



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

JOÃO PESSOA-PB
2017

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N° 20

JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA

**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof^a. Dr.^a Silvia Layara Floriani Andersen

Co-orientador

Prof. Dr. Rennio Felix de Sena

**JOÃO PESSOA – PB
2017**

S586e Silva, Jean Constantino Gomes da.
Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de
cana-de-açúcar / Jean Constantino Gomes da Silva.- João
Pessoa, 2017.
118f. : il.
Orientadora: Silvia Layara Floriani Andersen
Coorientador: Rennio Felix de Sena
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR
1. Energias renováveis. 2. Bagaço de cana-de-açúcar.
3. Biomassa. 4. Método isoconversional. 5. Parâmetros
cinéticos e pirólise.

UFPB/BC

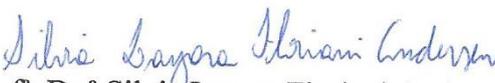
CDU: 620.91 (043)

JEAN CONSTANTINO GOMES DA SILVA

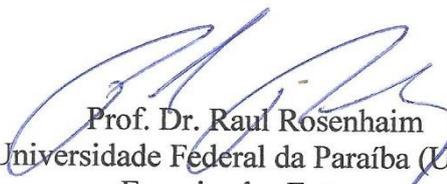
**ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

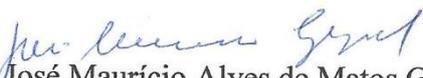
Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADO em 23 de fevereiro de 2017


Prof. Dr.ª Silvia Layara Floriani Andersen
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Orientadora


Prof. Dr. Rennio Felix de Sena
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Co-orientador


Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinador Externo


Prof. Dr. José Maurício Alves de Matos Gurgel
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Examinador Interno

**JOÃO PESSOA – PB
2017**

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades de estudo oferecidas e caminhos indicados além de renovar as minhas forças a cada dia.

Aos meus pais pela contribuição, apoio, aconselhamentos, presença constante e por oferecerem educação que levarei para o resto da vida.

À professora Dr^a Silvia Layara Floriani Andersen pela grande paciência e apoio incondicional em meio a tantas dificuldades encontradas.

Ao professor Dr. Rennio Felix de Sena pela amizade gerada pelo tempo, e com isto garantido suporte e conselhos para a vida.

Ao Grupo de Energia, Biomassa & Meio Ambiente (EBMA/UFGA) por disponibilizarem as análises de CHNS/O.

Ao professor Dr. Emerson Freitas Jaguaribe por disponibilizar os equipamentos do Laboratório de Carvão Ativado (LCA/UFGA) para realização das análises termogravimétricas.

Aos técnicos do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/UFGA) e Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM/UFGA) pelo suporte nas análises de fluorescência de Raios X (FRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), respectivamente.

Aos alunos de iniciação de científica Alexandre da Silva Gurgel e Wendell Venicio de Araujo Galdino pelo apoio oferecido ao trabalho de pesquisa.

Aos amigos Marcio Conick, Wernier Schultz, Rodrigo Carnavale, Rodolfo Breganó, Jonathan Breganó e Johnny Manske pelas horas desperdiçadas jogando, conversando, rindo e discutindo.

Aos professores Raul Rosenhaim e José Maurício Alves de Matos Gurgel por terem aceito fazer parte da banca examinadora.

A todos, que diretamente e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

“Ensinaamentos obtidos sem sofrimento são desprovidos de valor. Uma pessoa jamais consegue alguma coisa sem sacrifício.”

Edward Elric

RESUMO

As preocupações ambientais, geradas pelo uso dos combustíveis fósseis, tem impulsionando os países a buscarem alternativas energeticamente renováveis, a fim de suprir a demanda energética de forma sustentável. Neste contexto, os resíduos gerados pelos setores agrícolas e industriais, que geralmente não apresentam valor econômico, podem representar uma importante fonte energética. A valorização desses resíduos pode ser advinda de um processo de conversão termoquímicos como a pirólise, o qual tem como produtos compostos na forma de gás, líquido e/ou sólido, e que podem ser utilizados como fonte energética ou matéria-prima para indústria química. Entretanto, para se obter uma maior eficiência de reatores de conversão pirolítica é necessário o conhecimento das características físico-químicas, do comportamento térmicos e dos parâmetros cinéticos das reações químicas. Deste modo, este trabalho tem por objetivo principal avaliar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, além de observar as propriedades físico-químicas e térmicas deste resíduo. A caracterização físico-química foi obtida através de análise imediata, análise elementar, cálculo do poder calorífico, fluorescência de Raios X (FRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O comportamento termogravimétrico do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foi observado através de análises termogravimétricas variando os parâmetros de massa, diâmetro de partícula, composição química e composição da atmosfera. Para a avaliação dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foram utilizados os dados de perda de massa em cinco diferentes razões de aquecimento (2, 5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (99,997%) aplicado, inicialmente, os métodos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) para a obtenção dos valores de energia de ativação. O fator de pré-exponencial e modelo de reação foram obtidos respectivamente através do efeito de compensação e *masterplot*. A partir dos resultados das características físico-químicas, pode-se observar que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma boa aplicabilidade em sistema que envolve a pirólise, isto devido ao seu baixo teor de umidade, baixa composição de cinzas e a significativa composição de potássio dentre os compostos inorgânicos. Diferentes comportamentos térmicos puderam ser observados por meio da

variação dos parâmetros de massa, diâmetro de partícula, composição química, atmosfera. Os parâmetros cinéticos avaliados a partir dos métodos isoconversionais demonstraram que dentre os três métodos utilizados o de KAS apresenta melhor aplicação devido aos parâmetros cinéticos apresentarem uma menor diferença quando comparado com os resultados experimentais.

Palavras-Chave: bagaço de cana-de-açúcar, biomassa, método isoconversional, parâmetros cinéticos e pirólise.

ABSTRACT

Environmental concerns, generated by the use of fossil fuels, has made countries look for energy-efficient alternatives in order to supply the energy demand in a sustainable way. In this context, wastes generated by agricultural and industrial sectors, which generally do not have economic value, can represent an important energy source. The recovery of these residues can be performed through a thermochemical conversion process such as pyrolysis. The pyrolysis products are gas, liquid and/or solid compounds that it can be used as an energy source or Raw material for chemical industry. However, to obtain a higher efficiency of pyrolytic conversion reactors, it is necessary to know the physicochemical characteristics, the thermal behavior and the kinetic parameters of the chemical reactions. Thus, the main aim of this work is to evaluate the kinetic parameters (activation energy, pre-exponential factor and reaction model) of the pyrolysis process of sugarcane bagasse, besides observing the physicochemical properties and thermal behavior of this residue. The physicochemical characterization was performed through proximate analysis, ultimate analysis, high heating value calculation, X-ray fluorescence (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermogravimetric behavior of the sugarcane bagasse pyrolysis process was observed through thermogravimetric analysis based on variation of parameters of mass, particle diameter, chemical composition and atmosphere. For kinetic parameters evaluate of sugarcane bagasse pyrolysis were used weight loss data at five different heating rates (2, 5, 10, 20 and 30 °C min⁻¹) under gas flow of nitrogen (99.997%), where the isoconversional methods of Friedman Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) were initially applied to obtain activation energy values. The pre-exponential factor and reaction model were obtained through the effect of compensation and *masterplot*, respectively. From the results of the physicochemical characteristics, it can be observed that the sugarcane bagasse presents a satisfactory applicability at pyrolytic system, due to its low moisture and ash content, and with a significant potassium composition between the inorganic compounds. Different thermal behavior could be observed by variation of parameters of mass, particle diameter, chemical composition and atmosphere. The kinetic parameters evaluated from the isoconversional methods showed that the KAS method

presents better application, among the three methods used, due to the results of the kinetic parameters present a smaller difference between experimental results.

Keywords: biomass, isoconversional method, kinetic parameter, pyrolysis and sugarcane bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da celulose (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).....	22
Figura 2. Projeção planar de duas cadeias de celulose mostrando algumas da ligação de hidrogénio intra- e intermolecular (ROWELL et al., 2005)	23
Figura 3. Principais componentes da hemicelulose (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).....	24
Figura 4. Unidades monoméricas geralmente encontradas na lignina (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).....	24
Figura 5. Fluxograma demonstrando os processos de conversão termoquímica, bioquímica e físico-química (adaptado de BASU, 2013).....	26
Figura 6. Processo de pirólise em uma partícula de biomassa (adaptado de BASU, 2013)	30
Figura 7. Diagrama de van Krevelen que classifica os combustíveis orgânicos em função das razões H/C e O/C (adaptado de BASU, 2013).....	36
Figura 8. Esquema generalizado de um instrumento de análises térmicas (BROWN, 2001)	38
Figura 9. Diferentes métodos de programação de aquecimento e seus respectivos resultados gerados no analisador termogravimétrico (a) isotérmico, (b) não-isotérmico, (c) semi-isotérmico	40
Figura 10. Gráfico esquemático de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG)....	41
Figura 11. Esquema básico das etapas de funcionamento de um espectrômetro infravermelho cm transformada de Fourier (THERMO NICOLET, 2001)	42
Figura 12. Resultado das curvas de $g(\alpha)$ versus α para os modelos de reação P4, P3, P2, P2/3, D1, F1, F3, A4, A3, A2, D3, R3, R2, D2, D4, F2.....	52
Figura 13. Resultado das curvas de $g(\alpha)/g(0,5)$ versus α para os modelos de reação P4, P3, P2, P2/3, D1, F1, F3, A4, A3, A2, D3, R3, R2, D2, D4, F2	53
Figura 14. Diagrama de van Krevelen com resultados do bagaço de cana-de-açúcar (Adaptado de Basu, 2013)	61
Figura 15. Comparação entre do poder calorífico superior do bagaço de cana-de-açúcar do trabalho atual com diferentes combustíveis.....	62

Figura 16. Resultados de análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar encontrados na literatura comparada com o trabalho atual	64
Figura 17. Espectro de FTIR para o bagaço de cana-de-açúcar na região infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}	67
Figura 18. Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar ($< 63\text{ }\mu\text{m}$) a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	69
Figura 19. Curvas de DTG simulada a partir da equação de Gauss obtendo 4 picos de diferentes componentes utilizando a função gaussiana na deconvolução.	71
Figura 20. Sobreposição das curvas de DTG entre a celulose e lignina obtidos pela (linha sólida) deconvolução e (linha tracejada) amostras padrões.....	73
Figura 21. Sobreposição de curvas TG de diferentes massas para bagaço de cana-de-açúcar.....	74
Figura 22. Sobreposição de curvas TG de diferentes diâmetros de partícula do bagaço de cana-de-açúcar.....	76
Figura 23. Sobreposição de curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo para bagaço de cana-de-açúcar sob diferentes composições de atmosfera.	77
Figura 24. Temperatura programada para $\text{O}_2/\text{N}_2 = 1$	78
Figura 25. Sobreposição de curvas TG (a) e DTG (b) para o bagaço de cana-de-açúcar in natura (BG) e após o processo de extração com água (WBG).	79
Figura 26. Conversão do bagaço de cana-de-açúcar em base seca e sob diferentes razões de aquecimento.	80
Figura 27. Ajuste linear dos resultados obtidos da aplicação dos métodos de (a) Friedman, (b) FWO e (c) KAS na faixa de conversão de 0,1 a 0,9.	82
Figura 28 Sobreposição dos resultados de energia de ativação para os métodos de (■) Friedman, (●) FWO e (▲) KAS na faixa de conversão de 0,05 a 0,95	84
Figura 29. Ajuste linear para os resultados do efeito de compensação em cinco diferentes razões de aquecimento utilizando os modelos de reação P2, P3, P4, P2/3, F1, R2, R3, D1, D2, D3, A2, A3 e A4.....	88
Figura 30. Sobreposição dos resultados do fator pré-exponencial, obtidos pelo efeito de compensação, para os métodos de (■) Friedman, (●) FWO e (▲) KAS na faixa de conversão de 0,05 a 0,95	89

Figura 31. Avaliação do modelo de reação através de método de (a) masterplot e (b) ajuste a $g(\alpha)$	90
Figura 32. Comparação das curvas de conversão experimental e simuladas para os metodos de (□) Friedman (○) FWO (Δ) KAS nas razões de aquecimento de 2, 10 e 30 °C.min ⁻¹	92
Figura 33. Erro médio (%) dos resultados calculados e simulados pelo método numérico RK4.....	93
Figura 34. Comparação das curvas de DTG experimental e calculada para os metodos de (□) Friedman (○) FWO (Δ) KAS nas razões de aquecimento de 2, 10 e 30 °C.min ⁻¹	94
Figura 35. Predeterminação das curvas de DTG _{cal} para as razões de aquecimento de (□) 1000 °C.s ⁻¹ e (○) 10000 °C.s ⁻¹ a partir do método de KAS.....	96
Figura 36. (a) Curva experimental da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar a 10 °C.min ⁻¹ dívida em duas regiões (b) Sobreposição das curvas de DTG _{exp} para as razões de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 30 °C.min ⁻¹	98
Figura 37. (a) Sobreposição dos resultados de energia de ativação para a (■) Área 1 e (●) Área 2 obtidas a partir o método de KAS (b) Ajuste linear para os resultados do efeito de compensação para a (■) Área 1 e (●) Área 2 utilizando os modelos de reação P2, P3, P4, P2/3, F1, R2, R3, D1, D2, D3, A2, A3 e A4 (c) Avaliação do modelo de reação através de método de masterplot para a (■) Área 1 e (●) Área 2 e (d) Avaliação do modelo de reação através de método de ajuste a $g(\alpha)$ para a (■) Área 1 e (●) Área 2.....	99
Figura 38. Comparação das curvas de conversão (—) experimental e (○) simuladas para a (a) Área 1 e (b) Área 2 nas razões de aquecimento de 2, 10 e 30 °C.min ⁻¹	101
Figura 39. Sobreposição da curva de (—) DTG _{exp} e as curvas de (----) DTG _{cal} obtida por meio da soma dos resultados para a (■) Área 1 e (●) Área 2 para as razões de aquecimento de (a) 2 °C.min ⁻¹ , (b) 10 °C.min ⁻¹ e (c) 30 °C.min ⁻¹	102
Figura 40. Ajuste linear para a (a) Área 1 e (b) Área 2 a partir do método de KAS nas razões de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 30 °C.min ⁻¹	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Típicos rendimentos obtidos por diferentes processos de pirólise da madeira em base seca	31
Tabela 2. Características de alguns processos de pirólise	32
Tabela 3. Principais técnicas e métodos das análises térmicas.....	39
Tabela 4. Métodos matemáticos para análise cinética de sólidos.....	48
Tabela 5. Lista de modelos de reação usadas em reações cinética de estado sólido	50
Tabela 6. Condições Experimentais para obtenção das curvas dinâmicas TG/DTG	58
Tabela 7. Análise elementar e fórmula química do bagaço de cana-de-açúcar.....	60
Tabela 8. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar	63
Tabela 9. Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes na biomassa, detectada via fluorescência de Raios X, em base seca.	65
Tabela 10. Dados de energia de ativação média para diferentes biomassas.....	86
Tabela 11. Resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos isoconversionais e efeito de compensação	91
Tabela 12. Comparação entre T_{pico} experimentais e calculadas a partir dos métodos isoconversionais	95
Tabela 13. Resultado da análise elementar dos compostos inorgânicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.....	116
Tabela 14. Equação da Reta para os resultados do método de Kissinger-Akahira-Sonuse	117
Tabela 15. Equação da Reta para os resultados do método de Flynn-Wall-Ozawa	117
Tabela 16. Equação da Reta para os resultados do método Friedman	117
Tabela 17. Equação da reta para o método de Kissinger-Akahira-Sonuse utilizado na simulação da curva de DTG	118

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A - fator pré-exponencial

a – parâmetro do efeito de compensação que representa a inclinação da reta de ajuste

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

A_α - fator pré-exponencial em função da conversão

b - parâmetro do efeito de compensação que representa o coeficiente linear da reta de ajuste

b.s. - base seca

b.u. - base úmida

CF - Carbono Fixo

daf – base seca e livre de compostos inorgânicos

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

E_a - Energia de ativação

$E_{a,méd}$ - Energia de ativação médio

$E_{\alpha\alpha}$ - Energia de ativação em função da conversão

$f(\alpha)$ - função que descreve a reação

FRX - Fluorescência de Raios X

FTIR - Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

$g(\alpha)$ – função integral do modelo da reação

h – intervalo da solução RK4

$k(T)$ - constante de velocidade

k_i – inclinação estimada para o método RK4 ($i = 1, 2, 3$ e 4)

$m_{(t)}$ - massa da amostra em cada intervalo de tempo ou de temperatura

m_0 - massa inicial do processo

m_f - massa ao final do processo

MV - Material Volátil

$p(x)$ - Equação de aproximação da integral da função de Arrhenius

PBSM - *Pseudo Bi-component Separate-stage Model*

PCI - Poder Calorífico Inferior

PCS - Poder Calorífico Superior

R - Constante universal dos gases

RK4 – Runge-Kutta de 4ª ordem

RT – Temperatura ambiente

T – Temperatura

t - Tempo

T_0 - Temperatura inicial

TA - Análise Térmica

TG - Termograma

TGA - Análise Termogravimétrica

TMA - Análise Termomecânica

T_{pico} – Temperatura de pico

U - Umidade

Z - Cinzas

α - Conversão

β - Razão de aquecimento

$\Delta m_{(t)}$ -variação de massa com o tempo ou temperatura

Δm_{total} - variação de massa total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Biomassa	21
3.1.1. Composição química da biomassa	22
3.1.2. Conversão energética da biomassa	25
3.1.2.1. Combustão	27
3.1.2.2. Gaseificação	27
3.1.2.3. Pirólise	29
3.2. Técnicas de Caracterização da Biomassa	32
3.2.1. Análise Imediata	33
3.2.2. Análise Elementar	34
3.2.3. Poder Calorífico	36
3.2.4. Análise térmica	37
3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX)	43
3.3. Cinética	44
3.3.1. Energia de Ativação	47
3.3.2. Fator pré-exponencial	49
3.3.3. Modelo de Reação	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54

4.1.	Preparo da matéria-prima	54
4.2.	Análise Elementar	54
4.3.	Análise Imediata	55
4.4.	Análise de poder calorífico	56
4.5.	Composição Elementar das Cinzas via Fluorescência de Raios X (FRX)	56
4.6.	Espectrometria Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	57
4.7.	Análise termogravimétrica	57
4.8.	Estudo dos Parâmetros Cinético	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1.	Análise Elementar e Poder Calorífico	60
5.2.	Análise Imediata	63
5.3.	Composição Elementar das Cinzas via FRX	65
5.4.	Estrutura Química da Biomassa via FTIR	66
5.5.	Análise Termogravimétrica	68
5.6.	Análise dos efeitos que influenciam a cinética de decomposição	74
5.6.1.	Efeito da massa	74
5.6.2.	Efeito do diâmetro da partícula	75
5.6.3.	Efeito da composição da atmosfera	77
5.6.4.	Efeito da composição da biomassa	78
5.7.	Análise Cinética	80
5.7.1.	Estudo dos Parâmetros Cinéticos	80
5.7.2.	Avaliação da Energia de Ativação	81
5.7.3.	Avaliação do Fator pré-exponencial	87
5.7.4.	Avaliação do Modelo de Reação	89
5.7.5.	Avaliação dos Parâmetros Cinéticos Calculados e Estimativa das Curvas de DTG	91

5.7.6. Predeterminação da curva de DTG para pirólise rápida	96
5.7.7. Alternativa para a predeterminação dos parâmetros cinéticos com um erro menor	97
6. CONCLUSÕES	103
7. REFERÊNCIAS	105
8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
9. APÊNDICE	116

1. INTRODUÇÃO

Biomassa refere-se aos resíduos orgânicos, não-fósseis e biodegradáveis que podem ser utilizados para geração de energia. O seu termo ficou bastante popularizado no final do século XX e início do século XXI devido seu papel na redução da emissão de gases de efeito estufa, sendo relacionada as mudanças climáticas, e a diversificação da matriz energética mundial. Entretanto, a biomassa não é uma fonte de energia nova, sendo a mesma utilizada desde o início da história da humanidade, onde era utilizada principalmente para o aquecimento por meio da combustão.

Com o passar dos anos, a biomassa foi perdendo sua importância dentro da sociedade que rapidamente desenvolvia-se tecnologicamente, consequentemente necessitando cada vez mais de energia. A Revolução Industrial, que ocorreu entre os séculos XVIII e século XIX, pode ser considerado o primeiro estágio do declive da biomassa como principal fonte energética da sociedade, sendo substituída aos poucos pelo carvão mineral como combustível para o movimento de máquinas. Deste modo, uma grande quantidade de gases de efeito estufa eram expelidos pelas chaminés de fábricas e indústrias. No entanto, esses gases indicavam um sinal de desenvolvimento durante a Revolução Industrial.

Posteriormente, em um segundo estágio, com a descoberta do petróleo a biomassa passou a um patamar de risco, deixando-a quase que totalmente esquecida. A capacidade de se obter diversos produtos do petróleo, desde a produção de combustível para transportes a utilização na indústria de alimentos, era a principal característica encontrada no petróleo nesta época. Esta característica colocou o petróleo como a principal fonte de energia e matéria-prima para produtos fabris no mundo.

No início do século XX o uso da biomassa havia perdido o grande interesse do mercado mundial, entretanto a sociedade viu a necessidade da maximização de sua matriz energética inicialmente durante a II Guerra Mundial. Na II Guerra Mundial, em alguns países, houve escassez de petróleo tornando inviável o uso de automóveis convencionais, deste modo vários carros foram convertidos para uso de biomassa como combustível através da gaseificação.

As formas de energia hoje conhecidas como energias renováveis tiveram grande destaque a partir da década de 70. Com a crise do petróleo de 70 a biomassa, e outras fontes de energia, voltaram a ter visibilidade tanto no mercado, como em pesquisas voltadas ao aperfeiçoamento de técnicas já conhecidas, além do desenvolvimento de novas técnicas.

Um dos grandes desafios da sociedade atual, com relação ao uso da biomassa como fonte energética, tem sido a relação “Energia x Alimento”. Esta relação envolve o uso de terras aráveis, o qual são utilizadas na produção de alimentos, para a obtenção de biomassa com fins energéticos, deste modo podendo ocorrer competição. Entretanto, uma forma de contornar esta discussão é a escolha pela utilização de resíduos, sejam elas agrícola, industrial ou urbano. Esses resíduos, frequentemente, não apresentam utilidade no local em que são gerados, e em alguns casos são depositados em aterros sanitários. Assim, este tipo de biomassa pode ser considerado uma possível fonte de energia, o qual podem ser aproveitadas em processos termoquímicos, tais como combustão, pirólise e/ou gaseificação.

Um dos principais pontos a se destacar, quando se deseja utilizar os resíduos sólidos como fonte energética, é a necessidade do conhecimento da matéria-prima (composição e propriedades físico-químicas). Através dessas características pode-se obter informações iniciais importantes para a escolha do processo a ser aplicado esta matéria-prima. Entretanto, quando se deseja a otimização e o desenvolvimento de projetos de processos termoquímicos torna-se necessário, além, da compreensão das características físico-químicas, o conhecimento do comportamento cinético das reações químicas.

A avaliação cinética de reações químicas está relacionada a estimação dos parâmetros cinéticos que envolvem estas reações, sendo elas a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o modelo da reação. Tendo conhecimento dos parâmetros cinéticos, torna-se possível para um material, obter um conhecimento prévio do comportamento térmico da conversão dos reagentes em produtos. Assim, por meio do conhecimento desses parâmetros, é possível por exemplo, otimizar um processo termoquímico, aumentando sua eficiência e obtendo um maior controle sobre o processo.

Um dos desafios para o controle, otimização e desenvolvimento de um processo termoquímico, que utilize biomassa como matéria-prima, é a composição química diversificada da biomassa (diferentes concentrações de celulose, hemicelulose e lignina), o qual resulta em reações químicas distintas para cada tipo, conseqüentemente apresentando diferentes parâmetros cinéticos e resultando na alteração das variáveis de um processo termoquímicos.

Diante dos aspectos demonstrados, este trabalho tem por finalidade estudar o comportamento cinético de resíduos da indústria agroindustrial, por meio da avaliação dos seus parâmetros cinéticos, além da caracterização físico-química desses materiais, para possível aplicação em desenvolvimento de projetos e otimização de processo pirolíticos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os parâmetros cinéticos (Energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) do processo de pirólise de um resíduo sólido de cana-de-açúcar (bagaço), oriunda do processamento de uma indústria de cachaça. Além disto, realizar a caracterização de suas propriedades físico-químicas e térmicas deste resíduo e compará-las com outros resultados reportados na literatura.

2.2. Objetivos específicos

De modo a atingir o objetivo geral, os objetivos específicos são:

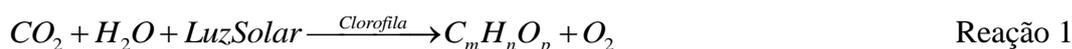
- Caracterizar as propriedades físico-químicas do resíduo de cana-de-açúcar através da análise imediata, análise elementar, poder calorífico, termogravimetria (TG), fluorescência de Raios X (FRX);
- Identificar os grupos funcionais por meio da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar os fatores que interferem no processo cinético da reação variando da massa da amostra, tamanho da partícula, composição da atmosfera e composição química no processo de pirólise;
- Determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise do resíduo do bagaço-de-cana por meio de modelos cinéticos não-isotérmicos encontrados na literatura;
- Desenvolver uma equação cinética que represente o processo de pirólise para o bagaço de cana-de-açúcar e a partir dela obter as curvas de DTG calculadas e compará-las com a DTG experimental obtidos neste trabalho;
- Apresentar um métodos para a obtenção de parâmetros cinéticos que apresente resultados mais detalhado da DTG calculada em relação da DTG experimental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomassa

Define-se biomassa como todo material orgânico não-fóssil e biodegradável originado de plantas, animais e micro-organismos, podendo ser incluindo os resíduos florestais, agrícolas, industriais e domésticos. Além disto, gases e líquidos recuperados de processos de decomposição de matérias orgânicos não-fósseis e biodegradáveis também são consideradas biomassa (UNFCCC, 2005).

A biomassa vegetal é derivada da reação química entre o dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera, a água (H₂O) presente no solo, e a luz solar em um determinado comprimento de onda (400-700 nm) catalisada pela clorofila, sendo este processo conhecido como fotossíntese (MCCREE, 1971; KLASS, 1998). A fotossíntese favorece as reações químicas da quebra das ligações de dióxido de carbono e da água para formação de hidrocarbonetos (C_mH_nO_p), sendo nesta reação liberando como resíduo da reação o oxigênio (O₂) como mostra na Reação 1 (BASU, 2013). Geralmente a fotossíntese utiliza pequena parte da energia solar, 0,02% da energia disponível, para realiza a reação química, no qual a energia solar utilizada permanece armazenada nas ligações química (JENKINS *et al.*, 1998; MCKENDRY, 2002a).



Assim, se a biomassa é processada eficientemente mediante um processo termoquímico, como por exemplo a combustão, terá como produto final a liberação de CO₂, H₂O e a liberação de calor, o qual é diretamente relacionado a energia armazenada nas ligações químicas da biomassa. Este CO₂ liberado pelo processamento da biomassa pode ser recuperado de forma mais rápida, eficiente e sustentável através da sua absorção para a formação de novas biomassa, diferentemente dos combustíveis fósseis que necessitam de condições geológicas, pressão, temperatura e tempo para sua formação. Desta forma, o uso da biomassa contribui para a minimização do impacto causado pelos gases de efeito estufa (DERMIBAS, 2001; MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

Um outro fator que motiva a utilização da biomassa vegetal como fonte energética são seus baixíssimos teores de enxofre, sendo este quase que praticamente nulos. O enxofre

representa problemas ambientais quando liberados, principalmente, como dióxidos de enxofre (SO₂) na atmosfera, podendo favorecer a formação de chuvas ácidas, desta maneira a utilização da biomassa pode reduzir a emissão desses gases. Além disto, o uso de processos como a gaseificação podem favorecer a formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S), o qual pode ser removido por meio de absorção, tendo assim liberação nula de compostos sulfurados (BASU, 2013).

Segundo McKendry (2002a) existem várias razões para a utilização da biomassa como fonte de energia renovável, dentre elas se destacam o seu baixo custo e altos valores de conversão, dependendo do processo, um exemplo é a gaseificação, e estímulos para o setor agroindustrial que produz excedentes agrícolas. Além disto, os subsídios governamentais, imposto sobre o carbono e as políticas regionais podem ajudar as tecnologias de conversão da biomassa a se desenvolver.

3.1.1. Composição química da biomassa

Em termos químicos, a biomassa vegetal apresenta como principal constituinte lignocelulose. A lignocelulose, por sua vez, é constituída por três diferentes tipos de polímeros, sendo eles a celulose, hemicelulose e lignina, que estão presentes em diferentes concentrações em cada tipo de biomassa (PÉREZ *et al.*, 2002; ROWELL *et al.*, 2005).

A celulose é o principal componente encontrado na parede celular da biomassa vegetal. Este polímero apresenta alto peso molecular (10⁶ ou mais) e é constituído por uma cadeia linear de moléculas unitárias de D-glucoparinose (glicose), no qual são unidas por ligações 1-4 em configuração β. A unidade de anidroglicose, formada pela remoção de água de cada D-glucoparinose, é polimerizado em longas cadeias de celulose, podendo conter entre 5000 à 10000 unidades de glicose, sendo esta estrutura conhecida como celobiose como mostra Figura 1 (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; GÓMEZ *et al.*, 2008).

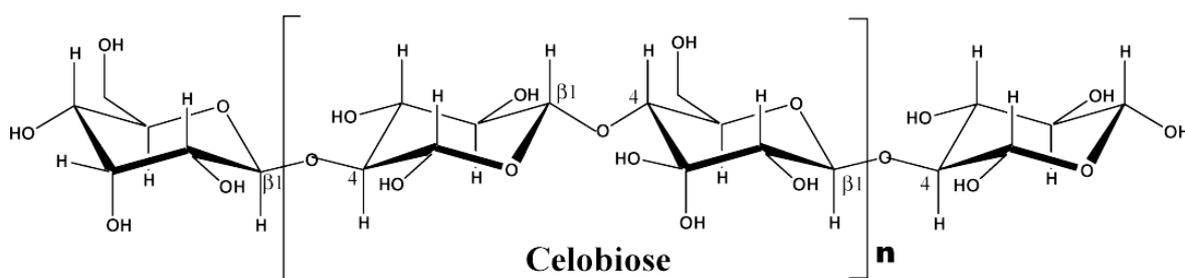


Figura 1. Estrutura química da celulose (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006)

As moléculas de celulose apresentam uma ordenação randômica, com tendência de formar ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, como é mostrado na Figura 2. Essas ligações fazem com que, na maioria das vezes, haja um empacotamento entre as moléculas, resultando no aumento da densidade da estrutura química, e deste modo, formando regiões cristalinas. Deste modo, a celulose torna-se insolúvel em água e exibe dificuldade de ser hidrolisada. Por outro lado, uma pequena porção que não sofreu o empacotamento, apresenta baixa densidade e conseqüentemente forma uma região amorfa (ROWELL *et al.*, 2005; GÓMEZ *et al.*, 2008).

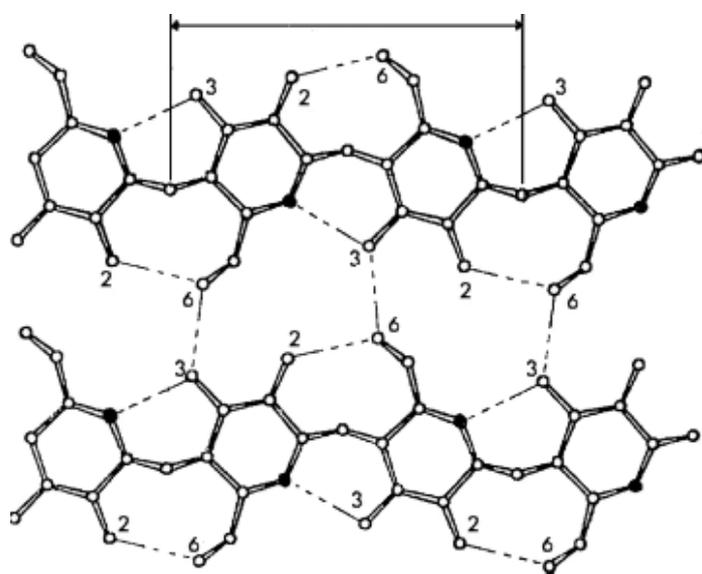


Figura 2. Projeção planar de duas cadeias de celulose mostrando algumas da ligação de hidrogênio intra- e intermolecular (ROWELL *et al.*, 2005)

A hemicelulose, segundo constituinte químico da biomassa vegetal, encontra-se como uma mistura de vários monossacarídeos não-celulósicos, tais como a glucose, manose, galactose, xilose, arabinose (mostrado na Figura 3), e são geralmente nomeadas de acordo com os polímeros que as compõe, *e.g.* galactoglucomanan, arabionoglucuronoxylan, arabinogalactan, etc (ROWELL *et al.*, 2005). A hemicelulose exibe baixo peso molecular, se comprado com a celulose, e como conseqüência um baixo grau de polimerização (~100-200). Este componente se encontra intimamente associada com a celulose, contribuindo para a composição estrutural da biomassa vegetal. Diferente da celulose, a hemicelulose apresenta solubilidade na presença de uma solução alcalina e hidrolisada em solução ácida (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006; GÓMEZ *et al.*, 2008; BASU, 2013).

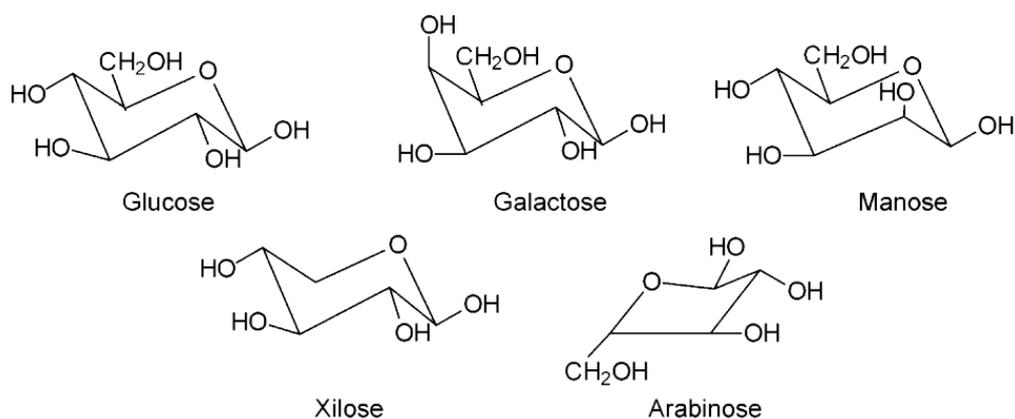


Figura 3. Principais componentes da hemicelulose (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006)

A lignina é uma macromolécula amorfa que formada por ligações cruzada e não possui uma estrutura exata, contendo diversas ramificações (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006). Além disto, apresenta-se como uma substância tridimensional, constituída de uma estrutura polifenólica que tem como matriz uma variedade de ligações de fenilpropano. Dentre as ligações de fenilpropano, três unidades monoméricas geralmente encontradas são: o álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, como mostra a Figura 4 (ROWELL *et al.*, 2005; GÓMEZ *et al.*, 2008)

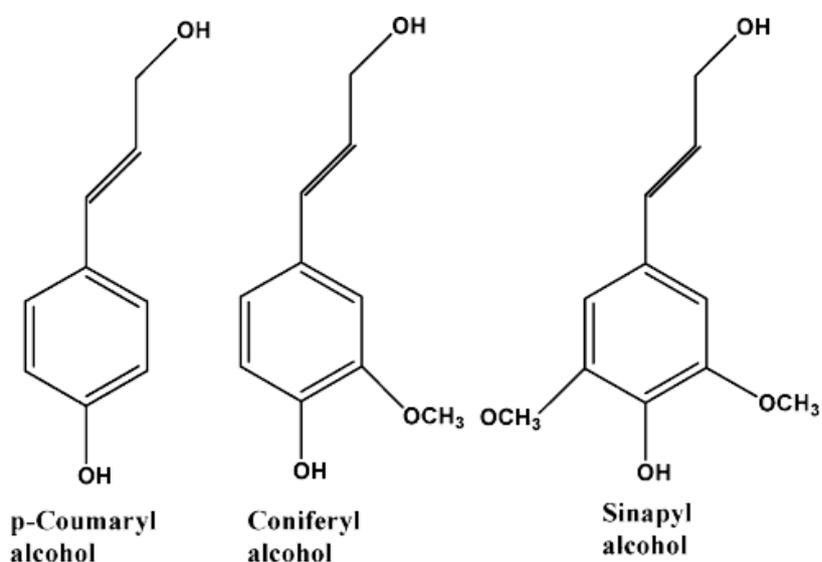


Figura 4. Unidades monoméricas geralmente encontradas na lignina (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006)

Apesar da celulose, hemicelulose e lignina estarem em maior quantidade na biomassa vegetal, ainda existem outros compostos presentes na mesma, entretanto em uma pequena fração, sendo elas os extratos orgânicos e os materiais inorgânicos.

Os extratos orgânicos são compostos químicos presentes na biomassa vegetal que podem ser extraídos através de solventes. Esses compostos são encontrados na parede celular e geralmente constituído de gorduras, ácidos graxos, ceras, resinas, proteínas, e outros compostos orgânicos (ROWELL *et al.*, 2005; MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

Por sua vez, os materiais inorgânicos se referem frequentemente as cinzas, produto sólido do tratamento térmico em altas temperaturas, que está contida na biomassa vegetal. O seu conteúdo na biomassa pode variar, podendo exibir altos teores ou até baixíssimo conteúdo de cinzas (<0,5%). Apesar da pequena quantidade em massa do material inorgânico na biomassa, o mesmo pode apresentar grande variedade de elementos (ROWELL *et al.*, 2005).

3.1.2. Conversão energética da biomassa

A maior barreira encontrada na adoção dos combustíveis derivados da biomassa é a sua forma, o qual traz certa inconveniência, pois, ao contrário dos gases e líquidos, a biomassa não pode ser manipulada, armazenada ou transportada com facilidade (BASU, 2013). Entretanto, este fator negativo, torna-se uma motivação para utilização de processos de conversão, para se obter combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, de acordo com a escolha da biomassa e características finais. Os processos de conversão da biomassa são geralmente divididos em três grandes grupos ou rotas como mostra a Figura 5 (MCKENDRY, 2002b; BRIDGWATER, 2012).

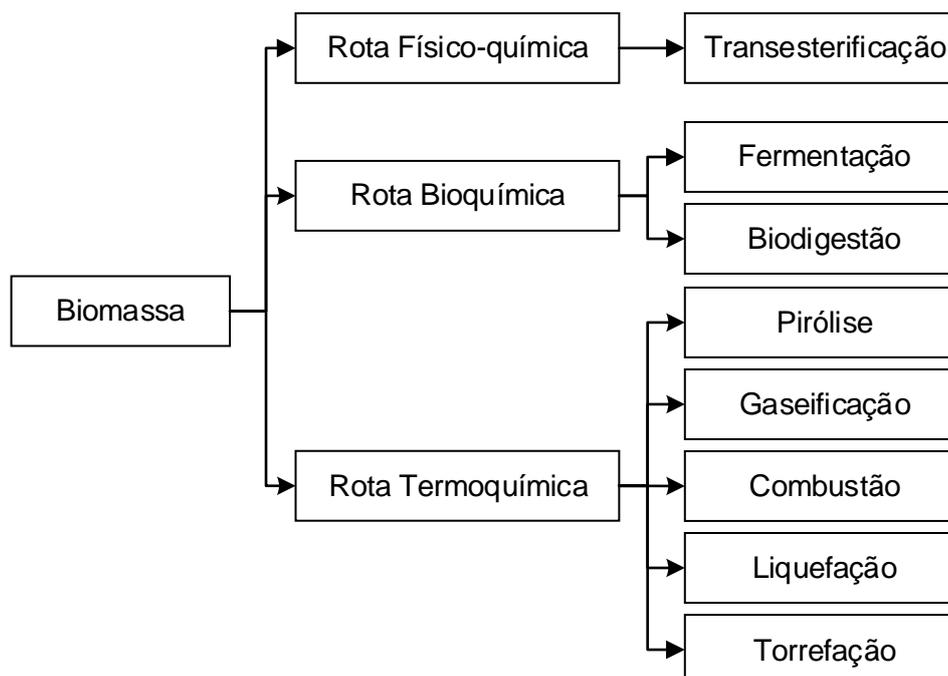


Figura 5. Fluxograma demonstrando os processos de conversão termoquímica, bioquímica e físico-química (adaptado de BASU, 2013)

Os processos provenientes da rota bioquímica são aqueles em que a biomassa sofre a conversão através do uso de reações química e/ou biológicas (bactérias e enzimas), enquanto a rota termoquímica refere-se aos processos de conversão em que a biomassa sofre um tratamento térmico, geralmente, em elevadas temperaturas. A rota físico-química representa o processo em que exigem uma etapa inicial de extração mecânica, onde os óleos são extraídos através da prensagem de sementes de algodão, mamona, giração etc., como ocorre na produção do biodiesel (KUMAR *et al.*, 2015).

Quando a biomassa é tratada na forma de resíduos as rotas de conversão bioquímicas e termoquímicas apresentam maior destaque. As principais características entre essas duas rotas são: a velocidade de conversão e necessidade de energia externa. As reações bioquímicas ocorrem muito lentamente, quando comparado as termoquímicas, por outro lado as reações termoquímicas necessitam de energia externa para obtenção dos produtos, diferentemente das reações bioquímicas que não necessitam de energia (BASU, 2013).

Segundo McKendry (2002b) os principais fatores que influenciam na escolha do processo de conversão são: o tipo e quantidade da biomassa, forma da energia desejada (sólido, líquido ou gasoso), condições econômicas e fatores específicos projeto. Entretanto, na maioria das situações, a forma de energia requerida determina a escolha do processo de conversão, seguido pelo tipo e disponibilidade da biomassa.

Para o processo de conversão termoquímico, a biomassa pode ser convertida em gás, líquido e sólido, no qual podem ser utilizadas diretamente ou sintetizada em um outro composto químico desejado, por meio de um processo subsequente (BASU, 2013). O processo termoquímico tem como principais meios de conversão a combustão, gaseificação e pirólise.

3.1.2.1. Combustão

A combustão representa, a mais antiga forma de conversão da biomassa em energia. Este processo representa um fenômeno complexo que envolve simultaneamente a junção das transferências de calor e massa, além de diversas reação química, que ocorrem simultaneamente (JENKINS *et al.*, 1998). Quimicamente, a combustão ocorre por meio de reações exotérmicas entre o oxigênio e os hidrocarbonetos da biomassa, onde a mesma é convertida em dois principais compostos (água e dióxido de carbono). Além desses compostos, outros são formados a partir da combustão incompleta da biomassa, como mostra a Reação 2. Ao fim da reação tem-se a liberação calor pela reação, o qual representa a energia útil presente na biomassa que pode ser extraída para o uso humano (BASU, 2013).



A combustão direta é o principal processo adotado para utilização da energia da biomassa, sendo responsável por 97% da bioenergia produzida. A combustão é largamente utilizada em diversas aplicações, desde a geração de calor até a produção de eletricidade. A geração de eletricidade, por sua vez, é possível através do ciclo de vapor (caldeiras) associada a turbinas (DEMIRBAS, 2004).

3.1.2.2. Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico que apresenta a capacidade de converter combustíveis, sejam eles fóssil ou não-fóssil, em um combustível gasoso formado principalmente por H₂ e CO, o qual é conhecido como gás de síntese ou *syngas* (LORA *et al.*, 2008; BASU, 2013).

O gás produzido tem como principal característica a facilidade e versatilidade de seu armazenamento e transporte, quando comparado ao uso de sua matéria-prima bruta. Além disto, o gás pode ser utilizado na alimentação de motores e turbinas ou como matéria-prima na produção de combustíveis líquidos mediante um processo subsequente, entre eles o processo de Fischer-Tropsch (MCKENDRY, 2002c).

A conversão por meio da gaseificação ocorre a partir do aquecimento do material, em temperaturas na faixa de 800–900 °C, na presença de um agente gaseificante, tais como o ar, oxigênio ou vapor d'água. Ao contrário da combustão, em que a oxidação é substancialmente completa (Reação 3), a gaseificação converte a energia química presente na biomassa por meio de uma oxidação parcial (Reação 4), ou seja, o processo requer concentrações menores de oxigênio (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014; BASU, 2013).



Segundo Basu (2013) a gaseificação da biomassa também envolve remoção do oxigênio, garantindo o aumento da densidade energética do combustível. A biomassa apresenta em sua constituição uma média de 40-60% de oxigênio em massa, onde uma pequena porção deste oxigênio é considerado útil energeticamente. O oxigênio na gaseificação é removido da biomassa por desidratação (Reação 5) e descarboxilação (Reação 6).



O estágio final de conversão em um reator de gaseificação envolve reações químicas entre os hidrocarbonetos do combustível entre o agente de gaseificação, o qual tem como produto os gases H₂, CO e CH₄ seguindo as reações de Boudouard (Reação 7), *shift* (Reação 8) e hidrogaseificação (Reação 9) (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014).



3.1.2.3. Pirólise

A pirólise é o processo de transformação termoquímica da biomassa em que um produto com melhores propriedades, o qual ocorre na ausência de agentes oxidantes ou com quantidades menores que a necessária para que ocorra a gaseificação. A pirólise geralmente é realizada em baixas temperaturas, em torno de 500 °C, se comparadas a da gaseificação e combustão (MCKENDRY, 2002b; BASU, 2013).

Quimicamente, com o aumento da temperatura, a biomassa degrada-se gerando diferentes compostos através de várias reações que ocorrem de maneira simultânea. As cadeias de hidrocarbonetos pesados e complexos da biomassa são quebradas em moléculas menores e mais simples, por este motivo a pirólise também é conhecida como destilação seca ou destilação destrutiva (COLLARD e BLIN, 2014). Como produto da pirólise tem-se a formação de uma fase líquida (bio-óleo), uma fase sólida (*char*) e uma fase gasosa, onde a quantidade de cada fase pode variar de acordo as propriedades físico-químicas da biomassa. O fenômeno da pirólise em um elemento de biomassa é apresentado na Figura 6.

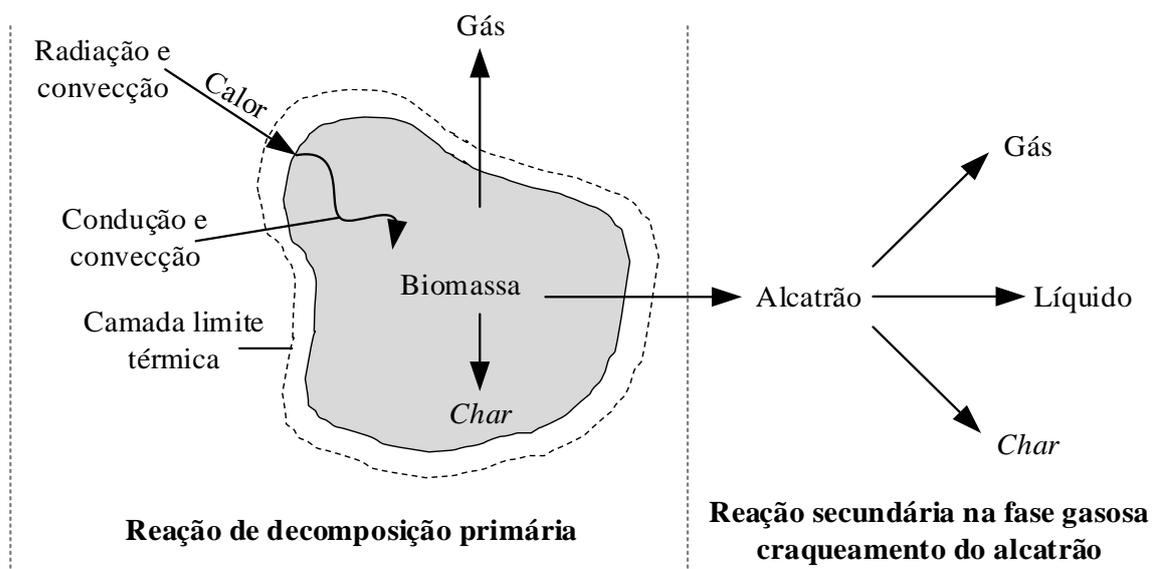
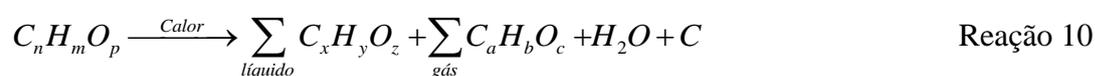


Figura 6. Processo de pirólise em uma partícula de biomassa (adaptado de BASU, 2013)

A pirólise é dividida em duas principais reações de decomposição, sendo elas a primária e a secundária (craqueamento). Na reação de decomposição primária, o processo inicia-se com o aquecimento da biomassa tendo como resultado a quebra de alguns hidrocarbonetos para a geração de uma fase gasosa. Esta fase apresenta gases condensáveis e não-condensáveis, que podem reagir entre si ou serem reduzidos a partículas ainda menores. Ao fim da decomposição primária, tem-se a formação de três fases como mostra Figura 6.

Dependendo das condições estabelecidas no processo, a reação secundária pode ou não ser significativa. Na reação secundária o líquido formado pode sofrer craqueamento, gerando moléculas menores, ou sofrer uma polimerização, tornando-se sólido. A reação genérica que representa o processo de pirólise é mostrada na Reação 10.



A quantidade relativa de produtos gerados pela pirólise depende de diversos fatores, dentre eles os mais significativos são: a razão de aquecimento e a temperatura final alcançada. Diante disto, a pirólise pode ser classificada de acordo com a sua razão de aquecimento (temperatura em função do tempo), sendo chamada de pirólise lenta, quando apresenta valores baixos de razão de aquecimento, e pirólise rápida, quando se trata de razão de aquecimento elevado (BRIDGWATER, 2012; SHARMA, PAREEK e ZHANG, 2015).

Na pirólise lenta, o tempo de residência dos gases na zona de pirólise é alta, sendo da ordem de minutos, horas ou até mesmo dias. Este processo é utilizado principalmente para a produção de carvão (*char*) e é dividido em dois processos, sendo eles a carbonização e a torrefação. O processo de torrefação ocorre a baixas temperaturas (200–300 °C), enquanto que a carbonização ocorre em temperaturas maiores (~500 °C). Na pirólise rápida, o tempo de residência do gás é da ordem de segundos ou milésimos de segundo. Este tipo de pirólise é utilizado principalmente quando se deseja obter um alto rendimento de bio-óleo (DERMIBAS, 2001; KAN, STREZOV e EVANS, 2016).

Na literatura é reportado diversas forma de classificar o processo de pirólise. Bridgwater (2012) classificou o processo de pirólise a partir dos rendimento de produtos obtidos de cada processo, temperatura e tempo de residência (Tabela 1)

Tabela 1. Típicos rendimentos obtidos por diferentes processos de pirólise da madeira em base seca

Processo	Condição		Rendimento (%)		
	Temperatura	tempo de residência	Bio-óleo	<i>Char</i>	Gás
Rápida	~500 °C	curto (~1s)	75	12	13
Intermediária	~500 °C	~10-30s	50	25	25
Carbonização	~400-900 °C	longo (horas à dias)	30	35	35
Gaseificação	~750-900 °C	-	5	10	85
Torrefação	~290 °C	~10-60 min	0-5	80	20

Adaptado de Bridgwater (2012)

Segundo Bridgwater (2012) a pirólise rápida em temperaturas moderadas (500 °C) e um curto tempo de aquecimento tem se tornado considerável, isto por que o processo resulta em um alto rendimento de bio-óleo (acima de 75% em massa).

Basu (2013) classificou os processos de pirólise, não apenas pela temperatura e tempos de residência, mas também pela razão de aquecimento e o meio no qual o processo ocorre. Na Tabela 2 a pirólise lenta e rápida são baseados na razão de aquecimento, enquanto hidropirólise baseia-se no ambiente ou meio no qual a pirólise ocorre.

Tabela 2. Características de alguns processos de pirólise

Processo	Tempo de Residência	Razão de aquecimento	Temperatura Final (°C)	Produtos
Carbonização Convencional	Dias	Muito baixa	400	Carvão Vegetal
Rápida	5-30 min	Baixa	600	Carvão, bio-óleo, gás
Flash	< 2s	Alta	~500	Bio-óleo
Ultra-rápida	<1s	Muito alta	<650	Bio-óleo, gás, outros compostos químicos
Vácuo	<0,5s	Muito alta	~1000	Gás, outros compostos químicos
Hidropirólise	2-30s	Alta	400	Bio-óleo
	<10s	Alta	<500	Bio-óleo

Adaptado de Basu (2013)

Os processos de pirólises lenta e rápida são geralmente realizados na ausência de um meio reativo, ou seja, um ambiente inerte de oxigênio, entretanto a hidropirólise (H_2) é realizada em um meio não-oxidante específico, onde seus produtos são utilizados principalmente em processos químicos subsequentes (KAN, STREZOV e EVANS, 2016).

3.2. Técnicas de Caracterização da Biomassa

A identificação e caracterização das propriedades inerentes da biomassa é o primeiro passo para a seleção de um processo de conversão adequado. O conhecimento dessas propriedades é necessário para o desenvolvimento de sistemas térmicos que utilizem a biomassa eficientemente como a matéria-prima. Esta caracterização tem relação direta com as características químicas, físicas e térmicas do material, demonstrando os potenciais de aplicação e os possíveis problemas ambientais e operacionais. Diante disto, as principais propriedades de interesse no estudo de um combustível, como a biomassa, são (MCKENDRY, 2002a; VASSILEV *et al.*, 2010):

- Análise Imediata;
- Análise Elementar;
- Poder Calorífico;
- Análise Térmica;
- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
- Fluorescência de Raios X.

3.2.1. Análise Imediata

A análise imediata é uma etapa simples e indispensável para o estudo da composição da biomassa em termos da umidade (U), material volátil (MV), carbono fixo (CF) e cinzas (Z), sendo elas expressas em porcentagem de massa.

O teor de umidade refere-se ao conteúdo de umidade na amostra, que pode ser encontrado de duas formas na biomassa, sendo elas de forma extrínseca e intrínseca. Na umidade extrínseca a água está em seu estado livre, ou seja, a umidade do material pode ser retirada facilmente mediante a variação da temperatura do meio em que ela se encontra. Por outro lado, a umidade intrínseca não pode ser extraída facilmente, sendo geralmente obtida apenas através de condições laboratoriais, deste modo esta umidade é geralmente chamada de água constitucional (MCKENDRY, 2002a; NUNES, MATIAS e CATALÃO, 2014).

Em termos práticos, o conteúdo de umidade extrínseca representa o dado de maior interesse, pois a quantidade desse teor eleva o peso do material, assim diminuindo a sua densidade energética. Em um processo térmico tem-se a necessidade previa de secar o material resultando na demanda energética, pois o processo de evaporação ocorre por meio de uma reação endotérmica, conseqüentemente um elevado teor de umidade extrínseca requer tempos de residência de secagem mais elevadas e perda energia. Além disto, a umidade aumenta a respiração microbiana, diminuindo a qualidade física dos combustíveis (MCKENDRY, 2002a; GARCÍA *et al.*, 2014).

O material volátil (MV) de um combustível sólido pode ser considerada como a fração de gases libertados quando o combustível (em base seca) é aquecido a uma elevada temperatura na ausência de ar. Para a determinação do material volátil, este aquecimento deve seguir um padrão de temperatura, razão de aquecimento e ambiente controlado, pois a quantidade de MV pode variar dependendo destas variáveis (BASU, 2013; GARCÍA *et al.*, 2014).

Os gases presentes no MV podem apresentar compostos orgânico ou inorgânico, sendo formadas por uma fração de compostos combustíveis ($C_xH_yO_p$, CO ou H_2) e outra fração de compostos não-combustíveis (CO_2 , SO_2 , NO_x , H_2O e SO_3). De acordo com García *et al.* (2014) o material volátil influencia na decomposição térmica e no dimensionamento do sistema, pois seus altos valores resultam em menores temperaturas de ignição do combustível, portanto apresentando uma alta reatividade.

O carbono fixo (CF) é a fração de carbono sólido remanescente após a devolatilização, ou seja, após a liberação do material volátil (excluindo as cinzas e a umidade) (GARCÍA *et al.*, 2014). O CF é um importante parâmetro, pois na maioria dos processos de conversão, como a gaseificação, onde ocorre a conversão do carbono fixo em gases, este parâmetro tem um fator determinante para a obtenção da taxa e do rendimento da gaseificação (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014).

Compostos inorgânicos, tais como a sílica, o alumínio, o ferro, o cálcio, o magnésio, o potássio, são frequentemente encontrados na composição da biomassa (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006). Estes compostos, quando produzidos pela combustão, geram um resíduo sólido chamado de cinzas, onde seu valor em massa é utilizado como um parâmetro de medida em processos de conversão da biomassa. A partir deste parâmetro, é possível obter dados sobre fatores que afetam, principalmente, o manuseamento, o processamento e o custo de produção global (GARCÍA *et al.*, 2014).

Em contrapartida, de acordo com Basu (2013) as cinzas, resultantes da queima do combustível sólido, não representam a quantidade real de material inorgânico do combustível, pois alguns desses compostos podem ter sido submetidos a oxidação, formando outros compostos e, por consequência, liberados na forma de gás. Além disso, as cinzas obtidas a partir da conversão da biomassa não necessariamente podem vir inteiramente da própria biomassa, mas de agentes externos como, por exemplo, a exposição do material ao solo que pode carregar consigo quantidade considerável de impurezas (MCKENDRY, 2002a).

3.2.2. Análise Elementar

A análise elementar é o procedimento de determinação dos compostos elementares que constituem os hidrocarbonetos da biomassa. Nesta análise são obtidos os valores da quantidade, em porcentagem de massa, de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S), onde são excluídos o hidrogênio e oxigênio, presente na umidade, e os compostos inorgânicos.

Esta análise é frequentemente realizada com auxílio de um equipamento, onde o combustível passa por um processo de combustão completa e os gases resultantes desta combustão são analisados, geralmente, por um cromatógrafo. Entretanto o equipamento no qual é realizada a análise elementar, apresenta um alto custo de operação, se comparada a

análise imediata. Devido a este fato, alguns autores desenvolveram equações empíricas, utilizando modelagem computacional, a partir de um banco de dados de diferentes biomassas, a fim de prever a composição elementar de C, O e H por meio dos resultados da análise imediata. Dentre eles se destacam os trabalhos de Parikh *et al.* (2007) (Equação 1-3), Shen *et al.* (2010) (Equação 4-6) e Ghugare *et al.* (2014) (Equação 7-9).

$$C = 0,637CF + 0,455MV \quad \text{Equação 1}$$

$$H = 0,052CF + 0,062MV \quad \text{Equação 2}$$

$$O = 0,304CF + 0,476MV \quad \text{Equação 3}$$

$$C = 0,635CF + 0,460MV - 0,095A \quad \text{Equação 4}$$

$$H = 0,059CF + 0,060MV + 0,010A \quad \text{Equação 5}$$

$$O = 0,340CF + 0,469MV - 0,023A \quad \text{Equação 6}$$

$$C = 35,255(0,1834 + 1,271\hat{x}_1 + 0,3891\hat{x}_2 + 0,2564\hat{x}_1^2 - 0,2873\hat{x}_2^3\hat{x}_3) + 57,605 \quad \text{Equação 7}$$

$$H = 5,45(-\hat{x}_1 - \hat{x}_3) / (2,409 + \hat{x}_2) + 3,062425 \quad \text{Equação 8}$$

$$O = 24,87(0,2451 + 1,495\hat{x}_2 + 0,3608\hat{x}_3 + 0,8407\hat{x}_1^3) + 27,19 \quad \text{Equação 9}$$

Sendo para as equações 7, 8 e 9 $\hat{x}_1 = (2FC - 94,64) / 84,56$, $\hat{x}_2 = (2VM - 102,13) / 87,33$ e $\hat{x}_3 = (2A - 56,2) / 56$.

Os resultados obtidos a partir da análise imediata podem ser utilizados como base no entendimento do poder calorífico para um determinado combustível utilizando o diagrama de *van Krevelen* (Figura 7).

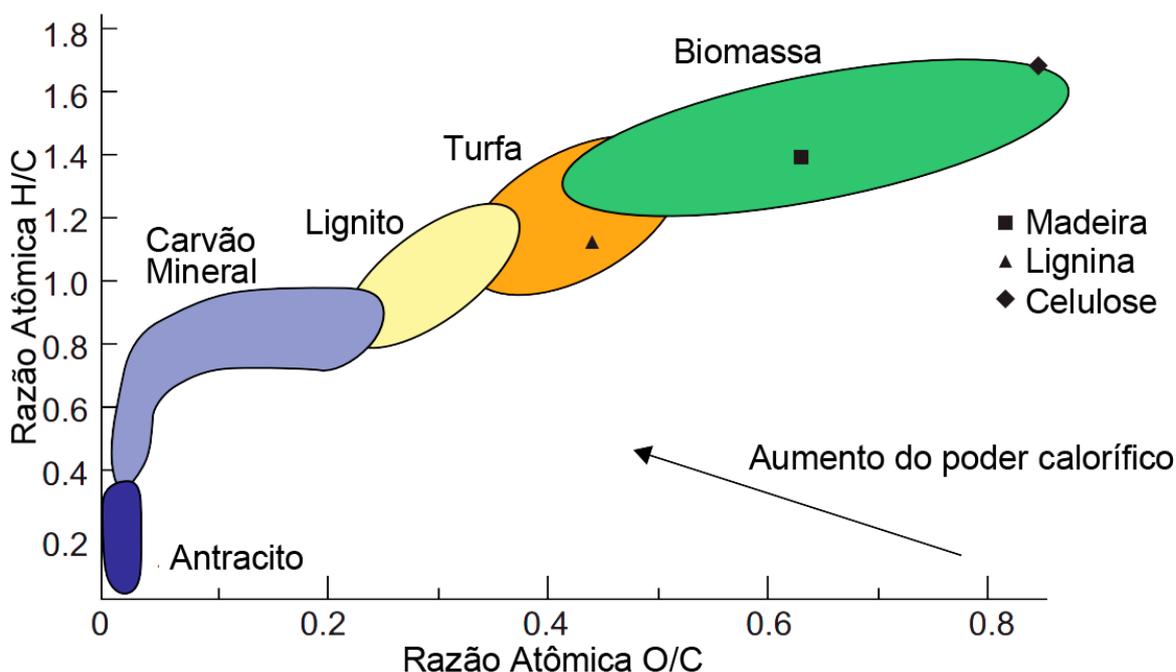


Figura 7. Diagrama de *van Krevelen* que classifica os combustíveis orgânicos em função das razões H/C e O/C (adaptado de BASU, 2013)

O diagrama proposto por *van Krevelen* (1950) classifica os combustíveis fósseis e não-fósseis com base nas razões atômicas entre oxigênio/carbono (O/C) e hidrogênio/carbono (H/C). O diagrama mostra que o hidrogênio e o oxigênio, presentes em maior quantidade na biomassa, contribuem para um baixo valor de poder calorífico, onde segundo McKendry (2002a) isto ocorre devido a menor quantidade de energia contida nas ligações carbono-oxigênio (C-O) e carbono-hidrogênio (C-H), se comparada com as ligações carbono-carbono (C-C).

3.2.3. Poder Calorífico

O poder calorífico, de um dado combustível, indica o quanto de energia química contida no combustível pode ser liberada por um processo de combustão na forma de calor. O design e controle de processos termoquímicos dependem fortemente do conhecimento do poder calorífico do combustível. Geralmente, o poder calorífico, é medido em termos da energia contida por unidade de massa, ou volume, conseqüentemente MJ.kg^{-1} para combustíveis sólidos, MJ.L^{-1} para combustíveis líquidos e MJ.Nm^{-3} para combustíveis gasosos (MCKENDRY, 2002a; EROL, HAYKIRI-ACMA e KÜÇÜKBAYRAK, 2010).

O poder calorífico de um combustível pode ser expresso de duas formas, sendo elas poder calorífico superior (poder calorífico bruto), e o poder calorífico inferior (poder calorífico líquido).

O poder calorífico superior (PCS) é a quantidade de energia total contida no combustível que poder ser liberada mediante um processo de combustão, estando incluso neste valor o calor latente de vaporização da água contida no combustível. Deste modo, o poder calorífico superior representa a quantidade máxima de energia, potencialmente recuperada, para um dado combustível. Por outro lado, esse calor latente de vaporização não pode ser efetivamente utilizado, pois o produto da combustão é raramente resfriado para uma temperatura abaixo da sua condensação, assim o poder calorífico inferior (PCI) é o dado mais apropriado para uso da energia disponível para um subseqüente uso. O poder calorífico inferior é definido como a quantidade de energia liberada por um processo de combustão desconsiderando o calor latente de vaporização da água (MCKENDRY, 2002a; BASU, 2013).

O poder calorífico superior pode ser obtido por meio de uma bomba calorimétrica, utilizando a metodologia ASTM D2015, ou a partir de equações empíricas desenvolvidas a partir de modelagem computacional (ASTM, 2000).

Na literatura há uma série de correlações que avaliam o poder calorífico superior de diversos combustíveis, dentre eles a biomassa, utilizando como variáveis os dados de análise imediata, análise elementar e composição química. Afim de avaliar as diversas correlações e propor a melhor dentre elas, Sheng e Azevedo (2005), utilizando um banco de dados de 449 biomassas, observou que as correlações com base na análise imediata têm baixa precisão, por fornecer uma composição empírica da biomassa, enquanto correlações com base na composição química não são adequadas devido à variação das propriedades entre os componentes da estrutura química. Assim, segundo Sheng e Azevedo (2005), para se obter uma melhor precisão é necessário a utilização dos dados de análise elementar, que apresentam 90% de precisão e erro médio de $\pm 5\%$.

3.2.4. Análise térmica

O termo análise térmica (TA) é descrito como um grupo de técnicas no qual as propriedades físicas de um material são investigadas e caracterizadas, quantitativamente e qualitativamente, por meio da observação do seu comportamento em função do tempo ou da

temperatura sob uma atmosfera controlada (HATAKEYAMA e LIU, 1999). Segundo Ozawa (2000) a técnica de análise térmica é, geralmente, aplicada a metais, cerâmicas, polímeros, substâncias inorgânicas e orgânicas, com a finalidade de desenvolver e controlar a qualidade de processos físico-químicos.

De modo geral, os instrumentos de análises térmica apresentam algumas características em comum, sendo ilustrada na Figura 8.

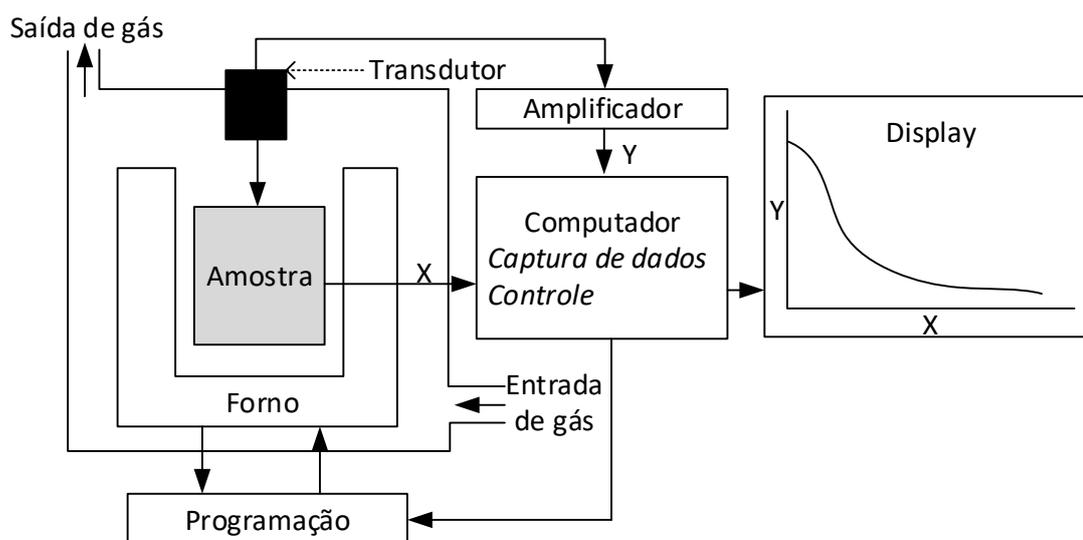


Figura 8. Esquema generalizado de um instrumento de análises térmicas (BROWN, 2001)

No instrumento, a amostra apresenta-se contida em um adequado recipiente, sendo elas acomodada em um forno onde será submetida a aquecimento, ou resfriamento, a partir de uma programação de temperatura controlada. Durante este procedimento, uma ou mais propriedades da amostra são monitorizadas através transdutores, que convertem as grandezas elétricas, tais como as tensões ou correntes, nas propriedades desejadas. Como resultados das medições, são obtidas curvas que apresentam como características picos, discontinuidades, alterações de inclinação, etc., sendo estes relacionados com eventos térmicos na amostra (BROWN, 2001).

Segundo Cheng *et al.* (2000) as técnicas de análise térmica tradicionais incluem a termometria, calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA), a análise termomecânica (TMA), e análise termogravimétrica (TGA). Cada instrumento apresenta seus respectivos parâmetros, que estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Principais técnicas e métodos das análises térmicas

Técnica / Abreviatura	Propriedade	Equipamento
Termogravimetria	TGA	Variação de massa
Análise térmica diferencial	DTA	Variação de temperatura
Calorimetria diferencial de varredura	DSC	Variação de Entalpia
Análise Termomecânica	TMA	Variação dimensional

Adaptado de Brown (2001)

Dentre as técnicas de análise térmica demonstradas na Tabela 3, a análise termogravimétrica (TGA) é, geralmente, a mais utilizada nos seguintes estudos (BOTTOM, 2008):

- Evaporação de constituintes voláteis (secagem);
- Dessorção e adsorção de gases, umidade e outras substâncias voláteis;
- Reações químicas heterogêneas, onde um material é colocado em uma atmosfera específica.
- Decomposição oxidativa de substâncias orgânicas;
- Decomposição térmica em atmosfera inerte, com formação de produtos gasosos;
- A absorção ou a perda de água em ambiente com umidade controlada.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica experimental em que uma amostra, de massa conhecida, é aquecida por meio de uma programação específica em um ambiente controlado. A amostra é pesada e aquecida de forma controlada e simultânea através de uma termobalança, enquanto são armazenados os dados. Esta termobalança é uma combinação de uma microbalança acoplada a um forno com sistema de programação de temperatura (BROWN, 2001; BOTTOM, 2008).

O aquecimento no analisador termogravimétrico pode ser realizado de três formas (Figura 9): A uma temperatura constante (isotérmica); a uma razão de aquecimento constante (não-isotérmico ou dinâmico); ou submetida a uma programação de temperatura não lineares (semi-isotérmico).

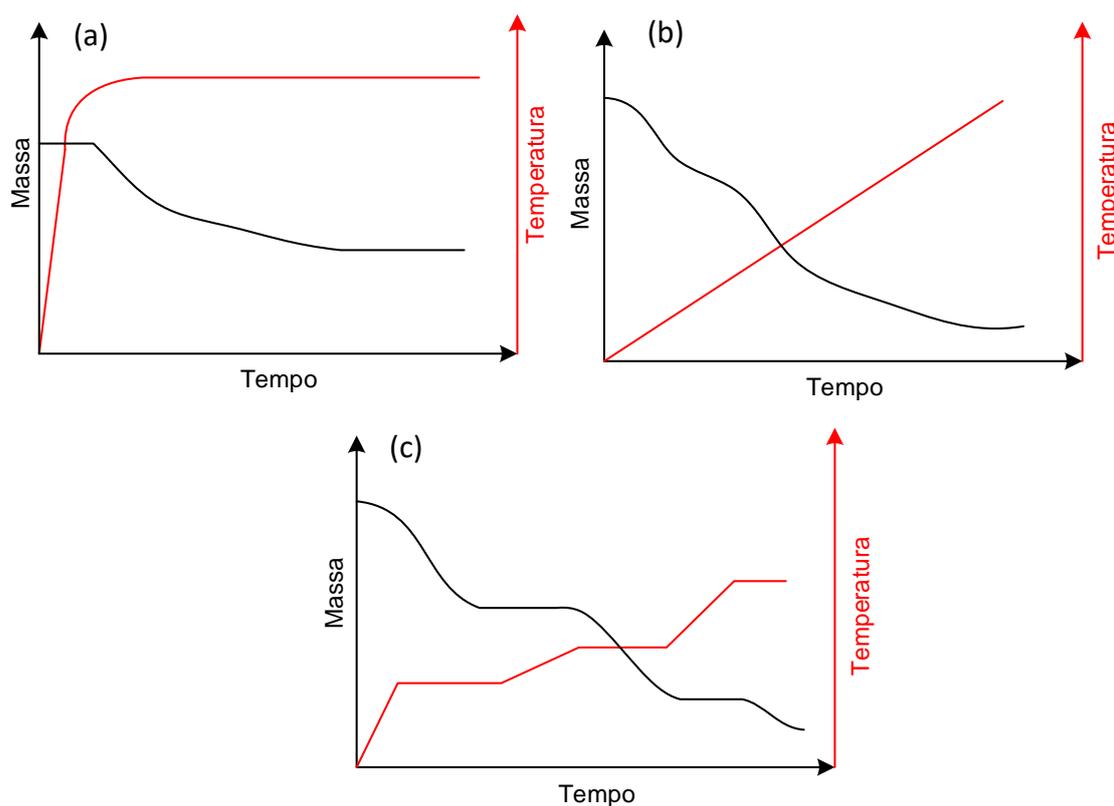


Figura 9. Diferentes métodos de programação de aquecimento e seus respectivos resultados gerados no analisador termogravimétrico (a) isotérmico, (b) não-isotérmico, (c) semi-isotérmico

No método isotérmico a amostra é aquecida rapidamente há uma temperatura preestabelecida, após atingir essa temperatura, a massa da amostra é monitorada em função do tempo (Figura 9a). No método não-isotérmico, diferente do isotérmico, a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear e constante, sendo coletados os dados de massa da amostra continuamente com o aumento da temperatura (Figura 9b). No semi-isotérmico a amostra é aquecida mediante rampas de temperatura, onde observa-se a degradação de uma amostra através de uma série de etapas de aquecimento (Figura 9c).

Os resultados experimentais de uma TGA são geralmente apresentados na forma de curva de massa (eixo-Y), ou porcentagem de massa, em função da temperatura (eixo-X), ou do tempo. Neste resultado é observada, geralmente, várias inflexões demonstrando os eventos de degradação do material analisado. A intensidade destas inflexões depende da natureza do material, o qual é relacionada diretamente a estrutura e interação química dos componentes estruturais (CHENG *et al.*, 2000; BOTTOM, 2008). Entretanto, em muitos resultados de TG, alguns eventos de degradação não são observados com nitidez, ocorrendo

assim, a sobreposição de eventos. Desta forma, uma alternativa, esquematizada na Figura 10, é a utilização da primeira derivada da curva de TG, comumente conhecida como termogravimetria derivada (DTG).

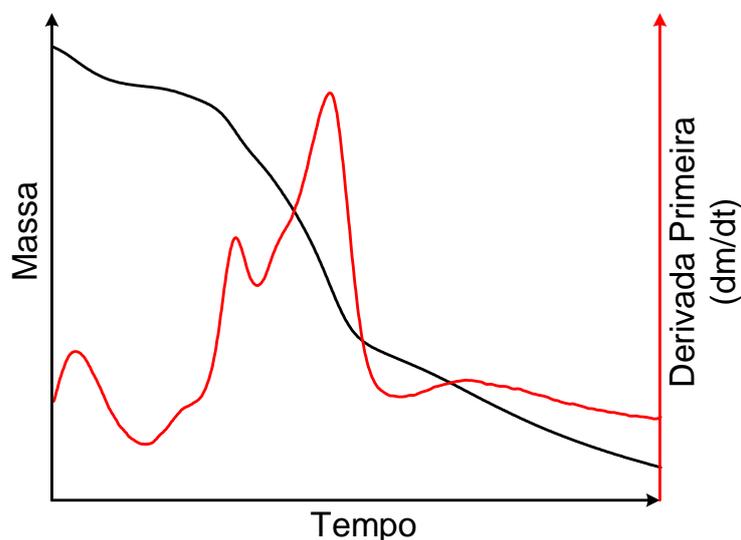


Figura 10. Gráfico esquemático de uma sobreposição das curvas da análise termogravimétrica (TG) e da derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG)

A DTG, como é observado na Figura 10, demonstra a taxa de alteração de massa do material em função do tempo ou temperatura, sendo representada graficamente na forma de picos, facilitando, assim, a identificação de evento que foram sobrepostos durante o estudo térmico (BOTTOM, 2008).

Alguns fatores associados ao instrumento e a amostra podem influenciar nos resultados das curvas de TG e DTG, e conseqüentemente na cinética do processo, dentre eles se destacam: a razão de aquecimento programada, atmosfera no forno, geometria, tamanho e quantidade de amostra (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas analíticas importantes que tem por vantagens a identificação de moléculas presentes em uma amostra sólida, líquida ou gasosa, sem a necessidade do conhecimento de sua concentração (STUART, 2004).

Na espectroscopia de infravermelhos, a radiação de infravermelho passa através de uma amostra, sendo uma quantidade dessa energia é absorvida, enquanto uma outra parte é

transmitida. A absorção de energia pela molécula resulta na vibração e rotação das ligações atômicas de grupos de átomos que compõem a amostra. O sinal resultante da análise é chamado um interferograma (Figura 11), estando nela contida as informações sobre todas as frequências de infravermelho. Entretanto, não é possível obter facilmente as informações a partir do interferograma, sendo necessário a utilização de técnicas como a Transformação de Fourier. Deste modo, o espectro é obtido a partir de *softwares* específicos que realizam a Transformada de Fourier (STUART, 2004; SMITH, 2011).

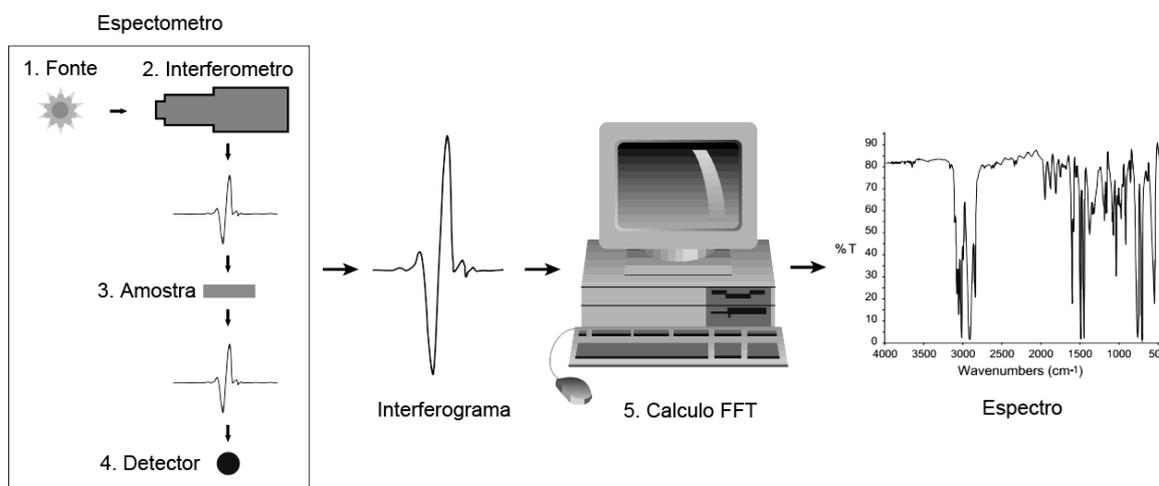


Figura 11. Esquema básico das etapas de funcionamento de um espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (THERMO NICOLET, 2001)

O espectro resultante é demonstrado na forma de picos de absorção (ou transmitância), que correspondem diretamente às frequências das vibrações entre as ligações, além disto este espectro se assemelha a ideia de uma “impressão digital”, pois cada estrutura molecular da amostra produz um espectro infravermelho específicos. O Espectro de infravermelho é geralmente dados em absorbância, ou transmitância, versus comprimento de onda, ou número de onda (DAMIANI e TATSCH, 2000; STUART, 2004).

Stuart (2004) relata que existem algumas vantagens e desvantagens da espectroscopia de infravermelho como uma técnica de análise química:

Vantagens

- Grande quantidade de amostras podem ser analisadas: Muitas moléculas apresentam capacidade de absorver energia na região do infravermelho.

- Resultado com muitas informações: A partir da posição dos picos é possível obter as estruturas das moléculas numa amostra, através da intensidade de pico obtém-se as concentrações de moléculas numa amostra, e a largura do pico demonstra a sensibilidade da matriz química.
- Facilidade e rapidez da análise: Esta característica depende da natureza da amostra e da técnica de análise escolhida.
- Sensibilidade: Necessidade de pequena quantidade de material para obtenção de um espectro.

Desvantagens

- Amostras que não possuem espectro: Algumas amostras como os gases nobres, hélio e argônio não apresentam espectro na região do infravermelho, pois as vibrações dos mesmos não são excitadas.
- Misturas: Quanto mais complexa foi a da composição de uma amostra, mais difícil será sua interpretação, pois o espectro será mais complexo.
- Água: A molécula de água apresenta picos largos e intensos, a qual dificulta a interpretação, além disto a água é altamente solúvel em materiais que são utilizadas na preparação de algumas amostras (KBr e NaCl).

3.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é um método analítico utilizado principalmente para determinação, qualitativa e quantitativa, da composição elementar de uma amostra medida a partir da intensidade dos raios X emitidos pelos elementos da amostra, mediante sua excitação por partículas de elétrons, prótons ou íons. A amostra pode estar presente na forma sólida, em pó ou líquida. Para isto, é necessário a seleção de uma metodologia específica para a quantificação (NASCIMENTO, 1999; HASCHKE, 2014).

Uma característica interessante desta técnica é que ela não altera a estrutura dos componentes da amostra, ou seja, ela é uma técnica não destrutiva, por este motivo ela desperta grande interesse em uma vasta área de aplicação, desde a área química (farmácia, metalurgia, alimentos, etc.) até a arqueologia (HASCHKE, 2014).

Na análise por espectrometria de fluorescência de raios X uma amostra é excitada por uma radiação altamente energética (Raios X). Os raios X, por sua vez, tem a capacidade de excitar elétrons de um átomo em níveis internos, deste modo quando um átomo recebe essa descarga de raios X o elétron é retirado de seu nível de energia gerando uma lacuna, esta lacuna é preenchida por um elétron de maior energia liberando energia quântica na forma de fóton (DUTRA e GOMES, 1984; HASCHKE, 2014).

Segundo Dutra e Gomes (1984) existem diversas vantagens na técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, além do caráter não-destrutivo, dentre elas se destacam: a simplicidade do espectro, comportamento previsível dos elementos, boa reciprocidade, ampla capacidade de detecção (cobrindo um número considerável de elementos), grande versatilidade analítica (amostras na forma líquida, sólida ou sob a forma de pó) e rapidez na execução das análises.

3.3. Cinética

O estudo do processo cinético de materiais é de grande importância em várias áreas de estudo tendo como principal objetivo a obtenção informações sobre o mecanismo das reações químicas, a qual por meio dela é possível prever o comportamento de reações que ainda não foram realizadas, além disso, o seu estudo pode determinar os valores dos parâmetros cinéticos que envolve a reação, permitindo o cálculo de reações sob diferentes condições, as quais geralmente não são possíveis de se obter no intervalo de temperatura e tempo de interesse, por dificuldades práticas (BROWN *et al.*, 2000; VYAZOVKIN, 2015).

A avaliação da taxa de transformação representa o aspecto mais importante da análise cinética dos materiais sólidos, líquidos e gasoso, podendo ser medida experimentalmente como uma função da temperatura, conversão ou pressão, e como resposta é possível avaliar os parâmetros cinéticos que envolvem a reação. Entretanto, quando se avalia a decomposição, ou oxidação, de um material sólido, este pode apresentar algumas dificuldades, pois o mesmo, geralmente, ocorre de forma complexa. Desta forma, a utilização de ferramentas, como de modelos matemáticos, torna-se essencial para o estudo cinético (DI BLASI, 1993; VYAZOVKIN, 2015).

No processo cinético heterogêneo a concentração de interesse está, geralmente, na zona de reação interfacial, entretanto segundo Vyazovkin (2015) esta concentração não é facilmente determinada, sendo necessária a avaliação a partir da conversão do reagente (α).

como mostra a Equação 10. Este parâmetro reflete o progresso de reação do estágio inicial ($\alpha = 0$) para o estágio final ($\alpha = 1$).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{(t)}}{m_0 - m_f} = \frac{\Delta m_{(t)}}{\Delta m_{total}} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo,

m_0 : a massa inicial do processo

m_f : a massa ao final do processo

$m_{(t)}$: a massa da amostra em cada intervalo de tempo ou de temperatura

$\Delta m_{(t)}$: a variação de massa com o tempo ou temperatura

Δm_{total} : variação de massa total

A variação térmica de uma amostra sólida em atmosfera inerte, pode causar a sua alteração estrutural através do processo de decomposição. A decomposição térmica pode ser entendida como a taxa de transformação de uma espécie por meio da quebra, dos compostos presente, em moléculas menores durante o curso da reação (FOGLER, 2009). Essa taxa de transformação pode ser expressa pela equação algébrica da lei de velocidade em termos da temperatura (T) e da conversão (α):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

$k(T)$: constante de velocidade;

$f(\alpha)$: função que descreve a reação.

Segundo Laidler (1984) a constante de velocidade de uma reação química é regida, fundamentalmente, pela equação de *Arrhenius* (Equação 12), que é relacionada pela influência da temperatura sobre a velocidade das reações químicas.

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{Equação 12}$$

Onde,

A: fator pré-exponencial;

E_a : Energia de ativação;

R: Constante universal dos gases.

A associação entre equação de *Arrhenius* (Equação 12) e a equação da taxa de consumo (Equação 11) resulta na Equação 13, que é chamada pela *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) de "*kinetic triplet*" por apresentar três variáveis a serem determinadas (E_a , A e $f(\alpha)$) (MACIEJEWSKI, 2000).

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad \text{Equação 13}$$

Segundo Kim e Kim (2005) a Equação 13 melhor caracteriza uma reação de decomposição térmica em atmosfera inerte. Nesta forma, ela é aplicável a qualquer programação de temperatura, seja isotérmica e não-isotérmica. Entretanto, durante a análise térmica, a programação em que a temperatura muda linearmente com o tempo ($T=T_0+\beta t$) é a mais utilizada, logo a alteração do termo da taxa de transformação em função do tempo da Equação 13, para taxa de transformação em função da temperatura, mostrada na Equação 14 torna-se uma alternativa no estudo cinético (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{Equação 14}$$

Onde,

β : Razão de aquecimento

Deste modo, pode-se utilizar a Equação 14 para obtenção da nova expressão:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad \text{Equação 15}$$

A partir dessa equação torna-se possível dividir em dois tipos de grupos o estudo da cinética heterogênea não-isotérmica de sólidos, sendo elas: o de modelo de ajuste (*model-fitting*) e o de modelo livre (*model-free*) ou isoconversional (KHAWAM, 2007; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

O modelo de ajuste (“*fitting-model*”) foi muito utilizado no início do estudo cinético de sólidos. O método toma como base a suposição de que os parâmetros E_a , A e $f(\alpha)$ da reação são constantes ao longo de toda a faixa experimental, ou seja, o processo é dominado por uma reação de um único estágio. O ajuste desses parâmetros é realizado a partir de uma única razão de aquecimento, e apenas é útil quando as curvas de velocidade de reação, obtidas na termogravimetria, apresentam um único pico. Por estes motivos, o método não é recomendando no estudo da cinética de sólidos, pelo fato dos dados utilizados não fornecerem confiabilidade suficientemente para descrever a reação (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

O modelo livre (“*free-model*”), ou isoconversional, é o mais utilizado nos estudos cinéticos, sendo útil na determinação da energia de ativação sem a necessidade prévia, do conhecimento, do modelo da reação ou do fator pré-exponencial. O método necessita de várias curvas cinéticas, em diferentes razões de aquecimento, para a realização do estudo, deste modo, a energia de ativação é calculada para cada ponto de conversão, sendo resultados obtidos graficamente a partir da inclinação da curva (KHAWAM, 2007; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Os dois modelos podem ser encontrados na forma derivada (Equação 13 e 15) ou na forma integral, obtida a partir da integração da Equação 15.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT \quad \text{Equação 16}$$

Sendo,

$g(\alpha)$: integral do modelo da reação

A Equação 16 não apresenta uma solução analítica para dados não-isotérmico. Por esta razão, foram desenvolvidos vários métodos matemáticos para a obtenção dos parâmetros cinéticos de reações heterogêneas de sólidos.

3.3.1. Energia de Ativação

A energia de ativação é o principal parâmetro cinético trabalhado e estudado por diversos autores, isto devido sua relação com a energia necessária para a transformação de

reagentes em produtos. Este parâmetro cinético representa o principal resultado alcançado a partir dos métodos isoconversionais, o qual são geralmente obtidos a partir da Equação 16 (BROWN *et al.*, 2000; STARINK, 2003; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Deste modo a Tabela 4 apresenta alguns métodos matemáticos reportados na literatura.

Tabela 4. Métodos matemáticos para análise cinética de sólidos

Métodos	Equações
Friedman (1964)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln A_{\alpha} + \ln[f(\alpha)] - \frac{E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$
Flynn–Wall–Ozawa (1965)	$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567\left(\frac{E_a}{RT}\right)$
Kissinger–Akahira–Sunose (1971)	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha}R}{E_{\alpha\alpha}}\right) + \left(\frac{-E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha}}\right)$
Vyazovkin (1997)	$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1)$
Starink (2003)	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha}R}{E_{\alpha\alpha}}\right) + 1,0008\left(\frac{-E_{\alpha\alpha}}{RT_{\alpha}}\right)$

Dentre os métodos apresentadas na Tabela 4, os métodos isoconversionais de Friedman e Flynn–Wall–Ozawa foram as primeiras equações propostas para a obtenção dos parâmetros cinéticos através do tratamento não-isotérmico, sendo estes métodos ainda largamente utilizados e encontrados em diversos trabalhos (VYAZOVKIN, 2015).

Na Tabela 4, o método de Friedman representa o método isoconversional diferencial, obtida pela linearização e aplicação do logaritmo natural na Equação 15, enquanto os demais métodos representam os métodos isoconversionais integrais. Os valores de energia de ativação são frequentemente obtidos a partir da inclinação da reta formada por meio do método utilizado.

Diferentemente do método diferencial, a obtenção do método integral a partir da Equação 16 necessita de aproximações, o qual são realizadas através de equações numéricas. A aproximações numéricas aplicada para a obtenção dos métodos de Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Vyazovkin e Starink são respectivamente a aproximação de Doley, Murray e White, Senum e Yang 4ª ordem e Starink (DOYLE, 1962; SENUM e

YANG, 1977; STARINK, 2003; VYAZOVKIN, 2015). Assim, a presença de diferentes métodos integrais deve-se a diversas aproximações estudadas para a minimização dos erros na obtenção da energia de ativação (VYAZOVKIN, 2015).

A não obrigatoriedade do prévio conhecimento do fator de frequência e modelo de reação para a obtenção da energia de ativação, por meio dos métodos isoconversionais, representa a principal vantagem desses métodos. Entretanto para o estudo da cinética de reações termoquímicas tem-se a necessidade da determinação desses valores. Deste modo, métodos que utilizam os resultados da energia de ativação são reportados na literatura, tendo a finalidade de estimar desses parâmetros.

3.3.2. Fator pré-exponencial

O fator pré-exponencial, o qual representa a probabilidade de colisões eficazes das moléculas para a formação dos produtos, pode ser avaliado com auxílio do efeito de compensação. A proposta deste método baseia-se em uma equação linear que descreve a relação entre os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial.

O método consiste inicialmente na obtenção dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial por meio de um método de ajuste, utilizando diferentes modelos de reação (Tabela 5) que são reportados na literatura (KHAWAM e FLANAGAN, 2006; VYAZOVKIN, 2015).

Tabela 5. Lista de modelos de reação usadas em reações cinética de estado sólido

Modelo	Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
P2	Lei de potência	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
P3	Lei de potência	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
P4	Lei de potência	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
P2/3	Lei de potência	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
F1	Reação de Primeira Ordem	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F2	Reação de Segunda Ordem	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
R2	Contração esférica	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Contração cilíndrica	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D1	Difusão unidimensional	α^2	$1/2\alpha^{-1}$
D2	Difusão bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3	Difusão tridimensional	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$\alpha^{1/2} 3/2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
D4	Difusão de Ginstling-Brounshtein	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
A2	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A4	Avrami-Erofeev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$

O resultado da aplicação de cada modelo de reação no método de ajuste são diversos valores de E_{aj} e $\ln(A)_j$, onde o índice “j” refere-se aos modelos de reação utilizados nos cálculos. Deste modo, após a obtenção desses parâmetros, os valores de E_{aj} e $\ln(A)_j$ são aplicados a Equação 17.

$$\ln(A)_j = aE_{a,j} + b$$

Equação 17

A partir da aplicação dos valores de E_{aj} e $\ln(A)_j$ a Equação 17 torna-se possível gerar uma reta onde os coeficientes angular e linear são respectivamente os parâmetros de compensação “a” e “b”. Os parâmetros de compensação auxiliam na avaliação dos valores de $\ln(A)_\alpha$ a partir dos valores de $E_{\alpha\alpha}$, obtidos pelo método isoconversional, por meio da Equação 18.

$$\ln(A)_{\alpha} = aE_{aa} + b$$

Equação 18

A substituição dos valores de E_{aa} a Equação 18 resulta na obtenção de valores de $\ln(A)$ dependentes da conversão.

3.3.3. Modelo de Reação

No estudo da pirólise de biomassas a avaliação do modelo de reação apresenta certa dificuldade, isto devido ao processo de decomposição da biomassa ocorrer de forma complexa. Por outro lado, é possível obter um conhecimento do modelo de reação que prevalece entre as demais, deste modo a pirólise pode ser avaliada como um processo de modelo único, ou único estágio.

O modelo de reação pode ser avaliado a partir dos dados de E_{aa} , A_{α} e T_{α} aplicados a Equação 16 a fim de se obter valores numérico de $g(\alpha)$ (ZHOU *et al.*, 2003). A partir dos valores de $g(\alpha)$ torna-se possível comparar os resultados de $g(\alpha)$ de curvas teóricas (Figura 12) para cada modelo de reação presente na Tabela 5.

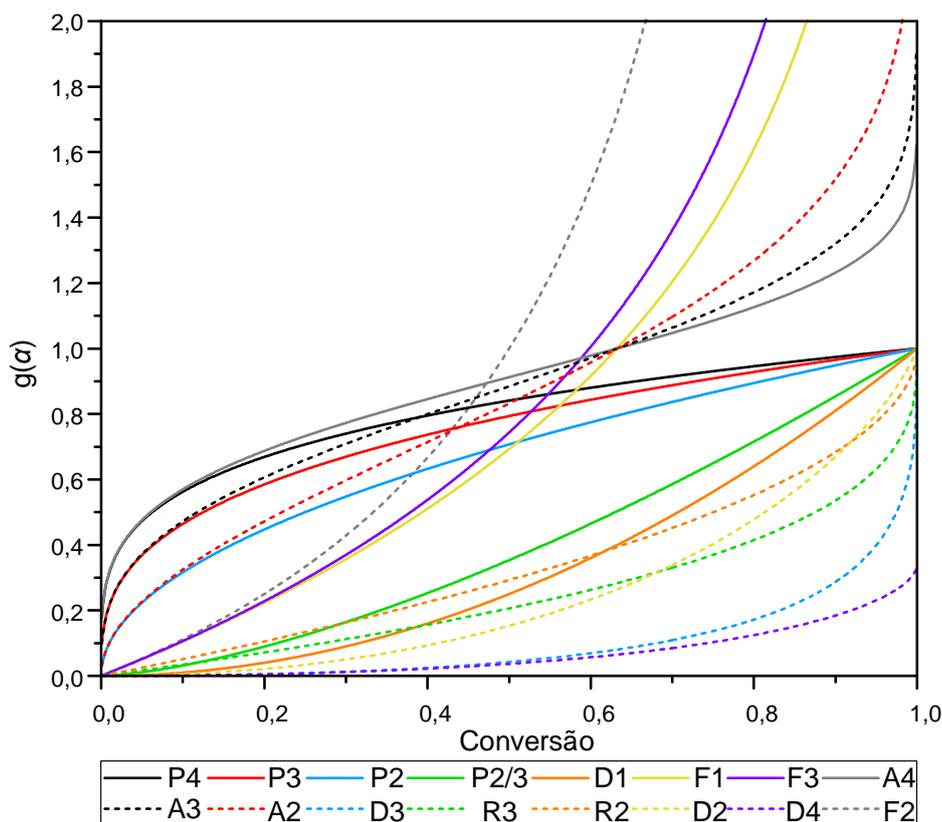


Figura 12. Resultado das curvas de $g(\alpha)$ versus α para os modelos de reação P4, P3, P2, P2/3, D1, F1, F3, A4, A3, A2, D3, R3, R2, D2, D4, F2

A partir da sobreposição dos resultados entre a curva $g(\alpha)$ calculada e teórica pode-se obter o conhecimento do modelo de reação que descreve o processo estudado. Algumas particularidades podem ser encontrada neste método, a principal dela é que quando o valor de E_{aa} apresenta uma significativa variação não é possível obter uma boa aproximação entre os valores de $g(\alpha)$ (ZHOU *et al.*, 2003; VYAZOVKIN, 2015).

O *masterplot* é um outro método bastante utilizado para a estimação do modelo de reação. Semelhantemente ao anterior, este método baseia-se em um método gráfico com a sobreposição dos dados calculados em curvas teóricas para a avaliação de diferentes modelos de reação (Figura 13) (GOTOR *et al.*, 2000).

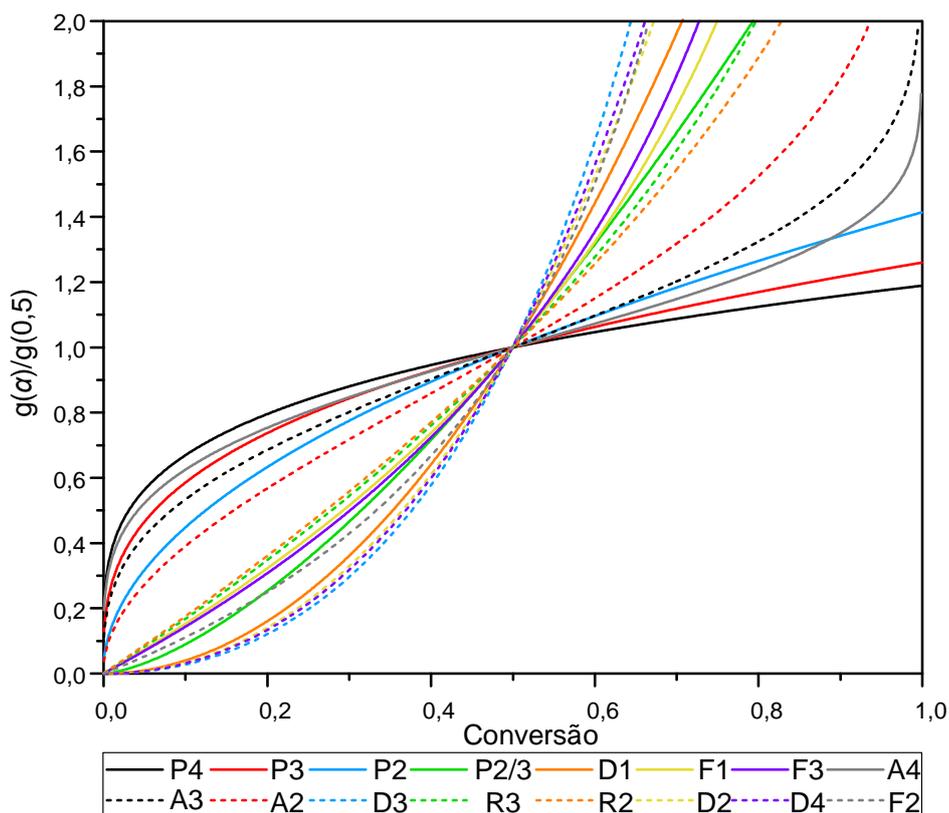


Figura 13. Resultado das curvas de $g(\alpha)/g(0,5)$ versus α para os modelos de reação P4, P3, P2, P2/3, D1, F1, F3, A4, A3, A2, D3, R3, R2, D2, D4, F2

Nesta avaliação, diferentemente anterior, tem-se a necessidade da prévia transformação dos valores de E_{aa} e A_α para a seguinte relação:

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{p(x)}{p(x_{0,5})} \quad \text{Equação 19}$$

Onde $p(x)$ representa o resultado da Equação 16 a partir de aproximações numéricas, onde geralmente a aproximação de Senum–Yang é aplicada, sendo x as razões E_a/RT .

A Equação 19 mostra que para um determinado valor de α , valores equivalentes de $p(x)/p(x_{0,5})$ e $g(\alpha)/g(0,5)$ são encontrados quando utilizado um modelo de conversão apropriado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foi selecionado um resíduo agroindustrial, sendo este o bagaço de cana-de-açúcar. Este resíduo coletado é proveniente do processamento da cana-de-açúcar nas moendas de um engenho de cachaça localizado no município de Cruz do Espírito Santo do Estado da Paraíba.

4.1. Preparo da matéria-prima

O preparo inicial, do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar, envolveu uma etapa de secagem do material em uma estufa com circulação e renovação de ar (Modelo MA 035, Marconi) há uma temperatura aproximada de 60 °C, a fim de evitar a degradação do material. Este material permaneceu sob esta temperatura controlada por um período de 24h no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Subsequentemente, o resíduo foi triturado em um moinho de facas (modelo SL-31, Solab) no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), do Centro de Tecnologia da UFPB, para obter a redução granulométrica do material.

A separação granulométrica do resíduo de bagaço de cana-de-açúcar foi realizada em um agitador eletromagnético (marca Bertel) no Laboratório de Operações Unitárias do Departamento de Engenharia Química no Centro de Tecnologia da UFPB. Os resíduos foram mantidos sob vibração por aproximadamente 15 minutos antes da retirada do mesmo. As peneiras utilizadas possuíam aberturas de 300 µm (48 mesh), 250 µm (60 mesh), 212 µm (65 mesh), 149 µm (100 mesh), 63 µm (250 mesh).

4.2. Análise Elementar

A análise elementar foi realizada por meio de um analisador elementar modelo 2400 Series II CHNS/O da Perkin Elmer no Laboratório de Caracterização de Biomassa (LaCBio) da Universidade Federal do Pará (UFPA). A análise foi realizada utilizando entre 1,5 a 3 mg da amostra de bagaço de cana-de-açúcar com granulometria de <63 µm, onde foram pesadas em uma balança analítica de 6 casas decimais (modelo AD-6, Perkin Elmer).

No equipamento a amostra foi oxidada a 975°C em um tubo de quartzo na presença de oxigênio. A oxidação completa é otimizada por meio do catalisador EA6000 composto

de óxido de tungstênio (WO_3) e óxido de zircônio (ZrO_2). O resultado da completa combustão da amostra é uma mistura de gases composto de dióxido de carbono, água, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e um excesso de oxigênio. Essa mistura de gases flui através de um tubo de quartzo para a remoção do excesso de oxigênio por meio de grânulos de cobre.

Para a realização das análises, os óxidos de nitrogênio (NO_2) e enxofre (SO_x) são reduzidos a nitrogênio gasoso (N_2) e os dióxido de enxofre (SO_2), respectivamente. Após a redução do NO_2 e SO_x , a mistura de gases de N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2 é arrastada por meio de um fluxo de gás hélio para um reator de mistura, onde posteriormente é transferido para um sistema de cromatografia gasosa.

Os elementos N, C, H e S que estão em seu estado de gasoso (N_2 , CO_2 , H_2O e SO_2) são separados e transferidos a um detector de condutividade térmica. O oxigênio da amostra foi obtido pela diferença entre os demais compostos através da Equação 20.

$$O(\%) = 100 - [C(\%) + H(\%) + N(\%) + S(\%)] \quad \text{Equação 20}$$

Na equação, bem como na análise experimental, considera-se o percentual dos compostos na ausência de umidade e cinzas na amostra de biomassa.

4.3. Análise Imediata

A análise imediata, que tem por objetivo quantificar os teores de umidade (U), material volátil (MV), cinzas (Z) e carbono fixo (CF), foram realizadas utilizando um diâmetro de partícula entre 100 mesh (149 μm) e 250 mesh (<63 μm).

O teor de umidade foi realizado em uma balança de umidade (Moisture Analyzer, MF-50) no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), onde foi utilizado aproximadamente 1 g da amostra para realização na análise.

A determinação do teor de material volátil e teor de cinzas foram conduzidas de acordo com suas respectivas normas ASTM E872 e ASTM E1755.

Por fim, o teor de carbono fixo foi obtido de acordo com a ABNT/NBR 8112, o qual é realizado pela diferença dos demais resultados como mostra a Equação 21:

$$CF(\%) = 100 - [MV(\%) + Z(\%)]$$

Equação 21

Onde:

CF(%): percentual em massa de carbono fixo;

MV(%): percentual em massa de material volátil;

Z(%): percentual em massa de cinzas.

4.4. Análise de poder calorífico

O valor do poder calorífico da amostra de bagaço de cana-de-açúcar foi obtido utilizando a correlação de Channiwala e Parikh (2002) demonstrada na Equação 22.

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211Cinzas \text{ Equação 22}$$

A equação desenvolvida por Channiwala e Parikh (2002) apresenta erro absoluto de 1,45%, sendo aplicável para diversos combustíveis (sólido, gasosos e líquidos). A equação utiliza a porcentagem de massa dos compostos elementares e apresenta, como particularidade, a necessidade do conhecimento da composição de cinzas do combustível.

Esta correlação é aplicável na faixa de porcentagem de massa de $0,00\% < C < 92,25\%$, $0,43\% < H < 25,15\%$, $0,00\% < O < 50,00\%$, $0,00\% < N < 5,60\%$, $0,00\% < S < 94,08\%$ e $0,00\% < Cinzas < 71,40\%$.

4.5. Composição Elementar das Cinzas via Fluorescência de Raios X (FRX)

Os compostos inorgânicos presentes na biomassa foram caracterizados e quantificados por meio da técnica de fluorescência de Raios X (FRX) das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar a partir de pastilhas de 30 mm e análise a vácuo. O equipamento utilizado foi o XRF-1800 da Shimadzu localizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia da UFPB.

4.6. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A avaliação dos grupos funcionais do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada por intermédio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier em um analisador IRPrestigie-21 da Shimadzu no Laboratório de Combustíveis (LACOM) da UFPB.

Para a realização da análise, as amostras de granulometria de 250 mesh ($<63 \mu\text{m}$) foram previamente secas e posteriormente misturadas a uma razão de 1:100 gramas de KBr/amostra. Como resultado obtém-se uma curva com picos de transmitância em uma região de comprimento de onda entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

4.7. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em uma termobalança (modelo Q-50, TA Instruments) no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB.

Para a obtenção das curvas termogravimétricas, as amostras (resíduo de cana-de-açúcar) foram submetidas a uma programação de aquecimento não-isotérmica sob fluxo de gás nitrogênio de alta pureza (99,997%). Esta programação inicia-se com uma purga de 15 min a uma temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$, para a eliminação do oxigênio residual da atmosfera, assim evitando possíveis oxidações indesejáveis. Posteriormente, a amostra sofreu um aquecimento não-isotérmico da temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$ à $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Diferentes parâmetros foram analisados onde variou-se a massa da amostra, o diâmetro da partícula, a razão de aquecimento e a composição da atmosfera. Para as análises foi mantendo fixo os demais parâmetros com um vazão constante de gás inerte de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Condições Experimentais para obtenção das curvas dinâmicas TG/DTG

Massa	Diâmetro Médio	Razão de Aquecimento	Atmosfera
10 mg	256 μm	10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	100% N_2
	180 μm		
	106 μm		
	< 63 μm		
5 mg 10 mg 15 mg 20 mg	< 63 μm	10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	100% N_2
10 mg	< 63 μm	2 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	100% N_2
		5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	
		10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	
		20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	
		30 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	
10 mg	<63 μm	10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	100% N_2
			25% N_2 e 75% O_2
			50% N_2 e 50% O_2

Além desses parâmetros apresentados na Tabela 6, foi avaliado a influência provocada por um processo de extração no processo de decomposição. A extração foi por meio do procedimento experimental de Teng e Wei (1998). Para este procedimento foram utilizadas 5 g da amostra para 200 mL de água destilada, onde esta mistura foi aquecida a uma temperatura aproximada de 80 $^{\circ}\text{C}$ e mantida sob constante agitação por 2 horas. Posteriormente a solução foi filtrada e o material sólido devidamente seco para a realização das análises termogravimétricas.

A variação dos parâmetros de massa, diâmetro de partícula e composição da atmosfera foram utilizadas para avaliar a influência desses parâmetros na mudança do comportamento da decomposição térmica, enquanto a variação da razão de aquecimento foi utilizada para o estudo e avaliação dos parâmetros cinéticos.

4.8. Estudo dos Parâmetros Cinético

A obtenção dos parâmetros cinéticos do processo de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar, em atmosfera inerte, foi realizada utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sonuse (KAS) (KISSINGER, 1956; FRIEDMAN, 1964; OZAWA, 1965; FLYNN e WALL, 1966; AKAHIRA e SUNOSE, 1971). Para a realização dos cálculos foram utilizado os dados de perda de massa em cinco diferentes razões de aquecimento, como apresentado na Tabela 6.

A partir desses métodos obteve-se o valor da energia de ativação (E_a) para a região de conversão de sólido para gás da amostra, enquanto o fator de pré-exponencial foi estimado a partir do método de efeito de compensação, utilizando os dados de energia de ativação dos métodos isoconversionais. O modelo de reação, por sua vez, foi obtido por meio da sobreposição gráfica de duas diferentes curvas teóricas: $g(\alpha)$ e *masterplot*.

A fim de avaliar os resultados dos parâmetros cinéticos, obtidos pelos métodos anteriormente citados, foi utilizado o do método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem (RK4) para a simular as curvas de DTG. O método numérico RK4 é dado pelas seguintes expressões:

$$y_n = y_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad \text{Equação 23}$$

$$k_1 = f(x_n, y_n) \quad \text{Equação 24}$$

$$k_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_1\right) \quad \text{Equação 25}$$

$$k_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}k_2\right) \quad \text{Equação 26}$$

$$k_4 = f(x_n + h, y_n + hk_3) \quad \text{Equação 27}$$

$$x_{n+1} = x_n + h \quad \text{Equação 28}$$

Este método consiste na solução de uma equação ao longo de um intervalo, onde y_{n+1} é determinado pelo valor atual de y_n somado ao produto do tamanho do intervalo (h) e uma inclinação estimada, sendo elas k_1 , k_2 , k_3 e k_4 .

O erro entre os dados experimentais e simulados foram calculados a partir da Equação 29.

$$\text{Erro}(X) = 100 \frac{|\text{Valor}_{\text{experimental}} - \text{Valor}_{\text{calculado}}|}{\text{Valor}_{\text{experimental}}} \quad \text{Equação 29}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Elementar e Poder Calorífico

Os resultados obtidos pela análise elementar para o bagaço de cana-de-açúcar é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Análise elementar e fórmula química do bagaço de cana-de-açúcar

Análise Elementar (%) ^{daf}					Fórmula Química
C	H	N	S	O	
44,47	5,85	0,36	1,00	48,32	CH _{1,5676} O _{0,8157} N _{0,0069} S _{0,0084}

daf: base seca e livre compostos inorgânicos

Através da Tabela 7 é possível notar que a biomassa estudada exibe uma elevada quantidade em massa dos elementos carbono (44,47%) e oxigênio (48,32%), o qual juntos compreendem mais de 90% do peso da biomassa isenta de umidade e compostos inorgânicos. Por outro lado, os teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre exibiram baixos valores, o qual são encontrados valores aproximados em outros trabalhos. Os teores dos componentes elementares reportados na literatura apresentam valores entre 45,5-50,3% para o carbono, 4,6-6,3% para o hidrogênio, 0,13-0,40% para o nitrogênio e 43,1-49,5% para o oxigênio, deste modo corroborando com os valores encontrados (ABOYADE *et al.*, 2011; ARTEAGA-PÉREZ *et al.*, 2013; EDREIS, LUO e YAO, 2014; SAHOO e RAM, 2016; VALIX, KATYAL e CHEUNG, 2016). Diferentemente dos demais componentes, o enxofre apresenta grande variação de seu teor na biomassa, possivelmente devido as condições do solo onde houve o crescimento de cada biomassa.

Por meio dos teores dos componentes elementares que constituem o bagaço de cana-de-açúcar, apresentados na Tabela 7, juntamente com o conhecimento do peso molecular de cada componente, torna-se possível avaliar a possível fórmula molecular da biomassa estudada. Tomando o carbono como base nos cálculos da obtenção da fração molar dos demais componentes, é possível obter a fórmula molecular mínima para o bagaço de cana-de-açúcar como CH_{1.5676}O_{0.8157}N_{0.0069}S_{0.0084}. O conhecimento da fórmula química molecular da biomassa é importante no desenvolvimento, otimização e estudo de eficiência de sistemas termoquímicos, auxiliando principalmente nos cálculos de balanço de massa e energia (SAHOO e RAM, 2016).

Outro fator importante no conhecimento da composição química elementar da biomassa é a sua relação com o poder calorífico. O poder calorífico é um importante parâmetro que representa a energia total liberada durante a queima completa de um combustível e está relacionada a vários fatores, sendo um destes a composição elementar. O poder calorífico pode ser avaliado, qualitativamente, através da razão atômica entre oxigênio-carbono (O/C) e hidrogênio-carbono (H/C) da biomassa, por meio do diagrama de *van Krevelen* apresentado na Figura 14.

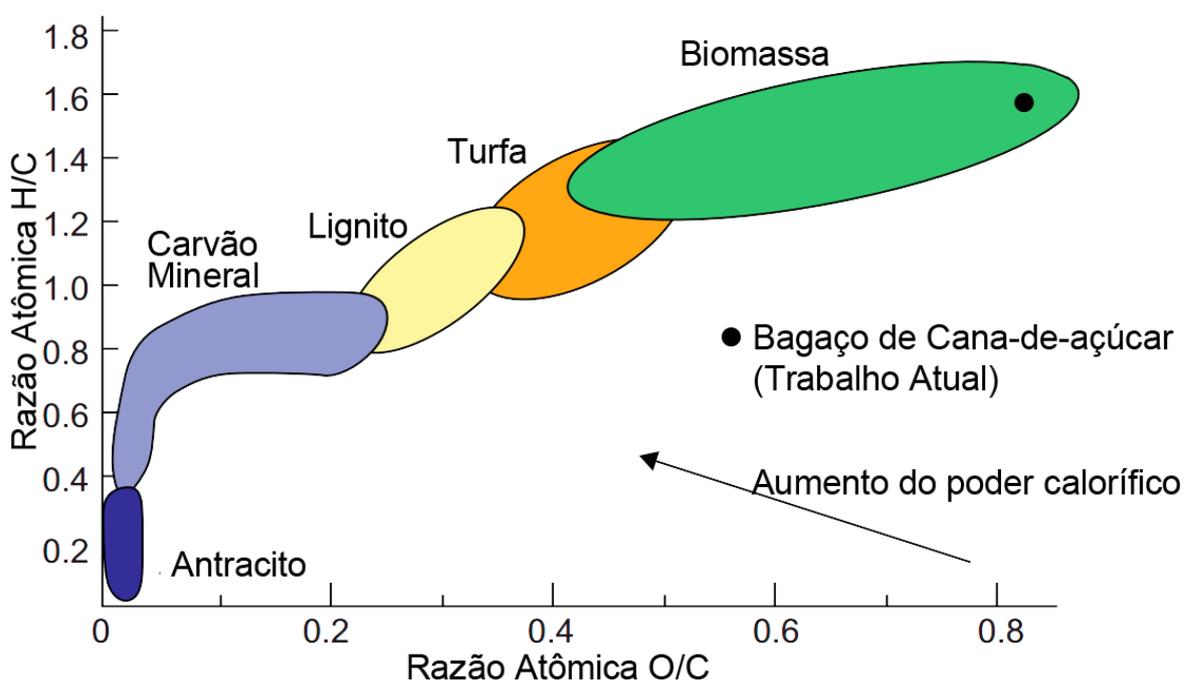


Figura 14. Diagrama de van Krevelen com resultados do bagaço de cana-de-açúcar (Adaptado de Basu, 2013)

Para o bagaço de cana-de-açúcar deste trabalho obteve-se uma razão de H/C e H/O de respectivamente, 1,58 e 0,81, onde observa-se que o bagaço de cana-de-açúcar corresponde a região representante da biomassa descrito no diagrama. Nota-se que a região onde localiza-se o bagaço de cana-de-açúcar no diagrama de *van Krevelen* é próxima à da celulose, como observado na Figura 7, podendo o bagaço de cana-de-açúcar apresentar uma elevada concentração de celulose, em relação aos demais constituintes. Além disto, observa-se que o poder calorífico do bagaço de cana-de-açúcar é relativamente menor que outros combustíveis, como o carvão mineral, isto devido principalmente à elevada concentração de oxigênio nas biomassas (BASU, 2013; MCKENDRY, 2002a).

A quantificação do poder calorífico pode ser obtido teoricamente utilizando os dados da análise elementar por meio de correlações matemáticas, como a proposta por Channiwala e Parikh (Equação 22). Deste modo, a Figura 15 apresenta o valor do poder calorífico superior encontrado para bagaço de cana-de-açúcar, obtido com auxílio da Equação 22, e sua comparação com dados de outros combustíveis encontrados na literatura (CHANNIWALA e PARIKH, 2002; GARCÍA *et al.*, 2012; SAHOO e RAM, 2016).

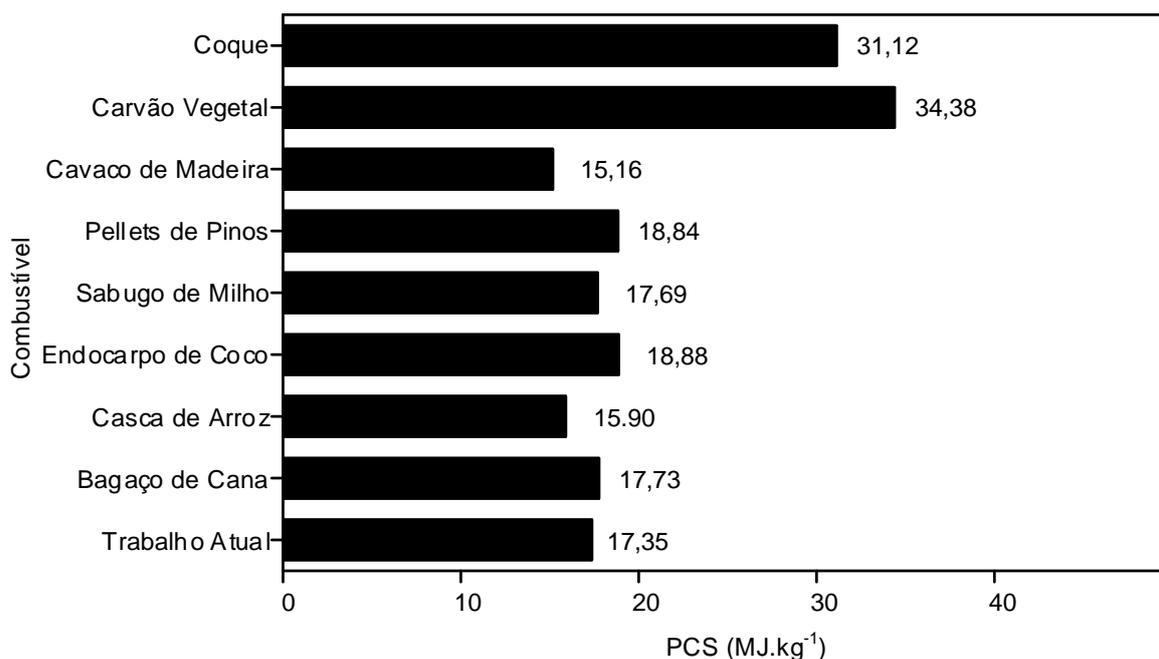


Figura 15. Comparação entre do poder calorífico superior do bagaço de cana-de-açúcar do trabalho atual com diferentes combustíveis.

Nota-se na Figura 15 que a biomassa estudada apresenta um valor de PCS de 17,35 MJ.kg⁻¹, sendo este valor próximo ao de 17,73 MJ.kg⁻¹ reportado por Sahoo e Ram (2016). O bagaço de cana-de-açúcar, avaliado neste trabalho, apresenta um PCS superior a combustíveis como o cavaco de madeira (15,16 MJ.kg⁻¹) o qual é amplamente utilizado em caldeiras industriais, entretanto apresentou valores menores que o endocarpo de coco-da-baía (18,88 MJ.kg⁻¹) e pellet de pinos (18,84 MJ.kg⁻¹). Quando comprado a biomassa com os combustíveis fósseis sólidos, observa-se que a biomassa apresenta um poder calorífico significativamente inferior, entretanto as biomassas podem ser convertidas a carvão vegetal, por meio de um processo de carbonização, obtendo um poder calorífico superior aos combustíveis fósseis sólidos.

5.2. Análise Imediata

O resultado da análise imediata para os resíduos de cana-de-açúcar (bagaço) é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar

Teor	Porcentagem (%)	
U ^{b.u.}	8,58	± 0,18
MV ^{b.s.}	76,92	± 0,19
Z ^{b.s.}	7,90	± 0,04
CF ^{b.s.}	15,18	

b.u.: base úmida

b.s.: base seca

Observa-se na Tabela 8 que o teor de umidade do bagaço permaneceu abaixo de 10%, podendo estar associado a eficiência de remoção de líquido durante a moagem da cana-de-açúcar. Além disto, outro fator que pode ter influenciado para este valor é a forma a qual o material é armazenado, sendo o mesmo exposto ao sol.

O resultado comparado com outros trabalhos, como de Montoya *et al.* (2015) e Ortiz *et al.* (2013) que obtiveram teor de umidade de respectivamente 5,25% e 4,42%, o valor encontrado para o bagaço demonstra-se elevado. Entretanto, de acordo com McKendry (2002a), o resultado encontrado é aceitável e apresenta boa aplicabilidade para processo termoquímico por necessitar de uma baixa quantidade de energia para sua remoção.

Os teores de material volátil (76,92%) e carbono fixo (15,18%) encontrados para o bagaço de cana-de-açúcar, demonstra a grande quantidade, em massa, de compostos que podem ser devolatilizados, sendo este valor diretamente proporcional a capacidade deste sólido entrar ignição, e posteriormente gaseificar ou oxidar (MCKENDRY, 2002a). Resultados semelhantes de material volátil e carbono fixo, para o bagaço de cana-de-açúcar, foram obtidos em diversos trabalhos como mostra a Figura 16.

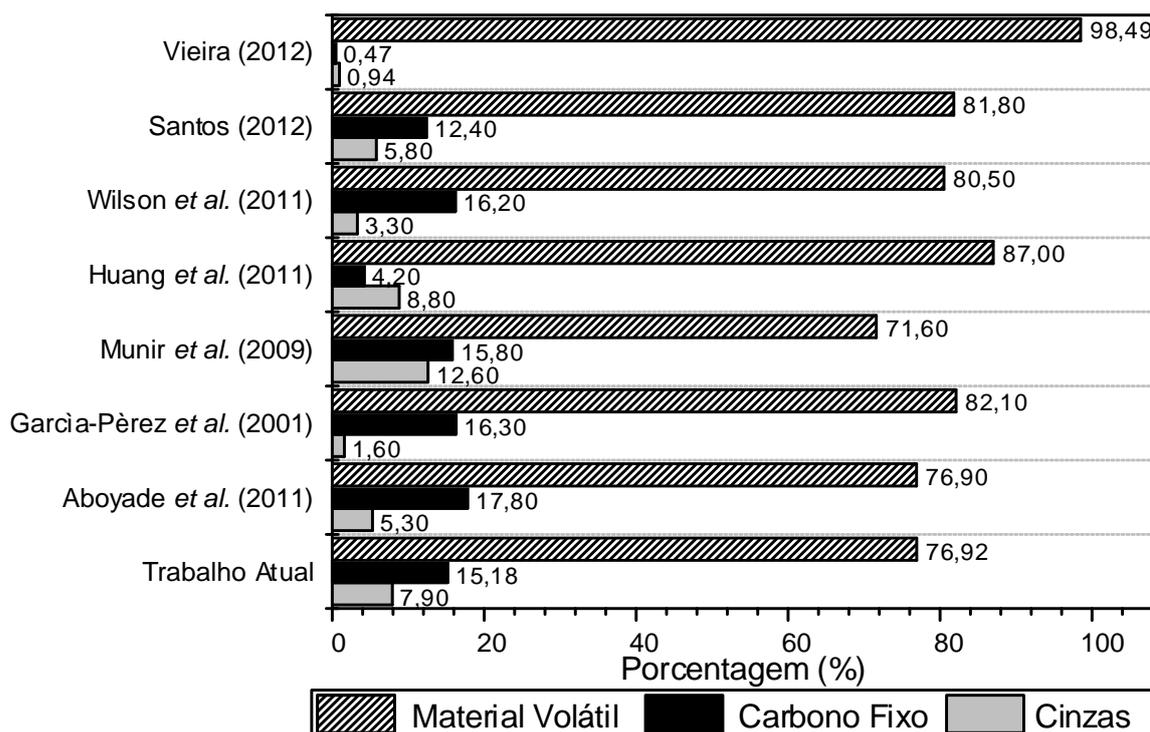


Figura 16. Resultados de análise imediata do bagaço de cana-de-açúcar encontrados na literatura comparada com o trabalho atual

Observa-se na Figura 16 que os teores de material volátil e carbono fixo, para o bagaço de cana-de-açúcar estudado, apresentam-se dentro de uma faixa considerável, se comparado a outros trabalhos, dando confiabilidade aos dados encontrados.

Dentre os trabalhos apresentados na Figura 16, pode-se destacar os trabalhos de Vieira (2012) e Munir *et al.* (2009). No primeiro o bagaço de cana-de-açúcar apresentou 98,49% de material volátil e baixo teor de carbono fixo (0,47%), enquanto que o segundo encontrou respectivamente 71,60% e 15,80% de material volátil e carbono fixo. Deste modo, observar que, geralmente, há uma relação entre esses teores, sendo eles inversamente proporcionais.

Por fim, a amostra de bagaço de cana-de-açúcar, apresentou um teor de cinzas de 7,90%, apresentado um valor intermediário, se comparado com os trabalhos apresentado na Figura 16. O resultado observado de teor de cinzas pode ser caracterizado pela forma que o material é armazenado, sendo o mesmo estocado em contato direto com o solo, podendo ser este um dos fatores do resultado obtido. Entretanto, segundo García *et al.* (2012) este valor é aceitável para processos de combustão, o qual necessitam de baixos teores de cinzas (<10%).

5.3. Composição Elementar das Cinzas via FRX

Para processo de gaseificação e pirólise é necessário o prévio conhecimento da composição química dessas cinzas, pois existem compostos inorgânicos, tais como potássio, sódio, cálcio e magnésio, podendo ser encontrados na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloridratos e fosfatos (RAVEENDRAN, GANESH e KHILART, 1995). Estes compostos inorgânicos podem catalisar ou retardar as reações químicas durante a gaseificação e a pirólise, logo a composição pode ou não ser benéfica para todo o sistema operacional (SHAFIZADEH, 1968; YILDIZ *et al.*, 2015). Deste modo, a Tabela 9 apresenta o resultado da análise da composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes nas cinzas da biomassa.

Tabela 9. Composição química elementar dos compostos inorgânicos presentes na biomassa, detectada via fluorescência de Raios X, em base seca.

Composição Elementar das Cinzas (%)									
SiO ₂	K ₂ O	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Outros ^a
54,15	13,70	6,55	5,91	5,67	5,34	4,08	2,06	1,14	1,39

a: soma da porcentagem em massa dos elementos inorgânicos: Cl, TiO₂, ZnO, MnO, CuO, NiO, BaO, Cr₂O₃, SrO, Rb₂O e ZrO₂.

A partir do resultados da análise de FRX apresentada na Tabela 9 tornou-se possível obter uma boa compreensão da composição química elementar da biomassa, pois sabe-se que durante a reação de oxidação alguns compostos inorgânicos podem reagir com a matéria orgânica formando compostos voláteis e conseqüentemente sendo liberadas da amostra (JENKINS, BAXTER, *et al.*, 1998).

Nota-se que o óxido de silício é o componente que apresenta maior predominância nas cinzas da biomassa, representando 54,15% da massa total, podendo estar relacionada diretamente a forma em que o material é armazenado, além da absorção do silício durante o crescimento da biomassa. Sua influência, durante a volatilização em atmosfera inerte, é pouco estudada, entretanto Fabbri, Torri e Baravelli (2007) mostrou que o rendimento de líquido formado durante a pirólise da celulose é menor na presença de óxido de silício, quando comparado com os demais óxidos.

O potássio é o segundo componente em maior concentração nas cinzas apresentado na Tabela 9 na forma de óxido. Em processo de combustão o potássio, juntamente com o

silício, apresenta um efeito negativo ao sistema, pois estes compostos podem reagir formando álcali silicatos, o qual fundem em baixas temperaturas. Por outro lado, no processo de pirólise, a presença de potássio apresenta um ponto positivo na catálise da biomassa, pois este componente promove a formação de compostos moleculares leves e minimiza a formação de levoglucosano a partir da celulose (EOM, I. *et al.*, 2012). A ação dos metais alcalinos e alcalinos terrosos na pirólise proporciona a formação de *char*, pois aumentam o rendimento de resíduo final, e minimizam a formação de compostos gasosos (KAN, STREZOV e EVANS, 2016). Além disto, a presença desses compostos reduz significativamente a temperatura de degradação da biomassa, o qual favorece processos em escala industrial na produção de *biochar* (SHAFIZADEH, 1968; NOWAKOWSKI *et al.*, 2007).

Na gaseificação os metais alcalinos, sódio e potássio, auxiliam no processo de transferência de calor e massa entre as partículas, garantindo uma melhor eficiência nas reações de Boudouard, *shift* e na reforma do metano. Além disto, na gaseificação esses compostos alcalinos promovem a degradação do alcatrão formado durante o processo (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014, KIRTANIA *et al.*, 2017).

De modo geral, a presença de compostos inorgânicos tem demonstrado, em diversos estudos, que estes apresentam grande influência no processo de pirólise, reduzindo o tempo e temperatura máxima de decomposição térmica, resultando em um aumento na formação de CO₂, H₂O e *char* (SHAFIZADEH, 1968; RAVEENDRAN, GANESH e KHILART, 1995; BILBA e OUENSANGA, 1996; BRAGA *et al.*, 2014; YILDIZ *et al.*, 2015).

5.4. Estrutura Química da Biomassa via FTIR

A aplicação da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com a finalidade de identificar grupos funcionais de compostos orgânicos, como a biomassa, é bastante comum e obtém uma boa compreensão da composição de tais compostos (STUART, 2004). Para a biomassa, as bandas resultantes no espectro podem ser utilizadas para identificar a presença da celulose, hemicelulose e lignina com auxílio de dados obtidos na literatura (XU *et al.*, 2013). Diante disto, a Figura 17 apresenta o espectro infravermelho resultante da análise de FTIR para a biomassa em estudo.

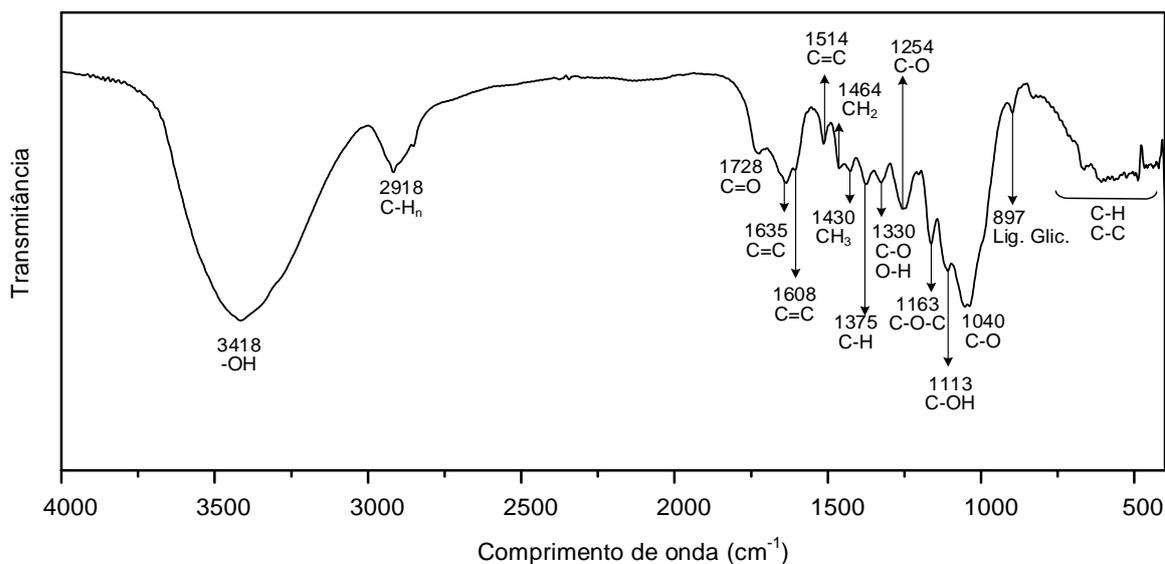


Figura 17. Espectro de FTIR para o bagaço de cana-de-açúcar na região infravermelho entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}

No espectro de infravermelho mostrado na Figura 17 é possível observar duas regiões que apresentam bandas de transmitância, sendo elas a região de $3750\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ e $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Na primeira região nota-se dois picos, sendo um com uma forte banda e outra mediana. A banda forte apresenta um pico em 3418 cm^{-1} , o qual é associado ao estiramento do grupo hidroxila (O-H) presentes na celulose, hemicelulose e lignina, geralmente relacionado a grupos álcoois e ácidos. O segundo pico que ocorre na banda de 2918 cm^{-1} é associado ao estiramento de hidrocarbonetos alifáticos do tipo C-H_n presentes nos componentes lignocelulósicos, entretanto com mais intensidade na celulose e hemicelulose (YANG *et al.*, 2007).

Na segunda região ($1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) é observado a presença de diferentes bandas de transmitância, diferentemente da primeira região, o qual é característico de matérias lignocelulósicos (XU *et al.*, 2013). A primeira banda em 1728 cm^{-1} é associada ao estiramento de C=O em grupos carbonila e cetona na lignocelulose, sendo mais intensa na lignina. As bandas em 1635 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} é associada ao estiramento de ligações C=C em anéis de benzeno, enquanto a banda de 1608 cm^{-1} é relacionada a forma esquelética aromática, sendo estas bandas presentes em maior intensidade na lignina. A banda em 1464 cm^{-1} refere-se ao dobramento angular de CH_2 em grupos metil nos três componentes da lignocelulose. A banda observada em 1430 cm^{-1} pode ser associada a flexão assimétrica do CH_3 em grupos metil na celulose e hemicelulose. A banda em 1375 cm^{-1} é relacionada a

flexão da ligação C-H na lignocelulose. Posteriormente, a banda em 1330 cm^{-1} pode ser associada a flexão de O-H e estiramento do C-O em fenóis na lignina, o qual ocorre em regiões próximas, conseqüentemente havendo interação, enquanto a banda em 1254 cm^{-1} é associada a vibração da ligação C-O em anéis aromáticos. A banda em 1163 cm^{-1} é relacionada ao estiramento assimétrico de ligações C-O-C na celulose e hemicelulose. Na banda em 1113 cm^{-1} é associada ao grupo hidroxila, sendo relacionada ao componente C-OH na lignina. A banda observada em 1040 cm^{-1} é relacionada a estiramento e deformação da ligação C-O, de grupos álcoois, que apresenta maior intensidade na celulose e hemicelulose. O pico presente na banda de 897 cm^{-1} é associado a ligação glicosídica presente na celulose e hemicelulose. Por fim, as bandas entre $850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, onde se observa ruídos, é associada a ligações C-H e C-C em compostos aromáticos, que são relacionadas a lignina (BILBA e OUENSANGA, 1996; STUART, 2004; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005; YANG *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2013).

5.5. Análise Termogravimétrica

O resultado da análise térmica do bagaço de cana-de-açúcar é demonstrada na Figura 18. Nela é apresentada a sobreposição das curvas termogravimétrica (TG) e a sua derivada (DTG) em função do tempo. Através da análise gráfica, observa-se inicialmente que alguns estágios da curva de TG não são bem discriminados, sendo melhor observado por meio da DTG.

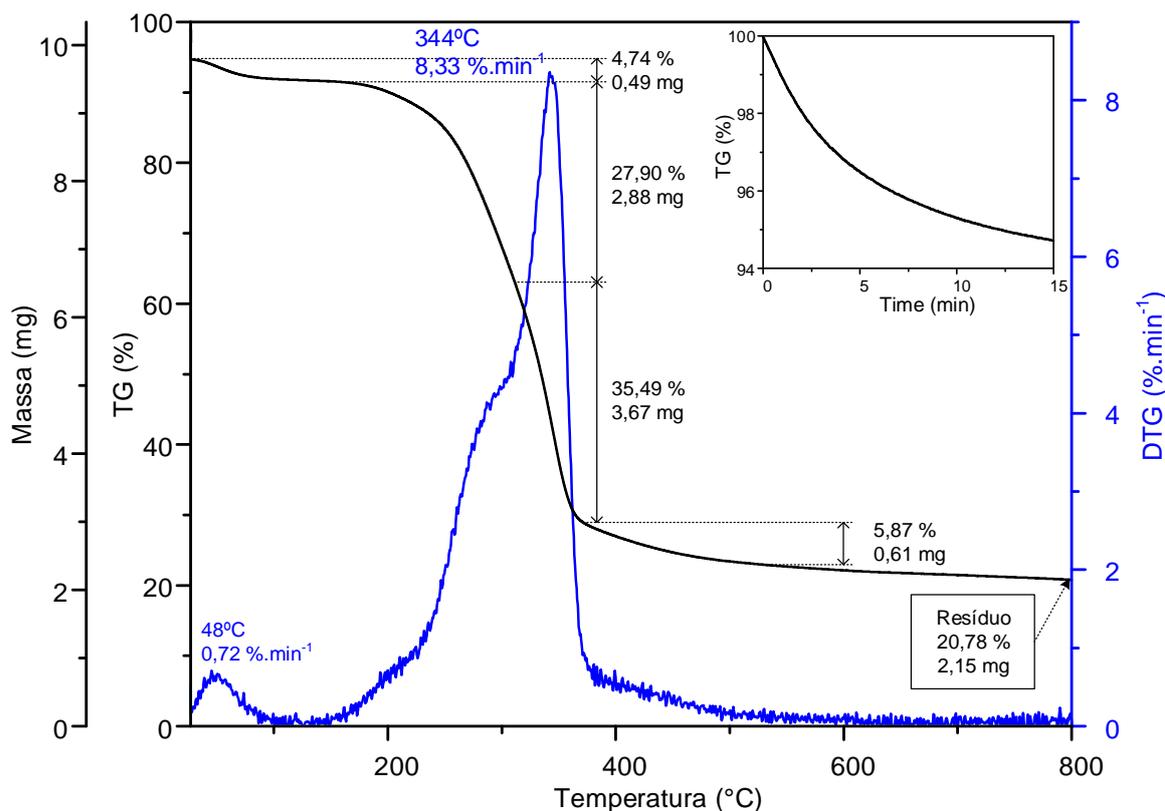


Figura 18. Curva de (—) TG e (—) DTG de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar (< 63 μm) a uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

No primeiro estágio, durante a purga, observa-se uma perda de massa equivalente a 5,22% (0,54 mg), onde esta perda de massa pode estar relacionada com o arraste das moléculas de água presente na superfície do material pelo fluxo de gás. Nesse processo de transferência de massa, o material busca permanecer em uma concentração de equilíbrio com o meio, o qual pode ser observado na curva de DTG, onde a velocidade de perda de massa decresce com o tempo, chegando ao fim quando atinge uma massa constante.

Posteriormente, no segundo estágio, quando se inicia o processo de aquecimento não-isotérmico, entre as temperaturas de 27 °C à 100 °C, é observada uma perda de massa equivalente a 4,74% (0,49 mg), sendo ela relacionada a eliminação da água residual, o qual ainda permanece presente após o processo de purga do ar do forno, onde por meio da curva de DTG observa-se que a velocidade de perda de massa, nesse estágio é máxima quando atinge 48 °C obtendo $0,72\% \text{ min}^{-1}$.

Pode-se destacar, a partir destes dois primeiros estágios, que o total de eliminação de água (9,96%) encontrado a partir da TG apresenta um valor aproximado ao teor de

umidade determinado por meio da análise imediata (8,58%), deste modo corroborando com os dados obtidos da umidade.

Após uma temperatura aproximada de 150 °C inicia-se o processo de devolatilização (pirólise) dos principais compostos orgânicos, por meio da quebra das ligações químicas das moléculas que constituem a lignocelulose na biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) formando compostos mais leves (YAO *et al.*, 2008; YANG, YAN, *et al.*, 2007).

Inicialmente entre as temperaturas de 150 °C e 250 °C observa-se um pequeno ombro o qual evidencia a presença de um possível pico de decomposição, podendo estar relacionado ao início da decomposição da lignina e hemicelulose, além da decomposição térmica de alguns extratos orgânicos presentes no material (ÖRSI, 1973; YANG *et al.*, 2007; MÉSZÁROS, JAKAB e VÁRHEGYI, 2007). De acordo com Mészáros, Jakab e Várhegyi (2007) os extratos orgânicos se decompõem majoritariamente em baixas temperaturas, na ordem de 130 °C à 250 °C, produzindo CO₂ e H₂O, enquanto uma pequena fração se decompõe em altas temperaturas produzindo CO, CH₄, CH₃O⁺, CH₃CO⁺.

Segundo Yang *et al.* (2007) a decomposição em atmosfera inerte da lignina inicia-se em baixas temperaturas e ocorre de forma lenta sob uma grande faixa de temperatura podendo estar presente em toda região experimental, por outro lado, a hemicelulose (*Xylan*) se decompõe rapidamente entre a região de temperatura de 220-315 °C. Deste modo o segundo ombro observado na DTG entre as temperaturas de 250 °C e 300 °C pode ser caracterizada pela decomposição majoritária de componentes que compõe a hemicelulose, o qual apresenta uma perda de massa equivalente de 27,90% (2,88 mg).

Posteriormente, entre as temperaturas de 300 °C e 380 °C, é observado um pico de decomposição térmica bem definido com uma alta velocidade de perda de massa (8,33%.min⁻¹) na temperatura de 344 °C. Esta região pode ser caracterizada pela decomposição majoritária das moléculas que constituem a celulose, onde de acordo com Yang *et al.* (2007) ocorre entre as temperaturas de 315-400 °C. Deste modo, a partir da curva de TG observa-se que 33,49% da massa do material decompõe-se termicamente nesta região.

Por fim, após o fim da decomposição da celulose é possível observar a presença de um pequeno ombro com perda de massa de 5,87% (0,61 mg), o qual possivelmente está relacionada a decomposição da lignina. Ao fim de todo o processo 20,78% (2,15 mg) de resíduo, referente ao *biochar*, é gerado.

Alguns dos compostos descritos (hemicelulose e lignina) não são possíveis de serem detectados facilmente por meio das curvas de TG e DTG geradas, estando muitas vezes sobrepostas, deste modo sendo apenas observado ombros que são resultados da sobreposição destas curvas. Entretanto, a partir do método matemático de deconvolução é possível estimar esses picos que estão sobrepostos na forma de curvas Gaussiana. Os picos dos componentes presentes no material, encontrados a partir do método de deconvolução, são apresentados na Figura 19.

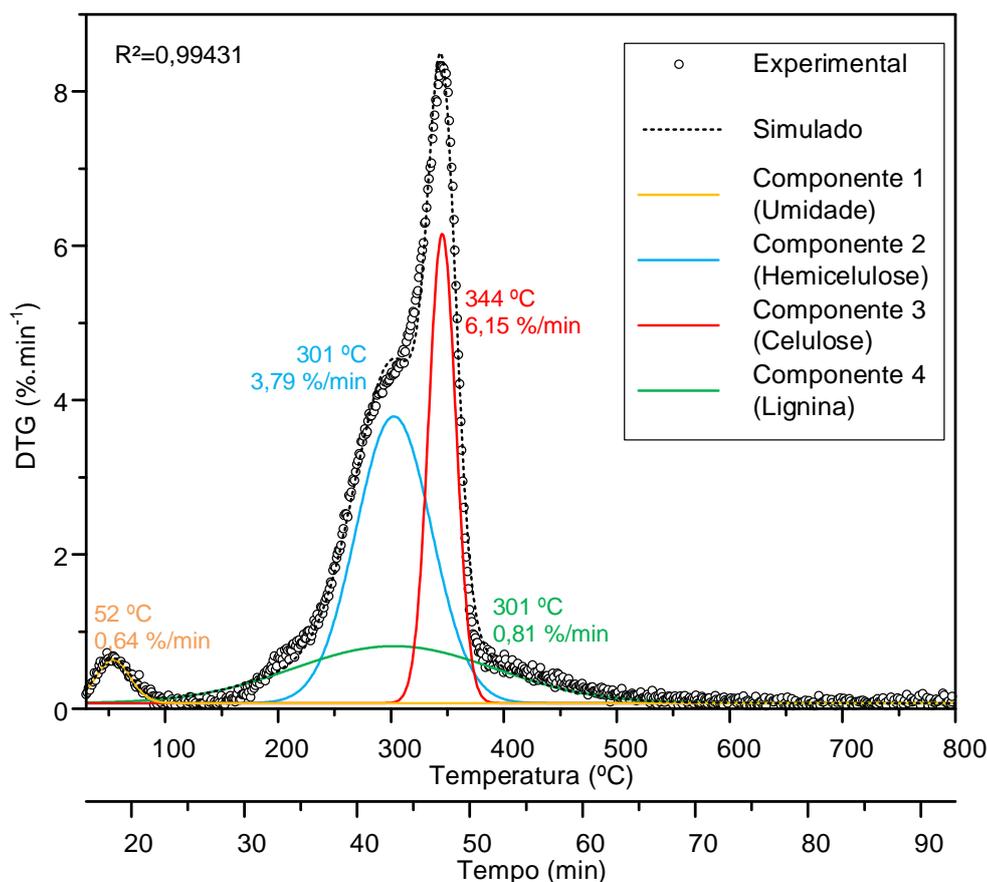


Figura 19. Curvas de DTG simulada a partir da equação de Gauss obtendo 4 picos de diferentes componentes utilizando a função gaussiana na deconvolução.

Observa-se inicialmente que a partir do método de deconvolução foram obtidos 4 diferentes picos de perda de massa, onde o resultado total apresenta uma regressão de 0,99431, demonstrando a boa aproximação dos resultados simulados por meio de curvas Gaussianas e tornando possível observar a presença dos componentes descritos anteriormente.

O primeiro pico observado (Componente 1) o qual apresenta maior porcentagem de perda de massa na temperatura de 52 °C é associada a eliminação da água da biomassa, como foi observado na Figura 18.

O pico referente ao Componente 2 representa o processo de decomposição térmica da hemicelulose, apresentando velocidade máxima de perda de massa de 3,79%.min⁻¹ em uma temperatura de 301 °C. Entretanto, de acordo com o resultado obtido da deconvolução, a decomposição da hemicelulose ocorreu entre as temperaturas de 200 °C e 400 °C, sendo uma faixa maior que a descrita por alguns autores (ÖRSI, 1973; YANG *et al.*, 2007). Esta maior faixa de decomposição pode ser devida a variedade de moléculas de hemicelulose no material, além de suas interações com o aumento da temperatura e com outros compostos presentes na biomassa (compostos inorgânicos), pois Yang *et al.* (2007) e Örsi (1973) em seus trabalhos realizaram a investigação do processo de decomposição térmica destes compostos de forma isolada.

Posteriormente, o Componente 3 pode ser representado a celulose, o qual apresentou velocidade de perda de massa de 6,15%.min⁻¹, ocorrendo na faixa de temperatura descrita por Yang *et al.* (2007).

Por fim, o Componente 4 pode ser caracterizado pela decomposição térmica da lignina, podendo ser observado que este processo ocorre em uma grande faixa de temperatura, compreendendo praticamente toda faixa de temperatura experimental e apresentando uma baixa velocidade de perda de massa (0,81%.min⁻¹).

A partir dos dados obtidos da deconvolução foi possível obter os possíveis teores dos componentes lignocelulósicos presentes na biomassa estudada que foram decompostos sendo estes 31,20% de hemicelulose, 16,59% de celulose e 18,42% de lignina.

De modo a obter a reciprocidade dos dados dos componentes avaliados por meio do método de deconvolução, foram realizadas a análise termogravimétrica do processo de decomposição térmica para amostras padrões de celulose (papel filtro) e lignina (370959 Sigma-Aldrich). A comparação das curvas de decomposição térmica é demonstrada na Figura 20.

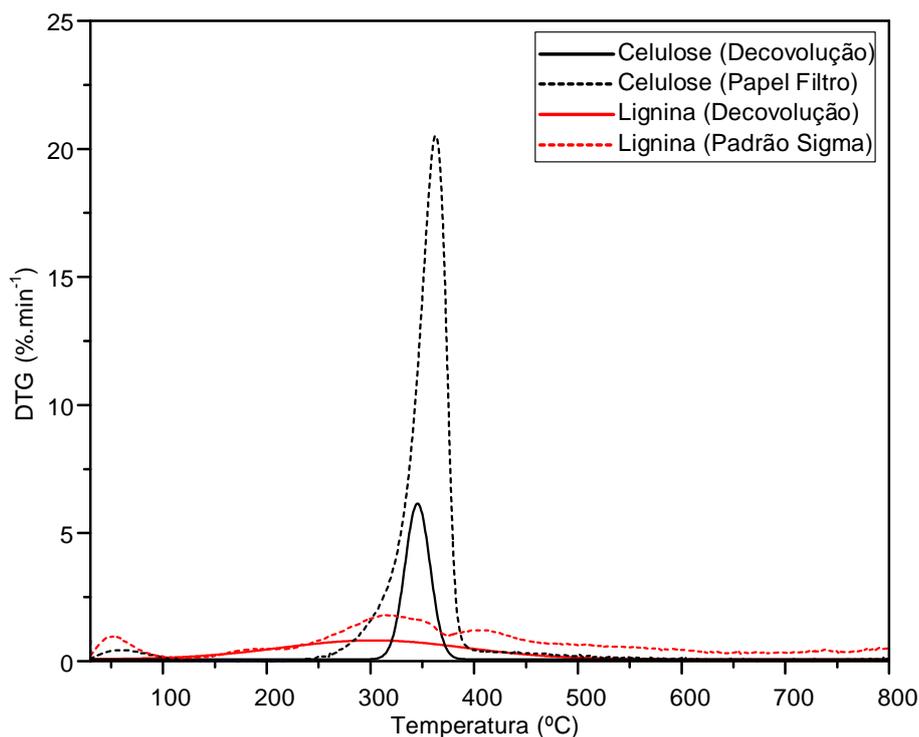


Figura 20. Sobreposição das curvas de DTG entre a celulose e lignina obtidos pela (linha sólida) deconvolução e (linha tracejada) amostras padrões.

A partir da DTG apresentada na Figura 20, obtida para os compostos padrões de celulose e lignina, tornou-se possível constatar que os componentes gerados a partir da deconvolução juntamente com os dados obtidos na literatura, apresentam reciprocidade nos resultados.

O padrão de celulose demonstrou que este componente se decompõe na região entre 250-400 °C, também observado por Yang *et al.* (2007), apresentando maior velocidade de perda de massa na temperatura de 363 °C. Esta região de temperatura se assemelha a observada para o resultado obtidos pela deconvolução, o qual ocorreu entre 300 e 380 °C, tendo maior velocidade de perda de massa na temperatura de 344 °C. Esta diferença entre as temperaturas onde ocorre uma maior velocidade de perda de massa pode ser devido a interação da celulose com os demais componentes presentes na biomassa, como a hemicelulose, lignina e os compostos inorgânicos.

Observa-se que as velocidades de decomposição máxima para as amostras padrões apresentam valores maiores que para as curvas obtidas por deconvolução, tanto para a celulose quanto para a lignina, sendo esta diferença devido à porcentagem em massa entre as amostras. Na análise termogravimétrica das amostras padrões de celulose e lignina foram utilizadas na sua forma isolada, por outro lado, os componentes obtidos a partir da

deconvolução representam frações destes em uma amostra, ou seja, ao integrarmos a curva de DTG das amostras padrões será obtida um valor de 100%, por outro lado se for integrada a curva obtida da deconvolução será obtida um valor menor que 100%, pois estes representam frações em massa da biomassa.

5.6. Análise dos efeitos que influenciam a cinética de decomposição

A natureza e extensão de muitas das reações que envolvem os processos termoquímicos não são suficientemente conhecidos, isto devido a alguns fatores que influenciam diretamente no estudo da cinética de decomposição térmica da biomassa (SHAFIZADEH, 1968). Dentre eles a massa, o diâmetro da partícula, a atmosfera e a composição química se destacam, pois podem influenciar diretamente no transporte de massa e temperatura.

5.6.1. Efeito da massa

A Figura 21 apresenta o efeito da massa no processo de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar através de curvas de TG.

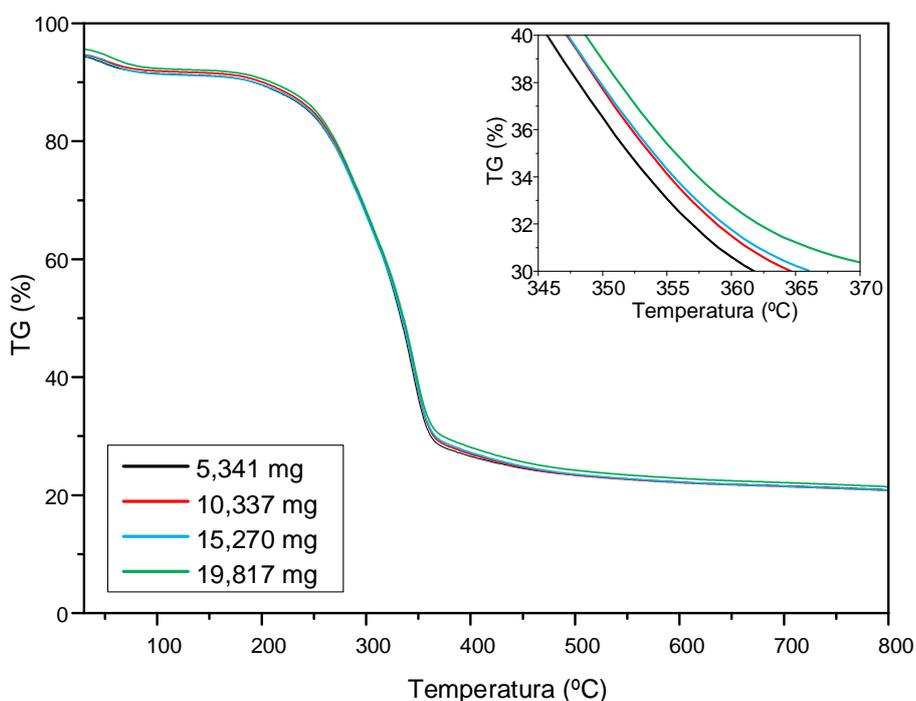


Figura 21. Sobreposição de curvas TG de diferentes massas para bagaço de cana-de-açúcar.

Observa-se na Figura 21 que com o incremento da massa, as curvas de perda de massa sofreram pequenas variações, podendo concluir que o pequeno aumento na massa não influencia diretamente no estudo cinético do material, para o diâmetro de partícula estudado. Entretanto, se comparado, apenas, os resultados de massa de ~5 mg e ~20 mg nota-se que, apesar do evento de decomposição não apresentarem mudança, a porcentagem de perda de massa, em uma mesma temperatura, aumenta com o aumento da massa. Deste modo, pode-se identificar uma pequena alteração da transferência de massa, causada, possivelmente, pelo aumento da resistência difusão dos compostos gasosos liberados pelo material durante da sua decomposição (WENDLANDT, 1986; FOGLER, 2009).

De acordo com alguns autores, para o estudo cinético de sólidos é desejável a utilizada de uma quantidade de massa aproxima de 10 mg para evitar problemas por conta da não-uniformidade da decomposição (em baixas razões de aquecimento), resistência a transferências de massa e a formação de um gradiente de temperatura (BROWN, 2001; BOTTOM, 2008; VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

5.6.2. Efeito do diâmetro da partícula

A Figura 22 apresenta o efeito do diâmetro da partícula no processo de decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar.

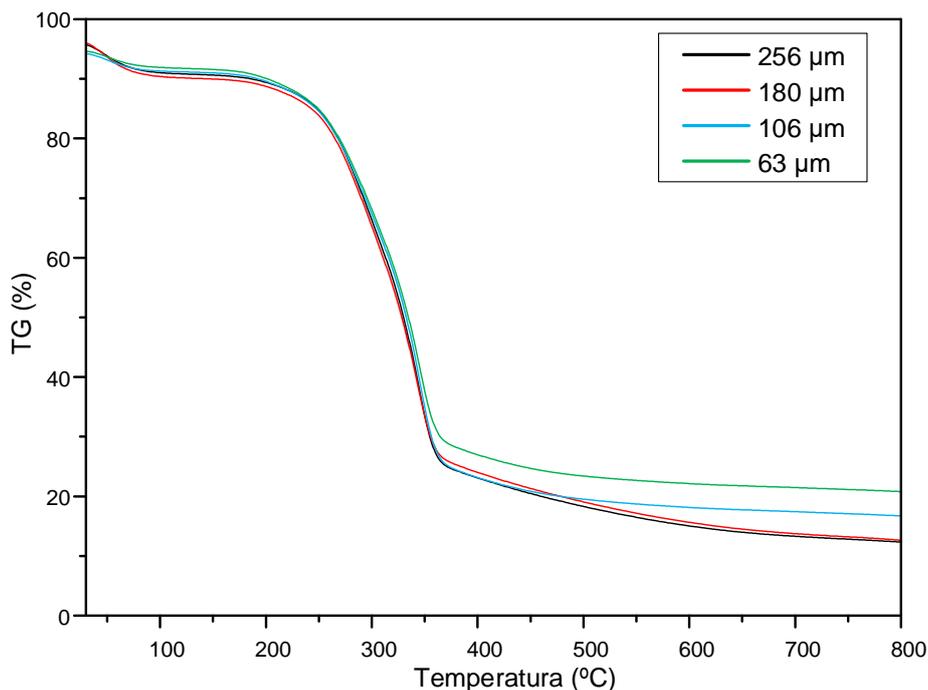


Figura 22. Sobreposição de curvas TG de diferentes diâmetros de partícula do bagaço de cana-de-açúcar.

Analisando a Figura 22 é possível identificar uma mudança de comportamento com o aumento do diâmetro da partícula, sendo mais expressiva em temperaturas acima de 350 °C, resultando na redução da massa de *biochar* residual. Observa-se que um menor tamanho de partícula resulta em um resíduo maior, isto pode ser caracterizado por um possível aumento da resistência a transferência de massa causada pelo processo de contração do material quando há aplicação de temperatura.

Por outro lado, quando há um maior tamanho de partícula, observa-se que a quantidade de *biochar* é reduzida, podendo estar relacionado a forma do material, que conseqüentemente gera regiões vazias (poros) a partir da má disposição do material. Assim, durante a decomposição do material, os gases liberados utilizam esses poros o qual reduz a resistência a difusão.

Apesar da menor resistência a difusão observada na Figura 22 ser demonstrada para maiores tamanhos de partículas, Wendlandt (1986) indica que é necessário que essas partículas esteja bem distribuídas sobre o porta-amostra do equipamento, a fim de minimizar as variações experimentais causadas pelo arranjo do material, a qual produz erros nos parâmetros cinéticos calculados como a energia de ativação.

5.6.3. Efeito da composição da atmosfera

O efeito da composição da atmosfera é apresentada na Figura 23 por meio da variação da composição de nitrogênio e oxigênio da atmosfera, sendo a razão entre a vazão desses gases representada por O_2/N_2 .

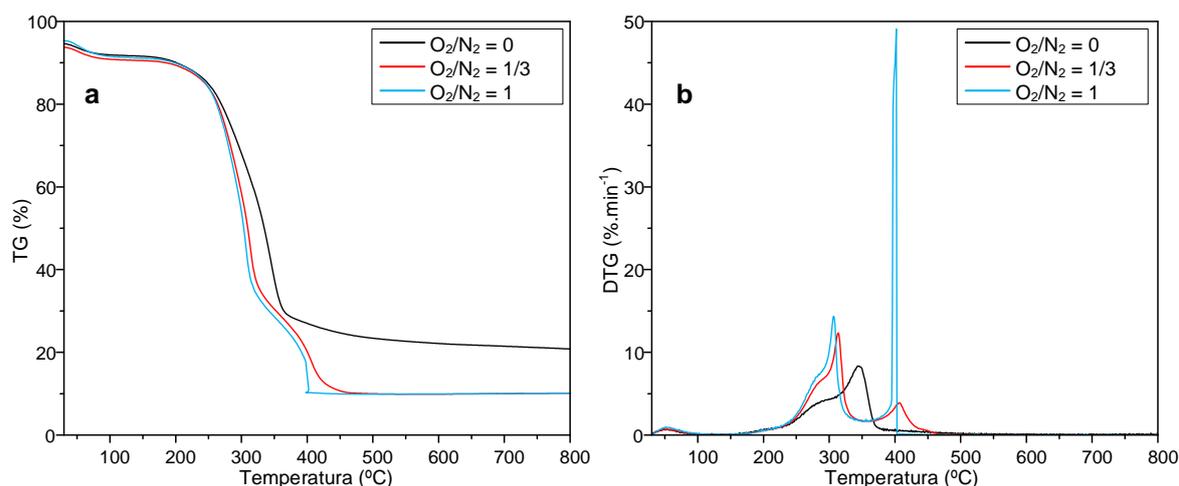


Figura 23. Sobreposição de curvas TG (a) e DTG (b) em função do tempo para bagaço de cana-de-açúcar sob diferentes composições de atmosfera.

De acordo com a Figura 23, quando a biomassa é submetida a um aquecimento controlado sob uma atmosfera oxidante (O_2) as curvas de TG e DTG apresentam mudança nos estágios de decomposição do material, apresentando duas diferentes regiões de decomposição, onde a primeira região entre 200 e 350 °C é resultante do processo de decomposição dos compostos voláteis, enquanto a segunda região entre 350 e 450 °C é referente a oxidação do *biochar* (DEMIRBAS, 2004).

Além da presença de dois estágios, é possível notar que com o incremento na razão de O_2/N_2 os picos de perda de massa tendem a ocorrer em uma menor temperatura, sendo 344 °C, 314 °C e 307 °C, respectivamente para as razões de 0, 1/3 e 1. Esta redução na temperatura ocorre devido a característica exotérmica do processo de combustão, pois quando uma amostra de biomassa é aquecida sob a presença de oxigênio, os compostos voláteis que são liberados da amostra entram em contato com o O_2 formando CO_2 e H_2O de forma exotérmica (OHLE MILLER, KASHIWAGI e WERNER, 1987; JENKINS *et al.*, 1998). Deste modo, quando a um incremento de O_2 , na atmosfera, a reação de oxidação dos voláteis ocorre de forma mais rápida, conseqüentemente gerando um maior calor da reação,

que por sua vez proporciona um aquecimento da superfície da amostra maior que a temperatura programada pelo equipamento (Figura 24).

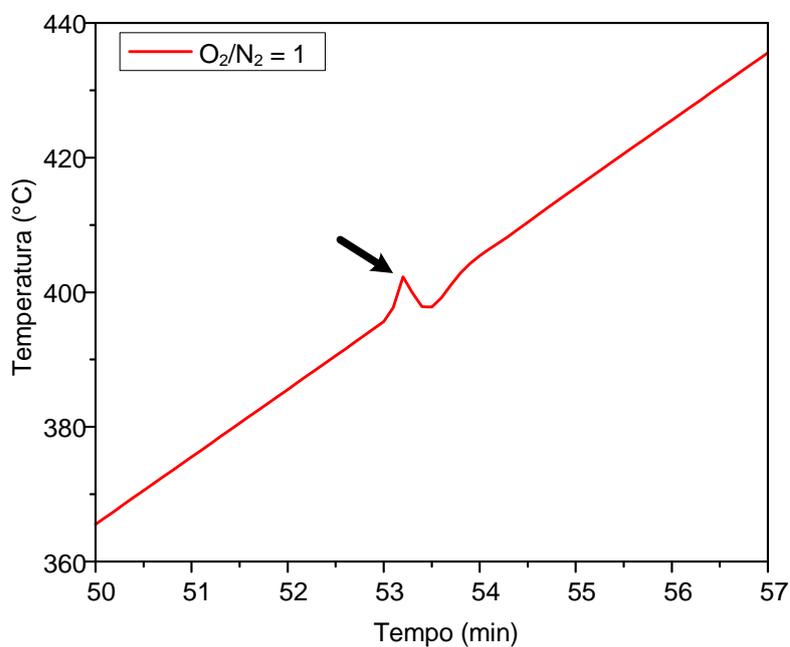


Figura 24. Temperatura programada para $O_2/N_2 = 1$

Deste modo, para o estudo do processo de pirólise de amostras, um processo inicial de purga deve ser realizado a fim de minimizar de erros devido a presença de O_2 na atmosfera do forno.

5.6.4. Efeito da composição da biomassa

O efeito da composição é avaliado através da comparação entre o processo de decomposição da biomassa de em sua forma *in natura* e outra por meio de um pré-tratamento com água destilada. Esta avaliação é apresentada na Figura 25.

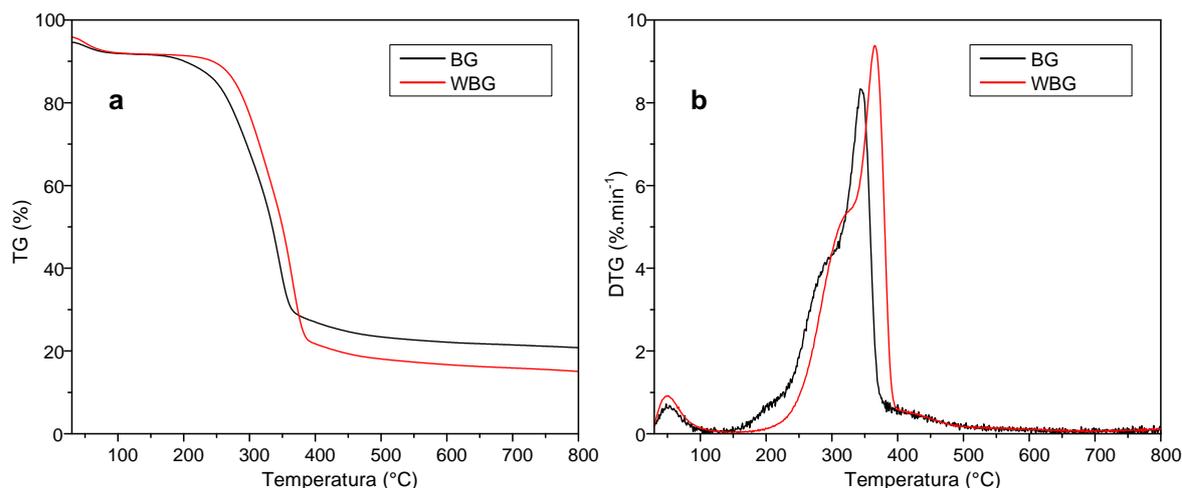


Figura 25. Sobreposição de curvas TG (a) e DTG (b) para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (BG) e após o processo de extração com água (WBG).

Observa-se na Figura 25 que a realização do processo de pré-tratamento da biomassa proporcionou uma mudança no comportamento da decomposição, sendo esta mudança devida principalmente a possível remoção de alguns extratos orgânicos e inorgânicos solúveis.

A partir da TG na Figura 25a é possível notar que a decomposição do WBG iniciou em uma temperatura mais elevada quando comparado com o BG, este fenômeno pode estar relacionada com a ausência de alguns compostos orgânicos que se decompõem em baixas temperaturas, o qual foram removidas por meio do pré-tratamento. Ainda se observa que o resíduo final do processo de decomposição da biomassa foi reduzido quando passado pelo pré-tratamento, isto ocorre devido a remoção das cinzas presentes na amostra, principalmente os alcalinos (K e Na) e alcalinos terrosos (Mg e Ca), como observado por alguns autores, (ZOLIN *et al.*, 2001; ROSS *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2012).

Fahmi *et al.* (2008) apresenta o relacionamento entre o rendimento de líquido, resultante da pirólise de diferentes espécies de biomassa, e o conteúdo de cinzas, sendo demonstrado que quanto menor for o conteúdo de cinzas menor o rendimento de líquido final do processo de pirólise, onde este comportamento é observado para todas as espécies de biomassa. Este fenômeno, de acordo com Raveendran e Ganesh (1998), ocorre devido a presença de Na e K na biomassa, o qual promovem a degradação da lignocelulose em baixas temperaturas polimerizando alguns compostos voláteis e produzindo um maior rendimento de sólido e líquido final. Deste modo, a escolha da utilização do pré-tratamento para o

processo de pirólise pode ser influenciada pela escolha das características do produto final desejado.

5.7. Análise Cinética

5.7.1. Estudo dos Parâmetros Cinéticos

O estudo e avaliação dos parâmetros cinético do processo de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados por meio de termogravimetria onde cada análise utilizou aproximadamente 10 mg da amostra de biomassa em um diâmetro de partícula de $<63 \mu\text{m}$. Os cálculos dos parâmetros cinéticos foram selecionados a partir os dados termogravimétricos correspondentes a região de temperatura de decomposição entre $150 \text{ }^\circ\text{C}$ à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual representa aproximadamente 93,8% da massa sólida, em base seca, convertida a gás (voláteis) em atmosfera inerte, como é mostrado na Figura 26.

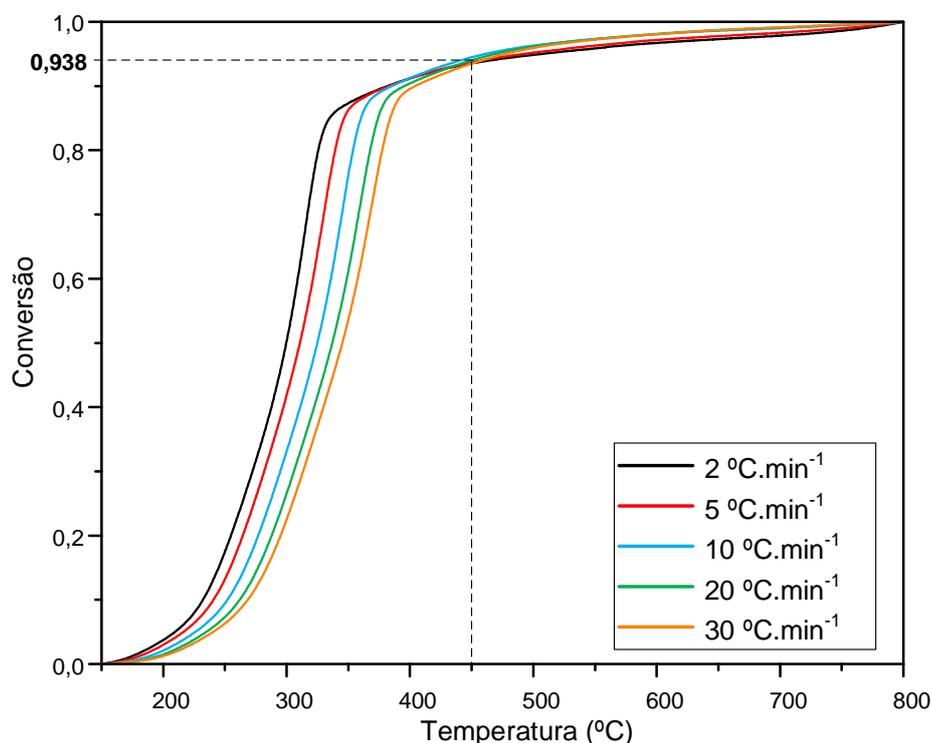


Figura 26. Conversão do bagaço de cana-de-açúcar em base seca e sob diferentes razões de aquecimento.

A faixa de conversão global da biomassa seca entre 0 à 0,938, apresentada na Figura 26, é associada ao processo de decomposição majoritária da hemicelulose e celulose, anteriormente discutida na seção 5.5 e Figura 18, o qual representa a região onde há a maior perda de massa da amostra com a elevação da temperatura. Deste modo, justificada a escolha da região de estudo, os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo de reação ($f(\alpha)$), foram calculados utilizando os dados termogravimétricos do bagaço de cana-de-açúcar, com tamanho de partícula de $<63 \mu\text{m}$, em cinco diferentes razões de aquecimento (2, 5, 10, 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

5.7.2. Avaliação da Energia de Ativação

Os dados das diferentes razões de aquecimento foram aplicadas nos métodos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), onde através do ajuste linear dos resultados pode-se obter os gráficos apresentados na Figura 27.

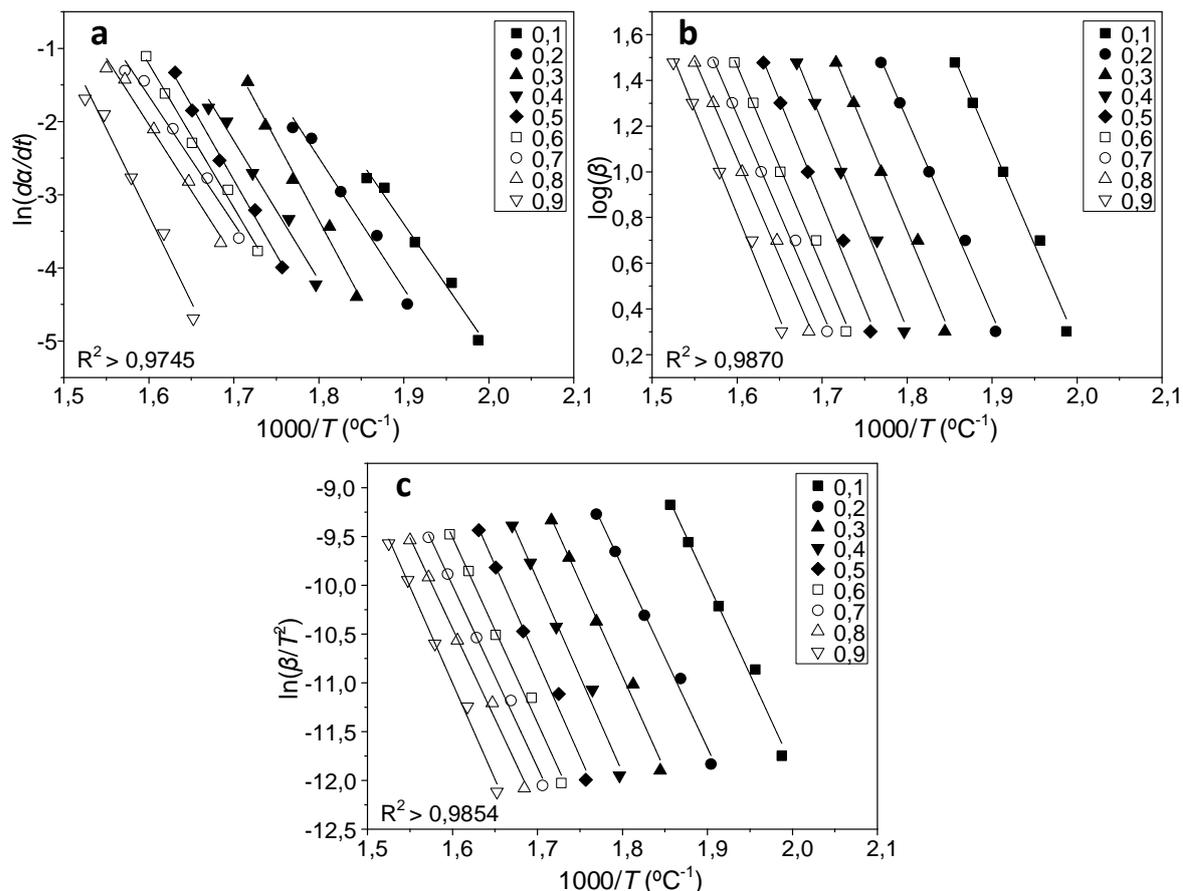


Figura 27. Ajuste linear dos resultados obtidos da aplicação dos métodos de (a) Friedman, (b) FWO e (c) KAS na faixa de conversão de 0,1 a 0,9.

Na Figura 27 nota-se uma gradual aproximação dos ajustes lineares, obtidas pelas equações isoconversionais, de acordo com a evolução da conversão. Quando a conversão apresenta-se entre $0,1 < \alpha < 0,3$ um maior espaçamento entre as retas é observado, isto está relacionado a etapa inicial da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar, onde em baixas temperaturas ocorre, de forma lenta, a perda de massa inicial dos compostos como a hemicelulose e lignina (Figura 18). Posteriormente, com o início da decomposição da celulose, juntamente com a elevada temperatura, a decomposição dos componentes da biomassa ocorre de forma mais rápida, e conseqüentemente, convertendo o sólido em gás em uma menor faixa de temperatura. Na literatura este comportamento também é observado por Yao et al. (2008) em vários tipos de biomassa vegetais.

Os ajustes lineares paralelos, observados para os resultados em cada método isoconversional integral (Figura 27b e Figura 27c), podem indicar que energia de ativação apresenta valor constante em uma grande faixa de conversão, onde, conseqüentemente, implica na possibilidade da reação de decomposição térmica estar ocorrendo por meio de

um único mecanismo de reação (YAO *et al.*, 2008). Entretanto, sabe-se que os processos de decomposição da biomassa sucedem de forma complexa, logo diversos mecanismos de reação podem ocorrer ao mesmo tempo (KAN, STREZOV e EVANS, 2016; WHITE, CATALLO e LEGENDRE, 2011). Por outro lado, um único mecanismo pode estabelecer dominância sobre o mecanismo de reação global.

Outro fator importante a se destacar na Figura 27 são as pequenas variações na inclinação dos ajustes lineares para o método diferencial (Figura 27a). Nos resultados do método diferencial de Friedman, o comportamento dos ajustes lineares não sucederam como as observadas para os métodos integrais (Figura 27b e Figura 27c). Esta diferença, deve-se ao fato dos métodos integrais apresentarem aproximações nos seus cálculos que, conseqüentemente, geram uma menor variação dos resultados (ruídos) com o decorrer da conversão, e por este motivo são frequentemente aplicados em estudos cinéticos heterogêneo (BROWN, 2001; WHITE, CATALLO e LEGENDRE, 2011; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Além disto, segundo Vyazovkin (2015) a aplicação do método de Friedman, através dos resultados de perda de massa da DTG, apresenta desvantagens devido a necessidade da utilização de um método numérico para a estimação do valor de da/dt .

Devido ao diferente comportamento dos ajustes lineares entre os métodos isoconversionais diferencial e integral na Figura 27, tem-se como resultado um diferente comportamento da energia de ativação em função da conversão. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos de E_a versus α para as equação de Friedman, FWO e KAS.

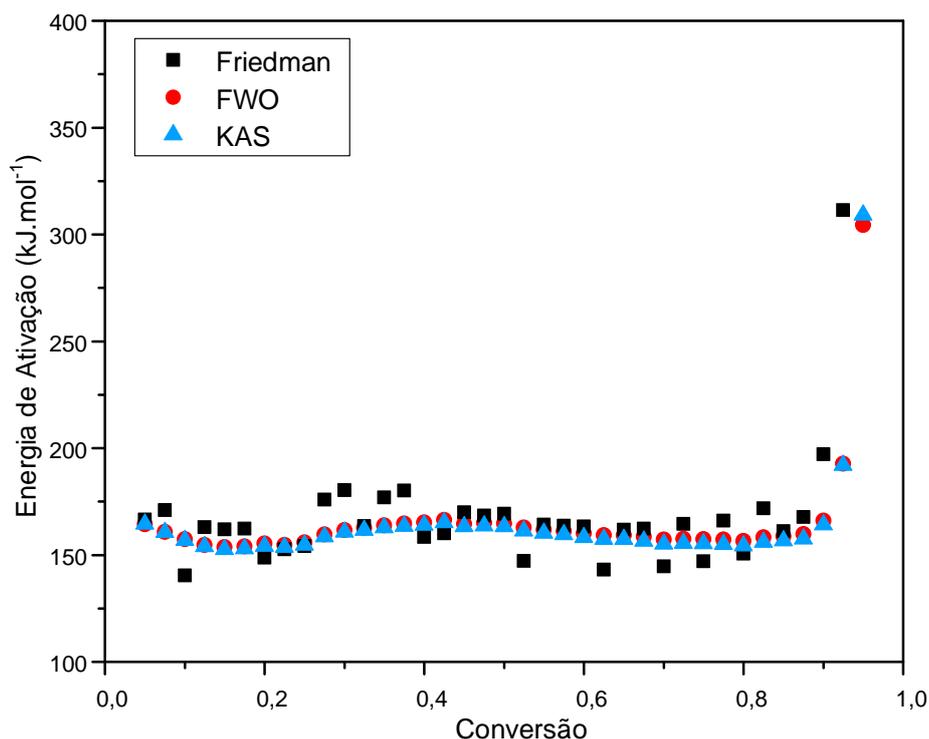


Figura 28 Sobreposição dos resultados de energia de ativação para os métodos de (■) Friedman, (●) FWO e (▲) KAS na faixa de conversão de 0,05 a 0,95

Na Figura 28 nota-se o diferente comportamento dos resultados para cada método. Para método de Friedman tem-se uma grande variação em uma pequena faixa de conversão, isto deve-se ao fato discutido anteriormente. A aplicação dos dados de perda de massa por meio de um método numérico introduziu ruídos, onde conseqüentemente resulta em imprecisões nos resultados (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). A variação da energia de ativação obtida para o método de Friedman na faixa de conversão de $0,05 < \alpha < 0,90$ apresentou valores entre 140,40-217,16 kJ.mol⁻¹.

Os resultados dos métodos isoconversionais integrais demonstraram um comportamento aproximadamente constante, apresentando pequenas variações no seu valor com o desenvolvimento da conversão. A energia de ativação para os métodos de FWO e KAS apresentaram respectivamente valores de 152,80-167,29 kJ.mol⁻¹ e 151,74-167,19 kJ.mol⁻¹, onde nota-se que os métodos integrais apresentaram valores semelhantes, quando comparado com o método de Friedman.

Apesar da semelhança do comportamento da energia de ativação para os métodos FWO e KAS na Figura 28, segundo Starink (2003), o método de KAS apresenta melhor

aplicação devido ao menor erro relativo na energia de ativação da equação, quando comparado com o método de FWO.

Na faixa de conversão de $0,90 < \alpha < 0,95$ a energia de ativação apresenta uma grande elevação em seu valor para todos os métodos, este comportamento também é observado em outros trabalhos para diferentes tipos de biomassa (KIM e EOM, 2006; YAO *et al.*, 2008; BRACHI *et al.*, 2015). A elevação da energia de ativação ao fim do processo de conversão é associada a necessidade de uma grande quantidade de energia para a quebra das ligações de C-C do *biochar* que se apresentam estáveis. Além disto, Vyazovkin (2011) destaca que este resultado indica a mudança no mecanismo de reação de decomposição.

Apesar da biomassa apresentar um complexo processo de decomposição térmica, resultando em uma variação no valor de E_{aa} , o seu valor médio ($E_{a,méd}$) pode ser útil na comparação do processo de pirólise de diferentes biomassas. A partir desta comparação, é possível obter informações iniciais sobre a aplicabilidade da biomassa estudadas, pois a $E_{a,méd}$ pode representar a quantidade de energia química requerida para a ocorrência da devolatilização. Deste modo, a Tabela 10 tem por finalidade apresentar os resultados de $E_{a,méd}$ de diferentes biomassas, sendo possível compara-las com os resultados obtidos no trabalho atual.

Tabela 10. Dados de energia de ativação média para diferentes biomassas

Referência	Biomassa	Nº de β	Faixa de Temperatura	Método	$E_{a,méd}$ (kJ.mol ⁻¹)
Jiang <i>et al.</i> (2015)	Pellet de Lodo	4	RT-800 °C	FWO	140,75
Zanatta <i>et al.</i> (2016)	Bagaço de cana-de-açúcar	5	RT-900 °C	FWO	134,60
Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)	Palha de cana-de-açúcar	4	200-450 °C	Friedman	149,71
Yao <i>et al.</i> (2008)	Bagaço de cana-de-açúcar	6	25-800 °C	Friedman	168,50
				FWO	169,50
	Friedman			164,10	
	FWO			162,80	
Palha de arroz	Friedman	197,60			
	FWO	195,90			
Ounas <i>et al.</i> (2011)	Bagaço de cana-de-açúcar	4	27-627 °C	FWO	178,25
Slopiecka <i>et al.</i> (2012)	Madeira de Populos	4	100-700 °C	FWO	158,58
				KAS	157,27
Braga <i>et al.</i> (2014)	Capim elefante	3	200-400 °C	KAS	227,20
Trabalho atual	Bagaço de cana-de-açúcar	5	150-450 °C	Friedman	164,07 ± 9,10
				FWO	159,63 ± 3,13
				KAS	158,22 ± 3,48

RT: Temperatura ambiente

A Tabela 10 apresenta os valores de $E_{a,méd}$ obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar, do trabalho atual, onde foram obtidos os valores de $164,07 \pm 9,10$ kJ.mol⁻¹, $159,63 \pm 3,13$ kJ.mol⁻¹ e $158,22 \pm 3,48$ kJ.mol⁻¹ para os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS, respectivamente, na faixa de conversão de $0,05 < \alpha < 0,90$. Verifica-se nos resultados da Tabela 10 que a $E_{a,méd}$ do bagaço de cana-de-açúcar obtida por Yao *et al.* (2008) apresentou valores próximos ao deste trabalho, enquanto que Zattana *et al.* (2016) obteve um valor menor ($134,60$ kJ.mol⁻¹). Esta divergência pode ocorrer devido a diversos fatores, dentre eles a faixa de temperatura, massa da amostra, equipamento, diâmetro de partícula, além das características da biomassa (WHITE, CATALLO e LEGENDRE, 2011).

Alguns estudos, como o de Braga *et al.* (2014) e Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), realizaram o cálculo de $E_{a,méd}$ sob uma faixa de temperatura próxima a utilizada no trabalho atual. Observa-se que a $E_{a,méd}$ para a formação do complexo ativado e, conseqüentemente, a efetiva quebra das ligações químicas da lignocelulose apresenta-se de forma intermediária entre as biomassas palha da cana-de-açúcar ($149,71$ kJ.mol⁻¹) e capim elefante ($227,20$ kJ.mol⁻¹). Para um processo de pirólise real da biomassa, é preferível o material que

apresente um menor valor de energia de ativação, isto devido a menor necessidade de energia para que a devolatilização ocorra, levando em consideração o princípio da energia de ativação (FOGLER, 2009; VYAZOVKIN, 2015). Entretanto, para a pirólise, o rendimento final de compostos gasosos e líquidos, que apresentam características de combustível, é um fator que deve ser levado em consideração.

Observa-se, na Tabela 10, que os métodos isoconversionais de Friedman e FWO são os mais frequentemente utilizados para a avaliação dos parâmetros cinéticos da pirólise. Este fato pode, possivelmente, decorrer devido a facilidade do desenvolvimento de um algoritmo, para a resolução das equações, utilizando programas básicos (*e.g.* Excel), pois *software*, apropriados para a realização desses cálculos, apresentam um alto custo. Além disto, devido, possivelmente, a necessidade de *software* grande variedade de estudos voltados a investigação do comportamento da biomassa, sob variação de temperatura, restringe-se a obtenção de um único parâmetro cinético, a energia de ativação, através dos métodos isoconversionais. Entretanto, há na literatura meios de estimar o fator pré-exponencial e modelo de reação a partir dos dados de energia de ativação obtidos.

5.7.3. Avaliação do Fator pré-exponencial

O fator pré-exponencial é um outro parâmetro cinético importante que auxilia na predição do comportamento térmico. Entretanto, devido a incapacidade da obtenção do A por meio dos métodos isoconversionais, sua estimativa foi realizada através do efeito de compensação (Equação 17 e Equação 18). Como discutido na seção 3.3, o efeito de compensação utiliza diferentes modelos de reação aplicados a métodos de ajuste, a fim de determinar diferentes valores de E_{aj} e A_j , e a partir desses valores, construir uma equação que estime os valores de A_α , com base nos dados de $E_{\alpha\alpha}$ obtidos pelos métodos isoconversionais. Deste modo, a Figura 29 apresenta o ajuste linear obtido pela utilização dos diferentes modelos de reação (Tabela 5) para a obtenção dos parâmetros de efeito de compensação.

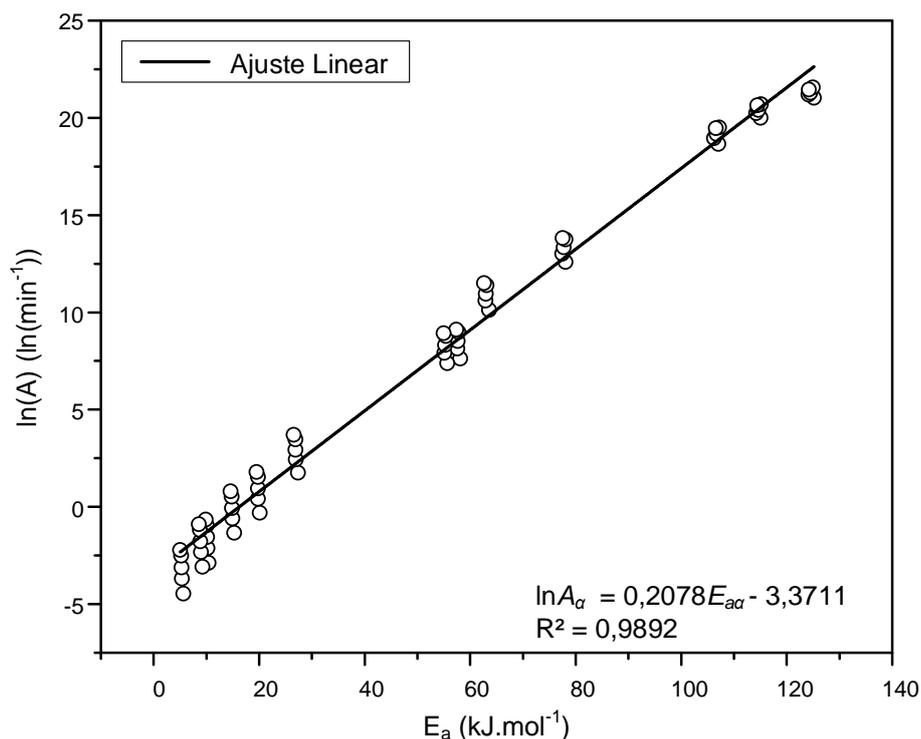


Figura 29. Ajuste linear para os resultados do efeito de compensação em cinco diferentes razões de aquecimento utilizando os modelos de reação P2, P3, P4, P2/3, F1, R2, R3, D1, D2, D3, A2, A3 e A4

Observa-se, na Figura 29, que a aplicação dos modelos de reação ao método de ajuste proporcionou uma equação linear com um bom coeficiente de regressão (R^2), apresentando valor de 0,9892. Este coeficiente de regressão demonstra que os parâmetros da equação linear podem ser utilizados na avaliação dos valores de A_α com uma boa aproximação. Como parâmetros da equação linear foram obtidos os valores de 0,2078 e 3,3711 para a e b , respectivamente, para o efeito de compensação do bagaço de cana-de-açúcar.

A partir da equação obtida pelo efeito de compensação, tornou-se possível obter os valores de $\ln(A_\alpha)$ para o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, como mostra a Figura 30.

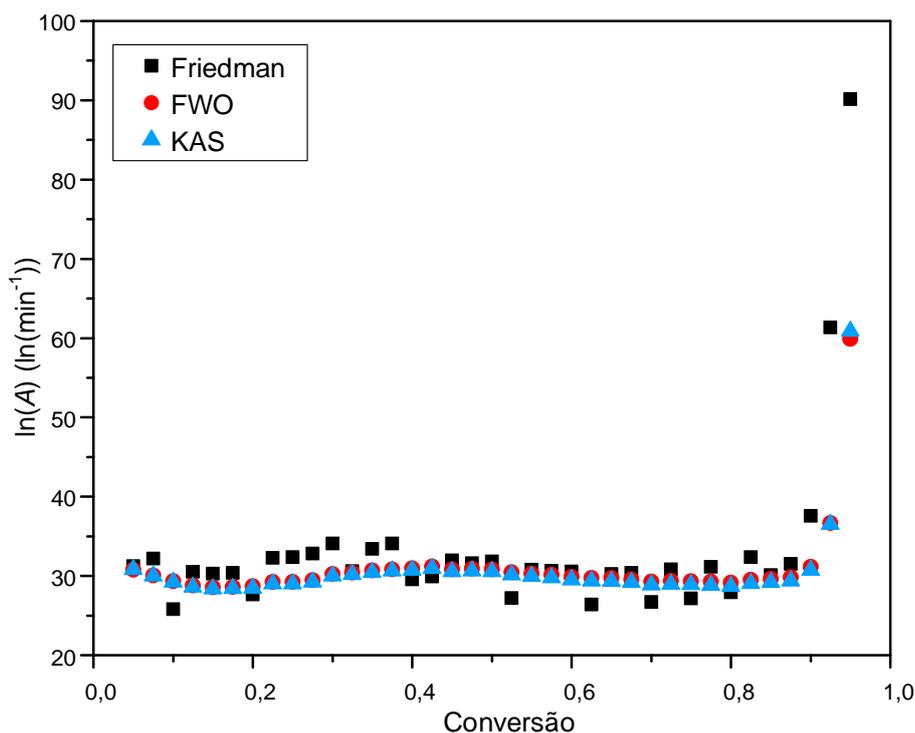


Figura 30. Sobreposição dos resultados do fator pré-exponencial, obtidos pelo efeito de compensação, para os métodos de (■) Friedman, (●) FWO e (▲) KAS na faixa de conversão de 0,05 a 0,95

Nota-se na Figura 30 que os valores de $\ln(A)$ em função da conversão apresentam comportamento semelhante ao observado na Figura 28, quando avaliou-se o E_a . Este comportamento ocorre devido a equação obtida pelo efeito de compensação apresentar forma linear, assim os resultados obtidos para $\ln(A_\alpha)$ apresentarão variação proporcional aos valores de $E_{a\alpha}$. Os valores médios de $\ln(A_\alpha)_{méd}$ obtido para os respectivos métodos de Friedman, FWO e KAS foram $30,73 \pm 1,87$, $29,81 \pm 0,64$ e $29,51 \pm 0,72$.

5.7.4. Avaliação do Modelo de Reação

O processo de pirólise ocorre de forma complexa, apresentando diferentes modelos de reação, devido à grande variedade de componentes presentes na biomassa, e deste modo tornando difícil a determinação do modelo de reação para cada um destes componente que são degradados consecutivamente (RANZI *et al.*, 2008). Entretanto, a determinação de um modelo global de reação pode ser estimada a partir do prévio conhecimento dos valores de $E_{a\alpha}$ e A_α , aplicada equação como apresentando na seção 3.3. Deste modo, o modelo de reação

foi estimado a partir da sobreposição de curvas via determinação do valor de $g(\alpha)$ e *masterplot* como mostra a Figura 31.

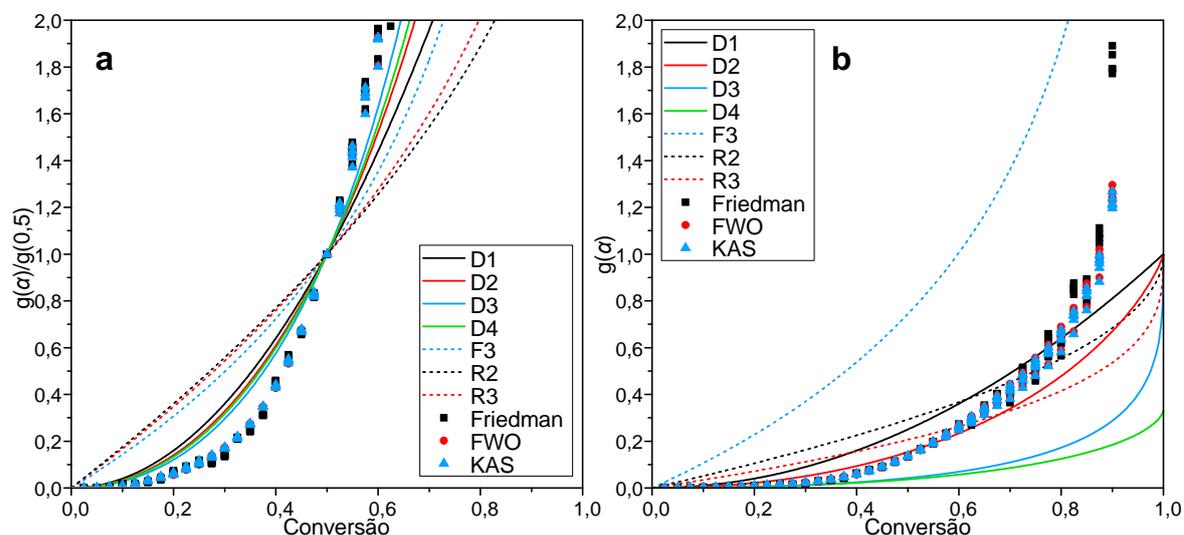


Figura 31. Avaliação do modelo de reação através de método de (a) *masterplot* e (b) ajuste a $g(\alpha)$

Na Figura 31 é possível notar que a aplicação dos valores de E_{aa} e A_{α} , para a determinação do modelo de reação do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, não apresentou um completo ajuste as curvas teóricas, isto ocorre devido ao complexo processo de decomposição. Por outro lado, nota-se que as curvas obtidas apresentam um comportamento similar as curvas teóricas, a pesar de não sobreporem por completo. Este comportamento pode auxiliar na avaliação, e seleção, do modelo de reação que melhor descreva o processo de pirólise da biomassa estudada.

De acordo com a Figura 31a nota-se que a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar apresenta um comportamento de um modelo de reação controlado pela difusão, entretanto não sobrepondo completamente as curvas teóricas. Por outro lado, na Figura 31b nota-se que os resultados comportam-se próximo à curva D2 entre $0 < \alpha < 0,6$. Assim, a partir destas observações, pode-se assumir que o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar estudado apresenta um modelo de reação global difusional D2.

O processo de difusão observado pode ter ocorrido devido, provavelmente, pelo conjunto formado pela quantidade de amostra sobre o porta-amostra na termobalança juntamente com o tamanho da partícula, o qual pode ter provocado uma resistência a transferência de massa com o aumento da temperatura. Segundo Khawam e Flangan (2006)

as reações heterogêneas de estado sólido para gás geralmente não são controladas pela transferência de massa exceto por reações reversíveis ou pelo consumo de calor.

5.7.5. Avaliação dos Parâmetros Cinéticos Calculados e Estimativa das Curvas de DTG

Uma vez obtido os valores dos parâmetros cinéticos, E_a , A e $f(\alpha)$, por meio de métodos matemáticos, torna-se necessário à avaliação desses valores alcançados, para assim, serem utilizados no auxílio de estudos mais detalhados sobre o processo de pirólise da biomassa estudada. Entretanto, como observado na seção 5.7.2 e 5.7.3, os valores de E_a e $\ln(A)$ variam em função da conversão, assim apresentando uma dificuldade na avaliação e aplicabilidade dos valores.

Uma solução, encontrada neste trabalho, é a utilização dos valores médios de E_a e $\ln(A)$ (Tabela 11), obtidos pelos métodos matemáticos, aplicados a equação cinética (Equação 15) para reação heterogêneas.

Tabela 11. Resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos isoconversionais e efeito de compensação

Parâmetro Cinético	Método Isoconversional		
	Friedman	FWO	KAS
$E_{a,méd}$ (kJ.mol ⁻¹)	164,07 ± 9,10	159,63 ± 3,13	158,22 ± 3,48
$\ln(A)_{méd}$ (ln(min ⁻¹))	30,73 ± 1,87	29,81 ± 0,64	29,51 ± 0,72
Modelo da Reação	D2	D2	D2

Assim, utilizando os dados da Tabela 11 na equação cinética é possível obter as Equações 30, 31 e 32, o qual representa o processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar para os resultados dos métodos de Friedman, FWO e KAS, respectivamente.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{e^{30,37}}{\beta} e^{-164070/RT} [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \quad \text{Equação 30}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{e^{29,81}}{\beta} e^{-159630/RT} [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \quad \text{Equação 31}$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{e^{29,51}}{\beta} e^{-158220/RT} [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \quad \text{Equação 32}$$

onde β ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) representa a razão de aquecimento, T (K) a temperatura, R ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) é constante universal dos gases e α é a conversão. A partir dessas equações torna-se possível realizar a predeterminação das curvas de perda de massa, e conversão, e assim compará-las com os resultados experimentais.

Para o cálculo da relação α versus T houve a necessidade da aplicação de um método numérico (RK4), isto devido ao resultado integração das equações não apresentarem uma solução analítica. Deste modo, a Figura 32 apresenta a comparação entre os resultados experimentais e os calculados a partir do método numérico RK4, na a faixa de temperatura entre $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

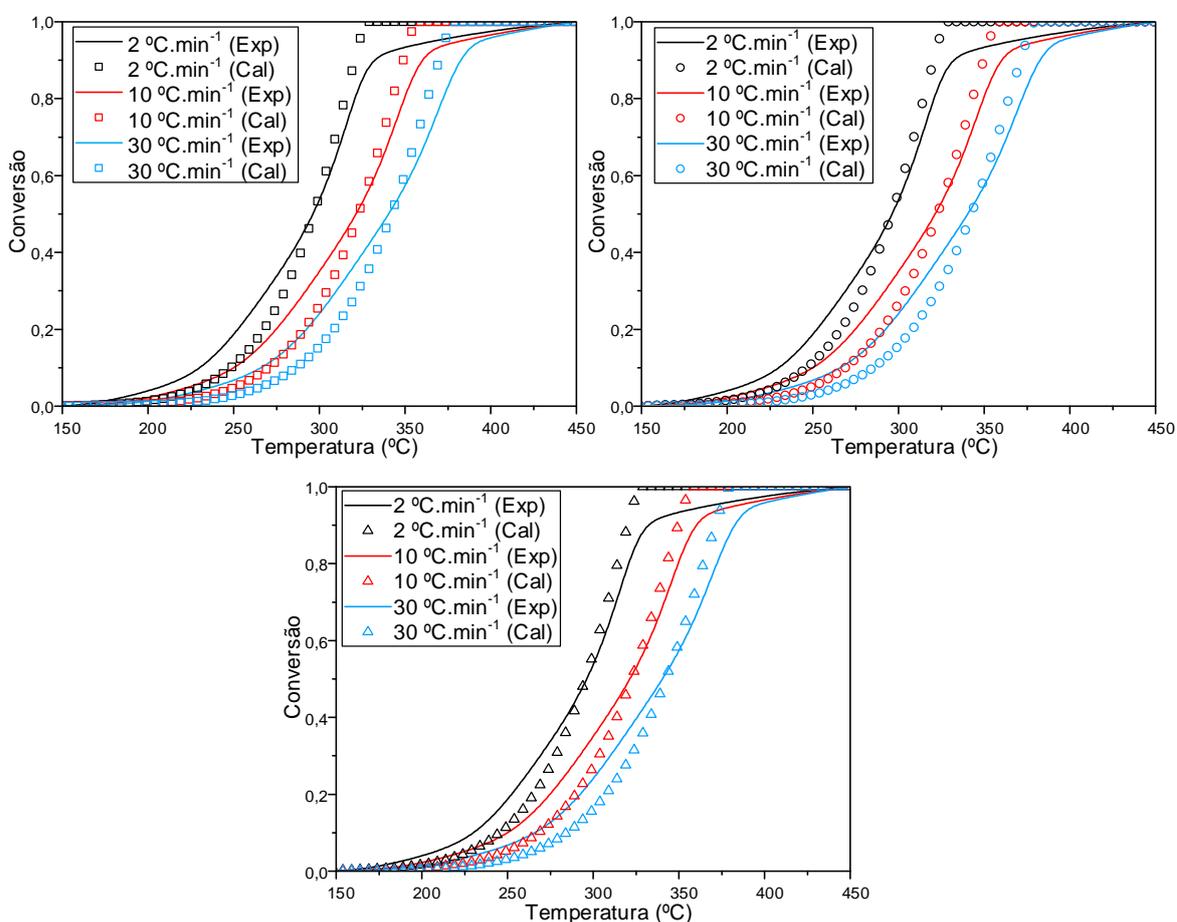


Figura 32. Comparação das curvas de conversão experimental e simuladas para os métodos de (\square) Friedman (\circ) FWO (Δ) KAS nas razões de aquecimento de 2, 10 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Observa-se, na Figura 32, que os resultados calculados não apresentam um bom ajuste a curva experimental, sendo este comportamento notado para todas as equações, desenvolvidas pelos resultados dos parâmetros cinéticos, aplicadas ao método numérico

RK4. Este fato, possivelmente, pode ser resultante do uso de um único valor de cada parâmetro cinético (E_a , A e $f(\alpha)$) para representar todo o processo de pirólise, que na realidade sucede-se por meio de várias reações química consecutivas como apresentado na seção 3.1.2.3.

A fim de se observar o erro médio entre os dados experimentais e calculados, para relação α versus T , foi utilizada a Equação 29, tendo como resposta a Figura 33.

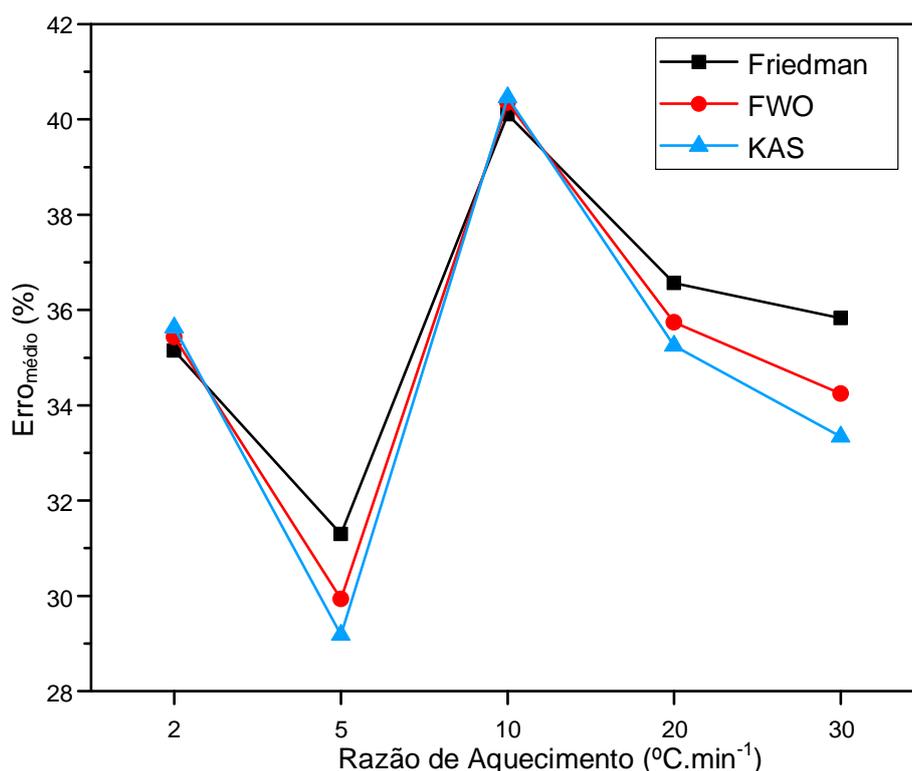


Figura 33. Erro médio (%) dos resultados calculados e simulados pelo método numérico RK4

Nota-se na Figura 33 que os erros médios encontrados variam entre 29-41%, sendo os erros médios mais elevados aqueles resultantes dos dados de parâmetros cinéticos obtidos a partir do método diferencial de Friedman. Por outro lado, os menores valores de erro são observados para os dados dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do método integral de KAS. Esta diferença é proporcionada pela, possível, presença de ruídos nos resultados de E_{aa} para o método de Friedman, o qual proporcionaram uma maior desvio do valor de $E_{a,méd}$, e conseqüentemente resultaram em um erro maior que a observada para o método de KAS.

A diferença dos erros médios para os métodos integrais (FWO e KAS), pode ter sido originado pelos diferentes métodos numéricos utilizados por cada autor para proporcionar uma resolução analítica a Equação 15.

A partir os dados da conversão, calculados por meio do método numérico RK4, torna-se possível obter as curvas de DTG_{cal} para cada razão de aquecimento, e assim compara-las com os resultados experimentais. Entretanto, deve-se, inicialmente, levar em consideração que o processo de pirólise está relacionado a eliminação do material volátil, *i.e.*, durante os cálculos deve-se ter o prévio conhecimento da composição de material volátil em base seca na amostra, o qual é obtida a partir da análise imediata. Deste modo, levando em consideração as propostas anteriormente citadas, torna-se possível obter a Figura 34.

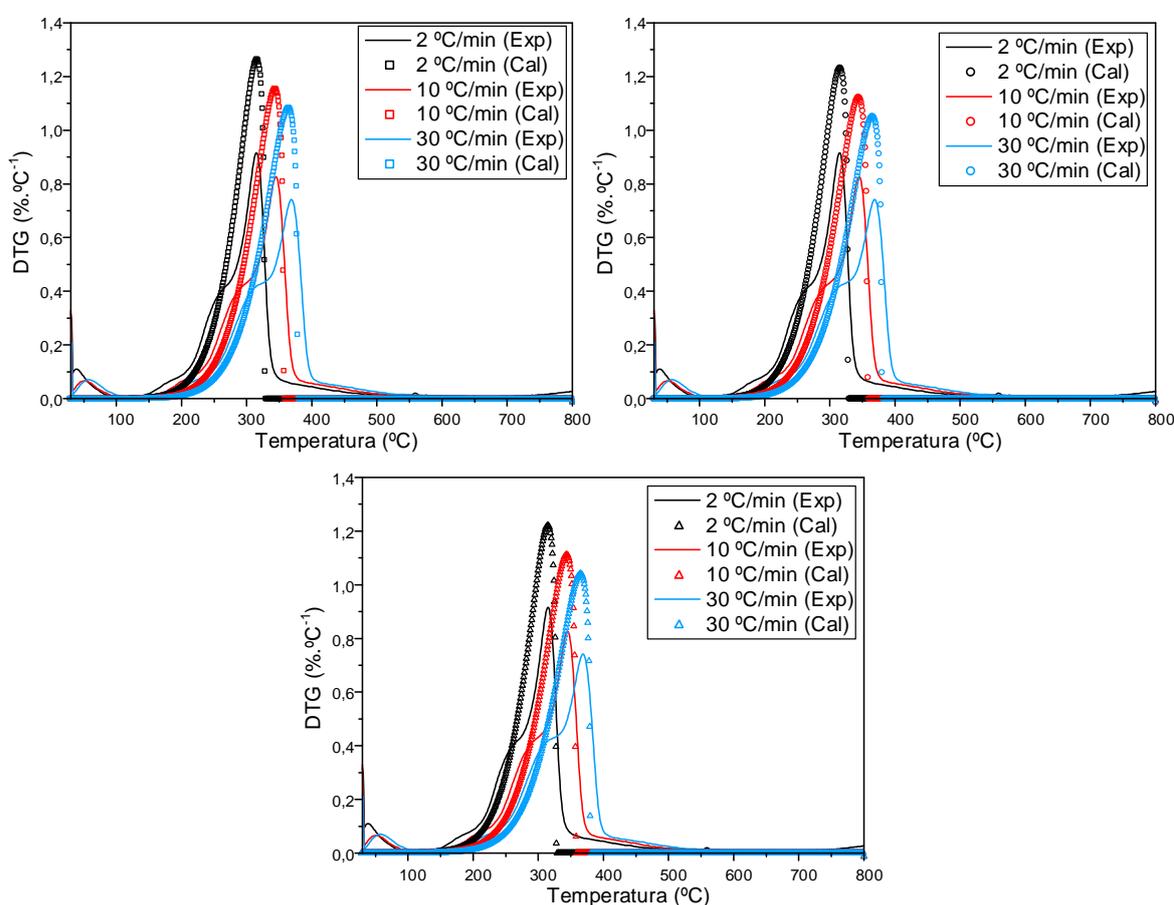


Figura 34. Comparação das curvas de DTG experimental e calculada para os métodos de (\square) Friedman (\circ) FWO (Δ) KAS nas razões de aquecimento de 2, 10 e 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Observa-se na Figura 34 que as curvas de DTG_{cal} calculadas, a partir dos dados obtidos de todos os métodos isoconversionais, apresentaram apenas um pico de perda de massa, o qual é resultante da única inflexão observada na Figura 32. Devido à presença deste

único pico de perda de massa algumas áreas, como as observadas entre as temperaturas de 150-200 °C e 350-500 °C, não são representadas na curva calculada, assim resultando em um elevado valor da derivada, quando comparado com os resultados experimentais. A área total da curva de DTG_{cal} representa o processo de decomposição global da biomassa em estudo, sendo este igual ao valor do teor de material volátil obtido pela análise imediata.

Por outro lado, apesar do diferente comportamento entre as curvas experimentais e simuladas, a temperatura onde há maior velocidade de perda de massa (T_{pico}) pode auxiliar no entendimento das curvas em razões de aquecimento elevados. Deste modo, a Tabela 12 apresenta a comparação entre as temperaturas experimentais e simuladas onde há maior velocidade de perda de massa.

Tabela 12. Comparação entre T_{pico} experimentais e calculadas a partir dos métodos isoconversionais

Razão de Aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura - T_{pico} (°C)			
	Experimental	Calculado		
		Friedman	FWO	KAS
2	316	315	315	315
10	343	345	344	344
30	364	369	365	365

Na Tabela 12 é possível observar que os valores de T_{pico} obtidas a partir dos métodos isoconversionais apresentam-se próximas a experimental. Nota-se que com a elevação da razão de aquecimento uma maior diferença entre T_{pico} experimental e calculado é observado para os dados obtidos por meio do método de Friedman. Esta diferença torna a Equação 30, obtida a partir do método de Friedman, inapropriado para a estimação do comportamento da pirólise da biomassa estudada em razões de aquecimento elevadas.

Por outro lado, as equações que utilizam os dados obtidos através dos métodos de FWO e KAS apresentaram valor de T_{pico} semelhantes e próximas as experimentais, com uma diferença de ± 1 °C. Deste modo, a Equação 31 e Equação 32 são mais apropriadas para a estimação do comportamento térmico em razões de aquecimento elevadas.

Nota-se que os valores de T_{pico} obtidos são associados a decomposição majoritária da celulose presente na lignocelulose (Seção 5.5), deste modo as equações também podem auxiliar na identificação da decomposição da celulose na biomassa.

5.7.6. Predeterminação da curva de DTG para pirólise rápida

Os analisadores termogravimétricos convencionais são bastante utilizados na área energética na avaliação do processo de pirólise de combustíveis, tais como a biomassa. Entretanto, esses analisadores são frequentemente aplicados no estudo da pirólise lenta, isto por trabalharem, geralmente, a uma razão de aquecimento máximo de $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Assim, processos como a pirólise rápida, que apresentam razões de aquecimento entre 1000 a 10000 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, não podem ser avaliados por esta técnica (BRIDGWATER, 2012; BASU, 2013). Entretanto, os dados obtidos por meio dos métodos isoconversionais apresentam uma promissora forma de se estimar as curvas em razões de aquecimento elevadas.

Como observado na seção anterior, os métodos integrais apresentam uma melhor resposta de T_{pico} , o qual representa a temperatura onde se tem uma maior velocidade de perda de massa na pirólise. Deste modo, a Figura 35 apresenta a curva de DTG_{cal} obtida a partir da Equação 32 (método de KAS) para as razões de aquecimento de 1000 e 10000 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

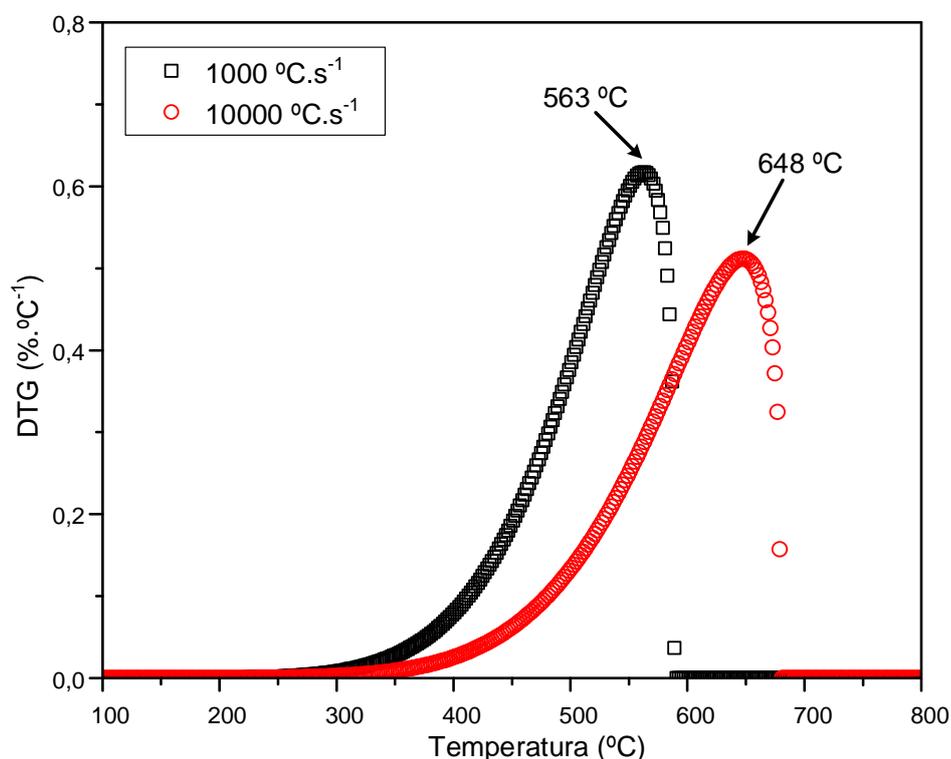


Figura 35. Predeterminação das curvas de DTG_{cal} para as razões de aquecimento de (\square) 1000 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ e (\circ) 10000 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ a partir do método de KAS

Verifica-se na Figura 35 que as temperaturas onde se tem a maior velocidade de perda de massa ocorrem em 563 °C e 648 °C, que representam respectivamente as razões de aquecimento de 1000 °C.s⁻¹ e 10000 °C.s⁻¹. Este resultado demonstra a aplicabilidade da equação, pois segundo Basu (2013) o valor de T_{pico} para a pirólise rápida ocorre geralmente abaixo de 650 °C e baixos tempos de residência, quando se tem o interesse de obter como produto o bio-óleo.

5.7.7. Alternativa para a predeterminação dos parâmetros cinéticos com um erro menor

Observou-se anteriormente que a curva de DTG_{cal} do processo de pirólise, calculado a partir dos valores médios dos parâmetros cinético da conversão global, apresenta apenas um único pico, e a área da curva pode ser associada ao processo conversão sólido-gás global da biomassa. Entretanto, como observado nos resultados experimentais, na curva de DTG_{exp} tem a presença de um “ombro”, que retrata a presença de um componente sendo degradado de forma majoritária, onde a curva que o representa está sendo sobrepostas a curva posterior.

Afim de se obter um melhor resultado da predeterminação das curvas de DTG_{exp} , este trabalho apresenta uma alternativa para a realização dos cálculos, no qual utiliza a avaliação e predeterminação da pirólise, no qual utiliza como base o modelo proposto por Liu *et al.* (2002) chamado de “*Pseudo Bi-component Separate-stage Model*” (PBSM).

Liu *et al.* (2002) realizou o estudo da decomposição térmica em atmosfera oxidante de componentes lignocelulósicos, onde os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio do método de ajuste. A fim de se obter as regiões onde ocorre os picos de decomposição térmica, o autor propôs dividir a curva de decomposição em duas regiões, sendo considerada o processo de decomposição de pseudo-componentes. Assim, tomando como base o modelo proposto por Liu *et al.* (2002) a Figura 36 apresenta as curvas de DTG_{exp} com as suas respectivas regiões para o estudo cinético.

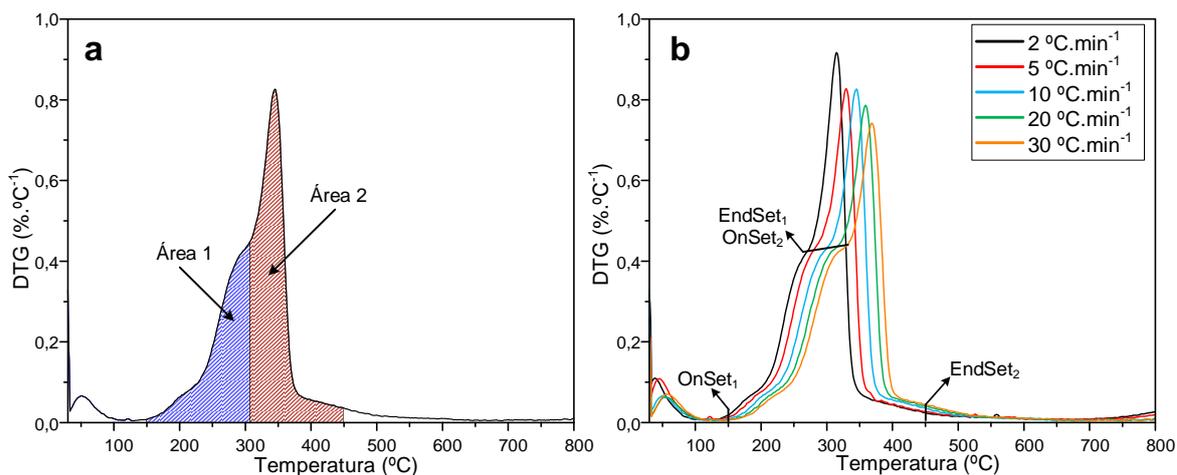


Figura 36. (a) Curva experimental da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dividida em duas regiões (b) Sobreposição das curvas de DTG_{exp} para as razões de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Para este estudo, inicialmente, foram selecionadas duas regiões como observado na Figura 36a. A primeira região, chamada de Área 1, inicia-se em uma temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (OnSet_1) e termina sempre ao fim do ombro de cada DTG_{exp} (EndSet_1), enquanto a segunda região, chamada Área 2, inicia-se ao fim da primeira a área (OnSet_2) e conclui a uma temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EndSet_2).

Verifica-se na Figura 36b que os dados de massa que representam EndSet_1 e OnSet_2 variam de acordo com a razão de aquecimento, sendo diretamente proporcional a temperatura, *i.e.*, quando a razão de aquecimento aumenta a temperatura que representa EndSet_1 e OnSet_2 também aumenta. Esta variação dos valores de EndSet_1 e OnSet_2 representa a particularidade deste estudo em relação ao realizado por Liu *et al.* (2002).

Os valores obtidos para EndSet_1 e OnSet_2 na Figura 36b foram de $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $305\text{ }^{\circ}\text{C}$, $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $325\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente para as razões de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Com base nesses dados, os parâmetros cinéticos E_a , A e $f(\alpha)$ foram calculados e obtidos respectivamente a partir do método de KAS, efeito de compensação e ajuste as curva de *masterplot* e $g(\alpha)$ para a Área 1 e Área 2 como apresentando na Figura 37. O método de KAS foi selecionado devido ao menor erro médio observado na seção 5.7.5.

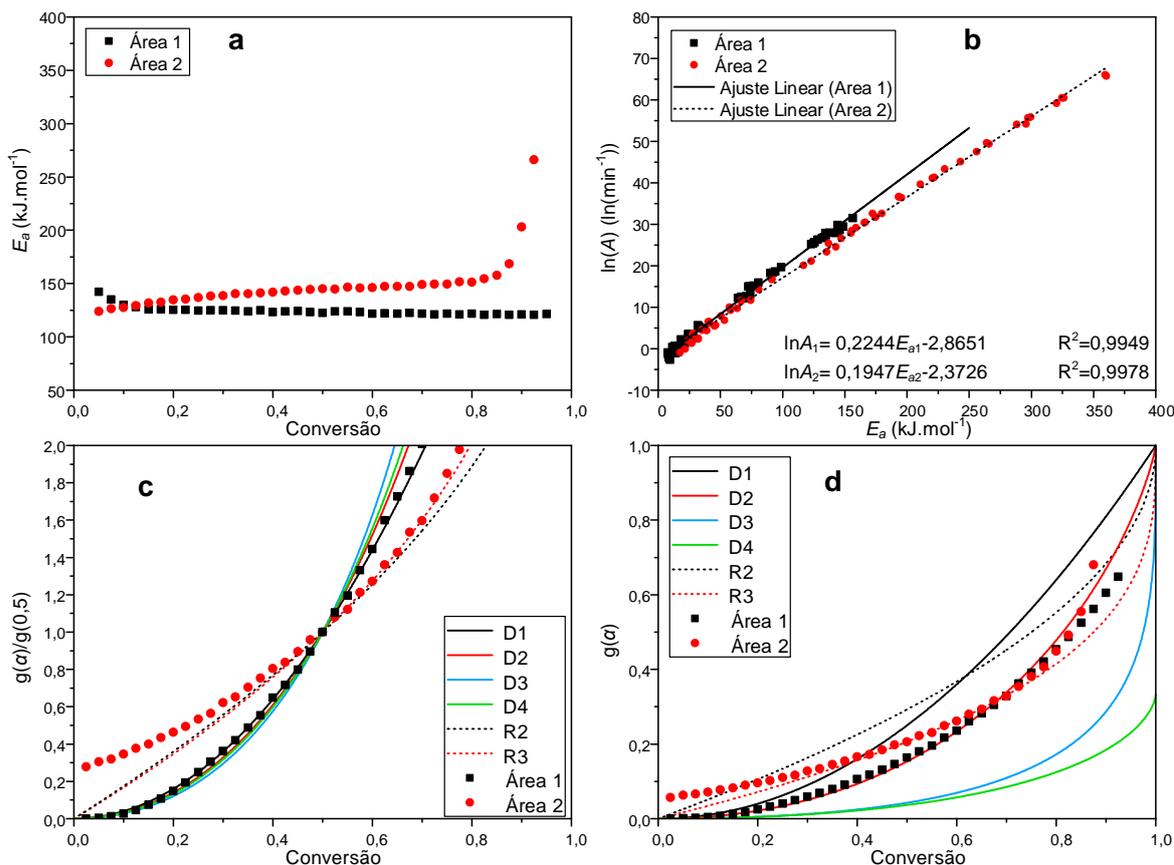


Figura 37. (a) Sobreposição dos resultados de energia de ativação para a (■) Área 1 e (●) Área 2 obtidas a partir o método de KAS (b) Ajuste linear para os resultados do efeito de compensação para a (■) Área 1 e (●) Área 2 utilizando os modelos de reação P2, P3, P4, P2/3, F1, R2, R3, D1, D2, D3, A2, A3 e A4 (c) Avaliação do modelo de reação através de método de masterplot para a (■) Área 1 e (●) Área 2 e (d) Avaliação do modelo de reação através de método de ajuste a $g(\alpha)$ para a (■) Área 1 e (●) Área 2.

Na Figura 37a observa-se que a separação das regiões da curva de DTG_{exp} proporcionou um diferente comportamento de E_{aa} em cada Área. Na Área 1 a energia de ativação exibe pequenas variações no seu valor, o qual resulta em um menor desvio do seu valor médio ($123,93 \pm 2,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Na Área 2 a energia de ativação apresentou um discreto crescimento com a elevação da conversão entre a faixa de $0,05 < \alpha < 0,85$, enquanto entre as conversões de $0,85 < \alpha < 0,95$ observa-se um aumento de onde o valor de E_{aa} . O valor de $E_{a,méd}$ para a Área 2 foi de $143,52 \pm 7,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Estes valores de $E_{a,méd}$ de cada Área apresentaram-se menor que o valor quando utilizado a conversão total ($158,22 \pm 3,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

O fator pré-exponencial médio, expresso por seu resultado logaritmo natural $(\ln(A))_{méd}$, foi obtido para cada área por meio do efeito de compensação, como mostra a

Figura 37b, tendo como resultado os valores de $24,94 \pm 0,49 \ln(\text{min}^{-1})$ e $25,69 \pm 1,49 \ln(\text{min}^{-1})$ respectivamente para as Áreas 1 e 2.

Por fim, o modelo de reação ($f(\alpha)$) foi avaliado por meio do método de *masterplot* e por ajuste aos valor de $g(\alpha)$ utilizando os dados de $E_{a\alpha}$ e $\ln(A)_\alpha$ obtidos através do método de KAS e efeito de compensação. Como resultado, nota-se que na Área 1 a reação ocorre através do modelo difusional, tendo como melhor ajuste ao modelo D2. Este comportamento difusional da Área 1 ocorre, possivelmente, pela transferência de massa dos compostos devolatilizados entre os poros da amostra e a atmosfera. Na Área 2 evidencia-se um comportamento de contração, tendo como melhor ajuste o modelo de reação R3. Com a elevação da temperatura o número de poros da partícula aumenta, deste modo a difusão pelos poros deixa de controlar a reação (DUFOR *et al.*, 2011).

A partir da avaliação dos parâmetros cinéticos de cada área tornou-se possível descrever a Equação 33.

$$\frac{d\alpha}{dT} \begin{cases} \eta_1 \frac{d\alpha_1}{dT} = \frac{e^{24,94}}{\beta} e^{-123930/RT} [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \\ \eta_2 \frac{d\alpha_2}{dT} = \frac{e^{25,69}}{\beta} e^{-143520/RT} [3(1-\alpha)^{2/3}] \end{cases} \quad \text{Equação 33}$$

A Equação 33 mostra que o processo de decomposição total ($d\alpha/dT$) é descrito como a soma das decomposições de cada área, sendo η a porcentagem de massa convertida em cada região. Utilizando o método numérico RK4 a cada equação tornou-se possível obter as curvas presentes na Figura 38.

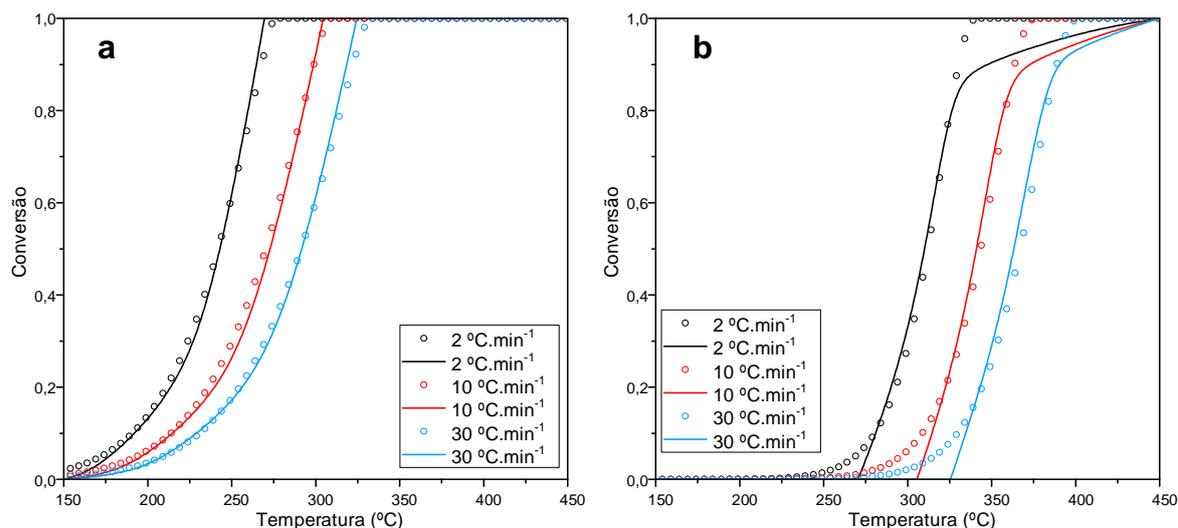


Figura 38. Comparação das curvas de conversão (—) experimental e (○) simuladas para a (a) Área 1 e (b) Área 2 nas razões de aquecimento de 2, 10 e 30 °C.min⁻¹

Na Figura 38 observa-se que, diferente dos resultados de conversão utilizando o valor médio da conversão global (Figura 32), a divisão da curva de DTG_{exp} em regiões proporcionou um melhor ajuste a curva, principalmente para a Área 1. Para a Área 1, região que representa a decomposição majoritária da hemicelulose, observa-se que a aplicação do modelo D2 a equação apresentou um bom ajuste aos resultados experimentais, enquanto que para a Área 2, o ajuste apresentou melhor resultado entre as conversões de $0,1 < \alpha < 0,8$.

Semelhantemente ao realizado para os resultados da conversão global, os dados de conversão, calculados pelo método numérico RK4, foram utilizados para a obtenção das curvas de DTG_{cal} em cada razão de aquecimento. Para este método adaptado do trabalho de Liu *et al.* (2002), deve-se levar em consideração que a porcentagem média de perda de massa de cada região representa a composição de material volátil da amostra. Deste modo, torna-se possível obter a Figura 38.

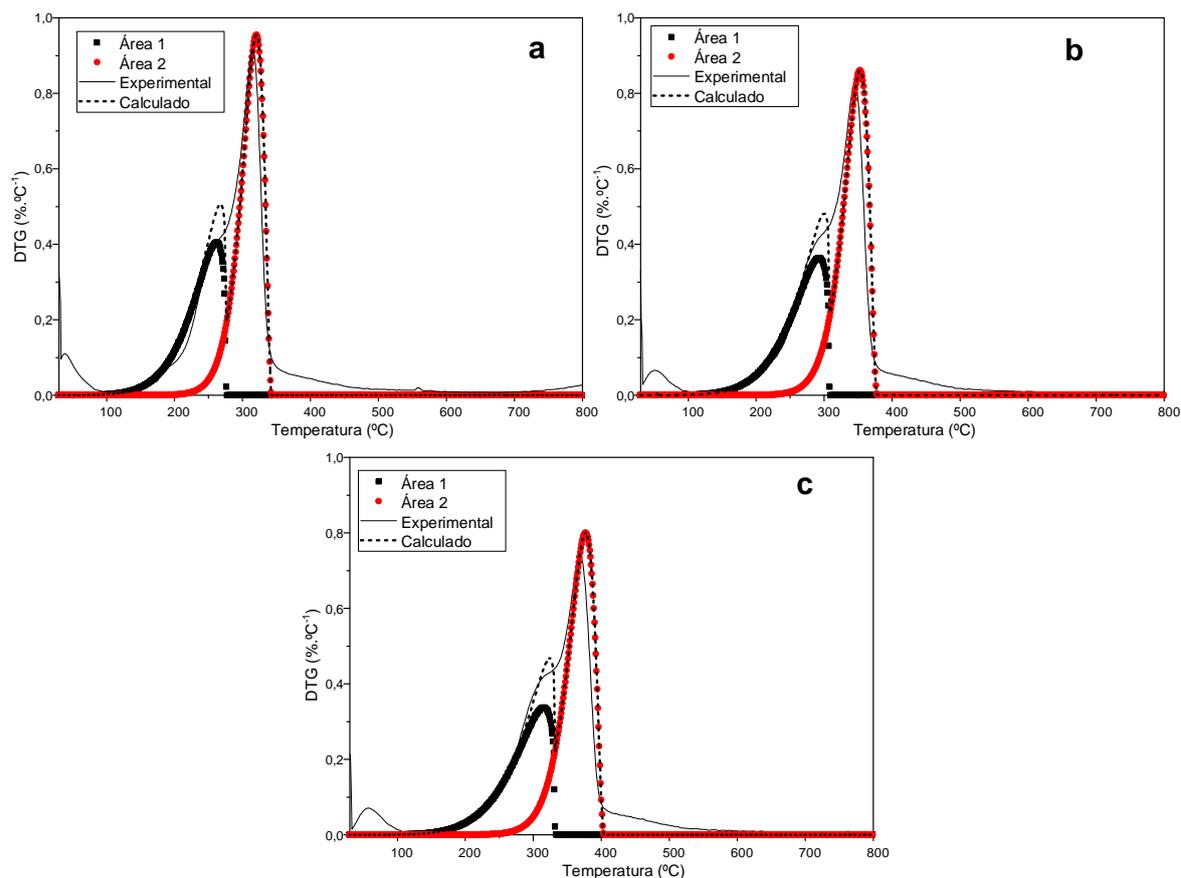


Figura 39. Sobreposição da curva de (—) DTG_{exp} e as curvas de (----) DTG_{cal} obtida por meio da soma dos resultados para a (■) Área 1 e (●) Área 2 para as razões de aquecimento de (a) $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, (b) $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (c) $30\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

Na Figura 39 verifica-se que algumas regiões não foram bem preenchidas pela curva, principalmente entre o fim da decomposição referente a Área 1 e início da Área 2, sendo resultante da interseção entre as regiões. Entretanto, nota-se que a separação de regiões de decomposição, para a obtenção dos parâmetros cinéticos através dos métodos isoconversionais, resultou em um melhor detalhamento da curva de DTG_{cal} se comparados aos resultados obtidos na Figura 34.

A partir dos resultados da Figura 39 pode-se verificar que a utilização dos dados de parâmetros cinéticos, obtidos por meio de métodos isoconversionais, representa uma boa alternativa para a predeterminação de curvas de decomposição térmica com uma boa aproximação e detalhamento dos estágios de decomposição.

6. CONCLUSÕES

- O bagaço de cana-de-açúcar estudo apresenta boa aplicabilidade em processos que envolvem a pirólise e gaseificação devido ao seu baixo teor de umidade (8,58%) e cinzas (7,90%), onde a quantidade de potássio presente nas cinzas pode auxiliar na pirólise e gaseificação como um catalisador para a maximização do rendimento de *biochar*. As composições de material volátil (76,92%), bem como a composição elementar, resultaram em um valor de PCS (17,35 MJ.kg⁻¹) superior a algumas biomassas já utilizadas em sistemas de combustão. Entretanto deve-se levar em consideração a concentração de SiO₂ (54,15%) nas cinzas se esta biomassa for utilizada neste tipo de sistema.
- A partir da curva de TG e DTG observou-se que o processo de pirólise ocorre entre as temperaturas de 150 °C a 450 °C, sendo encontrado a maior velocidade de decomposição térmica na temperatura de 344 °C (para razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹) referente a decomposição majoritário da celulose. Na DTG identificou-se a presença de um “ombro” que evidenciava eventos térmicos de demais compostos presentes na biomassa. A partir da deconvolução tornou-se possível a identificação, estimação e comparação dos componentes e seus respectivos picos de decomposição.
- A partir da análise dos efeitos da massa e do diâmetro da partícula observou-se que para o estudo cinético as amostras de massa de 10 mg e diâmetro menores que 63 µm podem apresentar os menores erros sistemáticos, necessitando de um processo inicial de purga para a eliminação do O₂.
- Observou-se que os valores de E_{aa} obtidos por meio dos métodos isoconversionais integrais apresentam uma menor variação, ao contrário do observado para o uso do método diferencial. Esta diferença está relacionada as equações de aproximação utilizadas no desenvolvimento de cada método. Por outro lado, para todos os métodos, observa-se que quando a conversão atinge valores superiores a 0,9, o valor de E_{aa} apresenta uma elevação significativa, podendo estar relacionada a mudança do modelo de reação.

- A comparação entre a DTG_{exp} e DTG_{cal} demonstrou o diferente comportamento das curvas, onde na DTG_{cal} não houve a presença do “ombro” como observado na DTG_{exp} . Por outro lado, o pico onde ocorre a maior velocidade de perda de massa coincide com a da DTG_{exp} , assim este método pode ser utilizado com auxílio no conhecimento do comportamento térmico sob elevadas razões de aquecimento.
- Afim de se obter um melhor resultado da DTG_{cal} em relação a DTG_{exp} , este trabalho apresentou uma alternativa utilizando como base a proposta apresentada por Liu *et al.* (2002). Para os cálculos dos parâmetros cinéticos (E_a , A e $f(\alpha)$) foi utilizado o método isoconversional integral de KAS, onde os dados termogravimétricos foram divididos em duas áreas distintas, estando estas áreas relacionadas aos estágios de decomposição. Como resultado, diferentes valores de parâmetros cinéticos entre as duas áreas foram observados, e a partir desses resultados foram obtidas as curvas de DTG_{cal} . Como conclusão, a DTG_{cal} através deste método apresentou um ótimo resultado com comportamento bastante próximo a DTG_{exp} . Deste modo a aplicação deste método para o estudo do comportamento térmico em razões de aquecimento elevadas pode ser aplicado com uma boa aproximação dos dados reais.

7. REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 8112 - Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio, 1986. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=7339>>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

ABOYADE, A. O. *et al.* 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.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Research Report of Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.

ARTEAGA-PÉREZ, L. E. *et al.* Energy and exergy analysis of a sugar cane bagasse gasifier integrated to a solid oxide fuel cell based on a quasi-equilibrium approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 1121–1132, 2013.

ASTM. D2015 - Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/d2015-00>>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

ASTM. E1755 - Test Method for Ash in Biomass, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e1755-01>>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

ASTM. E872 - Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1520/e0872>>. Acesso em: 26 Agosto 2016.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. 2^a. ed. Burlington: Academic Press, 2013. 365 p.

BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73, 1996.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Singapura: Blackwell, 2008. Cap. 3, p. 88-118.

BRACHI, P. *et al.* Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 147–154, 2015.

BRAGA, R. M. *et al.* Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 1341–1348, 2014.

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

BROWN, M. E. *et al.* Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 125-143, 2000.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications**. 2^a. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 82, p. 1051-1063, 2002.

CHENG, S. Z. D. *et al.* Thermal analysis: the next two decades. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 59-68, 2000.

COAST, A. W.; REDFERN, J. P. Thermal Studied on Some Metal Complexes of Hexamethy Leniminecarbodithioate. **Nature**, 1964. 68-69.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Campinas, 2000. Disponivel em: <www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/FTIR.pdf>. Acesso em: 5 Outubro 2015.

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

DERMIBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and non-charring solid fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, p. 71–104, 1993.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, p. 639-642, 1962.

DUFOUR, A. *et al.* Modelling intra-particle phenomena of biomass pyrolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 2136–2146, 2011.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. V. A Fluorescência de Raio-X na Geologia. In: FORMOSO, M. L. L., et al. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1984. Cap. 3, p. 84-120.

EDREIS, E. M. A.; LUO, G.; YAO, H. Investigations of the structure and thermal kinetic analysis of sugarcane bagasse char during non-isothermal CO₂ gasification. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 107-115, 2014.

EOM, I. *et al.* Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 687-694, 2012.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, v. 35, p. 170–173, 2010.

FABBRI, D.; TORRI, C.; BARAVELLI, V. Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 24-29, 2007.

FAHMI, R. *et al.* The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. **Fuel**, v. 87, p. 1230–1240, 2008.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, 70A, n. 6, 1966. 487-523.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Tradução de Verônica Calado e Evaristo C Biscaia. 4^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

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

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 249–258, 2012.

GARCÍA, R. *et al.* Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p. 1139–1147, 2014.

GARCÍA-PÉREZ, M. *et al.* Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 80, p. 1245–1258, 2001.

GHUGARE, S. B.; TIWARY, S.; TAMBE, S. S. Computational intelligence based models for prediction of elemental composition of solid biomass fuels from proximate analysis. **International Journal of System Assurance Engineering and Management**, p. 1-14, 2014.

GÓMEZ, E. O. *et al.* Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bióleo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. Cap. 11, p. 732.

GOTOR, F. J. *et al.* Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. **The journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 10777–10782, 2000.

HASCHKE, M. **Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy: Instrumentation and Applications**. 1^a. ed. [S.l.]: Springer, v. 55, 2014.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of thermal analysis**. West Sussex: Wiley, 1999.

HUANG, Y. F. *et al.* Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (TA–MS). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3527–3534, 2011.

JENKINS, B. M. *et al.* Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, p. 17–46, 1998.

JIANG, L. *et al.* Pyrolysis and combustion kinetics of sludge–camphor pellet thermal decomposition using thermogravimetric analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 102, p. 282-289, 2015.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KHAWAM, A. **Application of solid-state kinetics to desolvation reactions**. 2007. 350 f. Tese (Doutorado em Filosofia): University of Iowa, Iowa City, 2007.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, n. 110, p. 17315–17328, 2006.

KIM, S.; EOM, Y. Estimation of kinetic triplet of cellulose pyrolysis reaction from isothermal kinetic results. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 409–414, 2006.

KIM, S.; KIM, Y.-C. Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the pyrolysis of high density polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, p. 117–121, 2005.

KIRTANIA, K. *et al.* Kinetic study of catalytic gasification of wood char impregnated with different alkali salts. **Energy**, v. 118, p. 1055-1065, 2017.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal. **Analysis Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, p. 217-221, 1956.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. San Diego: Academic Press, 1998.

KUMAR, A. *et al.* A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 530-539, 2015.

LAIDLER, K. J. The development of the Arrhenius equation. **Journal of Chemical Education**, v. 61, p. 494-498, 1984.

LIU, N. A. *et al.* Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, p. 303–325, 2002.

LORA, E. E. S. *et al.* Gaseificação. In: CORTEZ, E. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Unicamp, 2008. Cap. 9, p. 732.

MACIEJEWSKI, M. Computational aspects of kinetic analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project - the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 145-154, 2000.

MCCREE, K. J. The action spectrum, absorptance and quantum yield of photosynthesis in crop plants. **Agricultural Meteorology**, v. 9, p. 191-216, 1971.

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

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47–54, 2002b.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 55–63, 2002c.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 61–70, 2007.

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

MONTOYA, J. I. *et al.* Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 379–387, 2015.

MUNIR, S. *et al.* Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1413–1418, 2009.

NASCIMENTO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF), 1999. Disponível em: <fap01.if.usp.br/~tabacnik/FAP5844/edxrf_txrf-virgilio(1999).doc>. Acesso em: 8 Outubro 2015.

NOWAKOWSKI, D. J. *et al.* Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice. **Fuel**, v. 86, p. 2389–2402, 2007.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 153–160, 2014.

OHLEMILLER, T. J.; KASHIWAGI, T.; WERNER, K. Wood gasification at fire level heat fluxes. **Combustion and Flame**, n. 69, p. 155–170, 1987.

ÖRSI, F. Kinetic studies on the thermal decomposition of glucose and fructose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 5, p. 329–335, 1973.

ORTIZ, A. L. *et al.* Low temperature sugar cane bagasse pyrolysis for the production of high purity hydrogen through steam reforming and CO₂ capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 12580–12588, 2013.

OUNAS, A. *et al.* Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11234–11238, 2011.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, p. 1881-1886, 1965.

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

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v. 86, p. 1710–1719, 2007.

PARTHASARATHY, P; NARAYANAN, S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570-579, 2014.

PÉREZ, J. *et al.* Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose. **International Microbiology**, v. 5, p. 53-63, 2002.

RANZI, E. *et al.* Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, n. 22, p. 4292–4300, 2008.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. **Fuel**, v. 77, p. 769-781, 1998.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, p. 1812-1822, 1995.

ROSS, A. B. *et al.* Investigation of the pyrolysis behaviour of brown algae before and after. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, 2009. ISSN 3-10.

ROWELL, R. M. *et al.* Cell wall chemistry. In: ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: CRC Press, 2005. Cap. 3, p. 487.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 136–144, 2015.

SAHOO, A.; RAM, D. K. Gasifier performance and energy analysis for fluidized bed gasification of sugarcane bagasse. **Energy**, v. 90, p. 1420–1425, 2016.

SANTOS, J. R. S. **Estudo da biomassa torrada de resíduos florestais de eucalipto e bagaço de cana-de-açúcar para fins energéticos**. 2012, 85 f. Dissertação (Mestre em Ciências): Escola Superior de Agricultura, Piracicaba, 2012.

SENUM, G.; YANG, R. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 11, p. 445–447, 1977.

SHAFIZADEH, F. Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 23, p. 419–474, 1968.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.

SHEN, J. *et al.* The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 983–987, 2010.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, n. 28, p. 499–507, 2005.

SHI, L. *et al.* Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals. **Fuel**, v. 96, p. 586–594, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.

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

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2^a. ed. New York: CRC Prees, 2011.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163–176, 2003.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: Wiley, 2004.

TENG, H.; WEI, Y.-C. Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3806–3811, 1998.

THERMO NICOLET. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2001. Disponível em: <<http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIR.pdf>>. Acesso em: 02 Janeiro 2016.

UNFCCC. **Clarifications on definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**. EB-20. Apêndice 8, p. 1. 2005.

VALIX, M.; KATYAL, S.; CHEUNG, W. H. Chemical torrefaction as an alternative to established thermal technology for stabilisation of sugar cane bagasse as fuel. **Environmental Technology**, p. 1-6, 2016.

VAN KREVELEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. **Fuel**, v. 29, p. 269-284, 1950.

VASSILEV, S. V. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, n. 89, p. 913–933, 2010.

VIEIRA, A. C. **Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas**. 2012, 56 f Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura): Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. **Journal of Computational Chemistry**, v. 18, p. 393-402, 1997.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Process**. [S.l.]: Springer, 2015.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. ed. New York: Wiley, 1986.

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. *et al.* Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 191–198, 2011.

XU, F. *et al.* Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **Applied Energy**, v. 104, p. 801–809, 2013.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YAO, F. *et al.* Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90–98, 2008.

YILDIZ, G. *et al.* Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 203–211, 2015.

ZANATTA, E. R. *et al.* Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, p. 437–445, 2016.

ZHOU, D. *et al.* Model-Free Treatment of the Dehydration Kinetics of Nedocromil Sodium Trihydrate. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 92, p. 1367–1376, 2003.

ZOLIN, A. *et al.* The Influence of Inorganic Materials on the Thermal Deactivation of Fuel Chars. **Energy Fuels**, v. 15, p. 1110–1122, 2001.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da influência da composição de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa em processos termoquímicos, através da variação da composição padrão de cada composto.
- Estudar a influência das cinzas no processo de pirólise da biomassa, por meio de impregnação de sais, óxidos ou carbonatos nas amostras.
- Analisar a influência dos diferentes solventes (água, etanol, tolueno, etc.) de extração no processo de pirólise.
- Desenvolvimento de uma escala piloto de pirólise.

9. APÊNDICE

Tabela 13. Resultado da análise elementar dos compostos inorgânicos das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar

Componente	Porcentagem (%)
SiO ₂	54,1473
K ₂ O	13,6972
MgO	6,5526
SO ₃	5,9146
P ₂ O ₅	5,6744
CaO	5,3416
Al ₂ O ₃	4,0834
Fe ₂ O ₃	2,0572
Na ₂ O	1,1404
Cl	0,6300
TiO ₂	0,1803
ZnO	0,1540
MnO	0,1429
CuO	0,0746
NiO	0,0647
BaO	0,0531
Cr ₂ O ₃	0,0364
SrO	0,0306
Rb ₂ O	0,0241
ZrO ₂	0,0004

Tabela 14. Equação da Reta para os resultados do método de Kissinger-Akahira-Sonuse

Conversão	Equação da Reta	R ²
0,100	-18,8715x+25,8866	0,9891
0,200	-18,5486x+23,5757	0,9939
0,300	-19,3280x+23,8601	0,9908
0,400	-19,7326x+23,5989	0,9913
0,500	-19,6392x+22,6127	0,9916
0,600	-19,0365x+20,9515	0,9942
0,700	-18,6610x+19,8574	0,9956
0,800	-18,5613x+19,2581	0,9959
0,900	-19,7386x+20,5801	0,9951

Tabela 15. Equação da Reta para os resultados do método de Flynn-Wall-Ozawa

Conversão	Equação da Reta	R ²
0,1000	-8,6479x+17,5442	0,9902
0,2000	-8,5286x+16,5799	0,9946
0,3000	-8,8821x+16,7304	0,9918
0,4000	-9,0710x+16,6402	0,9923
0,5000	-9,0422x+16,2320	0,9926
0,6000	-8,7901x+15,5268	0,9949
0,7000	-8,6346x+15,0642	0,9962
0,8000	-8,5985x+14,8156	0,9965
0,9000	-9,1193x+15,4050	0,9957

Tabela 16. Equação da Reta para os resultados do método Friedman

Conversão	Equação da Reta	R ²
0,100	-16,8868x+28,6853	0,9829
0,200	-17,8862x+29,6998	0,9809
0,300	-21,6831x+35,6796	0,9879
0,400	-19,0476x+30,1181	0,9832
0,500	-20,3663x+31,8233	0,9948
0,600	-19,6397x+30,2107	0,9951
0,700	-17,4059x+26,1961	0,9867
0,800	-18,1098x+26,9340	0,9884
0,900	-23,7017x+34,6397	0,9819

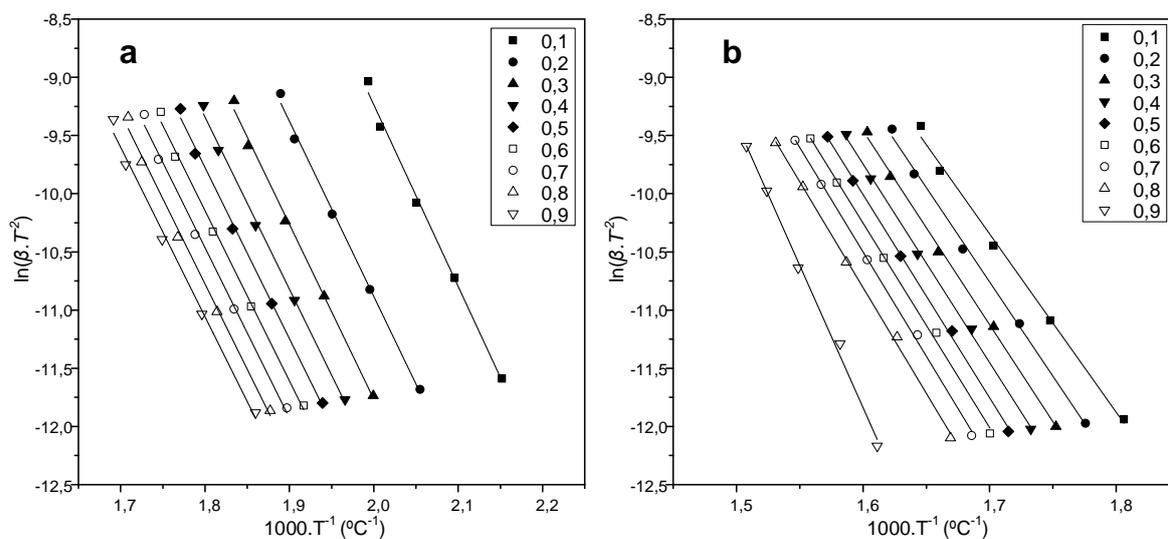


Figura 40. Ajuste linear para a (a) Área 1 e (b) Área 2 a partir do método de KAS nas razões de aquecimento de 2, 5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹

Tabela 17. Equação da reta para o método de Kissinger-Akahira-Sonuse utilizado na simulação da curva de DTG

Conversão	Área 1		Área 2	
	Equação da Reta	R ²	Equação da Reta	R ²
0,100	-15,6117x+21,9877	0,9956	-15,3224x+15,7026	0,9958
0,200	-15,0533x+19,2239	0,9969	-16,1949x+16,7732	0,9975
0,300	-15,0231x+18,2805	0,9973	-16,6589x+17,1941	0,9982
0,400	-14,7843x+17,2699	0,9975	-17,0659x+17,5607	0,9986
0,500	-14,7032x+16,6907	0,9972	-17,4575x+17,9243	0,9988
0,600	-14,6276x+16,1841	0,9966	-17,5694x+17,8583	0,9980
0,700	-14,6355x+15,8802	0,9959	-17,9431x+18,2088	0,9988
0,800	-14,6447x+15,5850	0,9951	-18,1763x+18,2753	0,9986
0,900	-14,5583x+15,1475	0,9935	-24,0358x+26,6504	0,9952