



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



Decomposição térmica da casca de soja pura
e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂

José Alair Santana Júnior

Uberlândia – MG

2013



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



**Decomposição térmica da casca de soja pura
e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂**

José Alair Santana Júnior

Orientador: Carlos Henrique Ataíde

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

2013

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

S232d Santana Júnior, José Alair, 1985-
2013 Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl,
 MgCl₂ e ZnCl₂ / José Alair Santana Júnior. - 2013.
 169 p. : il.

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

1. Engenharia química - Teses. 2. Pirólise - Teses. 3. Casca de soja -
Teses. 4. Biomassa – Teses. 5. Análise térmica – Teses. I. Ataíde, Carlos
Henrique. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29/11 /2013

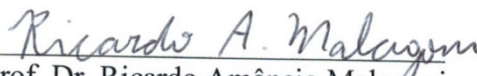
BANCA EXAMINADORA:



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



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



Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagôni
(PPGEQ/UFU)



Prof.ª Dr.ª Cássia Regina Cardoso
(Departamento de Engenharia de Alimentos/UFTM)

Agradecimentos

A Deus por me conceder o dom da vida, por me dar a oportunidade de realizar o Mestrado e força para superar as dificuldades e não desistir.

Aos meus pais, José Alair Santana e Maria Elizabet de Oliveira Santana, por todo apoio, carinho, compreensão, incentivo e por sempre acreditarem em minha capacidade. A vocês, minha eterna gratidão.

Às minhas irmãs, Livia Cyrila Santana e Lígia Valéria Santana Duarte, sempre presentes em todos os momentos.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, pela orientação, apoio, confiança e por estar sempre disponível e disposto a ajudar durante a construção desse trabalho.

A Cássia Regina Cardoso, Tiago José Pires e Wender Santana pelo auxílio e colaboração prestados para o desenvolvimento desse projeto.

A Bruna Oliveira (Radchrom), ao Professor Francides Gomes da Silva Junior (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP), ao Prof. Paulo Trugilho (Departamento de Ciências Florestais/UFLA) que nos proporcionou realizar várias análises.

Aos demais professores e funcionários da FEQUI/UFU que de alguma forma contribuíram para conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biomassa	5
2.1.1 Celulose	6
2.1.2 Hemicelulose	7
2.1.3 Lignina.....	7
2.1.4 Minerais inorgânicos	8
2.1.5 Extrativos orgânicos	8
2.2 A casca de soja.....	9
2.3 Tecnologias de conversão térmica de biomassa	9
2.3.1 Combustão	10
2.3.2 Gaseificação.....	11
2.3.3 Pirólise.....	12
2.3.3.1 Pirólise catalítica.....	17
2.4 Análise Térmica	19
2.4.1 Termogravimetria (TG)	21
2.4.2 Termogravimetria Derivada	23
2.5 Modelos cinéticos de degradação térmica	24
2.5.1 Modelos de Reação Global.....	25
2.5.2 Modelo de reações paralelas e independentes	27

2.6	Alguns trabalhos relevantes reportados na literatura desenvolvidos na mesma linha (análise de biomassas adicionadas com metais).	29
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....		31
3.1	Materiais utilizados.....	31
3.1.1	Aditivos inorgânicos.....	31
3.1.2	Casca de soja	32
3.1.3	Monocomponentes	32
3.2	Preparação do material.....	32
3.2.1	Moagem.....	33
3.2.2	Peneiramento	33
3.2.3	Adição de sais inorgânicos a biomassa	33
3.3	Caracterização físico-química da casca de soja.....	34
3.3.1	Análise de distribuição de tamanho por difração de raio laser.....	34
3.3.2	Densidade	35
3.3.2.1	Densidade real.....	35
3.3.2.2	Densidade aparente.....	35
3.3.3	Análise de imagem	36
3.3.4	Poder calorífico superior	38
3.3.5	Análise elementar	39
3.3.6	Análise Imediata.....	39
3.3.7	Composição Química	40
3.4	Análises termogravimétricas.....	41
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO		43
4.1	Características físico-químicas da biomassa.....	43
4.1.1	Análise de distribuição de tamanho	43
4.1.2	Densidade aparente e real.....	44
4.1.3	Análise de imagem	44

4.1.4 Poder Calorífico Superior.....	46
4.1.5 Análise elementar	47
4.1.6 Análise imediata.....	48
4.1.7 Composição química	48
4.2 Análises termogravimétricas.....	49
4.2.1 Análise Termogravimétrica para a casca de soja	49
4.2.2 Análise Termogravimétrica para os monocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina)	50
4.2.3 Análise Termogravimétrica para a casca de soja com adição de alguns sais.....	54
4.2.3.1 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de NaCl	54
4.2.3.2 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂	58
4.2.3.3 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de MgCl ₂	61
4.2.4 Modelos de Reação Global	66
4.2.5 Modelos de Reações paralelas e independentes	75
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
5.1 Conclusões	79
5.1.1 Caracterização físico química da casca de soja.....	79
5.1.2 Análises Termogravimétricas.....	79
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	81
ANEXO A ALGORITMOS PARA RESOLUÇÃO DO MODELO DE REAÇÕES PARALELAS E INDEPENDENTES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE A DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS E LIGNINA.....	115
APÊNDICE B ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura química da celulose (MOHAN, 2006).	6
Figura 2.2 – Principais componentes da hemicelulose (MOHAN, 2006).....	7
Figura 2.3 – Estruturas p-cumaril, coniferil e sinapíl (MOHAN, 2006).	8
Figura 2.4– Produtos da conversão térmica de biomassa (BRIDGWATER, 2012).	10
Figura 2.5 – Aplicações para o gás formado na gaseificação de biomassa (BRIDGWATER, 2003).	12
Figura 2.6 – Esquema da unidade experimental: (1) Alimentador; (2) Reator de leito fluidizado; (3) Painel de instrumentação; (4) Ciclones; (5) Condensador; (6) Cilindro de Nitrogênio.	16
Figura 2.7–Esquema representativo de analisador térmico atual (MATOS & MACHADO, 2004).	20
Figura 3.1 – Casca de soja.	32
Figura 3.2 – Casca de soja moída: (a) – 25 +40 <i>mesh</i> ; (b) –40 +100 <i>mesh</i> ; (c) –100 <i>mesh</i>	33
Figura 3.3 – Representação das medidas: DFe , D_{Ma} , P_w , elipsóide com a mesma área de projeção da partícula (CARDOSO et al., 2013).	37
Figura 4.1 – Distribuição acumulativa e histograma para a casca de soja.	43
Figura 4.2–Distribuição de (a) comprimentos e (b) larguras para partículas de casca de soja.	45
Figura 4.3 – Distribuição de (a) esfericidade e (b) razão de aspecto para amostras de casca de soja.	45
Figura 4.4 –Distribuição de (a) convexidade e (b) simetria das partículas de casca de soja.	46
Figura 4.5 – Curvas TG e DTG para a casca de soja.	50
Figura 4.6 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 5°C/min).	51
Figura 4.7 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 10°C/min).	52
Figura 4.8 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 15°C/min).	52
Figura 4.9 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 20°C/min).	53
Figura 4.10 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 25°C/min).	53

Figura 4.11 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min).	55
Figura 4.12 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min).	55
Figura 4.13 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min).	56
Figura 4.14 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min).	56
Figura 4.15 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min).	57
Figura 4.16 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min).	58
Figura 4.17 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min).	59
Figura 4.18 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min).	59
Figura 4.19 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min).	60
Figura 4.20 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min).	60
Figura 4.21 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min).	62
Figura 4.22 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min).	63
Figura 4.23 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min).	63
Figura 4.24 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min).	64
Figura 4.25 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min).	64
Figura 4.26 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	66
Figura 4.27 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a celulose: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	67

Figura 4.28 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a hemicelulose (xilano): (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	67
Figura 4.29 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para lignina: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	67
Figura 4.30 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	69
Figura 4.31 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	69
Figura 4.32 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	70
Figura 4.33 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	71
Figura 4.34 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	71
Figura 4.35 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	72
Figura 4.36 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	73
Figura 4.37 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.	73
Figura 4.38 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 : (a) modelo de FWO, (b) modelo de Friedman.	74
Figura 4.39 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$).	75
Figura 4.40 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$).	75

Figura 4.41 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 15°C/min).....	76
Figura 4.42 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 20°C/min).....	76
Figura 4.43 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 25°C/min).....	77
Figura A.1 – Derivadas de perda de massa para a taxa de 15°C/min para diferentes pontos de média móvel.	84
Figura B.1 – Curvas TG e DTG para a casca de soja (réplica).	120
Figura B.2 – Curvas TG e DTG para a casca de soja (tréplica).	121
Figura B.3 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).	121
Figura B.4 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).	122
Figura B.5 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).	122
Figura B.6 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 20°C/min) (réplica).	123
Figura B.7 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 25°C/min) (réplica).	123
Figura B.8 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).....	124
Figura B.9 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).....	124
Figura B.10 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).....	125
Figura B.11 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (tréplica).....	125
Figura B.12 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).....	126
Figura B.13 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (tréplica).....	126
Figura B.14 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min) (réplica).....	127

Figura B.15 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min) (tréplica).....	127
Figura B.16 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (réplica).....	128
Figura B.17 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (tréplica).....	129
Figura B.18 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).....	130
Figura B.19 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).....	130
Figura B.20 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).....	131
Figura B.21 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (tréplica).....	131
Figura B.22 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).....	132
Figura B.23 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (tréplica).....	132
Figura B.24 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min) (réplica).....	133
Figura B.25 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min) (tréplica).....	133
Figura B.26 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (réplica).....	134
Figura B.27 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (tréplica).....	135
Figura B.28 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).....	136
Figura B.29 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).....	136
Figura B.30 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).....	137
Figura B.31 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl ₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (tréplica).....	137

Figura B.32 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).....	138
Figura B.33 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).....	138
Figura B.34 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).....	139
Figura B.35 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).....	139
Figura B.36 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).....	140
Figura B.37 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).....	141
Figura B.38 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).....	142
Figura B.39 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).....	142
Figura B.40 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a celulose: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	144
Figura B.41 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a hemicelulose : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	145
Figura B.42 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a lignina: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	146
Figura B.43 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	147
Figura B.44 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	147
Figura B.45 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	149
Figura B.46 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	149

Figura B.47 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	151
Figura B.48 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	151
Figura B.49 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	153
Figura B.50 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	153
Figura B.51 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	155
Figura B.52 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	155
Figura B.53 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	157
Figura B.54 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	157
Figura B.55 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	159
Figura B.56 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	159
Figura B.57 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	161

Figura B.58 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	161
Figura B.59 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).	163
Figura B.60 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).	163
Figura B.61 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).	165
Figura B.62 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).	165
Figura B.63 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).	166
Figura B.64 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).	166
Figura B.65 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).	166
Figura B.66 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).	167
Figura B.67 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).	167
Figura B.68 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).	167
Figura B.69 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).	168
Figura B.70 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Rendimentos típicos de produtos obtidos por diferentes processos de pirólise (BRIDGWATER, 2003).....	13
Tabela 4.1 - Densidade real para diferentes tamanhos de casca de soja.	44
Tabela 4.2 – Poder calorífico superior de algumas biomassas.....	47
Tabela 4.3 – Resultados da análise elementar da casca de soja.	47
Tabela 4.4 – Análise imediata para a casca de soja.....	48
Tabela 4.5 – Composição química para a casca de soja.....	49
Tabela 4.6 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja.	687
Tabela 4.7 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl ₂ a casca de soja.	61
Tabela 4.8 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de MgCl ₂ a casca de soja.	65
Tabela 4.9 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja e monocomponentes.....	68
Tabela 4.10 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja e monocomponentes.	68
Tabela 4.11 – Resultados obtidos a partir modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de NaCl.....	70
Tabela 4.12 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de NaCl.....	71
Tabela 4.13 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de ZnCl ₂	72
Tabela 4.14 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de ZnCl ₂	72
Tabela 4.15 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de MgCl ₂	74
Tabela 4.16 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de MgCl ₂	74
Tabela 4.17 – Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em [°C/min], E_a em [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação.	77

Tabela 4.18 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.	78
Tabela B.1 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja (réplica).....	128
Tabela B.2 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja (tréplica).....	129
Tabela B.3 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de $ZnCl_2$ a casca de soja (réplica).....	134
Tabela B.4 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de $ZnCl_2$ a casca de soja (tréplica).....	135
Tabela B.5 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de $MgCl_2$ a casca de soja (réplica).....	140
Tabela B.6 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de $MgCl_2$ a casca de soja (tréplica).....	141
Tabela B.7 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja.....	143
Tabela B.8 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja.	143
Tabela B.9 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para celulose..	144
Tabela B.10 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a celulose.....	144
Tabela B.11 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o xilano.	145
Tabela B.12 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o xilano.....	145
Tabela B.13 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a ligina.	146
Tabela B.14 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a lignina.....	146
Tabela B.15 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de NaCl.	148
Tabela B.16 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de NaCl.	148
Tabela B.17 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de NaCl.	150
Tabela B.18 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de NaCl.	150
Tabela B.19 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de NaCl.	152

Tabela B.20 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de NaCl.	152
Tabela B.21 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2	154
Tabela B.22 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2	154
Tabela B.23 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2	156
Tabela B.24 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2	156
Tabela B.25 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2	158
Tabela B.26 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2	158
Tabela B.27 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2	160
Tabela B.28 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2	160
Tabela B.29 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2	162
Tabela B.30 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2	162
Tabela B.31 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2	164
Tabela B.32– Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2	164
Tabela B.33 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em E_a [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação (réplica).	168
Tabela B.34 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes (réplica).	169
Tabela B.35 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em E_a [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação (tréplica).	169

Tabela B.36 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes (tréplica).....	169
---	-----

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Fator pré-exponencial de Arrhenius (depende da ordem da reação)

c_i – Fração mássica para o pseudo-componente i (-)

A – Área da elipsóide de mesma projeção da partícula (mm^2)

d_{50} – 50% das partículas possuem diâmetro menor que o d_{50} (mm)

d_{100} – Todas as partículas são menores que este valor (mm)

DFe – Diâmetro de Feret (mm)

$DFe_{\max}$ – Diâmetro máximo de Feret ou comprimento máximo de Feret (mm)

DMa – Diâmetro de Martin (mm)

$DMa_{\min}$ – Diâmetro mínimo de Martin ou comprimento mínimo de Martin (mm)

E_a – Energia de ativação (kJ/mol)

E_s – Esfericidade da partícula (-)

k – Constante de velocidade de reação (depende da ordem da reação)

m_{sol} – Massa de sólidos (g)

n – Ordem da reação (-)

P – Perímetro da elipsóide de mesma projeção da partícula (mm)

Pw – Comprimento máximo do segmento de reta posicionado em direção a medida (mm)

Pw_s – Menor valor de Pw considerando todas as direções de medição analisadas (mm)

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

R^2 – Coeficiente de determinação (-)

RA – Razão de aspecto (-)

r_1 e r_2 – Distâncias do centro da área de partícula até as fronteiras de medição (mm)

Smt – Simetria da partícula (-)

t – Tempo (s)

T – Temperatura (K)

T_α – Temperatura a conversão α (K)

V_e – Volume de éter de petróleo adicionado (cm^3)

V_p – Volume do picnômetro (cm^3)

w – Massa da amostra no tempo t (mg)

w_0 – Massa inicial da amostra (mg)

w_f – Massa final da amostra (mg)

α – Grau de conversão (–)

β – Taxa de aquecimento (°C/min)

ρ_{ap} – Densidade aparente (g/cm³)

RESUMO

Há um crescente interesse em fontes de energia renováveis e sustentáveis. A biomassa apresenta-se como uma importante fonte alternativa de energia, possuindo varias vantagens. Grandes quantidades de resíduos de biomassa são gerados mundialmente, entre eles está a casca de soja. A pirólise constitui uma atraente alternativa para aproveitamento destes resíduos com geração de produtos de apreciável valor econômico. A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica bastante utilizada para observar a decomposição térmica e a cinética do processo de pirólise de materiais. Os principais objetivos deste trabalho foram determinar as propriedades físicas e químicas da casca de soja e realizar um estudo sobre a cinética da pirólise para a casca de soja pura e com adição de sais inorgânicos. As análises termogravimétricas foram realizadas em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C/min) em atmosfera inerte de nitrogênio, para a casca de soja, para os principais componentes presentes na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e para a casca de soja com adição de alguns sais (NaCl, ZnCl₂ e MgCl₂) nas concentrações de 10, 20 e 30%. As curvas de perda de massa (TG) e derivada da curva de perda de massa (DTG) para os monocomponentes puros mostram que a degradação da celulose ocorre em um intervalo de temperatura entre 240°C e 370°C, para a hemicelulose ocorre entre 170 e 350°C e para a lignina ocorre entre 250 e 900°C, aproximadamente. As curvas TG e DTG para a casca de soja com adição de sais mostraram que houve uma redução da temperatura de degradação para as amostras com adição de 20 e 30% de ZnCl₂ e todas as amostras com adição de MgCl₂. Para as amostras com adição de NaCl houve um aumento da temperatura de degradação. A cinética de decomposição térmica das amostras foi representada por modelos isoconversionais (modelo de Flynn-Wall-Ozawa – FWO e modelo de Friedman) e pelo modelo de reações paralelas independentes. A energia de ativação aparente para a casca de soja variou de 110–178 kJ/mol para o modelo de FWO e de 131–212 kJ/mol para o modelo de Friedman. Para a casca de soja com adição de sais, foi observado que apenas as amostras com adição de 20 e 30% de MgCl₂ apresentaram uma redução da energia de ativação. Entre os resultados dos parâmetros cinéticos determinados pelo modelo de reações paralelas e independentes, a celulose apresentou a maior energia de ativação (201,1–204,0 kJ/mol), seguida pela hemicelulose (109,5–112,5 kJ/mol) e a lignina (57,3–61,3 kJ/mol).

Palavras chave: pirólise, biomassa, casca de soja, análise termogravimétrica, cinética

.

ABSTRACT

There is a growing interest in renewable and sustainable energy sources. Biomass is an important alternative source of energy, with several advantages. Huge amounts of biomass waste are generated worldwide, among them is the soybean hulls. Pyrolysis is an attractive alternative to use of this waste generating appreciable economic value products. Thermogravimetric analysis (TGA) is a widely used analytical technique to observe the thermal decomposition and kinetics of pyrolysis of materials. The main objectives of this work were to determine the physical and chemical properties of soybean hulls and conduct a study on the kinetics of pyrolysis for pure soybean hulls and with the addition of inorganic salts. Thermogravimetric analysis was performed at different heating rates (5, 10, 15, 20 and 25 °C/min) under an inert atmosphere of nitrogen for soybean hulls, to the main components present in biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) and for soybean hulls with addition of some salts (NaCl, ZnCl₂ and MgCl₂) at concentrations of 10, 20 and 30%. The curves of weight loss (TG) and derived of the weight loss curve (DTG) for the main components present in biomass indicate that cellulose degradation occurs in a temperature range between 240 ° C and 370°C, for hemicellulose occurs between 170 and 350 ° C and for lignin occurs between 250 and 900° C, approximately. TG and DTG curves for soybean hulls with addition salts showed that there was a reduction of the degradation temperature for the samples with added 20 and 30% of ZnCl₂ and all samples with addition of MgCl₂. For samples with addition of NaCl there was a increased of the degradation temperature The kinetics of decomposition of samples was represented by isoconversional models (model of Flynn-Wall-Ozawa - FWO and the Friedman model) and for independent parallel reaction models. The activation energy for soybean hulls ranged from 110–178 kJ/mol for the FWO model and from 131–212 kJ / mol for the Friedman model. For the soybean hulls with addition of salt, it was observed that only the samples with added 20 and 30% of MgCl₂ presented a reduction of the activation energy. Among the results of the kinetic parameters determined by the independent parallel reaction models, cellulose presented the highest activation energy (201.1–204.0 kJ/mol), followed by the hemicellulose (109.5–112.5 kJ/mol) and lignin (57.3–61.3 kJ/mol).

Keywords: Pyrolysis, biomass, soybean hulls, thermogravimetric analysis, kinetics

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o aquecimento global devido as emissões de dióxido de carbono, a redução gradativa de fontes mais acessíveis dos combustíveis fósseis e o aumento da procura de um fornecimento sustentável de combustíveis, aumentaram o interesse em fontes limpas e renováveis.

Os combustíveis fósseis possuem uma anunciada finitude e uma iminente escassez. Além disso, o gás carbônico proveniente de sua combustão é apontado como o grande vilão do efeito estufa, responsável pelo polêmico aquecimento global. Essa conjugação de fatores conferem a essa questão uma alteração na matriz energética global, que contemple ou aponte, cada vez mais, as fontes limpas e renováveis.

Uma alternativa seria o uso da biomassa. A biomassa se apresenta como uma resposta interessante à crescente demanda de energia renovável. Recursos renováveis oriundos da biomassa vegetal se tornam cada vez mais importantes como alternativa capaz de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Possuem ainda a vantagem de ter emissão neutra de CO₂, pois o CO₂ emitido é absorvido pelas plantas na fotossíntese durante seu crescimento.

Grandes quantidades de resíduos sólidos orgânicos são gerados mundialmente, parte dos resíduos não aproveitados energeticamente encontra usos na ração animal e na área de fertilizantes. A casca da soja, objeto de estudo deste trabalho é classificado como resíduo agroindustrial, devido ao aumento da disponibilidade deste resíduo no mercado e aos preços competitivos, tem sido bastante utilizada na alimentação de ruminantes.

Várias tecnologias capazes de converter a biomassa em energia tem sido cada vez mais estudadas. A tecnologia que pode convertê-las em produtos químicos e combustíveis líquidos mais valiosos será importante para atenuar alguns problemas ambientais e disponibilidade de energia (MURATA et al., 2012).

De acordo com Wang et al. (2010), a conversão de biomassa em energia pode ser alcançada por duas vias principais: processos biológicos (fermentação e digestão anaeróbia) ou processos termoquímicos (combustão, gaseificação e pirólise).

Gaseificação requer uma temperatura alta, na faixa de 900–1000°C, e processos de liquefação subsequentes de biogás são necessários para a obtenção de combustível líquido. A

via fermentativa se desenvolve em condições mais suaves, entretanto, a produtividade é ainda o maior obstáculo (MURATA et al., 2012).

A pirólise constitui uma alternativa para aproveitamento destes resíduos com geração de produtos de apreciável valor econômico. A pirólise vem se destacando como um processo eficiente de conversão termoquímica de biomassa, a temperatura relativamente moderadas (de 300–600°C), em outros produtos (MURATA et al., 2012). Estes produtos oriundos da pirólise podem ser classificados em três grandes categorias com base no seu estado físico: bio-óleo (líquido), carvão (sólido) e gases não condensáveis. Dentre esses produtos, o interesse maior é a corrente líquida que pode ser utilizada como combustível ou fonte para obtenção de bases ou produtos químicos importantes.

A pirólise da biomassa é um processo muito complexo, submetido a influências de vários fatores, tais como a taxa de aquecimento, temperatura da mistura, pressão no reator, tempo de residência da biomassa, umidade e composição da biomassa, tamanho das partículas, tipo de reator e ausência ou presença de aditivos/catalisadores (JUN et al., 2006).

Para uma melhor compreensão do processo de pirólise, é comum realizar a análise do comportamento térmico através da decomposição da biomassa por análise termogravimétrica (TGA). A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica mais comum utilizada para observar a decomposição térmica e a cinética do processo de pirólise de materiais.

A investigação cinética é também uma das mais importantes aplicações da análise térmica. O conhecimento dos parâmetros cinéticos, os complexos mecanismos e a descrição matemática associados ao processo de decomposição térmica, são bases indispensáveis para melhoria dos processos de conversão da biomassa nos produtos de interesse.

Adição de aditivos/catalisadores confere ao processo maior flexibilidade para regular ou ajustar o processo de pirólise. Como existe uma enorme variedade de biomassas, com estruturas e componentes bastante diferentes, a pirólise de materiais distintos certamente necessitará de aditivos/catalisadores igualmente diferentes na etapa de desenvolvimento e otimização. A busca de aditivos/catalisadores adequados é uma tarefa trabalhosa. A análise térmica pode fornecer uma avaliação preliminar rápida de efeitos catalíticos de aditivos na pirólise. A perda de peso da amostra em função do tempo e temperatura é fornecida nesta técnica e, com esses resultados pode-se facilmente avaliar o efeito dos catalisadores sobre o processo de pirólise de biomassa. Além disso, este método tem a vantagem de utilizar uma quantidade muito pequena de amostras (JUN et al., 2006; CHATTOPADHYAY et al., 2009).

Compreender as propriedades catalíticas dos metais inorgânicos durante as reações de pirólise é crítico para o desenvolvimento de tecnologias avançadas de pirólise rápida para a

produção de bio-óleo de alta qualidade e produtos químicos finos a partir da biomassa (EOM et al., 2012).

Com este trabalho será possível avaliar a potencialidade da casca da soja como biomassa nos processos de termoconversão. Assim, o **objetivo geral** do trabalho foi realizar um estudo da decomposição térmica da casca de soja pura e com adição de NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Para isso, foi necessário a obtenção de dados experimentais de decomposição térmica, obtidos através da análise termogravimétrica (TGA) e realizar a determinação dos parâmetros cinéticos através de modelos descritos na literatura. Para uma melhor compreensão da biomassa utilizada foram determinadas algumas de suas propriedades físicas e químicas, tais como: análise de distribuição de tamanho, densidade, análise de tamanho e forma, poder calorífico superior, análise elementar, análise imediata e composição química.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica mostrando as principais características da biomassa e suas técnicas de conversão em energia, as análises termogravimétricas e modelos cinéticos associados à decomposição térmica, além de alguns trabalhos encontrados na literatura desenvolvidos na mesma linha de pesquisa.

O Capítulo 3 aborda os materiais utilizados e sua preparação para utilização e as metodologias adotadas para caracterização da biomassa, realização das análises termogravimétricas e determinação dos parâmetros cinéticos.

Os resultados e discussão das análises de caracterização da casca de soja e análises termogravimétricas para diferentes amostras são apresentados no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são descritas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho e são apresentadas algumas propostas para trabalhos futuros.

São apresentados no Anexo A os algoritmos para a resolução do modelo de reações paralelas e independentes.

O Apêndice A mostra as metodologias utilizadas para realização da análise de composição química.

Devido a grande quantidade de análises termogravimétricas realizadas (análises realizadas em tréplica), os resultados referentes às réplicas e tréplicas são apresentados no Apêndice B.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa

Biomassa pode ser definida, geralmente, como qualquer material orgânico que consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre também pode estar presente em menores proporções. Alguns tipos de biomassa possuem também proporções significativas de espécies inorgânicas. A concentração das cinzas resultantes dessas matérias inorgânicas varia de menos de 1% em madeiras a 15% em biomassa herbácea e resíduos agrícolas. Recursos de biomassa incluem vários materiais naturais e derivados, tais como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço de cana, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, biosólidos, grama, resíduos de indústrias de alimentos, resíduos animais, plantas aquáticas e outras (YAMAN, 2004).

Biomassa também pode ser definida como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia. A biomassa é uma forma indireta de energia solar, sendo esta convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos (ANEEL, 2005).

A utilização de biomassa e seus derivados tornou-se uma importante fonte alternativa de energia renovável devido à sua ampla disponibilidade, renovação e benefícios significativos, além disso, a energia derivada da biomassa reduz a dependência de combustíveis fósseis.

Diversas tecnologias foram desenvolvidas ao longo dos anos para converter biomassa em outras formas mais valiosas de energia. Tecnologias de conversão termoquímica, tais como a gaseificação e a pirólise, são uma promessa, porque estas possuem flexibilidade em aceitar uma grande variedade de matérias-primas e também produzir uma ampla gama de produtos com alta eficiência (BRIDGWATER, 2003).

Embora grande parte da biomassa seja de difícil contabilização, devido ao uso não comercial, estima-se que ela possa representar até cerca de 14% de todo o consumo mundial de energia primária. Em alguns países em desenvolvimento, essa parcela pode aumentar para 34%, chegando a 60% na África (ANEEL, 2005).

A estrutura química e principais componentes orgânicos da biomassa são extremamente importantes no desenvolvimento de processos para a produção de derivados de combustíveis e produtos químicos, pois a pirólise de materiais diferentes resulta na decomposição térmica com diferentes características e produtos. Os principais componentes orgânicos da biomassa podem ser classificados como celulose, hemicelulose e lignina. Os diferentes tipos de biomassa podem conter diferentes quantidades destes materiais.

Normalmente, a celulose, hemicelulose e lignina constituem cerca de 85–90% de biomassa lignocelulósica, extrativos e minerais inorgânicos constituem o restante. Hemicelulose, celulose e lignina cobrem respectivamente 20–40, 40–60 e 10–25% da maioria das biomassas lignocelulósicas (McKENDRY, 2002).

2.1.1 Celulose

Celulose é o composto orgânico mais abundante na natureza e o principal polímero estrutural de uma parede celular de biomassa. Celulose de diferentes tipos de biomassa não podem ser identificados quimicamente exceto pelo seu grau de polimerização que pode variar de 5000 a 10000. Além disso, possui um alto peso molecular.

A celulose é um polissacarídeo linear formado por unidades monoméricas de glicose anidra unidas por ligações glicosídicas β (1 $\rightarrow$ 4), conforme mostra a Figura 2.1. A unidade básica de repetição do polímero celulose consiste de duas unidades de glicose anidras, chamadas de unidade celobiose. Fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias lineares conferem uma estrutura cristalina para a celulose, tornando-se altamente impermeável à dissolução e hidrólise utilizando reagentes químicos comuns. Vários estudos determinaram a faixa de degradação da celulose. Segundo Vamvuka et al. (2003), a degradação da celulose ocorre em um intervalo de 240 a 390°C. Damartzis et al. (2011) determinaram que essa degradação ocorre entre 280 e 380°C. Para Yang et al. (2007), a degradação da celulose ocorre entre 315 e 400°C.

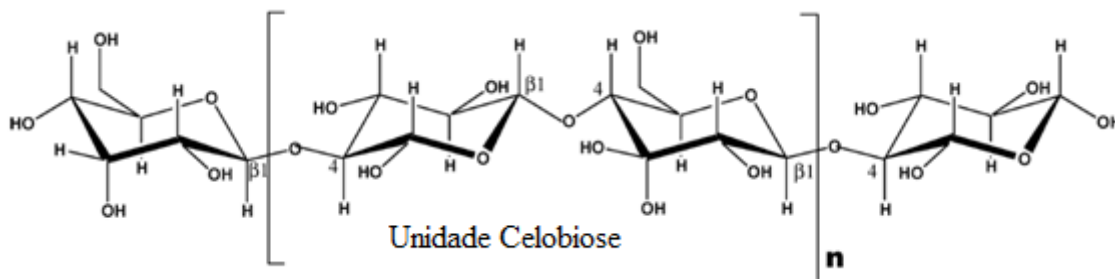


Figura 2.1 – Estrutura química da celulose (MOHAN, 2006).

2.1.2 Hemicelulose

Hemiceluloses são polissacarídeos complexos que ocorrem em associação com a celulose na parede da célula. Consistem em estruturas ramificadas, que variam consideravelmente entre diferentes espécies de biomassa. Apresentam um peso molecular menor que a celulose.

A hemicelulose é constituída por monômeros de diferentes açúcares tais como glicose, xilose, manose, galactose e arabinose e ácidos glicurônicos, mostrados na Figura 2.2. Possuem normalmente 150 unidades monoméricas, quantidade baixa se comparada com a celulose (5000 a 10000). O mais abundante é xilano. O xilano existe em coníferas e folhosas até cerca de 10% e 30% do peso seco da espécie, respectivamente. Vamvuka et al. (2003) determinaram que a decomposição da hemicelulose ocorre no intervalo de 160 a 360°C. Para Damartzis et al. (2011), a degradação ocorre entre 200 e 320°C. Yang et al. (2007) verificaram que a hemicelulose decompõe-se a temperaturas de 220 a 315 °C.

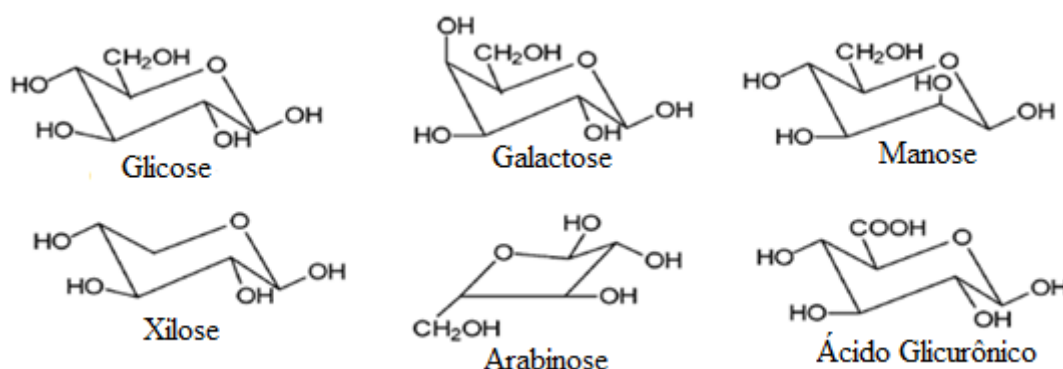


Figura 2.2 – Principais componentes da hemicelulose (MOHAN, 2006).

2.1.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula tridimensional, altamente ramificada, composta por diversas unidades fenilpropanoides substituídas diversas vezes. Essas unidades monoméricas de fenilpropanoides em geral apresentam as estruturas p-cumaril, coniferil e sinapíl mostradas na Figura 2.3 (MOHAN et al., 2006). É também um elemento de suporte que proporciona elasticidade e resistência mecânica à biomassa (PASANGULAPATI et al., 2012). Vamvuka et al. (2003) determinaram que a decomposição da lignina ocorre no intervalo de 200 a

850°C. Segundo Damartzis et al. (2011), a degradação da lignina ocorre entre 200 e 600°C. Para Yang et al. (2007), a degradação térmica da lignina ocorre na faixa de 250 a 900°C.

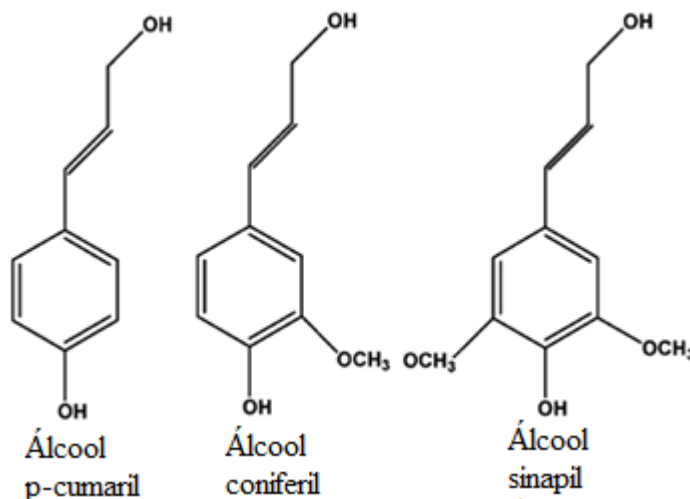


Figura 2.3 – Estruturas p-cumaril, coniferil e sinapil (MOHAN, 2006).

2.1.4 Minerais inorgânicos

A biomassa apresenta uma pequena quantidade de minerais, que no final da pirólise dão origem as cinzas (MOHAN et al., 2006).

Existem vários estudos sobre o efeito dos minerais inorgânicos sobre o processo de pirólise da biomassa. Esses minerais podem desempenhar um papel catalítico importante influenciando tanto na decomposição térmica quanto na formação dos produtos.

2.1.5 Extrativos orgânicos

Os extrativos podem ser extraídos da madeira com solventes polares (como água, cloreto de metileno ou álcool) ou solventes apolares (tais como o tolueno ou hexano). Exemplos de extrativos incluem gorduras, ceras, alcalóides, proteínas, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, gomas, resinas, amidos e óleos essenciais. Extrativos funcionam como intermediários no metabolismo, como reservas de energia e como defesas contra o ataque microbiano e de insetos (MOHAN et al., 2006).

2.2 A casca de soja

O consumo mundial de soja vem aumentando gradativamente nos últimos anos. Este consumo está associado ao crescimento da população mundial e ao aumento do poder aquisitivo das pessoas. A produção mundial de soja passou de 264,74 milhões de toneladas na safra 2010/2011 para 236,03 milhões de toneladas na safra 2011/2012, um decréscimo de aproximadamente 11%, isso devido a problemas climáticos. No Brasil, a safra de soja 2011/2012 foi estimada em 66,39 milhões de toneladas (CONAB, 2012)

A produção brasileira esperada para a safra 2012/2013 deve ser por volta de 80,25 milhões de toneladas. O processamento de grãos de soja no Brasil está estimado em 34,3 milhões de toneladas, a maior parte do restante da produção é exportada e a outra parte é estocada (CONAB, 2012).

A casca de soja vem ganhando destaque devido a crescente produção brasileira de soja. A casca de soja é um subproduto obtido da industrialização da soja, corresponde à fina camada que recobre o grão. Essa película é previamente separada do grão, antes da operação de extração do óleo.

Estima-se que de cada tonelada de soja que entra para ser processada, cerca de 2% é transformada no resíduo da casca de soja. Podendo variar até 3%, de acordo com o teor de proteína da soja que será esmagada (ZANBOM et al., 2001).

Depois de classificado e limpo, o grão de soja é seco até se alcançar cerca de 10% de umidade (base seca), fase na qual este é submetido à quebra e a casca é liberada (RESTLE et al., 2004).

Sendo um produto de baixa densidade, geralmente a casca de soja é submetida a operações de compactação como, por exemplo, a moagem ou peletização visando reduzir o custo com transporte.

2.3 Tecnologias de conversão térmica de biomassa

Existem três principais processos térmicos disponíveis para a conversão de biomassa em uma forma mais útil de energia, combustão, gaseificação e pirólise. Seus produtos e aplicações são resumidos na Figura 2.4.

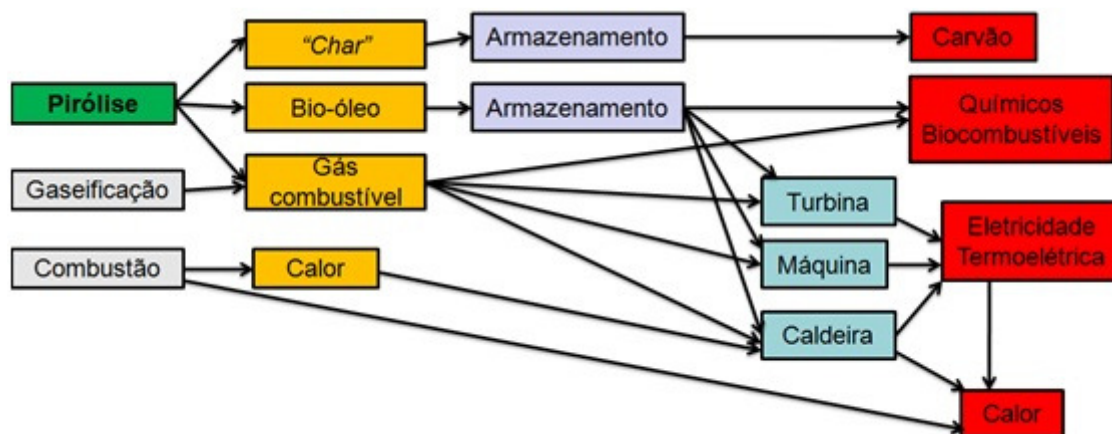


Figura 2.4– Produtos da conversão térmica de biomassa (BRIDGWATER, 2012).

2.3.1 Combustão

A combustão é a maneira mais antiga de utilização da biomassa e envolve uma série de reações químicas, onde o carbono é oxidado a dióxido de carbono, enquanto que o hidrogênio é oxidado a água. O produto da combustão é o calor que é utilizado para produção de vapor, e o vapor utilizado para geração de energia.

Combustão de biomassa é amplamente praticada comercialmente para fornecer calor e energia. A eficiência global da combustão tende a ser baixa, em geral 15% para as pequenas plantas e até 30% para plantas maiores e mais novas (BRIDGWATER, 2003).

Durante a combustão as partículas participam de uma série de eventos inter-relacionados que são: o aquecimento, a secagem, a desvolatilização e a combustão dos voláteis e *char* (WERTHER, 2000).

Varias informações são importantes para a melhor compreensão da combustão de resíduos agrícolas, tais como as temperaturas em que se iniciam a desvolatilização e a combustão do *char*, a influência do processo de secagem sobre a desvolatilização, a composição dos produtos da desvolatilização e o efeito da liberação de voláteis e posterior combustão no processo global de combustão (WERTHER, 2000; SURI & HORIO, 2009).

Um dos maiores problemas da combustão é a emissão e manipulação de cinzas. Além disso, a combustão incompleta da biomassa pode originar excesso de emissão de particulados e a formação de compostos tóxicos como dióxido de enxofre (SO₂), tri-óxido de enxofre (SO₃), óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). A formação de óxidos de nitrogênio ocorre porque a fonte de oxigênio utilizada é o ar, e assim converte-se também nitrogênio (CARDOSO, 2012).

2.3.2 Gaseificação

Segundo Ruiz (2013), a gaseificação é um processo termoquímico de oxidação parcial em que as matérias primas carbonáceas (biomassa, carvão e plásticos) são convertidas em gás na presença de um agente de gaseificação (ar, vapor, oxigênio ou uma mistura destes).

A gaseificação é uma forma de pirólise, realizada a temperaturas elevadas, a fim de otimizar a produção de gás. O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio (DEMIRBAS, 2004).

Segundo Bridgwater (2003), a gaseificação ocorre segundo uma série de etapas:

- secagem para evaporar a umidade;
- pirólise para se obter gás, alcatrões vaporizados ou óleos e um resíduo sólido de *char*;
- gaseificação ou oxidação parcial do *char* sólido, pirólise dos alcatrões e dos gases.

Tecnologias de gaseificação de biomassa têm sido historicamente baseadas na oxidação parcial ou princípios de combustão parcial, resultando na produção de um gás quente, sujo e com baixo poder calorífico que deve ser conduzido diretamente em caldeiras ou secadores (DEMIRBAS, 2004).

Gaseificação de biomassa é a mais recente tecnologia dos processos de conversão de biomassa em energia, e está sendo usado para melhorar a eficiência e reduzir os custos de geração de energia elétrica de biomassa por meio do uso de tecnologia de turbinas a gás. Eficiências elevadas (até cerca de 50%) são possíveis utilizando um sistema de turbina de gás de ciclo combinado, em que gases residuais provenientes de uma turbina a gás são recuperados para produção de vapor, que será utilizado em uma turbina à vapor. Estudos econômicos mostram que as plantas de gaseificação da biomassa podem ser tão econômicas quanto plantas que queimam carvão vegetal (DEMIRBAS, 2004).

Nem todos os produtos líquidos a partir da etapa de pirólise, são completamente convertidos devido às limitações do reator e das reações químicas envolvidas, e estes dão origem a alcatrões contaminantes no produto gasoso final. Devido às altas temperaturas envolvidas na gaseificação, estes alcatrões são difíceis de remover por meio de processos térmicos, catalíticos ou físicos. As exigências da qualidade do gás combustível são muito elevadas principalmente para uso em turbinas. Alcatrão é um problema particular e continua a ser a mais importante barreira na aplicação da tecnologia da gaseificação (BRIDGWATER, 2003).

A Figura 2.5 resume a variedade de produtos combustíveis e químicos além de eletricidade que podem ser obtidos a partir do gás formado na gaseificação. O gás com poder calorífico médio formado a partir da gaseificação na presença de vapor de água ou oxigênio é mais adequado para a síntese de combustíveis de transporte e produtos químicos básicos, devido à ausência de nitrogênio (diluyente) que reduz a eficiência do processo e aumenta os custos. Na geração de eletricidade, não há nenhuma evidência de que os benefícios da produção de gás com maior poder calorífico através da gaseificação com oxigênio justifica o custo do fornecimento e uso de oxigênio, o que explica o baixo nível de interesse na gaseificação com oxigênio (BRIDGWATER, 2003).

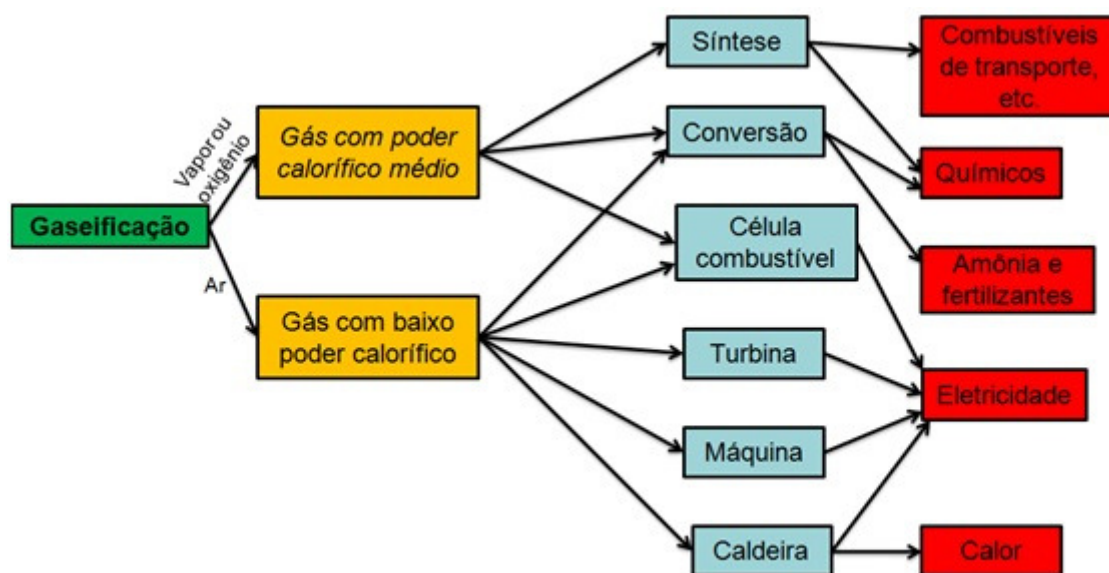


Figura 2.5 – Aplicações para o gás formado na gaseificação de biomassa (BRIDGWATER, 2003).

2.3.3 Pirólise

A pirólise é definida como a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência parcial ou total de oxigênio, para converter biomassa em um combustível mais útil. A biomassa é aquecida na ausência de oxigênio, ou parcialmente queimada em uma quantidade limitada de oxigênio, para produzir uma mistura gasosa rica em hidrocarbonetos, um óleo similar a um líquido e um resíduo sólido rico em carbono (DERMIBAS, 2004). É também sempre a primeira etapa nos processos de combustão e gaseificação, onde é seguido pela oxidação parcial ou total dos produtos primários (BRIDGWATER 2003).

A pirólise pode ser utilizada para a produção de alguns tipos de combustíveis, solventes, produtos químicos e outros produtos (YAMAN, 2004)

O processo de pirólise pode ser classificado em diferentes grupos, conforme a utilização de diferentes condições de conversão. Eles são classificados principalmente em carbonização (pirólise lenta ou convencional), pirólise rápida e flash (considerado como sendo um processo de gaseificação). Durante a pirólise são formados sempre três produtos, que podem ter diferentes proporções dependendo dos parâmetros utilizados. A Tabela 2.1 mostra a distribuição dos produtos obtidos a partir de diferentes condições nos processos de pirólise.

Tabela 2.1– Rendimentos típicos de produtos obtidos por diferentes processos de pirólise (BRIDGWATER, 2003).

Processo	Condições	Líquido	Char	Gás
Pirólise rápida	Temperatura moderada, pequeno tempo de residência do vapor	75%	12%	13%
Pirólise lenta	Temperatura inferior a moderada, tempo de residência elevado	30%	35%	35%
Gaseificação	Temperatura elevada, longo tempo de residência	5%	10%	85%

Conforme pode-se verificar na Tabela 2.1, uma baixa temperatura de processo e tempo de residência mais longo do vapor favorecem a produção de carvão. Temperatura elevada e maior tempo de residência aumentam a conversão de biomassa para gás, já o processo realizado a temperatura moderada e curto tempo de residência do vapor são ótimas condições para a produção de líquidos.

A pirólise lenta ou convencional tem sido aplicada há milhares de anos tradicionalmente para a produção de carvão vegetal. Na pirólise lenta, a biomassa é aquecida a aproximadamente 500°C. O tempo de residência do vapor varia de 5 a 30 minutos. Os vapores não escapam tão rapidamente como acontece na pirólise rápida. Assim, os componentes da fase de vapor continuam a reagir uns com os outros, tal como o carvão sólido e o líquido que está sendo formado. A taxa de aquecimento na pirólise convencional é tipicamente muito mais lenta do que a utilizada na pirólise rápida. A matéria-prima pode ser mantida a uma temperatura constante ou aquecida lentamente. Os vapores podem ser removidos continuamente à medida que são formados (MOHAN et. al., 2006).

Pirólise rápida ocorre em um tempo de poucos segundos. Portanto, não só a cinética de reação química, mas também os processos de transferência de calor e de massa, assim como fenômenos de transição de fase, desempenham um papel importante. A questão essencial é trazer a partícula de biomassa a reagir à temperatura ótima do processo e minimizar a sua exposição a temperaturas intermediárias, ou inferiores, que favorecem a formação de carvão vegetal. Uma maneira que este objetivo pode ser alcançado é através da utilização de pequenas partículas, por exemplo, nos processos de leito fluidizado (BRIDGWATER, 2003).

A pirólise rápida é um processo que ocorre a altas temperaturas, onde a biomassa é aquecida rapidamente na ausência, total ou parcial, de oxigênio. Durante esse processo ocorre a decomposição da biomassa para gerar vapores, aerossóis e algum carvão. Após o resfriamento e condensação dos vapores e aerossóis, é formado um líquido castanho escuro que possui aproximadamente a metade do poder calorífico de um óleo combustível convencional (oriundo do petróleo). Nenhum resíduo é gerado, pois o bio-óleo e o carvão sólido (*char*) podem ser utilizados diretamente como combustível, ou mesmo ser processado para produzir outros componentes, e o gás pode ser reciclado de volta ao processo, para assegurar fornecimento de calor ao reator (BRIDGWATER, 2003; MOHAN et. al., 2006).

Segundo Bridgwater (2003), as características essenciais de um processo de pirólise rápida para a produção de líquido são:

- Altas taxas de aquecimento e altas taxas de transferência de calor na interface da reação das partículas de biomassa geralmente requerem uma alimentação de biomassa moída fina, geralmente menor do que 3 mm;
- A temperatura deve ser controlada em torno de 500°C para maximizar a formação de bio-óleo;
- O tempo de residência dos vapores deve ser curto, menor que 2 segundos, para minimizar as reações secundárias;
- Deve-se ter uma rápida remoção do *char* formado para minimizar a quebra de vapores;
- Os vapores devem ser resfriados rapidamente para formação de bio-óleo.

Para o projeto de pirólise rápida as seguintes variáveis devem ser observadas: secagem da alimentação, o tamanho de partícula, pré-tratamento, o tipo de reator, o fornecimento de calor, transferência de calor, a taxa de aquecimento, temperatura de reação, tempo de residência do vapor, separação do *char*, separação de cinzas e retirada de líquidos.

Na pirólise o bio-óleo, produto principal, é obtido com rendimentos de até 75% em peso em base seca de alimentação, juntamente com subprodutos que são o carvão e gás que

podem ser usados no processo para o fornecimento de calor. O rendimento líquido depende do tipo de biomassa, da temperatura, do tempo de residência de vapor quente, da separação do carvão formado e do teor de cinzas da biomassa. O teor de cinzas é um dos parâmetros mais influentes, pois as cinzas catalisam reações que competem com a pirólise conduzindo a uma maior formação de água e gás à custa de compostos orgânicos líquidos.

O bio-óleo é uma mistura que pode conter mais de 400 diferentes compostos, incluindo ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (HUBER et al., 2006). Comercialmente, o bio-óleo é usado como combustível para a caldeira, produção de calor e produção de substâncias químicas. Para que possa ser usado como combustíveis de transporte algumas propriedades físicas do bio-óleo devem ser melhoradas na medida em que possui características indesejáveis. Dentre as principais propriedades que afetam negativamente o uso do bio-óleo como combustível de transporte, destacam-se: alto teor de oxigênio, baixo poder calorífico (comparado a combustíveis convencionais), alto teor de sólidos (*char*), alta viscosidade, volatilidade incompleta e instabilidade química.

O tipo de reator utilizado geralmente é o aspecto mais investigado no processo de pirólise rápida. Várias configurações de reatores têm sido estudadas em escala de laboratório e também em escala piloto. Os principais tipos de reatores de pirólise rápida encontram-se listados a seguir:

- * Pirolisador em leito fluidizado borbulhante;
- * Pirolisador em leito fluidizado circulante;
- * Pirolisador com cone rotatório;
- * Pirolisador ablativo;
- * Pirólise a vácuo;
- * Pirolisador com rosca transportadora;
- * Pirolisador ciclônico.

Reator do tipo leito fluidizado borbulhante apresenta um elevado rendimento líquido que varia entre 70 e 75% em peso (BUTLER, 2011). Possui também a vantagem de um bom controle de temperatura, uma transferência de calor eficiente, tempos de residência curtos para os vapores e os produtos possuem uma concentração baixa de carvão, pois o *char* é rapidamente removido do reator (HUBER, 2006). Plantas com este tipo de reator estão presentes em várias Universidades e Centros de Pesquisa em todo mundo. Diversas plantas foram recentemente instaladas na China, com capacidades de processamento que variam entre 14 e 24 toneladas por dia (BUTLER, 2011). Encontra-se em fase final de instalação na

FEQUI/UFU uma unidade experimental de pirólise rápida que utiliza um reator em leito fluidizado borbulhante. Um esquema com os principais componentes dessa unidade experimental encontra-se na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Esquema da unidade experimental: (1) Alimentador; (2) Reator de leito fluidizado; (3) Painel de instrumentação; (4) Ciclones; (5) Condensador; (6) Cilindro de Nitrogênio.

Algumas tecnologias de pirólise rápida vêm sendo comercializadas por algumas empresas como: *Ensyn Technologies* (possuem seis plantas de leito fluidizado circulante, sendo a maior com capacidade de processar 50 t/dia), *Dynamotive* (utilizam leito fluidizado para pirólise, possuem um planta com capacidade de 10 t/dia, estão em fase de construção uma planta com capacidade de processamento de 100 t/dia de biomassa), *BTG* (utilizam reator de cone rotatório com capacidade de 5 t/dia, planejam construir uma planta maior para 50 t/dia), *Fortum* (planta piloto com capacidade de 12 t/dia) e *Bioenergy Partners* (planta piloto com capacidade de 15 t/dia, com projeto de uma nova planta com capacidade de 100 t/dia) (HUBER, 2006).

2.3.3.1 Pirólise catalítica

Por razões econômicas, muitos pesquisadores defendem que o futuro da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, está na produção de químicos importantes e não propriamente na obtenção do bio-óleo. Nesse caso, a conversão da biomassa em produtos aromáticos, por exemplo, ou Biomass to AromaticsTM ("BTA"), deve acontecer na presença de catalisadores. Os vapores oriundos da decomposição térmica são convertidos em CO, CO₂, água e, sobretudo, compostos aromáticos voláteis no interior dos poros do catalisador. De outro modo, a reação desejada é exatamente a conversão em aromáticos, CO₂ e água e como produtos indesejáveis o *char* ou carvão e água. Neste caso, tanto as condições da reação como as propriedades do catalisador são críticos para maximizar a seletividade do produto desejado. Altas taxas de aquecimento e elevadas razões catalisador/biomassa no reator, favorecem a produção de compostos aromáticos (CARLSON *et al.* 2010).

O processo de pirólise catalítica de resíduos ou biomassa permite obter hidrocarbonetos que podem ser usados diretamente como combustível ou matéria-prima para a indústria química. Usualmente, os sais metálicos mostram uma elevada atividade catalítica, se compararmos a outros tipos de catalisadores ácidos. Adicionalmente, tem-se também a vantagem da disponibilidade e custos e também a facilidade de separação dos produtos de reação e reutilização do catalisador.

Segundo Chalov *et al.* (2014) a atividade catalítica de cloretos metálicos incrementa com o aumento de sua acidez relativa. A força dos sítios ácidos é responsável pela elevada atividade do catalisador. Cloretos metálicos podem ser organizados em sequencia, seguindo o aumento da força de sítios ácidos, como por exemplo:



Os catalisadores de cloretos metálicos podem divididos em três grupos (CHALOV *et al.*, 2014):

1. catalisadores com baixa acidez ou eles não estão ativos na processo de pirólise (KCl, NaCl);
2. catalisadores com média acidez, possuem atividade e seletividade relativamente elevada (NiCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, FeCl₂);
3. catalisadores com alta acidez, possuem alta atividade mas baixa seletividade (MgCl₂, FeCl₃, AlCl₃).

Diversos trabalhos reportados na literatura relatam os benéficos efeitos catalíticos no processo de pirólise, quando os cloretos metálicos são impregnados em vários tipos de materiais lignocelulósicos. É consensual que a adição de metais alcalinos e de transição afetam as rotas de decomposição da biomassa nas condições de pirólise. A presença desses aditivos podem modificar consideravelmente a composição da fração líquida oriunda da pirólise (bio-óleo). A literatura reporta que cátions alcalinos dos tipos K^+ , Li^+ e Ca^{+2} promovem elevada formação de *char* em detrimento da produção de levoglucosano e alcatrão. Por outro lado, a presença de metais de transição promovem formação de levoglucosano.

Zou et al. (2007) avaliaram os efeitos catalíticos de cinco cloretos metálicos, incluindo metais alcalinos ou alcalino-terrosos (K e Ca) e metais de transição (Ni, Co e Zn), na pirólise de linhito (carvão) por análise combinada de termogravimetria (TG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Verificaram que a eficácia catalítica de cloretos metálicos sobre a conversão de matéria orgânica das amostras de carvão segue a ordem: $CoCl_2 > KCl > NiCl_2 > CaCl_2 > ZnCl_2$. Khelfa et al. (2008) investigaram a influência de alguns cátions metálicos (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Pt^{4+}) na degradação térmica de celulose impregnada. Observaram que cada metal desempenhou um efeito catalítico diferente. Mg^{+2} catalisou a reação de desidratação primária levando ao aumento do resíduo sólido, mas não influenciou a despolimerização e a produção de vapor. $ZnCl_2$ teve um papel catalisador em todos mecanismo de degradação que ocorre à temperatura mais baixa, levando a um aumento de água e produção de gás, em detrimento dos vapores. $NiCl_2$ e H_2PtCl_6 influenciaram apenas as reações de degradação, deslocaram a perda de massa máxima para temperaturas mais elevadas e, conseqüentemente, favoreceram o mecanismo de despolimerização. Collard et al. (2012) avaliaram a influência da impregnação de metais de transição (Ni e Fe) sobre os rendimentos e o mecanismo de conversão durante a pirólise de madeira de faia e dos seus principais constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) separadamente. Ambos os metais tiveram efeito semelhante na conversão de celulose e lignina. Fe e Ni catalisaram as reações de desidratação e descarboxilação, promoveram a formação de *char* e inibiram a despolimerização da celulose. Nas amostras de lignina, os dois metais favoreceram o rearranjo dos anéis aromáticos, que resultou em uma diminuição significativa na concentração de compostos aromáticos na fração de alcatrão. O ferro inibiu e o níquel catalisou a despolimerização do xilano (hemicelulose). A pirólise da madeira de faia impregnada apresentou semelhanças com os efeitos catalíticos observados sobre a pirolise dos constituintes individualmente.

2.4 Análise Térmica

A Análise Térmica é definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A análise térmica possui uma longa história, mais de onze décadas. Durante esta longa caminhada, várias técnicas foram desenvolvidas e a análise térmica tem sido utilizada em muitos campos. Hoje em dia, a análise térmica é aplicada em minerais, substâncias inorgânicas, metais, cerâmica, materiais eletrônicos, polímeros, substâncias orgânicas, produtos farmacêuticos, alimentos e organismos biológicos. A análise térmica é uma ferramenta essencial para desenvolvimento e pesquisa de materiais, e seu uso tem sido difundido para o desenvolvimento de controle de processos e qualidade (OSAWA, 2000).

Em 1887, Lê Chatelier realizou talvez o primeiro experimento de análise térmica onde obteve uma curva de aquecimento para argilas. Porém, nesta mesma época, Tamman desenvolveu um experimento semelhante. Em 1889, surge a primeira técnica de análise térmica, a Termogravimetria (TG), pelas mãos do físico japonês Honda. Com a nova técnica, eram obtidas informações da variação de massa em função da temperatura de aquecimento da amostra. Em 1925, a TG foi utilizada no estudo de avaliação de durabilidade de materiais isolantes elétricos. Outra técnica de análise térmica, a Dilatometria Térmica, foi inventada antes da Segunda Guerra Mundial, e utilizada para medir processos de contração e expansão da amostra (variação linear) submetida a um programa de controle de temperatura. As décadas de 60 e 70 marcam o uso da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (MIRANDA, 2009).

Nos sistemas termo analíticos, a amostra é colocada em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado, que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída após a amplificação adequada é aplicado a um instrumento de leitura (IONASHIRO, 2005). Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos.

A Figura 2.7 ilustra um esquema representativo de um analisador térmico atual.

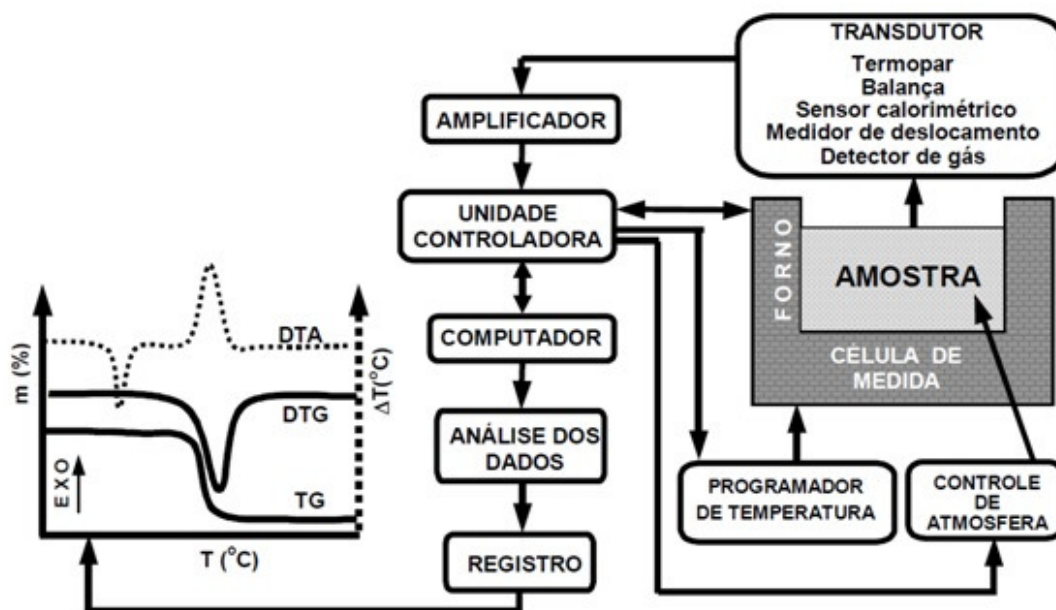


Figura 2.7–Esquema representativo de analisador térmico atual (MATOS & MACHADO, 2004).

O analisador térmico é constituído por um forno onde a amostra é aquecida (ou resfriada) a uma taxa controlada, sob atmosfera previamente estabelecida. As mudanças das propriedades da amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que pode ser constituído por: termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento, detector de gás. O transdutor gera um sinal elétrico que é amplificado e transferido para uma unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade, além de receber os dados das células de medidas, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, razão de aquecimento, tipo de atmosfera), previamente estabelecidos. A unidade controladora é interfaceada a um microcomputador que controla a operação, a aquisição e análise de dados e o registro das curvas de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e de análise térmica diferencial (DTA), de onde se pode deduzir que no hipotético esquema representativo da figura 2.7 foram empregados durante o processo térmico transdutores, a balança (avaliação da variação da massa da amostra), e os termopares (avaliação das temperaturas da amostra e do material de referência, permitindo identificar variações entálpicas) (MATOS & MACHADO, 2004).

A Análise Térmica possui algumas vantagens, como utilização de uma pequena quantidade de amostra para realização dos ensaios, variedade de resultados em um único gráfico e fácil preparação da amostra. Além de poder ser empregada também para a obtenção de parâmetros cinéticos a partir de modelos matemáticos adequados ao tipo de estudo realizado. Possui aplicabilidade em diversas áreas como: indústria alimentícia, catálise, cerâmica, farmacêutica, petroquímica, polímeros, vidros, orgânica, inorgânica entre outras (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são:

- Termogravimetria (TG);
- Termogravimetria Derivada (DTG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Detecção de gás desprendido (EGA);
- Análise termomecânica (TMA).

Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre; água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, e outros.

2.4.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outras (MATOS & MACHADO, 2004).

A Termogravimetria pode ser realizada de três modos:

- Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante;

- Termogravimetria semi-isotérmica, a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto que a massa permanece constante, quando ocorre a variação de massa a temperatura é mantida constante até que a massa atinja um novo ponto onde seja considerada constante;
- Termogravimetria dinâmica (não isotérmica), a amostra é aquecida (ou resfriada), a uma taxa constante, num ambiente onde a temperatura já foi pré-determinada.

A análise termogravimétrica dinâmica (não-isotérmica) possui vantagem sobre as anteriores, pois a manutenção de uma taxa de aquecimento constante é menos difícil de se obter do que manter um ambiente em uma temperatura constante, especialmente quando reações exotérmicas estão envolvidas.

Segundo Matos & Machado (2004) os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança, (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc.).

A primeira termobalança foi o instrumento descrito pelo pesquisador japonês Kotara Honda, em 1915, tendo sido também o criador da palavra termobalança. Este instrumento idealizado e construído por ele, foi empregado para estudar as curvas de decomposição térmica do sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do anidrido crômico (CrO_3) (IONASHIRO, 2005).

As termobalanças são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, a medida em que ela é aquecida ou resfriada. Os componentes fundamentais das termobalanças modernas são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador da temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (IONASHIRO, 2005).

A temperatura do forno e/ou da amostra são determinados por meio de um par termoelétrico. Os fornos são construídos para operar a altas temperaturas, em torno de 1500°C , sendo também disponíveis fornos que operam a temperaturas maiores. Com relação à balança, grande parte dos aparelhos comerciais utiliza um dos modelos de balança elétrica da *Cahn Instruments Co*, por se tratar de balanças exatas, reproduzíveis e de custo relativamente baixo. O suporte de amostra é escolhido de acordo com a amostra e a temperatura máxima em que deverá ser aquecida. Os materiais que costumam ser utilizados na construção de suportes de amostra são: platina, tungstênio, níquel, alumínio, quartzo, alumina, grafite, e outros (IONASHIRO, 2005).

Segundo Matos & Machado (2004) e Ionashiro (2005), alguns fatores podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão das curvas TG, esses fatores pertencem a dois grandes grupos:

- **Fatores instrumentais:** Razão de aquecimento, atmosfera do forno, geometria e composição do suporte de amostras e geometria do forno.
- **Características da amostra:** Tamanho de partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica da amostra.

As medidas termogravimétricas possuem alta precisão, uma vez que, a temperatura e outras condições experimentais da amostra são bem conhecidas e controladas. No entanto, a termogravimetria utiliza taxas de aquecimento relativamente baixas em relação a pirólise rápida. Com a utilização de taxas de aquecimento maiores, as medidas de temperatura da amostra podem se tornar imprecisas na termogravimetria (VÁRHEGYI et al., 2009).

A análise termogravimétrica (TGA) é amplamente utilizada para determinar os parâmetros cinéticos da pirólise e combustão, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial. Dentre os métodos utilizados para se estudar a cinética da pirólise, a análise termogravimétrica (TGA) é o mais simples e mais popular. O conhecimento da cinética da decomposição térmica é de grande importância para o planejamento eficiente dos processos. Para um projeto adequado de um reator de pirólise, o conhecimento e compreensão da cinética de decomposição são necessários.

2.4.2 Termogravimetria Derivada

A termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura:

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (1)$$

Segundo Ionashiro (2005), a termogravimetria derivada apresenta algumas características:

- As curvas DTG indicam, com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima;
- Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG;

- As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

Uma curva DTG não apresenta mais informações do que uma curva TG, apenas apresenta os dados de forma diferente (mais facilmente visualizáveis).

2.5 Modelos cinéticos de degradação térmica

Os modelos matemáticos são utilizados como ferramentas que auxiliam a otimização do processo e interpretação de reações em sequência. Com os resultados obtidos pela análise térmica é possível traçar uma pré-determinação sobre 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 de possibilidades de poder otimizar os processos utilizados (MIRANDA, 2009).

Praticamente quase todos os modelos cinéticos propostos empregam uma lei de velocidade que obedece à expressão de Arrhenius mostrada na Equação (2):

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

sendo T a temperatura absoluta expressa em Kelvin; R representa a constante universal dos gases; K é a constante de velocidade de reação, depende da temperatura; A é o fator pré-exponencial de Arrhenius e E_a representa a energia de ativação da reação.

Dentre os parâmetros obtidos no estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). Segundo White et al. (2011), a energia de ativação (E_a) pode ser considerada como o limiar de energia que deve ser transposta antes que as moléculas possam chegar perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia superior a esta barreira de energia vão reagir. O fator pré-exponencial proporciona uma medida da frequência em que todas as colisões moleculares ocorrem independentemente do seu nível de energia.

2.5.1 Modelos de Reação Global

Métodos inovadores para determinar os parâmetros de Arrhenius com base em um único parâmetro começaram a surgir na década de 1960. Eles se baseiam em uma base isoconversional, em que o grau de conversão (α) para uma reação é considerada constante e a velocidade de reação (k) depende exclusivamente da temperatura de reação. Os métodos isoconversionais não exigem conhecimento prévio do mecanismo de reação para a degradação térmica da biomassa (WHITE et al, 2011).

A taxa de reação para a decomposição de um sólido depende da temperatura e da quantidade de substância (ÓRFÃO et al., 1999). Assim a cinética de degradação da biomassa é frequentemente baseada em uma única reação e pode ser expressa sob condições isotérmicas pela Equação (3) (WHITE et al., 2011; HUANG et al., 2011; WILSON et al., 2011):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3)$$

sendo t o tempo; α é o grau de conversão; $f(\alpha)$ é a função que representa o modelo da reação. Combinando a Equação (3) com a Equação de Arrhenius mostrada na Equação (2), obtêm-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

O grau de conversão pode ser definido como a fração de massa de biomassa que se decompôs podendo ser expressa de acordo com a Equação (5) (WHITE et al., 2011):

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (5)$$

sendo w a massa de substrato presente em qualquer instante t ; w_0 a massa inicial de substrato e w_f é a massa final de sólidos.

Para análises sob uma taxa de aquecimento constante $\beta = \frac{dT}{dt}$, a Equação (4) pode ser rearranjada para:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

Integrando a Equação (6), obtêm-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

O termo integral não possui uma solução analítica exata, mas um grande número de equações aproximadas têm sido propostas na literatura para realizar a análise cinética de reações no estado sólido (ORTEGA, 2008).

Modelos Isoconversionais podem seguir uma abordagem diferencial ou integral para determinação dos parâmetros cinéticos. Os modelos que utilizam métodos integrais são propensos a erros de aproximações sucessivas, além disso, iterações para a integral da temperatura são necessárias para o desenvolvimento desses métodos e as condições de contorno são frequentemente mal definidas. Os métodos diferenciais não necessitam de integral da temperatura e assim, os parâmetros cinéticos podem ser diretamente calculados. Porém, a diferenciação numérica dos dados experimentais é altamente suscetível aos dados de ruído, o que pode resultar na dispersão significativa nas curvas resultantes (WHITE et al., 2011; HUANG et al., 2011). Portanto, foram escolhidos dois modelos para serem utilizados no tratamento de dados, um modelo diferencial e outro que foi construído de forma integral, assim, os erros intrínsecos a cada tipo de modelo não serão repetidos.

O modelo de Friedman é uma técnica isoconversional diferencial que pode ser representada da seguinte forma (FRIEDMAN, 1964):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação (8), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[A f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Segundo White et al. (2011), supõe-se que a função de conversão $f(\alpha)$ mantém-se constante, o que implica que a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da velocidade de perda de massa. Um gráfico de $\ln[d\alpha/dt]$ versus $1/T$ produz uma linha reta, cuja inclinação corresponde a $-E_a/R$.

O método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é uma técnica isoconversional integral que considera que a energia de ativação aparente permanece constante ao longo da reação (FLYNN & WALL, 1966; OSAWA, 1965). Integrando a Equação (6) no que diz respeito às variáveis α e T obtém-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (10)$$

sendo T_α igual à temperatura a conversão α . Seja $x \equiv \frac{E_a}{RT}$, a Equação (10) fica:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_\alpha^\infty \frac{\exp^{-x}}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (11)$$

sendo que $p(x)$ representa o integrando mais à direita na Equação (11), conhecido como integral da temperatura. A integral da temperatura não tem uma solução analítica ou exata, mas pode ser aproximada através de uma fórmula de interpolação empírica proposta por DOYLE(1961), que é representada na Equação (12):

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,4567x, \text{ para } 20 \leq x \leq 60 \quad (12)$$

Usando a aproximação de Doyle para a integral da temperatura e inserindo logaritmos de ambos os lados da Equação (11), obtém-se:

$$\log \beta = \log \left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

No método FWO, plotando um gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ para diferentes taxas de aquecimento produz linhas paralelas para um grau fixo de conversão. A inclinação destas linhas é proporcional à energia de ativação aparente.

Os métodos isoconversionais são, sem dúvida, uma maneira rápida de obter parâmetros cinéticos de reações complexas que envolvem múltiplas etapas. No entanto, métodos isoconversionais são inadequados para processos que apresentam reações concorrentes, para reações onde o resultado final pode ser diferente dependendo da temperatura ou ainda para reações simultâneas que mudam a reatividade na faixa de temperatura experimental (BURNHAM & DINH, 2007).

2.5.2 Modelo de reações paralelas e independentes

A cinética de decomposição térmica de materiais de biomassa é complicada, uma vez que envolve um grande número de reações em paralelo e em série. Vários modelos de desvolatilização cinética foram propostos para descrever os dados de perda de massa obtidos

por termogravimetria, os quais compreendem reações paralelas para a decomposição das frações voláteis de pseudo-componentes (MIRANDA, 2011).

A dependência da taxa de conversão com a temperatura (T) pode ser representada por uma relação de Arrhenius. A taxa de reação de cada sub-componente pode ser feita individualmente como:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha)^{n_i} \quad (14)$$

Substituindo a Equação de Arrhenius na Equação (14), chega-se a:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_{0_i} \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (15)$$

sendo k_i a constante de taxa para o pseudo-componente i e n_i é a ordem de reação para este pseudo-componente.

A taxa global de reação é a combinação linear das taxas de reações parciais, considerando a fração de massa de cada pseudo-componente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (16)$$

sendo z o número de pseudo-componentes e c_i a fração mássica do pseudo-componente i .

Assim, a perda de massa em função do tempo é calculada pela seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = (m_o - m_t) \sum_{i=1}^{i=z} c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (17)$$

Os parâmetros do modelo desconhecidos são determinados por avaliação dos dados experimentais, utilizando métodos dos mínimos quadrados não lineares. Portanto, a função objetivo (F.O) a ser minimizada consiste no somatório dos quadrados dos resíduos.

$$F.O = \sum_{j=1}^N \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right)^2 \quad (18)$$

O subscrito j é referente ao número de dados utilizados, $\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs}$ representa os dados obtidos experimentalmente, $\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc}$ representa os valores calculados pela Equação (17) com um determinado conjunto de parâmetros.

2.6 Alguns trabalhos relevantes reportados na literatura desenvolvidos na mesma linha (análise de biomassas adicionadas com metais).

A literatura reporta diversos trabalhos que realizaram análise termogravimétrica de biomassa com adição de sais para avaliar o efeito catalítico na decomposição térmica. A seguir são apresentadas, de forma objetiva, as principais informações extraídas destes trabalhos mais relacionados ao tema dessa dissertação:

Wang et al. (2006) utilizaram três biomassas em seu trabalho (madeira de pinho, talo de algodão e madeira de abeto). Dois tipos de amostras foram analisadas, uma com biomassa pura e a outra com adição de sais (cada qual com um aditivo diferente). Os seguintes sais foram adicionados à biomassa Na_2CO_3 , NaOH , NaCl , Na_2SiO_3 , TiO_2 , HZSM-5. Um analisador térmico STD 2960 (TA Instruments) foi utilizado para estudar as características térmicas dos materiais. Nas análises, 10 mg de amostra de cada tipo de biomassa foi pirolizado com uma taxa de aquecimento de 10 K.min^{-1} . Os voláteis foram transportados por gás nitrogênio com um fluxo de 100 mL/min. Compostos de sódio fizeram que todas as três amostras de biomassa desvolatilizarem em temperaturas mais baixas. Os efeitos de redução de temperatura seguem a ordem de $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaCl}$. Essa ordem coincide com a sua seqüência de basicidade. Estes efeitos podem ser causados pelo papel catalítico dos compostos de sódio durante a pirólise. TiO_2 e HZSM-5 não tiveram nenhum efeito significativo nas temperaturas de pirólise de madeira de pinho e madeira de abeto, mas para o talo de algodão ambos fizeram que a desvolatilização ocorresse a temperaturas mais altas.

Chattopadhyay et al. (2009) realizaram um estudo utilizando resíduos de alguns tipos de papéis misturados com $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$. As amostras de biomassa (95% em peso) foram misturada com três catalisadores de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ (5% em peso) de diferentes composições. As análises foram realizadas em um aparelho da Shimadzu modelo TGA-50H. As amostras foram aquecidas até $700\text{--}800^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio (30 mL/min). Os catalisadores de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ fazem com que a devolatilização ocorra em regiões de baixas temperaturas. Os efeitos de redução da temperatura seguem a ordem do catalisador com maior carga de cobre para o de menor carga. Isso significa que o catalisador com maior carga de cobre mostrou a melhor atividade catalítica. O uso de catalisadores $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ aumentou o valor da porcentagem de perda de peso das espécies, conseqüentemente, a produção de resíduo de *char* também foi reduzida e a tendência de redução coincide com o aumento da carga de cobre nos catalisadores.

Han et al. (2010) realizaram análises termogravimétricas utilizando a palha de trigo como biomassa. Analisou-se o efeito de CaO sobre as características de degradação térmica. As amostras de palha de trigo foram sempre colocadas no cadinho em primeiro lugar. Em seguida, os aditivos CaO foram colocados para formar uma camada uniforme sobre a superfície da palha de trigo. Foi utilizado o equipamento da Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 acoplada a transformada de Fourier espectroscopia de infravermelho Nicolet NETXUS 670. Experimentos cinéticos foram realizados sobre taxas de aquecimento linear de 10, 20 ou 40 K/min numa faixa de temperaturas de 368 – 1173K a um fluxo constante de nitrogênio de 30 mL/min. O total de perda de massa da biomassa foi reduzida na pirólise lenta catalisada com a presença de CaO. Alta taxa de aquecimento deslocou a pirólise lenta do material para uma temperatura mais elevada e promoveu um maior rendimento final de *char*. O valor da energia de ativação média para diferentes taxas de aquecimento reduziu na presença de aditivos de CaO.

Wang et al. (2010) analisaram o efeito de MCM-41 e CaO sobre o sabugo do milho. Nas experiências catalíticas, uma mistura de sabugo de milho e catalisador foi colocada no cadinho de TGA, enquanto que uma mistura de sabugo de milho e areia de quartzo foi usada na experiência não-catalítica. No trabalho foi utilizado um analisador termogravimétrico (TGA 92, Setaram) acoplado a transformada de Fourier espectroscopia de infravermelho (Vector22, Bruker) para investigar a perda de peso do sabugo de milho e a evolução do vapor da pirólise simultaneamente. A mistura foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 90 K/min em atmosfera inerte. Nitrogênio de elevada pureza (99,999) com um de fluxo de 65 mL/min foi usado como gás de arraste para manter a atmosfera inerte. Verifica-se que o rendimento de resíduo de sabugo reduz em ensaios catalíticos, especialmente na operação com MCM-41. A redução do rendimento dos resíduos é atribuída principalmente ao aparecimento de uma ligeira perda de peso a temperaturas mais elevadas (600-800°C).

EOM et al. (2011) realizaram um estudo com madeira de Álamo desmineralizada (amostra controle) e madeira de Álamo desmineralizada adicionada com K, Mg, Ca. A decomposição térmica da amostra controle e impregnada foi comparada por termogravimetria e análise diferencial termogravimétrica usando o instrumento Q-5000 IR (TA Instruments). As amostras foram pirolisadas a uma taxa constante de aquecimento de 10°C/min até 700°C. Nitrogênio purificado foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 25 mL/min. Análise TG revelou que a temperatura de degradação de biomassa e formação de *char* foram afetados pelo potássio, enquanto que a taxa de degradação foi influenciada por cálcio e magnésio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para realização deste trabalho. São descritas as metodologias adotadas para realização da caracterização físico-química da casca de soja e para a realização das análises termogravimétricas para diferentes amostras.

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados para elaboração desta dissertação estão relacionados a seguir:

3.1.1 Aditivos inorgânicos

No presente trabalho foi realizado um estudo para se avaliar a influência de alguns aditivos na degradação térmica da casca de soja. Esses aditivos estão listados abaixo:

- Cloreto de sódio (NaCl) - Sigma Aldrich, pureza $\geq 99\%$. O NaCl possui temperatura de ebulição de 1413°C ;
- Cloreto de zinco (ZnCl_2) - Sigma Aldrich, pureza $\geq 98\%$. O ZnCl_2 possui temperatura de ebulição de 1412°C ;
- Cloreto de magnésio (MgCl_2) - Sigma Aldrich, pureza $\geq 99\%$. O MgCl_2 possui temperatura de ebulição de 756°C .

A literatura reporta que a atividade catalítica de cloretos metálicos incrementa com o aumento de sua acidez relativa. Para realizar um estudo com adição de cloretos de diferentes acidez foi escolhido um cloreto de baixa acidez (NaCl), um de média acidez (ZnCl_2) e um de alta acidez (MgCl_2).

Além disso, segundo Nowakowski & Jones (2008) a adição de metais já presentes naturalmente na biomassa em quantidades mais significativas, provavelmente apresentaria pequeno efeito catalítico na reação pirolítica. E de acordo com Werther et al. (2000) a casca de soja possui pouca quantidade de magnésio, sódio e zinco em comparação com a presença de outros metais.

3.1.2 Casca de soja

A biomassa utilizada em várias análises apresentadas neste trabalho foi a casca de soja. A casca de soja utilizada foi cedida pela empresa Cargill Agrícola S/A – Unidade Uberlândia. O aspecto físico geral das amostras recebidas é mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Casca de soja.

3.1.3 Monocomponentes

Além da biomassa pura e com adição de alguns sais, foi realizado um estudo da decomposição térmica dos principais monocomponentes presentes na biomassa na forma pura. O estudo foi realizado para melhor compreensão da decomposição desses componentes na forma pura e como parte integrante da biomassa. Os monocomponentes puros utilizados são:

- Celulose - Sigma Aldrich
- Xilano (Principal constituinte da Hemicelulose) - Sigma Aldrich
- Lignina - Sigma Aldrich

3.2 Preparação do material

Após o recebimento, a biomassa passou por um processo de preparação em três etapas (moagem, peneiramento e adição de sais) para que pudesse ser utilizada nas diversas análises.

3.2.1 Moagem

A primeira etapa de preparação consistiu na moagem, em que a casca da soja passou por um moinho de facas até a obtenção de um material mais fino.

3.2.2 Peneiramento

A segunda etapa consistiu no peneiramento do material onde foram separadas três faixas de tamanho com granulometria requerida para os diversos ensaios. Para essa etapa foi utilizado um peneirador da marca RETSCH modelo AS 300. Foram utilizadas três peneiras com aberturas de 25, 40 e 100 *mesh*. Uma massa de aproximadamente 200g de casca de soja foi colocada na peneira superior (peneira de maior abertura) com uma amplitude de vibração de 1,2 mm e um tempo de 20 minutos. Ao final da análise, as amostras foram devidamente catalogadas e guardadas para posterior utilização. A Figura 3.2 mostra a casca de soja após ser moída e peneirada em três faixas de tamanho.

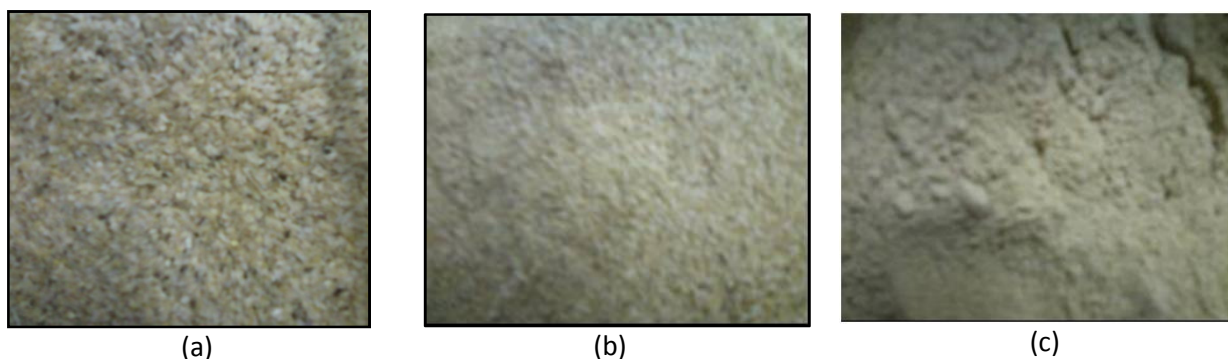


Figura 3.2 – Casca de soja moída: (a) – 25 +40 *mesh*; (b) –40 +100 *mesh*; (c) –100 *mesh*.

3.2.3 Adição de sais inorgânicos a biomassa

Para a realização de análises termogravimétricas, que serão mostradas posteriormente, foram utilizadas as amostras de biomassa passantes pela peneira de 100 *mesh*. Além de testes com casca de soja pura foram realizados testes termogravimétricos com casca de soja adicionada de alguns sais inorgânicos. Para realizar a adição de aditivos a biomassa utilizou-se uma metodologia similar a adotada por Cardoso (2012).

No preparo das amostras considerou-se a umidade presente na casca de soja para se determinar a quantidade de aditivos que seriam adicionados. A umidade foi determinada mantendo-se a amostra em estufa a 60°C até peso constante. Foi adotada uma temperatura baixa de secagem para evitar que componentes da biomassa, que não a água, pudessem ser volatilizados. Foi determinado um teor de umidade de 6,73% em base seca. Com o cálculo do teor de umidade foi possível determinar que para se obter 10g de casca de soja livre de umidade, seriam necessárias 10,72g de biomassa sem passar por secagem prévia.

Os aditivos: cloreto de zinco, cloreto de sódio e cloreto de magnésio foram adicionados em concentrações de 10, 20 e 30%. Determinou-se que para obter essas concentrações para o cloreto de zinco e cloreto de sódio (ambos anidros) seria necessário a adição de 1,11; 2,5 e 4,28g. Como o cloreto de magnésio utilizado era hexahidratado, calculou-se a massa necessária para que fossem adicionadas as quantidades mássicas de 10, 20 e 30% de sal anidro; portanto as quantidades de cloreto de magnésio adicionadas foram 2,37; 5,33 e 9,13g.

Para realizar a adição destes sais inorgânicos à biomassa, a respectiva quantidade de aditivo foi pesada em um béquer. Em seguida, foram adicionados 10mL de água destilada e deionizada a 80°C (para facilitar a dissolução). A solução gerada foi transferida para um béquer com a quantidade de biomassa (10,72g) previamente pesada. O béquer que continha o sal inorgânico foi lavado com mais 10 mL de água destilada e deionizada a 80°C, e a solução foi novamente transferida para o béquer com biomassa; 10mL de água nas mesmas condições foram adicionados ao béquer que continha o aditivo inorgânico pela terceira vez e a solução novamente foi transferida. Durante o processo de adição das soluções de sal inorgânico à biomassa foi realizada a mistura constante com espátula para assegurar uma distribuição uniforme.

Os béqueres com biomassa, aditivo inorgânico e água foram mantidos em estufa a 40°C durante 24h e a 80°C por mais 24h. A secagem lenta foi adotada para reduzir o arraste de solúveis na evaporação da água e para evitar a degradação da biomassa (CARDOSO, 2012).

3.3 Caracterização físico-química da casca de soja

3.3.1 Análise de distribuição de tamanho por difração de raio laser

Foi realizada uma análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser*. O equipamento utilizado para esta análise foi o Mastersizer 2000 da Universidade Federal de

Uberlândia. A análise foi realizada a seco e a dispersão do material foi feita com jato de ar de pressão de 1,4 atm. A unidade de dispersão de amostra fornece um fluxo contínuo de partículas dispersas enquanto que um sistema computacional controla os cálculos da detecção do campo de luz espalhada para produzir a distribuição de tamanho das partículas.

3.3.2 Densidade

3.3.2.1 Densidade real

A densidade real foi determinada utilizando um picnômetro a gás (sendo o Hélio o gás utilizado) da marca Micromeritics, modelo Accupyc 1331 da Universidade Federal de Uberlândia. A sensibilidade de medida do picnômetro a gás utilizado é de 10^{-4} g/cm^3 .

Para realização das análises foram utilizadas três diferentes faixas de tamanhos: $-25 +40 \text{ mesh}$, $-40 +100 \text{ mesh}$, -100 mesh . Com a utilização de diferentes tamanhos de partículas pode-se avaliar a variação da densidade com a granulometria do material.

O material utilizado foi previamente mantido em estufa a 60°C até massa constante para que a umidade não influenciasse os resultados. Feito isso, cada amostra foi colocada no equipamento onde foram realizados cinco testes e os resultados finais são as médias desses valores.

O picnômetro determina o volume da amostra pela mudança de pressão observada no gás Hélio que se expande de uma câmara contendo a amostra para a outra sem amostra. Com a massa da amostra já conhecida, determina-se a densidade real. A densidade determinada por picnômetro é a densidade real calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume que ela ocupa.

3.3.2.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente da casca de soja foi realizada através da técnica de picnometria com líquido. Para isso utilizou-se como líquido o éter de petróleo (densidade $0,645 \text{ g/cm}^3$), pois o fluido deve ser mais leve que a amostra. O procedimento realizado para esta análise foi o seguinte:

- Mediu-se a massa do picnômetro vazio;

- Adicionou-se água destilada e deionizada no picnômetro até o menisco, mediu-se a massa e a temperatura para calibrar o volume do picnômetro;
- A água foi retirada e o picnômetro foi seco em estufa a 105°C;
- Adicionou-se uma pequena quantidade de amostra ao picnômetro previamente pesada;
- Foi adicionado éter de petróleo até a metade do volume do picnômetro, que foi agitado com bastão de vidro para eliminar bolhas de ar. Feito isso, completou-se o volume do picnômetro com éter de petróleo e a massa registrada;
- Pode-se obter a massa do éter de petróleo adicionado por diferença entre a massa do picnômetro com éter e sólidos e a massa do picnômetro com sólidos. Com a massa do éter e sua densidade encontrou-se o volume de éter adicionado;
- A densidade aparente da casca de soja foi calculada segundo a Equação (19):

$$\rho_{ap} \cong \frac{m_{sol}}{V_p - V_e} \quad (19)$$

Foram realizadas cinco análises para densidade aparente.

3.3.3 Análise de imagem

Para a realização das análises de imagem, utilizaram-se três faixas de tamanho para a casca de soja. As amostras analisadas foram a amostra 1: -25 +40 *mesh*, amostra 2: -40+100 *mesh* e amostra 3: -100 *mesh*. As análises foram realizadas na Radchom Analítica Ltda utilizando o equipamento Camsizer XT. A capacidade de medida do equipamento é de 1 µm a 3 mm.

Foram realizadas medidas de comprimento, diâmetro, razão de aspecto, simetria, esfericidade e convexidade.

Para realização das análises no Camsizer XT, as partículas são alimentadas a partir de um funil, através da dosagem do alimentador, a amostra é transportada para a área de medição. A quantidade da amostra direcionada para a área de medição é definida pelo ajuste automático da altura do funil e pela amplitude de vibração do alimentador, ambos controlados pelo software do equipamento. O princípio de medição do Camsizer XT é bastante simples: partículas dispersas passam na frente de duas fontes luminosas e pulsantes de luz LED. As sombras das partículas são capturadas por duas câmeras digitais. Uma câmera é otimizada para analisar as pequenas partículas com alta resolução, a outra câmara detecta as partículas maiores, com boas estatísticas, devido a um maior campo de visão. Cada câmera é iluminada

por um LED com brilho, comprimento do pulso e campo de iluminação otimizado. Para cobrir uma pequena região de medição de um espaço limitado com duas fontes de luz e câmeras, utiliza-se a Tecnologia-X na qual os caminhos ópticos de ambas as câmeras se cruzam na zona de medição. Tamanho e forma das partículas são analisadas através de um software que calcula as respectivas curvas de distribuição em tempo real (CAMSizer, 2010).

A largura da partícula foi calculada de acordo com o diâmetro mínimo de Martin ou comprimento mínimo de Martin (DMa_{min}). Para determinar o diâmetro de Martin (DMa) de uma partícula convexa, a partícula foi dividida em duas áreas projetadas iguais e o comprimento do segmento de reta que divide as áreas é o DMa (ALLEN, 1997), como mostra a Figura 3.3. Enquanto que a medição de menor comprimento, considerando-se todas as direções de medição é o DMa_{min} (CARDOSO et al., 2013).

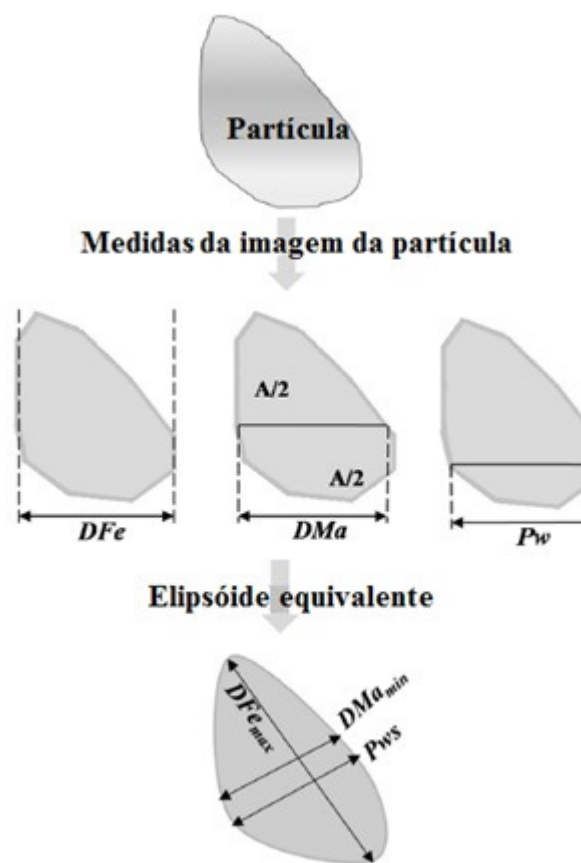


Figura 3.3 – Representação das medidas: DFe , DMa , Pw , elipsóide com a mesma área de projeção da partícula (CARDOSO et al., 2013).

Os comprimentos das partículas foram medidos pelo diâmetro máximo de Feret ou o comprimento máximo de Feret (DFe_{max}). O diâmetro de Feret (DFe) é a distância entre

duas tangentes colocadas perpendicularmente à direção de medição de uma partícula convexa (ALLEN, 1997), mostrada na Figura 3.3. O $DFe_{\max}$ é a maior medição do comprimento, tendo em conta todas as direções de medição (CARDOSO et al., 2013).

A esfericidade compreende a relação entre a área da partícula e seu perímetro e pode ser calculada pela Equação (20):

$$Es = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (20)$$

sendo P e A o perímetro e a área da elipsóide da mesma projeção da partícula, respectivamente. A esfericidade tem valor máximo de 1,0 para uma esfera perfeita.

Razão de aspecto corresponde a relação entre a maior e a menor dimensão da partícula. Quanto maior é o valor de (RA) , mais alongada é a partícula. Para uma esfera perfeita o valor de (RA) é o menor possível: 1,0. A razão de aspecto (RA) é calculada de acordo com a Equação (21):

$$RA = \frac{DFe_{\max}}{Pw_s} \quad (21)$$

sendo Pw o comprimento máximo do segmento de reta posicionado em direção a medida Pw_s é o menor valor de Pw considerando todas as direções de medição analisadas. Ambos são mostrados na Figura 3.3. Pw_s é um valor semelhante ao da extensão encontrada no peneiramento (CARDOSO et al., 2013).

A simetria Smt é calculada segundo a Equação (22):

$$Smt = \frac{1}{2} \left(1 + \min \frac{r_1}{r_2} \right) \quad (22)$$

sendo que r_1 e r_2 são as distâncias do centro da área de partícula até as fronteiras de medição.

Convexidade é a raiz quadrada da relação entre a área real da projeção da partícula e a área convexa da projeção da partícula.

3.3.4 Poder calorífico superior

A determinação do poder calorífico superior teve como base a norma ABNT NBR 8633/84 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1984). A casca de soja foi peneirada e para a análise utilizou-se a fração retida entre 40 e 60 *mesh*. Em seguida, a amostra foi seca

em estufa a 105°C. Após essa preparação, as análises foram realizadas em tréplica em um calorímetro da marca IKA, modelo C200. As medidas de poder calorífico superior foram realizadas na Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais.

3.3.5 Análise elementar

A análise elementar da casca de soja foi realizada na Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais. Para realização da análise elementar utilizou-se o equipamento Vario Micro Cube, marca Elementar. Três amostras foram analisadas, cada uma com aproximadamente 2 mg, sendo o resultado final um valor médio entre elas.

Por meio da análise elementar, determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio da amostra. Para esta análise adotou-se o seguinte procedimento:

A casca de soja foi peneirada e o material analisado foi o que passou pela peneira de 60 *mesh*. Após o peneiramento, a casca de soja foi seca em estufa a temperatura de 105°C. Utilizando uma balança analítica, pesaram-se, aproximadamente, 2mg da amostra de casca de soja em um cadinho de estanho. Em seguida, o conjunto (resíduo + porta amostra) foi conduzido ao carrossel do equipamento. A análise de cada amostra foi realizada separadamente. Os gases utilizados foram o hélio, para o arraste, e o oxigênio, para ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento, no momento do posicionamento da amostra no carrossel, foi de 1150°C;

Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e separados por uma coluna de dessorção a temperatura programada, as análises qualitativa e quantitativa foram realizadas por um detector de condutividade térmica. Os elementos foram determinados em porcentagem.

3.3.6 Análise Imediata

A análise imediata corresponde a determinação da umidade, o teor de materiais voláteis, o teor de carbono fixo e o teor de cinzas. A análise foi realizada na Universidade Federal de Uberlândia.

A determinação da umidade foi realizada em base seca. Inicialmente, pesou-se 1g da amostra com precisão de 1mg em um cadinho sem tampa. Em seguida, a amostra foi colocada

em estufa a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante uma hora e meia. Por fim, a amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para esfriar e pesada com a mesma precisão adotada no início.

Para determinação do teor de materiais voláteis, primeiramente, foi colocada 1g de amostra, isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. Logo após, o cadinho juntamente com a amostra foram colocados sobre a porta da mufla previamente aquecida a $980 \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 3 min. Após os 3 min, o cadinho foi colocado no meio da mufla e foi deixado por 7 min com a porta fechada. Em seguida, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada.

Na determinação do teor de cinzas, inicialmente, foi colocada 1g de amostra, isenta de umidade e de granulometria inferior a 0,210 mm e superior a 0,150 mm em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. Em seguida, o cadinho juntamente com a amostra foram colocados na mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^{\circ}\text{C}$. O cadinho foi deixado na mufla até que o carvão se queimou completamente. Em seguida, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada.

O teor de carbono fixo foi determinado por diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas.

3.3.7 Composição Química

As análises de composição química foram realizadas no laboratório do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo (ESALQ/USP).

O teor de extrativos totais foi determinado através de três extrações consecutivas utilizando como solvente uma mistura de álcool tolueno (2:1), álcool etílico e água quente, respectivamente. Para a determinação do teor de lignina foi realizada uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico em duas etapas: uma a baixa temperatura e alta concentração e, a outra etapa, a alta temperatura e baixa concentração, sendo o teor de lignina insolúvel determinado pela massa resultante e o teor de lignina solúvel determinado através de espectrofotômetro. O teor de holocelulose foi calculado por diferença, de acordo com a Eq (23). Essas determinações seguiram as metodologias utilizadas na ESALQ/USP e estão descritas de maneira detalhada no Apêndice A. As análises foram realizadas em triplicatas.

$$\text{Holocelulose} = 100 - (\text{Extrativos}(\%) + \text{Lignina}(\%)) \quad (23)$$

3.4 Análises termogravimétricas

As análises de termogravimetria (TG) para a casca de soja pura, a casca de soja com aditivos e os monocomponentes (celulose, xilano e lignina) foram realizadas no Laboratório de Processos de Separação (bloco 5K) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os experimentos foram realizados em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, marca Shimadzu, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N_2) de alta pureza 99,999, a taxa de 30 mL/min.

Para as análises termogravimétricas de casca de soja pura e com adição de sais utilizaram-se as partículas passantes pela peneira de 100 *mesh*, visando minimizar problemas de transferência de calor e massa. Amostras de aproximadamente 14mg foram utilizadas nas análises.

Foram realizados experimentos dinâmicos nos quais o material foi aquecido a 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, e mantido a essa temperatura por 30min, para eliminar a umidade. Logo após, o material foi aquecido a 900°C empregando cinco diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Os dados referentes aos primeiros 30 minutos foram desconsiderados no tratamento de dados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

Utilizando os dados de perda de massa das amostras com o tempo e a temperatura, registrados usando o *software* do TGA, foi possível determinar os valores de energia de ativação aparente para os modelos de reação global de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa. A energia de ativação para os modelos de reação global foram calculadas através de regressões lineares realizadas no *software Statistica 7*.

O modelo de reações paralelas e independentes foi implementado no *software Scilab*, Versão 5.2.2. Os algoritmos para a resolução desse modelo estão disponíveis no Anexo A, assim como uma explicação geral da resolução. Os algoritmos utilizados foram os mesmos utilizados por Cardoso (2012), implementados com auxílio do Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes (FEQUI/UFU) e da doutoranda Nádia Guimarães Sousa (PPGEQ/UFU).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados para as análises de caracterização físico-químicas e para as análises termogravimétricas da casca de soja pura, da casca de soja com adição de sais e dos monocomponentes.

4.1 Características físico-químicas da biomassa

Nas seções 4.1.1 a 4.1.7 são mostrados e discutidos os resultados relativos a caracterização da biomassa: medidas de distribuição de tamanho das partículas; as densidades real e aparente; as medidas de imagem; o poder calorífico superior; análise elementar; análise imediata e análise de composição química.

4.1.1 Análise de distribuição de tamanho

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados de granulometria por difração de raio laser realizada no equipamento Mastersizer 2000 (análise via seca, com dispersão da amostra com ar comprimido a uma pressão de 1,4 atm). Esta figura mostra a distribuição acumulativa e o histograma para a casca de soja (-100 mesh).

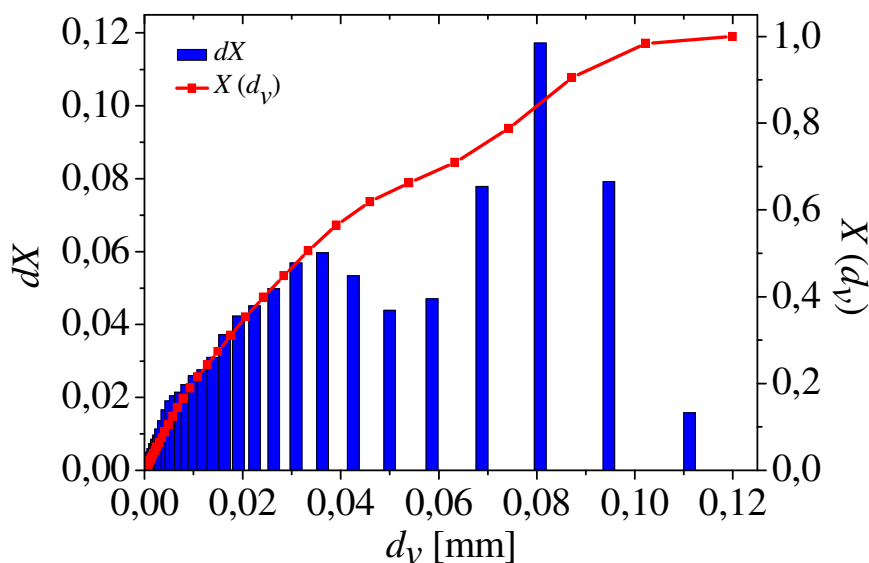


Figura 4.1 – Distribuição acumulativa e histograma para a casca de soja.

A distribuição acumulativa mostra que o d_{50} , no qual 50% das partículas possuem diâmetro menor que o d_{50} , está em uma faixa entre 0,03 e 0,04 mm. Observa-se ainda que d_{100} , no qual todas as partículas são menores que este valor, está em torno de 0,12 mm. No histograma apresentado, nota-se que a maior fração de partículas possui diâmetro próximo a 0,08 mm.

4.1.2 Densidade aparente e real

A densidade aparente estimada por picnometria utilizando-se éter de petróleo foi de $1,09 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

Os resultados da densidade real analisados para três faixas de tamanho de casca de soja são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Densidade real para diferentes tamanhos de casca de soja.

Tamanho	Densidade real [g/cm^3]	Desvio padrão [g/cm^3]
-100 <i>mesh</i>	1,4661	0,0030
-40 +100 <i>mesh</i>	1,4404	0,0065
-25 +40 <i>mesh</i>	1,4390	0,0030

Nos resultados apresentados na Tabela 4.1 pode-se observar que quanto menor o diâmetro da partícula, maior a sua densidade. O mesmo efeito foi observado por Cardoso (2012) e Miranda (2011).

4.1.3 Análise de imagem

Nas Figuras 4.2 a 4.4 são apresentados os resultados das análises de imagem para a casca de soja.

A Figura 4.2 mostra a distribuição de comprimentos e larguras de partículas de casca de soja, para três faixas de tamanho analisadas no equipamento Camsizer XT. Pode ser observado nessa figura que quanto menor a faixa de tamanho da amostra, sua curva respectiva estará mais a esquerda do gráfico, indicando menores larguras e comprimentos. Nota-se também na Figura 4.2 (a) que os maiores comprimentos de partículas de casca de soja

variaram de 0,4 a 3,10 mm. Na Figura 4.2 (b), as maiores larguras estão na faixa de 0,2 a 1,2 mm.

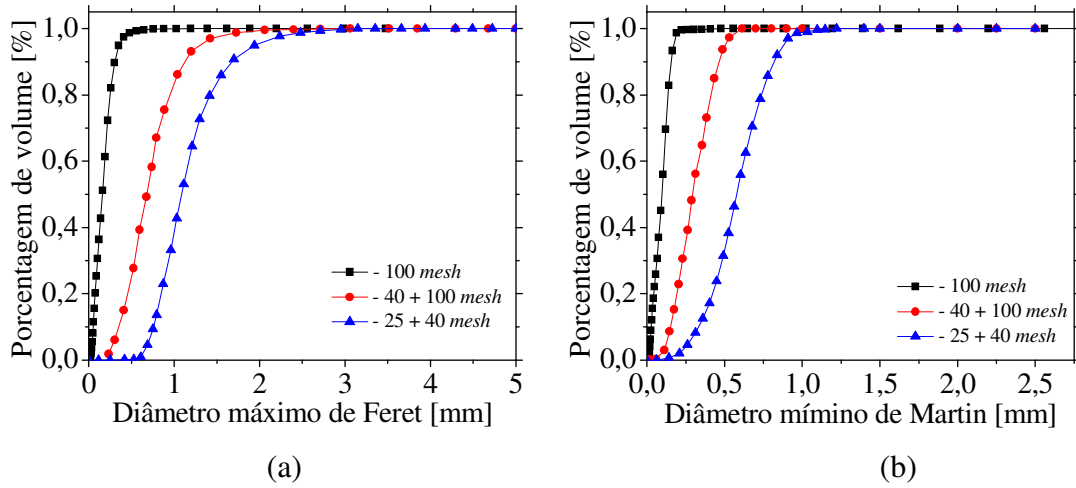


Figura 4.2 – Distribuição de (a) comprimentos e (b) larguras para partículas de casca de soja.

A Figura 4.3 apresenta as percentagens de razão de aspecto e esfericidade para três faixas de tamanho de casca de soja.

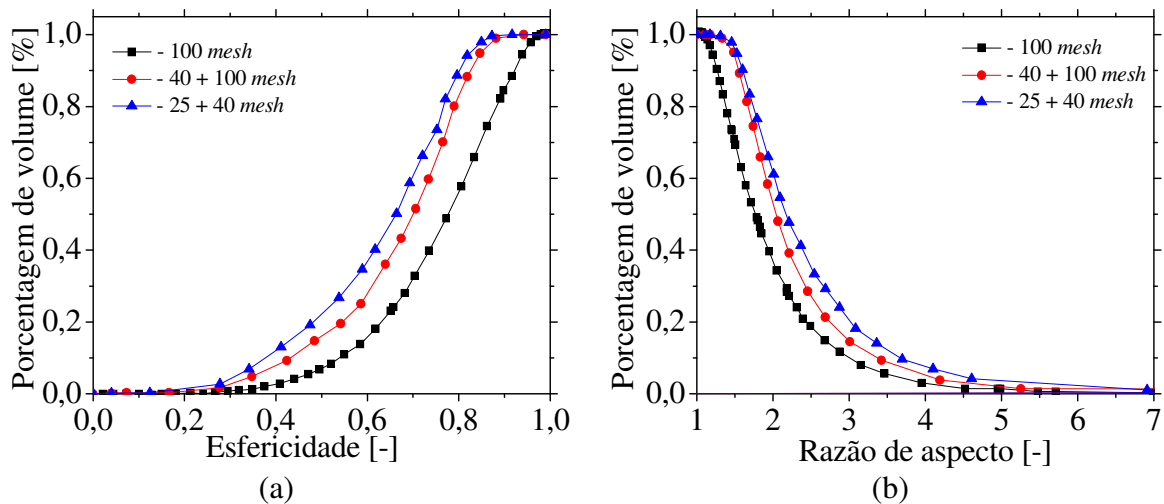


Figura 4.3 – Distribuição de (a) esfericidade e (b) razão de aspecto para amostras de casca de soja.

A Figura 4.3 (a) mostra a esfericidade das amostras de casca de soja. Nesta figura, nota-se que as partículas menores apresentam maior esfericidade. Entre as faixas de tamanho analisadas as partículas passantes por 25 e retidas em 40 *mesh* são as menos esféricas. A Figura 4.3 (b) mostra a razão de aspecto para as três amostras, nela pode ser observado que quanto menor o tamanho das partículas, menor será a sua razão de aspecto, se aproximando de

partículas esféricas. As partículas maiores apresentaram uma forma menos próxima da esférica, como pode ser visto na Figura 4.3 (a), e isso faz com que a razão entre a maior e menor dimensão seja maior do que para partículas menores, explicando a sua maior razão de aspecto.

A Figura 4.4 apresenta a variação de convexidade, parte (a), e a distribuição da simetria das partículas, parte (b), para as amostras de casca de soja analisadas.

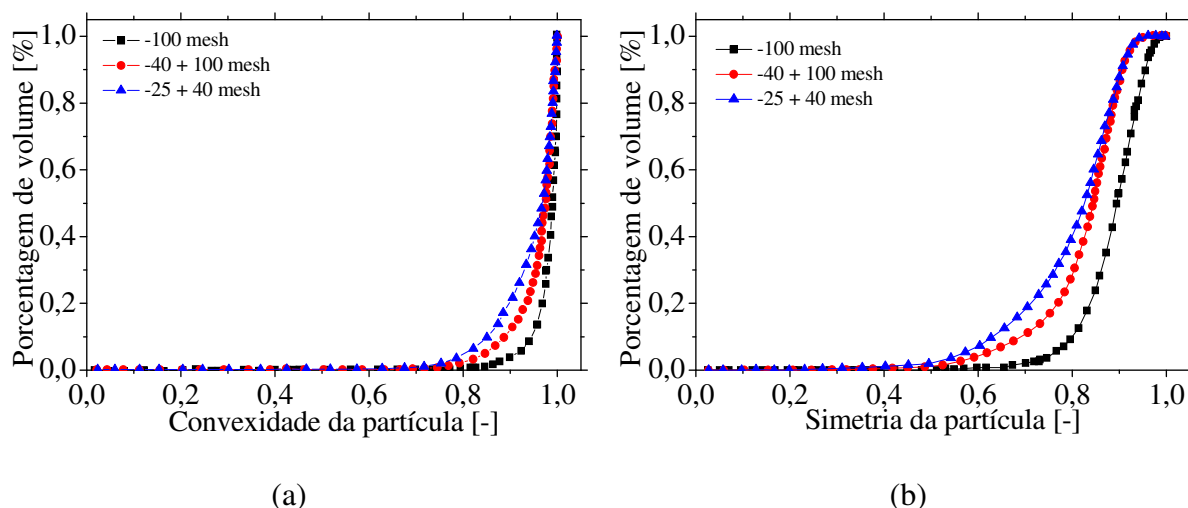


Figura 4.4 –Distribuição de (a) convexidade e (b) simetria das partículas de casca de soja.

A Figura 4.4 mostra que a amostra com maior faixa de tamanho apresenta uma menor convexidade e são as partículas mais assimétricas. Já as curvas para as partículas menores mostram que estas apresentam maior convexidade e são as partículas com maior simetria.

4.1.4 Poder Calorífico Superior

O poder calorífico superior da casca de soja analisada é de $17,73 \pm 0,10$ MJ/kg (análises realizadas em triplicata). O poder calorífico superior representa a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível com toda a água resultante na fase líquida.

A Tabela 4.2 apresenta os valores do poder calorífico superior de algumas biomassas. O poder calorífico superior da casca de soja demonstra que essa biomassa se apresenta como uma excelente fonte de energia, pois um alto poder calorífico superior

proporciona um maior rendimento térmico no processo. A casca de soja possui um poder calorífico superior próximo a vários tipos de madeira e outras biomassas.

Tabela 4.2 – Poder calorífico superior de algumas biomassas.

Biomassa	Poder calorífico superior [MJ/kg]	Referência
Bagaço de sorgo	19,33	Miranda (2011)
Resíduo de tabaco	12,28	Cardoso (2012)
Madeira de abeto	21,00	Mckendry (2002)
Madeira de álamo	18,50	Mckendry (2002)
Salgueiro	17,30	Mckendry (2002)
Carvão betuminoso	26,00	Mckendry (2002)
Sementes de tamareira	18,97	Sait et al. (2012)
Madeira de pinho	19,92	Wang et al. (2006)
Talo de algodão	18,68	Wang et al. (2006)

4.1.5 Análise elementar

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados da análise elementar para a casca de soja. A análise elementar fornece quais são os elementos constituintes principais e sua proporção presente em uma amostra.

Tabela 4.3 – Resultados da análise elementar da casca de soja.

Análise Elementar [%]	
N	1,96
C	39,27
H	5,76
S	0,06
O	52,95

Os resultados mostram que a casca de soja apresenta como componente principal o oxigênio, a proporção de oxigênio na casca de soja é maior do que na maioria das biomassas. Já o teor de carbono encontrado é menor do que o teor presente em várias das biomassas. A comparação de biocombustíveis com combustíveis fósseis, como o carvão, mostra claramente

que a maior proporção de oxigênio e hidrogênio, em comparação com o carbono, reduz o valor energético de um combustível, devido à menor energia contida em ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio, do que em ligações carbono-carbono (McKENDRY, 2002).

Werther et al. (2000) apresentaram resultados um pouco diferentes para a análise elementar da casca de soja: 0,9% para o nitrogênio; 45,4% para o carbono; 6,7% para o hidrogênio; 0,1% para o enxofre e 46,9% para o oxigênio. Essa diferença se deu, possivelmente, devido a utilização de casca de soja proveniente de diferente variedade de soja.

4.1.6 Análise imediata

Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados de análise imediata para a casca de soja. São mostrados os valores médios (análises realizadas em triplicata) e os respectivos desvios padrão dos teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

Tabela 4.4 – Análise imediata para a casca de soja.

Análise imediata	Porcentagem [%]	Desvio
Umidade (base úmida)	7,75	0,15
Material volátil	79,02	0,13
Cinzas	5,22	0,07
Carbono fixo	8,01	0,16

A Tabela 4.4 mostra que a casca de soja apresenta um baixo teor de cinzas, quando comparada a outras biomassas. O teor de cinzas é um fator que influencia no rendimento dos produtos líquidos formados. Um alto teor de cinzas pode conduzir a uma maior formação de água e gás à custa de compostos orgânicos líquidos.

4.1.7 Composição química

A Tabela 4.5 mostra os resultados para a composição química da casca de soja. Nela são apresentados os resultados de holocelulose (celulose e hemicelulose), lignina e extrativos.

Os extrativos totais representam a somatória do material removido em extrações sucessivas com álcool, álcool e tolueno e água quente. Os extrativos apresentaram um aspecto

oleoso e odor característico de óleo de soja. O teor de lignina total pode ser considerado bastante baixo. O teor de holocelulose obtido por diferença é alto. O teor de holocelulose é importante devido a sua lenta degradação, portanto os produtos obtidos a partir da decomposição destes componentes vão obter um rendimento maior de bio-óleo (MIRANDA, 2011).

Tabela 4.5 – Composição química para a casca de soja.

Componente	Porcentagem [%]
Holocelulose	80,56
Lignina	4,83
Extrativos	14,61

4.2 Análises termogravimétricas

Nesta seção os resultados referentes as análises termogravimétricas e cálculos dos parâmetros cinéticos para a casca de soja pura, casca de soja adicionada de sais e monocomponentes são expostos e discutidos. Os experimentos foram realizados para cinco taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C/min). As análises foram realizadas em triplicata para a casca de soja pura e casca de soja com adição de sais e em duplicada para os monocomponentes. Neste capítulo será apresentado um resultado de cada análise, os outros dois serão apresentados no Apêndice B

4.2.1 Análise Termogravimétrica para a casca de soja

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos da casca de soja foram analisadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas experimentalmente. A curva para a casca de soja é mostrada na Figura 4.5.

A Figura 4.5 mostra a curva de perda de massa (visualizada na escala da esquerda) e a derivada de perda de massa (visualizada na escala da direita) em diferentes taxas de aquecimento para a casca de soja pura. Na figura fica claro o efeito da taxa de aquecimento na decomposição da casca de soja. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, ocorreu um aumento na amplitude do pico DTG, indicando um aumento da taxa de degradação máxima. Com o aumento da taxa de aquecimento a decomposição passa a

ocorrer em temperaturas mais altas, esse fato é encontrado na literatura para outras biomassas, como em Damartzis et al. (2011); Słopiecka et al. (2012) e Ounas et al., (2011). Esse deslocamento ocorre devido a um atraso térmico, com uma taxa de aquecimento maior a biomassa atinge uma temperatura em um tempo menor e isso faz com que a degradação ocorra a temperaturas maiores.

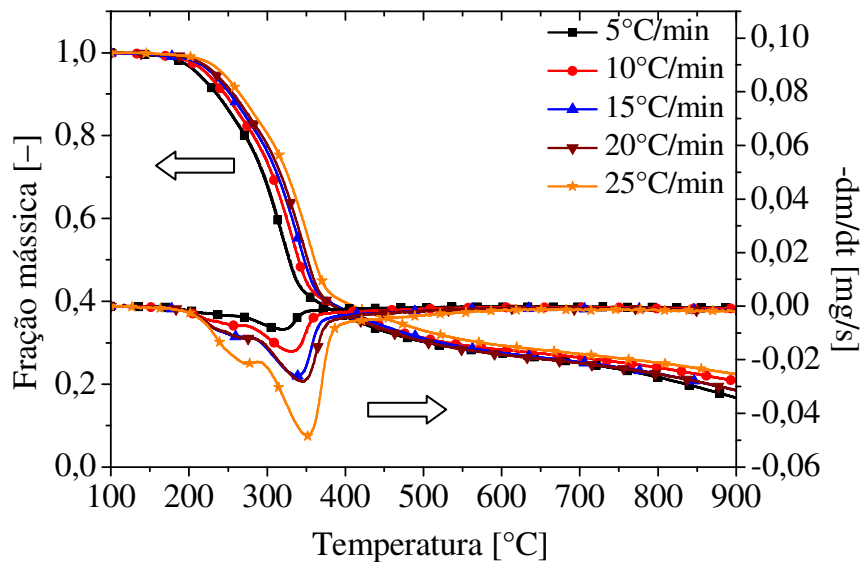


Figura 4.5 – Curvas TG e DTG para a casca de soja.

Para a curva DTG é possível notar a presença de dois picos na maioria das taxas de aquecimento, esses picos ficam mais visíveis à taxas de aquecimentos maiores. O primeiro pico corresponde, principalmente, à decomposição de hemicelulose. O segundo pico é devido à decomposição da celulose. O pico referente a degradação da lignina não pode ser plenamente visualizado, ele aparece praticamente sobreposto aos outros picos. O restante da curva, ao final do segundo pico, corresponde a degradação de outra parte da lignina, que se decompõe a temperaturas mais levadas e também algumas espécies que são voláteis em temperaturas maiores.

4.2.2 Análise Termogravimétrica para os monocomponentes (celulose, hemicelulose e lignina)

A casca de soja é formada principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (cerca de 85%). Foram realizadas análises termogravimétricas para cada um destes componentes

puros a fim de efetuar a comparação com a casca de soja. Foi utilizado o xilano (principal componente presente na hemicelulose) para representar a hemicelulose. As Figuras 4.6 a 4.10 apresentam os resultados das análises termogravimétricas para diferentes taxas de aquecimento.

Pode ser visualizado na Figura 4.6, tanto na curva TG como na curva DTG, que a celulose analisada se decompõe, aproximadamente, em uma faixa de temperatura entre 240°C e 370°C. A curva DTG indica que a celulose possui a maior taxa de degradação. A fração mássica residual, mostrada no final da curva TG, indica o rendimento de formação de *char*. A curva TG mostra que a celulose possui a menor formação de *char*. Para as curvas referentes ao xilano (hemicelulose), observa-se que este se decompõe em uma faixa de temperatura que vai de 170 a 350°C e que possui um rendimento de *char* por volta de 20%. As curvas TG e DTG para a lignina indicam que a degradação térmica ocorre em uma ampla faixa de temperatura que vai de 250°C a 900°C, aproximadamente. A curva DTG mostra ainda que a lignina possui a menor taxa de degradação. O rendimento de formação de *char* a partir da degradação da lignina é o maior entre os monocomponentes, isso pode ser atribuído ao seu alto teor de carbono (LV & WU, 2012). As curvas encontradas tiveram um comportamento semelhante às obtidas por Elyounssi et al. (2012); Lv & Wu (2012) e Sanchez & Silva et al. (2012) para as análises termogravimétrica dos principais componentes presentes na biomassa.

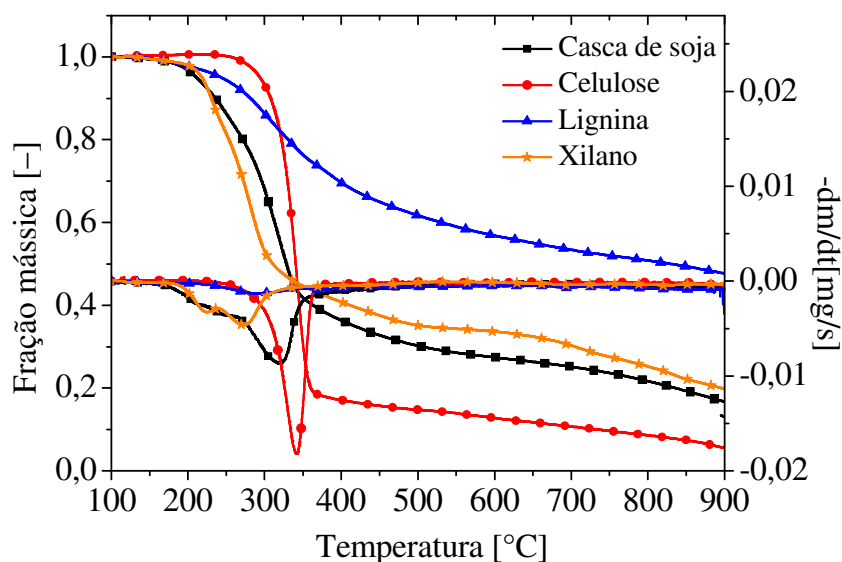


Figura 4.6 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 5°C/min.).

Nas Figuras 4.7 a 4.10, observa-se o efeito da taxa de aquecimento na degradação dos monocomponentes. As curvas para todas as partículas analisadas obedecem um comportamento semelhante ao observado na Figura 4.6, mas com uma faixa de temperatura de degradação deslocada um pouco para a direita, variando proporcionalmente com o aumento da taxa de aquecimento. As curvas DTG, indicam também que houve um aumento na taxa de degradação máxima para todos os monocomponentes com o incremento da taxa de aquecimento. Esses efeitos foram observados também para a casca de soja na seção anterior.

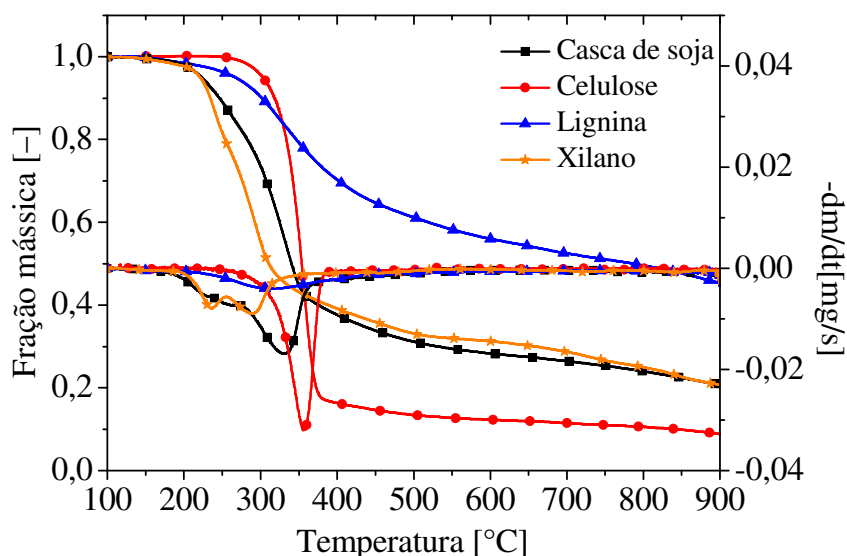


Figura 4.7 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 10°C/min).

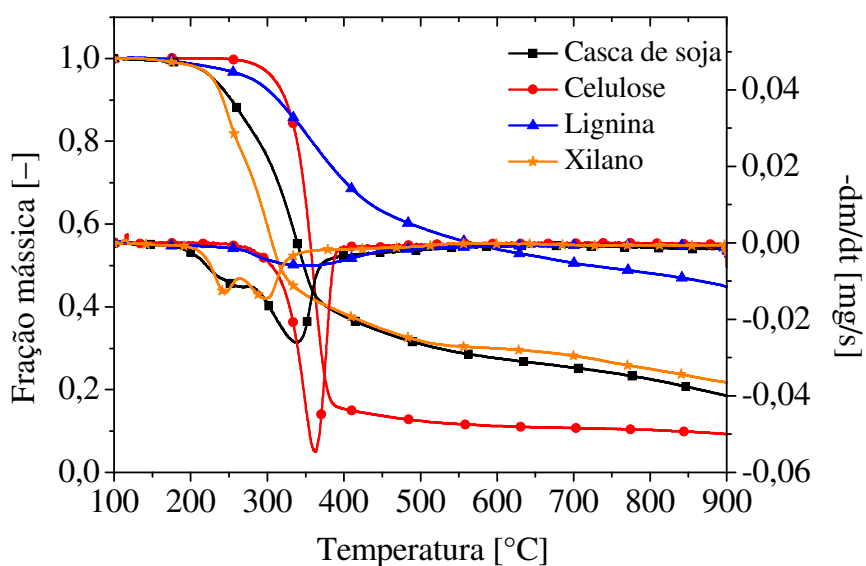


Figura 4.8 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 15°C/min).

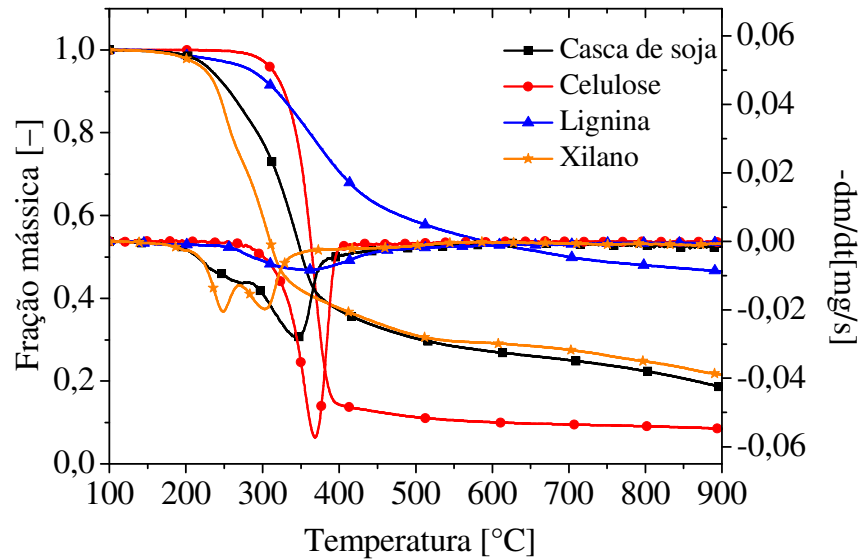


Figura 4.9 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 20°C/min).

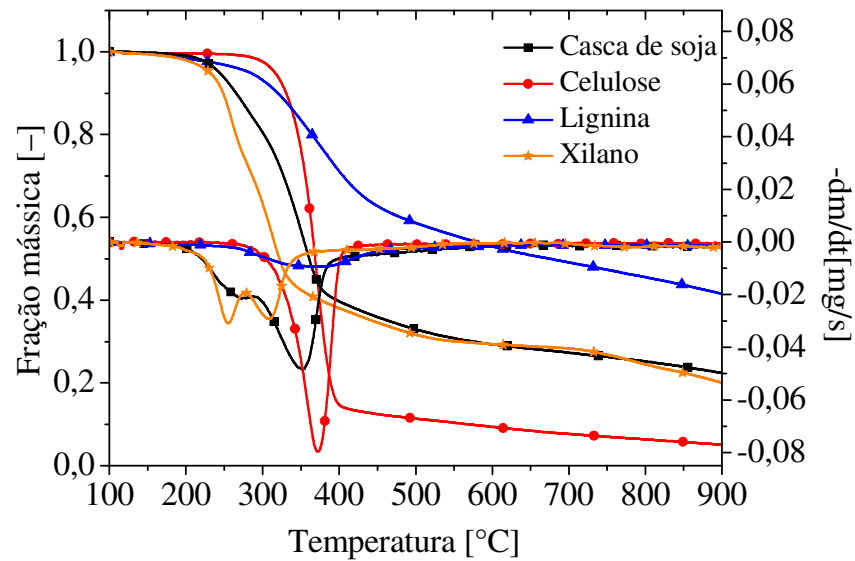


Figura 4.10 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 25°C/min).

A curva DTG para a casca de soja é uma soma das curvas DTG dos seus constituintes. A curva DTG para a casca de soja mostra que os picos referentes a degradação da hemicelulose e celulose possuem menor intensidade que aqueles obtidos separadamente. Esse comportamento pode ser explicado em parte devido ao fato que a casca de soja possui outros constituintes naturais, como minerais, que podem catalisar as reações. Outro fator é que a celulose pode não ser tão cristalina na forma comercial como a encontrada nas

biomassas (o grau de cristalinidade de celulose é conhecido por afetar a temperatura do pico de degradação) e o xilano não é o único componente presente na hemicelulose (ELYOUNSSI et al., 2012).

4.2.3 Análise Termogravimétrica para a casca de soja com adição de alguns sais

Foram realizadas análises termogravimétricas para a casca de soja adicionada dos seguintes sais: NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Abaixo são apresentados os resultados das análises termogravimétricas para cada um dos sais em diferentes concentrações e diferentes taxas de aquecimento. As Tabelas 4.6 a 4.8 mostram como a temperatura inicial de degradação é modificada com a adição dos sais em diferentes concentrações e várias taxas de aquecimento. As temperaturas iniciais de degradação mostradas nessas tabelas são referentes a perda de peso de 90 – 70% nas amostras, medidas a partir das curvas termogravimétricas, seguindo a mesma faixa de perda de peso utilizada por Amarasekara & Ebede (2009).

4.2.3.1 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de NaCl

As Figuras 4.11 a 4.15 mostram os resultados das análises termogravimétricas da casca de soja com adição de NaCl, em concentrações de 10, 20 e 30%. As análises foram realizadas em cinco taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25°C/min).

Nas Figuras 4.11 a 4.15 pode-se observar que a adição de NaCl apresentou um pequeno efeito na degradação térmica da casca de soja. Em todas as condições é possível notar, nas curvas TG, que o NaCl fez com que ocorra a desvolatilização (reação primária) da casca de soja em temperaturas pouco maiores, seguindo a ordem de concentração adicionada à biomassa. Esse efeito pode ser visualizado na Tabela 4.6, que mostra a mudança na temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja. A referida tabela mostra que com o incremento da concentração de NaCl adicionada, a temperatura inicial de degradação teve um pequeno aumento. As amostras contendo 30% de NaCl, em diferentes taxas de aquecimento, apresentaram as maiores faixas de temperatura inicial de degradação. As curvas DTG indicam que as amostras impregnadas com NaCl reduziram as taxas máximas de degradação da biomassa proporcionalmente ao aumento do teor de cloreto de sódio. Pode-

se observar também a presença de dois picos bem mais pronunciados que na casca de soja pura.

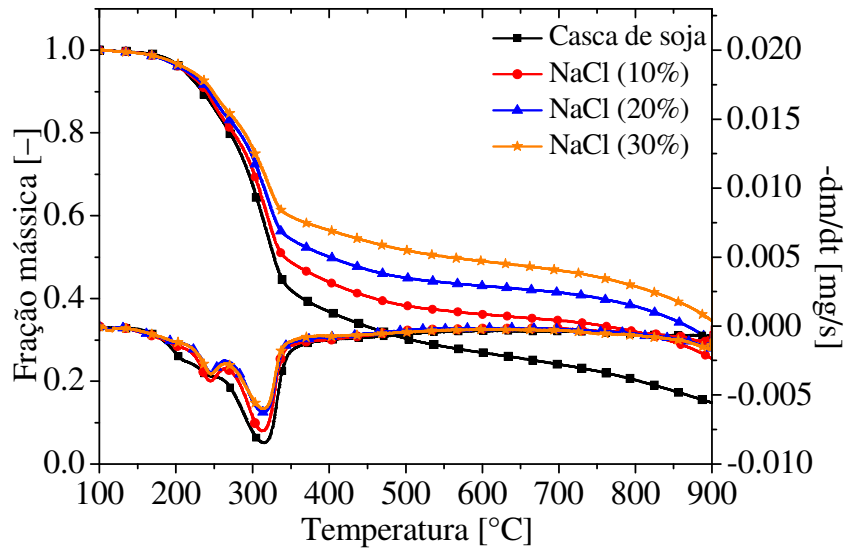


Figura 4.11 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min).

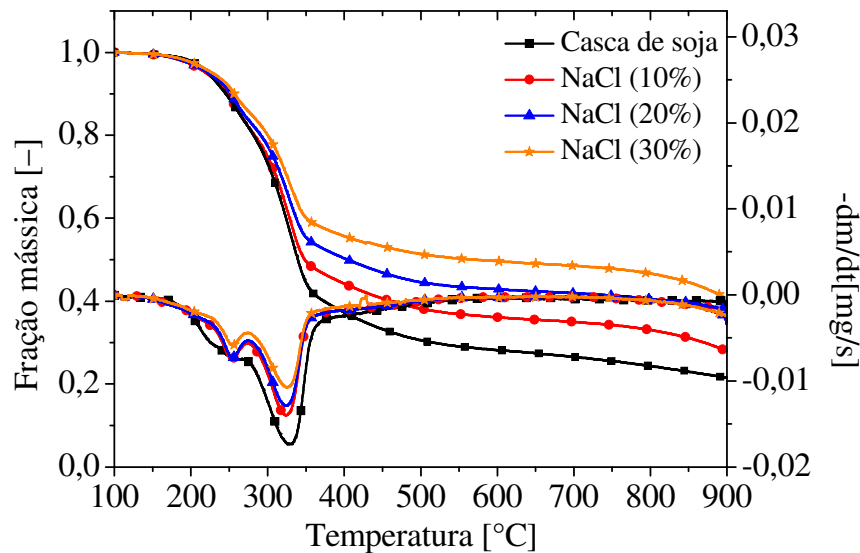


Figura 4.12 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min).

As Figuras 4.11 a 4.15 mostram o efeito das diferentes taxas de aquecimento que as amostras foram submetidas. Observando a curva referente a mesma amostra, nas diferentes figuras, pode-se perceber que as curvas TG e DTG apresentaram um desvio para direita,

indicando que a degradação ocorre em uma temperatura maior com o aumento da taxa de aquecimento. Essa tendência de aumento da temperatura de degradação com incremento da taxa de aquecimento pode ser observada também na Tabela 4.6. Essa tabela mostra que houve um aumento da temperatura inicial de degradação com o incremento da taxa de aquecimento, para uma mesma concentração de sal adicionado. As curvas DTG indicam ainda que a taxa de degradação máxima, para uma mesma concentração de sal adicionado, aumenta com o incremento da taxa de aquecimento.

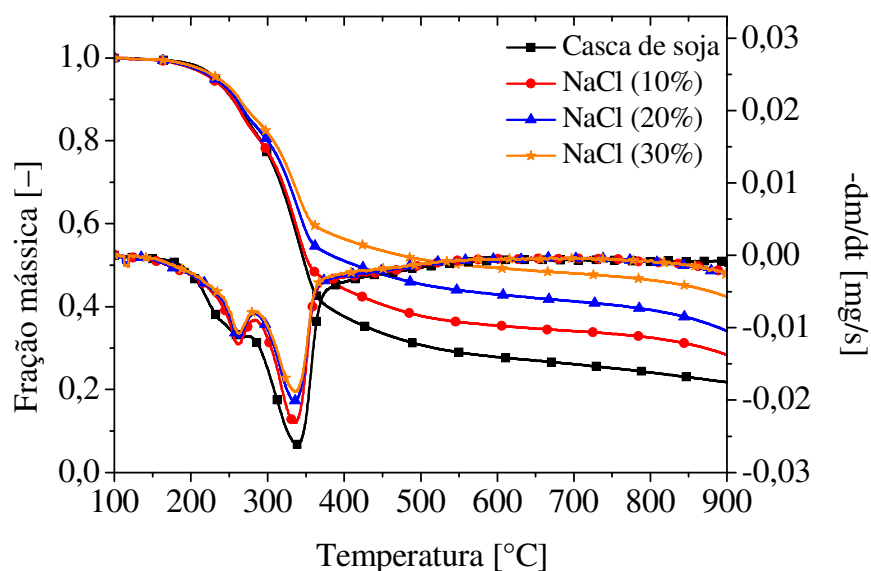


Figura 4.13 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min).

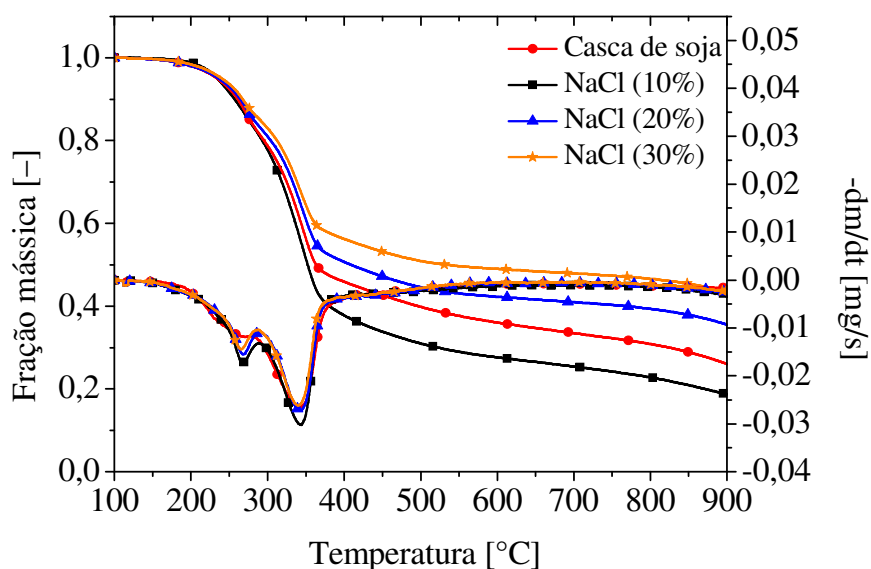


Figura 4.14 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 20°C/min).

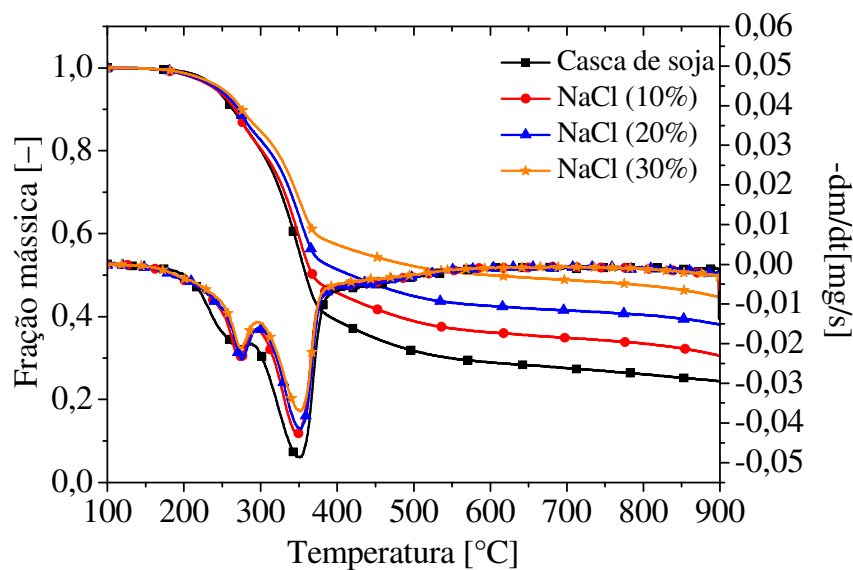


Figura 4.15 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min).

Tabela 4.6 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja.

Concentração de NaCl adicionado	Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C)
0%	5	231-294
	10	242-306
	15	249-312
	20	253-317
	25	262-326
10%	5	235-299
	10	246-310
	15	254-319
	20	257-323
	25	263-329
20%	5	240-307
	10	248-317
	15	257-326
	20	260-330
	25	266-336
30%	5	245-314
	10	254-326
	15	262-333
	20	265-338
	25	272-345

4.2.3.2 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de ZnCl_2

Nesta seção são apresentados os resultados das análises termogravimétricas da casca de soja com adição de ZnCl_2 . As análises foram realizadas em cinco taxas de aquecimento como mostras as Figuras 4.16 a 4.20.

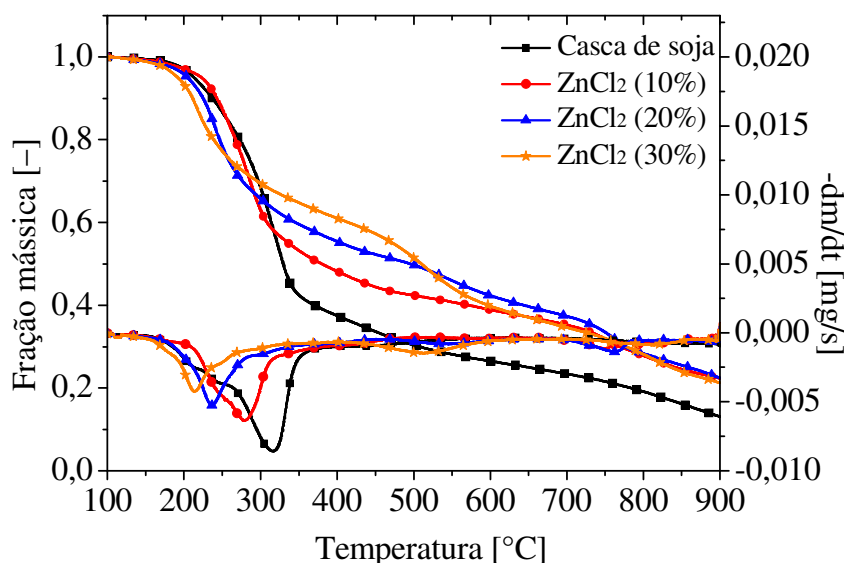


Figura 4.16 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

As Figuras 4.16 a 4.20 mostram o efeito provocado pela adição de diferentes concentrações de ZnCl_2 na degradação térmica da casca de soja. Em todas as diferentes taxas de aquecimento é possível notar, nas curvas TG, que a adição de 10% de ZnCl_2 teve pouco efeito sobre a desvolatilização da biomassa. Inicialmente fez com que a desvolatilização ocorresse em temperaturas um pouco maiores, do que para a casca de soja pura e, em seguida, fez com que a desvolatilização ocorresse em temperaturas pouco menores. Já para concentrações maiores (20 e 30%) do sal adicionado à biomassa a desvolatilização ocorreu em temperaturas menores do que na biomassa pura. Essas informações podem ser confirmadas na Tabela 4.7, que apresenta a mudança na temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl_2 a casca de soja. A referida tabela mostra que com adição de 10% de ZnCl_2 , a temperatura de degradação teve, inicialmente, um pequeno aumento, seguida de uma pequena redução em relação a temperatura da amostra sem adição de ZnCl_2 . As amostras contendo 20 e 30% de ZnCl_2 tiveram uma redução da temperatura inicial de degradação.

As curvas DTG, nas Figuras 4.16 a 4.20, mostram que as amostras impregnadas com ZnCl_2 reduziram as taxas máximas de degradação da biomassa seguindo o aumento do teor de sal adicionado.

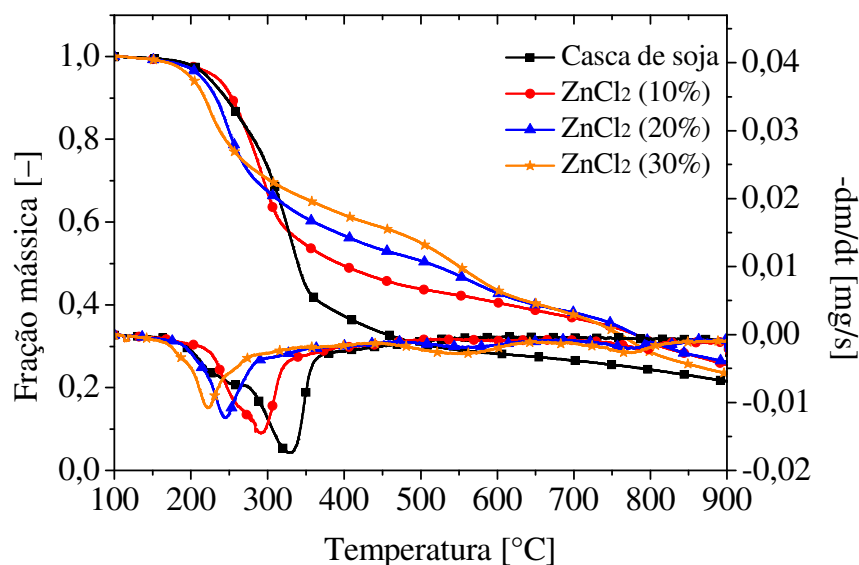


Figura 4.17 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

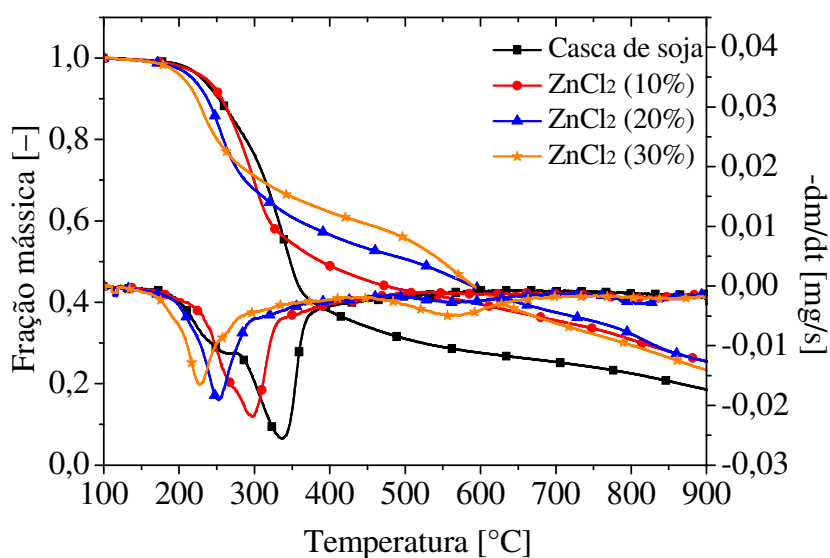


Figura 4.18 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

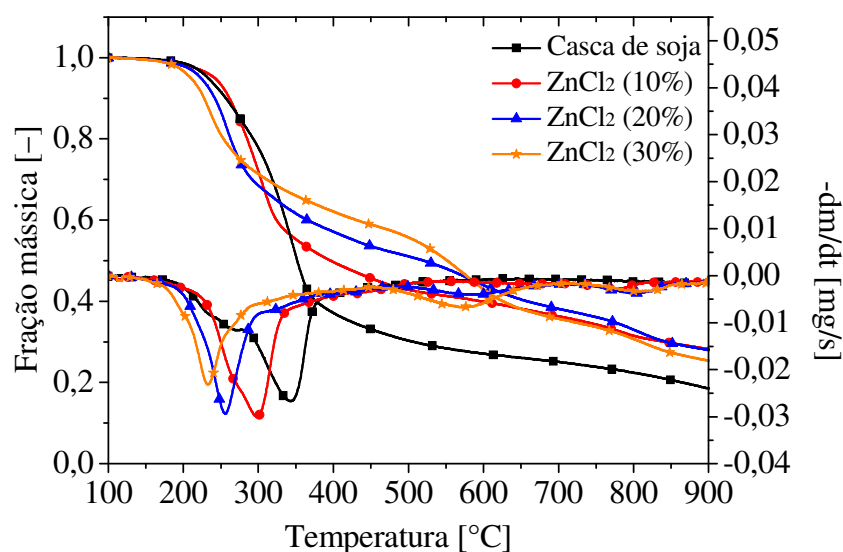


Figura 4.19 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

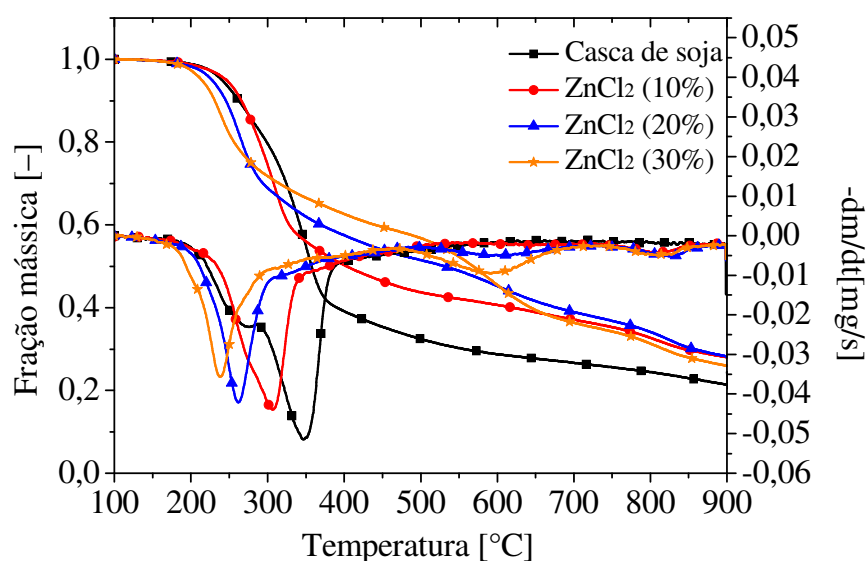


Figura 4.20 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$).

Nas curvas TG e DTG, nas diferentes figuras, é possível visualizar o efeito das taxas de aquecimento. O efeito observado é o mesmo das curvas para a casca de soja com adição de NaCl . Houve um deslocamento das curvas para direita e os picos referentes a taxa de degradação máxima da biomassa, para uma mesma concentração de sal, aumentaram com o incremento da taxa de aquecimento. Assim como foi observado na Tabela 4.6, os resultados

apresentados na Tabela 4.7 também confirmam a tendência de aumento da temperatura de degradação com o incremento da taxa de aquecimento.

Tabela 4.7 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl_2 a casca de soja.

Concentração de ZnCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^{\circ}\text{C}$)
0%	5	231-294
	10	242-306
	15	249-312
	20	253-317
	25	262-326
10%	5	239-283
	10	249-293
	15	253-298
	20	259-302
	25	265-307
20%	5	222-273
	10	229-279
	15	235-283
	20	239-287
	25	242-289
30%	5	208-285
	10	216-293
	15	221-300
	20	226-303
	25	229-309

4.2.3.3 Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de MgCl_2

As Figuras 4.21 a 4.25 mostram os resultados das análises termogravimétricas da casca de soja com adição de MgCl_2 , em diferentes concentrações. Cada figura representa uma taxa de aquecimento.

Em todas essas figuras, observa-se facilmente o efeito provocado pela adição de MgCl_2 na degradação térmica da casca de soja. Em todas as condições é possível notar, nas curvas TG, que o MgCl_2 fez com que ocorresse a desvolatilização da casca de soja em temperaturas menores, seguindo a ordem de concentração adicionada à biomassa. O efeito provocado pela adição de MgCl_2 na degradação térmica da casca de soja pode ser observado

também na Tabela 4.8, que mostra a mudança na temperatura inicial de degradação em diferentes taxas de aquecimento. A referida tabela mostra que com o aumento da concentração de MgCl_2 adicionado, a temperatura inicial de degradação teve uma redução. As amostras contendo 30% de MgCl_2 , em diferentes taxas de aquecimento, apresentaram as menores faixas de temperatura inicial de degradação.

As curvas DTG, para todas as condições, indicam que as amostras impregnadas com MgCl_2 reduziram significativamente as taxas máximas de degradação da biomassa. Pode ser observado também que as curvas apresentam um desvio para a esquerda proporcional ao aumento da concentração de sal adicionado, demonstrando uma redução na temperatura de degradação de seus componentes.

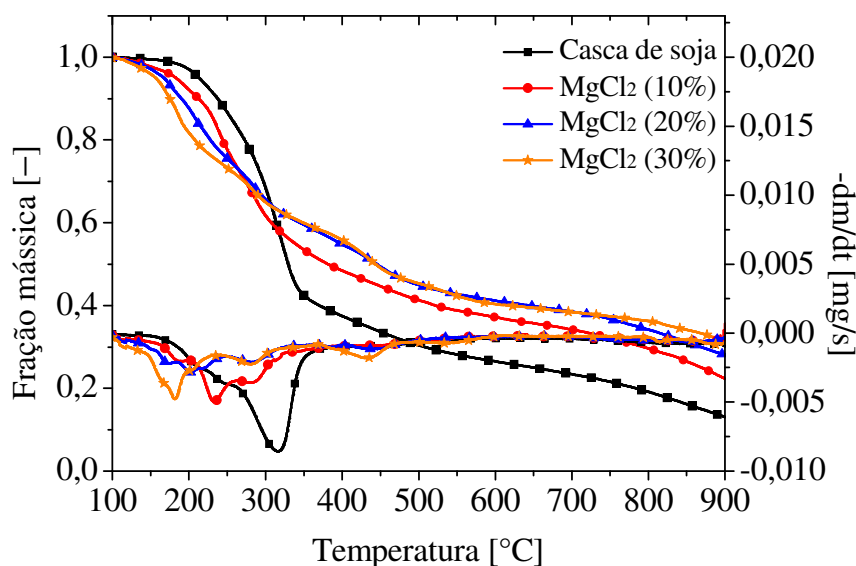


Figura 4.21 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Esse mesmo comportamento de redução nas taxas de degradação máxima e deslocamento das curvas para esquerda (menor temperatura de degradação) foi observado por Shimada et al. (2008) na degradação térmica de celulose com adição de MgCl_2 .

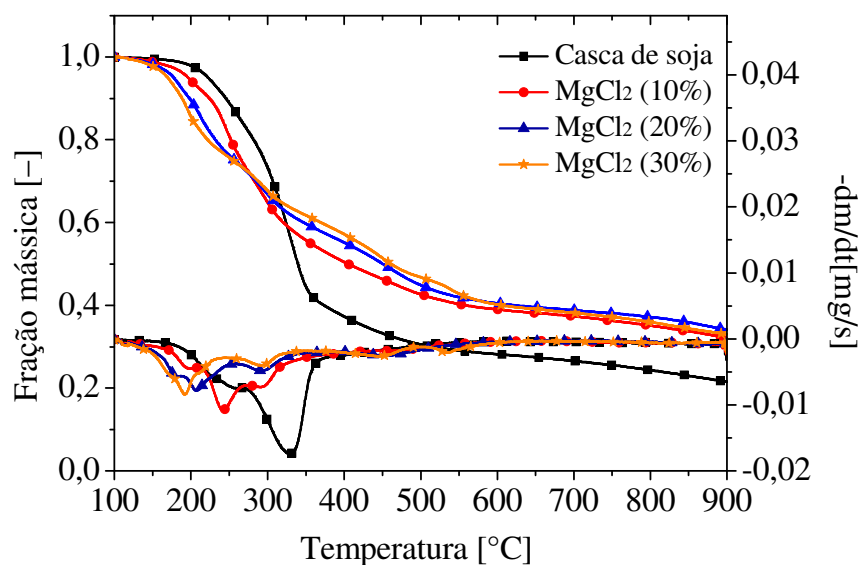


Figura 4.22 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

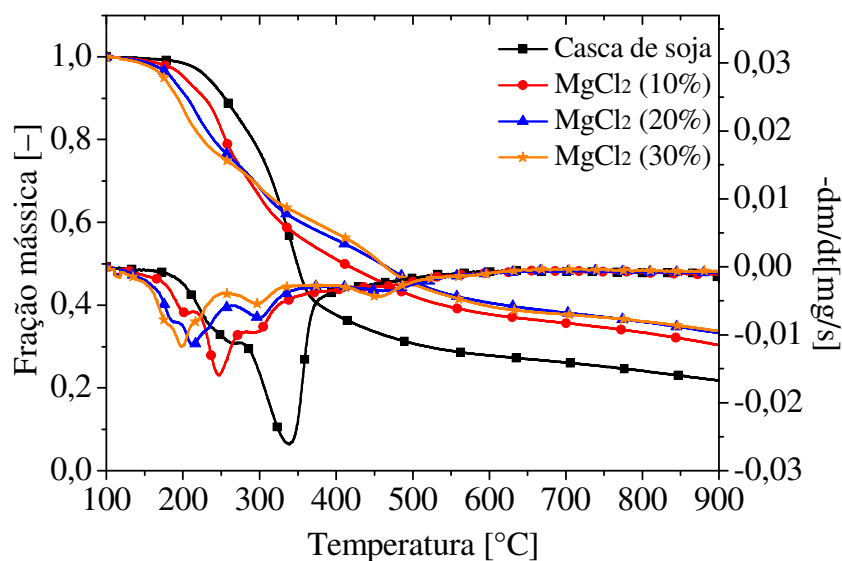


Figura 4.23 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$).

Nas curvas DTG, das Figuras 4.21 a 4.25, é possível visualizar o efeito das diferentes taxas de aquecimento. Com o aumento da taxa de aquecimento, para uma mesma concentração de sal adicionada, há um deslocamento das curvas para direita, o que indica um pequeno aumento da temperatura de degradação. Esse efeito de aumento da temperatura de degradação com aumento da taxa de aquecimento pode ser observado na Tabela 4.8, assim como já havia sido observado nas Tabelas 4.6 e 4.7. A Tabela 4.8 mostra que houve um

aumento da temperatura inicial de degradação com o incremento da taxa de aquecimento, para uma mesma concentração de sal adicionado. Observa-se ainda um aumento da taxa de degradação máxima com o incremento da taxa de aquecimento. O mesmo efeito foi observado nas curvas DTG para a casca de soja com adição de NaCl e ZnCl_2 .

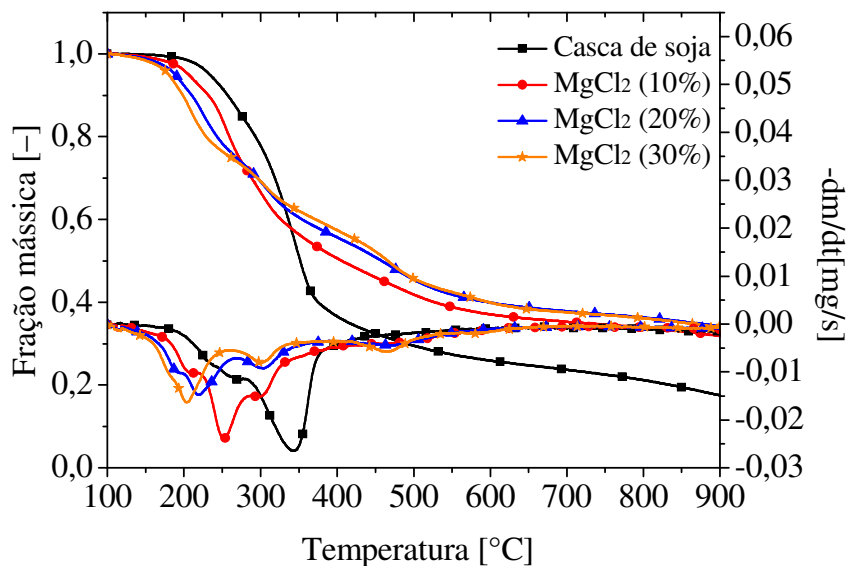


Figura 4.24 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

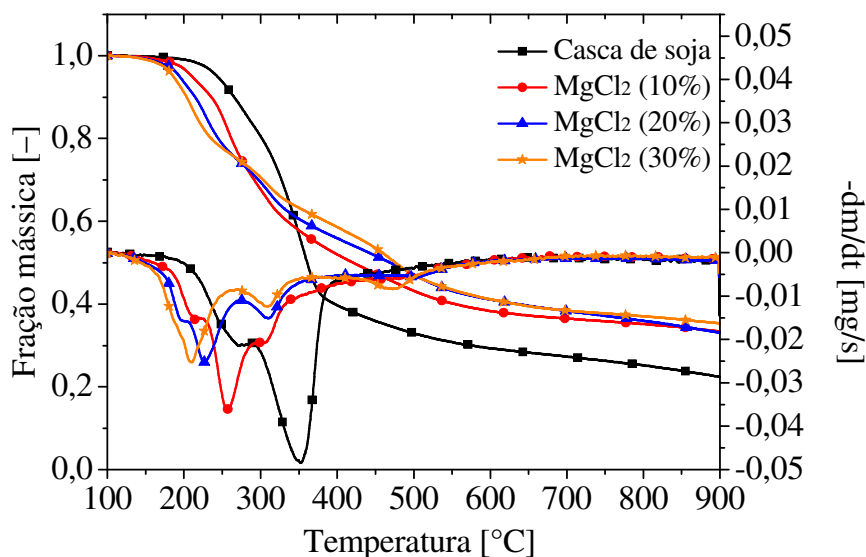


Figura 4.25 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$).

Tabela 4.8 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de MgCl_2 a casca de soja.

Concentração de MgCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^{\circ}\text{C}$)
0%	5	231-294
	10	242-306
	15	249-312
	20	253-317
	25	262-326
10%	5	208-269
	10	218-279
	15	223-282
	20	227-285
	25	232-289
20%	5	187-277
	10	194-279
	15	202-289
	20	206-292
	25	211-293
30%	5	172-268
	10	187-280
	15	192-288
	20	196-290
	25	200-298

As Figuras 4.11 a 4.25 e as Tabelas 4.6 a 4.8 mostram como a adição dos sais NaCl , ZnCl_2 e MgCl_2 influenciaram a degradação térmica da casca de soja. A adição de NaCl fez com que a desvolatilização da casca de soja ocorresse em temperaturas pouco maiores do que para a casca de soja pura. Já as amostras com a adição dos cloretos de zinco (nas concentrações de 20 e 30%) e magnésio (em todas as concentrações investigadas) promovem uma redução na temperatura de desvolatilização da casa de soja. A diminuição da temperatura de decomposição foi mais acentuada quando foi adicionado cloreto de magnésio à biomassa. O efeito da redução de temperatura seguiu a seguinte ordem: $\text{MgCl}_2 > \text{ZnCl}_2$. Essa sequência segue a ordem de acidez dos cloretos adicionados à biomassa.

4.2.4 Modelos de Reação Global

As Figuras 4.26 a 4.38 mostram as regressões lineares construídas para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja, para os monocomponentes e para a casca de soja com adição de sais inorgânicos. Essas figuras foram construídas de acordo com o modelo de Flynn–Wall–Ozawa, mostrados na parte (a), e o modelo de Friedman, mostrados na parte (b).

Para o modelo de FWO, foi plotado um gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ para diferentes taxas de aquecimento em um grau fixo de conversão. Foram selecionados seis valores de conversão (0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,45; 0,60), para definição dos dados. O gráfico para o modelo de Friedman foi construído pelo $\ln[d\alpha/dt]$ versus $1/T$ nas mesmas condições anteriores. A inclinação das linhas obtidas é proporcional à energia de ativação aparente.

As energias de ativação obtidas, para a casca de soja e os monocomponentes puros, à partir da inclinação das retas são apresentadas nas Tabelas 4.6 e 4.7. As Tabelas apresentam valores médios de energia de ativação (E_a), obtidas a partir da inclinação das retas das análises, das réplicas e tréplicas. A Tabela 4.6 mostra os valores de $\overline{E}_a$ calculados pelo método de Flynn–Wall–Ozawa e a Tabela 4.7 apresenta os valores de $\overline{E}_a$ calculados pelo método de Friedman. As Tabelas completas para todas as análises, réplicas e tréplicas das figuras das regressões, podem ser vistas no Apêndice B.

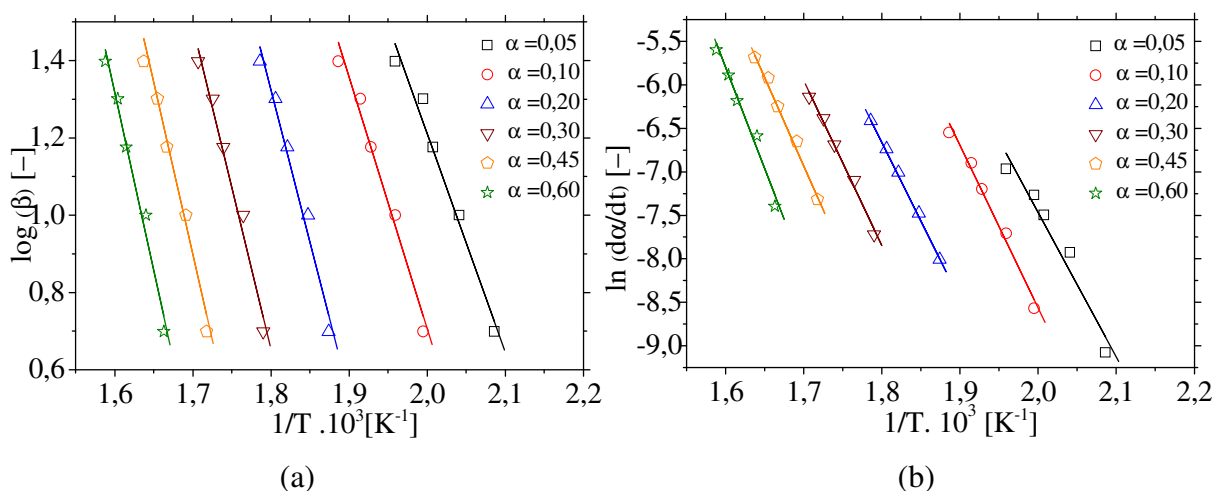


Figura 4.26 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

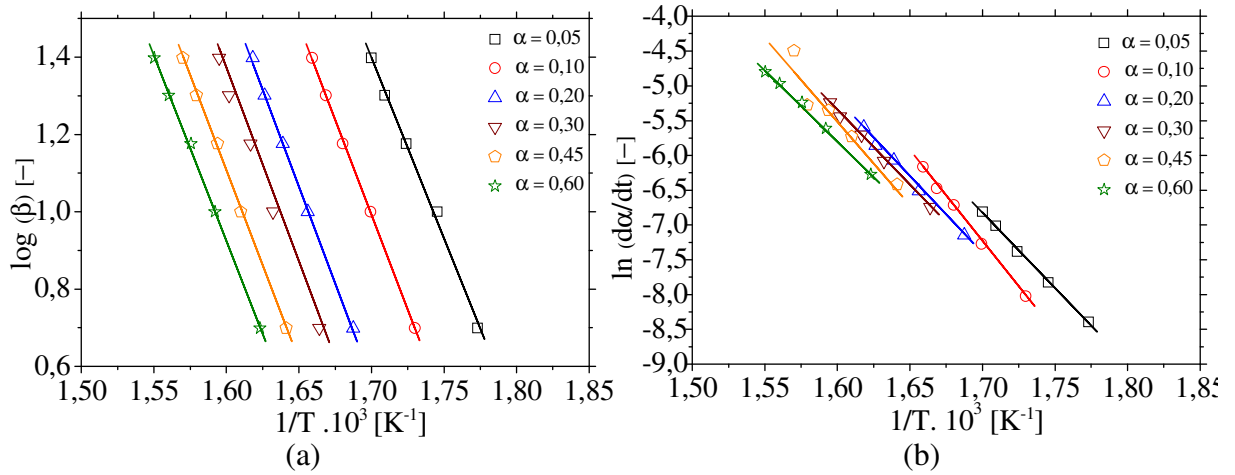


Figura 4.27 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a celulose: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

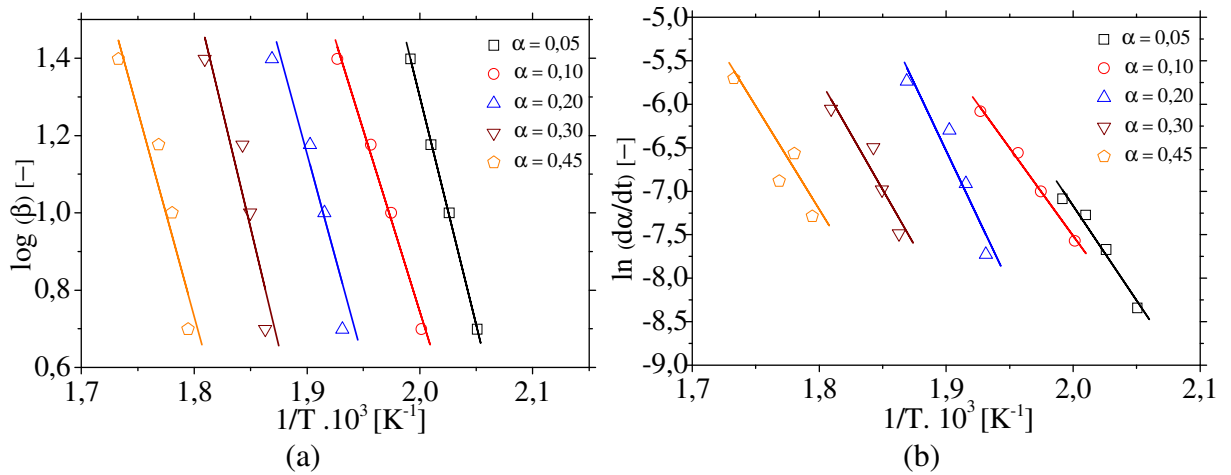


Figura 4.28 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a hemicelulose (xilano): (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

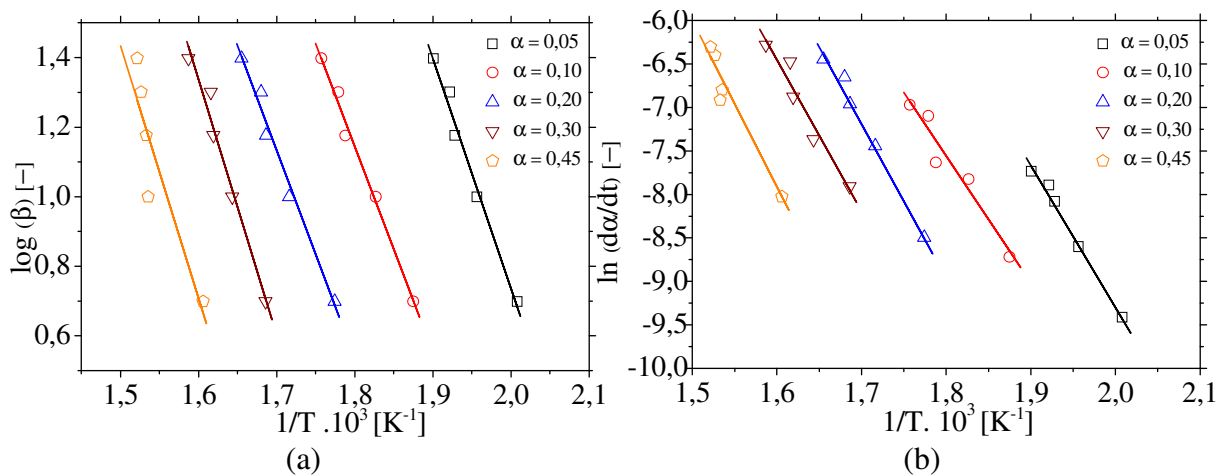


Figura 4.29 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para lignina: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

As Tabelas 4.9 e 4.10 mostram que as diferentes análises apresentaram baixos valores de desvios para os modelos utilizados. Pode ser visto também na tabela completa, no Apêndice B, que os coeficientes de determinação são razoavelmente altos, em quase todos os casos. Tal como indicado nas Tabelas 4.9 e 4.10, os valores de $\overline{E}_a$ calculados pelos dois métodos isoconversionais apresentam uma grande conformidade, embora que o método de Friedman resulta (quase sempre) em valores ligeiramente mais elevados do que o método de Flynn-Wall-Ozawa para uma mesma conversão.

Tabela 4.9 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn-Wall-Ozawa para a casca de soja e monocomponentes.

	Casca de soja		Celulose		Hemicelulose		Lignina	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	110,2	8,5	177,9	11,2	180,8	0,6	75,0	0,9
0,1	124,2	12,0	183,5	6,3	168,2	3,7	78,9	0,3
0,2	153,2	11,5	186,7	6,0	198,0	4,3	92,9	8,6
0,3	156,5	3,9	184,7	3,4	204,9	23,6	122,0	11,8
0,45	169,1	12,1	181,1	3,0	191,1	3,0	168,9	4,9
0,6	177,8	9,3	177,2	3,0	---	---	---	---

Tabela 4.10 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja e monocomponentes.

	Casca de soja		Celulose		Hemicelulose		Lignina	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	131,0	7,9	178,6	2,0	165,0	22,7	87,7	17,0
0,1	149,4	6,7	201,7	22,0	177,4	6,6	83,9	5,3
0,2	168,5	16,1	182,9	1,3	252,9	5,0	122,3	0,0
0,3	170,1	13,3	185,3	8,2	167,2	10,2	146,1	26,5
0,45	185,2	14,9	188,6	14,9	196,7	0,8	212,2	11,5
0,6	212,0	16,6	169,9	0,1	---	---	---	---

Os valores de $\overline{E}_a$ para a casca de soja variaram de 110 a 178 kJ/mol para o modelo de FWO e de 131 a 212 kJ/mol para o modelo de Friedman. Métodos isoconversionais têm sido amplamente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos de várias biomassas. Aboyade et al. (2011) determinaram que a E_a para espigas de milho varia de 100 a 160 kJ/mol para o modelo de Friedman. Ounas et al. (2011) determinaram os parâmetros cinéticos para bagaço de azeitona e bagaço de cana de açúcar e encontraram valores de E_a que vai de

148 a 2011 e 163 a 235 kJ/mol respectivamente para o modelo de FWO. Damartzis et al. (2011) determinaram que a E_a para a haste de cardo varia de 208 a 339 kJ/mol e para as folhas de cardo varia de 314 a 373 kJ/mol, ambos calculados pelo método de FWO. Slopicka et al. (2012) calcularam que a E_a para a madeira de álamo varia de 108 a 209 kJ/mol para o método de FWO. Não foram encontrados parâmetros cinéticos determinados para a casca de soja na literatura para efeito de comparação.

As Figuras 4.30 a 4.32 mostram as retas das regressões lineares da casca de soja com adição de NaCl em diferentes concentrações.

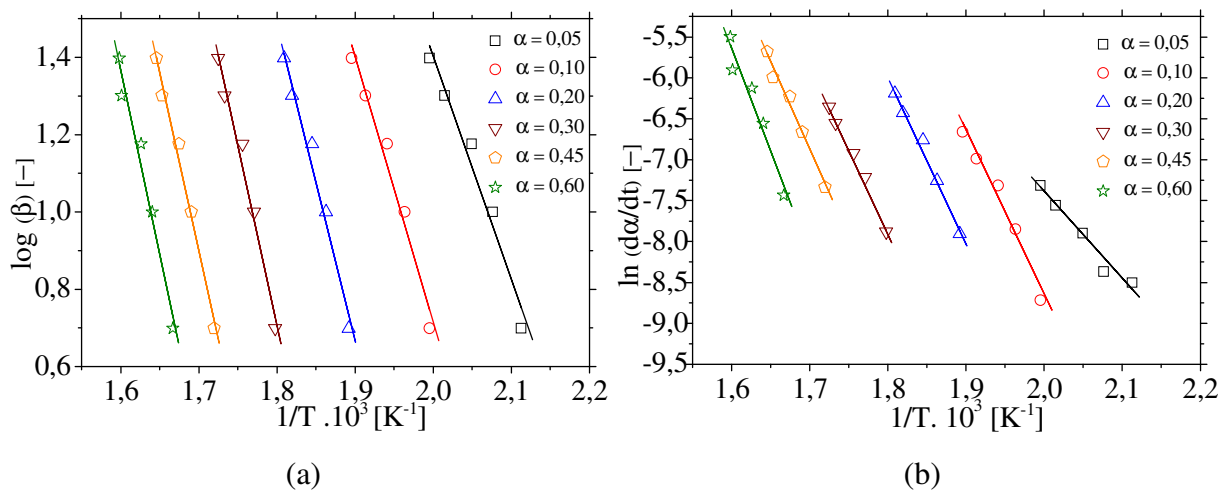


Figura 4.30 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

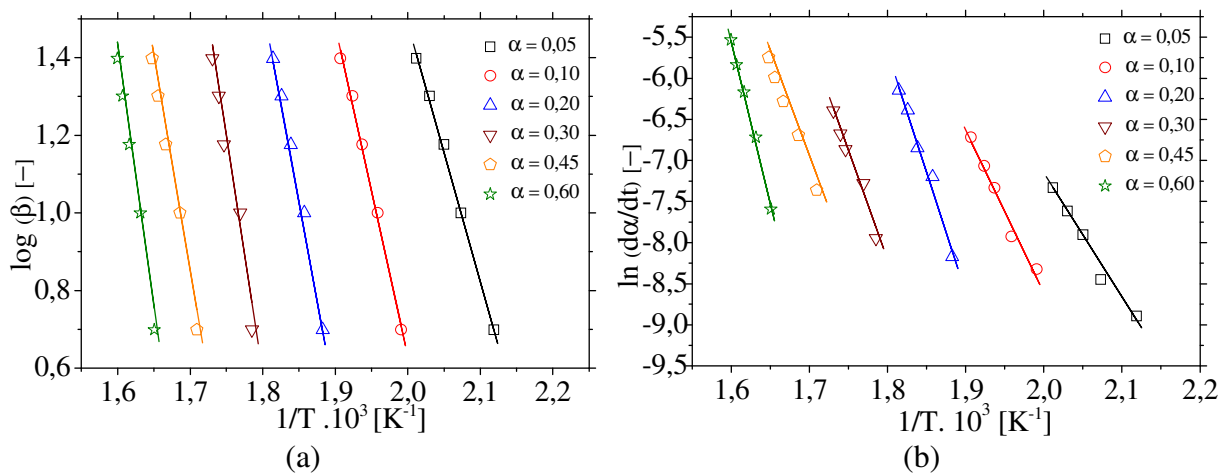


Figura 4.31 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

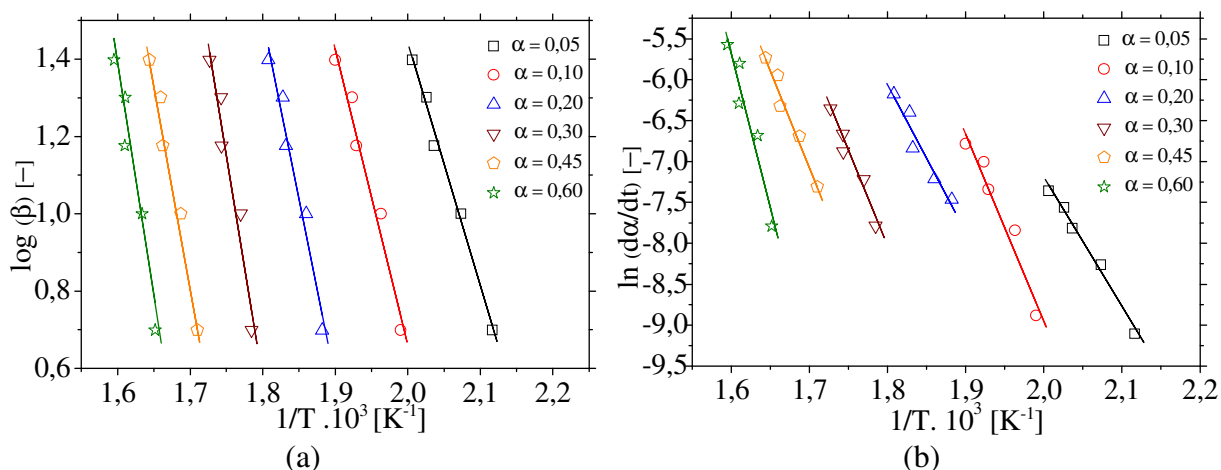


Figura 4.32 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

As Tabelas 4.11 e 4.12 mostram as $\overline{E}_a$ obtidas a partir das inclinações das retas de regressão para os modelos de FWO e Friedman, respectivamente.

A energia de ativação é um obstáculo que deve ser superado para que uma reação possa ocorrer e quanto maior o valor da energia de ativação mais difícil para que a reação ocorra (OUNAS et al., 2011). Um dos objetivos da adição de sais inorgânicos (NaCl, MgCl_2 , ZnCl_2) à casca de soja é fazer com que aconteça uma redução na sua energia de ativação.

Pode-se observar nas Tabelas 4.11 e 4.12 que a adição de NaCl não obteve o resultado esperado e houve um aumento da energia de ativação. Já havia sido visualizado nas curvas TG que o NaCl fez com que ocorresse a desvolatilização da casca de soja em temperaturas maiores do que para a casca de soja pura. Os cálculos apresentaram um desvio pequeno das análises, somente para as conversões maiores ocorreu um desvio maior.

Tabela 4.11 – Resultados obtidos a partir modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de NaCl.

	Casca de soja		NaCl - 10%		NaCl - 20%		NaCl - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	110,2	8,5	107,5	9,0	122,2	11,5	116,3	2,9
0,1	124,2	12,0	127,5	11,3	151,2	16,0	141,9	5,5
0,2	153,2	11,5	152,9	14,8	181,6	24,9	179,7	9,2
0,3	156,5	3,9	176,3	22,6	190,6	27,0	208,7	7,9
0,45	169,1	12,1	171,6	17,7	201,0	30,3	201,9	10,0
0,6	177,8	9,3	187,9	29,7	218,5	36,5	197,1	31,9

Tabela 4.12 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de NaCl.

	Casca de soja		NaCl - 10%		NaCl - 20%		NaCl - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	131,0	7,9	107,4	27,5	126,7	16,7	112,1	16,8
0,1	149,4	6,7	159,2	20,2	163,9	17,8	179,1	18,4
0,2	168,5	16,1	177,6	24,9	242,9	43,9	182,8	40,0
0,3	170,1	13,3	174,4	19,3	194,1	23,9	208,9	16,2
0,45	185,2	14,9	181,2	21,9	214,5	43,0	214,6	16,1
0,6	212,0	16,6	239,2	59,4	298,2	43,2	275,0	52,6

São apresentados nas Figuras 4.33 a 4.35 as retas das regressões lineares da casca de soja com adição de ZnCl_2 em diferentes concentrações.

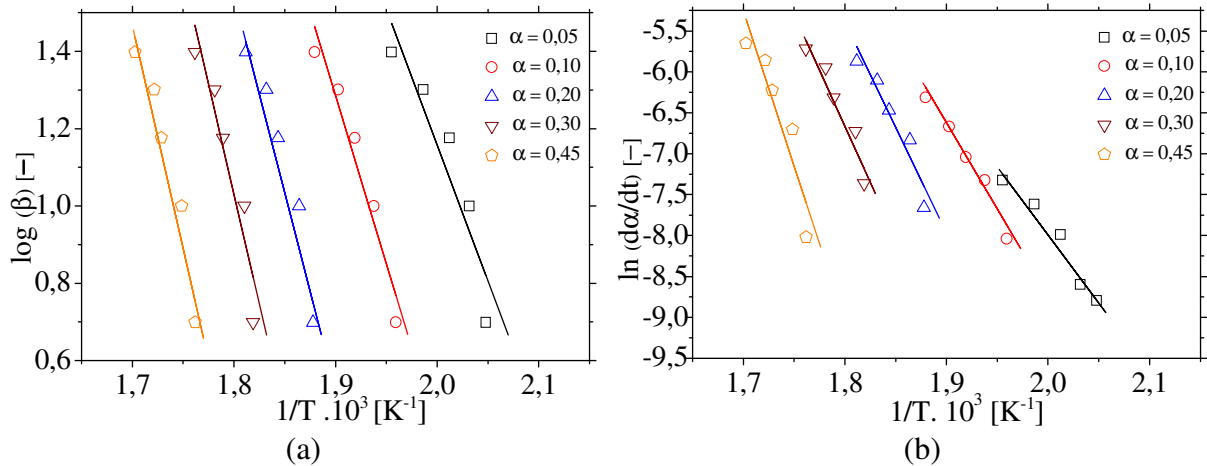


Figura 4.33 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

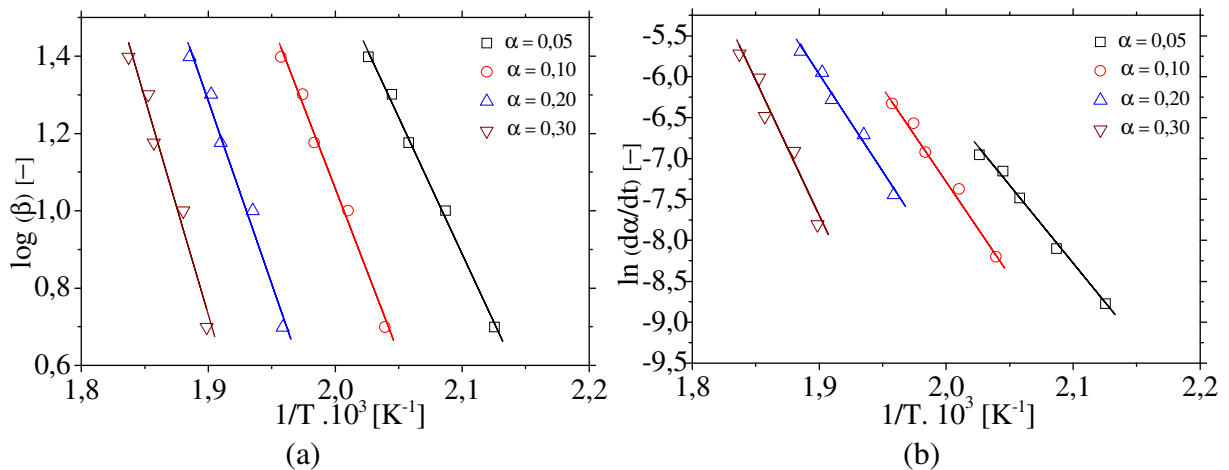


Figura 4.34 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

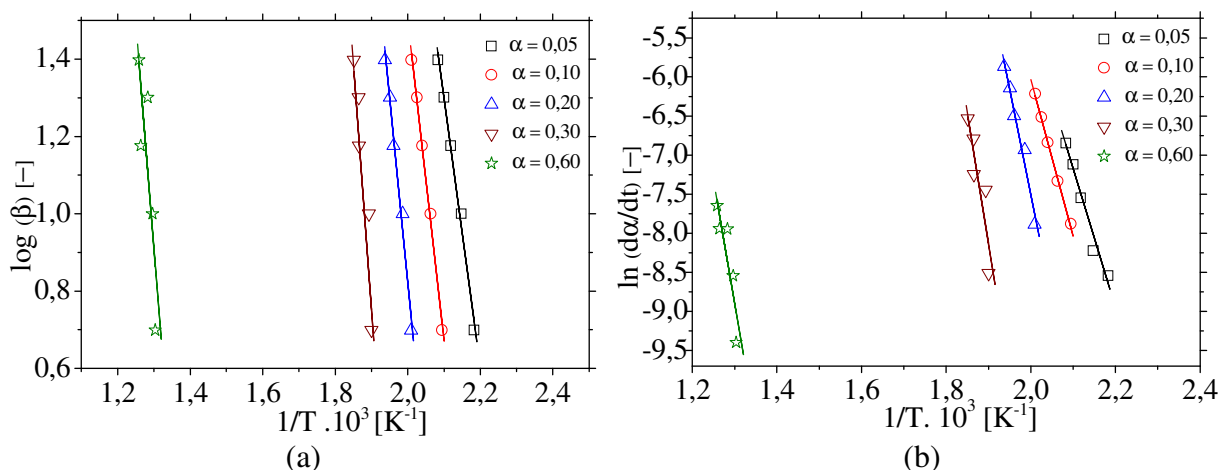


Figura 4.35 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

As Tabelas 4.13 e 4.14 mostram as $\overline{E}_a$ obtidas a partir das inclinações das retas de regressões para os modelos de FWO e Friedman, respectivamente.

Tabela 4.13 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de ZnCl_2 .

	Casca de soja		ZnCl ₂ - 10%		ZnCl ₂ - 20%		ZnCl ₂ - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	110,2	8,5	132,3	6,2	140,3	12,7	133,7	10,3
0,1	124,2	12,0	159,6	6,1	168,7	20,2	160,9	13,2
0,2	153,2	11,5	179,4	5,6	194,5	27,4	188,1	19,2
0,3	156,5	3,9	198,4	7,5	232,7	31,8	247,1	23,6
0,45	169,1	12,1	220,2	11,8	---	---	---	---
0,6	177,8	9,3	---	---	---	---	236,8	32,0

Tabela 4.14 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de ZnCl_2 .

	Casca de soja		ZnCl ₂ - 10%		ZnCl ₂ - 20%		ZnCl ₂ - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	131,0	7,9	156,2	15,7	171,1	13,7	161,3	21,8
0,1	149,4	6,7	167,0	7,8	197,2	25,4	179,9	12,5
0,2	168,5	16,1	208,7	5,1	229,2	36,1	247,6	35,3
0,3	170,1	13,3	228,6	8,8	320,0	52,9	288,3	17,6
0,45	185,2	14,9	294,6	28,7	---	---	---	---
0,6	212,0	16,6	---	---	---	---	261,5	—

Nas Tabelas 4.13 e 4.14, verifica-se que houve um aumento da energia de ativação em todas as conversões de ambos os modelos. Apesar de o aditivo ter feito com que ocorresse a desvolatilização em temperaturas menores, para as concentrações de 20 e 30%, o mesmo não fez com que apresentasse uma redução na energia de ativação.

As Figuras 4.36 a 4.38 mostram as retas das regressões lineares da casca de soja com adição de MgCl_2 em diferentes concentrações. As $\overline{E}_a$ obtidas a partir das inclinações das retas de regressão são apresentadas nas Tabelas 4.15 e 4.16.

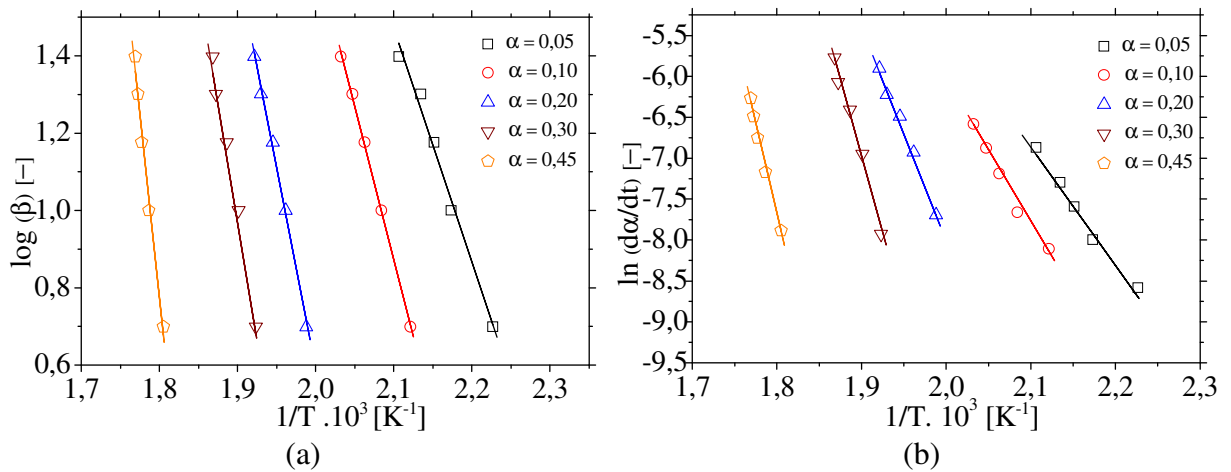


Figura 4.36 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

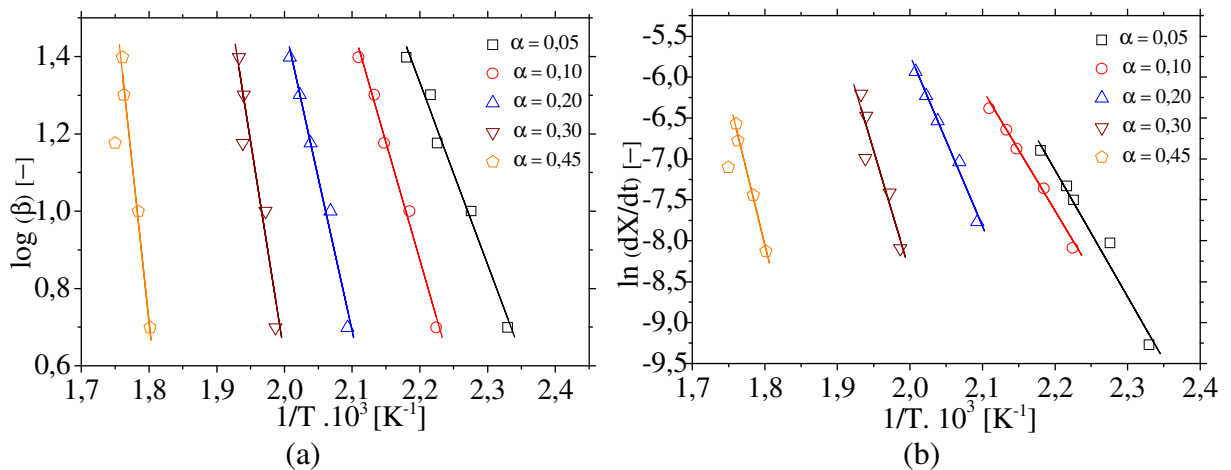


Figura 4.37 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

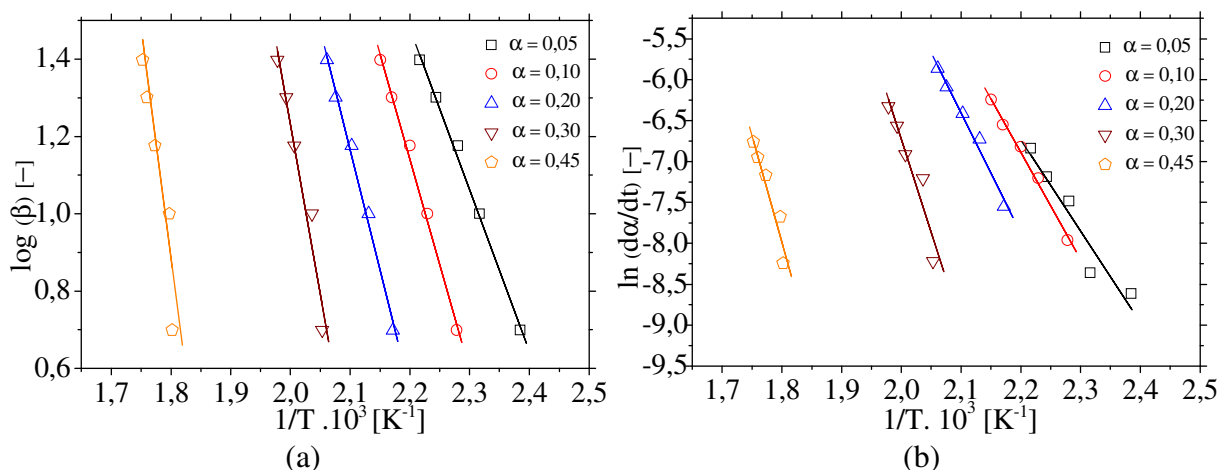


Figura 4.38 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 : (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman.

Tabela 4.15 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de MgCl_2 .

	Casca de soja		MgCl_2 - 10%		MgCl_2 - 20%		MgCl_2 - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,1	110,2	8,5	102,6	7,7	84,2	1,4	78,6	5,4
0,1	124,2	12,0	140,9	5,0	109,8	0,5	99,3	4,9
0,2	153,2	11,5	202,3	20,9	147,9	5,8	112,9	9,0
0,3	156,5	3,9	233,8	16,9	235,5	32,8	160,3	39,2
0,45	169,1	12,1	331,5	20,8	296,2	—	180,9	49,0
0,6	177,8	9,3	---	---	---	---	---	---

Tabela 4.16 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de MgCl_2 .

	Casca de soja		MgCl_2 - 10%		MgCl_2 - 20%		MgCl_2 - 30%	
α	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,1	131,0	7,9	140,6	20,5	106,3	22,1	98,4	16,5
0,1	149,4	6,7	155,9	13,7	130,2	6,5	104,7	6,1
0,2	168,5	16,1	234,4	39,3	186,2	12,3	125,7	4,6
0,3	170,1	13,3	319,4	36,5	289,0	36,7	153,1	50,5
0,45	185,2	14,9	349,5	24,1	301,4	—	191,3	36,4
0,6	212,0	16,6	---	---	---	---	---	---

As Tabelas 4.15 e 4.16 mostram que para conversões menores, em concentrações maiores de sal adicionado (20 e 30%), houve uma redução na energia de ativação. Já havia sido observado, nas curvas TG que a adição de MgCl_2 fez com que ocorresse a desvolatilização

da casca de soja em temperaturas menores para todas as concentrações adicionadas. Para a casca de soja com adição de MgCl_2 obteve-se o resultado requerido, que era obter uma redução da temperatura de degradação e uma redução da energia de ativação.

Os dados de algumas conversões que apresentaram pouca ou nenhuma correlação não foram apresentados na tabela. Devido a falta de correlação esses dados poderiam apresentar uma interpretação errônea dos fenômenos.

4.2.5 Modelos de Reações paralelas e independentes

As Figuras 4.39 a 4.43 mostram as curvas TG (parte a) e DTG (parte b) obtidas experimentalmente e calculadas segundo o modelo de reações paralelas e independentes para a casca de soja. Para cálculo das curvas foram empregados os algoritmos apresentados no Anexo A. Cada figura apresentada representa uma taxa de aquecimento.

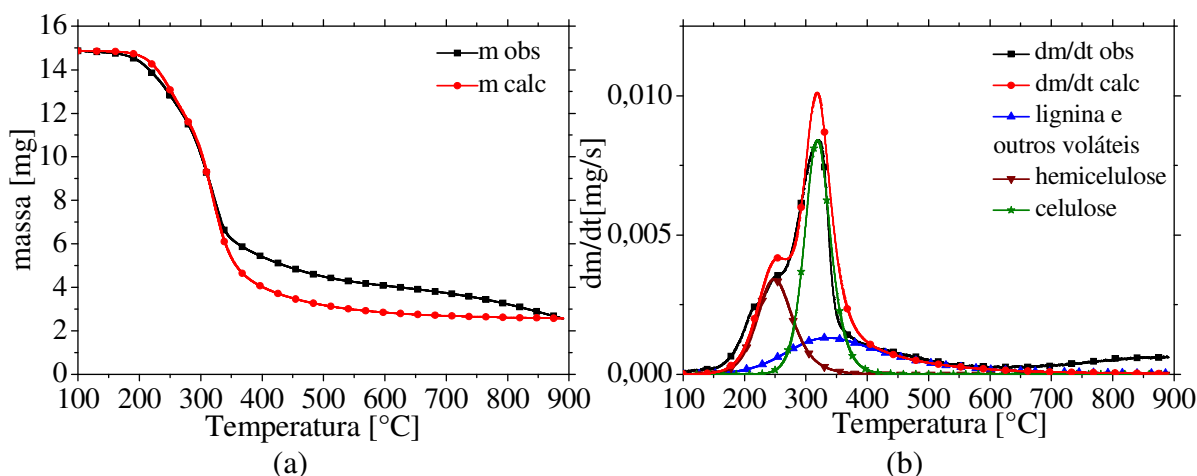


Figura 4.39 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 5°C/min).

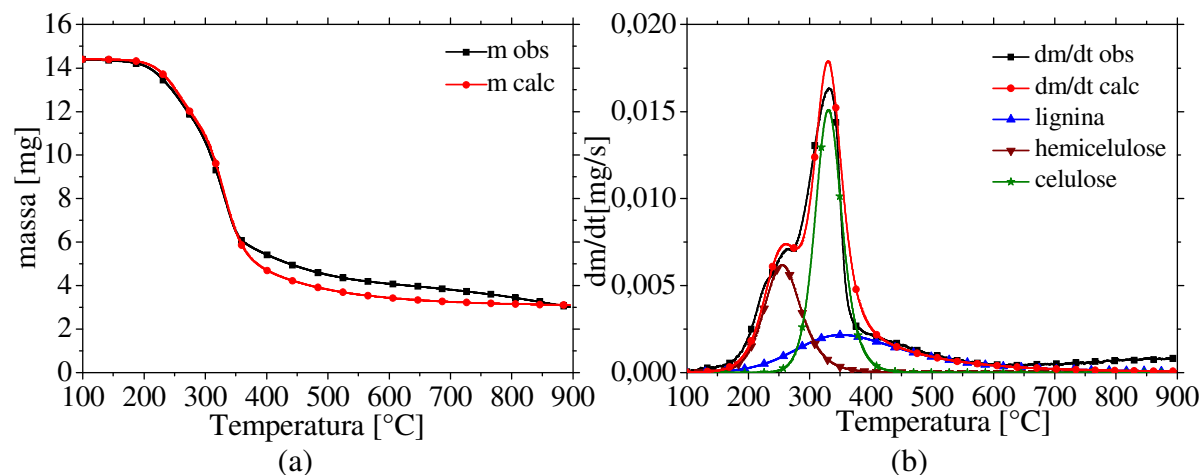


Figura 4.40 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 10°C/min).

Em todas as curvas DTG é possível identificar três picos, indicando diferentes reações. O pico com menor taxa de degradação máxima e com degradação ocorrendo em uma ampla faixa de temperatura corresponde, principalmente, à reação da lignina, que ocorre em um intervalo de 200 a 850°C (VAMVUKA et al., 2003). O segundo pico (pico em vinho) refere-se a degradação da hemicelulose, que segundo Vamvuka et al. (2003) ocorre em um intervalo de 160 a 360°C. O pico com maior taxa de degradação máxima indica a degradação da celulose. A celulose decompõe-se entre 240 e 390°C (VAMVUKA et al., 2003).

As reações ocorrem simultaneamente, mas a maior parte da decomposição térmica de um componente pode ser identificada em um determinado intervalo de temperatura, assim cada reação representa a decomposição de um componente majoritário e supõe-se que volatilizações de outros constituintes menos significativos, em termos de massa, também possam ocorrer (CARDOSO, 2012).

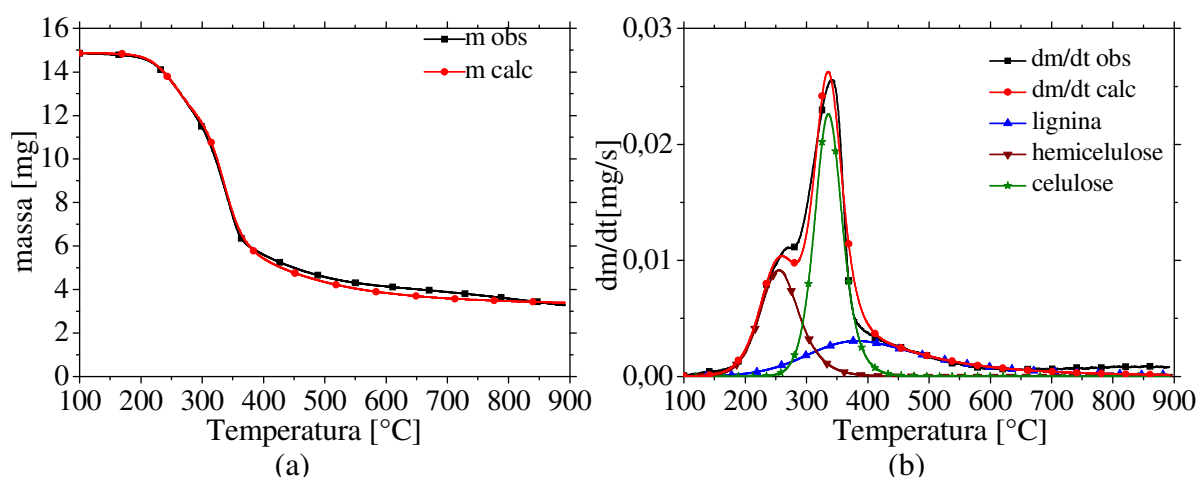


Figura 4.41 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 15°C/min).

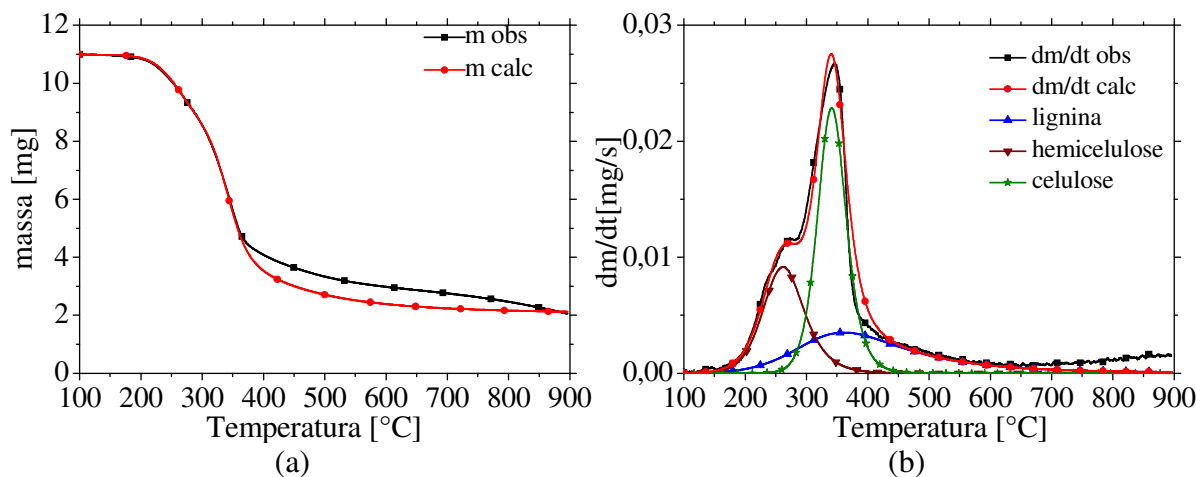


Figura 4.42 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 20°C/min).

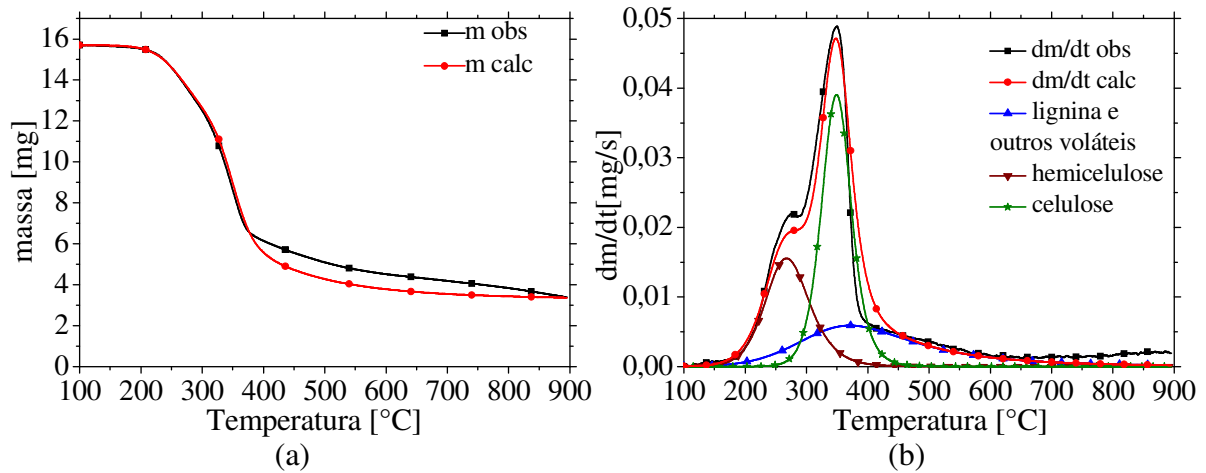


Figura 4.43 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 25°C/min).

A Tabela 4.17 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos estimados para cada reação indicadas nas Figuras 4.39 a 4.43. Nota-se que houve pouca variação na E_a com o aumento da taxa de aquecimento. Os valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial determinados estão dentro dos limites que foram relatados na literatura para materiais lignocelulósicos (CARDOSO et al., 2011; GRØNLI et al., 2002; SANTOS et al., 2012; VAMVUKA et al., 2010). Para todas as taxas de aquecimento, a celulose teve a maior energia de ativação (201,1–204,0 kJ/mol), seguida pela hemicelulose (109,5–112,5 kJ/mol). A decomposição da lignina apresentou a menor energia de ativação (57,3–61,3 kJ / mol).

Tabela 4.17 – Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em [°C/min], E_a em [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação.

β	Parâmetros	Lignina	Hemicelulose	Celulose
	n_i	3	2	2
5	E_a	60,0	112,5	201,7
	A	$1,8 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{15}$
10	E_a	57,3	111,5	201,1
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{15}$
15	E_a	56,2	109,5	201,6
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
20	E_a	61,3	110,0	202,0
	A	$3,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
25	E_a	59,3	111,5	204,0
	A	$2,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
$\overline{E_a}$ (kJ/mol)		58,82	111	212,08
desvio		2,05	1,22	1,12

A Tabela 4.18 mostra os coeficientes de determinação e desvios para as curvas TG e DTG, obtidos para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes na decomposição da casca de soja. Pode ser visto nessa tabela que os dados experimentais obtidos para a decomposição da casca de soja foram bem ajustados com as previsões do modelo. Os coeficientes de correlação variaram entre 0,901 e 0,998. Os ajustes apresentaram um pequeno desvio, sendo que o maior foi de 6,9%.

Tabela 4.18 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

β [°C/min]	R^2 para TG	Desvio para TG[%]	R^2 para DTG	Desvio para DTG [%]
5	0,954	6,14	0,901	6,9
10	0,993	2,44	0,952	4,94
15	0,998	1,28	0,978	3,29
20	0,982	3,91	0,96	4,57
25	0,991	2,69	0,962	4,36

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado a caracterização físico-química da casca de soja e a determinação de parâmetros cinéticos para a reação de degradação térmica dessa biomassa e para seus principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) puros. Foi realizado também uma avaliação sobre o efeito da adição de sais inorgânicos na decomposição térmica da casca de soja. Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

As principais conclusões do trabalho são apresentadas abaixo.

5.1.1 Caracterização físico química da casca de soja

O poder calorífico superior encontrado foi de 17,73 MJ/kg, valor relativamente alto, próximo a vários tipos de madeira, demonstrando que a casca de soja se apresenta como uma excelente fonte de energia.

A análise elementar mostra que a casca de soja apresenta um alto valor de oxigênio. Na análise imediata foi determinada a presença de uma baixa porcentagem de cinzas na biomassa (5,22%), fato importante, pois o teor de cinzas é um fator que influencia no rendimento dos produtos líquidos formados durante a pirólise rápida.

Na análise da composição química foi obtido um alto teor de holocelulose e um baixo teor de lignina.

5.1.2 Análises Termogravimétricas

Neste trabalho foram apresentadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) para a casca de soja, para os principais componentes da biomassa e para a casca de soja com adição de NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂. Através dessas curvas, foi possível realizar um estudo da decomposição térmica das amostras.

Nas curvas DTG para a casca de soja foi possível visualizar a presença de dois picos, o primeiro é referente, principalmente, a degradação da hemicelulose e o segundo corresponde a degradação da celulose.

As curvas TG e DTG para a casca de soja com adição de sais indicaram que houve uma redução da temperatura de degradação para as amostras de casca de soja com adição de 20 e 30% de ZnCl_2 e todas as amostras com adição de MgCl_2 . O efeito da redução de temperatura seguiu a seguinte ordem: $\text{MgCl}_2 > \text{ZnCl}_2$, sequência que segue a ordem de acidez dos cloretos. Esse resultado coincide com o reportado na literatura de que a atividade catalítica de cloretos metálicos incrementa com o aumento de sua acidez relativa. Para as amostras de casca de soja com adição de NaCl houve um aumento da temperatura de degradação em todas as concentrações adicionadas.

As curvas obtidas em todas as análises mostraram o efeito provocado pelo aumento da taxa de aquecimento. Em todos os casos, houve um aumento da temperatura de degradação com o aumento da taxa de aquecimento. Pode-se notar também um aumento da taxa de degradação máxima com o incremento da taxa de aquecimento.

Os valores de energia de ativação aparente foram determinados, segundo dois procedimentos clássicos amplamente reportados na literatura: uma metodologia diferencial (Friedman) e outra integral (Flynn-Wall-Ozawa). O modelo de Friedman resultou em valores ligeiramente mais elevados que o modelo de FWO. A energia de ativação para a casca de soja variou de 110–178 kJ/mol para o modelo de FWO e de 131–212 kJ/mol para o modelo de Friedman.

Os efeitos catalíticos dos três compostos inorgânicos adicionados à casca de soja, na análise termogravimétrica, foram evidenciados. A energia de ativação aparente estimada pela metodologia diferencial encontrou-se na faixa de 84,4–378,2 kJ/mol dependendo da conversão, tipo e concentração do sal inorgânico. A energia de ativação aparente estimada pela metodologia integral encontrou-se na faixa de 75–346,2 kJ/mol dependendo da conversão, tipo e concentração do sal inorgânico. Foi observado que apenas as amostras com adição de 20 e 30% de MgCl_2 apresentaram uma redução da energia de ativação em comparação com os valores encontrados para a casca de soja pura.

Os resultados encontrados para energia de ativação aparente não permitiram apontar, com segurança, a metodologia mais indicada (diferencial ou integral) para a estimativa desse parâmetro.

Os parâmetros cinéticos para a casca de soja foram determinados também pelo modelo

de reações paralelas e independentes. A celulose apresentou a maior energia de ativação (201,1–204,0 kJ/mol), seguida pela hemicelulose (109,5–112,5 kJ/mol) e a lignina (57,3–61,3 kJ / mol). A energia de ativação, determinada nesse modelo, teve pouca variação com o aumento da taxa de aquecimento.

Os resultados obtidos neste trabalho serão relevantes na etapa de projeto do reator de pirólise rápida da casca de soja em leito fluidizado. Também serão igualmente importantes para compreender melhor os rendimentos e composição das correntes (vapor, gás e *char*) produzidas no processo de pirólise rápida, da casca pura e com adição de sais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Determinar os parâmetros cinéticos, para as análises realizadas neste trabalho, por outras metodologias ou modelos reportados na literatura;
- Estudar a influência de outros aditivos como, por exemplo, CaO e TiO₂ na análise termogravimétrica da casca de soja;
- Investigar o efeito de catalisadores como, por exemplo, as zeolitas MCM-41 e ZSM-5 na análise termogravimétrica da casca de soja;
- Realizar a desmineralização da casca de soja e investigar os efeitos da retirada de constituintes inorgânicos na análise termogravimétrica;
- Realizar a pirólise analítica acoplada ao espectrômetro de massas da casca de soja pura e com adição dos sais inorgânicos estudados com o propósito de investigar o efeito desses aditivos na composição dos produtos formados;
- Promover a pirólise rápida da casca de soja pura e adicionada a alguns sais inorgânicos ou zeolitas, em unidade experimental de pirólise rápida que utiliza um reator em leito fluidizado borbulhante, para avaliar a influência no rendimento e composição do bio-óleo formado.

ANEXO A

ALGORITMOS PARA RESOLUÇÃO DO MODELO DE REAÇÕES PARALELAS E INDEPENDENTES

Descrição dos algoritmos

As análises termogravimétricas foram realizadas com medições de perda de massa a cada segundo. Esse decréscimo de massa não foi registrado como constante, em alguns instantes a redução da massa da amostra foi pequena o bastante para não ser registrada na balança presente no equipamento TGA (DTG-60H) que é sensível a 0,001 mg. Assim, a derivada da curva de perda de massa é nula em intervalos onde a massa da amostra permaneceu constante e sofre variações quando é registrado o decréscimo na massa da amostra.

O emprego de média móvel nos dados de derivada de perda de massa foi necessário para que fosse possível observar os diferentes picos na derivada de perda de massa. A Figura A.1 mostra curvas DTG para a casca de soja a 10°C/min, para diferentes pontos de média móvel.

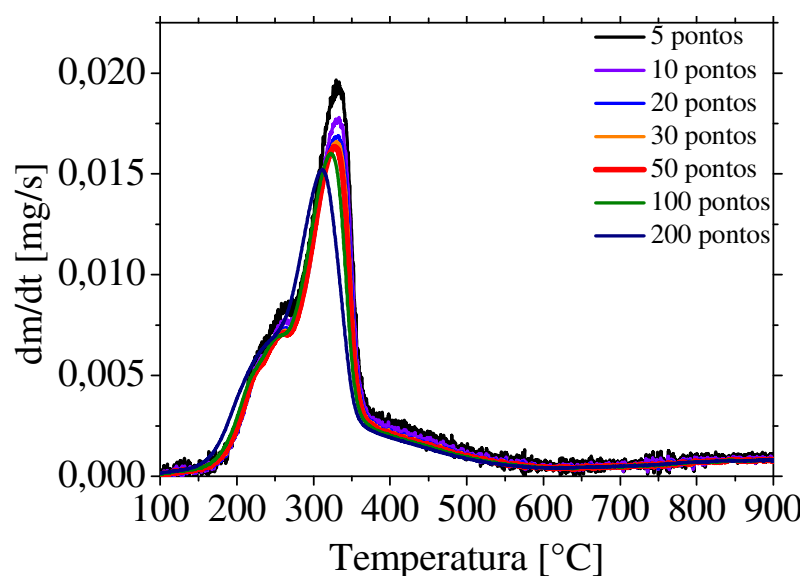


Figura A.1 – Derivadas de perda de massa para a taxa de 15°C/min para diferentes pontos de média móvel.

Cada número de pontos de média móvel gera uma curva diferente de derivada de perda de massa. Pode ser observado na Figura A.1 que para números menores de pontos as curvas ainda apresentam oscilações significativas. Já para números de pontos elevados, as curvas quase não apresentam oscilações, mas ocorre um deslocamento da curva para a esquerda, o que resultaria em uma curva diferente da real. Neste trabalho procurou-se utilizar nas curvas de derivada de perda de massa um número de pontos de média móvel que não

apresentasse uma curva com oscilações significativas e que não provocasse um deslocamento da curva.

Para cada taxa de aquecimento foi realizado uma análise do número de pontos que melhor ajustaria a curva (sem grandes oscilações e desvios) com aplicação da média móvel. Para as taxa de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min foram utilizados respectivamente 100, 50, 50, 20 e 20 pontos de média móvel para as curvas de derivada de perda de massa.

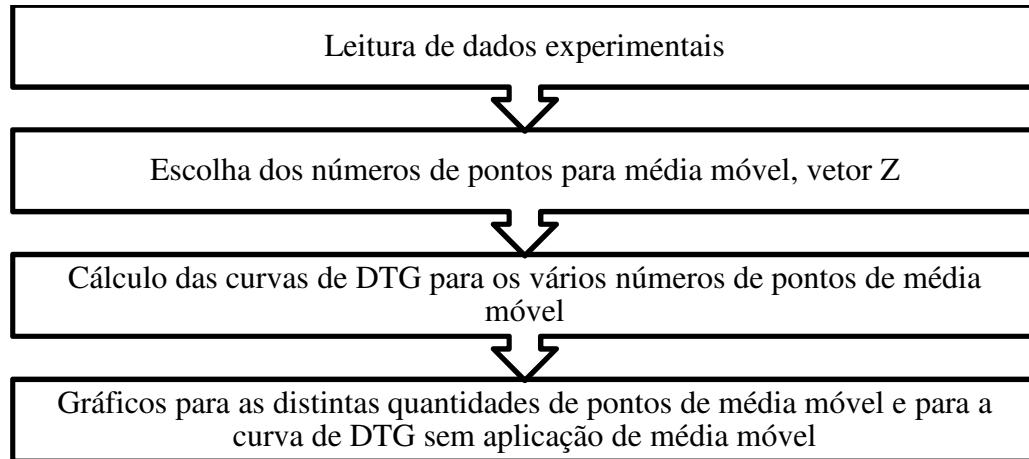
No algoritmo 2 foram escolhidas estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos para resolução do modelo de reações paralelas e independentes. As estimativas foram escolhidas de forma a gerar curvas de perda de massa e derivada de perda de massa próximas às experimentais.

O algoritmo 3 mostra a otimização dos valores de parâmetros cinéticos. A otimização foi feita empregando-se evolução diferencial (algoritmo 4).

A seguir são apresentados fluxogramas para o melhor entendimento dos algoritmos empregados para a resolução do modelo de reações paralelas e independentes. Os algoritmos implementados para a taxa de 10°C/min são mostrados após os fluxogramas. Os fluxogramas e algoritmos são os mesmos utilizados por Cardoso (2012) para resolução do modelo de reações paralelas e independentes para resíduo de tabaco.

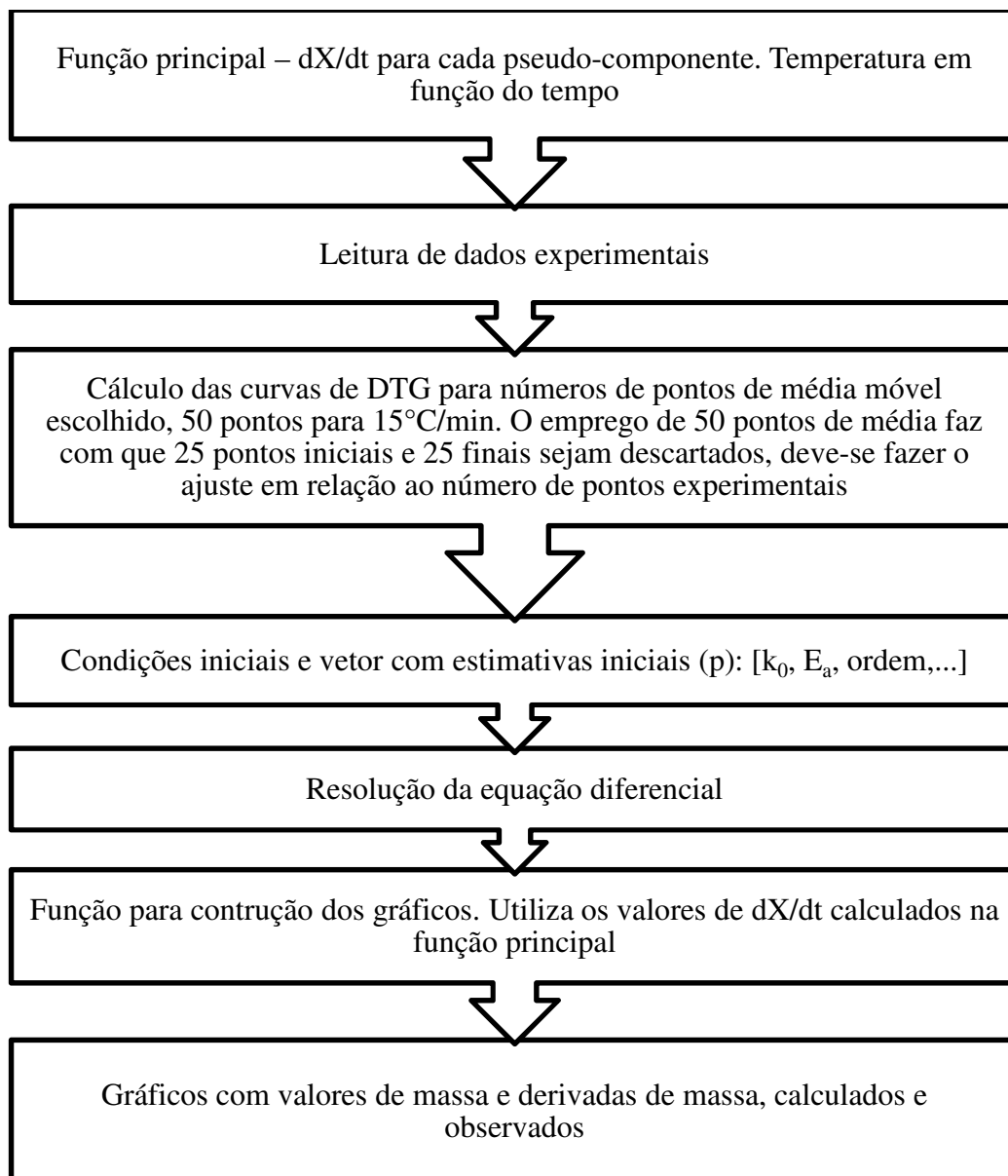
Fluxograma para algoritmo 1

Escolha do número de pontos para aplicação da média móvel



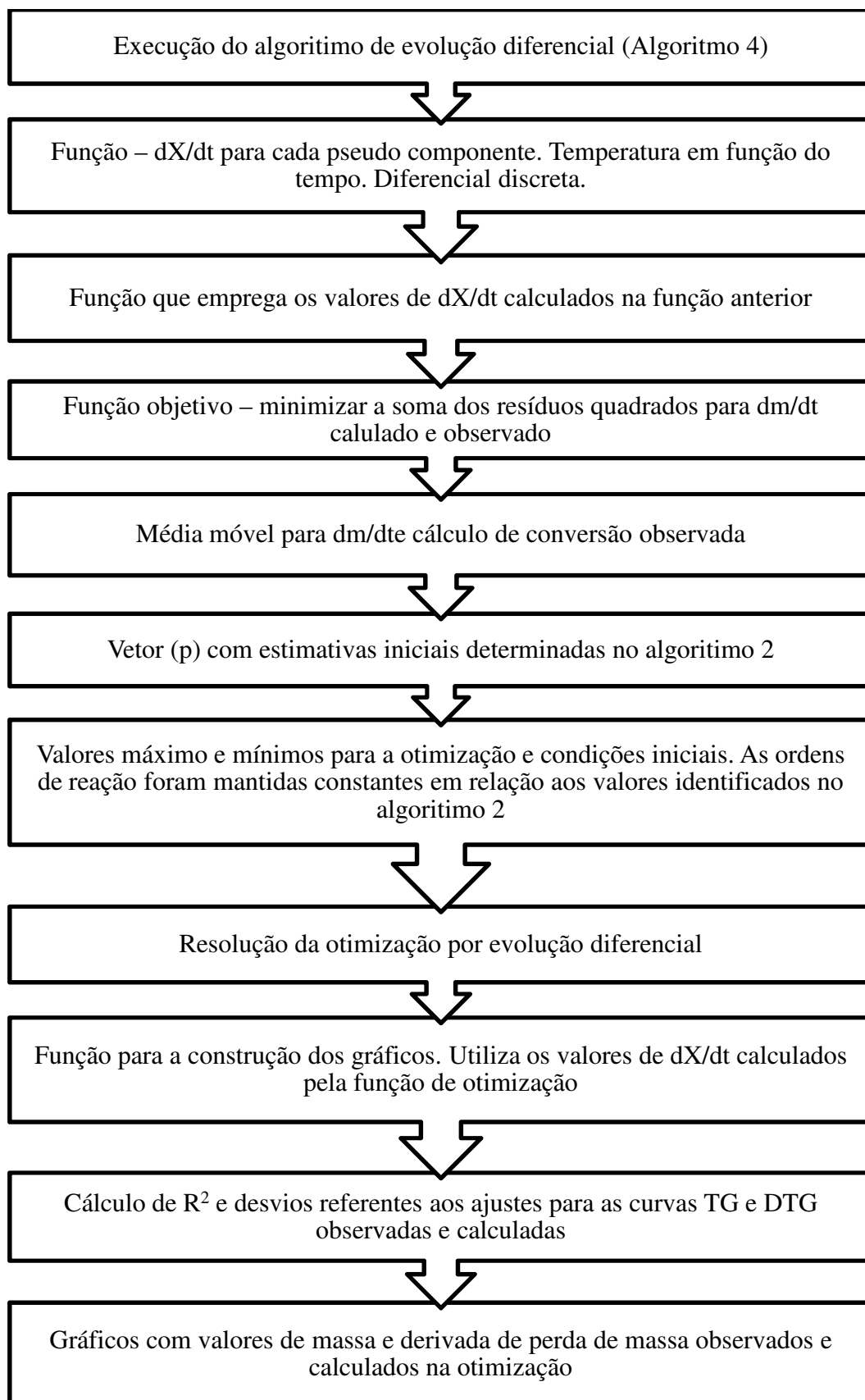
Fluxograma para Algoritmo 2

Determinação das estimativas iniciais para os parâmetros cinéticos



Fluxograma para Algoritmo 3

Otimização dos valores dos parâmetros cinéticos



Algoritmo 1**Escolha do número de pontos para aplicação da média móvel**

```
clc
clear
M=list();
Temp_obs_Media=list();
sheets = readxls('casca101.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:4905,1)';
Temp_obs = dados(2:4905,2)';
M_obs= dados(2:4905,3)';
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[5;10;20;30;50;100;200];
cor=['r','b','m','g','k','cyan','y'];
for j=1:length(Z)
for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
b(i+1)=sum(Temp_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
M(j)=a;
Temp_obs_Media(j)=b;
scf(0)
plot(-M(j)',cor(j));
end
scf(1)
plot(-DM_obs,'mo-')
```

Algoritmo 2

Determinação das estimativas iniciais para os parâmetros cinéticos

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

//-----Estimativas iniciais para parâmetros cinéticos-----

//-----Função principal-----
function [X]=fun1(t_obs, x, p, c, m)
xA=x(1);
xL=x(2);
xH=x(3);
X(1)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(370+10/60*t_obs)))*((1-xA)^p(3))
X(2)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(370+10/60*t_obs)))*((1-xL)^p(6))
X(3)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(370+10/60*t_obs)))*((1-xH)^p(9))
endfunction

//-----leitura de dados experimentais-----

sheets = readxls('casca101.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:4885,1)';
Temp_obs = dados(2:4885,2)';
M_obs= dados(2:4885,3)';
c=[0.3;0.25;0.43]
m=[14.40;2.97]

//----- média móvel para dm/dt-----
DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50];

```

```

for j=1:1
for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
DM=a;
end
dmdt_obs=-DM;

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];
t0=0;

//-----vetor de estimativas iniciais-----
p=[1e+02;5.5e+04;3;9e+8;1.098e+5;2;3.6e+15;2.001e+05;2]
//-----Resolver EDO-----
lista=list(fun1,p,c,m)
Xcal=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
    Xcalc(i)=c*Xcal(:,i);
end

//-----Função para gráficos-----
for i=1:length(t_obs)
yA=Xcal(1,i);
yL=Xcal(2,i);
yH=Xcal(3,i);
dm1(i)=p(1)*exp(-p(2)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*((1-yA)^p(3))*c(1)*(m(1)-m(2))
dm2(i)=p(4)*exp(-p(5)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*((1-yL)^p(6))*c(2)*(m(1)-m(2))
dm3(i)=p(7)*exp(-p(8)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*((1-yH)^p(9))*c(3)*(m(1)-m(2))
end
dXcalc=diff(Xcalc);
dMcalc=dXcalc.*(m(1)-m(2));
Mcalc=m(1)-(Xcalc*(m(1)-m(2)));

```

//-----Gráficos-----

scf(0)

clf()

subplot(1,2,1)

plot(Temp_obs,dm1,'r-.')

plot(Temp_obs,dm2,'b-.')

plot(Temp_obs,dm3,'g-.')

plot(Temp_obs(2:4884),dMcalc,'m-')

plot(Temp_obs(28:4860),dmdt_obs,'k-')

subplot(1,2,2)

plot(Temp_obs,M_obs,'b')

plot(Temp_obs,Mcalc,'r-.')

T=370+10/60*t_obs;

scf(1)

clf()

plot(Temp_obs,'r-.')

plot(T,'b-.')

disp(' F I M ')

Algoritmo 3**Otimização dos valores de parâmetros cinéticos**

```

clc
clear
lines(0)
mode(-1)

//-----Funções-----
stacksize('max')
exec('DiffEvol.sci')
function [M]=fdiscreto(x, t, p, c, m)
dt=diff(t);
xv=[x];
M=[c'*x*(m(1)-m(2))];
for i=1:length(t)-1
    xA=x(1);
    xL=x(2);
    xH=x(3);
    f(1)=(p(1)*10^3)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(370+10/60*t(i))))*(1-xA)^(p(3)*10)
    f(2)=(p(4)*10^9)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t(i))))*(1-xL)^(p(6)*10)
    f(3)=(p(7)*10^16)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t(i))))*(1-xH)^(p(9)*10)
    x=x+f*dt(i)
    xv=[xv x];
    M=[M;c'*x*(m(1)-m(2))];
end
M=M(28:4860);
endfunction

//-----
function [f]=funX(t, ycalc, p)
yA=ycalc(1);
yL=ycalc(2);

```

```

yH=ycalc(3);
f(1)=(p(1)*10^3)*exp((-p(2)*10^5)/(8.314*(370+10/60*t)))*(1-yA)^(p(3)*10)
f(2)=(p(4)*10^9)*exp((-p(5)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t)))*(1-yL)^(p(6)*10)
f(3)=(p(7)*10^16)*exp((-p(8)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t)))*(1-yH)^(p(9)*10)
f=real(f)
endfunction

```

//-----*Função objetivo*-----

```

function f_obj=f_custo_discreto(p, y);
t=y(1);
t0=y(2);
x0=y(3);
c=y(4);
dMdt_obs=y(5);
x0=zeros(3,1);
[dMcalc]=fdiscreto(x0,t,p,c,m)
for i=1:4823
otim(i)=(dMcalc(i)-dMdt_obs(i))^2;
end
f_obj=sum(otim);
endfunction

```

//-----*Programa principal*-----

```

y=list();
//-----leitura de dados experimentais-----
sheets = readxls('casca101.xls')
dados = sheets(1)
t_obs = dados(2:4885,1)';
Temp_obs = dados(2:4885,2)';
M_obs= dados(2:4885,3)';
c=[0.3;0.25;0.45]
m=[14.4;2.97]

```

//----- *média móvel para dm/dt*-----

```

DM=list();
DM_obs=diff(M_obs);
Z=[50];
for j=1:1
for i=0:length(DM_obs)-Z(j)-1
a(i+1)=sum(DM_obs(1+i:i+1+Z(j)))/Z(j);
end
DM=a;
end
dMdt_obs=-DM';
//-----cálculo de conversão observada-----
Xobservado=list();
X_obs=(m(1)-M_obs)/(m(1)-m(2));
Xobservado=X_obs;

//-----
VTR = 1.e-2;
D = 9;

p=[1e+02;5.5e+04;3.9e+8;1.11e+05;2;3.6e+15;2.001e+5;2];
v=[1e3,1e5,10,1e9,1e6,10,1e16,1e6,10];
for i=1:9
p2(i)=p(i)/v(i);
end
//-----Valores máximos e mínimos-----
//-----XVmin-----
XVmin=p2*0.995;
//ordens
XVmin(3)=p2(3);
XVmin(6)=p2(6);
XVmin(9)=p2(9);

//-----XVmax-----
XVmax=p2*1.005;

```

```

//ordens
XVmax(3)=p2(3);
XVmax(6)=p2(6);
XVmax(9)=p2(9);

// -----condições iniciais-----
x0=zeros(3,1);
X0=[0.0];
t0=0;

//-----Montar y-----
y(1)=t_obs;
y(2)=t0;
y(3)=X0;
y(4)=c;
y(5)=dMdt_obs;

//-----Evolução diferencial-----

NP = 200;
itermax = 50;
F = 0.8;
CR = 0.8;
strategy = 7
report = 5;

disp('*** C A L C U L A N D O ....')
[p_opt,fc,nf] =
DiffEvol(f_custo_discreto,VTR,D,XVmin,XVmax,y,NP,itermax,F,CR,strategy,report);
lista=list(funX,p_opt)
xcalc_opt=ode([x0],t0,t_obs,lista)
for i=1:length(t_obs)
    Xcalc_opt(i)=c'*xcalc_opt(:,i);
end

```

```
//-----Função para valores ótimos encontrados-----
for i=1:length(t_obs)
    yA=xcalc_opt(1,i);
    yL=xcalc_opt(2,i);
    yH=xcalc_opt(3,i);
    dm1(i)=((p_opt(1)*10^3)*exp((-p_opt(2)*10^5)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*(1-
    yA)^(p_opt(3)*10))*c(1)*(m(1)-m(2))
    dm2(i)=((p_opt(4)*10^9)*exp((-p_opt(5)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*(1-
    yL)^(p_opt(6)*10))*c(2)*(m(1)-m(2))
    dm3(i)=((p_opt(7)*10^16)*exp((-p_opt(8)*10^6)/(8.314*(370+10/60*t_obs(i))))*(1-
    yH)^(p_opt(9)*10))*c(3)*(m(1)-m(2))
end
dXcalc_opt=diff(Xcalc_opt);/1:2223
dMcalc_opt=dXcalc_opt.*(m(1)-m(2));/1:2223
Mcalc_opt=m(1)-(Xcalc_opt*(m(1)-m(2)));
for i=1:length(p)
    p_opt2(i)=p_opt(i)*v(i);
end
disp(p_opt2)
t=t_obs(28:4860);

//-----R2 e Desvio-----
//Curvas TG
Erro=sum((Mcalc_opt'-M_obs)^2);
A = length(Mcalc_opt);
Media_M_obs = mean(M_obs);
R2 = 1-((norm(Mcalc_opt'-M_obs))^2/((norm(M_obs-Media_M_obs))^2);
Desvio= 100*(Erro/A)^0.5/max(M_obs);
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas TG são: R2 = %g e Desvio =
%g\n",R2,Desvio)

//Curvas DTG
Erro1=dMcalc_opt(28:4860)'-dMdt_obs;
```

```

S_Erro = sum(Erro1.*Erro1);
B = length(dMcalc_opt);
Media_dM_obs = mean(dMdt_obs);
R21 = 1-((norm(dMcalc_opt(28:4860)'-dMdt_obs))^2/((norm(dMdt_obs-Media_dM_obs))^2);
Desvio1= 100*(S_Erro/B)^0.5/norm(max(dMdt_obs));
printf("Os valores de R2 e Desvio para o ajuste das curvas DTG são: R2 = %g e Desvio =
%g\n",R21,Desvio1)

//-----Gráficos-----
scf(1)
clf()
plot(Temp_obs,dm1','r-.')
plot(Temp_obs,dm2','b-.')
plot(Temp_obs,dm3','g-.')
plot(Temp_obs(2:4884),dMcalc_opt','m-')
plot(Temp_obs(28:4860),dMdt_obs,'k-');
scf(2)
clf()
plot(Temp_obs,M_obs,'b')
plot(Temp_obs,Mcalc_opt,'r-.')
disp(' F I M ')

//-----Salvar dados-----
M=[Temp_obs(28:4860)',M_obs(28:4860)',Mcalc_opt(28:4860),dMdt_obs'];
dM=[dm1(28:4860),dm2(28:4860),dm3(28:4860),dMcalc_opt(28:4860)];
fprintfMat('casca101dM4.dat',dM);
fprintfMat('casca101M4.dat',M);

```

Algoritmo 4

Evolução diferencial

```
mode(-1)
```

```
function [optarg, optval, nfeval]=DiffEvol(fct, VTR, D, XVmin, XVmax, USERDATA, NP,
    itermax, F, CR, strategy, report);
```

```
// Algoritmo de evolução diferencial de Rainer Storn
```

```
// (http://www.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html)
```

```
//
```

```
// Colaboradores para o desenvolvimento do código: Ken Price and Arnold Neumaier.
```

```
//
```

```
// Estratégias com cruzamento exponencial, testes com variáveis de entrada e nome
```

```
// da função arbitrária implementadas por Jim Van Zandt <jrv@vanzandt.mv.com>, 12/97.
```

```
//
```

```
// Versão do Scilab de Walter Di Carlo <walter.dicarlo@jrc.it> 03/04/99
```

```
// modificada por Helmut Jarausch <jarausch@igpm.rwth-aachen.de> 01/03/06
```

```
mode(0);
```

```
//-----Checando variáveis de entrada-----
```

```
err=[];
```

```
nargin = argn(2);
```

```
if nargin<1, error('DiffEvol 1st argument must be function name'); else
```

```
    if type(fct) ~= 'function'; err(1,length(err)+1)=1; end; end;
```

```
if nargin<2, VTR = 1.e-6; else
```

```
    if length(VTR)~=1; err(1,length(err)+1)=2; end; end;
```

```
if nargin<3, D = 2; else
```

```
    if length(D)~=1; err(1,length(err)+1)=3; end; end;
```

```
if nargin<4, XVmin = [-2 -2]';else
```

```
    if size(XVmin,1)~=D; err(1,length(err)+1)=4; end; end;
```

```
if nargin<5, XVmax = [2 2]'; else
```

```

    if size(XVmax,1)~=D; err(1,length(err)+1)=5; end; end;
if nargin<6, y=[]; end;
if nargin<7, NP = 10*D; else
    if length(NP)~=1; err(1,length(err)+1)=7; end; end;
if nargin<8, itermx = 200; else
    if length(itermx)~=1; err(1,length(err)+1)=8; end; end;
if nargin<11, strategy = 7; else
    if length(strategy)~=1; err(1,length(err)+1)=11; end; end;
if nargin<9, F = [0.8;0.6]; else
    if modulo(strategy,5) == 3
        if length(F)~=2; err(1,length(err)+1)=9; end;
        Lam= F(2);
    else
        if length(F)~=1; err(1,length(err)+1)=9; end;
    end
end;
F= F(1);
if nargin<10, CR = 0.5; else
    if length(CR)~=1; err(1,length(err)+1)=10; end; end;
if nargin<12, report = 10; else
    if length(report)~=1; err(1,length(err)+1)=12; end; end;

if length(err)>0
    printf('error in parameter %d\n', err);
    x_message('DiffEvol
(function,scalar,scalar,vector,vector,any,integer,integer,scalar,scalar,integer,integer)');
end;

if (NP < 5)
    NP=5;
    printf(' NP increased to minimal value 5\n');
end;
if ((CR < 0) | (CR > 1))
    CR=0.5;

```

```
    printf('CR should be from interval [0,1]; set to default value 0.5\n');
end;
if (itermax <= 0)
    itermax = 200;
    printf('itermax should be > 0; set to default value 200\n');
end;
report = floor(report);

//----Inicializar população e algumas matrizes-----

pop = zeros(D,NP);

for i=1:NP
    pop(:,i) = XVmin + grand(D,1,'def').*(XVmax - XVmin)./rand(D,1).*(XVmax - XVmin);
end;

popold = zeros(pop);
val = zeros(NP,1);
optarg = zeros(D,1);
optargit = zeros(D,1);
nfeval = 0;

//-----Avaliar o melhor resultado-----

ibest = 1;
val(1) = fct(pop(:,ibest),y);

optval = val(1);
nfeval = nfeval + 1;
for i=2:NP
    val(i) = fct(pop(:,i),y);
    nfeval = nfeval + 1;
    if (val(i) < optval)
        ibest = i;
```

```

    optval = val(i);
end;
end;
optargit = pop(:,ibest);
optvalit = optval;

optarg = optargit;

pm1 = zeros(D,NP);
pm2 = zeros(D,NP);
pm3 = zeros(D,NP);
pm4 = zeros(D,NP);
pm5 = zeros(D,NP);
bm = zeros(D,NP);
ui = zeros(D,NP);
mui = zeros(D,NP);
mpo = zeros(D,NP);
rot = (0:1:NP-1)';
rotd= (0:1:D-1)';
rt = zeros(NP,1);
rtd = zeros(D,1);
a1 = zeros(NP,1);
a2 = zeros(NP,1);
a3 = zeros(NP,1);
a4 = zeros(NP,1);
a5 = zeros(NP,1);
ind = zeros(4,1);

iter = 1;
while ((iter < itermax) & (optval > VTR))
    popold = pop;

    ind = grand(1,'prm',(1:4)');

```

```

a1 = grand(1,'prm',(1:NP)');
rt = modulo(rot+ind(1),NP);
a2 = a1(rt+1);
rt = modulo(rot+ind(2),NP);
a3 = a2(rt+1);
rt = modulo(rot+ind(3),NP);
a4 = a3(rt+1);
rt = modulo(rot+ind(4),NP);
a5 = a4(rt+1);

```

```

pm1 = popold(:,a1);
pm2 = popold(:,a2);
pm3 = popold(:,a3);
pm4 = popold(:,a4);
pm5 = popold(:,a5);

```

// Melhor resultado obtido

```

bm= optargit*ones(1,NP);
mui = (rand(D,NP) < CR) * 1;

```

```

if (strategy > 5)
    st = strategy-5;
else
    st = strategy;
    mui=sort(mui);
    for i=1:NP
        n=floor(rand()*D);
        if n > 0
            rtd = modulo(rotd+n,D);
            mui(:,i) = mui(rtd+1,i);
        end;
    end;
end;
mpo = (mui < 0.5) * 1;

```

```

select st
case 1
    ui = bm + F*(pm1 - pm2);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;
case 2
    ui = pm3 + F*(pm1 - pm2);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;
case 3
    ui = popold + Lam*(bm-popold) + F*(pm1 - pm2);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;
case 4
    ui = bm + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;
else
    ui = pm5 + F*(pm1 - pm2 + pm3 - pm4);
    ui = popold.*mpo + ui.*mui;
end;
// Modificação - Prof. Luis Cláudio Oliveira Lopes, 2008-----
for ii=1:D
    for jj=1:NP
        if ui(ii,jj)<XVmin(ii);
            ui(ii,jj)=XVmin(ii);
        end
        if ui(ii,jj)>XVmax(ii);
            ui(ii,jj)=XVmax(ii);
        end
    end
end
end
//-----end
//-----Seleção de vetores que entraram na nova população-----
for i=1:NP
    tempval = fct(ui(:,i),y);
    nfeval = nfeval + 1;
    if (tempval <= val(i))

```

```
    pop(:,i) = ui(:,i);
    val(i) = tempval;
    if (tempval < optval)
        optval = tempval;
        optarg = ui(:,i);
    end;
end;
end;

optargit = optarg;

//----Saída de resultados-----

if (report > 0)
    if (modulo(iter,report) == 0)
        printf('Iteration: %d, Best: %f, F: %f, CR: %f, NP: %d\n',iter,optval,F,CR,NP);
        for n=1:D
            printf('best(%d) = %f\n',n,optarg(n));
        end;
    end;
end;

iter = iter + 1;
end;
endfunction
```


REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. *Thermochimica Acta*, v. 517, p. 81–89, 2011.

ALLEN, T. Particle size measurement: Powder sampling and particle size measurement. Londres. Chapman & Hall, 1997.

AMARASEKARA, A. S.; EBEDE, C. C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200 C and identification of the products. *Bioresource technology*, v. 100, p. 5301-5304, 2009.

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Biomassa , 2005. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf). Acesso em 10 de Julho de 2013.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 91, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 2012.

BURNHAM, A. K.; DINH, L. N. A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, p. 479-490, 2007.

BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4171–4186, 2011.

CAMSIZER. Operating Manual Particle Size Analysis System CAMSIZER. Retsch Technology. Alemanha, 2010.

CARDOSO, C. R. *Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco*. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Tese de Doutorado. Uberlândia-MG, 2012.

CARDOSO, C. R.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, K. G.; ATAÍDE, C. H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 392-400, 2011.

CARDOSO, C. R.; OLIVEIRA, T. J. P.; SANTANA JUNIOR, J. A.; ATAÍDE, C. H. "Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions.". *Powder Technology*, v. 245, p. 105–114, 2013.

CARLSON, T. R.; JAE, J.; LIN, Y. C.; TOMPSETT, G. A.; HUBER, G. W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. *Journal of Catalysis*, v. 270, p. 110–124, 2010.

CHALOV, K. V.; LUGOVOY, Y. V.; DOLUDA, V. Y.; SIDOROV, A. I.; SULMAN, M. G.; KOSIVTSOV, Y. Y.; TKACHENKO, O. P.; SULMAN, E. M. Influence of metals chlorides on oil-slime thermocatalytic processing. *Chemical Engineering Journal*, v. 238, p. 219-226, 2014.

CHATTOPADHYAY, J.; KIM, C.; KIM, R.; PAK, D. Thermogravimetric study on pyrolysis of biomass with Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 72–76, 2009.

COLLARD, F. X.; BLIN, J.; BENSAXHRIA, A.; VALETTE, J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95, p. 213-226, 2012.

CONAB. 2012. COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. *Estudos de Prospeção de Mercado, Safra 2012/2013*. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_09_11_16_41_03_prospeccao_12_13.pdf. Acesso em 15 de Julho de 2013.

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*, v. 102, p. 6230–6238, 2011.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 30, p. 219–230, 2004.

DOYLE, C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 5, p. 285–292, 1961.

ELYOUNSSI, K.; COLLARD, F. X.; MATEKE, J. A. N.; BLIN, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study. *Fuel*, v. 96, p. 161–167, 2012.

EOM, I. Y.; KIM, J. Y.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 687–694, 2012.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Polymer Letters*, v. 4, n. 19, p. 323–330, 1966

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia*, v. 6, p. 183–195, 1964.

GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 17, p. 4201–4208, 2002.

HAN, L.; WANG, Q.; MA, Q.; YU, C.; LUO, Z.; CEN, K. Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 88, p. 199–206, 2010.

HUANG, Y. F.; KUAN, W. H.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). *Bioresource Technology*, v. 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, p. 4044-4098, 2006.

IONASHIRO, M. Giolito: *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo, Giz Editorial, 2005.

JUN, W.; MINGXU, Z.; MINGQIANG, C.; FANFEI, M.; SUPING, Z.; ZHENGWEI, R.; YONGJIE, Y. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica Acta*, v. 444, p.110–114, 2006.

KHELFA, A.; FINQUENEISEL, G.; AUBER, M.; WEBER, J. V. Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.92, p. 795-799, 2008.

LV, G. & WU, S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 97, p. 11–18, 2012.

MATOS, J. R. & MACHADO, L.D.B., "*Introdução à Análise Térmica e Termogravimetria*" In: CANEVAROLO, JR. & Sebastião, V. *Caracterização de Polímeros*, São Paulo, Brasil, Artliber Editora, 2004, p. 209–228.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, v. 83, p. 37–46, 2002.

MIRANDA, I. C. *Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: Bagaço e palha de cana de açúcar*. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro–RJ, 2009.

MIRANDA, M. R. S. *Bagaço de sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica*. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. Uberlândia–MG, 2011.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. J.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848-889, 2006.

MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D. *Análise térmica de Materiais*, I Editora, São Paulo – SP, 2002.

MURATA, K.; LIU, Y.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 94, p. 75–82, 2012.

NOWAKOWSKI, D. J.; JONES, J. M. Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 83, p. 12-25, 2008.

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

ORTEGA, A. A simple and precise linear integral method for isoconversional data. *Thermochimica Acta*, v. 474, p. 81–86, 2008.

OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource technology*, v. 102, p. 11234–11238, 2011.

OSAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem. Soc. Jpn.*, v. 38, p 1881–1886, 1965

OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect. *Thermochimica Acta*, v. 355, p. 35–42, 2000.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D., KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L.; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, v. 114, p. 663–669, 2012.

RESTLE, J.; FATURI, C.; ALVES FILHO, D. C; BRONDANI, I. L.; SILVA, J. H. S.; KUSS, F; SANTOS, C. V. M.; FERRE, J. J. Substituição do Grão de Sorgo por Casca de Soja na Dieta de Novilhos Terminados em Confinamento. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 33, n. 4, p. 1009–1015, 2004.

RUIZ, J. A.; JUÁREZ, M. C.; MORALES, M. P.; MUNÓZ, P.; MENDÍVIL, M. V. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 174–183, 2013.

SAIT, H. H.; HUSSAIN, A.; SALEMA, A. A.; ANI, F. N. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 382–389, 2012.

SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASENOR, J.; SANCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 163–172, 2012.

SANTOS, K. G.; LOBATO, F. S.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; BARROZO. Sensitivity analysis applied to independent parallel reaction model for pyrolysis of bagasse. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 11, p. 1989–1996, 2012.

SHIMADA, N.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 80–87, 2008.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy*, v. 97, p. 491–497, 2012.

SURI, A. & HORIO, M. Solid Biomass Combustion. Handbook of Combustion, v. 4: *Solid Fuels*, p. 85–140, 2010.

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

VAMVUKA, D.; TOPOUZI, V.; SFAKIOTAKIS, S. Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 9, p. 988–996, 2010.

VÁRHEGYI, G.; CZÉGENY, Z.; JAKAB, E.; MCADAMB, K.; LIU, C. Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 310–322, 2009.

WANG, D.; XIAO, R.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, p. 171–177, 2010.

WANG, J.; ZHANG, M.X.; CHEN, M.Q.; MIN, F.F.; ZHANG, S.P.; REN, Z.W.; YAN, Y.J. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochimica acta*, v. 444, p. 110–114, 2006.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E. U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, p. 1–27, 2000.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 1–33, 2011.

WILSON, L.; YANG, W.; BLASIAK, W.; JOHN, G. R.; MHILU, C. F. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 52, p. 191–198, 2011.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, v. 45, p. 651–671, 2004.

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

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. *Acta Scientiarum*, v. 23, n. 4, p. 937–943, 2001.

ZOU, X.; YAO, J.; YANG, X.; SONG, W.; LIN, W. Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite. *Energy & fuels*, v. 21, p. 619–624, 2007.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS E LIGNINA

Extrativos Totais

1. Pesar o equivalente a 1g de casca de soja seca (livre de umidade) e transferir para saquinho de papel filtro;
2. Colocar a amostra no corpo do extrator;
3. Fazer a extração com álcool:tolueno (1:2) e álcool 96° GL, durante 8 horas em cada solvente, deixando secar ao ar após cada extração;
4. Ligar o banho-maria e mantê-lo em ebulição;
5. Transferir toda a amostra do saquinho para Erlenmeyer de 250 mL;
6. Adicionar 100 mL de água destilada e colocar o Erlenmeyer no banho-maria (que já deverá estar fervendo) e cobri-lo;
7. Agitar suavemente a cada 15 minutos;
8. Após três horas filtrar através de cadinho de vidro sinterizado tarado, transferindo toda a casca de soja do Erlenmeyer para o cadinho;
9. Lavar o cadinho com 250mL de água quente;
10. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante;
11. Pesar o cadinho seco;
12. Calcular o teor de Extrativos Totais (*E.T.*) através da Equação (24):

$$E.T. = (1 - \text{massa da amostra})100 \quad (24)$$

Lignina

1. Pesar 300mg de casca de soja livre de extrativos seca e transferir para Erlenmeyer de 250 mL;
2. Adicionar 3 mL de H_2SO_4 72% resfriado a $10 - 12^\circ\text{C}$;
3. Manter em banho-maria a $30 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastonete;
4. Retirar do banho-maria e adicionar 84mL de água destilada quente, transformando o H_2SO_4 72% em H_2SO_4 3%;
5. Colocar o Erlenmeyer em autoclave, devidamente vedado com papel alumínio, a 118°C (27psi) durante 60 minutos;
6. Filtrar através de cadinho sinterizado tarado, fazendo um fundo com papel de filtro, e transferir toda a lignina do Erlenmeyer para o cadinho;

7. Lavar com 700 mL de água quente;
8. Levar o cadinho à estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante;
9. Pesar o cadinho seco;
10. Calcular o teor de lignina residual ($L.R.$) através da equação:

$$L.R.(%) = \left(\frac{\text{massa seca final}}{\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}}} \right) 100 \quad (25)$$

onde, massa seca final é a massa de lignina seca já descontando a tara do cadinho, em gramas;

11. Transferir o filtrado obtido nos itens 18 e 19 para balão volumétrico de 1000 mL, completando o volume com água destilada;
12. Preparar prova em branco, diluindo 3 mL de ácido sulfúrico 72% para 1000mL;
13. Utilizando a cubeta de quartzo e a prova em branco, ajustar o espectrofotômetro em 0 de absorbância no comprimento de onda 215nm (L215) e 280nm (L280);
14. Prosseguir com a leitura dos filtrados;
15. Calcular os teores de lignina solúvel ($L.S.$) e lignina total ($L.T.$) através das equações:

$$L.S.(%) = \left[\frac{4,53(L215 - L280)}{300 \left(\frac{0,3}{1 - \frac{E.T.}{100}} \right)} \right] 100 \quad (26)$$

$$L.T.(%) = L.R.(%) + L.S.(%) \quad (27)$$

APÊNDICE B

ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas para a casca de soja pura e com adição de sais inorgânicos foram realizadas em triplicata, e as análises termogravimétricas para os monocomponentes foram realizadas em duplicata. Neste anexo serão apresentados os resultados referentes as réplicas e as tréplicas que não foram mostrados. Todas as análises apresentaram resultados similares às apresentadas anteriormente.

B₁ Análises Termogravimétricas para a casca de soja

Abaixo são apresentados as Figuras referentes a réplica e a tréplica para a casca de soja.

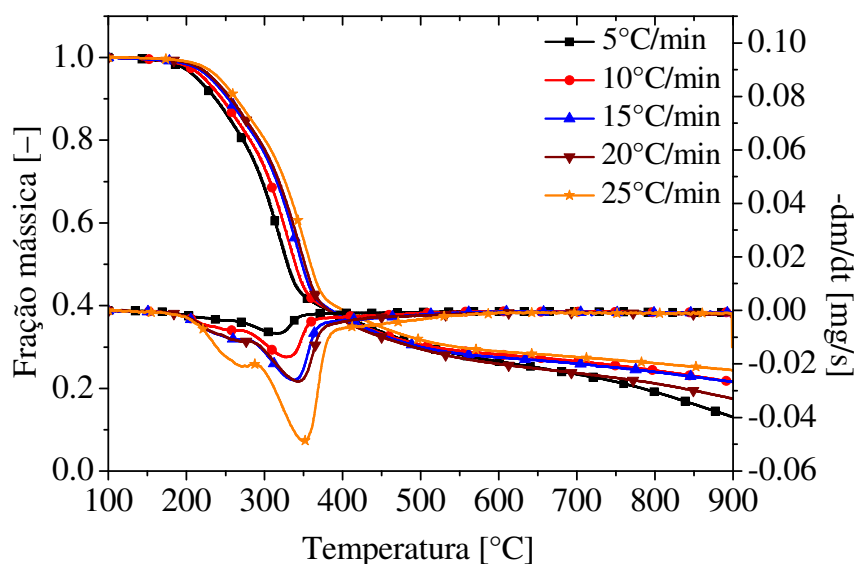


Figura B.1 – Curvas TG e DTG para a casca de soja (réplica).

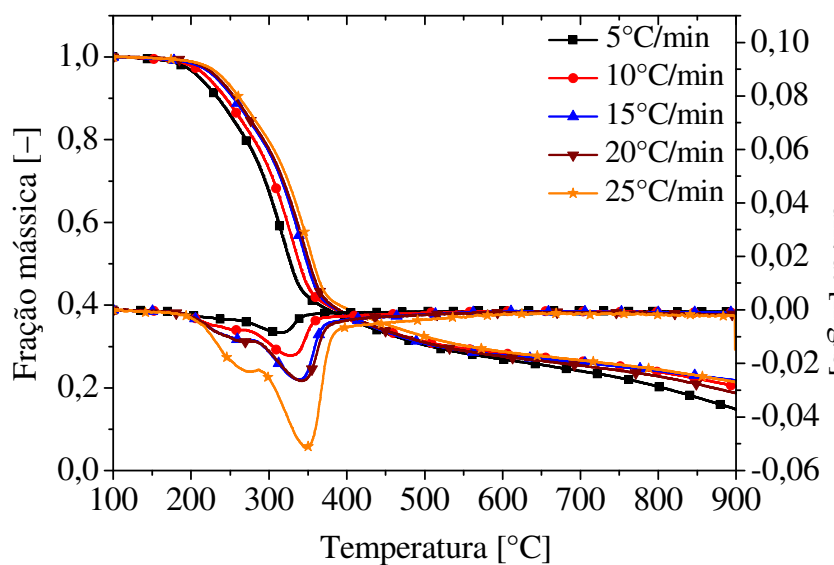


Figura B.2 – Curvas TG e DTG para a casca de soja (tréplica).

B₂ Análises Termogravimétricas para os monocomponentes puros (celulose, hemicelulose e lignina)

Nesta seção são apresentadas as Figuras referentes as réplicas para os monocomponentes puros.

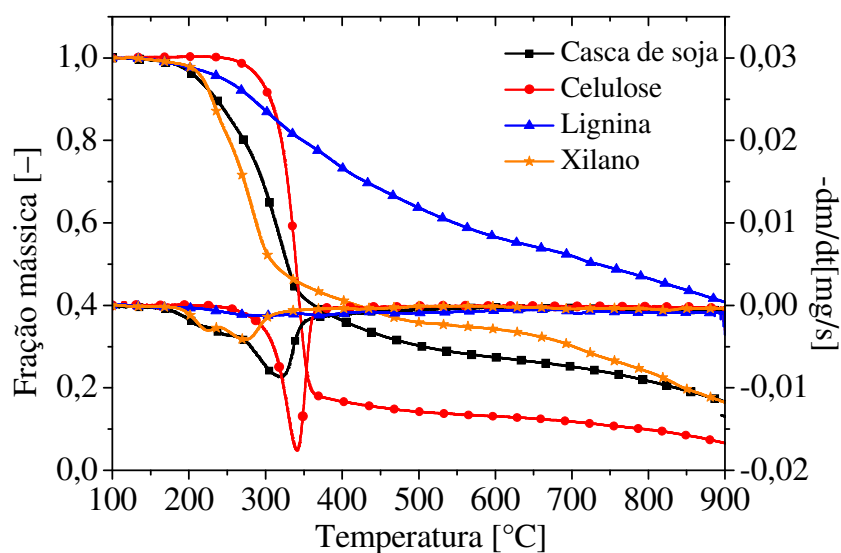


Figura B.3 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).

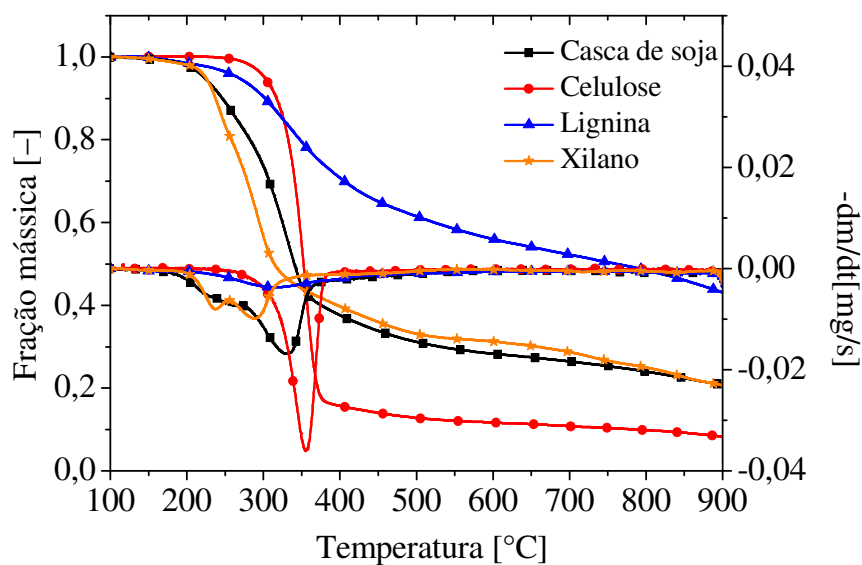


Figura B.4 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).

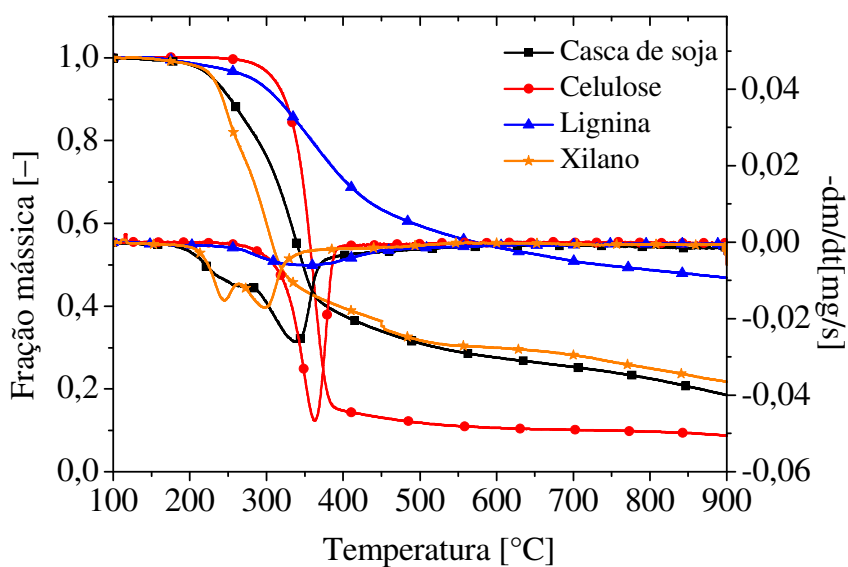


Figura B.5 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).

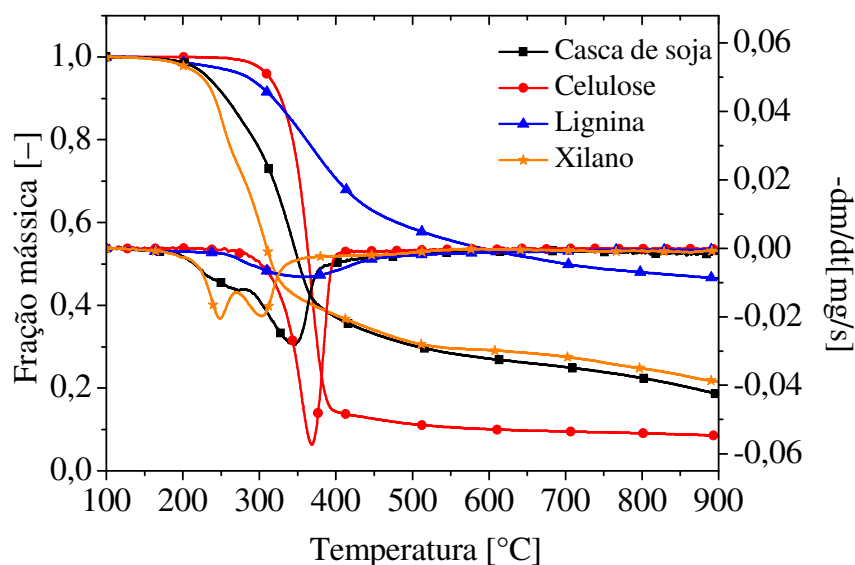


Figura B.6 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 20°C/min) (réplica).

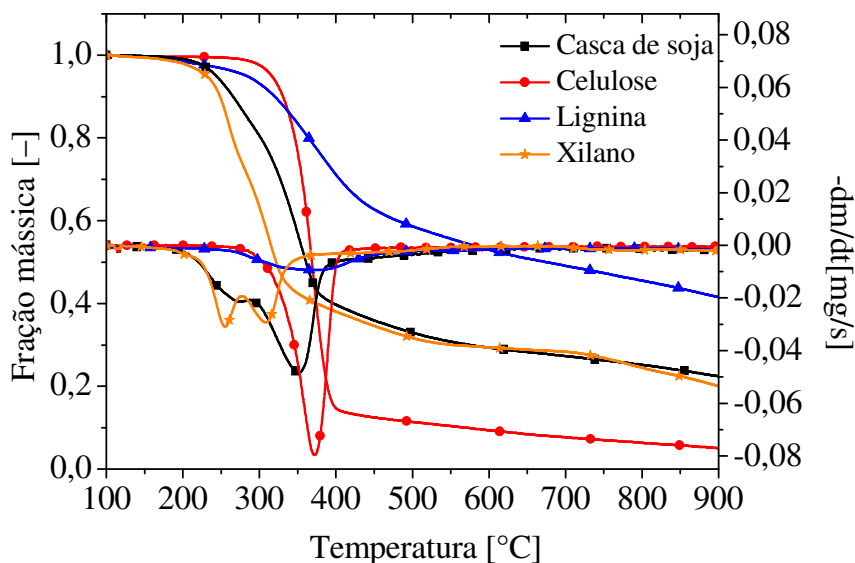


Figura B.7 – Curvas TG e DTG para os monocomponentes e casca de soja (taxa de aquecimento: 25°C/min) (réplica).

B₃ Análises termogravimétricas para a casca de soja adicionada de NaCl

Abaixo são apresentados as Figuras referentes às réplicas e as tréplicas para a casca de soja com adição de NaCl. São apresentadas também a réplica e tréplica para a tabela que mostra as mudanças na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl, em diferentes taxas de aquecimento.

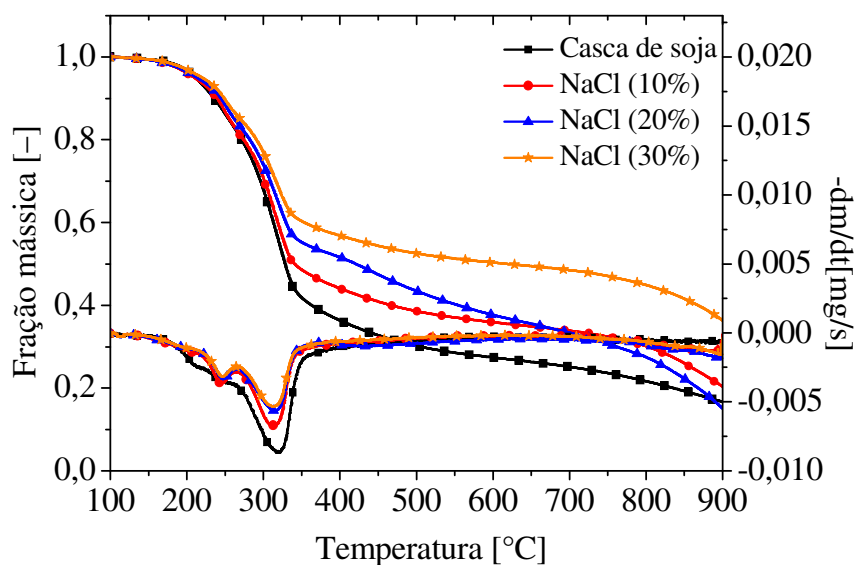


Figura B.8 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).

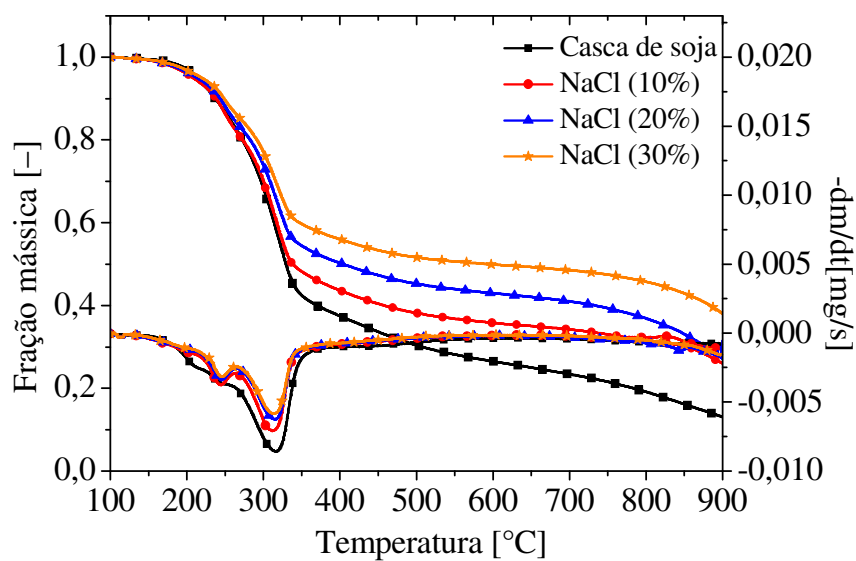


Figura B.9 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).

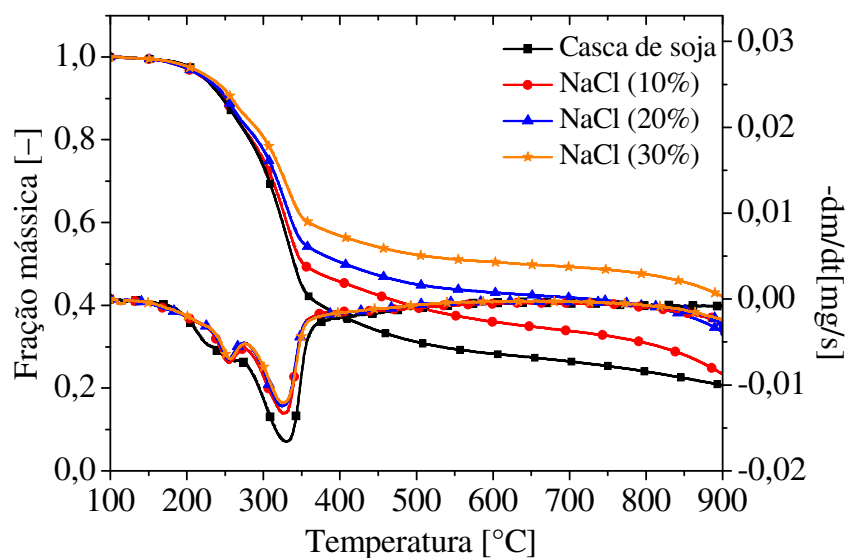


Figura B.10 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (réplica).

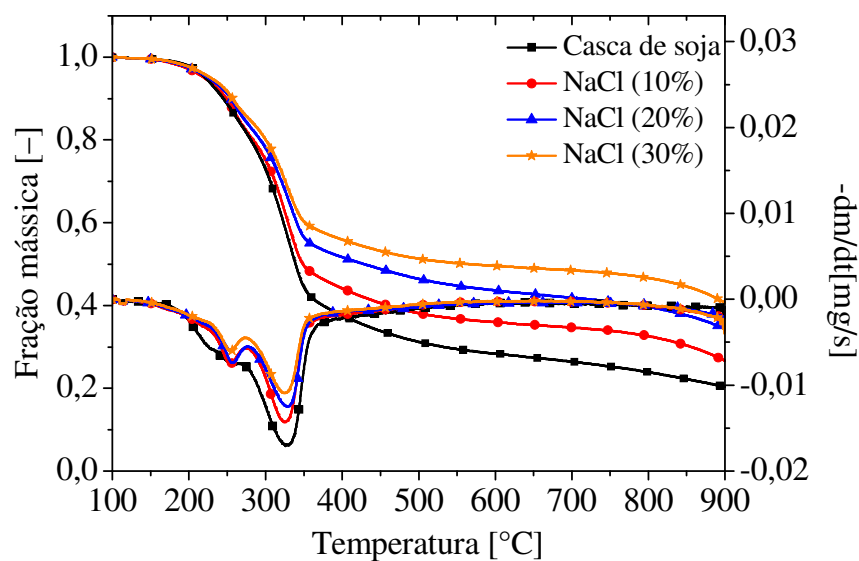


Figura B.11 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 10°C/min) (tréplica).

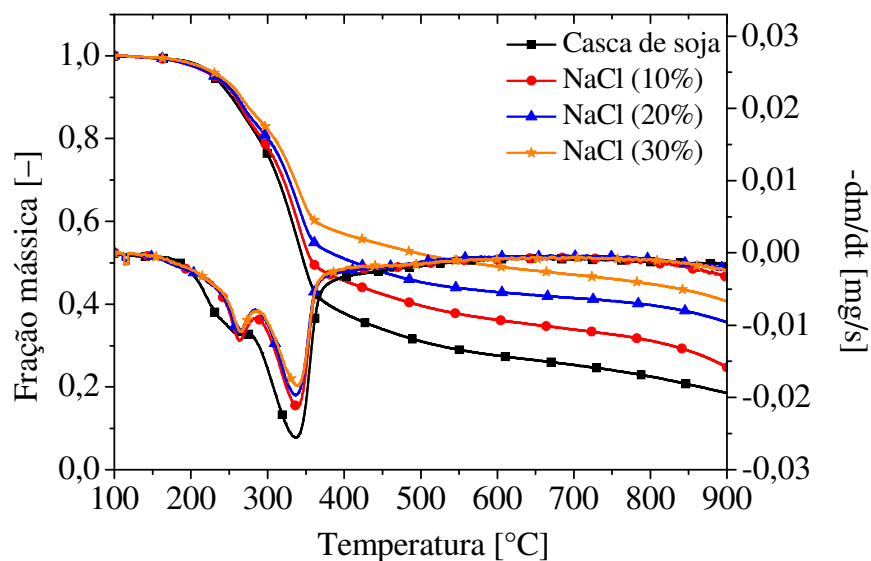


Figura B.12 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).

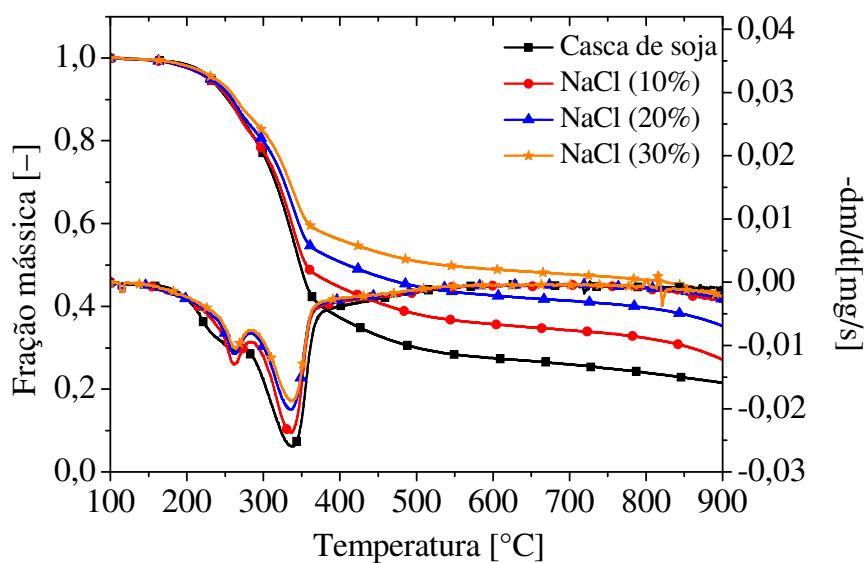


Figura B.13 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (tréplica).

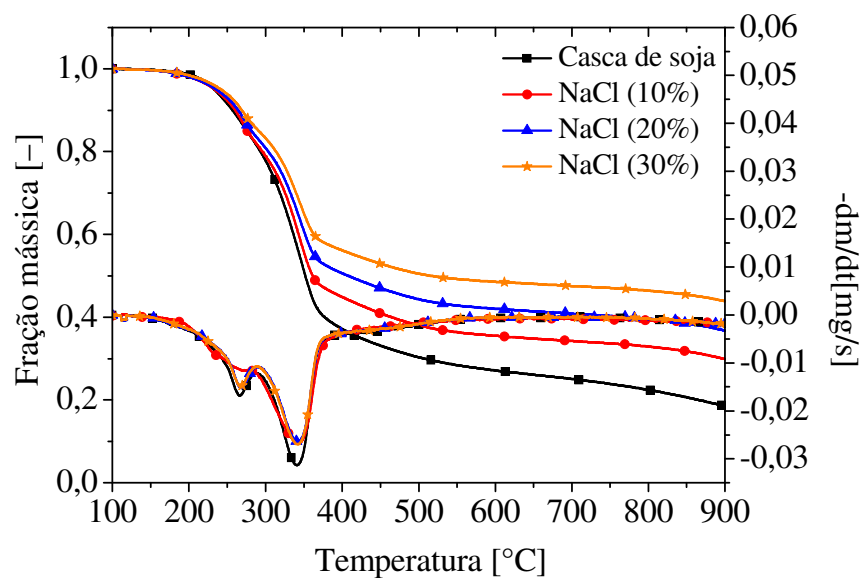


Figura B.14 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (réplica).

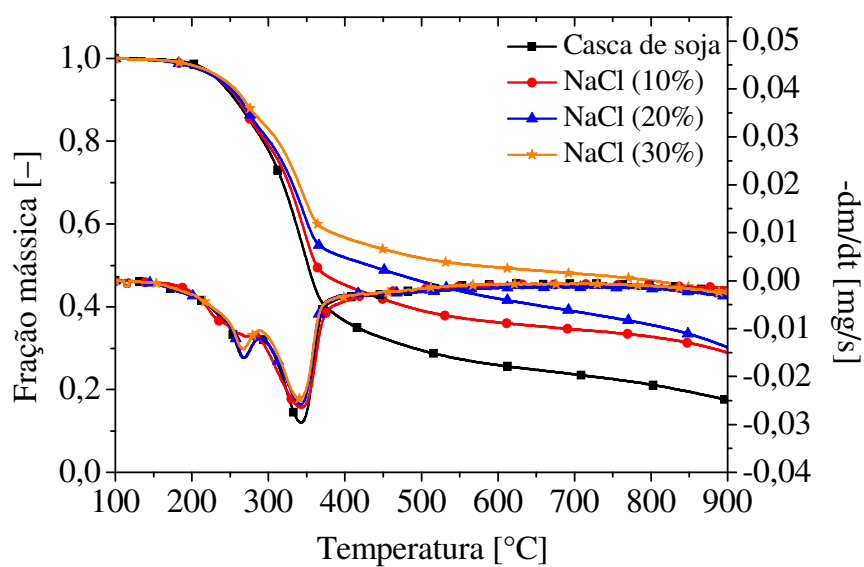


Figura B.15 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

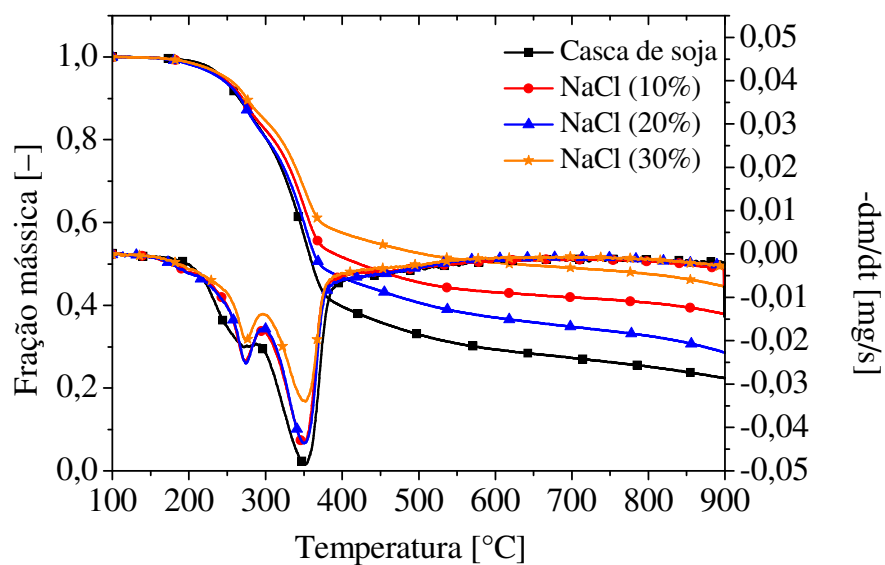


Figura B.16 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (réplica).

Tabela B.1 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja (réplica).

Concentração de NaCl adicionado	Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C)
0%	5	233-295
	10	241-305
	15	250-314
	20	253-317
	25	260-324
10%	5	234-298
	10	244-309
	15	251-318
	20	257-324
	25	264-329
20%	5	239-306
	10	248-316
	15	255-325
	20	259-329
	25	268-337
30%	5	243-314
	10	253-324
	15	261-332
	20	264-337
	25	272-345

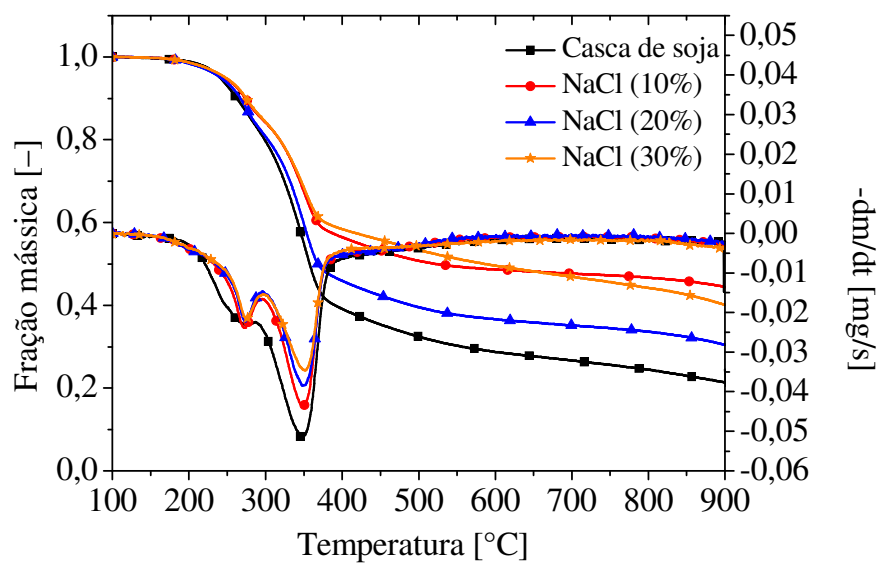


Figura B.17 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de NaCl em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 25°C/min) (tréplica).

Tabela B.2 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de NaCl a casca de soja (tréplica).

Concentração de NaCl adicionado	Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C)
0%	5	230-293
	10	241-304
	15	251-315
	20	253-317
	25	259-323
10%	5	236-300
	10	244-310
	15	251-317
	20	257-323
	25	264-330
20%	5	239-307
	10	250-318
	15	256-325
	20	261-331
	25	270-338
30%	5	244-313
	10	253-324
	15	260-332
	20	264-337
	25	271-345

B₄ Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de ZnCl₂

Abaixo são apresentados as Figuras referentes as réplicas e as tréplicas para a casca de soja com adição de ZnCl₂. São apresentadas também a réplica e tréplica para a tabela que mostra as mudanças na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl₂, em diferentes taxas de aquecimento.

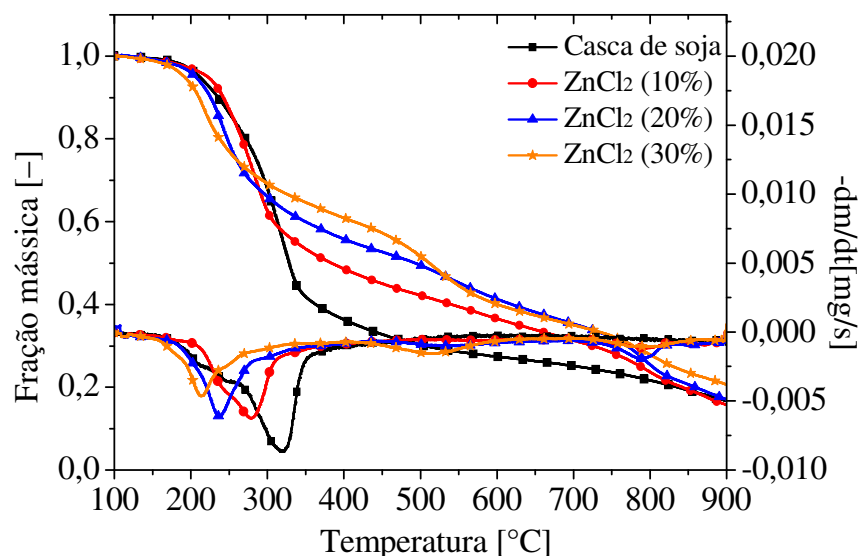


Figura B.18 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).

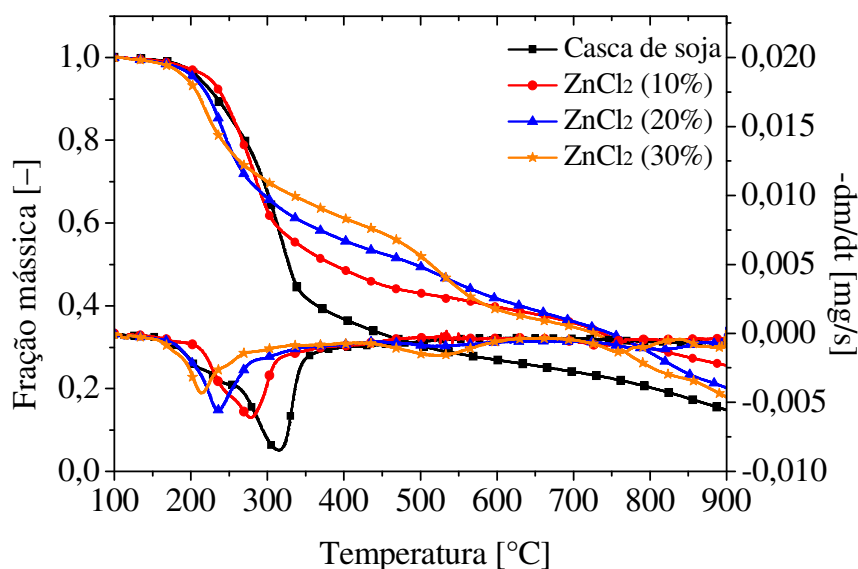


Figura B.19 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).

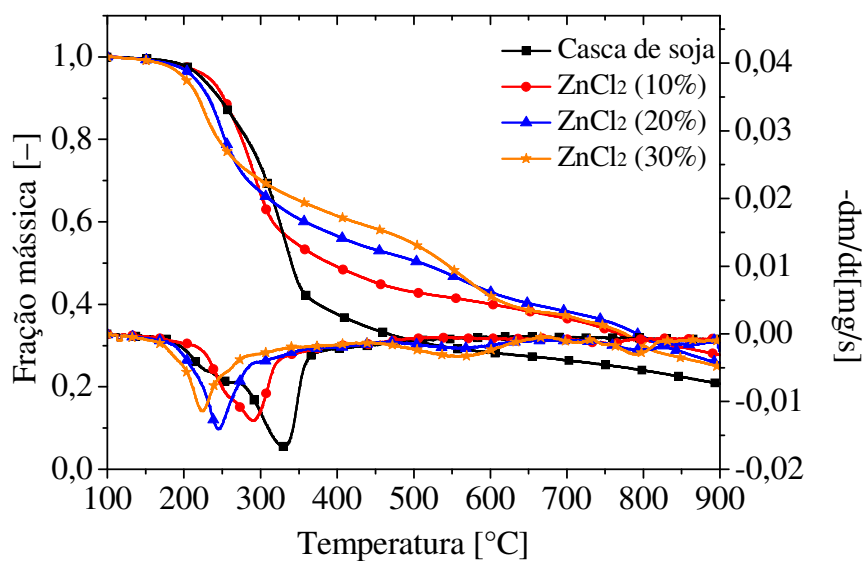


Figura B.20 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (réplica).

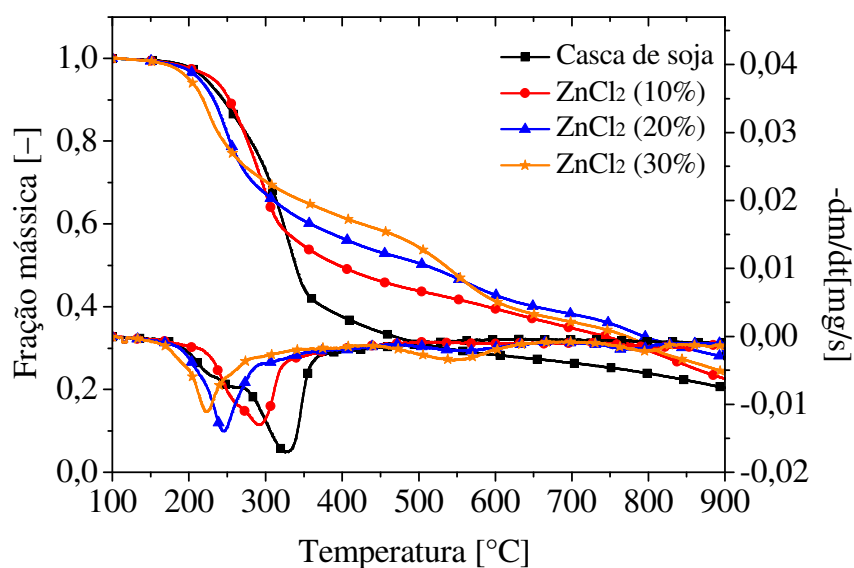


Figura B.21 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

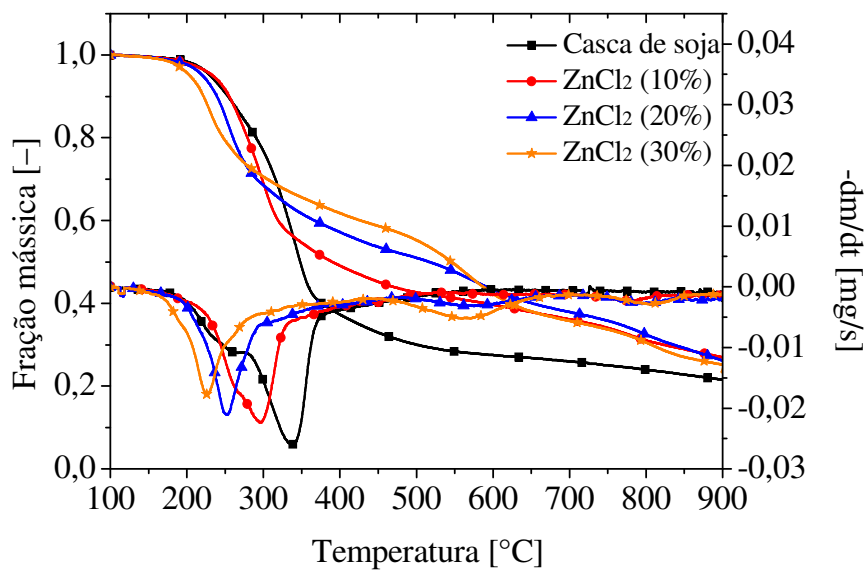


Figura B.22 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (réplica).

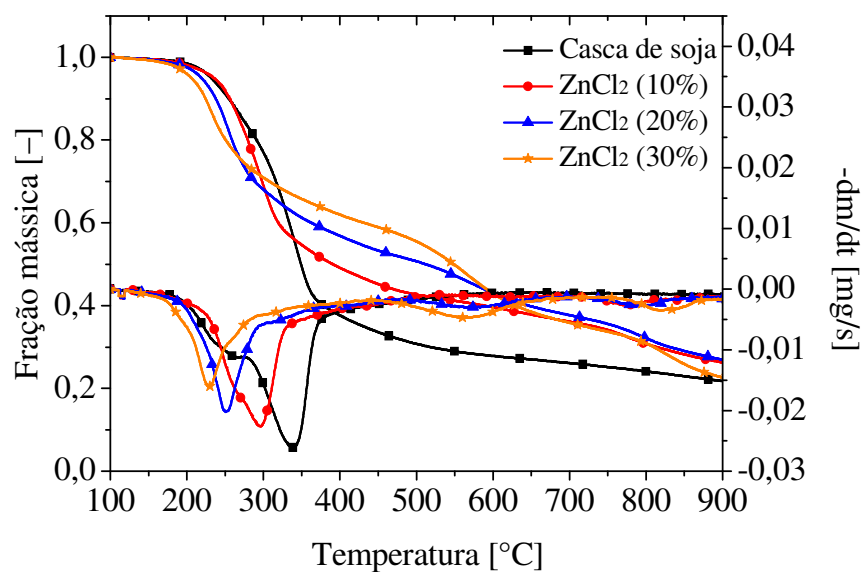


Figura B.23 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 15°C/min) (tréplica).

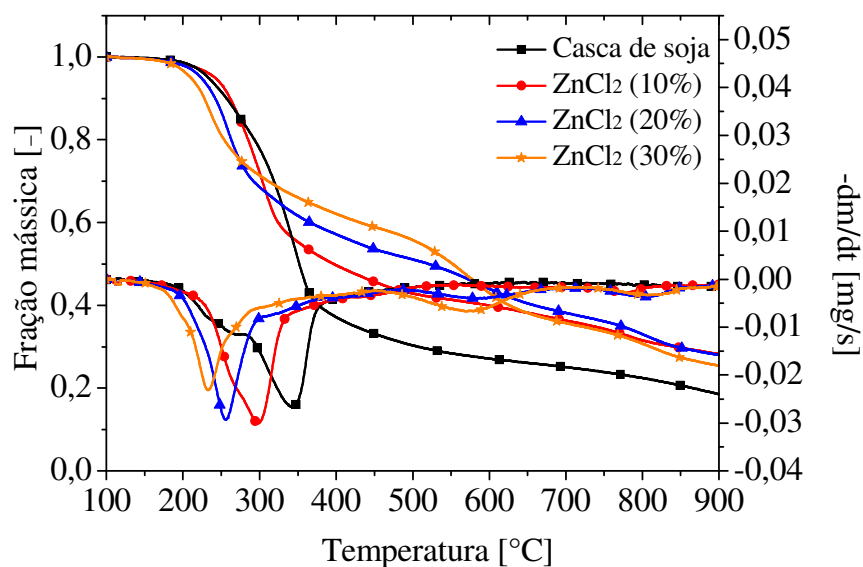


Figura B.24 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (réplica).

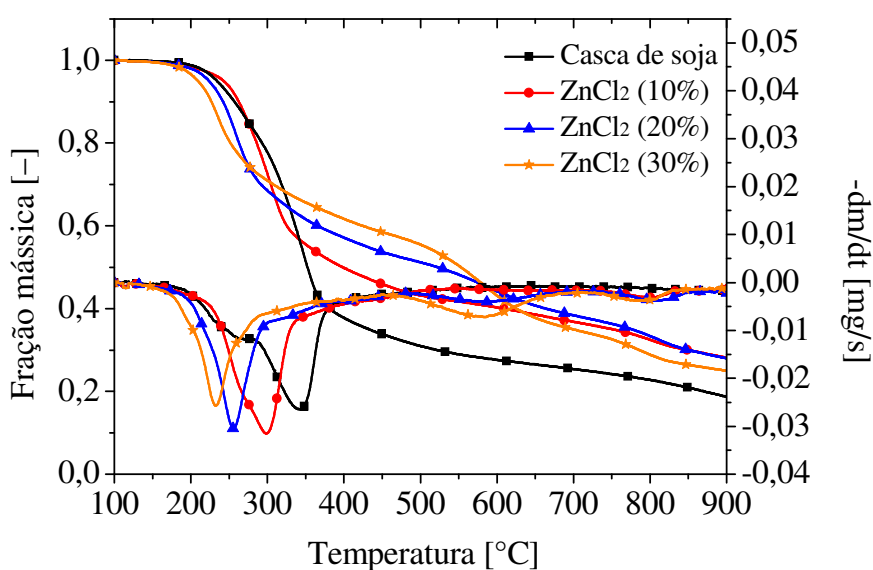


Figura B.25 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

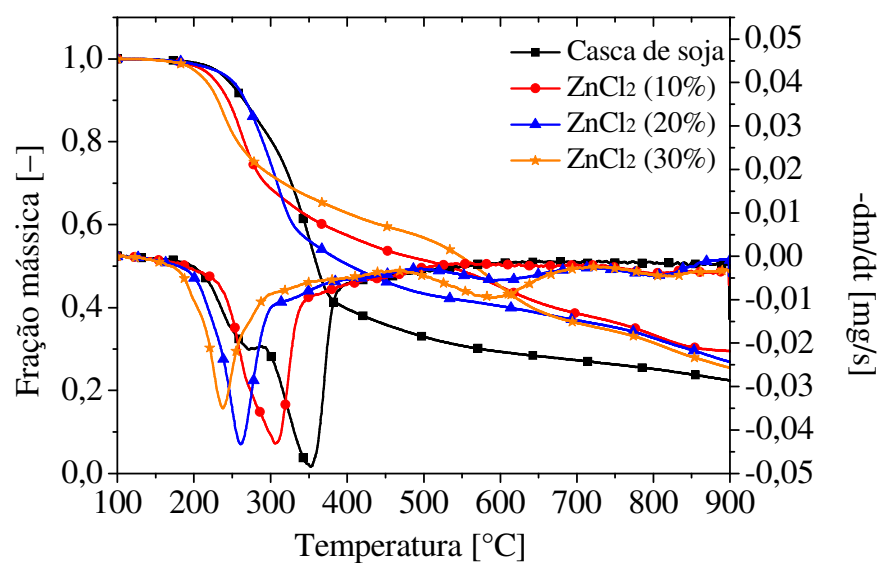


Figura B.26 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).

Tabela B.3 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl_2 a casca de soja (réplica).

Concentração de ZnCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^\circ\text{C}$)
0%	5	233-295
	10	241-305
	15	250-314
	20	253-317
	25	260-324
10%	5	240-284
	10	250-294
	15	253-297
	20	261-303
	25	263-306
20%	5	222-272
	10	230-280
	15	236-286
	20	239-287
	25	244-291
30%	5	208-287
	10	215-295
	15	219-297
	20	226-303
	25	228-305

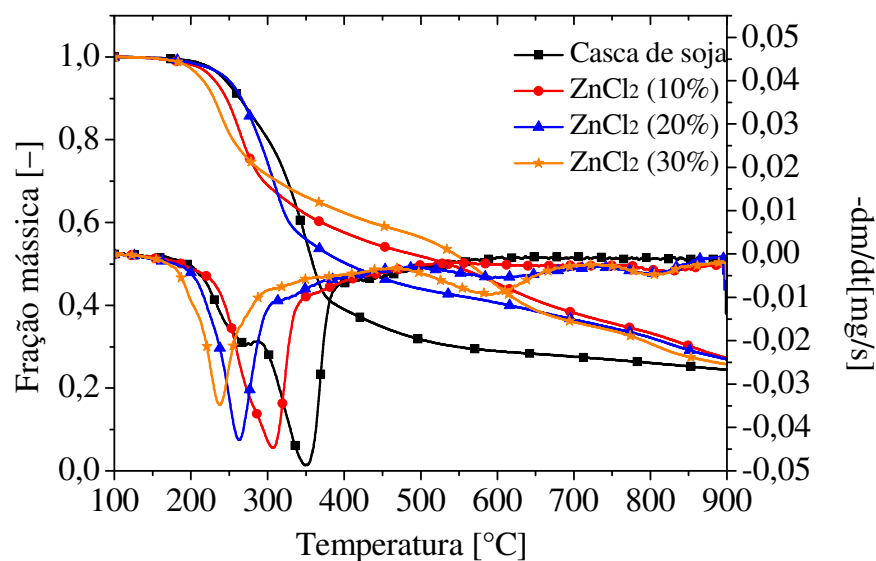


Figura B.27 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de ZnCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

Tabela B.4 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de ZnCl_2 a casca de soja (tréplica).

Concentração de ZnCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^\circ\text{C}$)
0%	5	230-293
	10	241-304
	15	251-315
	20	253-317
	25	259-323
10%	5	240-284
	10	250-294
	15	253-297
	20	260-303
	25	263-307
20%	5	221-273
	10	229-279
	15	235-284
	20	239-287
	25	243-290
30%	5	210-290
	10	216-294
	15	222-299
	20	225-300
	25	229-307

B₅ Análise termogravimétrica para a casca de soja adicionada de MgCl₂

Nesta seção são apresentadas as figuras referentes as réplicas e as trélicas para a casca de soja com adição de MgCl₂. São apresentadas também a réplica e tréplica para a tabela que mostra as mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de MgCl₂, em diferentes taxas de aquecimento.

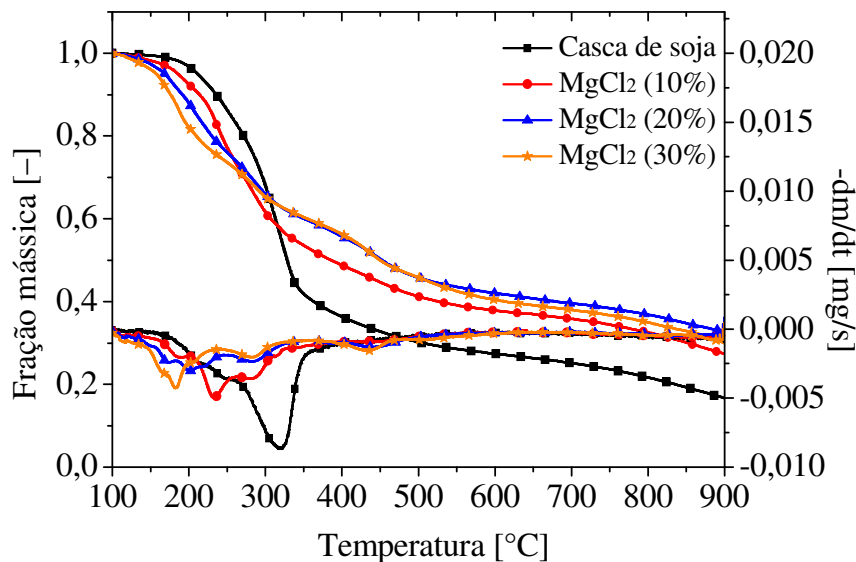


Figura B.28 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (réplica).

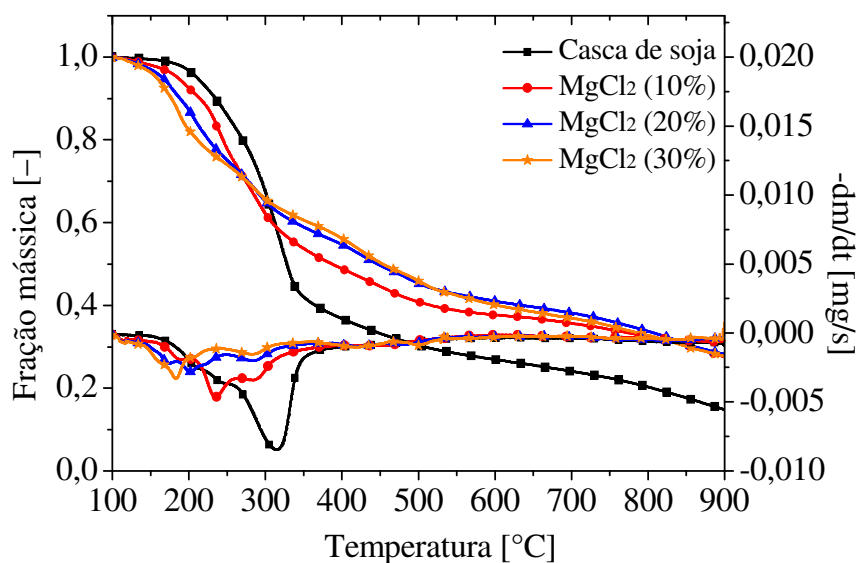


Figura B.29 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl₂ em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: 5°C/min) (tréplica).

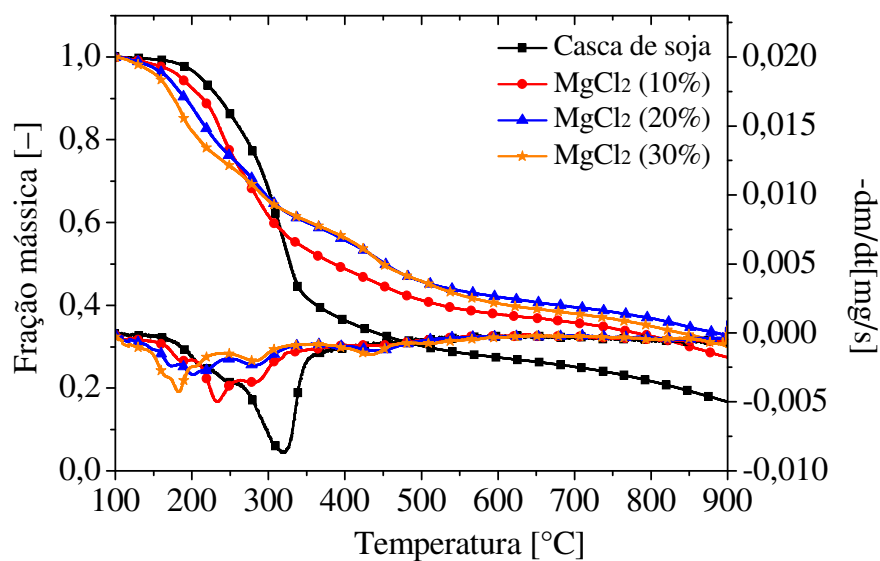


Figura B.30 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (réplica).

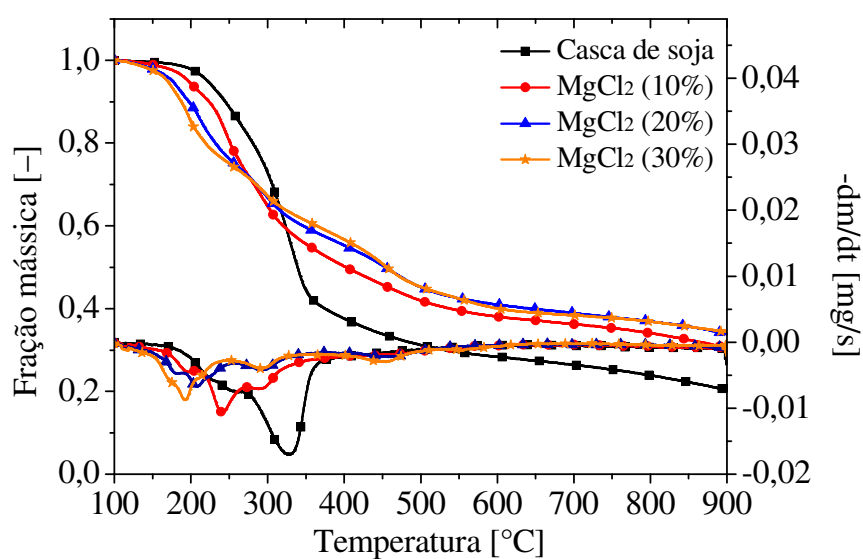


Figura B.31 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

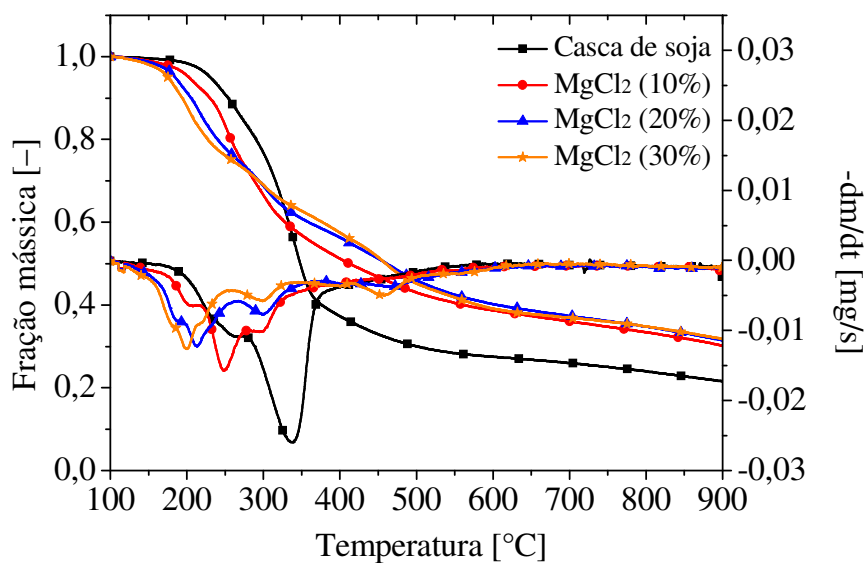


Figura B.32 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).

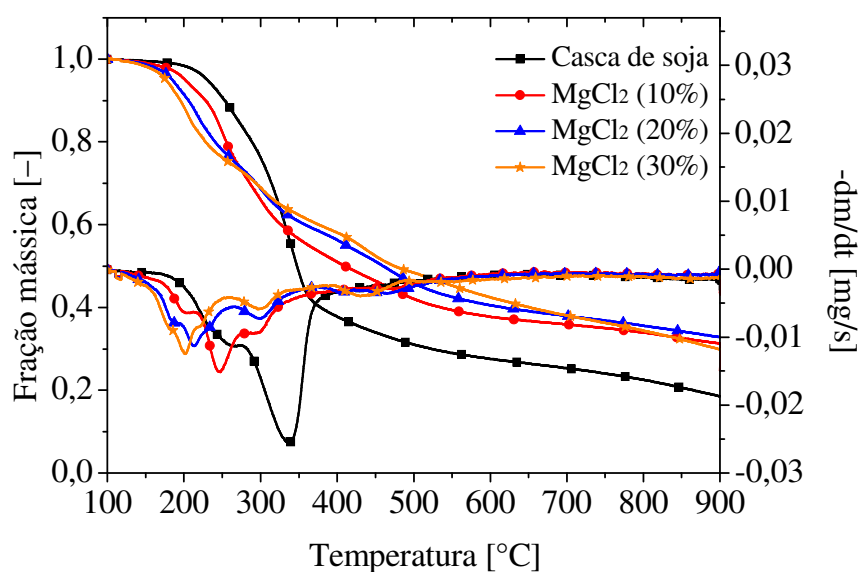


Figura B.33 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $15^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

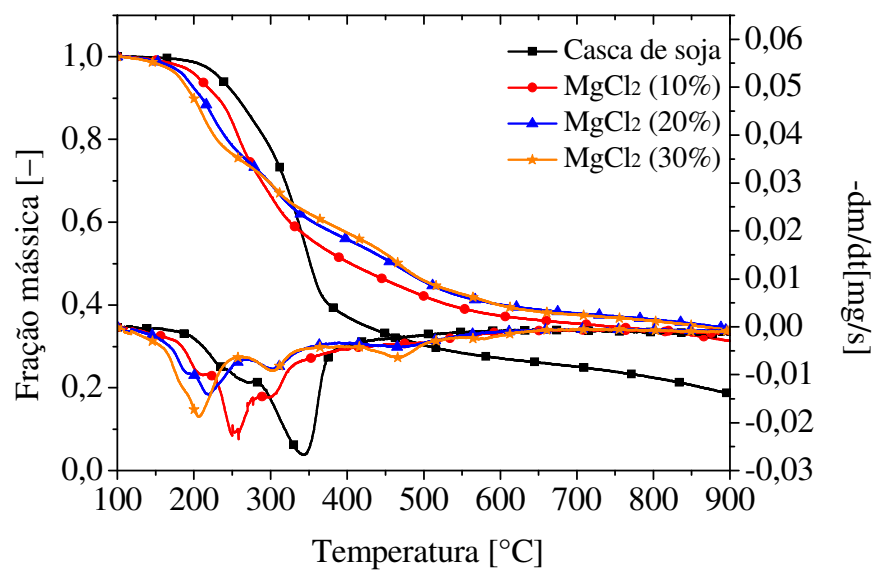


Figura B.34 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (réplica).

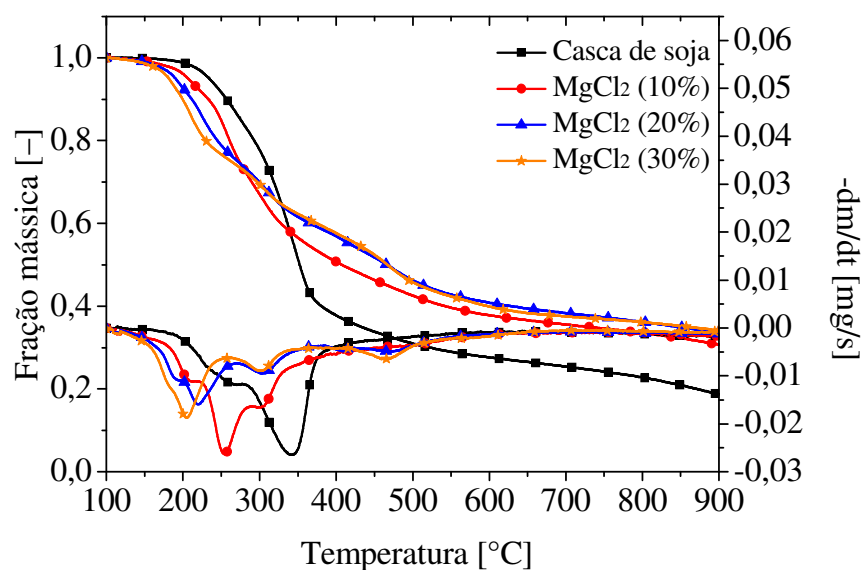


Figura B.35 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

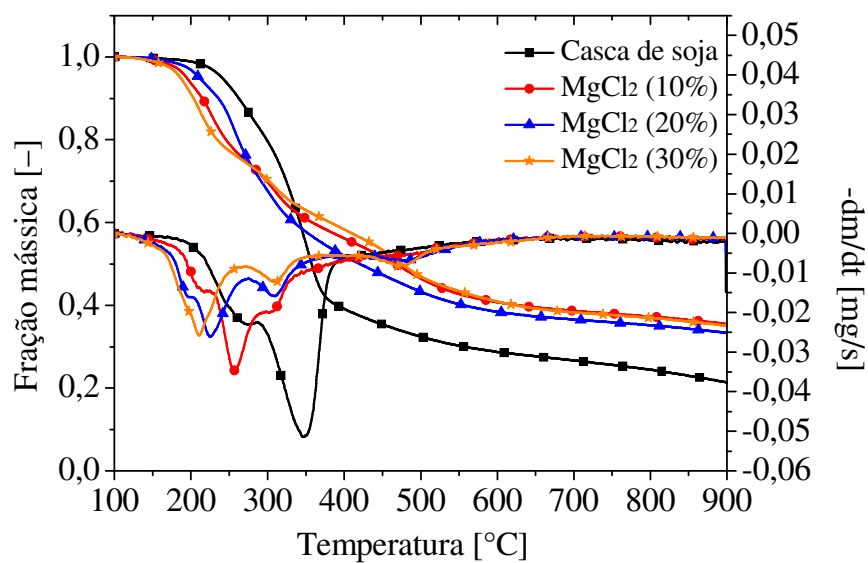


Figura B.36 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (réplica).

Tabela B.5 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de MgCl_2 a casca de soja (réplica).

Concentração de MgCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^\circ\text{C}$)
0%	5	233-295
	10	241-305
	15	250-314
	20	253-317
	25	260-324
10%	5	207-270
	10	219-279
	15	225-285
	20	227-285
	25	231-289
20%	5	185-275
	10	194-280
	15	202-289
	20	206-291
	25	211-293
30%	5	172-266
	10	185-282
	15	191-288
	20	196-290
	25	200-295

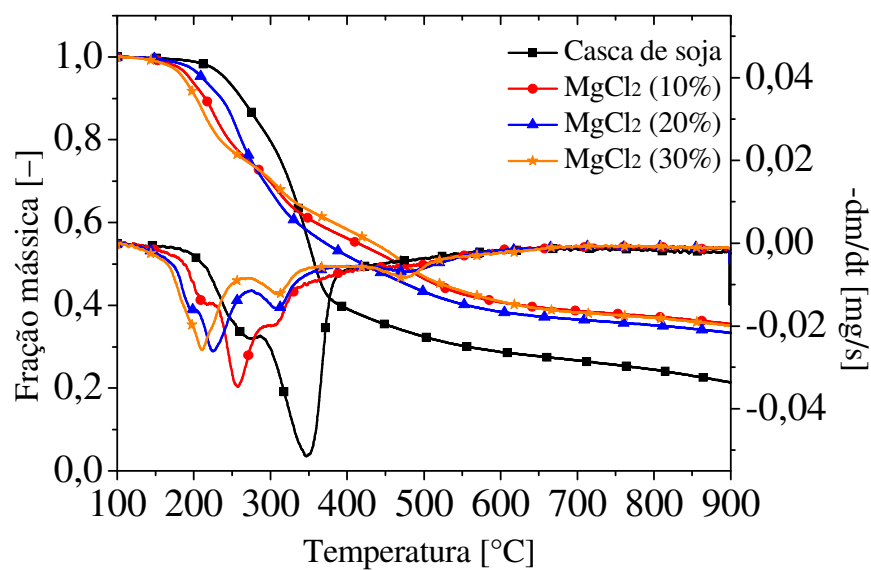


Figura B.37 – Curvas TG e DTG para a casca de soja adicionada de MgCl_2 em diferentes concentrações (taxa de aquecimento: $25^\circ\text{C}/\text{min}$) (tréplica).

Tabela B.6 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de MgCl_2 a casca de soja (tréplica).

Concentração de MgCl_2 adicionado	Taxa de aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura inicial de degradação ($^\circ\text{C}$)
0%	5	230-293
	10	241-304
	15	251-315
	20	253-317
	25	259-323
10%	5	209-271
	10	219-279
	15	223-283
	20	228-286
	25	231-291
20%	5	184-272
	10	193-280
	15	202-288
	20	207-292
	25	211-294
30%	5	174-269
	10	184-280
	15	190-286
	20	197-291
	25	201-296

B₆ Modelos de Reação Global

Nesta seção são apresentadas as figuras referentes as réplicas e as tréplicas para as regressões lineares, para identificação dos parâmetros cinéticos, e as tabelas com os resultados obtidos a partir dos modelos de FWO e Friedman. Nas tabelas são indicadas as equações das retas obtidas a partir das regressões lineares. Para o modelo de FWO, Y representa $\log \beta$ e X corresponde a $1/T$. Para o modelo de Friedman, Y representa $\ln[d\alpha/dt]$ e X corresponde $1/T$.

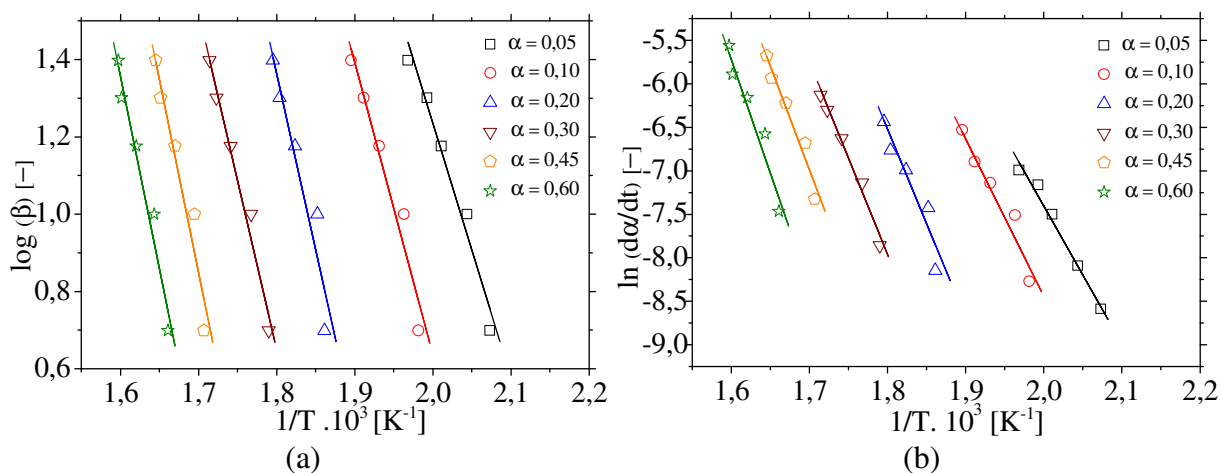


Figura B.38 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

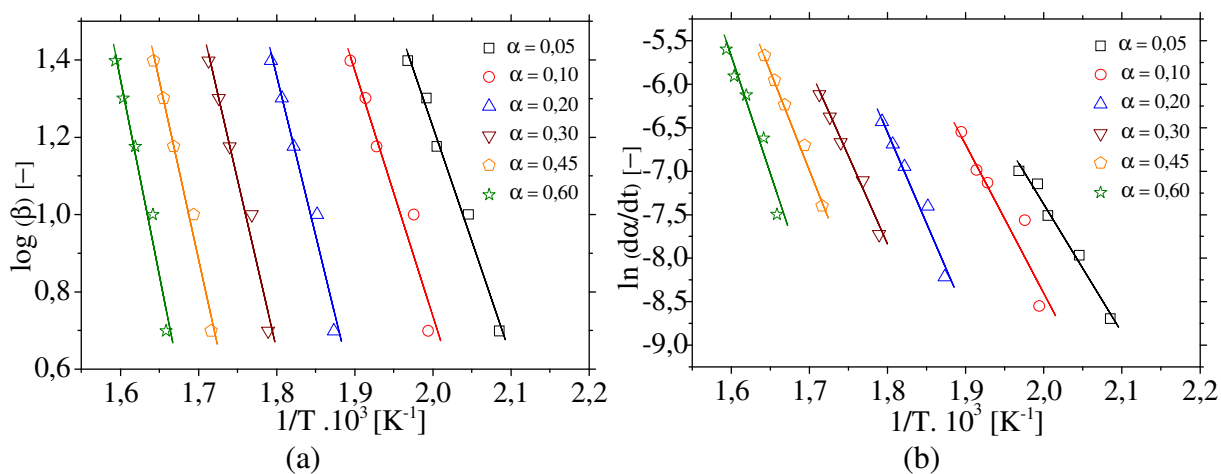


Figura B.39 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.7 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -5664,10X + 12,54$	0,97	103,1		
0,05	$Y = -6572,25X + 14,38$	0,96	119,6	110,2	8,5
0,05	$Y = -5921,54X + 13,07$	0,98	107,8		
0,1	$Y = -6532,65X + 13,77$	0,97	118,9		
0,1	$Y = -7577,06X + 15,79$	0,94	137,9	124,2	12,0
0,1	$Y = -6356,40X + 13,45$	0,92	115,7		
0,2	$Y = -7875,91X + 15,50$	0,97	143,4		
0,2	$Y = -9109,55X + 17,76$	0,89	165,8	153,2	11,5
0,2	$Y = -8262,10X + 16,23$	0,97	150,4		
0,3	$Y = -8353,14X + 15,69$	0,97	152,1		
0,3	$Y = -8699,12X + 16,31$	0,97	158,4	156,5	3,9
0,3	$Y = -8742,86X + 16,39$	0,97	159,2		
0,45	$Y = -8877,13X + 15,99$	0,98	158,2		
0,45	$Y = -10001,18X + 17,85$	0,92	182,1	169,1	12,1
0,45	$Y = -9185,08X + 16,50$	0,98	167,2		
0,6	$Y = -9195,30X + 16,03$	0,98	167,4		
0,6	$Y = -9940,55X + 17,26$	0,95	181,0	177,8	9,3
0,6	$Y = -10169,36X + 17,62$	0,96	185,1		

Tabela B.8 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -16633,0X + 25,8$	0,93	138,3		
0,05	$Y = -15903,4X + 24,4$	0,98	132,2	131,0	7,9
0,05	$Y = -14739,9X + 22,1$	0,98	122,5		
0,1	$Y = -18682,3X + 28,8$	0,98	155,3		
0,1	$Y = -18122,1X + 27,8$	0,92	150,7	149,4	6,7
0,1	$Y = -17103,1X + 25,8$	0,86	142,2		
0,2	$Y = -18090,7X + 25,9$	1,00	150,4		
0,2	$Y = -21789,6X + 32,7$	0,88	181,2	168,5	16,1
0,2	$Y = -20919,3X + 31,1$	0,95	173,9		
0,3	$Y = -18970X + 26,3$	0,99	157,7		
0,3	$Y = -22147,3X + 31,9$	0,98	184,1	170,1	13,3
0,3	$Y = -20243,2X + 28,6$	0,98	168,3		
0,45	$Y = -20313,7X + 27,6$	0,99	168,9		
0,45	$Y = -23816,2X + 33,5$	0,94	198,0	185,2	14,9
0,45	$Y = -22701,7X + 31,6$	0,99	188,7		
0,6	$Y = -23249,6X + 31,4$	0,97	193,3		
0,6	$Y = -26200,2X + 36,2$	0,92	217,8	212,0	16,6
0,6	$Y = -27046,8X + 37,6$	0,93	224,9		

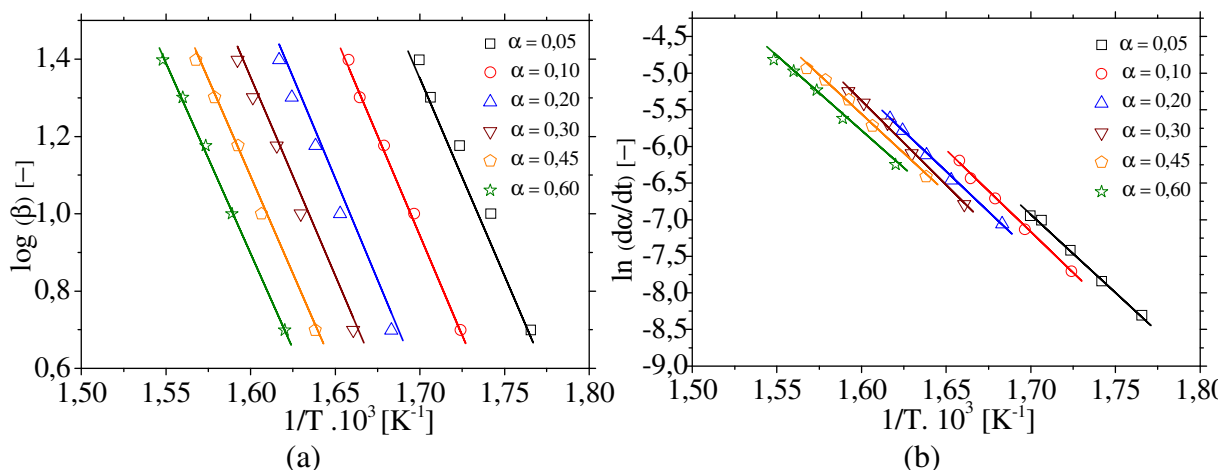


Figura B.40 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a celulose: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

Tabela B.9 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a celulose.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -9336,26X + 17,27$	1,00	170,0	177,9	11,2
0,05	$Y = -10205,9X + 18,7$	0,99	185,8		
0,1	$Y = -9834,3X + 17,71$	1,00	179,0	183,5	6,3
0,1	$Y = -10327,6X + 18,5$	1,00	188,0		
0,2	$Y = -10021,7X + 17,6$	1,00	182,4	186,7	6,0
0,2	$Y = -10489,8X + 18,4$	1,00	191,0		
0,3	$Y = -10016,7X + 17,4$	1,00	182,3	184,7	3,4
0,3	$Y = -10278,3X + 17,8$	1,00	187,1		
0,45	$Y = -9832,76X + 16$	1,00	179,00	181,1	3,0
0,45	$Y = -10064,4X + 17,2$	1,00	183,2		
0,6	$Y = -9615,91X + 16,31$	1,00	175,1	177,2	3,0
0,6	$Y = -9851,81X + 16,66$	1,00	179,3		

Tabela B.10 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a celulose.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -21660,6X + 30$	1,00	180,1	178,6	2,0
0,05	$Y = -21312,1X + 29,3$	1,00	177,2		
0,1	$Y = -26132,8X + 37,2$	1,00	217,3	201,7	22,0
0,1	$Y = -22392,2X + 30,9$	0,99	186,2		
0,2	$Y = -22117,7X + 30,2$	0,99	183,9	182,9	1,3
0,2	$Y = -21903,2X + 29,8$	1,00	182,1		
0,3	$Y = -21587X + 29,2$	1,00	179,5	185,3	8,2
0,3	$Y = -22985,1X + 31,4$	0,99	191,1		
0,45	$Y = -23948,3X + 32,8$	0,89	199,1	188,6	14,9
0,45	$Y = -21410,3X + 28,7$	0,99	178,0		
0,6	$Y = -20438,5X + 26,9$	1,00	169,9	169,9	0,1
0,6	$Y = -20425,9X + 26,9$	0,99	169,8		

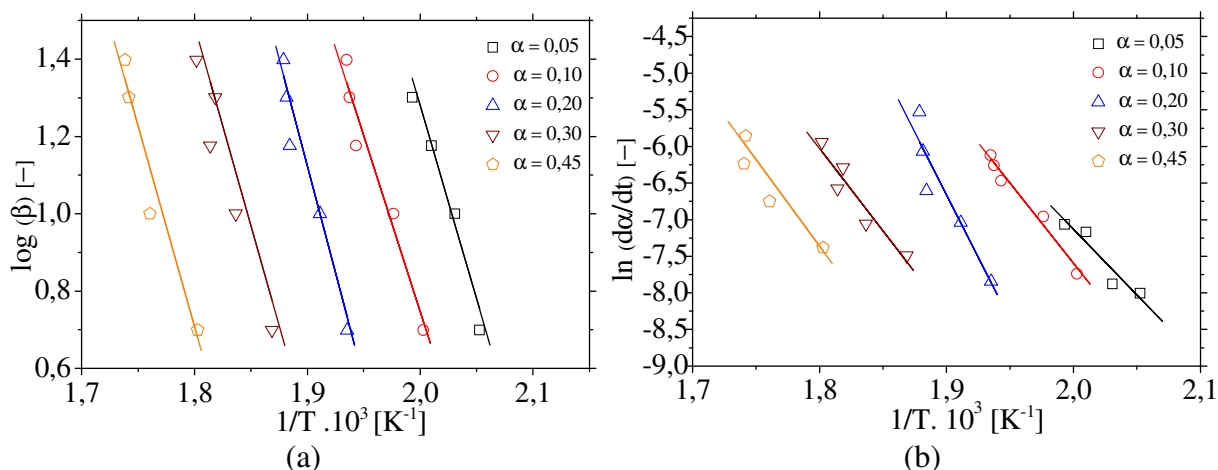


Figura B.41 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a hemicelulose (xilano): (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

Tabela B.11 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para o xilano.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -9911,36X + 21,06$	0,94	180,4	180,8	0,6
0,05	$Y = -10009,5X + 21,3$	0,97	181,2		
0,1	$Y = -9383,19X + 19,51$	0,98	170,8	168,2	3,7
0,1	$Y = -9097,39X + 18,94$	0,94	165,6		
0,2	$Y = -10708,9X + 21,5$	0,89	195,0	198,0	4,3
0,2	$Y = -11040,1X + 22,1$	0,94	201,0		
0,3	$Y = -12172,7X + 23,48$	0,82	221,6	204,9	23,6
0,3	$Y = -1034,1X + 20,1$	0,93	188,3		
0,45	$Y = -10614,7X + 19,84$	0,85	193,2	191,1	3,0
0,45	$Y = -10384,0X + 19,4$	0,92	189,0		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---	---	---

Tabela B.12 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para o xilano.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -21772,1X + 36,38$	0,95	181,0	165,0	22,7
0,05	$Y = -17916X + 28,7$	0,88	149,0		
0,1	$Y = -20217,24X + 32,9$	0,99	168,1	177,4	6,6
0,1	$Y = -21897,8X + 36,2$	0,97	182,1		
0,2	$Y = -30849,84X + 52,1$	0,87	256,5	252,9	5,0
0,2	$Y = -29991,5X + 50,3$	0,75	249,3		
0,3	$Y = -25535,8X + 40,2$	0,83	212,3	167,2	10,2
0,3	$Y = -22460,2X + 34,4$	0,88	186,7		
0,45	$Y = -23725,8X + 35,5$	0,80	197,3	196,7	0,8
0,45	$Y = -23587,8X + 35,1$	0,74	196,1		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---	---	---

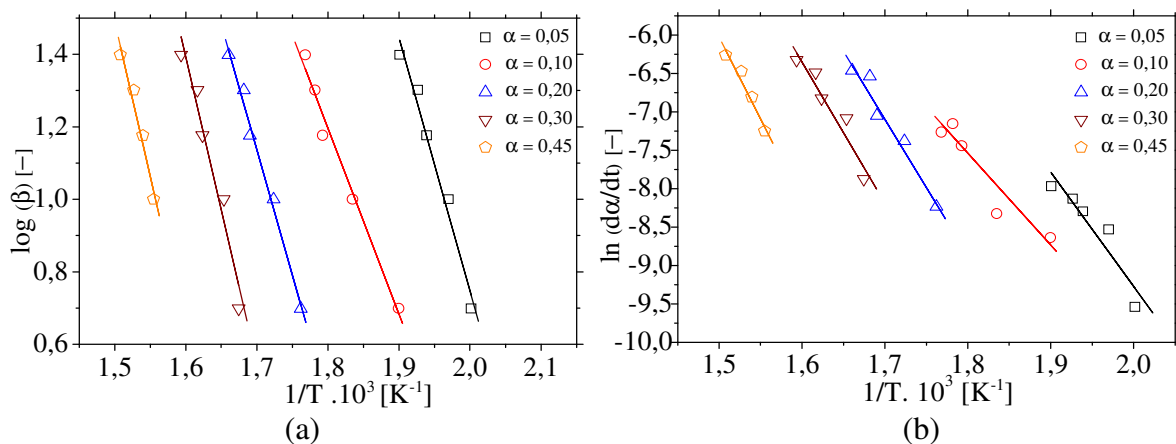


Figura B.42 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a lignina: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

Tabela B.13 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a lignina.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -4086,36X + 9,25$	0,96	74,4	75,0	0,9
0,05	$Y = -4157,30X + 9,31$	0,90	75,7		
0,1	$Y = 4343,12X + 9,12$	0,96	79,1	78,9	0,3
0,1	$Y = -4322,72X + 9,00$	0,83	78,7		
0,2	$Y = -5441,13X + 10,50$	0,98	99,1	92,9	8,6
0,2	$Y = -4770,60X + 9,24$	0,72	86,8		
0,3	$Y = -6242,44X + 11,44$	0,99	113,6	122,0	11,8
0,3	$Y = -7160,54X + 12,93$	0,90	130,4		
0,45	$Y = -9087,45X + 15,29$	0,98	165,4	168,9	4,9
0,45	$Y = -9464,84X + 15,85$	0,82	172,3		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

Tabela B.14 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a lignina.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -7496,70X + 6,28$	0,93	75,7	87,7	17,0
0,05	$Y = -11987,0X + 15,0$	0,93	99,7		
0,1	$Y = -10539,3X + 11,7$	0,88	87,6	83,9	5,3
0,1	$Y = -9634,23X + 9,81$	0,79	80,1		
0,2	$Y = -16025X + 20,5$	0,93	133,2	122,3	15,5
0,2	$Y = -13384,6X + 15,6$	0,70	111,3		
0,3	$Y = -15318X + 18,4$	1,00	127,4	146,1	26,5
0,3	$Y = -19826,4X + 25,6$	0,75	164,8		
0,45	$Y = -24544,5X + 31,3$	0,88	204,1	212,2	11,5
0,45	$Y = -26498,5X + 34,1$	0,89	220,3		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

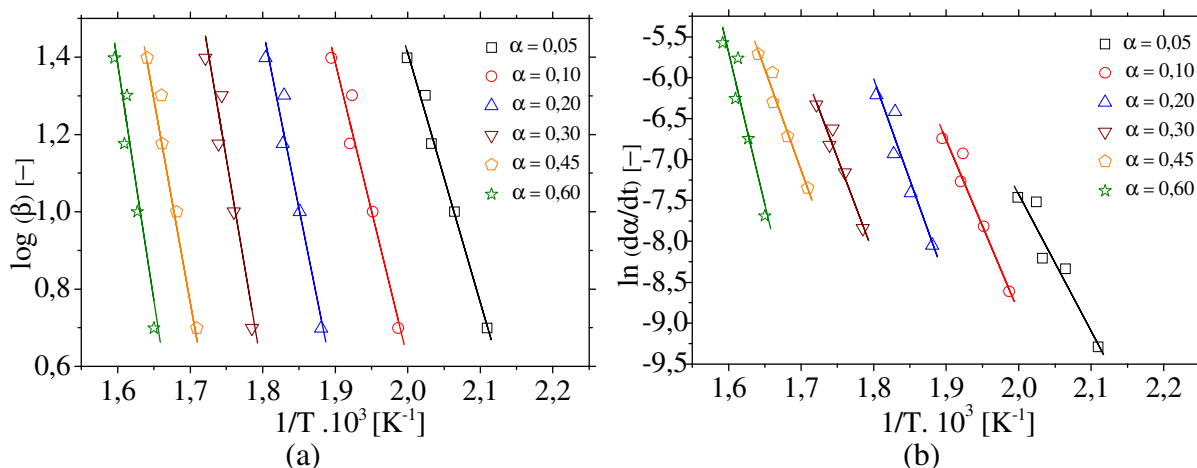


Figura B.43 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

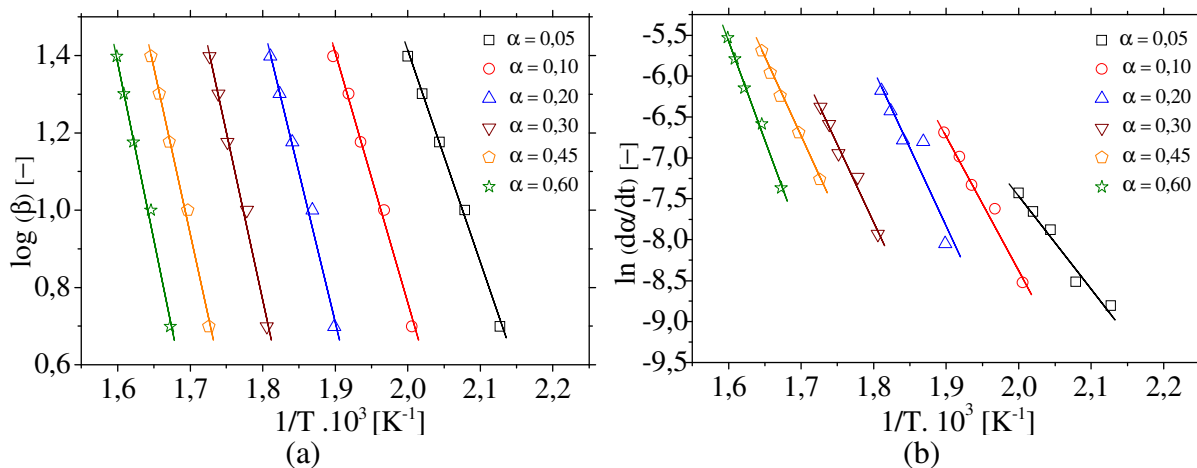


Figura B.44 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.15 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-6449,74X+14,31$	0,99	117,4	107,5	9,0
0,05	$Y=-5477,85X+12,37$	1,00	99,7		
0,05	$Y=-5783,11X+12,97$	0,96	105,3		
0,1	$Y=-7686,15X+15,99$	0,94	139,9	127,5	11,3
0,1	$Y=-6464,6X+13,69$	0,99	117,7		
0,1	$Y=-6865,8X+14,45$	0,97	125,0		
0,2	$Y=-9309,32X+18,23$	0,94	169,5	152,9	14,8
0,2	$Y=-7747,08X+15,43$	0,99	141,0		
0,2	$Y=-8148,44X+16,15$	0,97	148,3		
0,3	$Y=-11065X+20,50$	0,92	201,4	176,3	22,6
0,3	$Y=-8656,63X+16,35$	0,99	157,6		
0,3	$Y=-9324,87X+17,49$	0,97	169,8		
0,45	$Y=-10490,1X+18,6$	0,96	191,0	171,6	17,7
0,45	$Y=-8589,03X+15,54$	0,99	156,4		
0,45	$Y=-9200,15X+16,54$	0,98	167,5		
0,6	$Y=-12198,5X+20,9$	0,91	222,1	187,9	29,7
0,6	$Y=-9229,35X+16,15$	0,99	168,0		
0,6	$Y=-9533,22X+16,62$	0,97	173,5		

Tabela B.16 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-16713,0X+26,0$	0,89	139,0	107,4	27,5
0,05	$Y=-11382,6X+15,3$	0,96	94,6		
0,05	$Y=-10640,8X+13,9$	0,95	88,5		
0,1	$Y=-20979,8X+33,1$	0,93	174,4	159,2	20,2
0,1	$Y=-16388,8X+24,4$	0,97	136,3		
0,1	$Y=-20069,1X+31,5$	0,97	166,9		
0,2	$Y=-24730,6X+38,5$	0,89	205,6	177,6	24,9
0,2	$Y=-19015,5X+28,3$	0,84	158,1		
0,2	$Y=-20332,8X+30,6$	0,98	169,0		
0,3	$Y=-23531,4X+34,2$	0,94	195,6	174,4	19,3
0,3	$Y=-18993,9X+26,4$	0,98	157,9		
0,3	$Y=-20396,1X+28,8$	0,99	169,6		
0,45	$Y=-24604,5X+34,7$	0,95	204,6	181,2	21,9
0,45	$Y=-19371,1X+26,2$	1,00	161,1		
0,45	$Y=-21393,4X+29,5$	0,98	177,9		
0,6	$Y=-36999,5X+53,5$	0,88	307,6	239,2	59,4
0,6	$Y=-24170,2X+33,1$	0,99	201,0		
0,6	$Y=-25148,2X+34,6$	0,93	209,1		

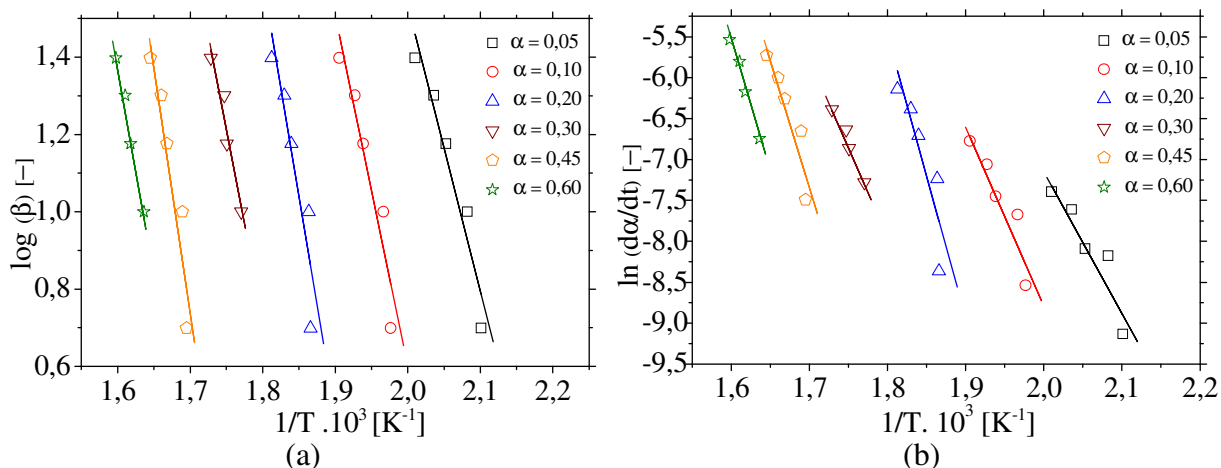


Figura B.45 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

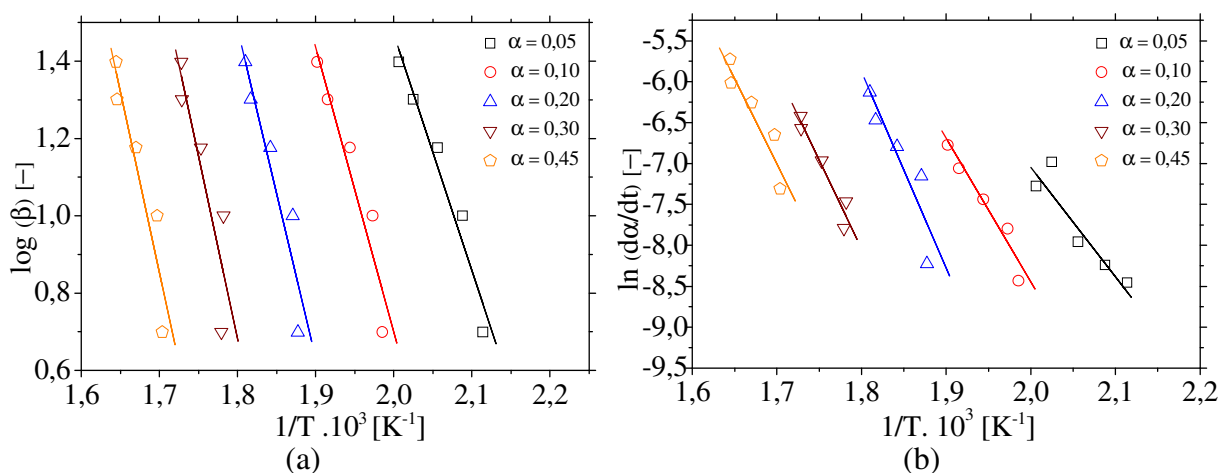


Figura B.46 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.17 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -7373,17X + 16,28$	0,92	134,2	122,2	11,5
0,05	$Y = -6115,01X + 13,7$	0,94	111,3		
0,05	$Y = -6646,07X + 14,78$	1,00	121,0		
0,1	$Y = -9090,36X + 18,78$	0,88	165,5	151,2	16,0
0,1	$Y = -7355,01X + 15,41$	0,88	133,9		
0,1	$Y = -8463,58X + 17,56$	0,99	154,1		
0,2	$Y = -11221,3X + 21,8$	0,81	204,278	181,6	24,9
0,2	$Y = -8509,69X + 16,8$	0,85	154,9		
0,2	$Y = -10201,1X + 19,9$	0,99	185,7		
0,3	$Y = -9770,66X + 18,31$	0,91	177,9	190,6	27,0
0,3	$Y = -9465,90X + 17,72$	0,74	172,3		
0,3	$Y = -12172,2X + 22,5$	0,97	221,6		
0,45	$Y = -12683,9X + 22,3$	0,86	230,90	201,0	30,3
0,45	$Y = -9357,12X + 16,76$	0,85	170,3		
0,45	$Y = -11086,3X + 19,7$	0,99	201,8		
0,6	$Y = -10583X + 18,3$	0,98	192,7	218,5	36,5
0,6	---	---	---		
0,6	$Y = -13416,7X + 22,9$	0,99	244,2		

Tabela B.18 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -17324,6X + 27,5$	0,83	144,0	126,7	16,7
0,05	$Y = -13324,7X + 19,6$	0,82	110,8		
0,05	$Y = -15076,9X + 23$	0,97	125,3		
0,1	$Y = -21846,2X + 34,6$	0,83	181,6	163,9	17,8
0,1	$Y = -17573,6X + 26,7$	0,92	146,1		
0,1	$Y = -19755,1X + 30,9$	0,97	164,2		
0,2	$Y = -34492,6X + 56,6$	0,72	286,8	242,9	43,9
0,2	$Y = -23934,8X + 37,2$	0,77	199,0		
0,2	$Y = -29214,2X + 46,9$	0,98	242,9		
0,3	$Y = -21805,9X + 31,3$	0,94	181,3	194,1	23,9
0,3	$Y = -21575,3X + 30,8$	0,92	179,4		
0,3	$Y = -26671X + 39,8$	0,97	221,7		
0,45	$Y = -31089X + 45,5$	0,83	258,5	214,5	43,0
0,45	$Y = -20766,1X + 28,3$	0,84	172,6		
0,45	$Y = -25553,5X + 36,5$	1,00	212,5		
0,6	$Y = -32198,8X + 46$	0,97	267,7	298,2	43,2
0,6	---	---	---		
0,6	$Y = -39538,6X + 57,7$	1,00	328,7		

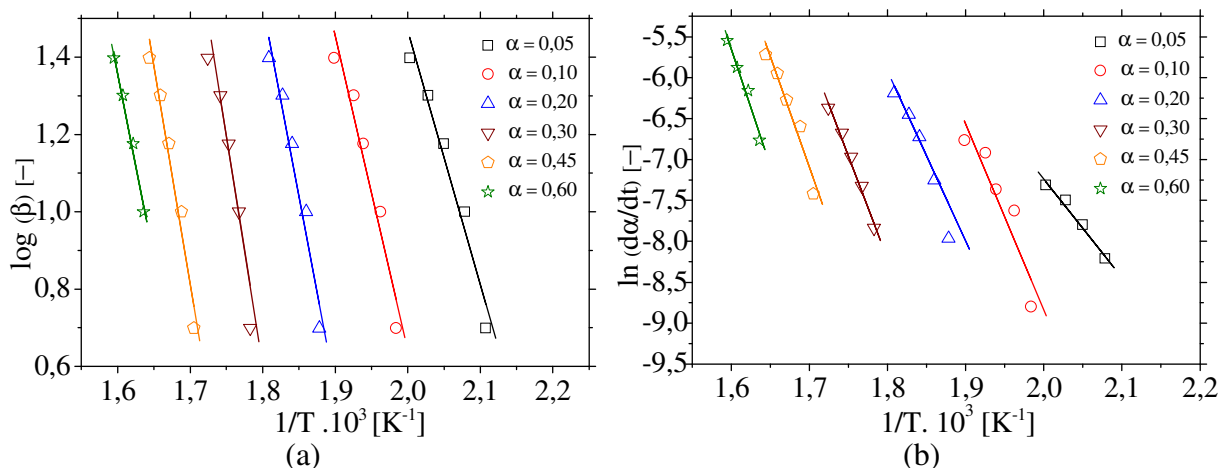


Figura B.47 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

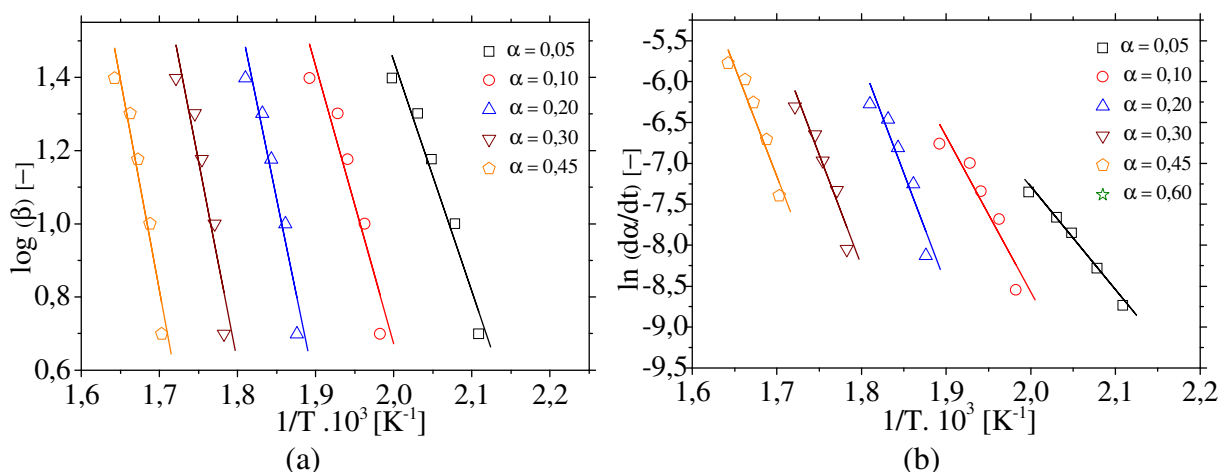


Figura B.48 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de NaCl: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.19 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-6297,93X+14,04$	0,99	114,7	116,3	2,9
0,05	$Y=-6575,77X+14,62$	0,96	119,7		
0,05	$Y=-6297,71X+14,04$	0,94	114,6		
0,1	$Y=-7654,76X+15,97$	0,96	139,4	141,9	5,5
0,1	$Y=-8139,20X+16,92$	0,92	148,2		
0,1	$Y=-7583,55X+15,84$	0,86	138,1		
0,2	$Y=-9341,59X+18,32$	0,96	170,1	179,7	9,2
0,2	$Y=-9924,22X+19,4$	0,94	180,7		
0,2	$Y=-10342,0X+20,2$	0,90	188,3		
0,3	$Y=-11571,5X+21,4$	0,93	210,6	208,7	7,9
0,3	$Y=-11831,0X+21,9$	0,93	215,4		
0,3	$Y=-10988,0X+20,4$	0,85	200,0		
0,45	$Y=-10468,6X+18,6$	0,97	190,58	201,9	10,0
0,45	$Y=-11286,7X+20$	0,96	205,5		
0,45	$Y=-11519,0X+20,4$	0,91	209,7		
0,6	$Y=-12066,8X+20,7$	0,94	219,7	197,1	31,9
0,6	$Y=-9583,09X+16,69$	0,98	174,5		
0,6	---	---	---		

Tabela B.20 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de NaCl.

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-15794,2X+24,4$	0,99	131,3	112,1	16,8
0,05	$Y=-12069,0X+16,9$	0,97	100,3		
0,05	$Y=-12591,6X+17,9$	0,98	104,7		
0,1	$Y=-22877,5X+36,8$	0,93	190,2	179,1	18,4
0,1	$Y=-22770,4X+36,7$	0,82	189,3		
0,1	$Y=-18986,6X+29,4$	0,83	157,9		
0,2	$Y=-17923,5X+26,2$	0,91	149,0	182,8	40,0
0,2	$Y=-20731,6X+31,4$	0,96	172,4		
0,2	$Y=-27307,9X+43,4$	0,86	227,0		
0,3	$Y=-23236,2X+33,8$	0,95	193,2	208,9	16,2
0,3	$Y=-25008,3X+36,8$	0,98	207,9		
0,3	$Y=-27140,1X+40,6$	0,90	225,6		
0,45	$Y=-23573,8X+33$	0,96	196,0	214,6	16,1
0,45	$Y=-26934,8X+38,7$	0,93	223,9		
0,45	$Y=-26917,6X+38,6$	0,91	223,8		
0,6	$Y=-37552,6X+54,4$	0,90	312,2	275,0	52,6
0,6	$Y=-28595,0X+40,1$	0,96	237,8		
0,6	---	---	---		

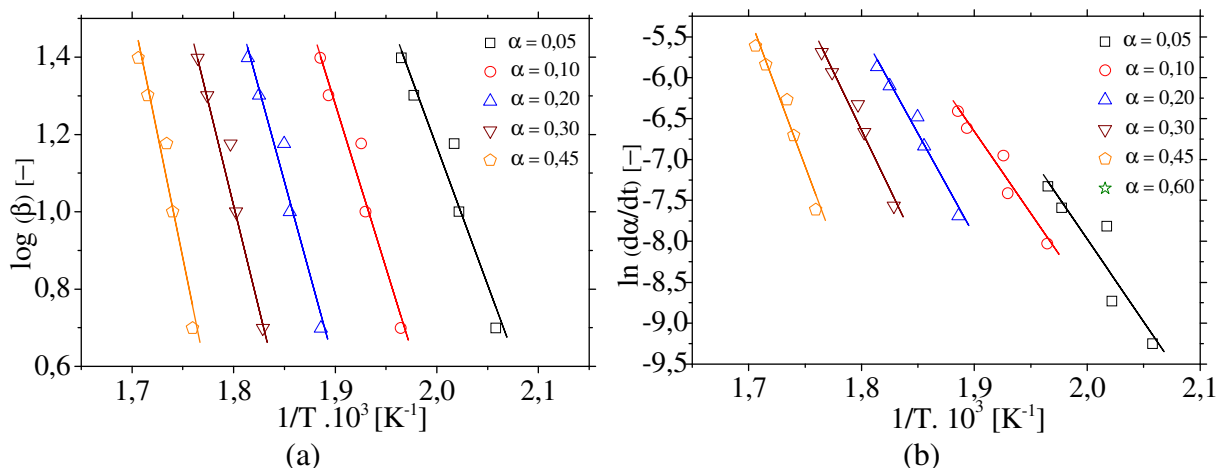


Figura B.49 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de $ZnCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

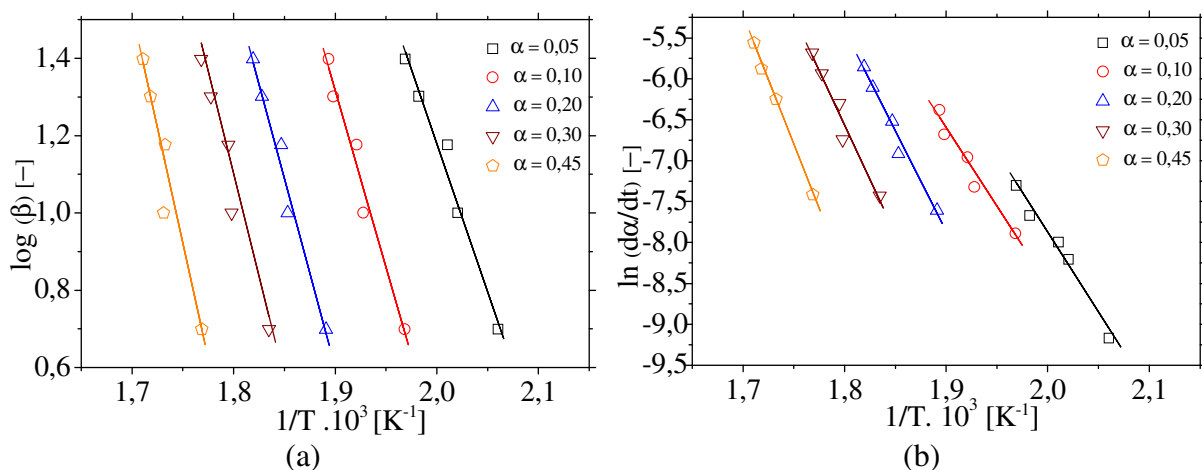


Figura B.50 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de $ZnCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.21 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -7016,35X + 15,19$	0,84	127,7		
0,05	$Y = -7135,96X + 15,44$	0,91	129,9	132,3	6,18
0,05	$Y = -7655,18X + 16,49$	0,97	139,4		
0,1	$Y = -8697,16X + 17,81$	0,93	158,3		
0,1	$Y = -8479,47X + 17,39$	0,93	154,4	159,6	6,06
0,1	$Y = -9133,68X + 18,67$	0,96	166,3		
0,2	$Y = -10197,6X + 19,9$	0,91	185,6		
0,2	$Y = -9590,09X + 18,82$	0,95	174,6	179,4	5,65
0,2	$Y = -9784,79X + 19,19$	0,97	178,1		
0,3	$Y = -11372,4X + 21,5$	0,87	207,0		
0,3	$Y = -10713,3X + 20,3$	0,94	195,0	198,4	7,50
0,3	$Y = -10610,9X + 20,2$	0,95	193,2		
0,45	$Y = -11549,1X + 21,1$	0,92	210,20		
0,45	$Y = -12811,2X + 23,3$	0,94	233,2	220,2	11,8
0,45	$Y = -11930,1X + 21,8$	0,90	217,2		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

Tabela B.22 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y = -16646,0X + 25,3$	0,94	138,4		
0,05	$Y = -20187,0X + 32,4$	0,81	167,8	156,2	15,7
0,05	$Y = -19535,4X + 31,2$	0,97	162,4		
0,1	$Y = -21064,1X + 33,4$	0,97	175,1		
0,1	$Y = -19978,2X + 31,3$	0,93	166,1	167,0	7,8
0,1	$Y = -19206,7X + 29,9$	0,94	159,7		
0,2	$Y = -25772,0X + 41,0$	0,89	214,3		
0,2	$Y = -24963,7X + 39,5$	0,96	207,5	208,7	5,1
0,2	$Y = -24560,4X + 38,8$	0,97	204,2		
0,3	$Y = -27313,8X + 42,5$	0,90	227,1		
0,3	$Y = -28633,1X + 44,9$	0,96	238,1	228,6	8,8
0,3	$Y = -26538,7X + 41,2$	0,95	220,6		
0,45	$Y = -37916,6X + 59,2$	0,82	315,2		
0,45	$Y = -36904,0X + 57,5$	0,95	306,8	294,6	28,7
0,45	$Y = -31484,1X + 48,3$	0,99	261,8		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

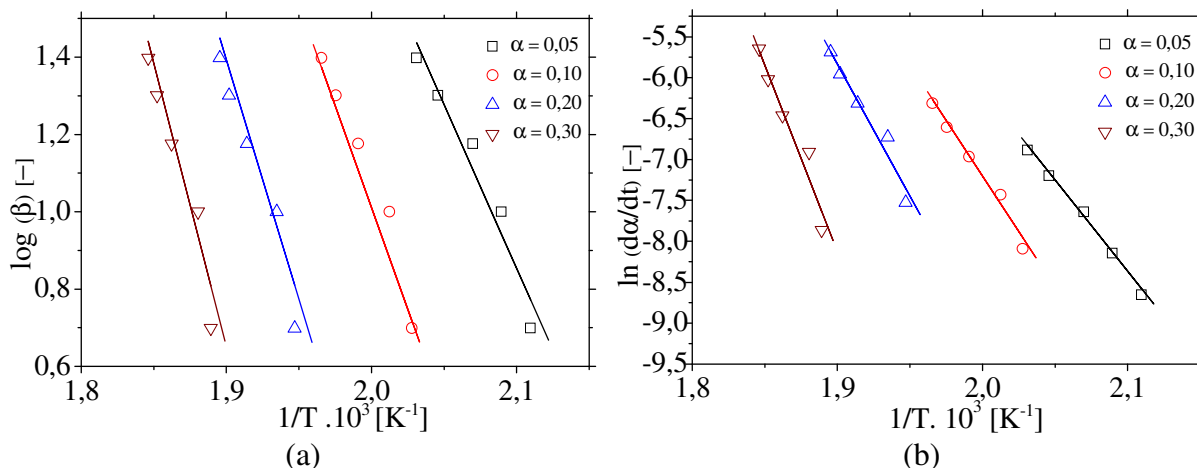


Figura B.51 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de $ZnCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

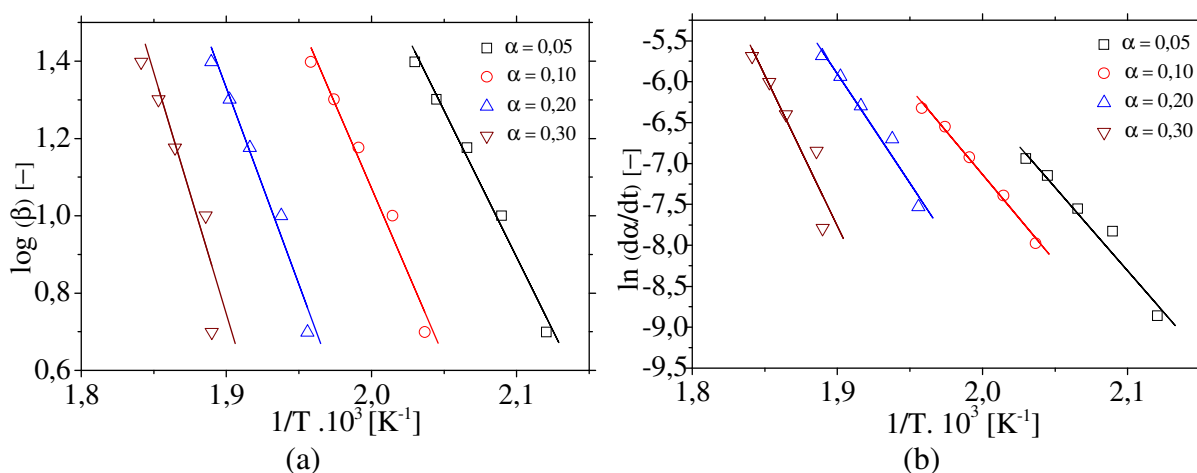


Figura B.52 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de $ZnCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.23 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-8455,14X+18,61$	0,94	153,9		
0,05	$Y=-7072,22X+15,74$	0,99	128,7	140,3	12,7
0,05	$Y=-7598,76X+16,85$	0,98	138,3		
0,1	$Y=-10544,6X+22,1$	0,95	192,0		
0,1	$Y=-8545,90X+18,15$	0,99	155,6	168,7	20,2
0,1	$Y=-8704,49X+18,48$	0,96	158,5		
0,2	$Y=-12372,3X+24,9$	0,95	225,2		
0,2	$Y=-9481,94X+19,30$	0,98	172,6	194,5	27,4
0,2	$Y=-10193,8X+20,7$	0,96	185,6		
0,3	$Y=-14657,5X+28,5$	0,93	266,8		
0,3	$Y=-11194,4X+22,0$	0,96	203,8	232,7	31,8
0,3	$Y=-12503,0X+24,5$	0,85	227,6		
0,45	---	---	---		
0,45	---	---	---	---	---
0,45	---	---	---		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

Tabela B.24 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-22316,1X+38,5$	0,99	185,5		
0,05	$Y=-19036,7X+31,7$	0,99	158,3	171,1	13,7
0,05	$Y=-20385,4X+34,5$	0,94	169,5		
0,1	$Y=-27100,9X+47,0$	0,98	225,3		
0,1	$Y=-22892,4X+38,5$	0,98	190,3	197,2	25,4
0,1	$Y=-21166,1X+35,2$	0,99	176,0		
0,2	$Y=-32281,1X+55,5$	0,94	268,4		
0,2	$Y=-23721,2X+39,1$	0,98	197,2	229,2	36,1
0,2	$Y=-26685,6X+44,8$	0,96	221,9		
0,3	$Y=-45487,4X+78,3$	0,92	378,2		
0,3	$Y=-33051,6X+55,1$	0,95	274,8	320,0	52,9
0,3	$Y=-36930,7X+62,4$	0,84	307,0		
0,45	---	---	---		
0,45	---	---	---	---	---
0,45	---	---	---		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

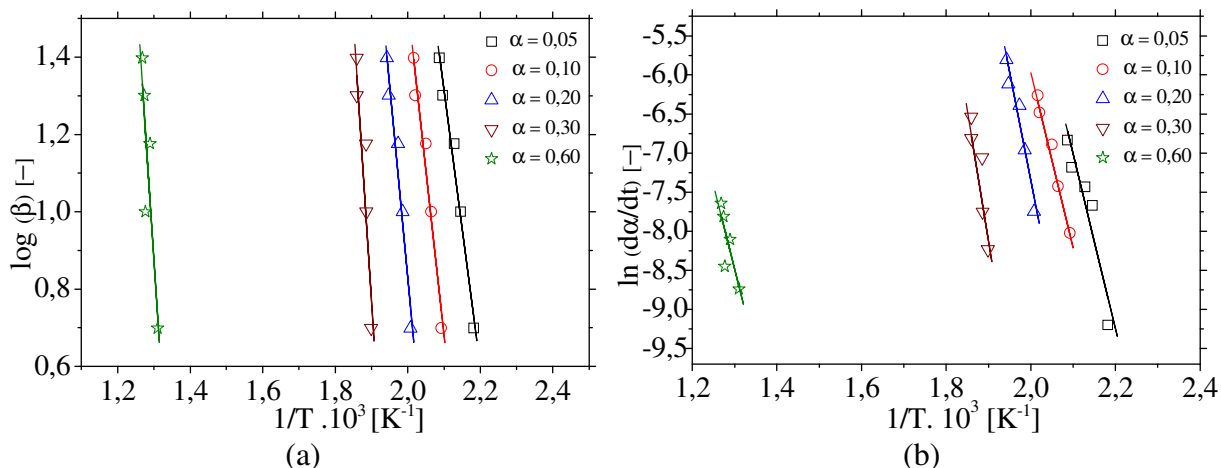


Figura B.53 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl₂: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

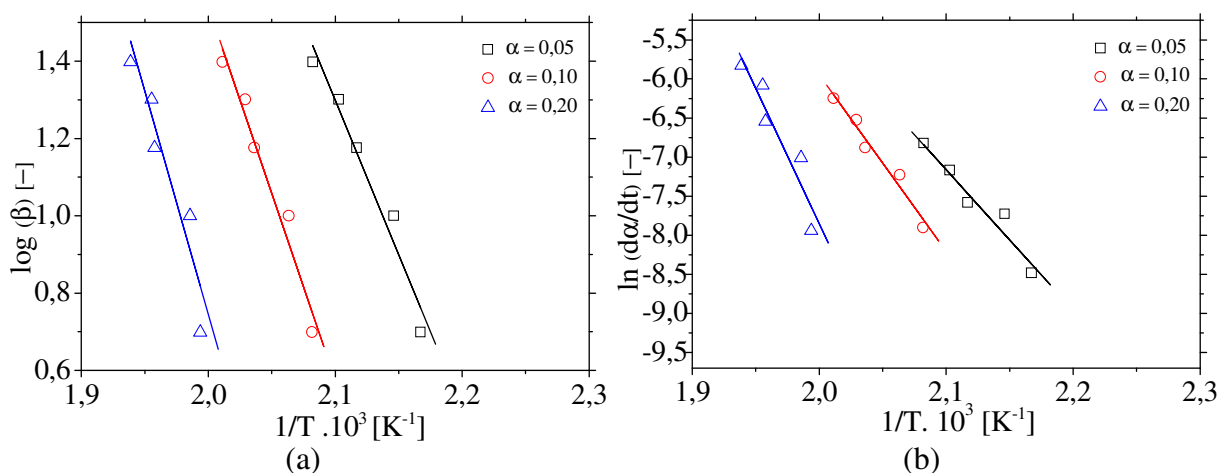


Figura B.54 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl₂: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.25 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-6919,68X+15,83$	0,99	126,0		
0,05	$Y=-7126,38X+16,28$	0,97	129,7	133,7	10,3
0,05	$Y=-7990,86X+18,08$	0,95	145,5		
0,1	$Y=-8304,36X+18,11$	1,00	151,2		
0,1	$Y=-8553,19X+18,64$	0,95	155,7	160,9	13,2
0,1	$Y=-9664,55X+20,87$	0,95	175,9		
0,2	$Y=-9518,21X+19,86$	0,98	173,3		
0,2	$Y=-9959,28X+20,75$	0,94	181,3	188,1	19,2
0,2	$Y=-11526,7X+23,8$	0,88	209,8		
0,3	$Y=-12656,1X+24,8$	0,87	230,4		
0,3	$Y=-14491,2X+28,3$	0,79	263,8	247,1	23,6
0,3	---	---	---		
0,45	---	---	---		
0,45	---	---	---	---	---
0,45	---	---	---		
0,6	$Y=-11761,2X+16,2$	0,60	214,1		
0,6	$Y=-14249,1X+19,4$	0,68	259,40	236,8	32,0
0,6	---	---	---		

Tabela B.26 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de ZnCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-17794,5X+30,2$	0,96	147,9		
0,05	$Y=-22434,2X+40,1$	0,85	186,5	161,3	21,8
0,05	$Y=-17981,6X+30,6$	0,92	149,5		
0,1	$Y=-19916,9X+33,8$	1,00	165,6		
0,1	$Y=-22386,8X+38,8$	0,97	186,1	179,9	12,5
0,1	$Y=-22622,3X+39,3$	0,95	188,1		
0,2	$Y=-27101,1X+46,7$	0,97	225,3		
0,2	$Y=-27572,9X+47,8$	0,93	229,2	247,6	35,3
0,2	$Y=-34678,1X+61,5$	0,86	288,3		
0,3	$Y=-33170,4X+54,9$	0,74	275,8		
0,3	$Y=-36171,6X+60,6$	0,76	300,7	288,3	17,6
0,3	---	---	---		
0,45	---	---	---		
0,45	---	---	---	---	---
0,45	---	---	---		
0,6	$Y=-31455,7X+32,0$	0,72	261,52263		
0,6	---	---	---	261,5	0,0
0,6	---	---	---		

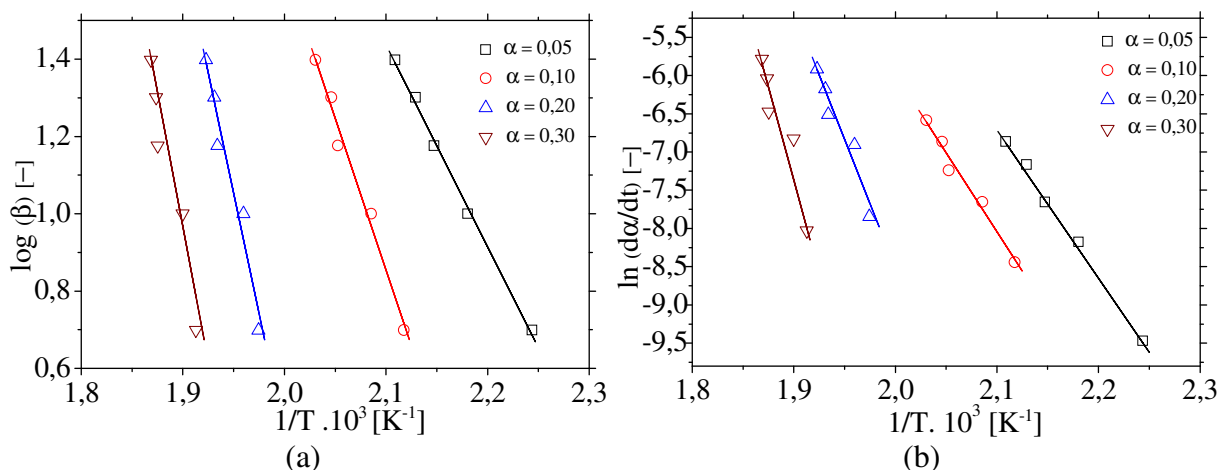


Figura B.55 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de $MgCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

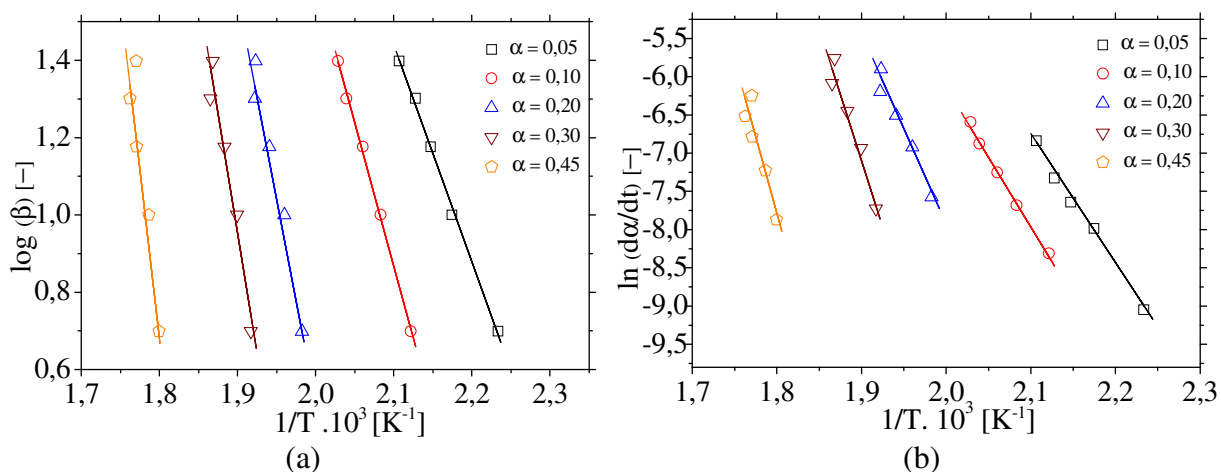


Figura B.56 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 10% de $MgCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.27 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-6065,49X+14,21$	0,98	110,4	102,6	7,7
0,05	$Y=-5220,68X+12,4$	1,00	95,0		
0,05	$Y=-5618,88X+13,24$	1,00	102,3		
0,1	$Y=-7947,00X+17,56$	1,00	144,7	140,9	5,0
0,1	$Y=-7840,53X+17,32$	0,98	142,7		
0,1	$Y=-7429,99X+16,47$	1,00	135,3		
0,2	$Y=-10353,5X+21,3$	1,00	188,5	202,3	20,9
0,2	$Y=-12434,4X+25,3$	0,95	226,4		
0,2	$Y=-10543,5X+21,6$	0,96	191,9		
0,3	$Y=-12228,4X+24,2$	0,99	222,6	233,8	16,9
0,3	$Y=-13912,6X+27,4$	0,92	253,3		
0,3	$Y=-12393,3X+24,5$	0,94	225,6		
0,45	$Y=-19015,1X+35,0$	0,98	346,2	331,5	20,8
0,45	---	---	---		
0,45	$Y=-17399,2X+32$	0,84	316,7		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---		

Tabela B.28 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 10% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-14458,9X+23,5$	0,98	120,2	140,6	20,5
0,05	$Y=-19387,3X+34$	1,00	161,2		
0,05	$Y=-16877,7X+28,7$	0,99	140,3		
0,1	$Y=-17411,8X+28,8$	0,98	144,8	155,9	13,7
0,1	$Y=-20591,7X+35,2$	0,97	171,2		
0,1	$Y=-18269,9X+30,4$	0,99	151,9		
0,2	$Y=-26056,6X+44,1$	0,99	216,6	234,4	39,3
0,2	$Y=-33608,3X+58,7$	0,92	279,4		
0,2	$Y=-24911,9X+41,9$	0,96	207,1		
0,3	$Y=-37562,8X+64,4$	0,99	312,3	319,4	36,5
0,3	$Y=-43171,2X+74,8$	0,86	358,9		
0,3	$Y=-34525,7X+58,5$	0,94	287,0		
0,45	$Y=-44092,7X+71,7$	0,99	366,6	349,5	24,1
0,45	---	---	---		
0,45	$Y=-39992,0X+64,2$	0,82	332,5		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---		

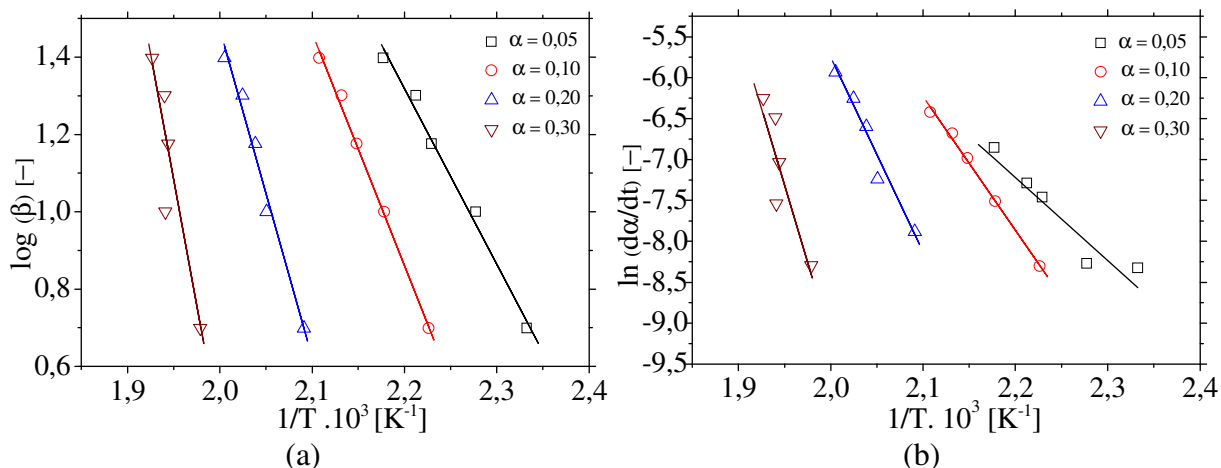


Figura B.57 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de $MgCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

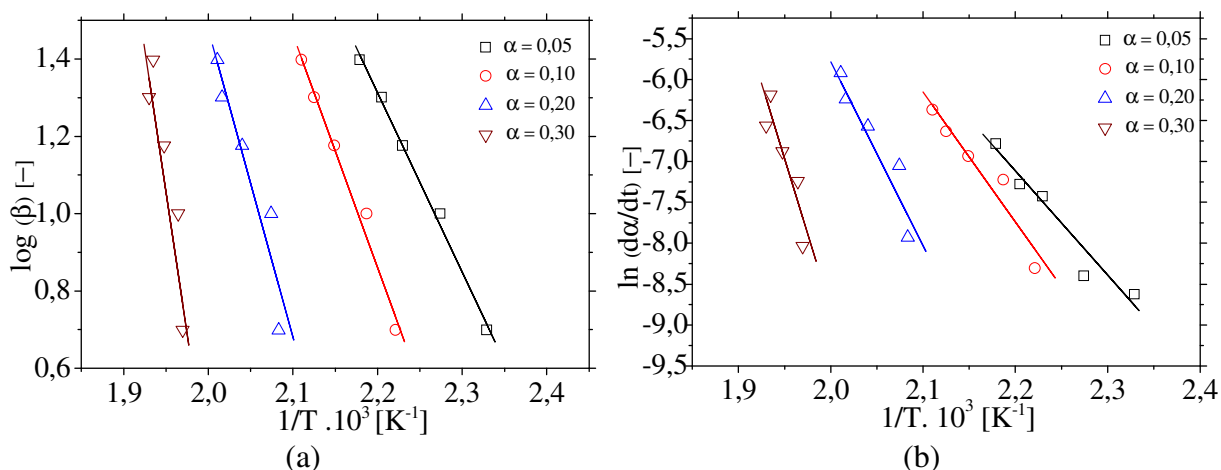


Figura B.58 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 20% de $MgCl_2$: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.29 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-4541,64X+11,31$	0,98	82,7		
0,05	$Y=-4698,96X+11,67$	0,98	85,5	84,2	1,4
0,05	$Y=-4639,45X+11,52$	0,99	84,5		
0,1	$Y=-6013,27X+14,09$	0,99	109,5		
0,1	$Y=-6062,02X+14,21$	0,99	110,4	109,8	0,5
0,1	$Y=-6013,03X+14,09$	0,98	109,5		
0,2	$Y=-8493,85X+18,46$	0,98	154,6		
0,2	$Y=-7929,25X+17,34$	0,97	144,3	147,9	5,8
0,2	$Y=-7956,52X+17,39$	0,87	144,8		
0,3	$Y=-13034,7X+26,5$	0,79	237,3		
0,3	$Y=-11088,6X+22,8$	0,89	201,9	235,5	32,8
0,3	$Y=-14689,0X+29,7$	0,82	267,4		
0,45	---	---	---		
0,45	$Y=-16269,6X+30,0$	0,99	296,2	296,2	0,0
0,45	---	---	---		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

Tabela B.30 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 20% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-10146,5X+15,1$	0,88	84,4		
0,05	$Y=-15470,5X+26,9$	0,96	128,6	106,3	22,1
0,05	$Y=-12734,7X+20,9$	0,92	105,9		
0,1	$Y=-16300,6X+28,0$	0,99	135,5		
0,1	$Y=-14786,3X+24,9$	0,99	122,9	130,2	6,5
0,1	$Y=-15883,2X+27,2$	0,91	132,1		
0,2	$Y=-23824,1X+41,9$	0,95	198,1		
0,2	$Y=-20867,2X+36$	0,98	173,5	186,2	12,3
0,2	$Y=-22492,2X+39,2$	0,86	187,0		
0,3	$Y=-37700,3X+66,2$	0,72	313,4		
0,3	$Y=-29689,5X+51,0$	0,85	246,8	289,0	36,7
0,3	$Y=-36905,2X+65,0$	0,77	306,8		
0,45	---	---	---		
0,45	$Y=-36252,7X+57,2$	0,99	301,4	301,4	0,0
0,45	---	---	---		
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		

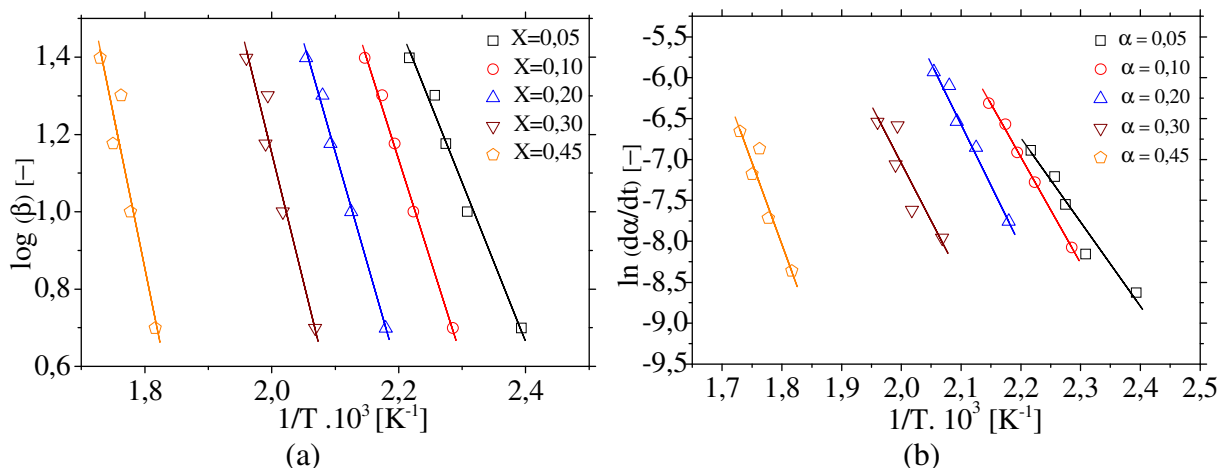


Figura B.59 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl₂: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (réplica).

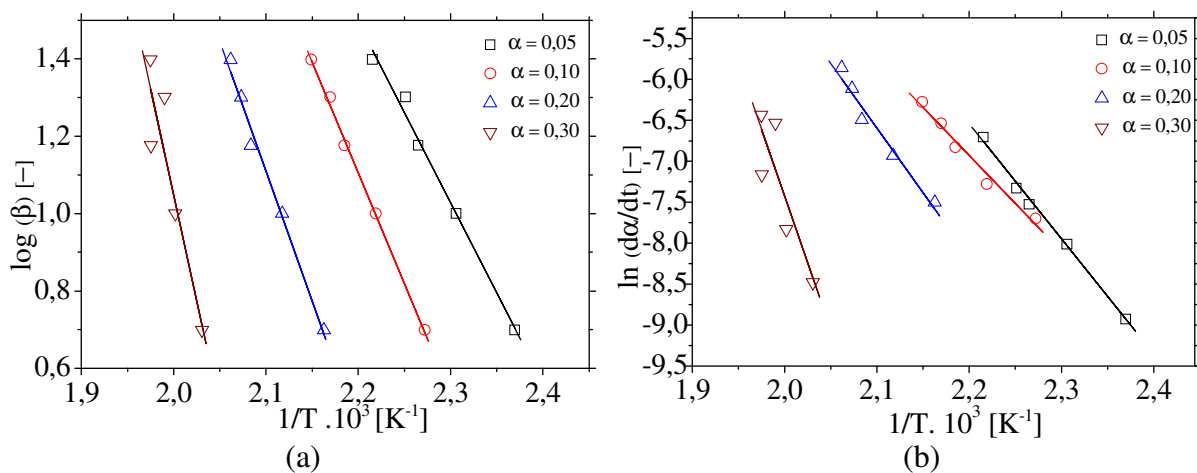


Figura B.60 – Regressões lineares para identificação de parâmetros cinéticos para a casca de soja com adição de 30% de MgCl₂: (a) modelo de Flynn–Wall–Ozawa, (b) modelo de Friedman (tréplica).

Tabela B.31 – Resultados obtidos a partir do modelo de Flynn–Wall–Ozawa para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-4657,39X+11,74$	0,99	84,8	78,6	5,4
0,05	$Y=-4119,63X+10,55$	0,98	75,0		
0,05	$Y=-4181,76X+10,68$	0,99	76,1		
0,1	$Y=-5729,54X+13,71$	1,00	104,3	99,3	4,9
0,1	$Y=-5188,8X+12,55$	0,99	94,5		
0,1	$Y=-5449,49X+13,13$	0,99	99,2		
0,2	$Y=-6704,53X+15,19$	0,99	122,1	112,9	9,0
0,2	$Y=-5711,81X+13,15$	0,99	104,0		
0,2	$Y=-6197,21X+14,18$	0,99	112,8		
0,3	$Y=-10975,9X+23,0$	0,79	199,8	160,3	39,2
0,3	$Y=-6674,02X+14,50$	0,94	121,5		
0,3	$Y=-8774,82X+18,78$	0,94	159,7		
0,45	---	---	---	180,9	49,0
0,45	$Y=-8036,29X+15,32$	0,87	146,3		
0,45	$Y=-11841,4X+22,2$	0,87	215,6		
0,6	---	---	---	209,1	0,0
0,6	$Y=-11488,5X+18,7$	0,91	209,10		
0,6	---	---	---		

Tabela B.32 – Resultados obtidos a partir do modelo de Friedman para a casca de soja com adição de 30% de MgCl_2 .

α	Linearização	R^2	E_a (kJ/mol)	$\overline{E_a}$ (kJ/mol)	desvio
0,05	$Y=-14065,1X+24,4$	0,99	116,9	98,4	16,5
0,05	$Y=-10288,6X+15,9$	0,92	85,5		
0,05	$Y=-11152,3X+17,8$	0,90	92,7		
0,1	$Y=-11740,3X+18,9$	0,97	97,6	104,7	6,1
0,1	$Y=-12939,9X+21,5$	1,00	107,6		
0,1	$Y=-13085,3X+21,9$	0,99	108,8		
0,2	$Y=-15760,2X+26,5$	0,96	131,0	125,7	4,6
0,2	$Y=-14892,5X+24,7$	0,97	123,8		
0,2	$Y=-14717,1X+24,5$	0,98	122,4		
0,3	---	---	---	153,1	50,5
0,3	$Y=-14123,5X+21,2$	0,77	117,4		
0,3	$Y=-22715,7X+38,7$	0,87	188,9		
0,45	---	---	---	191,3	36,4
0,45	$Y=-19908,4X+27,8$	0,85	165,5		
0,45	$Y=-26103,9X+39,0$	0,90	217,0		
0,6	---	---	---	---	---
0,6	---	---	---		
0,6	---	---	---		

B₇ Modelo de reações paralelas e independentes

Nesta seção são apresentadas as réplicas e tréplicas para as curvas TG e DTG obtidas através dos ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

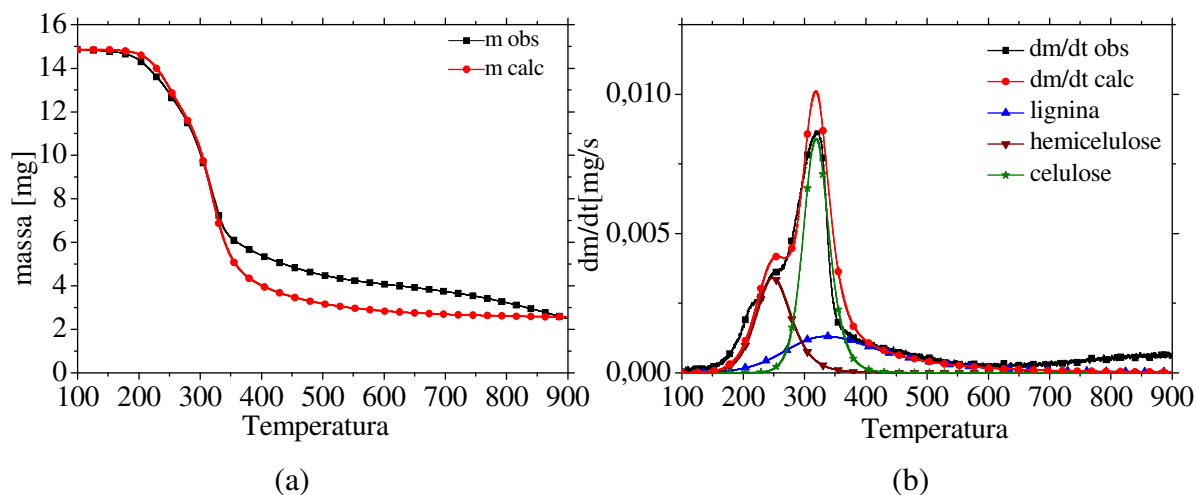


Figura B.61 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 5°C/min) (réplica).

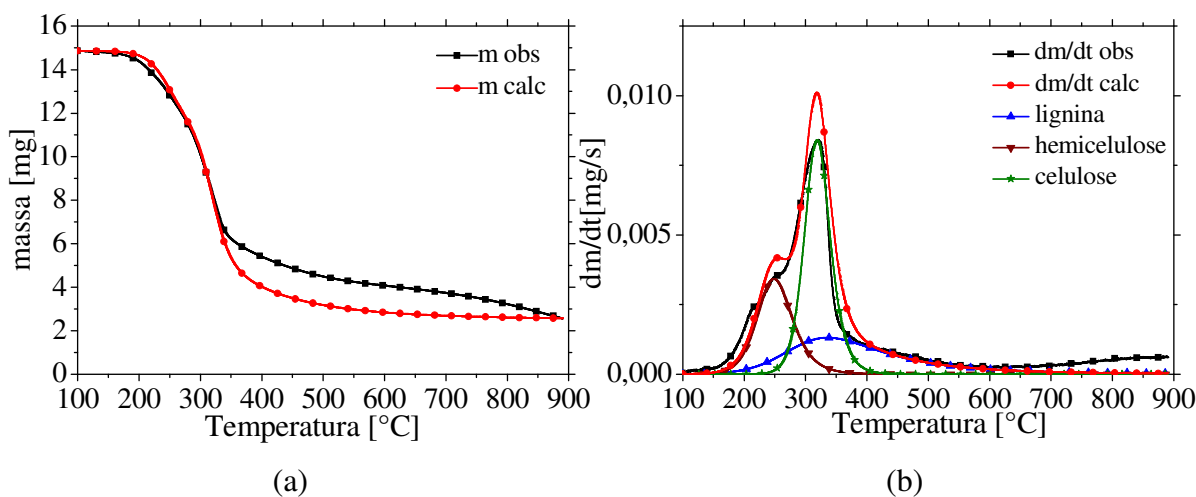


Figura B.62 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 5°C/min) (tréplica).

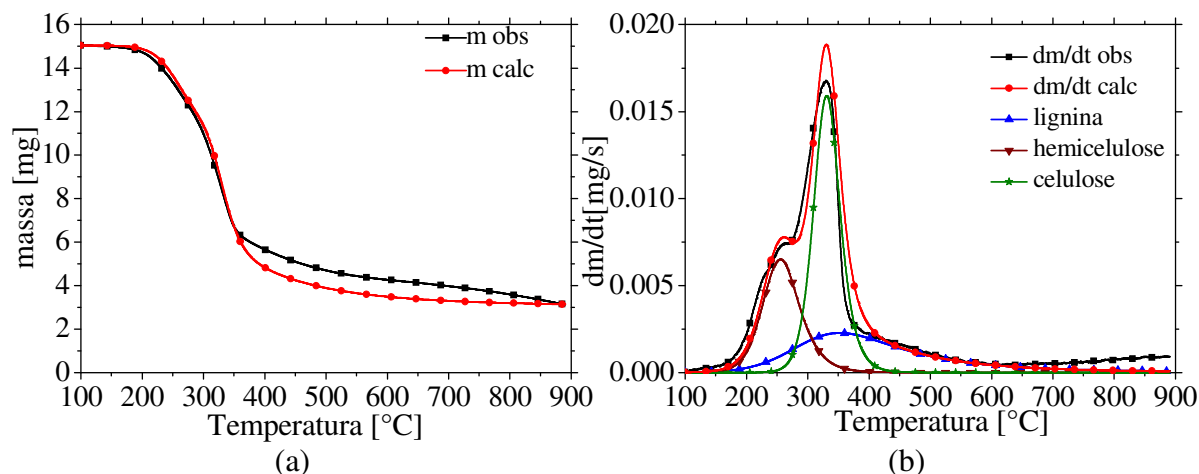


Figura B.63 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 10°C/min) (réplica).

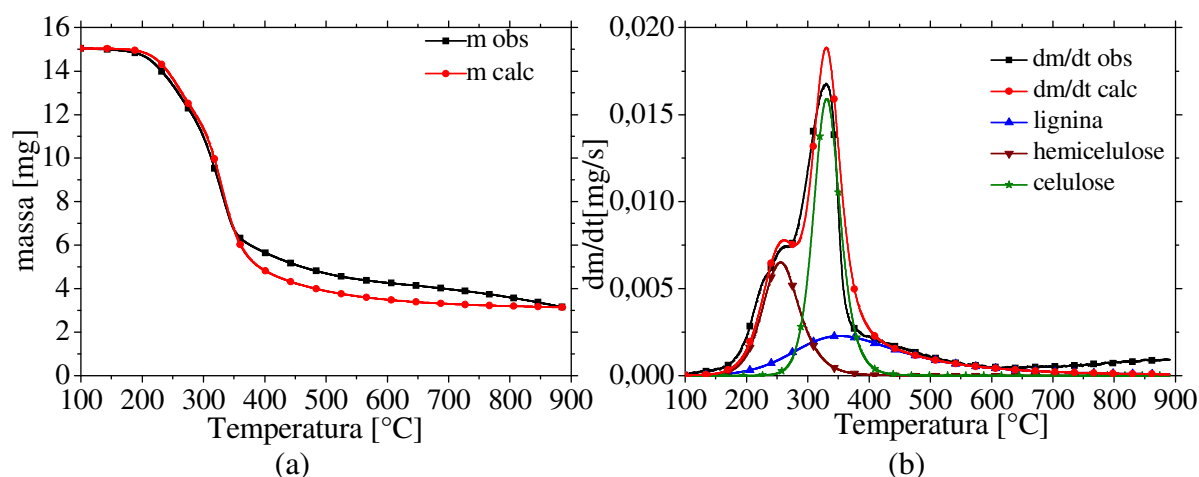


Figura B.64 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 10°C/min) (tréplica).

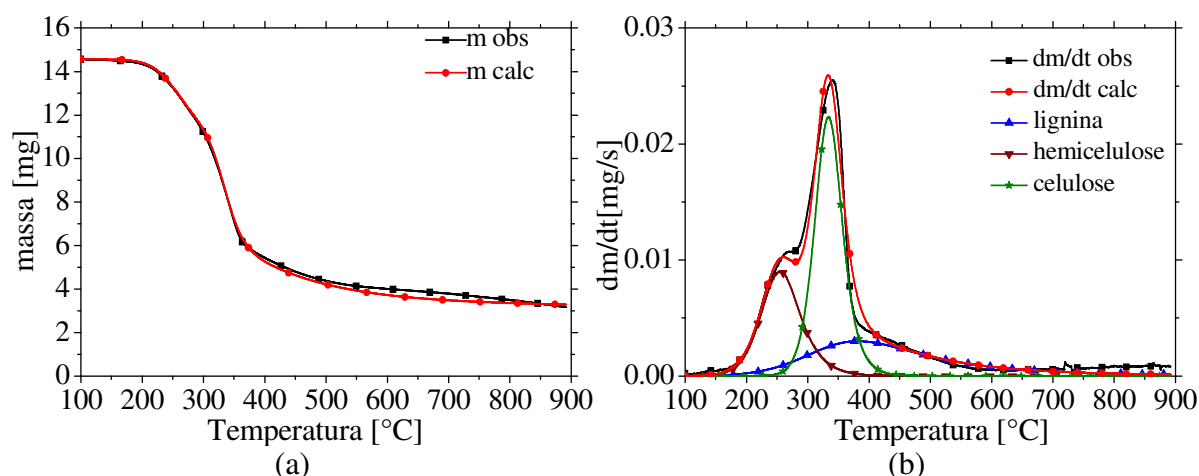


Figura B.65 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 15°C/min) (réplica).

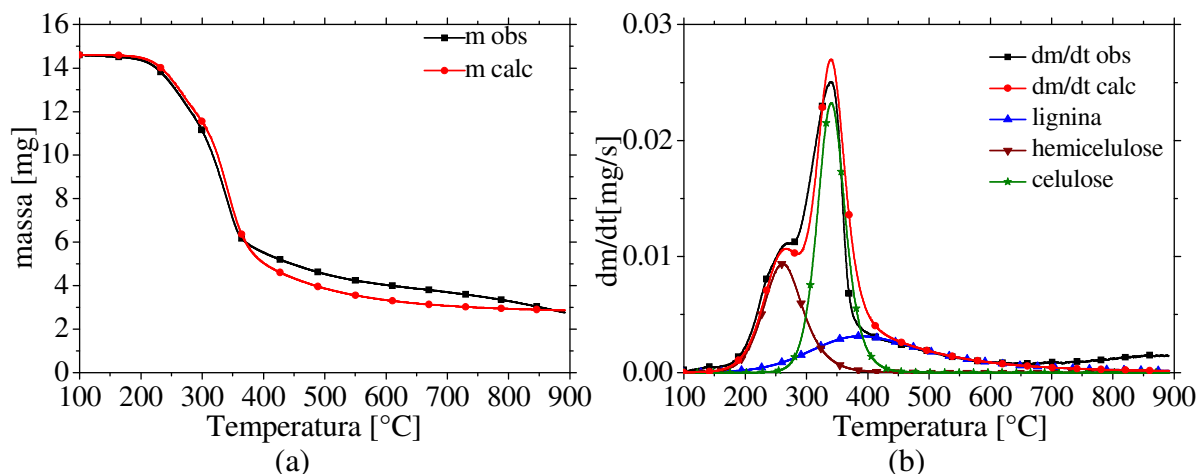


Figura B.66 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 15°C/min) (tréplica).

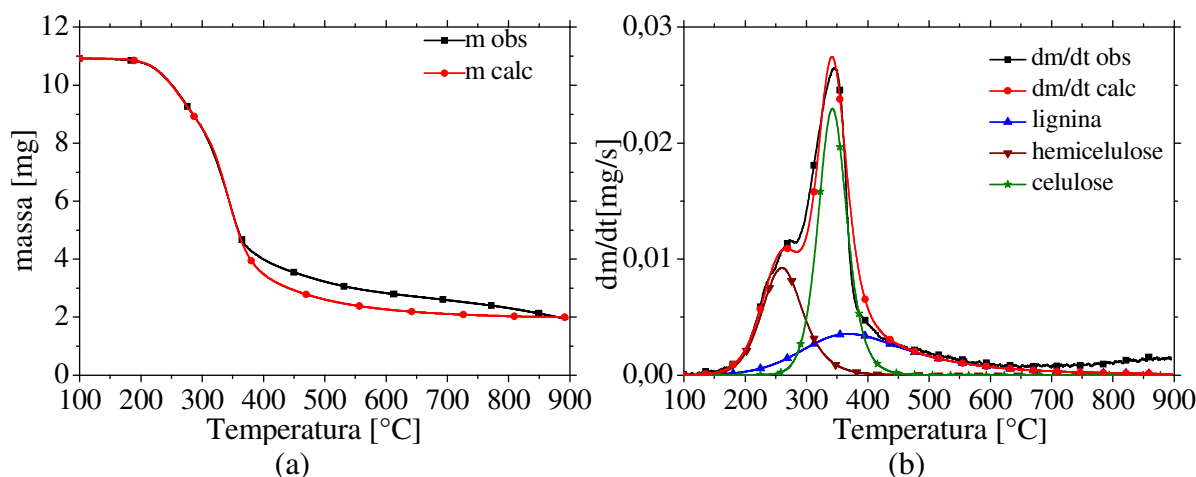


Figura B.67 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 20°C/min) (réplica).

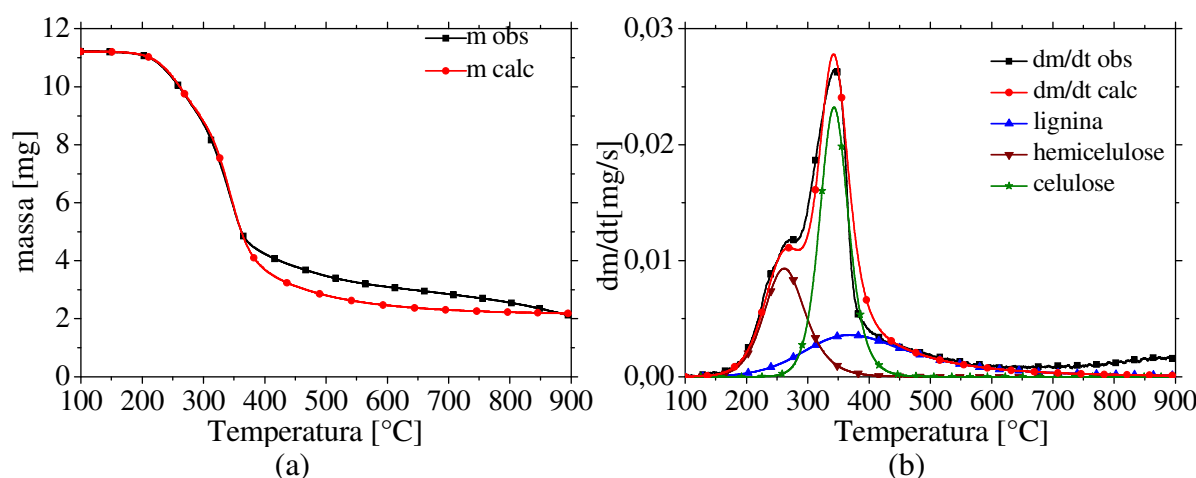


Figura B.68 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 20°C/min) (tréplica).

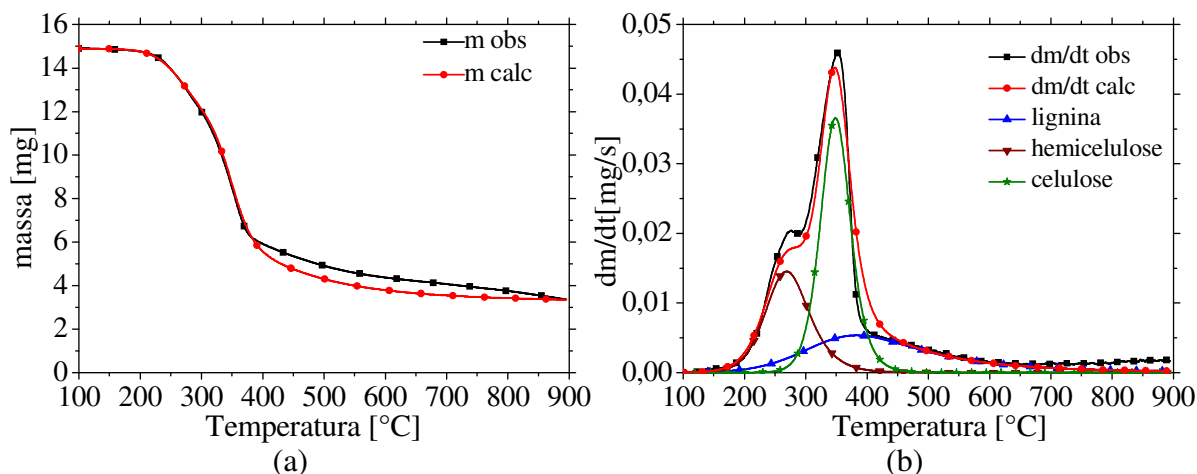


Figura B.69 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 25°C/min) (réplica).

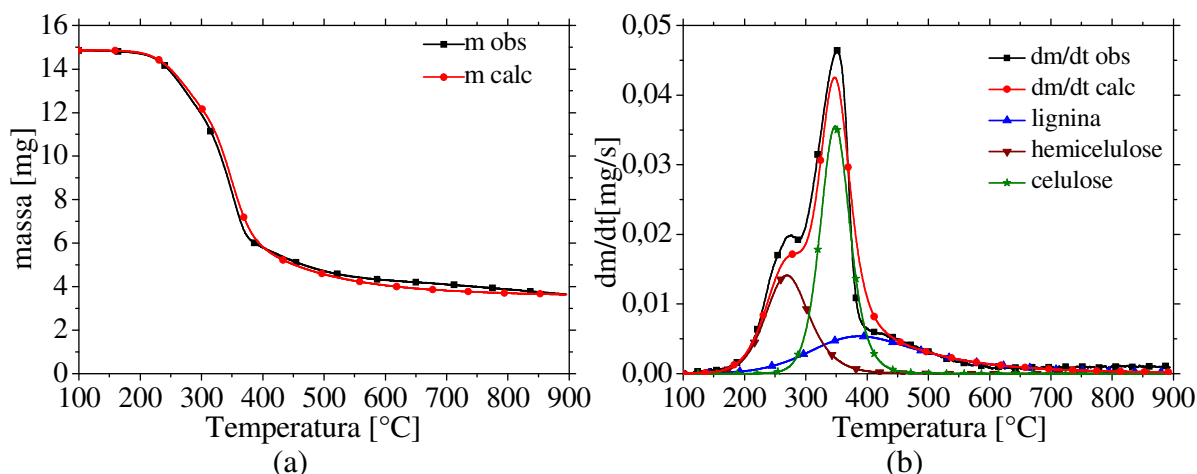


Figura B.70 – Ajustes para modelo de reações paralelas e independentes: (a) curvas TG, (b) curvas DTG (taxa de 25°C/min) (tréplica).

Tabela B.33 – Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em [°C/min], em E_a [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação (réplica).

β	Parâmetros	Lignina	Hemicelulose	Celulose
	n_i	3	2	2
5	E_a	60,3	113,5	201,7
	A	$1,8 \cdot 10^2$	$7,7 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^{15}$
10	E_a	55,3	111,5	201,1
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{15}$
15	E_a	56,3	109,5	201,1
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
20	E_a	62,3	111,5	204,1
	A	$3,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
25	E_a	59,3	111,5	204,0
	A	$3,8 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
$\overline{E_a}$ (kJ/mol)		58,7	111,5	202,4
desvio		2,88	1,41	1,53

Tabela B.34 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes (réplica).

B [°C/min]	R ² para TG	Desvio para TG[%]	R ² para DTG	Desvio para DTG [%]
5	0,943	7,04	0,88	7,50
10	0,987	3,25	0,953	4,88
15	0,987	3,32	0,935	5,73
20	0,997	1,53	0,97	4,10
25	0,987	3,33	0,951	4,90

Tabela B.35 - Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para casca de soja: β em [°C/min], em E_a [kJ/mol] e A dependente da ordem da reação (tréplica).

β	Parâmetros	Lignina	Hemicelulose	Celulose
	n_i	3	2	2
5	E_a	59,7	111,5	201,7
	A	$1,8 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,5 \cdot 10^{15}$
10	E_a	55,3	111,5	201,1
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{15}$
15	E_a	56,3	109,5	201,6
	A	$0,9 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
20	E_a	61,3	109,7	202,5
	A	$5,0 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
25	E_a	59,5	110,0	202,0
	A	$4,0 \cdot 10^2$	$7,0 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{15}$
$\overline{E_a}$ (kJ/mol)		58,42	110,44	201,78
desvio		2,52	0,98	0,52

Tabela B.36 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes (tréplica).

B [°C/min]	R ² para TG	Desvio para TG[%]	R ² para DTG	Desvio para DTG [%]
5	0,937	7,33	0,88	7,62
10	0,982	3,77	0,935	5,81
15	0,998	1,33	0,982	3,04
20	0,986	3,58	0,97	3,93
25	0,984	3,75	0,972	3,74