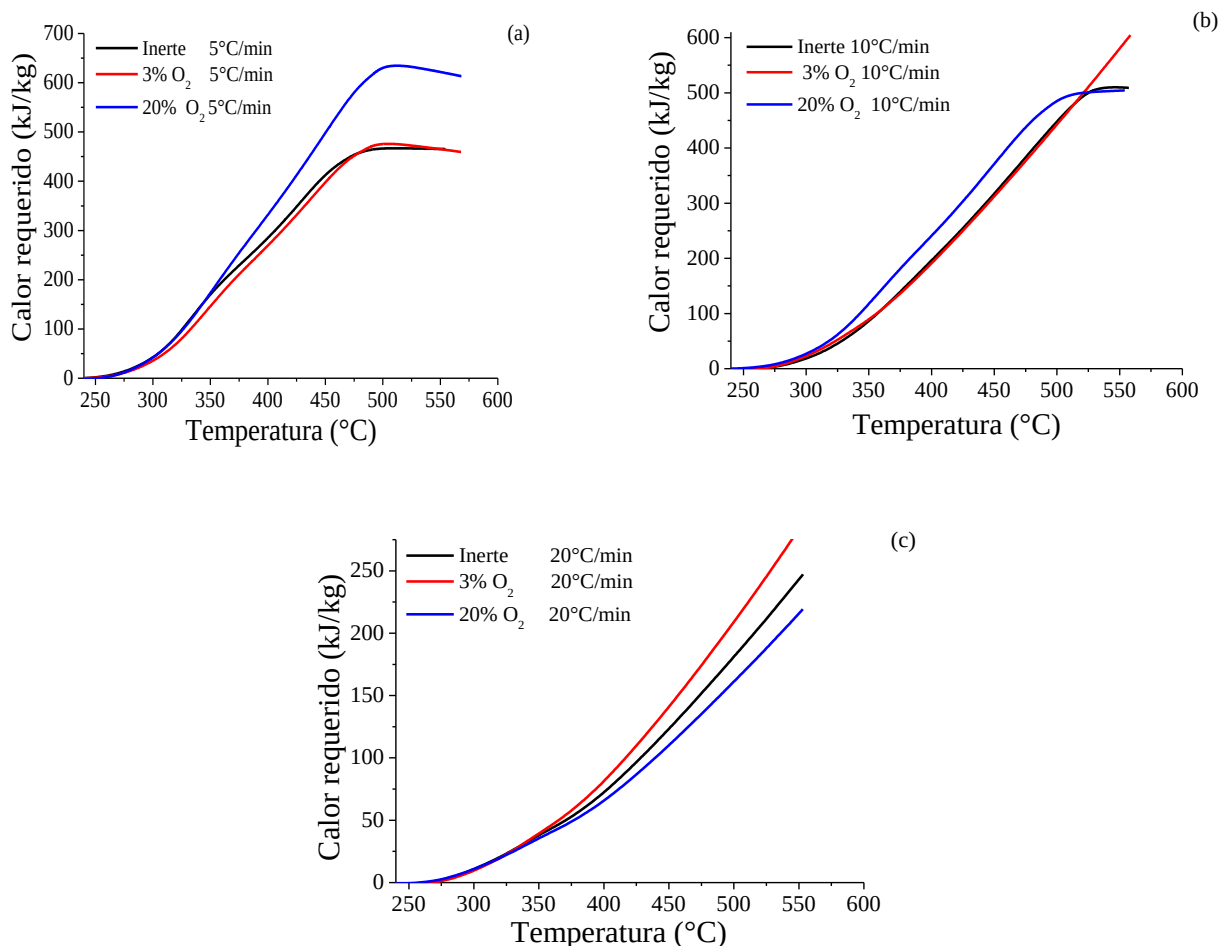


Figura 4.5 – Calor requerido para pirólise da palha de cana-de-açúcar: a) 5°C/min; b) 10°C/min; c) 20°C/min.

Tabela 4.2 - Valores de calor requerido para pirólise da biomassa em diferentes atmosferas e taxas de aquecimento para temperatura de 500°C (50 ml/min).

Atmosfera (gás)	Calor requerido (kJ/kg)		
	(T 500°C - 5°C/min)	(T 500°C - 10°C/min)	(T 500°C - 20°C/min)
Inerte	466	446	182
3% O ₂	475	441	210
20% O ₂	630	486	161

*Fluxo total de gás constante (50 ml/min).

De acordo com as mudanças de taxa de aquecimento, notou-se que quanto maior a taxa de aquecimento empregada, menor foi o calor requerido para o processo pirólise (500°C), o que ocorreu para as três atmosferas estudadas, apresentando valores de 182, 210 e 161 kJ/kg para inerte, 3 e 20% O₂, respectivamente, a uma taxa de 20°C/min, uma vez que a transferência de calor é diretamente proporcional a taxa de calor do processo, com redução do calor necessário para a degradação da biomassa e conversão em sub-produtos.

Em relação à atmosfera utilizada para o processo, foi possível observar que a atmosfera 20% O₂ requer cerca de 630 kJ para transformar 1 kg de biomassa à uma taxa de aquecimento de 5°C/min, 134 e 125 kJ acima do calor requerido para a atmosfera inerte e 3% O₂ respectivamente. Em baixas taxas de aquecimento, a atmosfera com 20% O₂ não é recomendada para a pirólise de biomassa, uma vez que o gasto energético foi de aproximadamente 1,35 vezes superior às outras atmosferas estudadas.

Quando se comparou o calor requerido para as três atmosferas em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, observou-se uma pequena inversão em comparação com a taxa de 5°C/min nos valores para a atmosfera inerte e 3% O₂ (446 e 441 kJ/kg respectivamente). Isto mostra que uma pequena proporção de oxigênio é capaz de transformar a biomassa com menor gasto energético, de acordo com uma dada taxa de aquecimento.

Já em relação à taxa de aquecimento de 20°C/min, a atmosfera com 20% O₂ apresentou o menor valor de calor requerido em comparação às outras atmosferas, com 161 kJ/kg. Isso mostra que a porcentagem de oxigênio na composição do gás para o processo de pirólise à 500°C é importante desde que seja suficiente para manter o processo a altas taxas de aquecimento, gerando um regime autotérmico, onde a combustão do carvão acompanha aquecimentos elevados e mantenha-o com a própria energia liberada pela queima da palha.

A atmosfera inerte em comparação à atmosfera 20% O₂ apresentou uma diferença de 21 kJ/kg para o processo de pirólise, o que mostra uma dependência maior de uma fonte externa para manter o regime autotérmico, uma vez que, não ocorrendo combustão neste processo, não há liberação de energia excedente, sendo difícil manter a temperatura necessária para a degradação da biomassa.

Com a atmosfera 3% O₂ ocorreu o oposto, já que a proporção de oxigênio não foi suficiente para manter o processo por si só a uma elevada taxa de aquecimento, apresentando combustão incompleta da biomassa, com possível formação de outros produtos e aumento do calor requerido para o craqueamento dos compostos da biomassa, o que pode ser supostamente comprovado pelo alto valor de calor requerido (210 kJ/kg) em comparação com as outras atmosferas.

Velden et al. (2010) realizaram um estudo sobre o calor requerido para a pirólise em atmosfera inerte a 10°C/min e 500°C (50ml/min de fluxo de gás) de diversas biomassas (eucalipto, álamo, serragem, milho, girassol, palha) encontrando valores na faixa de 267 a 434 kJ/kg. Para a palha foi observado um valor de calor requerido de 375 kJ/kg.

He et al. (2006) encontraram valores de calor requerido de 600, 558, 465 e 389 kJ/kg a 500°C (10°C/min) para pinheiro, palha de trigo, talo de algodão e casca de amendoim, respectivamente.

4.4 Determinação da energia de ativação (E_a)

Para o cálculo das energias de ativação (E_a) da palha de cana de açúcar para as três atmosferas foi analisada uma faixa de 20 (início do processo de decomposição) a 80% de conversão (término do processo de pirólise), que está associada à decomposição dos componentes majoritários da biomassa (lignina, hemicelulose e celulose), de acordo com Miranda (2009). Através de análises de TGA e utilização do método de Flynn-Ozawa-Wall (FOW), obtiveram-se as curvas plotadas nas Figuras 4.6a, b e c em diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20°C/min) e fluxo total de gás de 50 mL/min.

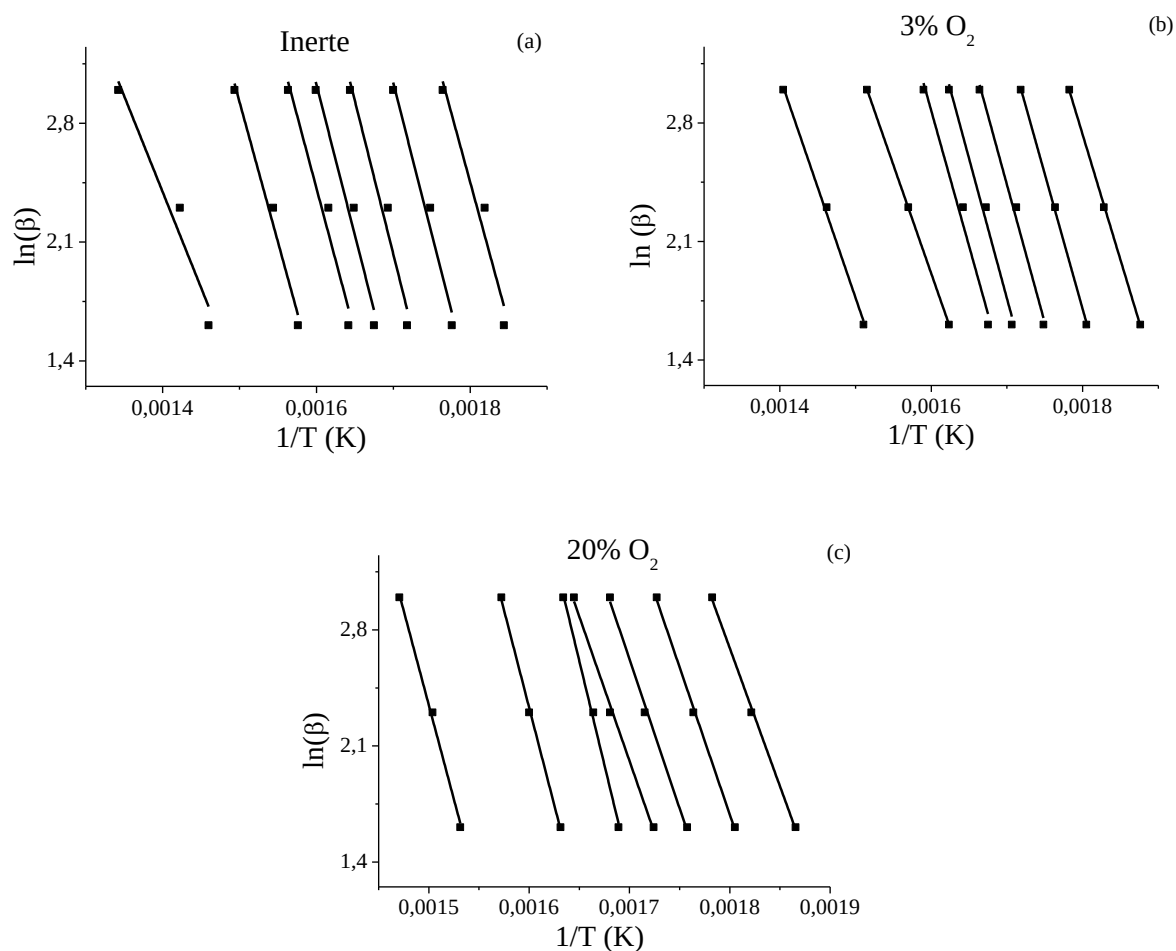


Figura 4.6 - Aplicação do método Flynn-Ozawa-Wall à palha de cana-de-açúcar para diferentes atmosferas: a) Inerte; b) 3% O_2 ; c) 20% O_2 .

Os valores da energia de ativação variaram entre e 89-143 kJ/mol para atmosfera inerte, 101-130 kJ/mol para 3% O_2 e entre 132-198 kJ/mol para atmosfera 20% O_2 , de acordo com Figura 4.7 e Tabela 4.3.

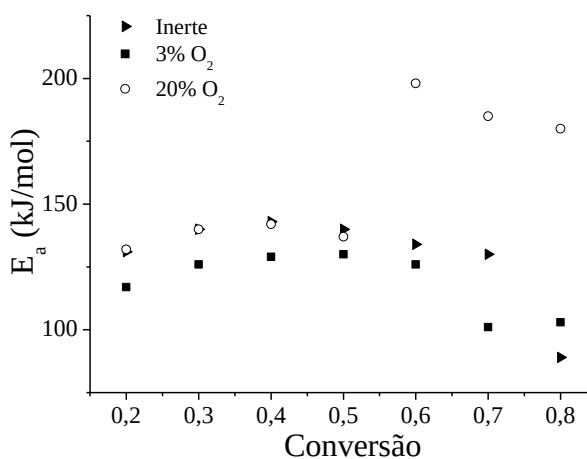


Figura 4.7 – E_a versus Conversão para pirólise de palha de cana-de-açúcar.

Tabela 4.3 - Valores de energia de ativação para a palha de cana-de-açúcar em diferentes atmosferas (inerte, 3 e 20% O₂).

Conversão (α) (%)	Palha (atmosfera inerte)	Palha (atmosfera 3% O ₂)	Palha (atmosfera 20% O ₂)
	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)
20	131	117	132
30	140	126	140
40	143	129	142
50	140	130	137
60	134	126	198
70	130	101	185
80	89	103	180

Verificou-se pela Tabela 4.3 que variando a taxa de conversão de 20 a 50% não houve diferenças significativas na E_a para a pirólise da palha em atmosfera inerte e 20% O₂, com valores variando de 131 a 140 kJ/mol. Entretanto em atmosfera 3% O₂ nas mesmas faixas de conversão os valores encontrados foram menores, variando de 101 a 130 kJ/mol, mostrando possivelmente que, pequenas quantidades de oxigênio são responsáveis por reações de combustão com liberação de calor e formação de poucos compostos oxigenados, resultando em baixas faixas de energia de ativação.

Considerando a taxa de conversão de 60%, a E_a da pirólise em 20% O₂ aumentou significativamente (de 137 para 198 kJ/mol), enquanto a atmosfera de inerte (140 para 134 kJ/mol) e 3% O₂ (130 para 126 kJ/mol), tiveram decréscimos. Isto evidencia a participação do oxigênio nas reações de degradação, que reagindo com substâncias presentes no material lignocelulósico pode formar diversos produtos durante as etapas de degradação, assim justificando o aumento da energia de ativação nesta faixa de conversão da palha em atmosfera com 20% O₂, mostrando que a palha de cana-de-açúcar é mais estável em atmosfera oxidante do que em atmosfera inerte. Essa estabilidade também foi demonstrada para o bagaço de cana-de-açúcar, observando que a E_a é maior e ocorre em menores temperaturas para atmosfera oxidante (NASSAR et al., 1996).

Aumentando a taxa de conversão de 60 a 80% constatou-se que a E_a apresentou decréscimo para as três atmosferas, faixa onde quase toda a biomassa já havia sido degradada.

Em comparação as outras duas atmosferas, a atmosfera com 3% O₂ apresentou as menores faixas de energia de ativação para a degradação da palha de cana-de-açúcar (101-130 kJ/mol), apresentando-se como a melhor atmosfera para o processo de pirólise autotérmica, de acordo com as condições de trabalho estudadas, requerendo baixas energias para a transformação da biomassa.

4.5 Planejamento experimental – Análise global

Para a otimização das condições da pirólise de biomassa, foi realizado um planejamento de experimentos (Planejamento Composto Central – PCC), para estudar a influência das variáveis %O₂ na mistura de gases, taxa de aquecimento e fluxo total de gás, com as respostas como calor requerido e % de resíduo remanescente após o processo de pirólise. Para a análise global, foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. As variáveis independentes avaliadas foram adimensionalizadas, conforme mostram as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 presentes da Tabela 4.4, a qual apresenta também as respectivas faixas experimentais das variáveis, sendo %O₂ na mistura (X₁), taxa de aquecimento (X₂) e fluxo total de gás (X₃), conforme Tabela 4.5.

Tabela 4.4 - Faixa experimental das variáveis analisadas.

Variável	Faixa Experimental	Adimensionalização
%O ₂ (δ_1)	0% a 20%	$X_1 = (\delta_1 - 10)/7,5$ (4.1)
Taxa de Aquecimento (δ_2)	5°C/min a 45°C/min	$X_2 = (\delta_2 - 25)/15$ (4.2)
Fluxo Total de Gás (δ_3)	32 ml/min a 48 ml/min	$X_3 = (\delta_3 - 40)/6$ (4.3)

Tabela 4.5 - Resultado global para as variáveis X_1 , X_2 e X_3 .

CODIFICAÇÃO				DESCODIFICAÇÃO			RESPOSTAS	
E	X_1	X_2	X_3	%O ₂ (X_1)	Taxa de aquecimento (°C/min) (X_2)	Fluxo total de gás (mL/min) (X_3)	CR (kJ/kg) (Y_1)	(%) R (Y_2)
1	-1	-1	-1	2,5	10	34	387	5,36
2	-1	-1	1	2,5	10	46	385	5,06
3	-1	1	-1	2,5	40	34	97	19,3
4	-1	1	1	2,5	40	46	74	21,6
5	1	-1	-1	17,5	10	34	407	3,95
6	1	-1	1	17,5	10	46	430	3,75
7	1	1	-1	17,5	40	34	85	7,9
8	1	1	1	17,5	40	46	170	13,6
9	-1,35313	0	0	0	25	40	324	11,1
10	1,35313	0	0	20	25	40	280	6,6
11	0	-1,35313	0	10	5	40	535	1,4
12	0	1,35313	0	10	45	40	76	18,2
13	0	0	-1,35313	10	25	32	294	12,6
14	0	0	1,35313	10	25	48	160	8,12
15	0	0	0	10	25	40	155	10,75
16	0	0	0	10	25	40	150	10,85
17	0	0	0	10	25	40	145	8,66

As equações empíricas obtidas por regressão múltipla para representar a variação do calor requerido e % de resíduo remanescente para a pirólise da biomassa em função das variáveis independentes estudadas podem ser visualizadas nas Equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$CR = \mathbf{181,74} + 7,67(X_1) - \mathbf{154,7}(X_2) - 8,43(X_3) + \mathbf{43,44}(X_1)^2 + \mathbf{45,35}(X_2)^2 + 2,48(X_3)^2 + 2,38(X_1)(X_2) + 16,6(X_1)(X_3) + 5,1(X_2)(X_3) \quad (4.4)$$

$$(\%)R = \mathbf{9,89} - \mathbf{2,42}(X_1) + \mathbf{5,75}(X_2) + 0,123(X_3) - 0,43(X_1)^2 + 0,091(X_2)^2 + 0,39(X_3)^2 - \mathbf{2,08}(X_1)(X_2) + 0,44(X_1)(X_3) + 1,06(X_2)(X_3) \quad (4.5)$$

onde CR é o calor requerido (kJ/kg); (%) R é a porcentagem de resíduo remanescente após a pirólise da biomassa.

Como podem ser visualizados nas Equações 4.4 e 4.5, os termos em **negrito** representam as variáveis que influenciaram significativamente nas respostas. Para a resposta

calor requerido foram significativas a variável isolada taxa de aquecimento (X_2) e os termos quadráticos $\%O_2$ (X_1) e taxa de aquecimento (X_2). Com relação à resposta % de resíduo remanescente foram significativas as variáveis isoladas (X_1) e (X_2) e a interação (X_1)(X_2).

Na Tabela 4.6 encontram-se os parâmetros das análises de variância (coeficiente de variação explicada R^2 e teste F) para o ajuste do modelo para a resposta calor requerido e % resíduo remanescente após o processo de pirólise.

Tabela 4.6 - Parâmetros das análises de variância (R^2 e teste F).

Fonte variação	Calor Requerido (kJ/kg)	% Resíduo remanescente
$\%R^2$	0,90	0,94
$F_{\text{calculado}}$	39,01	49,45
F_{tabelado}	3,41	3,26
Teste F (5%)	11,44	15,17

Observou-se que os modelos para calor requerido e % resíduo remanescente descritos nas Equações 4.4 e 4.5 foram estatisticamente significativos, apresentando coeficientes de variação explicada (R^2) de 0,9 e 0,94%, respectivamente, satisfatórios e as razões de $F_{\text{calculado}}$ por F_{tabelado} estão acima de 1 para ambos modelos, para um nível de confiança de 95%, sendo possível construir as superfícies de resposta, que podem ser visualizadas nas Figuras 4.8 e 4.9 (BARROS NETO et al., 2001).

A Figura 4.8 apresenta a superfície de resposta do calor requerido para a pirólise da biomassa em função da $\%O_2$ (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2) para um fluxo total de gás no nível central ($X_3=0$).

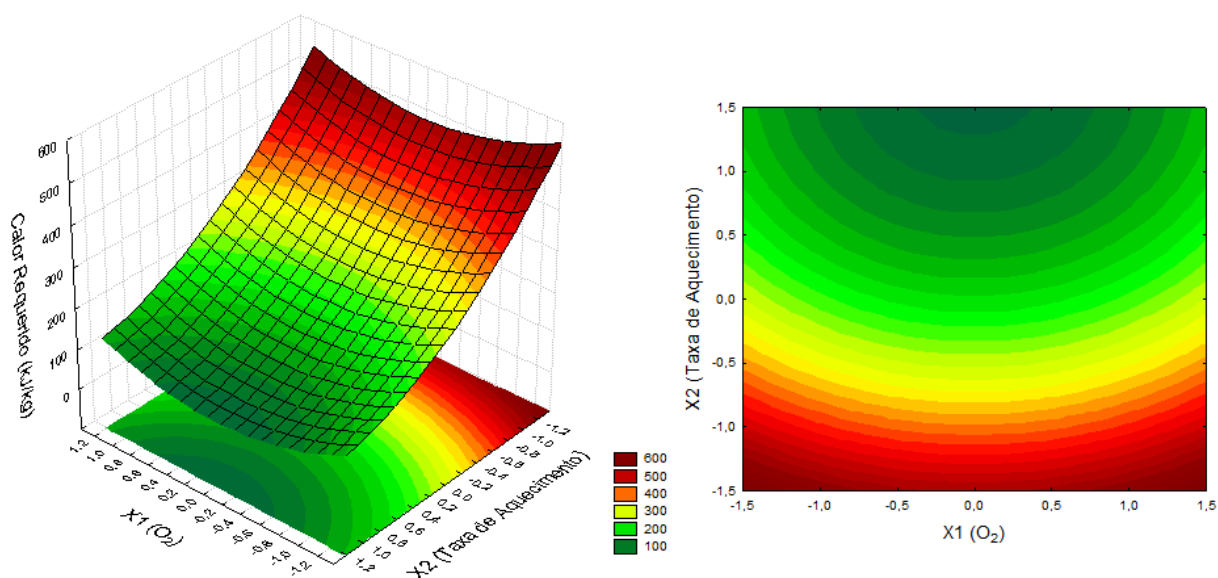


Figura 4.8 – Superfície de resposta para o calor requerido para o processo de pirólise em função da porcentagem de O_2 na mistura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2) para um fluxo total de gás no nível central ($X_3=0$).

De acordo com a Figura 4.8 observou-se que os menores valores de calor requerido são alcançados quando a taxa de aquecimento aumenta e a porcentagem de O_2 na mistura de gases encontra-se próximo do nível central ($X_1=0$). Isso pode ser explicado devido à alta taxa de transferência de calor e presença de oxigênio para o processo de pirólise, ocorrendo, além da degradação, combustão da biomassa, com liberação de calor, que participa do processo, diminuindo a necessidade de maiores fornecimentos de energia.

A Figura 4.9 apresenta a superfície de resposta para a porcentagem de resíduo de biomassa remanescente após o processo de pirólise em função da porcentagem de O_2 na mistura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2) para um fluxo total de gás no nível central ($X_3=0$).

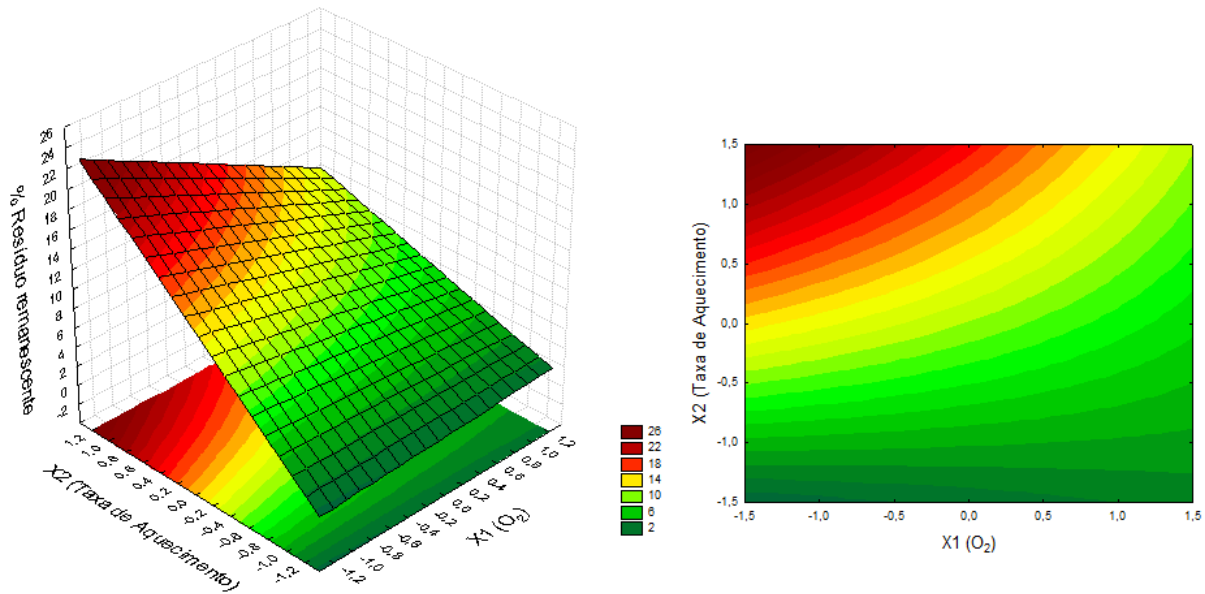


Figura 4.9 - Superfície de resposta para a porcentagem de resíduo de biomassa remanescente após o processo de pirólise em função da porcentagem de O_2 na mistura (X_1) e da taxa de aquecimento (X_2) para um fluxo total de gás no nível central ($X_3=0$).

De acordo com a Figura 4.9 observou-se que diminuindo a taxa de aquecimento e aumentando a porcentagem de O_2 na mistura dos gases, a porcentagem do resíduo remanescente do processo de pirólise diminui. Isto pode ser explicado pelo fato de que menores taxas de aquecimento permitem que o processo de pirólise (degradação) ocorra gradativamente sobre os componentes da biomassa, que, juntamente com o processo de oxidação, fase homogênea (oxidação dos voláteis), e a fase heterogênea (oxidação do carvão) reagem para formar produtos, liberando calor e luz ou simplesmente calor (VASCONCELOS, 2008), com diminuição da % de resíduo remanescente.

4.6 Análise Canônica dos Resultados Globais

Com o objetivo de analisar as superfícies de resposta e realizar a otimização do processo de pirólise foi efetuada análise canônica dos resultados. Foi utilizado o software MAPLE[®] para a implementação do algoritmo para resolução dos pontos estacionários e raízes características.

Primeiramente é necessário calcular as raízes características para o modelo ajustado de segunda ordem e a resposta estimada no ponto estacionário, para transformar a forma quadrática em canônica, conforme Equação 4.6.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (4.6)$$

sendo $\hat{y}_0$ a resposta estimada na nova origem (no ponto estacionário); $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ as raízes características da matriz B.

4.6.1 Análise Canônica para o calor requerido

Para o calor requerido para a pirólise da biomassa, calculando as raízes características do modelo ajustado de segunda ordem apresentado na Equação 4.4, tem-se:

$$\underline{\lambda} = [0,74; 43,6; 46,9]$$

Sendo assim, na forma canônica a superfície ajustada para o calor requerido pode ser colocada conforme a Equação 4.7:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 = \hat{y}_0 + 0,74w_1^2 + 43,6w_2^2 + 46,9w_3^2 \quad (4.7)$$

De acordo com os valores obtidos para as raízes características, existe um ponto de mínimo, já que todas as raízes foram positivas.

O ponto estacionário (x_0) foi calculado de acordo com a Equação 4.8:

$$x_0 = -1/2 \underline{B}^{-1} \underline{b} \quad (4.8)$$

Efetuando-se os cálculos para o calor requerido, obteve-se:

$$x_0 = \begin{bmatrix} -0,37 \\ 1,64 \\ 1,24 \end{bmatrix}$$

De acordo com os resultados obtidos para o ponto estacionário, observou-se que os valores encontrados para X_1 (%O₂ na mistura), X_2 (taxa de aquecimento) e X_3 (fluxo total de gás) encontraram-se dentro da região experimental, exceto para a variável taxa de aquecimento, conforme a Tabela 4.5, que excedeu o valor máximo (+ α) que era de +1,35313.

Por isso não foi possível encontrar um ponto ótimo para o calor requerido, dentro das faixas estudadas, uma vez que a variável taxa de aquecimento encontrou-se fora da região

experimental. Em vista disto, para o calor requerido a otimização deve ser feita pela análise das superfícies ajustadas (Equação 4.4 e Figura 4.8).

Pela análise da Figura 4.8 verificou-se que a menor exigência de fornecimento de energia para o processo de pirólise (calor requerido) sucedeu-se quando a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases encontrou-se bem próximo do nível central (10% de O₂) e a taxa de aquecimento aumentou, com valor de fluxo total de gás no nível central (X₃=0).

4.6.2 Análise Canônica para a % de resíduo remanescente após a pirólise

Para a % de resíduo remanescente após a pirólise da biomassa, calculando as raízes características do modelo ajustado de segunda ordem apresentado na Equação 4.5, tem-se:

$$\underline{\lambda} = [-1,38; 0,39; 1,04]$$

Sendo assim, na forma canônica a superfície ajustada para a % de resíduo remanescente pode ser colocada conforme a Equação 4.9:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 = \hat{y}_0 - 1,38w_1^2 + 0,39w_2^2 + 1,04w_3^2 \quad (4.9)$$

De acordo com os valores obtidos para as raízes características, observou-se que não existiu um ponto de mínimo, uma vez que uma das raízes foi negativa, denominando-se um ponto de sela.

Efetuada-se os cálculos para a % de resíduo remanescente, obteve-se o seguinte ponto estacionário:

$$x_0 = \begin{bmatrix} 3,13 \\ -2,22 \\ 1,10 \end{bmatrix}$$

Analisando o ponto estacionário, observou-se que somente o valor da variável fluxo total de gás encontrou-se dentro da região experimental, não sendo possível encontrar um ponto ótimo para a % de resíduo remanescente após a pirólise, dentro das faixas estudadas. A otimização deve ser feita pela análise da superfície ajustada (Equação 4.5 e Figuras 4.9).

Pela análise da Figura 4.9 observou-se que a porcentagem de resíduo remanescente após a pirólise da biomassa a uma temperatura de 500°C diminui conforme a taxa de aquecimento diminui e a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases aumenta.

4.6.3 Relação entre as variáveis canônicas (w_i) e as covariáveis (x_i) para as respostas

Como não foi possível encontrar valores de máximos e mínimos nas análises canônicas realizadas, foram efetuados cálculos para otimização conjunta das respostas calor requerido e % resíduo remanescente através da relação entre as variáveis naturais (x_i) e canônicas (w_i).

4.6.3.1 Relação entre as variáveis w_i e x_i para o calor requerido e para % resíduo remanescente

A superfície ajustada para o calor requerido de acordo com forma canônica pode ser colocada conforme a Equação 4.7:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 = \hat{y}_0 + 0,74w_1^2 + 43,6w_2^2 + 46,9w_3^2 \quad (4.7)$$

De acordo com os resultados obtidos para as raízes características (λ_i), observou-se que todas foram positivas, caracterizando um ponto de mínimo e qualquer movimento nas direções de w_1 , w_2 e w_3 irá aumentar o valor da resposta calor requerido.

Para o ponto estacionário (x_0) observou-se que apenas a variável taxa de aquecimento (X_{20}) encontrou-se fora da região experimental estudada, apresentando um valor codificado de 1,64, mas fisicamente possível de ser efetuado.

Com o ponto estacionário de -0,37, 1,64 e 1,24 para X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente, obteve-se os seguintes valores para calor requerido (CR) e % resíduo remanescente (%R):

$$CR \approx 47,78 \text{ kJ/kg}$$

$$\%R \approx 24,4$$

A superfície ajustada para a % resíduo remanescente de acordo com forma canônica pode ser colocada conforme a Equação 4.9:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 = \hat{y}_0 - 1,38w_1^2 + 0,39w_2^2 + 1,04w_3^2 \quad (4.9)$$

De acordo com os resultados obtidos para as raízes características (λ_i), observou-se que as raízes apresentaram sinais diferentes, onde λ_1 foi negativa e λ_2 e λ_3 foram positivas, caracterizando um ponto de sela.

Para o ponto estacionário (x_0) observou-se que a variável porcentagem de oxigênio (X_1) e variável taxa de aquecimento (X_2) encontraram-se fora da região experimental estudada, apresentando valores codificados de 3,13 e -2,22, respectivamente. A variável X_2 é fisicamente impossível de ser aplicada com este valor, caracterizando uma taxa de aquecimento negativa.

A taxa de aquecimento apresenta a seguinte restrição: $X_2 \geq -1,67$ (pois, $X_2 < -1,67$ é fisicamente impossível, taxa de aquecimento negativa). Desta maneira, encontrou-se condições em X_1 , X_2 e X_3 que dão valor zero para w_2 e w_3 e vários valores para w_1 , uma vez que, pela análise da superfície ajustada na forma canônica para % resíduo remanescente observou-se que a resposta cresce ao movimento na direção de w_2 e w_3 e decresce na direção de w_1 , objetivo desta análise.

Isso foi possível relacionando as variáveis canônicas com as três variáveis independentes (X_1 , X_2 e X_3), de acordo com a Equação 3.12 apresentada no Capítulo 3:

$$w = M'(X - X_0) \quad (3.12)$$

Desenvolvendo a Equação 3.12, temos as seguintes equações de recorrência:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.7363565578 & x_1 - 0.6269785951 & + 0.6178519411 & x_2 - 0.2757498856 & x_3 \\ 0.4904741282 & x_1 - 2.926738175 & - 0.2067135569 & x_2 + 0.8465840986 & x_3 \\ 0.4660623879 & x_1 - 2.646085067 & - 0.7586359370 & x_2 - 0.4552552750 & x_3 \end{bmatrix}$$

De acordo com as equações de recorrência, encontraram-se condições em X_1 , X_2 e X_3 que dão valor zero para w_2 e w_3 e vários valores para w_1 . Os resultados são apresentados na Tabela 4.7:

Tabela 4.7 – Valores de w_1 de acordo com os valores de X_1 , X_2 e X_3 .

w_1	2,5	2	1,5	1,45	1	0,5	-0,5	-1	-1,5	-2	-2,5
X_1	4,9	4,6	4,23	4,2	3,86	3,5	2,76	2,39	2,02	1,66	1,29
X_2	-0,67	-0,98	-1,29	-1,33	-1,6	-1,91	-2,53	-2,84	-3,14	-3,45	-3,76
X_3	0,41	0,54	0,68	0,7	0,82	0,96	1,23	1,37	1,52	1,65	1,78

Os valores observados na Tabela 4.7 mostrou que, para $w_1 < 1$, os valores de X_2 são fisicamente impossíveis, resultando em taxas de aquecimento negativas. Assim, valores de $w_1 \geq 1$ resultam em taxas de aquecimento positivas e fisicamente possíveis.

Portanto, a condição mais adequada, ou seja, que otimiza a resposta % resíduo remanescente com $w_1=1,45$ foi: $X_2=-1,33$ (dentro da faixa estudada), $X_1=4,2$ e $X_3=0,7$.

A condição otimizada resultou nos seguintes valores para % resíduo remanescente (%R) e calor requerido (CR):

$$\%R \approx 0$$

$$CR \approx 1292 \text{ kJ/kg}$$

Com os resultados obtidos para a otimização do calor requerido e % resíduo remanescente observou-se que as respostas apresentam comportamentos distintos, ou seja, o aumento de uma ocasionou o decréscimo da outra.

Por isso a análise do ponto ótimo comum entre as duas respostas foi feita de acordo com a análise das superfícies ajustadas, com o intuito de otimizar ambas respostas, viabilizando o processo de pirólise.

As variáveis nos níveis centrais ($X_1=0$, $X_2=0$ e $X_3=0$) resultaram em valores que otimizaram as duas respostas consecutivamente, sendo:

$$\%R \approx 9,89\%$$

$$CR \approx 181,74 \text{ kJ/kg}$$

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A palha de cana-de-açúcar apresentou valores para as análises imediata, elementar e poder calorífico superior dentro das faixas encontradas na literatura.
- Os espectros de infravermelho para a palha indicaram a presença de vários grupos funcionais, tais como fenóis, alcoóis, ácidos, cetonas, aldeídos, alcanos, fenóis e aromáticos, mostrando a complexidade da composição dessa biomassa.
- A análise termogravimétrica foi realizada em atmosfera de ar sintético e inerte, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min. O processo de decomposição da biomassa ocorreu entre 250 e 515°C para a atmosfera 3% O₂ (95% de perda de massa após o processo de pirólise), 250 e 501°C para atmosfera 20% O₂ (93% de perda de massa) e entre 250 e 600°C para atmosfera inerte (92% de perda de massa), mostrando que o processo de decomposição da biomassa ocorre em menores temperaturas e apresenta um menor percentual de resíduo quando se trabalha em atmosfera oxidante, resultado do processo de combustão (oxidação). Desta maneira, as atmosferas oxidantes podem oferecer uma maior vantagem em relação à utilização da atmosfera inerte para o processo de pirólise autotérmica, uma vez que apresentam menores temperaturas para a degradação da palha de cana, maiores perdas de massa e subsequente diminuição do gasto energético, de acordo com as faixas estudadas. Em relação ao DTG, a biomassa apresentou dois picos para as atmosferas oxidantes (3 e 20% O₂) e para a atmosfera de inerte. O primeiro pico correspondeu à pirólise e oxidação heterogênea, com temperaturas de 330°C para as atmosferas oxidantes e 340°C para inerte, enquanto o segundo pico é atribuído à combustão do carvão (431 e 460°C para 20 e 3% O₂, respectivamente), e a degradação da lignina, em torno de 530°C para atmosfera inerte.
- De acordo com os valores de calor requerido encontrados para as três atmosferas em diferentes taxas de aquecimento, concluiu-se que na medida em que a taxa de aquecimento sofre um acréscimo, o calor requerido para a pirólise da biomassa diminui, que pode ser devido a uma maior taxa de transferência de calor para a biomassa. Dentre as três atmosferas estudadas (inerte, 3 e 20% O₂) a que apresentou menor valor para calor requerido foi a atmosfera com 20% de O₂ a uma taxa de 20°C/min a uma temperatura de 500°C, com o valor de 161 kJ/kg. Deste modo, a porcentagem de oxigênio e a taxa de aquecimento

interferem no valor do calor requerido para a degradação da biomassa, além de poder fornecer energia pela combustão do carvão para manter o sistema autotérmico.

➤ O menor valor de calor requerido foi obtido para a atmosfera com 20% O₂ em uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Entretanto, os dados dos parâmetros cinéticos mostram que os menores valores de energia de ativação do processo são obtidos para atmosfera de 3% O₂ (101-130 kJ/mol), e nesta condição, considerando 20°C/min, o calor requerido ainda é menor do que o observado para a mesma dosagem de O₂ em faixas de aquecimento inferiores, apresentando-se menos estável termicamente em comparação às outras atmosferas.

➤ Em vista dos resultados obtidos, foi elaborado um planejamento de experimentos com o objetivo de otimizar o processo de pirólise da biomassa (palha de cana-de-açúcar). Com as faixas estudadas não foi possível obter um ponto ótimo para a resposta calor requerido, uma vez que o valor encontrado para a variável taxa de aquecimento encontrou-se fora da faixa estudada, sendo a otimização feita pela análise das superfícies ajustadas. Concluiu-se então que a menor exigência de fornecimento de energia para o processo de pirólise (calor requerido) sucedeu-se quando a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases encontrou-se bem próximo do nível central (10% de O₂) e a taxa de aquecimento aumentou dentro das faixas estudadas, independentemente dos valores de fluxo total de gás.

➤ Em relação à porcentagem de resíduo, também não foi possível encontrar um ponto ótimo, já que os valores para as variáveis %O₂ e taxa de aquecimento encontraram-se fora das faixas experimentais estudadas. Com a análise das superfícies ajustadas, concluiu-se que a porcentagem de resíduo remanescente diminui conforme a taxa de aquecimento diminui e a porcentagem de oxigênio na mistura dos gases aumenta. Isso pode ser explicado pelo acompanhamento do consumo de oxigênio com a taxa de aquecimento, resultando em degradação da biomassa e possível combustão completa do carvão, com liberação de energia para manter o regime autotérmico.

➤ Contudo, observou-se que as respostas apresentaram comportamentos distintos, ou seja, o aumento de uma ocasionou o decréscimo da outra, de acordo com os pontos ótimos calculados. Assim sendo, analisou-se as superfícies ajustadas das duas respostas conjuntamente, observando que as variáveis nos níveis centrais (X₁, X₂ e X₃ iguais a 0) resultou na otimização do processo de pirólise, com calor requerido e % resíduo remanescente de aproximadamente 181,74 kJ/kg e 9,89%, respectivamente.

➤ Concluiu-se então que, dentro das faixas estudadas, a pirólise oxidativa apresentou-se como um dos meios mais viáveis para a produção de bio-óleo através de biomassas lignocelulósicas, visto que, atualmente, as condições investigadas demonstraram que os melhores valores para realização do processo em escala de bancada são: concentrações de oxigênio em torno de 10% e elevadas taxas de aquecimento (condições no nível central) para a tecnologia de pirólise, gerando um regime autotérmico, otimizando e viabilizando todo o processo.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar modelos de reações paralelas independentes para estimar os parâmetros cinéticos;
- Elaborar a construção de uma planta piloto em menor escala com o regime contínuo, permitindo testar os parâmetros encontrados para otimização do processo de pirólise;
- Efetuar a influência de todos os parâmetros estudados para otimizar a pirólise em outros tipos de reatores além do leito fluidizado, como o leito de jorro, que está sendo foco de pesquisas em otimização para transformação da biomassa; e
- Realizar a pirólise catalítica objetivando maior seletividade/especificidade para o processo.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; ARTETXE, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Energy Fuels**, n. 25, p. 3950-3960, 2011.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties. **Energy Fuels**, v. 2, n. 26, p. 1353-1362, 2012.

ARAÚJO, C. R. **Cinética de decomposição térmica de compósitos poliméricos com fibras de curauá.** 2003. Tese (Doutorado em Química) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**, v. 8, n. 31, p. 2035-2041, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 2001, 401 p.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BICCA, R. A. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro, Editora LTC, 1994. 387 p.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis.** New York: Marcel Dekker, 2001.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass. **Chemical Engineering Journal**, n. 91, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, n. 38, p. 68-94, 2012.

BROWN, R. M. Jr. Cellulose structure and biosynthesis: what is in store for the 21st century? **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, n. 42, p. 487-495, 2004.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 3, n. 18, p. 305-308, 1995.

DAMARTZIS, Th.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; ZABANIOTOU, A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, n. 102, p. 6230-6238, 2011.

DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, n. 50, p. 2239-2249, 2009.

DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. Infrared Spectroscopy in Conservation Science. **The Getty Conservation Institute**. Los Angeles: Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1999. 252 p.

HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R.; LO, K.; LEA, D. W.; MEDINA-ELIZADE, M. Global temperature change. **PNAS**, v. 103, n. 39, p. 14288-14293, 2006.

HE, F.; YI, W.; BAI, X. Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG-DSC analyzer. **Energy Conversion and Management**, n. 47, p. 2461-2469, 2006.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **PNAS**, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.

HUANG, Y. F.; KUAN, W. H.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS). **Bioresource Technology**, n. 102, p. 3527-3534, 2011.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

INGRAM, L.; MOHAN, D.; BRICKA, M.; STEELE, P. H.; STROBEL et al., D. Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: Physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. **Energy Fuels**, n. 22, p. 614-625, 2008.

JANNUZZI, G. M. Uma avaliação das atividades recentes de P&D em energia renovável no Brasil e reflexões para o futuro. **Energy Discussion Paper**. São Paulo. 2003.

KAMM, B.; KAMM, M.; GRUBER, P. R. Biorefineries Systems – An Overview. In: _____. **Biorefineries – Industrial Processes and Products**. Weiheim: Germany, 2006. v. 1.

KAMMEN, D. M.; FARRELL, A. E.; PLEVIN, R. J.; JONES, A. D.; NEMET, G. F.; DELUCCHI, M. A. Energy and greenhouse impacts of biofuels: a framework for analysis. **OECD Research Roundtable – Energy & Greenhouse Gas Impacts of Biofuels**, 2008.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Celulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie**, n. 44, p. 3358-3393, 2005.

LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis. **Chem. Eng. Technol.**, v. 33, n. 0, p-1–8, 2010.

LOU, R.; LV, G.; WU, S. Kinetic study of the thermal decomposition of hemicellulose isolated from corn stalk. **BioResources**, v. 2, n. 5, p. 1281-1291, 2010.

MAZIERO, P.; OLIVEIRA NETO, M.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; SCHMITT CAVALHEIRO, C. C.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; MORAES ROCHA, G. J.; POLIKARPOV, I.; GONÇALVES, A. R. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, n. 35, p. 61– 69, 2012.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 199 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, n. 20, p. 848-889, 2006.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; DE MELO, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 3, n. 29, p. 461-470, 2005.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. Ieditora, 2002. 300 p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **J. Therm. Anal. Calorim.**, n. 97, p. 661-665, 2009.

MYERS, R. H. **Response surface methodology**. Virginia, Ann Arbor, 1976.

NASSAR, M. M.; ASHOUR, E. A. WAHID, S. S. Thermal characteristics of bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 885-890, 1996.

PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 1959-1967, 2011.

PIMENTEL, A.; ARBILLA, G. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. **Química Nova**, v. 3, n. 21, p. 263-266, 1998.

POLLETO, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. **Mat. Res.**, v. 13, p. 375-379, 2010.

PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SANTANA, R. C.; FARNESE, A. C. .; FORTES, M. C. B.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, n. 64, p. 8-15, 2008.

SAMANIEGO, M. R. P. **Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor ciclo Otto**. 2007, 177 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 1-7, 2012.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2003, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 23 abr. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006. 490 p.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, 2012.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**, n. 78, p. 349-358, 1999.

UMBRAJKAR, S. M.; CHEN, C. M.; SCHOENITZ, M.; DREINIZ, E. I. On problems of isoconversion data for reactions in Al-rich Al-MoO₃ thermites. **Thermochimica Acta**, n. 477, p. 1-6, 2008.

VASCONCELOS, A. K. **Influência da variação da razão de alimentação ar/serragem de um combustor ciclônico na composição dos seus produtos gasosos**. 2008, 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará, Pará, 2008.

VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renew. Energ.**, v. 35, p. 232-242, 2010.

VIEIRA, R. G. P.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. S., Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 2, n. 67, p. 182-189, 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, n. 86, p. 1781-1788, 2007.

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**, n. 93, p. 90-98, 2008.