ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR LIENA DEL ROSARIO MARÍN MESA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 29/11/2011

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Liena Del Rosario Marin Mesa

Estudo da Pirólise de Cana-de-Açúcar Integral

Campinas, 2011.

005/2012

Liena del Rosario Marin Mesa

Estudo da Pirólise de Cana-de-Açúcar Integral

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica e Fluídos

Orientador: Dr. Caio Glauco Sánchez
Co-orientador: Dra. Elisabete Saraiva Sanchez

Campinas

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Marin Mesa, Liena del Rosario
M338e Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral / Liena del Rosario Marin Mesa. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Caio Glauco Sánchez, Elisabete Maria Saraiva Sanchez.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Pirólise. 2. Cana-de-açúcar. 3. Biocombustíveis. 4. Carvão. 5. Biomassa vegetal. I. Sánchez, Caio Glauco. II. Sanchez, Elisabete Maria Saraiva. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Study of the pyrolysis of sugar cane integral
Palavras-chave em Inglês: Pyrolysis, Sugar Cane, biofuels, Char, Plant biomass
Área de concentração: Térmica e Fluídos
Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica
Banca examinadora: Rogério Gonçalves dos Santos , Juan Miguel Mesa Pérez
Data da defesa: 29-11-2011
Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUACÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E DE FLUIDOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Estudo da Pirólise de Cana-de-Açúcar Integral

Autor: Liena del Rosario Marín Mesa
Orientador: Dr. Caio Glauco Sánchez
Co-orientadora: Dra. Elisabete Saraiva Sanchez

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez , Presidente
DETF – FEM - UNICAMP

Prof. Dr. Rogério Gonçalves dos Santos
DETF – FEM - UNICAMP

Prof. Dr. Juan Miguel Mesa Pérez
Bioware Tecnologia/Campinas

Campinas, 29 de Novembro de 2011

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a toda minha família que me apoia de forma incondicional.

Agradecimentos

Aos professores Caio e Bete pela valiosa orientação e paciência;

À minha família e amigos que direta e indiretamente ajudaram para a realização deste trabalho;

À equipe Bioware por todo o apoio na realização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro;

Resumo

Neste trabalho foi feita a caracterização físico-química de três variedades de cana-de-açúcar: a cana tradicional e dois novos tipos de cana para energia, visando avaliar o potencial energético. Ensaios de pirólise foram realizados numa balança termogravimétrica e uma planta de pirólise de capacidade de 20 kg/h de alimentação.

Foi realizado um balanço de massa do processo, e foram obtidos modelos matemáticos que caracterizaram o comportamento do processo de pirólise nas diferentes condições. Esses resultados permitiram avaliar tecnicamente o processo de pirólise de cana integral, comparar os rendimentos obtidos em instalações de diferentes escalas e coletar informações para posteriores estudos desta tecnologia.

A comparação entre as características físico-químicas dos três tipos de cana apresentou diferenças na umidade e no teor de cinzas para as diferentes partes da cana (colmo, ponteiro e folhas). Os ensaios em balança termogravimétrica mostraram que a taxa de aquecimento tem influência significativa no rendimento dos produtos líquidos, e nos ensaios de pirólise em planta piloto de 20 kg/h de alimentação, não apresentaram diferenças significativas nos rendimentos nem nas características dos produtos.

Através do balanço de massa e energia, comparou-se a eficiência energética dos três tipos de cana, quando transformada através do processo de pirólise rápida. Observou-se que a diferença entre as três variedades está na produtividade destas por unidade de área cultivada, sendo a cana para energia Tipo 2, a que apresentou maior quantidade de energia útil por hectare (3110 MJ/hec), seguido da cana Tipo 1 (2400 MJ/hec) e com menor eficiência energética a cana tradicional (Tipo 3), com 1500 MJ/hec.

Palavras Chave: Pirólise, cana-de-açúcar, biocombustíveis, carvão, biomassa vegetal.

Abstract

This work was carried out physico-chemical characterization of three varieties of cane sugar: cane traditional and new types of sugar for energy, to evaluate the potential energy. Pyrolysis tests were performed in a thermogravimetric balance and a pyrolysis plant capacity of 20 kg / h of power.

We conducted a mass balance of the process, and mathematical models were obtained that characterized the behavior of the pyrolysis process in different conditions. These results allowed us to evaluate technically the pyrolysis of cane integral, compare the yields obtained in facilities of different scales and collect information for further study of this technology.

Comparison of the physicochemical characteristics of three types of cane showed differences in moisture and ash content for different parts of the cane (stem, leaves and pointer). The thermogravimetric balance tests showed that the rate of warming has significant influence on the yield of liquid products, and pyrolysis tests in a pilot plant of 20 kg / h of feeding, no significant differences in income or the characteristics of the products.

Through the balance of mass and energy, compared the energy efficiency of three types of cane, when transformed through the process of fast pyrolysis. It was observed that the difference between the three varieties of these is the productivity per unit area cultivated with sugarcane for energy type 2, had the greatest amount of useful energy per hectare (3110 MJ / ha), followed by a cane type 1 (2400 MJ / ha) and less energy efficient sugarcane traditional (Type 3), 1500 MJ / ha.

Key words: Pyrolysis, sugar cane, biofuels, char, plant biomass.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Estrutura de uma unidade de celulose (Figueiredo e Alves, 1989). 3
Figura 2. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose (Morais, 2005). 4
Figura 3. Estrutura dos principais componentes da lignina (Figueiredo e Alves, 1989). 5
Figura 4. Partes da cana de açúcar. Fonte: http://www.ctcanavieira.com.br 7
Figura 5. Principais componentes de um termogravímetro (Duval, 1963) 16
Figura 6. Curvas TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar, (adaptado de MIRANDA, 2009). 17
Figura 7. Curvas TG e DTG da palha de cana-de-açúcar (adaptado de MIRANDA, 2009). 18
Figura 8. Curvas de TGA para a Serragem (RESENDE, 2003). 19
Figura 9. Curvas de TGA para o bagaço de cana-de-açúcar (RESENDE, 2003). 20
Figura 10. Recepção e separação das amostras de cana-de-açúcar. 27
Figura 11. Partes componentes da cana-de-açúcar. 28
Figura 12. Separação por populações. 29
Figura 13. Esquema da bomba calorimétrica. 31
Figura 14. Cromatógrafo CG-90 com detector de condutividade térmica. 32
Figura 15. Imagem da Balança termogravimétrica. 33
Figura 16. Esquema da instalação experimental da termobalança de pirólise. 34
Figura 17. Imagem da balança termogravimétrica e do sistema de limpeza dos gases. 35
Figura 18. Imagem da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware. 36
Figura 19. Esquema da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware. 37
Figura 20. Esquema das características do reator de pirólise, Modelo PPR-20, Tecnologia Bioware. 38
Figura 21. Diagrama de fluxos de entrada e saída dos materiais. 41
Figura 22. Curva granulométrica para amostras dos colmos da cana-de-açúcar. 44
Figura 23. Curva granulométrica para amostras das folhas da cana-de-açúcar. 44
Figura 24. Curva granulométrica para amostras dos ponteiros da cana-de-açúcar. 45
Figura 25. Curva granulométrica para amostras de cana-de-açúcar integral. 45
Figura 26. Curvas termogravimétricas com temperatura final 600 ^{o}C e taxas de aquecimento 5 ^{o}C/min e 15 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 52
Figura 27. Curvas termogravimétricas com temperatura final 900 ^{o}C e taxas de aquecimento 5 ^{o}C/min e 15 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 52
Figura 28. Curva termogravimétrica com temperatura final 750 ^{o}C e taxa de aquecimento 10 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 53
Figura 29. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 600 ^{o}C e taxas de aquecimento 5 ^{o}C/min e 15 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 53
Figura 30. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 900 ^{o}C e taxas de aquecimento 5 ^{o}C/min e 15 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 54
Figura 31. Curva derivada – DTA com temperatura final 750 ^{o}C e taxa de aquecimento 10 ^{o}C/min para a cana Tipo 1. 54

Figura 32. Curvas termogravimétricas com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3. 55
Figura 33. Curvas termogravimétricas com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3. 56
Figura 34. Curva termogravimétrica com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 3. 56
Figura 35. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3. 57
Figura 36. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3. 57
Figura 37. Curva derivada – DTA com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 3. 58
Figura 38. Perfil de temperatura para a cana-de-açúcar Tipo 1. 65
Figura 39. Perfil de pressão para a cana-de-açúcar Tipo 1. 65
Figura 40. Imagem dos produtos da pirólise rápida. 66

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição elementar e Poder Calorífico Superior (PCS) de algumas biomassas (base seca sem cinzas). . 6
Tabela 2. Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de madeira (base seca). 13
Tabela 3. Rendimento dos produtos (% massa) da pirólise rápida de madeira (HORNE e WILLIAMS, 1996). 16
Tabela 4. Tabela de análise de variância – ANOVA. 25
Tabela 5. Parâmetros de operação do cromatógrafo CG-90. 32
Tabela 6. Condições e parâmetros da pirólise para os três tipos de cana-de-açúcar. 39
Tabela 7. Umidade da cana-de-açúcar. 43
Tabela 8. Porcentagem em massa das partes componentes da cana-de-açúcar. 43
Tabela 9. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 1. 46
Tabela 10. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 2. 46
Tabela 11. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 3. 47
Tabela 12. Análise Imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar – Tipo 1. 48
Tabela 13. Análise imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar - Tipo 2. 48
Tabela 14. Análise imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar - Tipo 3. 49
Tabela 15. Comparação entre médias para os colmos dos três tipos de cana-de-açúcar. 50
Tabela 16. Comparação entre médias para as folhas dos três tipos de cana-de-açúcar. 50
Tabela 17. Comparação entre médias para os ponteiros dos três tipos de cana-de-açúcar. 50
Tabela 18. Temperaturas de emissão de voláteis para a cana Tipo 1. 55
Tabela 19. Temperaturas de emissão de voláteis para a cana Tipo 3. 58
Tabela 20. Rendimentos dos produtos para a cana-de-açúcar Tipo 1. 59
Tabela 21. Rendimentos dos produtos para a cana-de-açúcar Tipo 3. 59
Tabela 22. Análise de variância para a cana-de-açúcar Tipo 1. 61
Tabela 23. Análise de variância para a cana-de-açúcar Tipo 3. 61
Tabela 24. Concentração média de H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2 obtida através da análise dos gases da pirólise de cana-de-açúcar Tipo 1. 63
Tabela 25. Concentração média de H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2 obtida através da análise dos gases da pirólise de cana-de-açúcar Tipo 1. 64
Tabela 26. Caracterização do carvão. 67
Tabela 27. Poder Calorífico Superior do Carvão. 67
Tabela 28. Poder Calorífico Superior do Bio-óleo. 68
Tabela 29. Energia consumida no sistema. 69
Tabela 30. Vazão de entrada e saída no sistema de pirólise e Poder Calorífico Superior. 69
Tabela 31. Rendimento dos produtos. 70
Tabela 32. Rendimento energético dos produtos da pirólise para os três tipos de cana-de-açúcar. 71
Tabela 33. Produtividade dos três tipos de cana-de-açúcar. 72

Lista de abreviaturas e siglas

Abreviações:

DTG: curvas de termogravimetria derivada;

NME: número máximo de experimentos independentes;

NPK: nitrogênio, fósforo e potássio;

PCS: poder calorífico superior;

TG: termogravimetria;

TGA: análise termogravimétrica.

.....

Siglas

ASTM: American Society for Testing and Materials – Sociedade Americana de Ensaios de Materiais;

CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior;

CTC: Centro de tecnologia canavieira;

FEM: Faculdade de Engenharia Mecânica;

UNICAMP – Universidades Estadual de Campinas;

ÚNICA: União da Indústria de Cana-de-açúcar.

.....

Letras gregas

α: nível de significância

.....

Letras latinas

b.s.: base seca;

b.u.: base úmida;

b_0, b_1, b_2, b_{12}: coeficientes do modelo matemático;

$[b]$: matriz dos coeficientes;

d_p: diâmetro médio das partículas;

d_{pi}: diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente, (mm);

d_i: diâmetro médio da população *i*;

D_{pond}: diâmetro ponderado;

E_C: energia consumida durante o processo;

EU: energia útil;

EP: energia primária;

EP: energia primária;

f_i: fração em massa da população *i*;

F_i: vazão do componente *i*;

F_A: vazão da Biomassa alimentada;

F_{ar}: ar de fluidização;

F_{BP}: bio-óleo pesado;

F_{BL}: bio-óleo leve;

F_C: carvão;

F_G: gases;

$\boldsymbol{H}_0$: hipótese nula;

k: número de amostras;

n: número de elementos da amostra;

P1, P2, P3: população 1, 2 e 3 respectivamente;

PCS_i: Poder Calorífico Superior do componente *i*;

$\boldsymbol{q}_{k,\nu,\alpha}$: valor crítico de amplitude estudentizada;

R^2: coeficiente de determinação;

R: rendimento dos produtos líquidos da pirólise;

$\boldsymbol{S}_R^2$: variância;

SQ_R: soma quadrática de regressão;

SQ_T: soma quadrática total;

SQ_r : soma quadrática residual;

SQ_{ep} : soma quadrática devida ao erro puro;

SQ_{fa} : soma quadrática devido à falta de ajuste do modelo;

$SQ_{b1}, SQ_{b2}, SQ_{b1b2}$: soma quadrática dos coeficientes do modelo matemático;

T_i: temperatura no ponto i;

T : temperatura;

t_{aq} : taxa de aquecimento;

$\overline{X}_i$, $\overline{X}_j$: valor das médias a comparar (Teste de Tukey);

X_1: variável codificada da temperatura final do processo;

X_2: variável codificada da taxa de aquecimento;

X : matriz dos experimentos;

X' : transposta da matriz dos experimentos;

X': transposta de X ;

X_{BP} : rendimento mássico de bio-óleo pesado;

X_{BL} : rendimento mássico de bio-óleo leve;

X_C : rendimento mássico do carvão;

X_G : rendimento mássico dos gases;

x_i : fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a d_{pi};

y : variável resposta do modelo matemático;

$[y]$: matriz coluna das variáveis respostas;

$\hat{y}_i$: valor da variável resposta estimado segundo o modelo matemático;

y_i : valor da variável resposta observado;

$\overline{y}$: valor médio da variável resposta observado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. OBJETIVO GERAL 2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 2

2. ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE PIRÓLISE 3

2.1. PROPRIEDADES E COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA 3
2.1.1. Cana-de-açúcar 6
2.2. PROCESSO DE PIRÓLISE 8
2.2.1. Reatores para pirólise rápida 10
2.2.2. Produtos da pirólise, aplicações e fatores que influenciam no rendimento. 10
2.2.3. Pirólise de biomassas. 13
2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA 16
2.4. TESTE DE TUKEY- COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS 20
2.5. TESTE DE COCHRAN – HOMOGENEIDADE DE VARIÂNCIA 21
2.6. METODOLOGIA PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 22
2.6.1. Determinação de modelos matemáticos 24
2.6.2. Análises de variância. 25

3. MATERIAIS E MÉTODOS 27

3.1. PREPARAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR 27
3.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA 28
3.2.1. Análise granulométrica 28
3.2.2. Análise Imediata 30
3.2.3. Poder Calorífico Superior 30
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS GASES PRODUTOS 31
3.4. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE 33
3.4.1. Balança termogravimétrica 33
3.4.2. Planta de pirólise rápida 36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR 43
4.1.3. Comparação entre os resultados da caracterização da cana-de-açúcar 49
4.2. RESULTADOS DOS ENSAIOS NA BALANÇA TERMOGRAVIMÉTRICA 51
4.2.1. Rendimento dos produtos da pirólise em balança termogravimétrica. 59
4.2.2. Análises estatísticos dos resultados dos ensaios em balança termogravimétrica 60
4.2.3. Análises dos gases 63
4.3. RESULTADOS DOS ENSAIOS NA PLANTA DE PIRÓLISE RÁPIDA PPR-20 64
4.3.1. Balanço de massa e energia 68

5. CONCLUSÕES 73

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS 74

REFERÊNCIAS **75**
ANEXO I - COMPARAÇÃO ENTRE MÉDIAS – TESTE DE TUKEY **83**

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis representam três quartos do consumo energético mundial. A partir da crise energética da década de 1970, incrementou-se o interesse pelas questões de eficiência energética e uso da biomassa como fonte de energia mediante o uso de sistemas de gaseificação, combustão e pirólise, visando a substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis (CARVALHO, 2010).

Desde o racionamento de energia em 2001, o uso da biomassa na geração de energia tem sido discutido. O Brasil é um dos grandes produtores mundiais de biomassa e líder mundial na produção de cana, etanol e açúcar com 572,7 milhões de toneladas, 27,7 bilhões de litros e 31,3 milhões de toneladas, respectivamente, na safra 2008/2009 (CORTEZ, 2010a).

Dentre as biomassas vegetais com finalidade energética, a cana de açúcar ocupa uma posição de destaque no Brasil. Trata-se de uma cultura já consolidada com uma logística desenvolvida em termos de colheita e transporte, conferindo-lhe competitividade frente a outras culturas energéticas.

O objetivo das pesquisas, nas últimas décadas, sempre foi para aumentar o teor de açúcar no colmo da cana. No entanto, um novo paradigma está surgindo para otimizar a produção de energia, fundamentado na produção de biomassa, visando o uso integral da planta, dissociado da produção de açúcar (CORTEZ, 2010). Dessa forma a indústria da cana-etanol não se limita só ao uso do etanol como substituto da gasolina.

Além da energia elétrica, existe uma possibilidade concreta de converter a cana ou sua fibra (bagaço e palha) em insumos para a indústria petroquímica. Exemplos disso são os produtos obtidos por meio da pirólise: gás, bio-óleo e carvão. Estes podem entrar nas refinarias e ajudar na substituição parcial do petróleo, sendo uma opção para abrir oportunidades para o país tanto para o mercado interno como para o mercado externo.

A escolha da pirólise neste trabalho de tese está baseada no fato do principal produto da transformação ser um líquido (bio-óleo) sem cinzas e com poder calorífico quase duas vezes maior á biomassa. Isso caracteriza à pirólise como uma etapa de pré-tratamento que visa resolver os problemas de logística da biomassa polidispersa. Adicionalmente, a viabilidade econômica de

unidades de pirólise a partir de 1 ton/h torna-a uma tecnologia a ser comercializada a curto prazo (MESA, 2010).

Embora existam critérios contrários ao uso da cana integral para energia. O desenvolvimento de variedades de cana com baixo teor de açúcar e alta produtividade de fibras por hectare coloca a cana integral como uma alternativa interessante para a produção de energia e insumos químicos diferentes ao etanol, mediante o uso de outros processos de transformação. O conhecimento da logística para a produção e transporte da cana integral é outro ponto positivo que contribuem a reforçar as bases sobre as quais este trabalho foi planejado.

A partir dos elementos acima, foram definidos os objetivos geral e específicos, os quais são:

1.1. Objetivo geral

Estudar a viabilidade técnica da pirólise de três variedades de cana-de-açúcar integral para maior aproveitamento de energia.

1.2. Objetivos específicos

1) Comparar as características físico-químicas da cana-de-açúcar tradicional com duas novas variedades desenvolvidas pela empresa Canavialis;
2) Estudar o comportamento da pirólise de três tipos de cana-de-açúcar em escala laboratorial (batelada, 5g) e piloto (contínuo, 20 kg/h);

2. ESTADO DA ARTE DO PROCESSO DE PIRÓLISE

2.1. Propriedades e composição da biomassa

A biomassa está composta por diferentes tipos de células cuja estrutura e composição variam para as partes ou espécies de plantas. As paredes das células da biomassa são formadas por microfibrilas de celulose envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina. Estão presentes ainda alguns lipídeos e hidrocarbonetos (terpenos) que são solúveis em éter e vários tipos de compostos fenólicos, carboidratos e proteínas, os quais podem ser solúveis em benzeno, álcool ou água (SHAFIZADEH, 1982).

A celulose é um polímero linear formado por unidades de glicose com grau de polimerização entre 7 000 e 10 000. As cadeias de celulose se agregam para formar uma estrutura onde zonas cristalinas e amorfas podem ser encontradas, Figura 1**,** (FIGUEIREDO e ALVES, 1989).

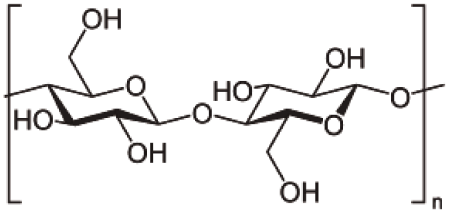


Figura 1. Estrutura de uma unidade de celulose (Figueiredo e Alves, 1989).

As hemiceluloses são um conjunto de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses, pentoses e ácido glicurônico. Possuem baixos graus de polimerização (50 - 300) e são facilmente hidrolisáveis. As principais hemiceluloses são mostradas na Figura 2.

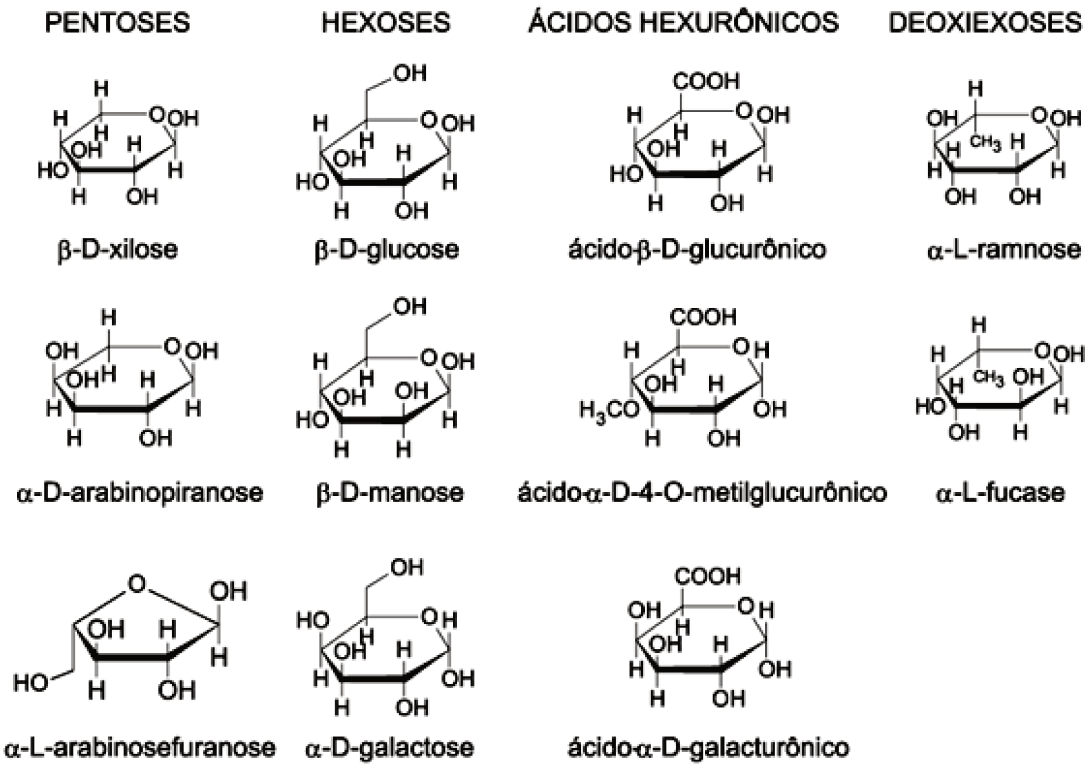


Figura 2. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose (Morais, 2005).

Durante a pirólise, como a celulose, as hemiceluloses são decompostas e transformadas em diferentes produtos. Entre esses produtos de decomposição está um aldeído heterocíclico chamado furfural. Esse produto é extremadamente instável e tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, originando substâncias poliméricas muito viscosas e escuras, insolúveis em água (MESA, 2004).

As ligninas são polímeros fenólicos de ligações cruzadas e amorfos. Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química. A estrutura química dos principais componentes da lignina é mostrada na Figura 3.

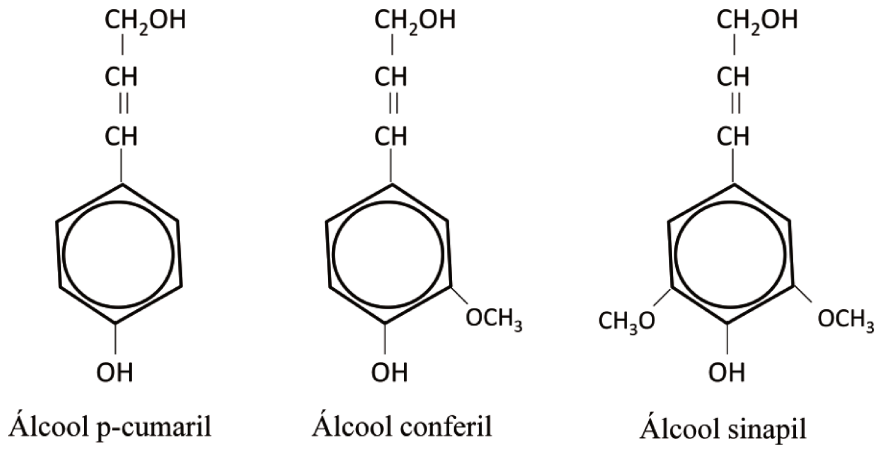


Figura 3. Estrutura dos principais componentes da lignina (Figueiredo e Alves, 1989).

A lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, alem de contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético. O tipo de pirólise determina a quantidade e tipo de substancias produzida pela decomposição da lignina: na pirólise lenta predominam substancias com maior peso molecular e na rápida substancias com menor peso molecular. As moléculas grandes causam a alta viscosidade do bio-óleo, o que dificulta seu uso como combustível e como matéria prima para a formação de resinas fenol-formaldeído (BRIDGWATER, 2002).

Além de celulose, hemicelulose e lignina, encontra-se presente também na biomassa, geralmente em pequena quantidade, uma parte inorgânica composta por metais alcalinos (Na, K), metais alcalino-terrosos (Mg, Ca) e outros componentes como S, Cl, N, P, Si, Al e metais pesados (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg). A fração inorgânica varia de 0,1 a 12 % (VIGOROUX, 2001).

A Tabela 1 apresenta alguns resultados de um levantamento realizado por Jenkins (1990) no qual foi obtido dados da análise elementar e poder calorífico superior de diferentes tipos de biomassas.

Tabela 1. Composição elementar e Poder Calorífico Superior (PCS) de algumas biomassas (base seca sem cinzas).

Tipo de Biomassa	Composição elementar (%)					
	C	H	O	N	S	PCS (MJ/kg)
Pínus	49,25	5,99	44,36	0,06	0,03	20,02
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	19,42
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	16,14
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	17,33
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	19,04

Fonte: JENKINS, 1990.

Neste trabalho serão analisadas as características de cada uma das partes da cana. O conhecimento das propriedades das biomassas permitirá analisar as condições para aperfeiçoar e otimizar o processo de pirólise rápida.

2.1.1. Cana-de-açúcar

A cana de açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização. Da sua industrialização obtêm-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (INFOENER, 2010).

No Brasil, apenas 1/3 da energia primária contida na cana é usada para a produção de etanol e açúcar. Segundo dados apresentados por Tolmasquim (2007) das 1.718 Mcal/tonelada de cana, apenas 35 % é representado pelo açúcar, sendo os restantes 65 % palha (ponta, folha e palha) e bagaço (Figura 4).

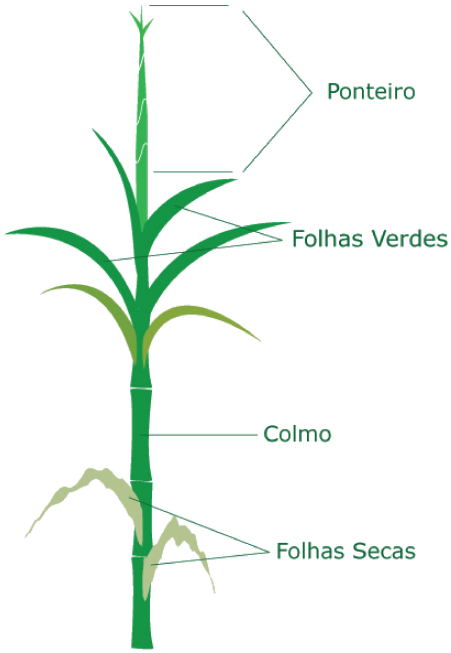


Figura 4. Partes da cana de açúcar. Fonte: http://www.ctcanavieira.com.br

A palha ou folha fica remanescente sobre a superfície do solo após a colheita, principalmente a mecanizada (RIPOLI & RIPOLI, 2004). São produzidos aproximadamente 10 $t.ha^{-1}$de palha de cana, onde cada tonelada fornece em média, 13.551 MJ (RIPOLI, 1996).

No caso do bagaço, apesar de ser empregado no próprio processo, fornecendo energia elétrica e térmica, seu uso se dá de forma pouco eficiente, uma vez que na maioria das usinas são empregadas tecnologias antigas, por exemplo: o uso de turbinas de vapor saturado para acionar a moenda e a utilização de baixa pressão nas turbinas de geração de energia elétrica, apresentando assim baixos rendimentos. O uso do bagaço com alta umidade reduz a eficiência da combustão e o rendimento da caldeira.

Uma parte significativa das fibras da cana poderia ser disponibilizada na usina, por meio da otimização energética do processo produtivo (sobra de bagaço) e da colheita de cana sem queima prévia, com recuperação de parte da palha da cana (folhas e ponteiros). Esta biomassa pode ser utilizada para produzir mais álcool, via hidrólise ou rotas de gaseificação (termoquímicas), ou energia elétrica excedente, para ser disponibilizada na rede. Desta forma, o aproveitamento da energia primária da cana (cerca de 7.400 $MJ.t^{-1}$), que com essas tecnologias ultrapassadas está em torno de 25 %, poderia ser aumentado para mais de 50 % (LEAL, 2005).

A partir de 2000 a produção de cana vem crescendo no Brasil a uma taxa anual de aproximadamente 35 milhões de toneladas de cana, ou seja, quase a produção anual da Austrália, oitavo maior produtor mundial. Segundo as estatísticas da União da Indústria de Cana-de-açúcar (ÚNICA, 2010), na safra do 2008/2009 o Brasil processou cerca de 570 milhões de toneladas de cana, produzindo ao redor de 160 milhões de toneladas de bagaço. Toda cana-de-açúcar produzida no Brasil ainda apresenta potencial de mais de 160 milhões de toneladas de palha e, provavelmente, somente 6 % desse material acompanha os colmos de cana até a indústria sendo que o restante foi queimado ou permaneceu no campo (CTC, 2009).

Existe a necessidade de aumentar a produção de energia por hectare de cana, assim como realizar seu aproveitamento de forma mais eficiente. Esses fatos estão levando a uma mudança de paradigma em relação ao cultivo e uso da cana-de-açúcar. Inicialmente o produto visado na cana era a sacarose utilizada na produção de açúcar e álcool, já para o conceito de "cana-energia", a palha e o bagaço passam a ser valorizados tanto quanto os açúcares.

2.2. Processo de pirólise

Nos últimos anos, os bicombustíveis tornaram-se atraentes por causa dos altos preços do petróleo, preocupações com a segurança nacional, e consequências das mudanças climáticas. As pesquisas estão sendo cada vez mais focadas no desenvolvimento de processos de produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa lignocelulósica. Uma das tecnologias emergentes é a pirólise que produz altos rendimentos de um produto líquido, chamado de bio-óleo, que contem 70 % da energia da biomassa (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

A pirólise é um processo físico-químico no qual a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas (500 ^{0}C – 800 ^{0}C) em atmosfera não oxidante, dando lugar à formação de um resíduo sólido (carvão) e uma fração volátil composta de gases incondensáveis e vapores orgânicos (bio-óleo). As proporções desses compostos dependem do método de pirólise empregado, dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado (BEENACKERS e BRIDGWATER, 1989).

O processo de pirólise convencional (pirólise lenta) é dirigido, especificamente, para a produção de carvão vegetal, e a pirólise rápida é considerada um processo avançado, no qual, controlando-se os parâmetros de processo, podem ser obtidas elevadas quantidades de líquidos. As temperaturas recomendadas neste caso podem variar entre 550 ^{o}C e 650 ^{o}C. (RAPAGNA et al. 1992). O processo de pirólise rápida que se realiza a elevadas temperaturas (> 650 ^{o}C) se caracteriza por apresentar altos rendimentos de gás (ZANZI et al., 1998).

As etapas observadas quando a temperatura da biomassa aumenta são basicamente três:

- A primeira acontece à temperatura de até 180 ^{o}C, nessa etapa a biomassa absorve calor, liberando a umidade em forma de vapor de água e apresentando caráter endotérmico. Entre 110 ^{o}C e 180 ^{o}C ocorrem reações de desidratação que envolvem os grupos –OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos;
- A segunda etapa ocorre entre 180 ^{o}C e 370 ^{o}C, quando começam as reações da pirólise. Entre 180 ^{o}C e 290 ^{o}C ocorre a degradação da hemicelulose, e parcialmente degradadas a celulose e a lignina. A 290 ^{o}C é alcançada a taxa máxima de degradação da hemicelulose e entre 290 ^{o}C e 370 ^{o}C, ocorre a degradação total da celulose atingindo a taxa máxima a 370 ^{o}C. Nessa fase ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos. O alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura;
- A terceira etapa desenvolve-se acima de 370 ^{0}C, quando se completa a degradação da lignina, ocorrendo a formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos. A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50 % do carbono fixo no material sólido (LUENGO, 2008).

A pirólise rápida é uma tecnologia que já se mostra viável economicamente em plantas com capacidade a partir de 2 toneladas/hora de biomassa. Este processo transforma a biomassa em carvão (20-30 %), bio-óleo (20-30 %), ácido pirolenhoso (5-10 %), sendo o restante, gases quentes com temperaturas entre 400 e 600 ºC (OLIVARES, 2009).

2.2.1. Reatores para pirólise rápida

O reator é o principal equipamento de uma unidade de pirólise, embora seu custo represente aproximadamente 20 % do capital. As outras etapas do processo consistem em recepção, preparação, armazenamento da biomassa, e coleta, armazenamento dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2002).

Uma ampla variedade de configurações de reator tem sido propostas e operadas no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa: de leito fluidizado borbulhante, de leito fluidizado circulante, de pirólise ablativa (reator Vortex), de fluxo arrastado, reator de cone rotativo, reator de pirólise a vácuo, reator ciclônico (OLIVARES, 2008).

No Brasil têm sido desenvolvidos trabalhos com reatores de leito fluidizado, um exemplo é o reator para gaseificação na Faculdade de Engenharia Mecânica, o qual tem sido operado com deferentes tipos de biomassas como bagaço de cana e casca de arroz (SÁNCHEZ, 1994). Outro exemplo é o leito fluidizado para pirólise de biomassas, tecnologia desenvolvida e patenteada na Unicamp com licenciamento exclusivo da empresa Bioware Tecnologia (MESA, 2004).

2.2.2. Produtos da pirólise, aplicações e fatores que influenciam no rendimento.

Fração líquida.

A produção da fração líquida pode ser influenciada por vários fatores. Os principais parâmetros que têm influência na distribuição dos produtos são (FIQUEIREDO, 2009):

a) Temperatura de termoconversão;
b) tempo de residência dos vapores;
c) taxa de aquecimento do sólido;
d) pressão do reator;
e) tipo de atmosfera do agente de fluidização;
f) uso de catalisadores para modificar o mecanismo de reação.

A fração líquida possui vários usos. Ela pode ser utilizada como combustível renovável em substituição ao diesel e ao óleo combustível na geração estacionária de energia em sistemas termelétricos, pode substituir parcialmente o fenol petroquímico para a produção de resinas fenólicas, que é base de todas as colas para madeiras compensadas, pode ser usada como aditivo na fabricação de cimento celular, agindo como incorporador de ar na argamassa; pode atuar como agente emulsionante para petróleo pesado e suas frações viscosas, operando como surfactante (tensoativo) e possibilitando a mistura de hidrocarbonetos com água, o que possibilita o transporte e o bombeamento, o refino e a queima; e finalmente, podendo ser fracionada por destilação para a obtenção de frações usadas como aditivo alimentar e ser empregada na produção de fertilizantes de liberação lenta (MESA, 2004).

Fração sólida

A produção da fração sólida é influenciada pelo processo e pelo agente gaseificante, sendo ela composta de um resíduo carbonoso com cinzas. Os principais elementos químicos constituintes das cinzas são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, com pequenas quantidades de S, Co, Cr, Cu, Ni, Mn e Zn. Eles se encontram na forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e fosfatos. Um estudo detalhado do efeito desses minerais na pirólise foi realizado por Raveendran et al. (1995; 1996).

O resíduo carbonoso (carvão) apresenta certa dureza. Durante a decomposição dos produtos ocorrem várias reações, como, craqueamento e polimerização. Segundo estudos, o resíduo carbonoso apresenta uma estrutura de macroporo e possui alta quantidade de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) e alta resistência mecânica. Desta forma pode ser utilizado em várias aplicações (CHAALA e ROY, 2003):

- Como adsorvente, podendo ser empregado na eliminação de elementos tóxicos pesados (cádmio, cobre, zinco e níquel) em águas residuais;
- Como adubo, por possuir elevada quantidade de NPK;
- Pode ser incinerado separado ou misturado a outros combustíveis, a fim de gerar calor para secagem de outros combustíveis;

- Como material de recheio junto com outros materiais betuminosos (asfalto) na construção de estradas.

O carvão vegetal é um produto da pirólise. Sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral, por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, assim como por seu baixo conteúdo de cinzas. Essas características fazem do carvão vegetal a melhor opção no processamento do minério de ferro. Entretanto, outros usos do carvão vegetal podem ser explorados, no refino de açúcar, como absorvente, como adubo ou como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão, como acondicionador do solo, para produzir briquetes siderúrgicos e para uso doméstico (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2006).

Fração gasosa

A composição do gás gerado no processo de pirólise de biomassa também pode ser influenciada por: a temperatura de termoconversão; o tempo de residência dos vapores; a taxa de aquecimento do sólido; a pressão do reator; o tipo de atmosfera do agente de fluidização e o uso de catalisadores para modificar o mecanismo de reação.

Geralmente, o gás resultante do processo é composto por N_2, H_2, CO, CH_4, CO_2, H_2O. Também são gerados compostos nitrogenados do tipo NH_3 e CHN. O arraste de partes das frações líquidas (alcatrões) e sólida contamina o gás. O gás que contém esta composição somente pode ser utilizado para produzir eletricidade e gerar calor, para a utilização em motores ou turbinas, os contaminantes devem ser controlados (ENCINAR et al., 2002).

Os gases geralmente passam por ciclones e filtros onde ficam retidas as cinzas e partículas finas contidas no gás. Quando o gás não está sendo utilizado pode passar por um queimador (*flare*) alimentado por GLP para, em seguida, ser descarregado na atmosfera (FERNANDES, 2004).

Os gases obtidos na pirólise são combustíveis com poder calorífico inferior (PCI) entre 4 e 8 MJ/Nm^3. Têm um alto conteúdo de metano, e frações de outros hidrocarbonetos. Esses gases podem ser usados para secagem de biomassa, aquecimento ou geração de energia mediante turbinas a gás (BRIDGWATER et al, 2001).

Os rendimentos dos produtos da pirólise rápida em escala de laboratório usando equipamentos de recuperação de bio-óleo altamente eficientes podem chegar até 75 % em massa (Tabela 2). Esse rendimento considera a massa de líquido total recuperado tais como: água, ácidos, e o bio-óleo (BRIDGWATER, 2001).

Tabela 2. Rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise de madeira (base seca).

Processo	**Líquido**	**Carvão**	**Gás**
Pirólise rápida	75 %	12 %	13 %
Carbonização	30 %	35 %	35 %
Gaseificação	5 %	10 %	85 %

Fonte: Bridgwater, 2001. (a)

2.2.3. Pirólise de biomassas.

Diversos autores têm estudado a pirólise de palha e bagaço de cana-de-açúcar nas mais diversas condições experimentais.

Minkova et al. (2001) estudaram o efeito do vapor d'água sobre os produtos da pirólise de diferentes tipos de biomassa (madeira de bétula, caroço de azeitona, bagaço, palha peletizada, etc). As amostras foram pirolisadas numa etapa de tratamento termoquímico na presença de vapor d'água, num reator de leito fixo em escala de laboratório, usando taxas de aquecimento de 10 ^{0}C/min até as temperaturas de 700, 750 e 800 ^{0}C. Os resultados com vapor d'água foram comparados com os obtidos em atmosfera inerte de nitrogênio. A presença de vapor aumentou significativamente o rendimento do produto líquido da pirólise em comparação com os produtos gasosos e sólidos.

Bilba e Ouesanga (1996) estudaram a degradação térmica do bagaço de cana de açúcar entre 200 - 800 ^{0}C sob um fluxo de gás nitrogênio. Diversos parâmetros experimentais foram analisados: temperatura, tempo de pirólise e taxa de aquecimento. Os produtos foram analisados

por espectrometria de massas e análise elementar. As modificações estruturais mais importantes foram observadas entre 300 - 400 ^{0}C e se caracterizaram pela diminuição da intensidade das emissões de CO, $C = C$ e de alquila. A degradação térmica de bagaço de cana foi marcada por desidratação e pela formação de moléculas de CO e CO_2.

Asadullah et al. (2007) pirolizaram bagaço de cana em escala de laboratório, num reator de leito fixo de 50 cm de altura e 10 cm de diâmetro. Para garantir atmosfera inerte, introduziu-se pela parte de baixo do reator 200 ml/min de N_2. Os vapores saíram pelo topo do reator e foram condensados em dois condensadores, e a produção total de bio-óleo foi de 66 % em massa. Os gases não condensáveis foram: CO, CO_2, metano, etano, eteno, propeno e propano. Os valores de densidade e viscosidade são comparáveis com as especificações propostas dos vários tipos de óleos de pirólise. O pH do bio-óleo foi cerca de 3,5 e 4,5 para os testes realizados.

Garcia-Pérez et al. (2001) estudaram a pirólise a vácuo de bagaço de cana, num reator em escala de laboratório e num em escala piloto. Coletaram amostras de sólidos, gases não condensáveis, líquidos, que foram analisados e comparados com os rendimentos e características dos produtos da pirólise. O rendimento obtido ficou entre 30 e 34 % em massa de bio-óleo, combustível potencial para uso em caldeiras e entre 20 e 26 % em massa de carvão, que pode ser usado para queima em caldeiras, e como matéria prima para carvão ativado.

As reações de desidratação da celulose são dominantes em temperaturas abaixo de 200 ºC e resultam na redução da massa molecular pela quebra das ligações, o aparecimento de radicais livres, a eliminação de água, o aparecimento de carboxil ativo, grupos carbonil e hidroperóxido, a produção de óxido de carbono e carvão. A segunda maior trajetória de degradação, conhecida como fragmentação, compete com a desidratação em temperaturas de 300 ºC e predominam quando a temperatura é aumentada. A hemicelulose, cuja decomposição inicia-se em 120 ºC e é completada em 350 ºC (valores aproximados) é o mais reativo dos três principais compostos: celulose, hemicelulose e lignina (GRAHAM et al., 1984).

Uma trajetória de degradação similar ao da celulose é proposta nas reações de desidratação em temperaturas menores que 280 ºC e são substituídas pela rápida despolimerização quando a temperatura é aumentada. A desidratação é caracterizada pela clivagem das ligações C – O produzindo cadeias ramificadas de fragmentos anidrido, ácidos solúveis em água, carvão e gases leves. A lignina é termicamente mais estável do que outros componentes e sofre condições similares

produzindo mais carvão e uma fração mais pesada de aromáticos no produto líquido do que a celulose e a hemicelulose (GRAHAM et al., 1984).

As velocidades das reações químicas, durante a emissão de substâncias voláteis e a combustão do bagaço, dependem fortemente da temperatura do meio. Nos testes utilizando gás inerte como gás de arraste verificou-se que a temperatura de evaporação da umidade contida no bagaço encontrava-se entre 30 – 120 ºC, a temperatura de emissão de substâncias voláteis entre 120 – 390 ºC e a temperatura de formação da estrutura do coque de bagaço entre 390 – 700 ºC. Nos testes utilizando ar como gás de arraste, Lora e Soler (1988) e Ghetti et al. (1996) verificaram que a temperatura de evaporação da umidade do bagaço era de até 150 ºC, a temperatura de combustão das substâncias voláteis encontrava-se entre 150 – 325 ºC e a temperatura de combustão do coque e da fração de substâncias voláteis encontravam-se entre 325 – 490 ºC.

Segundo Maggi e Elliot (1997) os alcatrões de pirólise podem ser utilizados para a produção de energia; entretanto, a maior limitação é a sua instabilidade, pois a qualidade do produto muda durante o armazenamento. Os alcatrões possuem algumas propriedades indesejadas na aplicação como combustível tais como alto conteúdo de água, alta viscosidade, características pobres de ignição, é corrosivo e instável, entre outros (OASMAA e CZERNIK, 1999). Alternativas para a melhora catalítica são métodos físicos como a adição de água ou solventes orgânicos e filtragem dos vapores quentes.

O alto conteúdo de oxigênio é indicativo da presença de alguns grupos altamente polares conduzindo a altas viscosidades e pontos de ebulição tanto quanto a estabilidade química relativamente baixa (BRIDGWATER et al., 1999).

A seguir são apresentados os resultados referentes ao balanço de massa de um processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado (Tabela 3). O reator utilizado foi um de leito fluidizado, com 75 mm de diâmetro por 500 mm de altura, construído em aço inoxidável. O gás de fluidização foi o nitrogênio, pré-aquecido antes de entrar no reator. O fluxo do nitrogênio foi suficiente para fornecer três vezes a velocidade de mínima fluidização para o leito. O material do leito foi areia de quartzo com um diâmetro médio de 250 μm e uma altura de leito estático de 80 mm. A biomassa foi alimentada no reator por uma rosca transportadora numa vazão de 0,216 a 0,228 kg/h. O tempo de residência dos vapores de pirólise no reator quente foi de aproximadamente 2,5 s numa temperatura de pirólise de 500 ºC (HORNE e WILLIAMS, 1996).

Tabela 3. Rendimento dos produtos (% massa) da pirólise rápida de madeira (HORNE e WILLIAMS, 1996).

Temperatura (ºC)	Carvão (%)	Líquido (%)	Gases (%)	Total (%)
400	24,1	65,5	10,2	99,8
450	21,4	65,7	11,1	98,2
500	18,9	66,0	14,6	99,5
550	17,3	67,0	14,9	99,2
550	16,7	67,8	15,7	99,2
550	17,1	66,2	15,2	98,5

2.3. Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica da analise térmica que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. (CAVALHEIRO et al.,1995). A Figura 5 mostra um esquema de um termogravímetro.

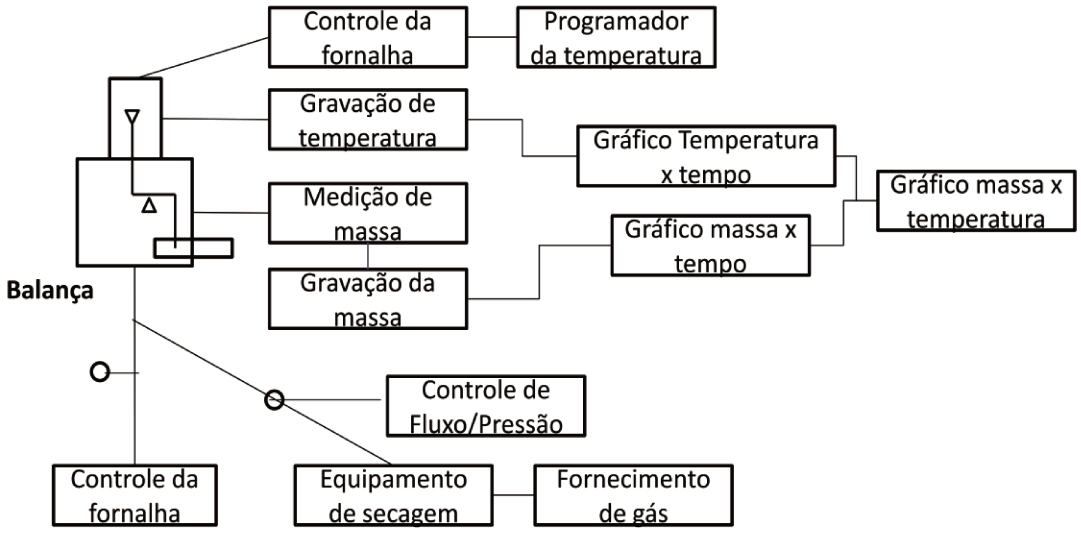


Figura 5. Principais componentes de um termogravímetro (Duval, 1963)

Na análise térmica a atmosfera pode ser controlada. É possível realizar a analise sob vários tipos de atmosferas (WENDLANDT, 1986): oxidativa (ar ou oxigênio); inerte (nitrogênio ou argônio); corrosiva (dióxido de enxofre) e a pressão reduzida. Dependendo do tipo de atmosfera, podem-se realizar experimentos de pirólise, gaseificação ou combustão.

As Figura 6 e 7 apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e curvas de termogravimetria derivada (DTG) do bagaço e da palha de cana-de-açúcar, em atmosfera de N_2 e razão de aquecimento de 10 ^{o}C/min (MIRANDA, 2009).

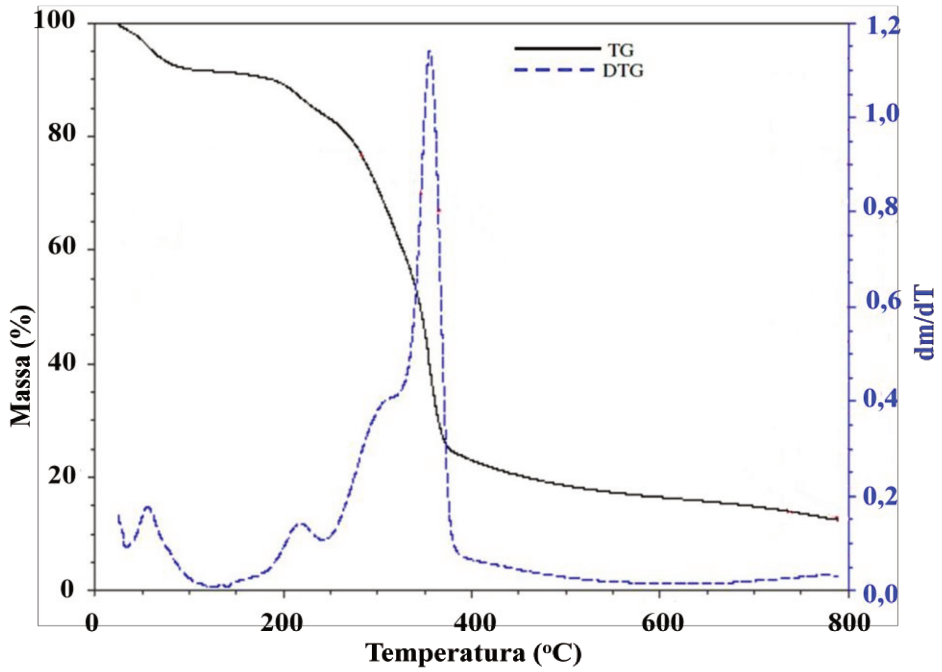


Figura 6. Curvas TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar, (adaptado de MIRANDA, 2009).

A curva termogravimétrica do bagaço de cana apresentou três estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorreu em uma temperatura inferior a 100 ^{o}C, atribuído à evaporação da água. O segundo estágio de decomposição ocorreu na faixa de 200 ^{o}C a 250 ^{o}C, sendo relacionado aos extrativos orgânicos presentes na biomassa. O terceiro estágio de decomposição ocorreu entre 250 ^{o}C e 380 ^{o}C, sendo atribuído á decomposição dos componente orgânicos (lignina, hemicelulose e celulose) (MIRANDA, 2009).

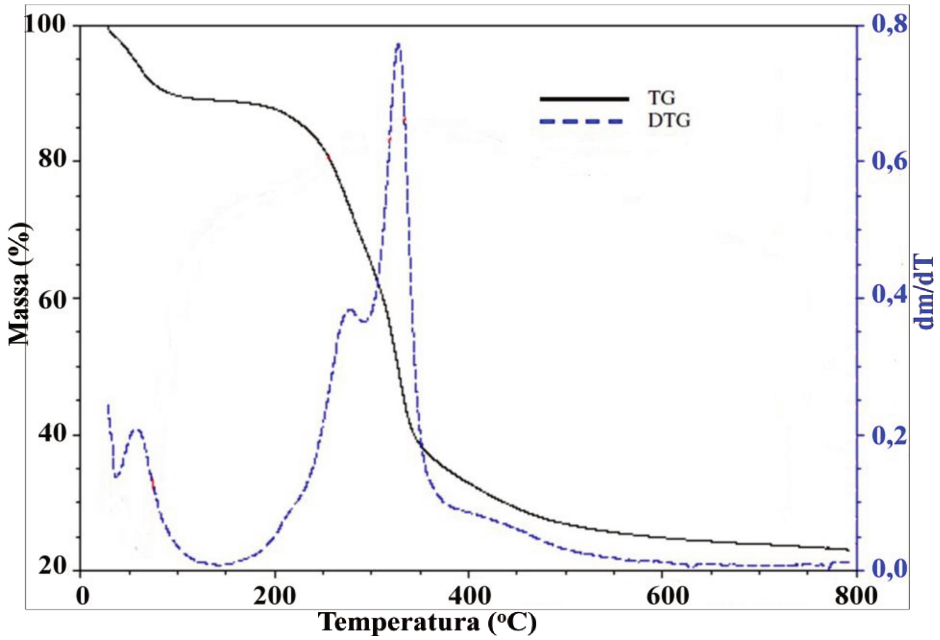


Figura 7. Curvas TG e DTG da palha de cana-de-açúcar (adaptado de MIRANDA, 2009).

No caso da palha de cana-de-açúcar, Figura 7, a curva termogravimétrica apresentou dois estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorreu em temperatura inferior à 100 ^{o}C, estando relacionado à evaporação da água. O segundo estágio de decomposição que ocorreu entre 200 ^{o}C e 350 ^{o}C é atribuído à decomposição de compostos orgânicos presentes na amostra do resíduo de biomassa (MIRANDA, 2009).

A seguir é apresentada uma comparação entre as curvas termogravimétricas de serragem e bagaço de cana, (RESENDE, 2003).

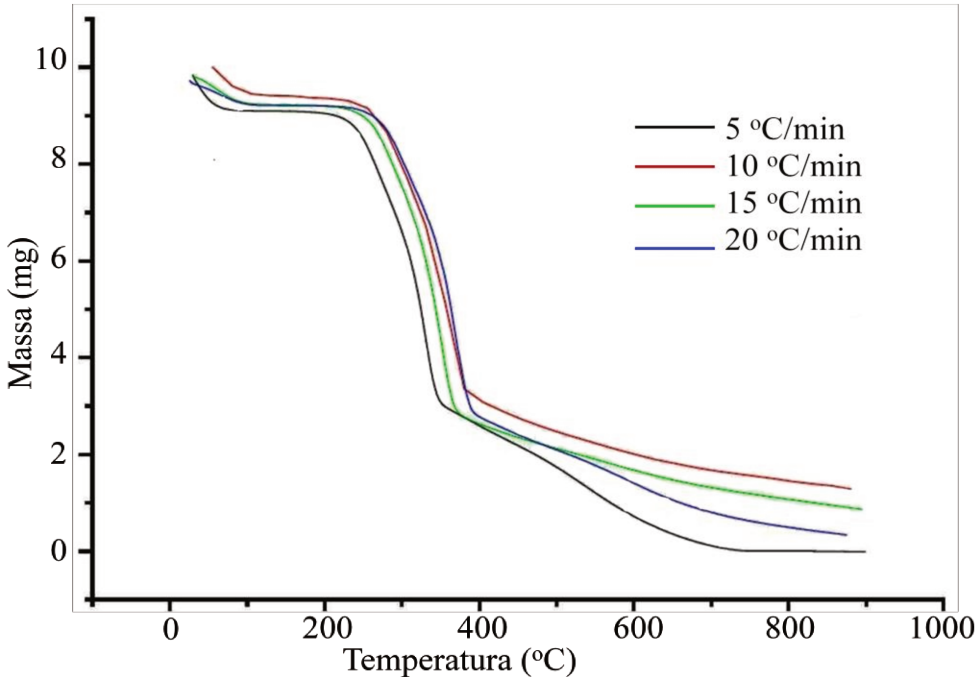


Figura 8. Curvas de TGA para a Serragem (RESENDE, 2003).

Observa-se na Figura 8 que existe pouca diferença entre as curvas em função da taxa de aquecimento, pois os resultados obtidos são bastante similares. Apenas entre as taxas de 5 °C/min e 10 °C/min observa-se uma diferença ligeiramente maior. Estas diferenças não aparentam ser causadas pelas diferenças nas taxas de aquecimento, mas pela própria dificuldade de repetibilidade dos experimentos causada pela falta de uniformidade das amostras. De fato, espera-se uma relação entre a perda de massa e a taxa de aquecimento, mas os resultados experimentais mostram que nas faixas de taxa de aquecimento utilizadas em Análise Termogravimétrica estes efeitos não são claramente perceptíveis para os materiais lignino-celulósicos. Tais efeitos são muito mais pronunciados nos experimentos de Leito Fluidizado, onde a taxa de aquecimento das partículas é significativamente maior, (RESENDE, 2003). A Figura 9 mostra os resultados obtidos para o Bagaço de cana.

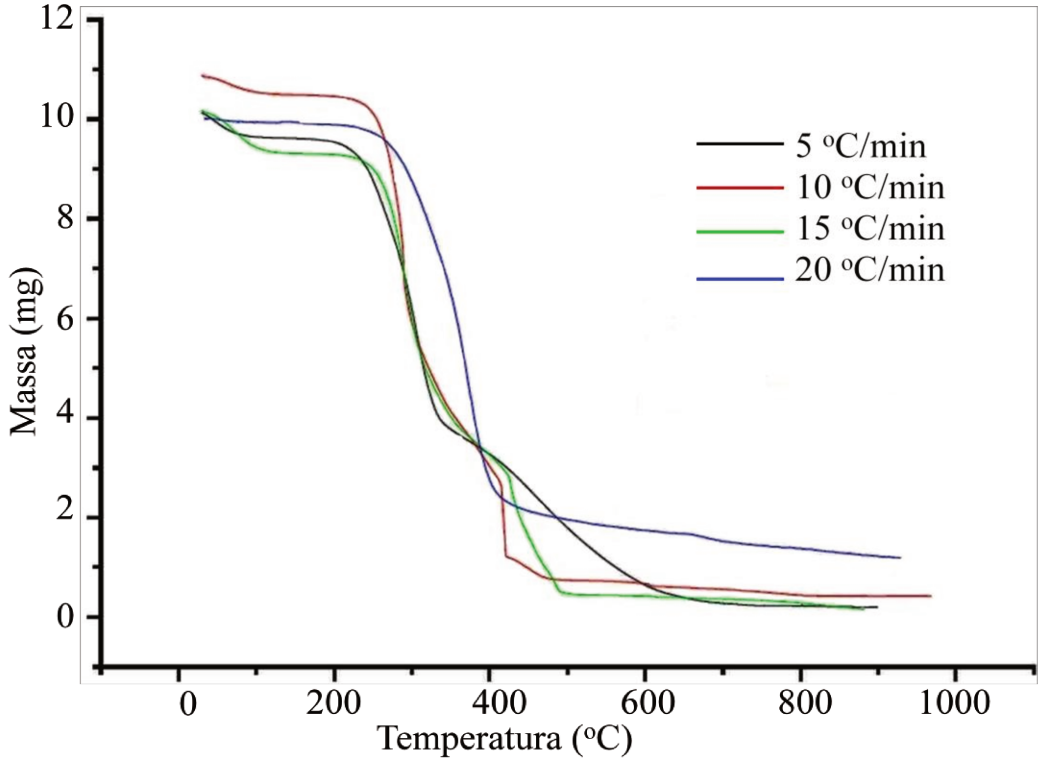


Figura 9. Curvas de TGA para o bagaço de cana-de-açúcar (RESENDE, 2003).

A análise da Figura 9 mostra que o Bagaço de Cana apresentou comportamento semelhante à Serragem, apenas apresentando algumas variações na quantidade de umidade, e na extensão da primeira e segunda etapa (RESENDE, 2003).

2.4. Teste de Tukey- Comparação entre médias

Há vários testes de comparação de médias, podem ser citados: o teste de Tukey, o teste de Duncan, o teste de Scheffé, o teste de Dunnet e o teste de Bonferroni. O teste de Tukey é um dos testes de comparação de médias mais utilizados, por ser bastante rigoroso e de fácil aplicação, é utilizado para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamento (COSTA, 2003).

O procedimento de Tukey recomenda considerar distintas as médias $\overline{X}_i$ e $\overline{X}_j$ tais que,

$$\left|\overline{X}_i - \overline{X}_j\right| > q_{k,\nu,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} \quad (1)$$

Onde:

$q_{k,\nu,\alpha}$: valor crítico de amplitude estudentizada,

k: número de amostras, $\nu = k(n-1)$,

n: número de elementos da amostra,

α: nível de significância (5 %),

S_R^2: variância

Este foi o teste utilizado para a comparação entre as médias obtidas da análise imediata e Poder Calorífico Superior, cujos cálculos detalhados são apresentados no ANEXO I.

2.5. Teste de Cochran – Homogeneidade de variância

É um teste de hipóteses desenvolvido por William Gemmell Cochran (1909 – 1980). O teste de Cochram determina se há uma diferença entre as variâncias de um grupo de amostras usando a razão entre a maior variância e a soma de todas as variâncias das amostras (incluindo a maior). Segundo Costa (2003), supondo que se deseja testar a hipótese:

$$H_0 : S_1^2 = S_2^2 = ... = S_k^2 \quad (2)$$

Onde:

$S_1^2 = S_2^2 = ... = S_k^2$: variâncias de *k* populações normalmente distribuídas e independentes;

n: número de elementos das amostras.

Para que a hipótese H_0 seja válida, deve cumprir-se que:

$$g_{calculado} < g_{crítico} \quad (3)$$

Onde:

$$g_{calculado} = \frac{\max S_i^2}{\sum S_i^2} \qquad i = 1,2,..k \qquad (4)$$

$g_{crítico}$: Deve ser buscado em tabelas. Nos cálculos da homogeneidade da variância do Poder Calorífico Superior: $g_{crítico} = 0{,}43$, para um nível de significância α = 5 %, tamanho das amostras n = 5 e a quantidade de variâncias a comparar k =7.

Se $g_{calculado} < g_{crítico}$, então se pode aceitar como válida a hipótese H_0, o que indica que existe igualdade estatística entre as variâncias, e os resultados dos ensaios podem ser comparados.

Uma vez comprovada a igualdade entre as variâncias, poderão ser comparados os resultados obtidos da pirólise para os três tipos de cana.

2.6. Metodologia para o planejamento experimental

Os planejamentos fatoriais 2^k, onde k representa o número de fatores independentes e os planejamentos fracionados, são os tipos de planejamentos mais indicados para a primeira etapa de uma pesquisa e são importantes por diversos motivos:

- ✓ Requerem relativamente poucos experimentos para cada fator ou variável;
- ✓ Proporcionam os graus de liberdade necessários para verificar o ajuste do modelo matemático, e servem como núcleo de planejamentos mais complexos, caso estes não sejam adequados;
- ✓ Permitem explorar todas as combinações dos k fatores em diferentes níveis, proporcionando informação sobre o efeito de cada fator individual e de suas interações;

Os planejamentos fatoriais completos são utilizados quando o número de fatores é pequeno (menor que quatro). Quando os níveis dos fatores estão igualmente espaçados (para as variáveis quantitativas), pode-se considerar que por construção são ortogonais.

Quando um planejamento fatorial completo é usado, o número máximo de experimentos independentes (NME) derivados de k fatores e 2 níveis é obtido da seguinte maneira:

$NME=2^k$

Onde:

k é o número de fatores envolvidos

Para k =2, o NME é $2^2 = 4$ experimentos (equação 5).

No	X_1	X_2
1	−1	−1
2	−1	−1
3	+1	+1
4	+1	+1

(5)

Com o objetivo de facilitar os cálculos, aumentar a precisão, garantir a ortogonalidade e generalizar as expressões para o cálculo dos coeficientes do polinômio, costuma-se codificar as variáveis de forma a que tomem valores de +1 para o nível alto ou superior, 0 para o nível central e -1 para o nível baixo ou inferior. Acostuma-se a adicionar o ponto (0,0), a fim de predizer a existência ou não de curvatura na região estudada. Dessa forma, a matriz codificada dos 4 experimentos independentes com três réplicas toma a seguinte forma:

No	X_1	X_2
1	−1	−1
2	+1	−1
3	−1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

(6)

A cada condição experimental planejada segundo equação (6) corresponde uma ou várias respostas (variáveis dependentes). Cada resposta é representada por meio de uma matriz coluna associada à matriz dos experimentos (NETO et al., 2001).

2.6.1. Determinação de modelos matemáticos

Os modelos matemáticos obtidos mediante o uso de planejamentos experimentais permitem correlacionar as variáveis respostas (uma de cada vez) com os fatores independentes estudados. Para dois fatores, o polinômio que leva em conta o efeito dos fatores independentes e a sua interação é o seguinte:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \tag{7}$$

Os coeficientes do polinômio (7) se calculam a partir do seguinte sistema matricial:

$$[b] = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix} = [X'X]^{-1}[X'y] \tag{8}$$

Onde:

X : Matriz do planejamento, obtida a partir do polinômio lineal (7),

$$[X] = \begin{bmatrix} X_0 & X_1 & X_2 & X_{12} \\ 1 & -1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 & -1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix} \tag{9}$$

X': Transposta de X ;

$[b]$: matriz dos coeficientes;

$[y]$: matriz coluna das variáveis respostas.

2.6.2. Análises de variância.

A análise dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (NETO et al., 2001).

A Tabela 4 é a chamada Tabela de Análise de Variância (ou simplesmente ANOVA). Dividindo-se as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, obtemos as chamadas médias quadráticas *MQ*, que são mostradas na última coluna da tabela.

A expressão $R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$ define ao coeficiente de determinação do modelo. O valor máximo de R^2 é 1 e só ocorrerá se não houver resíduo nenhum; portanto, toda variação em torno da média será explicada pela regressão. Quanto mais perto de "1" estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas (NETO et al., 2001).

Tabela 4. Tabela de análise de variância – ANOVA.

Fonte de variação	Soma quadrática	No de graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	$\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	MQ_R
Resíduos	$\sum(y_i - \hat{y})^2$	n-2	$MQ_r = \frac{SQ_R}{n-2} = s^2$
Total	$\sum(y_i - \bar{y})^2$	n-1	

Onde:

$y_i - \hat{y}$ são os resíduos deixados pelo modelo linear. Um resíduo é uma diferença entre um valor observado y_i e a sua estimativa de acordo com o modelo $\hat{y}$.

(Soma Quadrática Total)=(S.Q. regressão) + (S.Q. residual)

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \qquad (10)$$

(S.Q. residual) = (S.Q. devida ao erro puro) + (S.Q. devida à falta de ajuste)

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{fa} \tag{11}$$

A soma quadrática de regressão inclui as somas quadráticas dos coeficientes do modelo matemático, ou seja:

$$SQ_R = SQ_{b1} + SQ_{b2} + SQ_{b1b2} \tag{12}$$

$$SQ_R = [b'][X'y] \tag{13}$$

Quando um modelo de primeira ordem é inadequado para descrever o comportamento da resposta estudada, a falta de ajuste do modelo resulta significativa e o coeficiente de determinação R^2 adquire um baixo valor. Por outro lado, se compararmos a média da resposta estimada por intermédio do modelo (b_0) com a obtida experimentalmente no ponto central 0 b (0,0), serão encontradas diferenças. Nesses casos, é frequente constatar que os valores dos coeficientes que estimam as interações sejam em magnitude maiores que aqueles estimados para os fatores independentes (MESA et al., 1998).

Uma solução para o problema é a introdução de novos coeficientes que levem em conta os efeitos de curvatura. Esses novos coeficientes são estimados com base em novos testes experimentais, os quais se planejam *a priori*. Os pontos nos quais se realizam os testes adicionais se chamam pontos estrelas e encontram-se localizados sobre os eixos, a determinada distância (α) do ponto central do planejamento. O valor de α depende do número de fatores independentes (k) que se estudam.

Alguns dos planejamentos experimentais mais usados para a estimativa de curvaturas são:

- ✓ Planejamentos Centrais Compostos Ortogonais (PCCO);
- ✓ Planejamentos Não-Centrais (PNC);
- ✓ Planejamento Central Composto Não-Ortogonal (PCNO).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar escolhida para a realização deste trabalho foi fornecida pela empresa Canavialis, empresa que desenvolve variedades de cana com maior conteúdo de fibras e produtividade por hectare de cana, para fins energéticos. Foram recebidas três variedades de cana-de-açúcar citadas neste trabalho como: Tipo 1 e 2, correspondente a cana para energia e Tipo 3, cana tradicional.

Para cada tipo de cana-de-açúcar foi realizada uma amostragem aleatória, Figura 10, visando quantificar as frações mássicas do colmo, das folhas e ponteiro, Figura 11.

Figura 10. Recepção e separação das amostras de cana-de-açúcar.

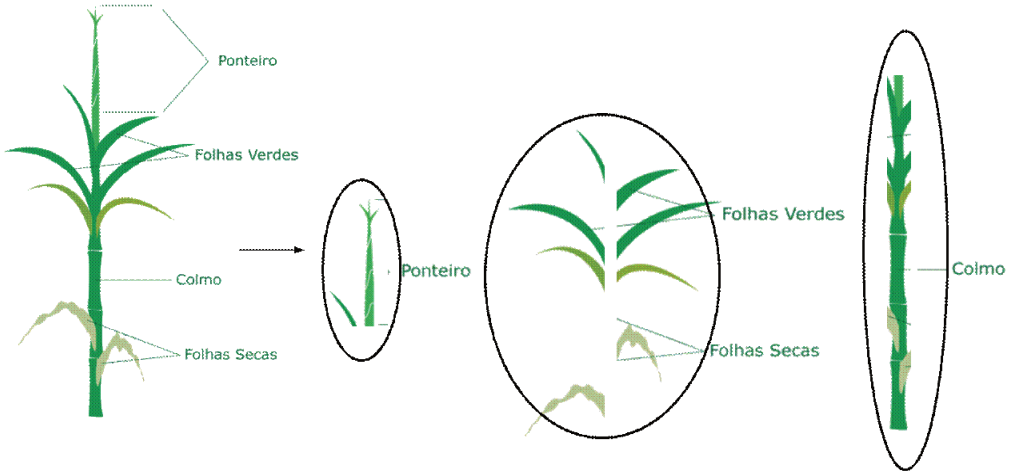


Figura 11. Partes componentes da cana-de-açúcar.

3.2. Caracterização da biomassa

3.2.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica (ASTM E828) de cada fração foi realizada utilizando um conjunto de peneiras da série *Tyler*. Para o cálculo do diâmetro médio das partículas utilizou-se a expressão (14) do diâmetro médio de Sauter.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \qquad (14)$$

Onde: d_{pi}

x_i: é a fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a d_{pi}.

d_{pi}: é o diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subsequente, (mm).

Frequentemente, as curvas de distribuição granulométrica são diferentes da curva normal, pondo em causa a eficácia dos parâmetros granulométricos como descritores da distribuição. Nos

trabalhos com biomassa, geralmente as curvas são polimodais, ou também chamadas de bimodais, trimodais, o que indica que existe mais de uma população dentro das amostras analisadas.

No presente trabalho, para obter uma as curvas obtidas para as amostras de cana apresentaram três populações. Foram separadas as populações e nomeadas como P1, P2 e P3, de menor a maior tamanho de partículas, respectivamente, Figura 12.

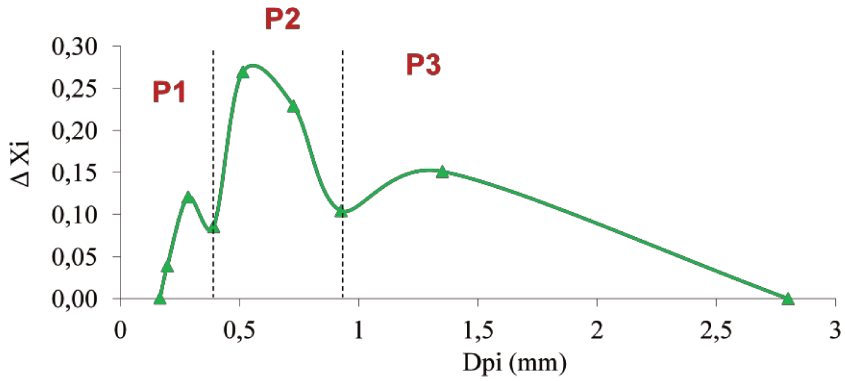


Figura 12. Separação por populações.

O diâmetro médio de cada população foi determinado segundo equação de Sauter (equação 14), e o diâmetro ponderado foi calculado segundo equação 15.

$$D_{pond} = \sum d_i f_i \qquad (15)$$

Onde:

f_i: fração em massa da população *i*.

d_i: diâmetro médio da população *i*.

3.2.2. Análise Imediata

A análise imediata fornece as frações, em peso, de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra.

A análise de umidade foi determinada segundo a norma ASTM E871. As amostras foram secas em um forno com circulação natural de ar a uma temperatura entre 104 e 110 ^{o}C até não ocorrer mais variação de massa.

A fração de voláteis foi determinada aquecendo-se a amostra em um cadinho aberto, por 6 minutos a 850 ^{o}C (ASTM E872 e ASTM E897).

A quantidade de cinzas foi determinada elevando-se a temperatura da amostra a 750 ^{o}C por duas horas, segundo norma ASTM D1102.

3.2.3. Poder Calorífico Superior

O poder calorífico foi determinado utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica (ASTM D2015). Para realizar o ensaio uma determinada quantidade do combustível se coloca dentro de um recipiente de metal em atmosfera de oxigênio, Figura 13. A bomba foi mergulhada em um recipiente com parede dupla contendo água em seu interior e na camisa. A ignição do combustível foi feita através de uma conexão elétrica externa. A temperatura da água foi medida em função do tempo. Conhecendo-se a massa de água do sistema, a massa e calor específico do recipiente, as curvas de aquecimento e resfriamento da água, determinou-se a energia liberada durante o processo de combustão.

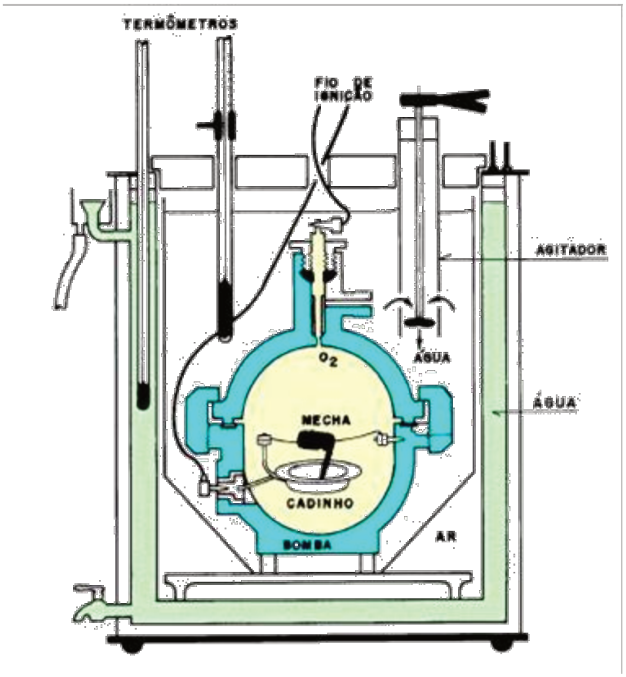


Figura 13. Esquema da bomba calorimétrica.

Um agitador assegura a uniformidade da temperatura da água ao redor da bomba. Em algumas circunstancias, calor externo deve ser adicionado à camisa de água é deixando vazia visando manter uma condição aproximadamente adiabática no recipiente de água interno. Uma compensação devida ao calor perdido ao ambiente pode ser feita através da análise das curvas de aquecimento e resfriamento. Esta técnica determina o poder calorífico superior a volume constante, que pode ser convertido para poder calorífico inferior por cálculos analíticos.

3.3. Caracterização dos gases produtos

Os gases, após coletados, foram analisados por cromatografia em um cromatógrafo modelo CG-90, Figura 14, com detector de condutividade térmica que utiliza argônio como gás de arraste. O cromatógrafo possui colunas de tipo Peneira Molecular 5 A, de $3{,}15 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 2 m de comprimento, Porapak N, com $3{,}175 \times 10^{-3}$ m de diâmetro e 6 m de

comprimento e Chromosorb, com $1{,}18x10^{-3}$ m de diâmetro e 1 m de comprimento. O cromatógrafo foi calibrado com gás padrão composto volumetricamente por N_2 (60 %), H_2 (10 %), CH_4 (10%), CO (10%) e CO_2 (10 %). Segundo o fabricante, a faixa de incerteza e de ± 0,5 %. A análise dos dados foi realizada através do programa PeakSimple 2.83, desenvolvido pela *SRI Instruments*, USA.

Figura 14. Cromatógrafo CG-90 com detector de condutividade térmica.

As colunas utilizadas permitem analisar os gases: H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2. Os picos registrados pelo cromatógrafo durante as analises foram utilizados comparativamente com os picos de calibração, após o calculo das áreas registradas. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de operação do cromatógrafo CG-90.

Tabela 5. Parâmetros de operação do cromatógrafo CG-90.

Parâmetros	**Valor**
Pressão na linha	608 kPa
Vazão	30 mL/min
Temperatura do bloco detector	100 ^{o}C
Temperatura da coluna	35 ^{o}C
Corrente no filamento	70 mA

3.4. Instalação experimental de pirólise

Os ensaios de pirólise foram conduzidos em instalações de diferentes escalas: uma balança termogravimétrica da UNICAMP (Figura 15) e uma planta de pirólise de capacidade de 20 kg/h de alimentação de biomassa, pertencente à empresa Bioware Tecnologia (Figura 18).

3.4.1. Balança termogravimétrica

Na Figura 15 é mostrada a balança termogravimétrica de marca BP Engenharia, Modelo RB-300-200.

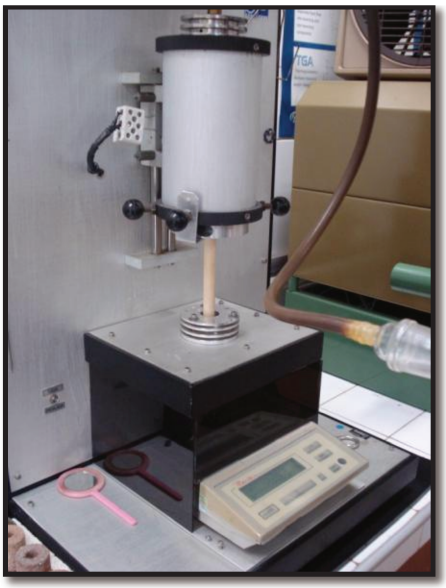


Figura 15. Imagem da Balança termogravimétrica.

Os componentes principais da balança são: forno tubular com núcleo de alumina; sistema de aquecimento realizado por resistência metálica solidária a concreto refratário; isolação em fibra cerâmica (temperatura máxima 1200 ^{o}C); termopar tipo K com isolação mineral e bainha de níquel (tempo de resposta inferior a um segundo); transdutor indutivo, com repetibilidade de 0,2

%; balança eletrônica, funcionando pelo principio de zero constante (possui tara automática e sensibilidade de 0,01 g padrão); cadinho de níquel, suspenso por haste de alumina. A temperatura do sistema, assim como os dados, foram coletados através de um módulo de serviço (transdutor, amplificador, placa de aquisição de dados e controladores PI e PID) conectado a um computador. A Figura 16 mostra um esquema do sistema experimental.

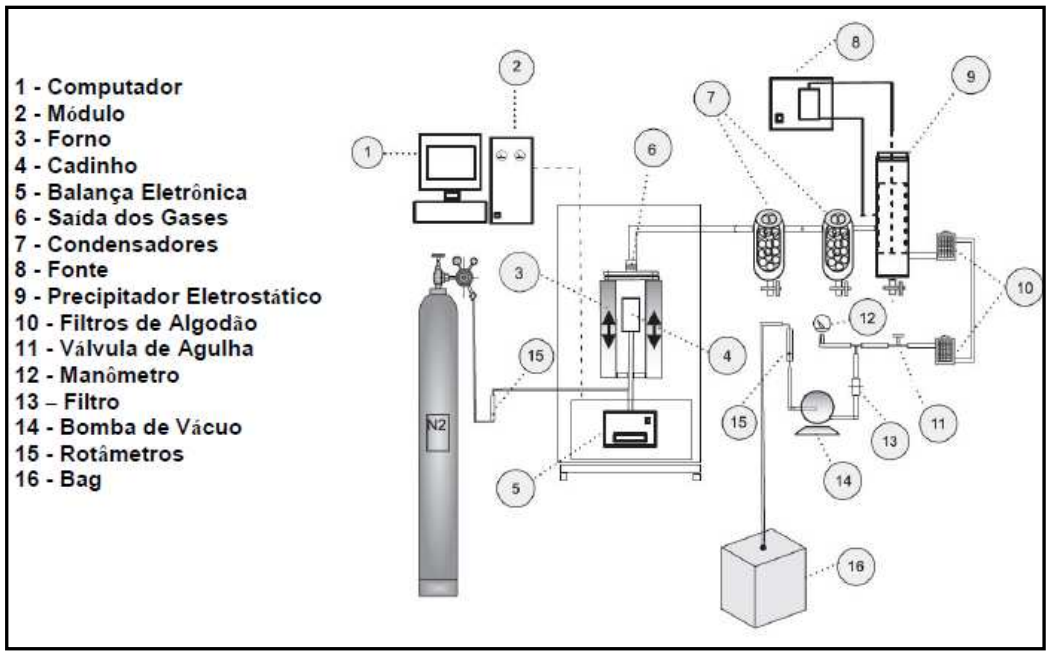


Figura 16. Esquema da instalação experimental da termobalança de pirólise.

O sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida, Figura 17, consta de dois condensadores de vidro (1) colocados em série e resfriados com gelo, um precipitador eletrostático de vidro (2) dotado de uma fonte de corrente contínua que permite estabelecer uma diferença de potencial entre os eletrodos de 2,5 kV e dois filtros de algodão (3) para reter possíveis partículas que não foram coletadas pelo precipitador eletrostático.

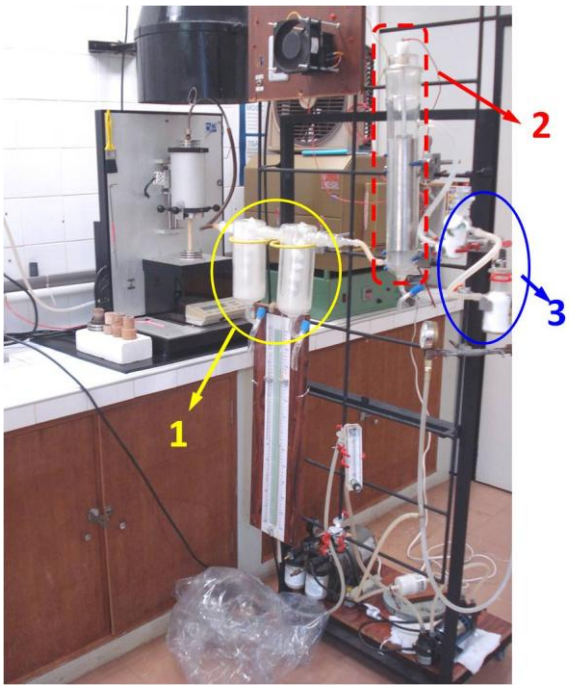


Figura 17. Imagem da balança termogravimétrica e do sistema de limpeza dos gases**.**

Para vencer a perda de carga no sistema foi utilizada uma bomba de vácuo e o gás passou por um rotâmetro antes de ser armazenado em um "bag" com capacidade de 200 litros para posterior análise cromatográfica. Uma válvula de agulha foi usada para regular a vazão do gás de arraste e do gás de pirólise (1,5 L/min), que corresponde á menor vazão utilizada para conseguir uma atmosfera inerte. O procedimento seguido para realizar os ensaios é descrito a seguir:

1- Ligar o computador, a chave geral do modulo e a balança. Deixar estabilizar durante 30 minutos.
2- Passar silicone nas conexões de vidro esmerilhadas (macho) e pesar todos os componentes do sistema de limpeza dos gases e coleta da fração líquida;
3- Montar o sistema;
4- Posicionar o cadinho vazio com a tampa furada no suporte da balança e zerar a medida no display do equipamento. Retirar o cadinho e acrescentar a amostra (5 g);
5- Posicionar o cadinho com a amostra (com tampa) no suporte da balança, posicionar o forno na posição de ensaio, tampar o forno;

6- Conectar o sistema dos gases e coleta da fração líquida e colocar gelo nos condensadores e completar com água;
7- Abrir a válvula de gás e ajustar a vazão de N_2 no rotâmetro;
8- Selecionar a unidade a ser ensaiada, completando as informações correspondentes a análise no sistema computacional. Clicar no botão "Zero" do software para continuar a programação. Selecionar os parâmetros de ensaio como taxa de aquecimento e temperatura final da análise;
9- Conectar e ligar a fonte do precipitador eletrostático;
10- Conectar o *bag* na saída dos gases. Clicar no botão "partida" para iniciar o teste.

3.4.2. Planta de pirólise rápida

A planta de pirólise rápida (Figura 18), modelo PPR-20, tem uma capacidade de 20 kg/h de alimentação de biomassa.

Figura 18. Imagem da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware.

A Figura 19 apresenta um esquema dos principais componentes da planta de pirólise: silo de alimentação, rosca de alimentação reator de pirólise revestido com material refratário, ciclone para separação do material particulado, recuperador de bio-óleo, câmara de combustão acoplada a um trocador de calor. O calor é aproveitado para aquecer o ar de fluidização. Um sistema de aquisição de dados monitorou as pressões e temperaturas em diferentes alturas do reator e nas entradas e saídas dos sistemas de recuperação de bio-óleo e carvão.

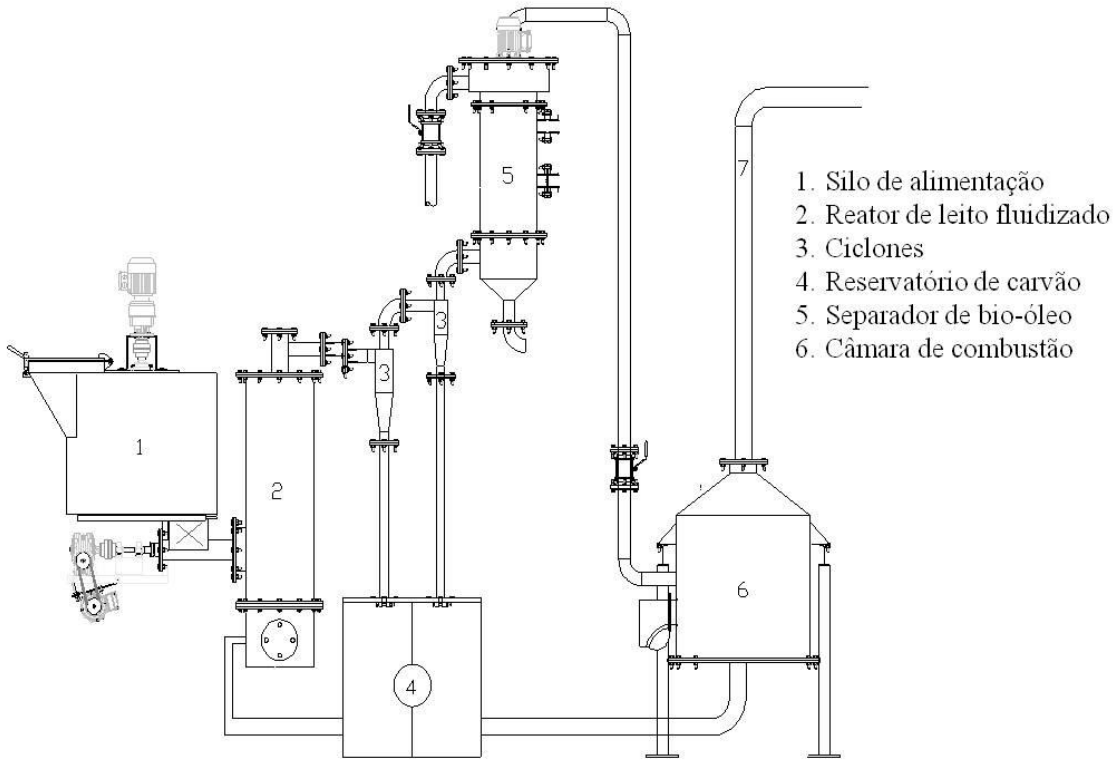


Figura 19. Esquema da Planta de Pirólise Rápida, modelo PPR-20, tecnologia Bioware.

Durante os ensaios de pirólise foram monitoradas as pressões estáticas e temperaturas ao longo da altura do reator. A Figura 20 apresenta os diferentes pontos de pressão e temperatura no reator de pirólise.

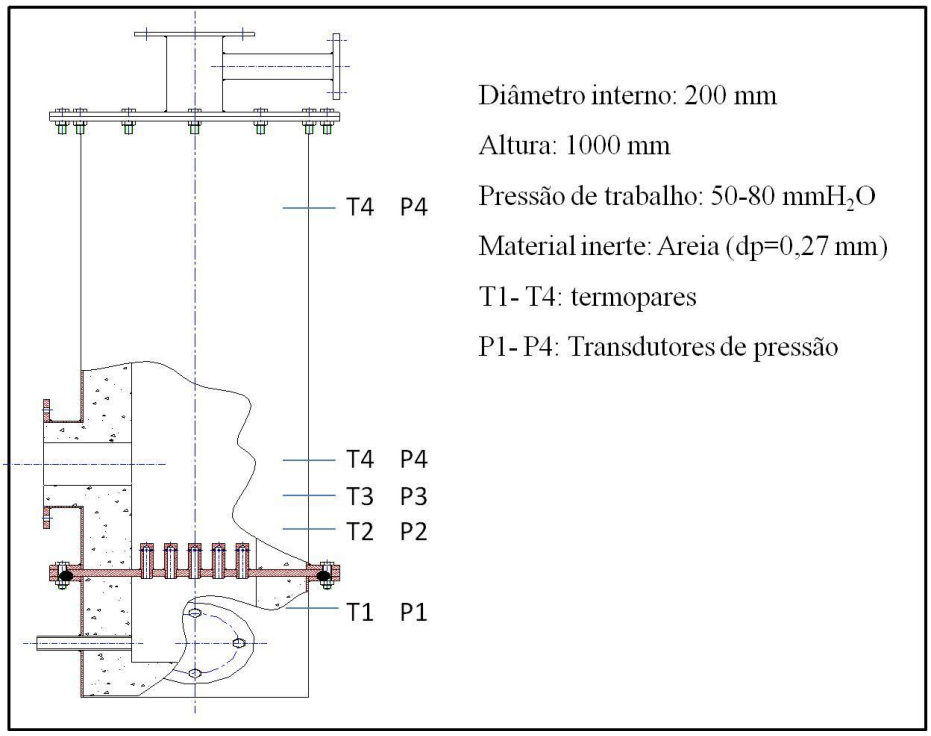


Figura 20. Esquema das características do reator de pirólise, Modelo PPR-20, Tecnologia Bioware.

A seguir é descrito o procedimento experimental para a operação da planta de pirólise PPR-20.

1. Inicialmente dentro do reator é colocado 6 kg de areia que atua como leito objetivando intensificar a troca de calor e massa com a biomassa;
2. Usando uma resistência elétrica a temperatura da areia é aumentada até 500 ^{o}C para inicio da operação;
3. A seguir a biomassa é alimentada desde o silo de alimentação até o reator com a rosca sem-fim. A vazão de ar é controlada por um rotâmetro em quantidade suficiente para manter a temperatura do reator entre 470-500 ^{o}C e o leito fluidizado;
4. O sistema de recuperação de bio-óleo e a câmara de combustão são ligados. No sistema de recuperação é separado o bio-óleo leve (extrato ácido) e uma fração mais viscosa, chamada de bio-óleo pesado.

5. Usando um sistema de aquisição de dado é controlada a pressão e a temperatura ao longo do reator e nas entradas e saídas dos sistemas de recuperação de carvão, bio-óleo e extrato**.**

Os ensaios de pirólise foram realizados para os três tipos de cana-de-açúcar: cana para energia (Tipo 1 e 2) e cana tradicional (Tipo 3). A Tabela 6 apresenta as especificações de alguns parâmetros de operação do processo de pirólise.

Tabela 6. Condições e parâmetros da pirólise para os três tipos de cana-de-açúcar.

Parâmetros de operação	**Cana Tipo 1**	**Cana Tipo 2**	**Cana Tipo 3**
Granulometria da cana-de-açúcar (mm)	0,78	0,75	0,82
Granulometria do inerte - areia (mm)	0,27	0,27	0,27
Altura do leito de inerte (mm)	150	150	150
Vazão de ar (m^3/h)	10	10	10
Pressão de operação dentro do reator (mm H_2O)	50 - 80	50 - 80	50 - 80
Taxa de alimentação de biomassa (kg/h)	19,5	18	17
Vazão de água no separador de bio-óleo (L/min)	2	2	2

3.5. Planejamento experimental

Neste trabalho, foi usado o planejamento 2^2, com as variáveis independentes: taxa de aquecimento (5, 10 e 15 ^oC/min) e temperatura final do processo (600, 750 e 900 ^oC), e como variável resposta ou variável dependente o rendimento dos produtos líquidos.

Os ensaios foram realizados para dois tipos de biomassas: cana Tipo 1 (cana para energia), e cana Tipo 3 (cana tradicional). As canas para energia (Tipo 1 e 2) não apresentaram diferenças significativas. Visando comparar o comportamento da cana para energia *vs* cana tradicional, foi

escolhida apenas a cana Tipo 1 (entre as canas para energia) para realizar os ensaios em balança termogravimétrica.

Para os dois casos, foram realizadas réplicas no nível central (10 ^{o}C/min e 750 ^{o}C), correspondente ao experimento 5, 6 e 7 da equação 16, visando calcular o erro experimental e avaliar a qualidade do ajuste do modelo matemático. O modelo matemático foi obtido segundo o procedimento descrito na revisão bibliográfica (2.6.1).

$$\begin{bmatrix} No & X_1 & X_2 \\ 1 & -1 & -1 \\ 2 & +1 & -1 \\ 3 & -1 & +1 \\ 4 & +1 & +1 \\ 5 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ 7 & 0 & 0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} No & X_1 & X_2 \\ 1 & 600 & 5 \\ 2 & 900 & 5 \\ 3 & 600 & 15 \\ 4 & 900 & 15 \\ 5 & 750 & 10 \\ 6 & 750 & 10 \\ 7 & 750 & 10 \end{bmatrix} \qquad (16)$$

3.6. Balanços de massa e energia para a PPR-20

A seguir são apresentadas as expressões matemáticas usadas para realizar o balanço de massa e energia do processo de pirólise para cada biomassa testada.

Dados

Biomassa alimentada (F_A)

Ar de fluidização (F_{ar})

Bio-óleo pesado (F_{BP})

Bio-óleo leve (F_{BL})

Carvão (F_C)

Balanço de massa:

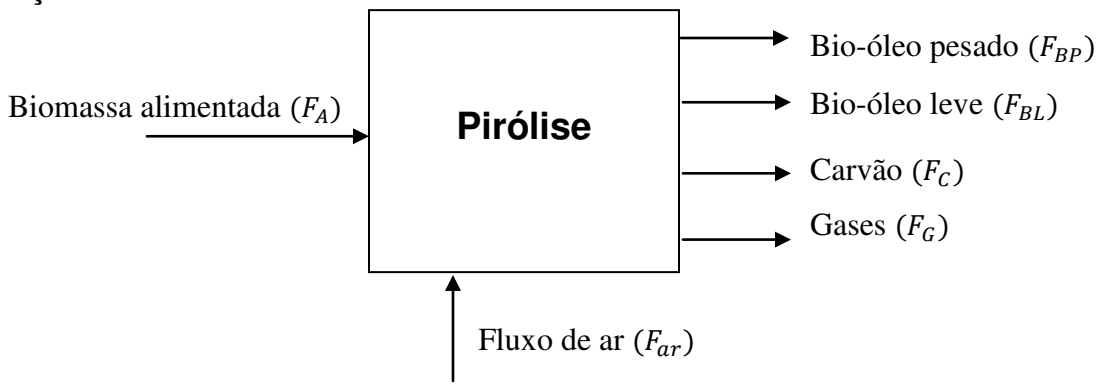


Figura 21. Diagrama de fluxos de entrada e saída dos materiais.

Os cálculos apresentados nos resultados seguem a sequencia seguinte:

Cálculo do fluxo dos gases de saída:

$$F_G = F_A + F_{ar} - \left(F_{BP} + F_{BL} + F_C\right) \tag{17}$$

Balanço de energia

E_C: Energia consumida durante o processo.

PCS_i: Poder Calorífico Superior do componente *i*.

$$F_A * PCS_A + E_C = F_{BP} * PCS_{BP} + F_{BL} * PCS_{BL} + F_C * PCS_C + F_G * PCS_G \tag{18}$$

Cálculo do poder calorífico das fases (PCS_G):

$$PCS_G = \frac{F_A * PCS_A + E_C - \left(F_{BP} * PCS_{BP} + F_{BL} * PCS_{BL} + F_C * PCS_C\right)}{F_G} \tag{19}$$

Cálculo do rendimento dos produtos

Bio-óleo pesado: $X_{BP} = \frac{F_{BP}}{F_A} \times 100$ (20)

Bio-óleo leve: $X_{BL} = \frac{F_{BL}}{F_A} \times 100$ (21)

Carvão: $X_C = \frac{F_C}{F_A} \times 100$ (22)

Gases da pirólise: $X_G = \frac{F_G}{F_A} \times 100$ (23)

Eficiência energética de cada produto:

Bio-óleo pesado: $\frac{F_{BP} * PCS_{BP}}{F_A * PCS_A} \times 100$ (24)

Bio-óleo leve: $\frac{F_{BL} * PCS_{BL}}{F_A * PCS_A} \times 100$ (25)

Carvão: $\frac{F_C * PCS_C}{F_A * PCS_A} \times 100$ (26)

Gases da pirólise: $\frac{F_G * PCS_G}{F_A * PCS_A} \times 100$ (27)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da cana-de-açúcar

Na Tabela 7 são apresentados os valores de umidade em porcentagem de cada componente da cana-de-açúcar e na Tabela 8 são apresentadas as frações em massa das partes da cana-de-açúcar.

Tabela 7. Umidade da cana-de-açúcar.

Parte componente da cana-de-açúcar	**Umidade (%)**		
	Tipo 1	**Tipo 2**	**Tipo 3**
Colmo	70,10	71,74	73,51
Ponteiro	66,01	58,14	68,21
Folha	15,83	16,92	16,23
Total	65,28	62,98	69,77

Tabela 8. Porcentagem em massa das partes componentes da cana-de-açúcar.

Parte componente da cana-de-açúcar	**Massa (%)**		
	Tipo 1	**Tipo 2**	**Tipo 3**
Colmo	57,23	55,00	67,80
Ponteiro	26,14	18,00	18,64
Folha	16,63	27,00	13,56

O estudo dos três tipos de cana estudados mostrou que a umidade da cana integral se distribui de forma diferente entre o colmo, ponteiros e folhas. A maior quantidade de umidade é retida no colmo e o menor nas folhas.

4.1.1. Análise Granulométrica

Nas Figuras 22, 23, 24 e 25 são apresentadas as curvas granulométricas para cada parte da cana, representando a distribuição do tamanho das partículas.

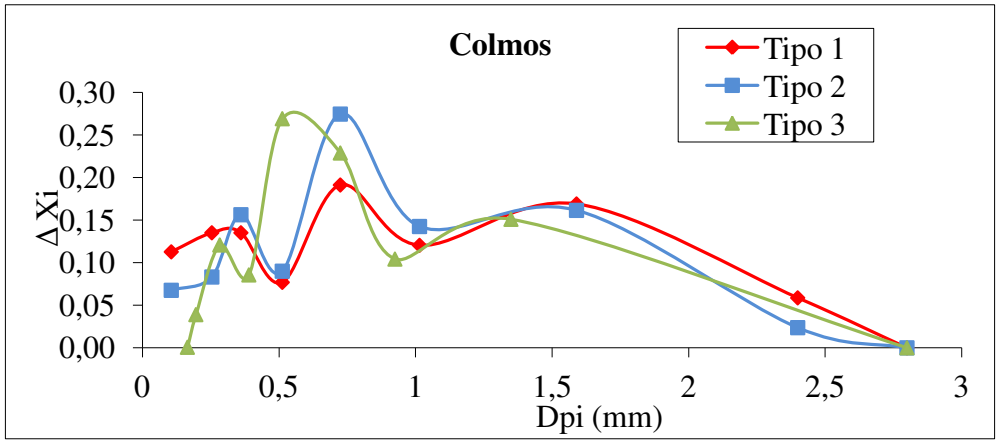


Figura 22. Curva granulométrica para amostras dos colmos da cana-de-açúcar.

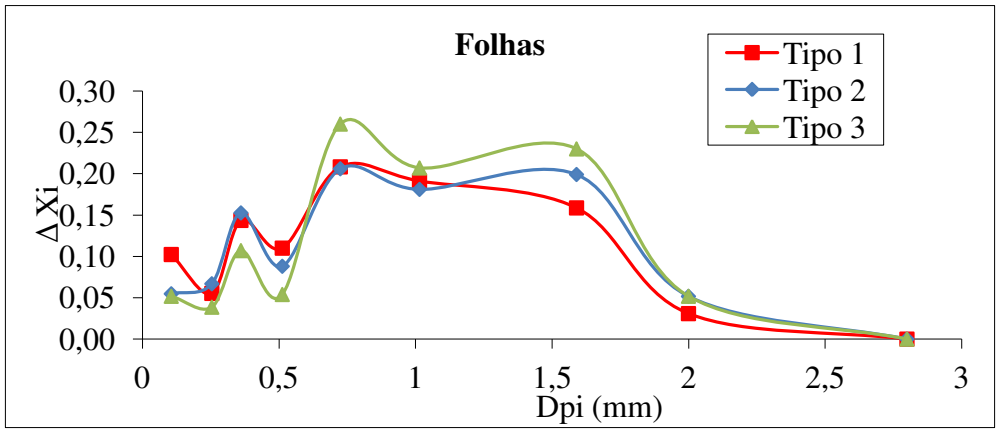


Figura 23. Curva granulométrica para amostras das folhas da cana-de-açúcar.

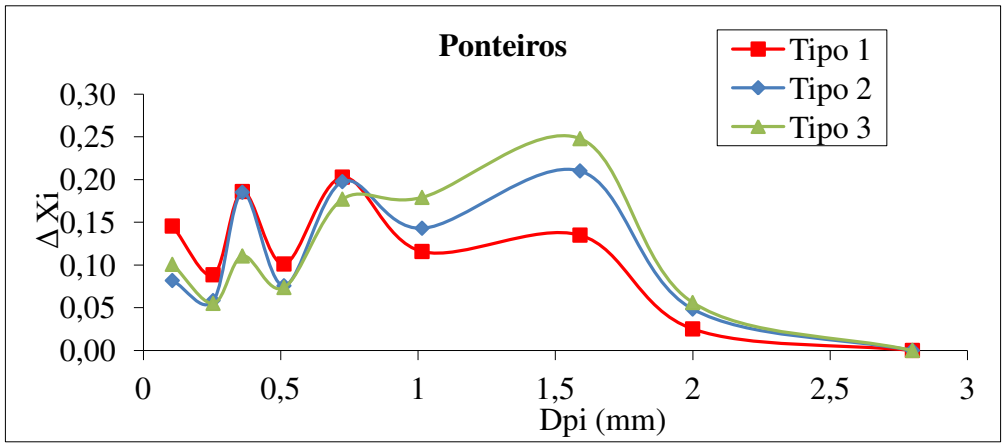


Figura 24. Curva granulométrica para amostras dos ponteiros da cana-de-açúcar.

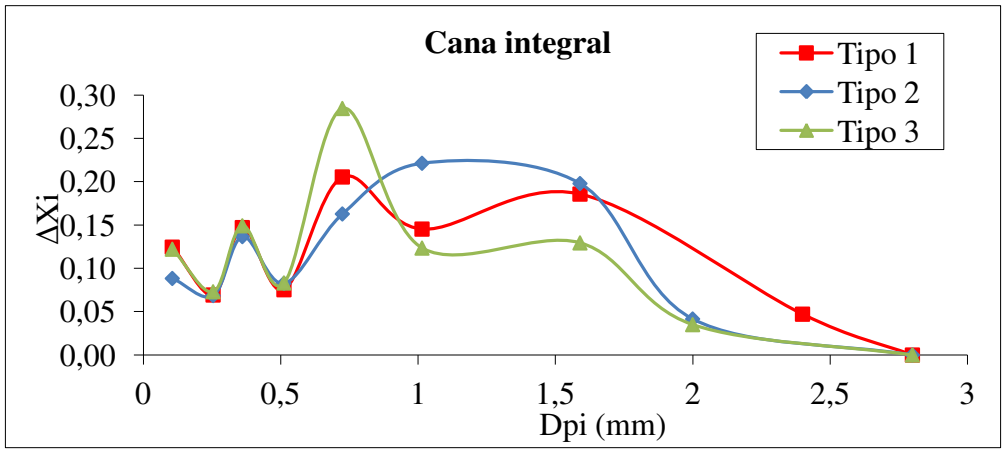


Figura 25. Curva granulométrica para amostras de cana-de-açúcar integral.

O método das peneiras para a determinação do diâmetro médio das partículas se mostrou pouco rigoroso já que a distribuição mássica das frações dos materiais teve desvios em relação à curva de distribuição normal.

Classificar as amostras em populações independentes teve como finalidade diminuir os erros de amostragem e na dispersão dos resultados das análises físico-químicas. As Tabelas 9, 10, e 11 apresentam os resultados desta caracterização, separadas por populações.

Tabela 9. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 1.

Parte da cana	População	Porcentagem em Massa (%)	Diâmetro médio, Sauter, (mm)	Diâmetro Ponderado (mm)
Colmo	P3	22,79	1,74	0,75
	P2	31,19	0,81	
	P1	46,02	0,21	
Folha	P3	23,37	1,69	0,81
	P2	37,30	0,84	
	P1	39,34	0,24	
Ponteiro	P3	17,88	0,71	0,66
	P2	30,03	0,81	
	P1	52,08	0,20	
Integral	P3	21,41	1,70	0,76
	P2	35,72	0,85	
	P1	42,88	0,20	

Tabela 10. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 2.

Parte da cana	População	Porcentagem em Massa (g)	Diâmetro médio, Sauter, (mm)	Diâmetro Ponderado (mm)
Colmo	P3	18,53	1,66	0,74
	P2	41,74	0,80	
	P1	39,74	0,25	
Folha	P3	25,07	1,66	0,84
	P2	38,70	0,84	
	P1	36,23	0,26	
Ponteiro	P3	31,88	1,64	0,74
	P2	33,22	0,82	
	P1	44,91	0,24	
Integral	P3	24,32	1,65	0,82
	P2	39,36	0,86	
	P1	36,32	0,23	

Tabela 11. Análise granulométrica para a cana-de-açúcar Tipo 3.

Parte da cana	População	Porcentagem em Massa (g)	Diâmetro médio, Sauter, (mm)	Diâmetro Ponderado (mm)
Colmo	P3	25,54	1,14	0,66
	P2	49,83	0,59	
	P1	24,63	0,29	
Folha	P3	28,17	1,65	0,91
	P2	46,69	0,83	
	P1	25,14	0,24	
Ponteiro	P3	30,39	1,65	0,88
	P2	35,61	0,84	
	P1	34,00	0,21	
Integral	P3	16,45	1,66	0,69
	P2	40,80	0,79	
	P1	42,75	0,21	

Os três tipos de cana-de-açúcar apresentaram três populações, e o diâmetro médio de cada população e diâmetro ponderado foi calculado segundo procedimento do item 3.2.1. O diâmetro ponderado não apresentou diferenças significativas, segundo o Teste de Tukey (item 2.4).

4.1.2. Análise Imediata e Poder Calorífico Superior

Os resultados de análise imediata e poder calorífico superior para as amostras são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Para o cálculo do desvio padrão do Poder Calorífico Superior foram utilizadas cinco réplicas de alguns ensaios realizados aleatoriamente. Foi comprovado que existe homogeneidade da variância pelo teste de Cochran (item 2.5), (Costa, 2003), permitindo expressar através de um único valor o desvio padrão de todas as amostras. Para o caso da análise imediata foi comprovado que as variâncias não são homogêneas, e o valor do desvio padrão é dado para cada caso independente. Foram realizadas cinco réplicas em todos os casos.

Tabela 12. Análise Imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar – Tipo 1.

Cana para energia			Análise Imediata				PCS
			Umidade (% b.u.)	Carbono fixo (% b.s.)	Voláteis (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)	(MJ/kg)
Tipo1	Colmo	P1	9,98 ± 0,20	16,13 ± 0,45	81,44 ± 0,41	2,43 ± 0,11	18,2 ± 0,7
		P2	10,05 ± 0,08	16,64 ± 0,62	81,49 ± 0,68	1,87 ± 0,10	17,8 ± 0,7
		P3	11,08 ± 0,31	16,61 ± 0,12	82,12 ± 0,30	1,28 ± 0,24	17,5 ± 0,7
	Folha	P1	10,35 ± 0,19	13,55 ± 1,12	80,75 ± 1,16	5,70 ± 0,08	17,5 ± 0,7
		P2	10,53 ± 0,14	13,12 ± 1,02	82,30 ± 1,12	4,58 ± 0,16	17,8 ± 0,7
		P3	10,34 ± 0,12	11,37 ± 1,11	84,74 ± 1,12	3,89 ± 0,06	18,0 ± 0,7
	Ponteiro	P1	9,77 ± 0,06	17,13 ± 1,04	77,62 ± 1,08	5,25 ± 0,34	16,7 ± 0,7
		P2	10,10 ± 0,07	17,55 ± 0,86	78,56 ± 0,86	3,89 ± 0,14	16,9 ± 0,7
		P3	10,49 ± 0,17	17,05 ± 1,76	79,69 ± 1,70	3,26 ± 0,32	17,2 ± 0,7
	Integral	P1	10,29 ± 0,05	16,83 ± 1,49	79,13 ± 1,48	4,04 ± 0,10	18,0 ± 0,7
		P2	10,82 ± 0,20	14,95 ± 1,14	82,45 ± 1,13	2,60 ± 0,68	17,7 ± 0,7
		P3	11,10 ± 0,12	14,33 ± 0,87	84,02 ± 1,05	1,65 ± 0,37	18,5 ± 0,7

Tabela 13. Análise imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar - Tipo 2.

Cana para energia			Análise Imediata				PCS
			Umidade (% b.u.)	Carbono fixo (% b.s.)	Voláteis (% b.s.)	Cinzas (% b.s.)	(MJ/kg)
Tipo 2	Colmo	P1	13,13 ± 0,16	15,68 ± 0,85	81,09 ± 0,90	3,23 ± 0,18	18,0 ± 0,7
		P2	14,06 ± 0,09	16,92 ± 0,60	80,99 ± 0,65	2,08 ± 0,13	16,3 ± 0,7
		P3	12,01 ± 0,38	17,55 ± 0,82	80,90 ± 1,00	1,55 ± 0,30	17,3 ± 0,7
	Folha	P1	10,38 ± 0,22	13,87 ± 0,91	81,55 ± 1,14	4,57 ± 0,25	17,2 ± 0,7
		P2	10,25 ± 0,34	14,39 ± 1,13	81,77 ± 1,20	3,85 ± 0,07	17,9 ± 0,7
		P3	10,04 ± 0,22	12,84 ± 0,77	83,91 ± 0,76	3,25 ± 0,14	17,6 ± 0,7
	Ponteiro	P1	10,52 ± 0,13	19,53 ± 0,60	75,69 ± 0,59	4,78 ± 0,23	18,3 ± 0,7
		P2	10,91 ± 0,51	18,36 ± 1,10	77,38 ± 1,13	4,26 ± 0,16	18,1 ± 0,7
		P3	10,32 ± 0,25	18,02 ± 0,84	78,43 ± 1,19	3,55 ± 0,87	20,0 ± 0,7
	Integral	P1	10,24 ± 0,16	15,54 ± 1,26	81,04 ± 1,21	3,42 ± 0,38	17,2 ± 0,7
		P2	10,95 ± 0,22	15,50 ± 1,21	81,86 ± 1,28	2,64 ± 0,07	17,4 ± 0,7
		P3	11,13 ± 0,09	16,53 ± 1,32	81,41 ± 1,37	2,06 ± 0,20	17,7 ± 0,7

Tabela 14. Análise imediata e Poder Calorífico Superior da cana-de-açúcar - Tipo 3.

Cana tradicional			Análise Imediata				PCS
			Umidade (b.u.)	Carbono fixo (b.s.)	Voláteis (b.s.)	Cinzas (b.s.)	(MJ/kg)
Tipo 3	Colmo	P1	10,37 ± 0,34	17,88 ± 0,55	79,21 ± 0,32	2,91 ± 0,40	16,6 ± 0,7
		P2	10,93 ± 0,26	20,32 ± 0,50	78,09 ± 1,19	1,59 ± 0,39	16,3 ± 0,7
		P3	10,53 ± 0,32	18,27 ± 0,61	80,43 ±0,79	1,78 ± 0,41	16,7 ± 0,7
	Folha	P1	10,34 ± 0,13	14,87 ± 0,90	78,50 ± 0,75	6,64 ± 0,50	16,9 ± 0,7
		P2	10,87 ± 0,32	15,20 ± 1,33	80,52 ± 1,38	4,29 ± 0,08	17,1 ± 0,7
		P3	10,52 ± 0,33	13,21 ± 0,95	83,34 ± 1,04	3,45 ± 0,13	17,1 ± 0,7
	Ponteiro	P1	11,14 ± 0,22	21,47 ± 0,89	72,07 ± 1,01	6,46 ± 0,21	17,3 ± 0,7
		P2	11,39 ± 0,14	20,67 ± 0,39	74,35 ± 0,41	4,99 ± 0,11	18,3 ± 0,7
		P3	11,82 ± 0,14	20,30 ± 1,25	75,38 ± 1, 42	4,32 ± 0,24	18,3 ± 0,7
	Integral	P1	10,50 ± 0,34	18,24 ± 0,87	72,29 ± 0,71	9,47 ± 0,90	16,6 ± 0,7
		P2	11,15 ± 0,08	17,65 ± 0,54	78,62 ± 0,81	3,73 ± 0,27	17,2 ± 0,7
		P3	11,31 ± 0,31	17,92 ± 1,04	79,72 ± 1,01	2,37 ± 0,35	16,8 ± 0,7

Nas tabelas podem-se ver diferenças entre populações da mesma parte da cana. Observou-se que as populações que apresentaram menor diâmetro médio (P1) retém a maior quantidade de cinzas. A existência de alto teor de cinzas ajuda à maior trituração na fração diferenciando-a das restantes frações que ficam em formas de fibras.

Os ponteiros apresentaram o maior teor de carbono fixo e as folhas o maior teor de cinzas quando comparados com outras partes da cana. As comparações foram feitas seguindo a metodologia do teste de Tukey (item 2.4).

4.1.3. Comparação entre os resultados da caracterização da cana-de-açúcar

Para poder estabelecer uma comparação entre os valores obtidos, foi feita uma análise de comparação entre as médias, usando o teste de Tukey (ANEXO I). Foram comparadas as porcentagens de carbono, voláteis e cinzas entre os colmos, folhas e ponteiros dos três tipos de

cana. As Tabelas 15, 16 e 17 apresentam os resultados desta comparação, mostrando diferenças significativas entre algumas médias.

Tabela 15. Comparação entre médias para os colmos dos três tipos de cana-de-açúcar**.**

Colmos	Carbono fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	PCS (MJ/kg)
Tipo 1	16,4 ± 0,4	81,6 ± 0,5	1,8 ± 0,2	17,8 ± 0,7
Tipo 2	16,7 ± 0,7	81,0 ± 0,8	2,2 ± 0,2	17,2 ± 0,7
Tipo 3	19,1 ± 0,5	78,6 ± 0,75	2,2 ± 0,4	16,5 ± 0,7

Segundo o teste de Tukey (ANEXO I), a porcentagem de voláteis dos colmos nas canas Tipo 1 e 3 e Tipo 2 e 3 apresentaram diferenças significativas. Quanto ao Poder Calorífico Superior existe diferença entre as amostras dos colmos Tipo 1 e Tipo 3.

Tabela 16. Comparação entre médias para as folhas dos três tipos de cana-de-açúcar.

Folhas	Carbono fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	PCS (MJ/kg)
Tipo 1	12,68 ± 1,08	82,60 ± 1,13	4,72 ± 0,1	17,7 ± 0,7
Tipo 2	13,70 ± 0,93	82,41 ± 1,03	3,89 ± 1,2	17,5 ± 0,7
Tipo 3	14,42 ± 1,06	80,78 ± 1,05	4,79 ± 1,2	17,0 ± 0,7

As amostras das folhas não apresentaram diferenças significativas (ANEXO I).

Tabela 17. Comparação entre médias para os ponteiros dos três tipos de cana-de-açúcar.

Ponteiros	Carbono fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	PCS (MJ/kg)
Tipo 1	17,2 ± 1,2	78,6 ± 1,2	4,1 ± 0,3	16,9 ± 0,7
Tipo 2	18,6 ± 2,0	77,1 ± 1,2	4,2 ± 0,4	18,8 ± 0,7
Tipo 3	20,8 ± 0,8	73,9 ± 0,9	5,2 ± 0,2	17,9 ± 0,7

As amostras dos ponteiros das canas Tipo 1 e 3 apresentaram diferenças significativas estatisticamente na porcentagem de carbono, assim como entre as Tipo 2 e 3. Na análise de voláteis a diferença verificou-se entre as amostras dos ponteiros Tipo 1 e 3, e no Poder Calorífico

Superior entre as amostras Tipo 1 e 2. As comparações foram feitas segundo o teste de Tukey (ANEXO I).

4.2. Resultados dos ensaios na Balança Termogravimétrica

Cana-de-açúcar Tipo 1

Para todas as taxas de aquecimento estudadas, as curvas apresentaram duas etapas de volatilização. A primeira, a temperaturas mais baixas, que pode ser atribuída à perda de água; e a segunda, a temperaturas mais altas, que pode ser atribuídas à degradação da celulose, hemiceluloses e lignina. Em particular, uma terceira etapa foi observada para taxa de aquecimento menor (5 °C/min).

Nas taxas de aquecimento menores, as reações ocorrem de forma a minimizar a superposição de eventos que são deslocados para temperaturas mais baixas. Segundo Órfão et al., (1999), a decomposição da lignina inicia-se em temperaturas baixas; no entanto, ela continua ocorrendo ate em torno de 900 °C. A terceira etapa observada pode ser atribuída à decomposição da lignina remanescente, a qual foi observada nos experimentos realizados com taxa de aquecimento de 5 °C, o que não ocorreu nas taxas de aquecimento maiores. A seguir são apresentadas as curvas termogravimétricas obtidas em diferentes condições experimentais para a cana-de-açúcar Tipo 1.

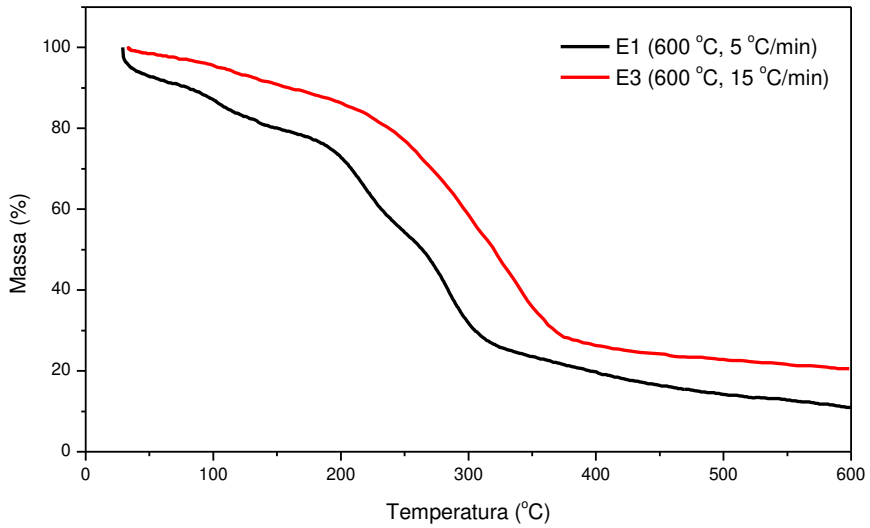


Figura 26. Curvas termogravimétricas com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 1.

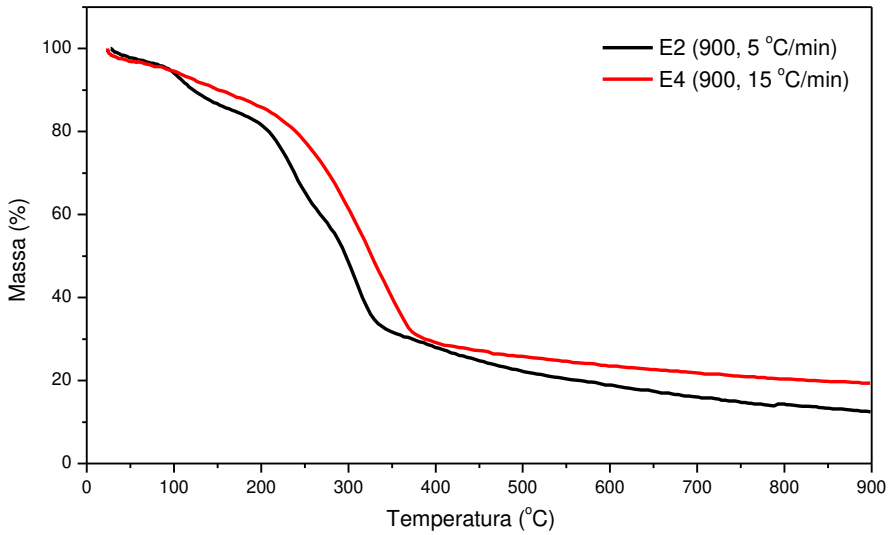


Figura 27. Curvas termogravimétricas com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 1.

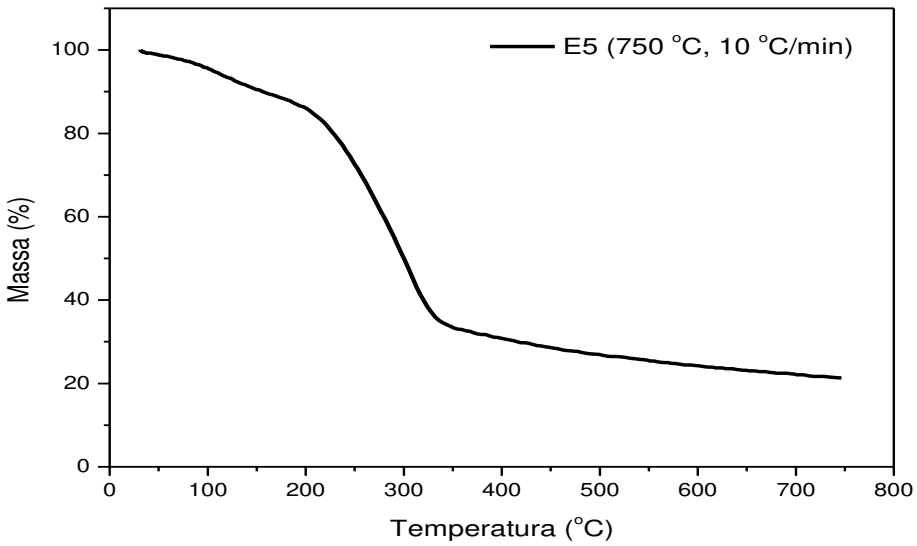


Figura 28. Curva termogravimétrica com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 1.

Nos gráficos anteriores pode-se observar que as curvas correspondentes à taxa de aquecimento 15 °C/min começam a decomposição a temperaturas superiores que as de 5 °C/min.

A seguir são apresentadas as curvas derivadas (DTA), que permitem identificar a faixa de temperatura em que ocorreu a maior perda de massa.

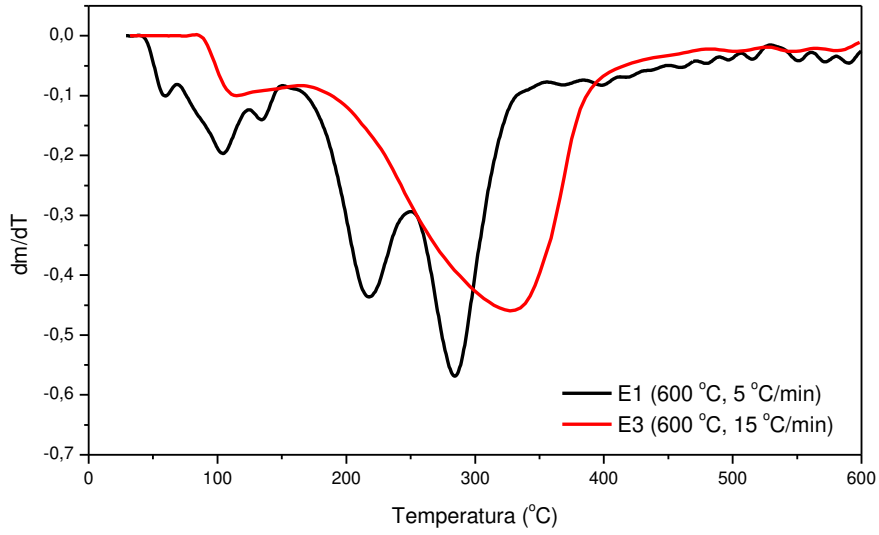


Figura 29. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 1.

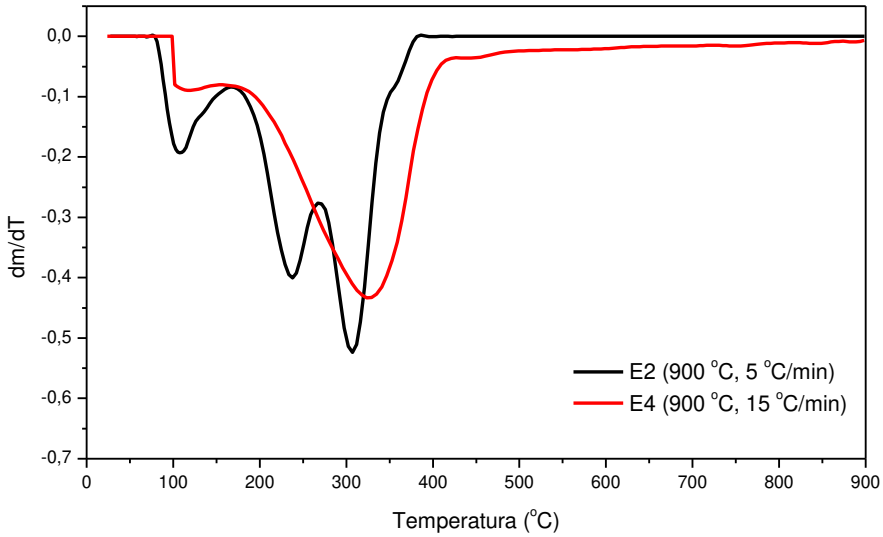


Figura 30. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 1.

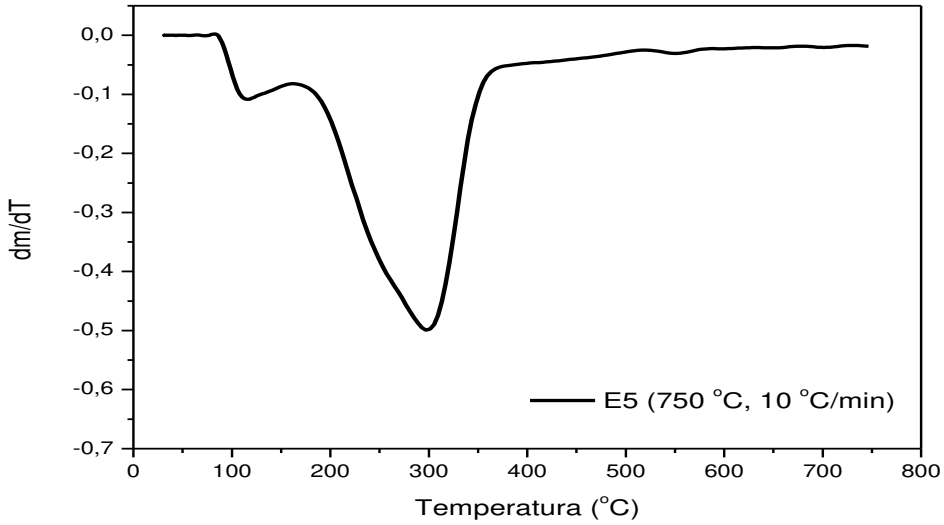


Figura 31. Curva derivada – DTA com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 1.

Segundo as curvas DTA os picos dos ensaios E3 (600 °C, 15 °C/min) e E4 (900 °C e 15 °C/min) registraram maior temperatura de volatilização que os outros ensaios (E1 e E2). Nestes ensaios a taxa de aquecimento foi de 15 °C/min, mostrando que esta variável (taxa de aquecimento) tem influência sobre a temperatura de maior volatilização da biomassa. A Tabela

18 apresenta a faixa de temperatura de volatilização, e as temperaturas dos picos das curvas derivadas.

Tabela 18. Temperaturas de emissão de voláteis para a cana Tipo 1.

No. Exp.	Temperatura Final (°C)	Taxa Aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)			
			Emissão de voláteis	Pico 1	Pico 2	Pico 3
1	600	5	153-354	102	216	284
2	900	5	164-388	109	234	306
3	600	15	167-414	110	327	-
4	900	15	176-425	105	324	-
5	750	10	167-376	110	298	-
6	750	10	166-376	111	297	-
7	750	10	165-375	110	298	-

As curvas derivadas dos ensaios 1 e 2 apresentaram três picos de decomposição. Nestes casos a taxa de aquecimento é de 5 °C/min.

Cana-de-açúcar Tipo 3

As figuras a seguir apresentam as curvas termogravimétricas e derivadas para a cana-de-açúcar Tipo 3 para as diferentes condições experimentais.

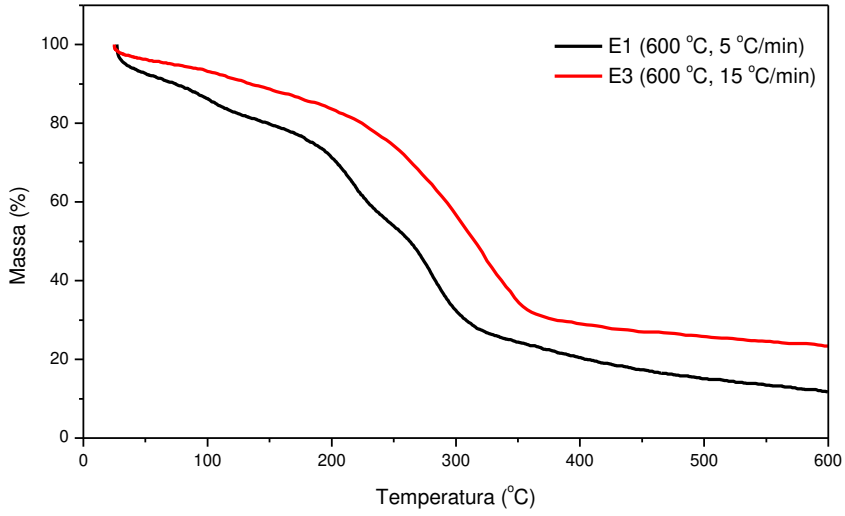


Figura 32. Curvas termogravimétricas com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3.

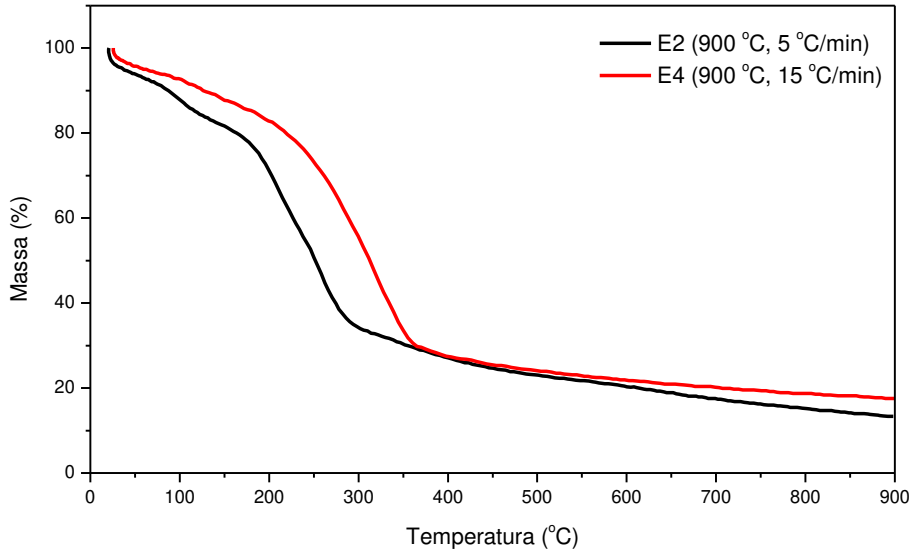


Figura 33. Curvas termogravimétricas com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3.

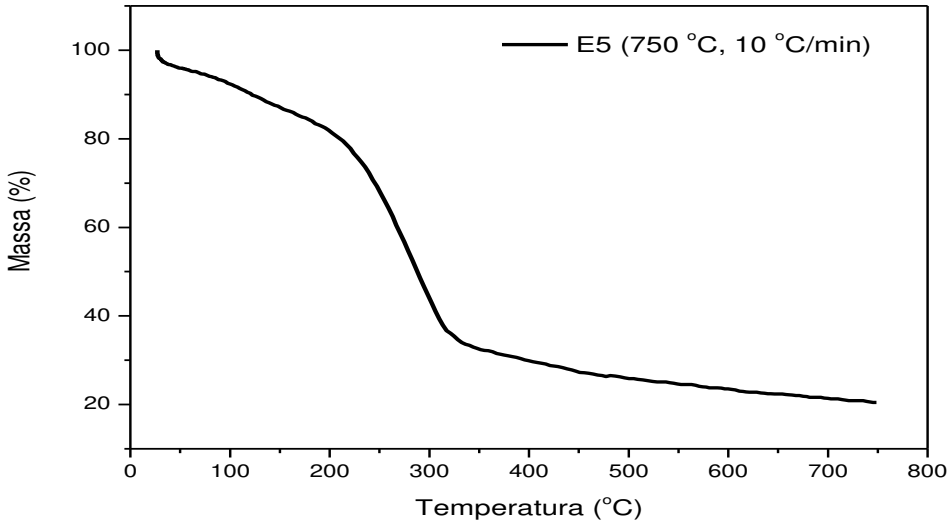


Figura 34. Curva termogravimétrica com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 3.

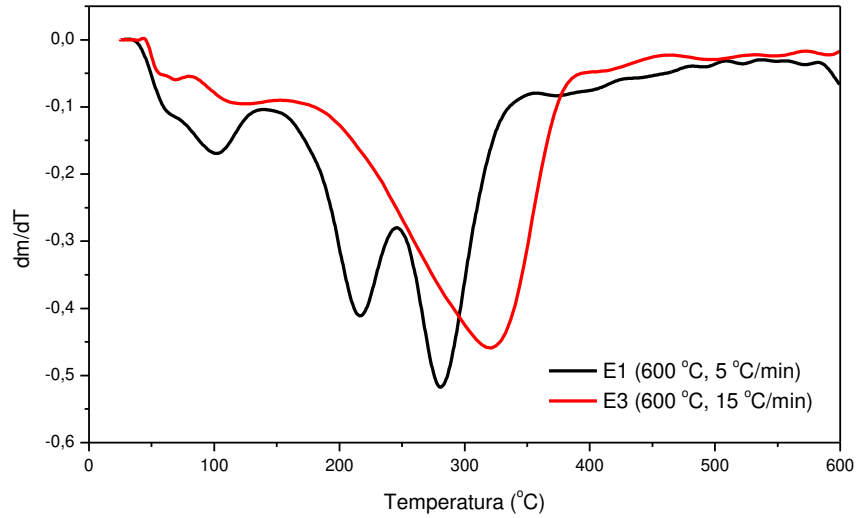


Figura 35. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 600 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3.

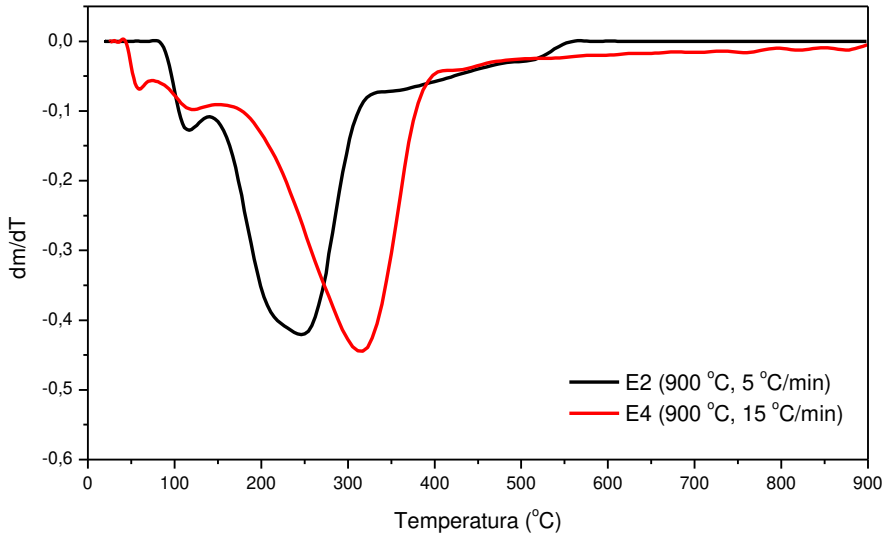


Figura 36. Curvas derivadas – DTA com temperatura final 900 °C e taxas de aquecimento 5 °C/min e 15 °C/min para a cana Tipo 3.

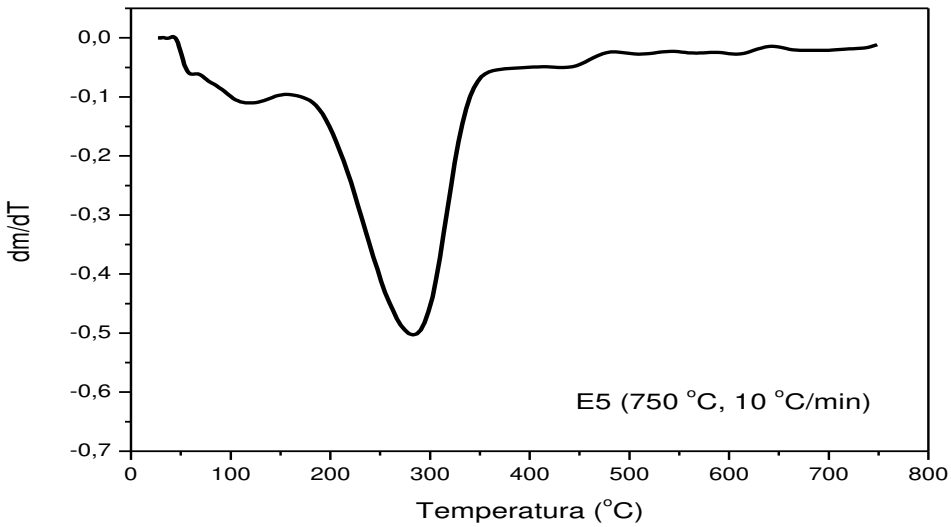


Figura 37. Curva derivada – DTA com temperatura final 750 °C e taxa de aquecimento 10 °C/min para a cana Tipo 3.

O comportamento das curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTA) da cana Tipo 3 foi similar à cana Tipo 1. Em ambos os casos, para os ensaios E3 (600 °C, 15 °C/min) e E4 (900 °C e 15 °C/min) observou-se que a maior decomposição ocorreu a temperaturas maiores (entre 300 °C - 340 °C) que outros ensaios. Nestes casos a taxa de aquecimento foi de 15 °C/min. No caso das curvas derivadas, só o ensaio 1 (600 °C, 5 °C/min) apresentou três picos de decomposição, sendo as restantes similares as curvas da cana Tipo 1. A Tabela 19 apresenta as faixas de temperaturas de decomposição para cada ensaio.

Tabela 19. Temperaturas de emissão de voláteis para a cana Tipo 3.

No. Exp.	Temp. final (°C)	Taxa aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)			
			Emissão de voláteis	Pico 1	Pico 2	Pico 3
1	600	5	148-354	103	214	280
2	900	5	148-375	111	241	-
3	600	15	163-397	112	320	-
4	900	15	167-409	115	314	-
5	750	10	165-369	108	282	-
6	750	10	165-370	110	282	-
7	750	10	165-371	108	283	-

4.2.1. Rendimento dos produtos da pirólise em balança termogravimétrica.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados dos rendimentos dos produtos sólidos (carvão), líquidos (bio-óleo) e gases da pirólise cana-de-açúcar Tipo 1 e Tipo 3, respectivamente, para cada condição experimental. No planejamento 2^2, o valor do desvio padrão é calculado a partir das réplicas realizadas no ponto central (750 ^oC e 10 ^oC/min).

Tabela 20. Rendimentos dos produtos para a cana-de-açúcar Tipo 1.

No. Experimento	Temperatura final (^oC)	Taxa aquecimento (^oC/min)	Rendimento (%)		
			Líquidos (± 1,17)	Sólidos (± 0,79)	Gases (por diferença) (± 0,58)
1	600	5	57,34	26,25	16,41
2	900	5	55,12	25,41	19,47
3	600	15	58,21	23,12	18,67
4	900	15	63,2	22,08	14,72
5	750	10	59,81	24,57	15,62
6	750	10	58,21	25,03	16,76
7	750	10	60,48	23,49	16,03

Tabela 21. Rendimentos dos produtos para a cana-de-açúcar Tipo 3.

No. Experimento	Temperatura final (^oC)	Taxa aquecimento (^oC/min)	Rendimento (%)		
			Líquidos (± 0,82)	Sólidos (± 1,98)	Gases (por diferença) (± 1,45)
1	600	5	56,00	25,46	18,54
2	900	5	56,91	28,89	14,2
3	600	15	58,70	27,00	14,3
4	900	15	61,87	24,60	13,53
5	750	10	58,98	27,53	13,49
6	750	10	60,57	23,99	15,44
7	750	10	59,45	24,22	16,33

4.2.2. Análises estatísticos dos resultados dos ensaios em balança termogravimétrica

Usando um programa estatístico (Statgraphics) e os dados resultantes do planejamento experimental, foi possível determinar um modelo matemático que descreve o processo realizado na região experimental. Este modelo pode ser usado para avaliar a relecancia de cada variável no processo.

Para a análise do modelo é usada a tabela de análises de variância (ANOVA), que permite avaliar a qualidade de ajuste do modelo em cada caso, assim como determinar as variáveis de influência no processo.

Na tabela ANOVA são apresentados: a *soma quadrática*, os *graus de liberdade* com que são avaliados os fatores ou fontes de variação: o valor *F de Fischer* e o valor *p-value*. Estes parâmetros servem para avaliar a qualidade do ajuste do modelo matemático e identificar as variáveis que tem maior influencia sobre a resposta.

Os modelos matemáticos são apresentados com variáveis codificadas. As equações 28 e 29 estabelecem a relação entre as variáveis em valores reais e codificados.

$$X_1 = \frac{T - 750}{150} \tag{28}$$

$$X_2 = \frac{t_{aq} - 10}{5} \tag{29}$$

Cana Tipo 1

O partir dos resultados da Tabela 20, se ajustou o modelo matemático que descreve o comportamento do rendimento $R(X_1, X_2)$, equação 30. Foram analisadas a influência da temperatura final do processo (X_1) e a taxa de aquecimento (X_2), sobre o rendimento dos produtos líquidos (R).

$$R = 58{,}91 + 0{,}6925 * X_1 + 2{,}2375 * X_2 + 1{,}8024 * X_1 * X_2 \tag{30}$$

A Tabela 22 apresenta a análise de variância para a cana-de-açúcar Tipo 1, que serve para avaliar o modelo matemático obtido. Foi adotado um nível de significância de 90 %.

Tabela 22. Análise de variância para a cana-de-açúcar Tipo 1.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valor de F	p-value
T: Temperatura	1,9182	1	1,9182	1,41	0,3569
t_{aq}: Taxa de aquecimento	20,0256	1	20,0256	14,72	0,0617
T * t_{aq}	12,9960	1	12,9960	9,55	0,0907
Falta de ajuste	1,82752	1	1,82752	1,34	0,3661
Erro puro	2,7206	2	1,3603		
Total corrigido	39,4880	6			
R^2=88,48%					

Cana Tipo 3

Para a cana-de-açúcar Tipo 3 foi realizado um planejamento experimental nas mesmas condições experimentais que o realizado para a cana Tipo 1. O modelo correspondente ao planejamento realizado é apresentado na equação 31. Foram usados os valores de rendimento dos produtos da pirólise apresentados na Tabela 21. A análise de variância é apresentada na Tabela 23.

$$R = 58{,}9257 + 1{,}02 * X_1 + 1{,}915 * X_2 + 0{,}565 * X_1 * X_2 \quad (31)$$

Tabela 23. Análise de variância para a cana-de-açúcar Tipo 3.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valor de F	p-value
T: Temperatura	4,1616	1	4,1616	6,24	0,1298
Tx: Taxa de aquecimento	14,6689	1	14,6689	21,98	0,0426
T * Tx	1,2769	1	1,2769	1,91	0,3007
Falta de ajuste	2,8823	1	2,8823	4,32	0,1732
Erro puro	1,3344	2	0,6672		
Total corrigido	24,3242	6			
R^2=82,66%					

Análise da qualidade do ajuste do modelo matemático.

Segundo a tabela de análises de variância pode-se considerar que há significância estatística quando o valor do *p-value* é menor que o nível de significância adotado, *p-value* < 0,1 (0,1 corresponde a 90 %).

Para a cana Tipo 1, Tabela 22, a temperatura final do processo (T) não tem influência significativa no rendimento de líquidos, por ser o valor de *p-value* de 0,3569 (> 0,1). As variáveis que não são significativas estatisticamente podem ser desconsideradas no modelo matemático.

Para a cana-de-açúcar Tipo 3, Tabela 23, tanto a temperatura final do processo, como a interação entre a temperatura final e a taxa de aquecimento, não são significativas, por isso se considera que não tem influência sobre o rendimento dos produtos líquidos.

Modelo matemático ajustado

Para a cana Tipo 1, o modelo matemático pode ser considerado adequado, analisando que a falta de ajuste do modelo não é significativa e o valor de R^2 é de 88 %.

O modelo matemático, desconsiderando a variável temperatura final (variável não significativa) pode ser apresentado segundo a equação 32.

$$R = 58{,}91 + 2{,}2375 * X_2 + 1{,}8024 * X_1 * X_2 \qquad (32)$$

Para a cana Tipo 3, o modelo matemático pode ser empresado em função da taxa de aquecimento segundo equação 33.

$$R = 58{,}9257 + 1{,}915 * X_2 \qquad (33)$$

Qualidade de ajuste do modelo

Para cana Tipo 1, a qualidade de ajuste do modelo pode ser melhorada realizando mais réplicas no nível central (T=750 ^{o}C e t_{aq}=10 ^{o}C/min), ou em qualquer outro nível.

Para a cana Tipo 3, e segundo a tabela de análises de variância (Tabela 23) a falta de ajuste não é significativa, e o valor de R^2 é de 82 %. Para obter maiores valores de R^2 é recomendável aumentar as réplicas no nível central do planejamento.

Os resultados de forma geral apresentaram dispersões, e embora os modelos apresentem ajustes razoáveis é recomendável realizar mais réplicas para melhorar a qualidade ajuste do modelo matemático.

4.2.3. Análises dos gases

Os gases coletados após a análise termogravimétrica foram analisados num cromatógrafo a gás. A Tabela 24 apresenta a concentração dos diferentes componentes dos gases obtido nas análises da cana Tipo 1.

Tabela 24. Concentração média de H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2 obtida através da análise dos gases da pirólise de cana-de-açúcar Tipo 1.

T_{final} (^{o}C)	$T_{aquec.}$ (^{o}C/min)	H_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	CH_4 (%)	CO (%)	CO_2 (%)
600	5	0,0236±0,0001	2,83±0,01	97,5±0,5	0,0488±0,0002	0,151±0,001	0,300±0,5
900	5	0,0283±0,0001	3,13±0,02	96,2±0,5	0,0456±0,0002	0,172±0,002	0,300±0,5
600	15	0,0094±0,0001	3,16±0,02	96,4±0,5	0,0327±0,0002	0,173±0,001	0,300±0,5
900	15	0,0076±0,0001	2,76±0,01	97,7±0,5	0,0270±0,0001	0,186±0,001	0,200±0,5
750	10	0,0406±0,0002	3,01±0,02	96,5±0,5	0,0534±0,0003	0,183±0,002	0,300±0,5
750	10	0,0027±0,0001	2,86±0,01	97,6±0,5	0,0143±0,0001	0,138±0,001	0,200±0,5
750	10	0,0213±0,0001	3,46±0,02	96,2±0,5	0,0219±0,0001	0,111±0,001	0,170±0,5

Os gases da cana Tipo 3 apresentaram valores similares enquanto a concentração dos componentes dos gases, Tabela 25.

Tabela 25. Concentração média de H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2 obtida através da análise dos gases da pirólise de cana-de-açúcar Tipo 1.

T_{final} (^oC)	T_{aquec} (^oC/min)	H_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	CH_4 (%)	CO (%)	CO_2 (%)
600	5	0,0427±0,0002	3,13±0,02	96,1±0,5	0,0316±0,0002	0,173±0,002	0,373±0,5
900	5	0,0348±0,0002	3,06±0,02	96,2±0,5	0,0572±0,0003	0,223±0,002	0,365±0,5
600	15	0,0384±0,0002	2,91±0,01	97,0±0,5	0,0286±0,0001	0,133±0,002	0,339±0,5
900	15	0,0056±0,0001	2,71±0,01	97,5±0,5	0,0317±0,0002	0,206±0,002	0,353±0,5
750	10	0,0041±0,0001	3,84±0,02	94,9±0,5	0,0137±0,0001	0,069±0,001	0,109±0,5
750	10	0,0032±0,0001	3,49±0,02	95,9±0,5	0,0200±0,0001	0,094±0,001	0,127±0,5
750	10	0,0084±0,0001	3,09±0,02	96,6±0,5	0,0279±0,0001	0,162±0,001	0,293±0,5

Durante os ensaios na balança foi usado nitrogênio como gás de arraste, por isso o alto valor de porcentagem de nitrogênio na análise dos gases. De forma geral foi observada dispersão em todos os resultados, impedindo fazer conclusões sobre a tendência de obtenção dos gases para cada condição experimental.

4.3. Resultados dos ensaios na Planta de Pirólise Rápida PPR-20

A seguir são apresentados os perfis de temperatura e pressão do ensaio de pirólise para a cana Tipo 1. Os perfis para a cana Tipo 2 e 3 foram similares, com faixa de temperatura dentro do reator entre 480 ^{o}C a 500 ^{o}C, e pressões no leito entre 50 a 80 mmH_2O.

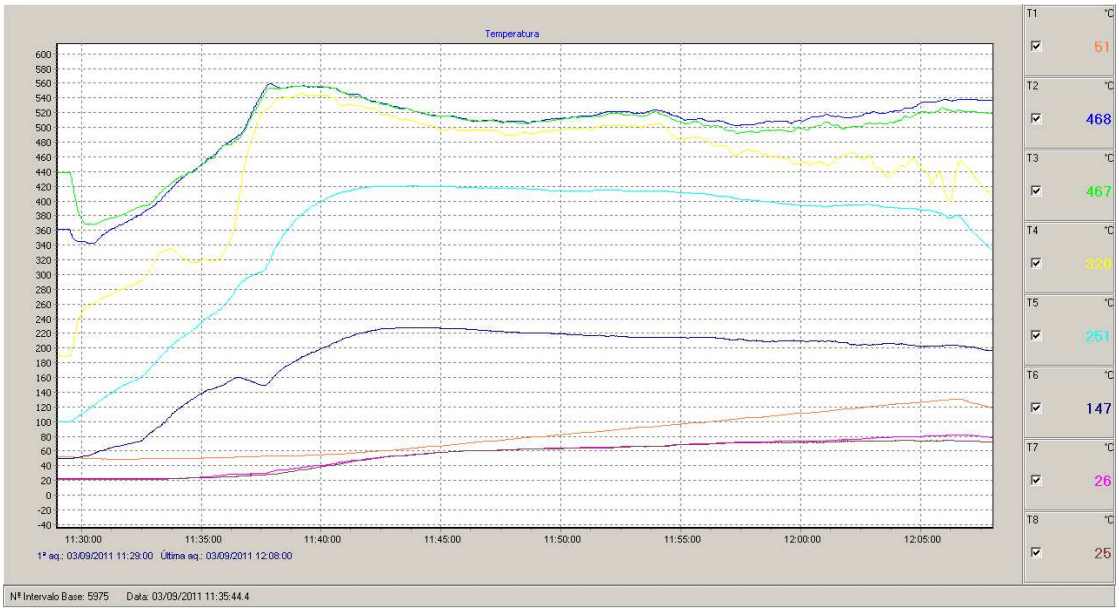


Figura 38. Perfil de temperatura para a cana-de-açúcar Tipo 1.

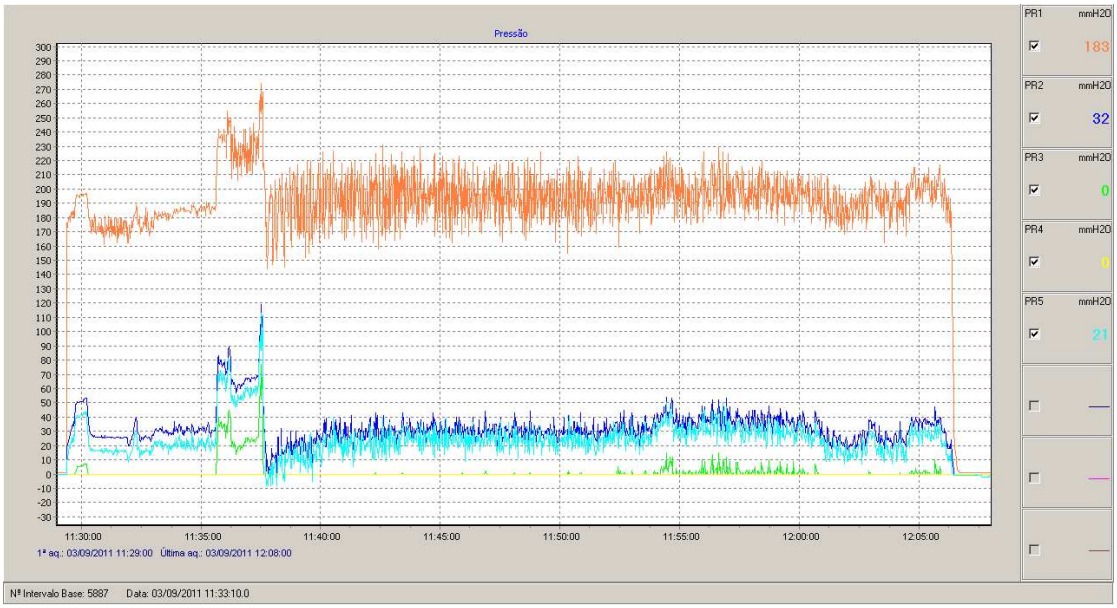
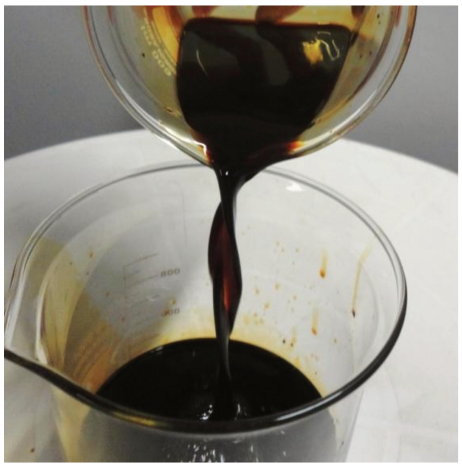


Figura 39. Perfil de pressão para a cana-de-açúcar Tipo 1.

De forma geral a operação nos três ensaios permaneceu em regime estacionário. Na Figura 40 é representado o aspecto físico dos produtos da pirólise.

Bio-óleo Pesado



Bio-óleo Leve

Carvão

Figura 40. Imagem dos produtos da pirólise rápida.

Na Tabela 26 se apresentam os resultados da análise imediata para o carvão dos três tipos de cana-de-açúcar.

Tabela 26. Caracterização do carvão.

Produto	Parâmetros	Cana Tipo 1	Cana Tipo 2	Cana Tipo 3
Carvão	Voláteis (%)	36,42 ± 0,23	35,06 ± 0,04	31,53 ± 0,23
	Carbono fixo (%)	44,18 ± 0,11	47,28 ± 0,23	47,51 ± 0,60
	Cinzas (%)	16,60 ± 0,03	15,15 ± 0,25	18,51 ± 0,74

Os resultados da análise imediata do carvão permitem concluir que:

- ✓ O teor de voláteis do carvão é alto (32-37 %) quando comparado com carvão de pirólise lenta (10-25 %). Isso indica a necessidade de maior eficiência na volatilização da biomassa no reator de pirólise;
- ✓ O teor de cinzas nas amostras de carvão varia de 15 – 19 %. Um balanço de massa permite verificar que na maioria dos casos, onde a amostragem é feita de forma adequada, a porcentagem das cinzas no carvão correspondem aproximadamente a 5 vezes de seu valor na biomassa.

Comparando estatisticamente (Teste de Tukey, item 2.4) os resultados da caracterização do carvão dos três tipos de cana-de-açúcar, a cana Tipo 3 apresentou menor teor de voláteis que a cana Tipo 1 e 2. O carbono fixo da cana Tipo 1 apresentou diferenças quando comparado com o das canas Tipo 2 e 3 e o teor de cinzas da cana Tipo 3 foi maior. Já no Poder calorífico Superior não foram encontradas diferenças significativas, Tabela 27.

Tabela 27. Poder Calorífico Superior do Carvão.

Amostra		Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
Carvão	Cana Tipo 1	20,73 ± 0,7
	Cana Tipo 2	21,03 ± 0,7
	Cana Tipo 3	19,78 ± 0,7

Na Planta de Pirólise Rápida PPR-20 foram obtidas duas frações de bio-óleo: a fração pesada e a fração leve, esta última contendo o chamado ácido pirolenhoso ou extrato ácido. Na

Tabela 28 são apresentados os valores do Poder Calorífico Superior destas frações para os três tipos de cana-de-açúcar.

Tabela 28. Poder Calorífico Superior do Bio-óleo.

Amostra	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)		
	Cana Tipo 1	**Cana Tipo 2**	**Cana Tipo 3**
Bio-óleo pesado	25,75 ± 0,6	26,21 ± 0,6	24,54 ± 0,6
Bio-óleo leve	10,05 ± 0,6	10,38 ± 0,6	9,90 ± 0,6

O Poder Calorífico Superior do bio-óleo leve e pesado, não apresentou diferenças significativas quando comparados estatisticamente. Foi usado o teste de Tukey (item 2.4) para realizar esta comparação.

4.3.1. Balanço de massa e energia

A seguir são apresentadas as tabelas com os balanços de massa e energia para a pirólise de dos três tipos de cana-de-açúcar. Durante o processo de pirólise foi consumida energia elétrica para a operação da planta, onde estão inclusos os motores de diferentes equipamentos e o gás GLP que foi usado na câmara de combustão. A Tabela 29 relaciona o consumo de energia por equipamento e total durante a operação.

Tabela 29. Energia consumida no sistema.

Energia consumida no sistema	Consumo (kW)
Motor do soprador	0,38
Motor da rosca de alimentação	0,38
Motor do recuperador	0,38
Silo de Alimentação	0,31
Câmara de Combustão	1,64
Energia Total Consumida	3,09 kW-h

A Tabela 30 apresenta as vazões de entrada e saídas de biomassa e os respectivos produtos da pirólise junto ao poder calorífico de cada um destes. O poder calorífico dos gases da pirólise foi calculado pelo balanço de energia.

Tabela 30. Vazão de entrada e saída no sistema de pirólise e Poder Calorífico Superior.

	Cana Tipo 1		**Cana Tipo 2**		**Cana Tipo 3**	
	Vazão (kg/h)	**PCS (MJ/kg)**	**Vazão (kg/h)**	**PCS (MJ/kg)**	**Vazão (kg/h)**	**PCS (MJ/kg)**
Biomassa alimentada (F_a)	19,5	17,50 ± 0,7	18,0	17,82 ± 0,7	17,0	17,11 ± 0,7
Ar de fluidização (F_{ar})	10,0	-	10,0	-	10,0	-
Bio-óleo pesado (F_{BP})	3,9	25,75 ± 0,6	2,94	26,21 ± 0,6	3,06	24,54 ± 0,6
Bio-óleo leve (F_{BL})	3,9	10,05 ± 0,6	3,76	10,38 ± 0,6	2,55	9,90 ± 0,6
Carvão (F_C)	3,5	20,73 ± 0,7	3,6	21,03 ± 0,7	3,57	19,78 ± 0,7
Gases da pirólise (por diferença)	18,2	7,09	17,79	7,32	17,82	6,74

Na Tabela 31 são apresentados os rendimentos mássicos dos produtos líquidos, sólidos e gasosos em porcentagem para cada tipo de cana-de-açúcar.

Tabela 31. Rendimento dos produtos.

Produtos	Rendimento mássico (%)		
	Cana Tipo 1	**Cana Tipo 2**	**Cana Tipo 3**
Bio-óleo pesado X_{BP}	20,00	16,36	18,00
Bio-óleo leve X_{BL}	20,00	20,90	15,00
Carvão X_C	18,00	20,00	21,00
Gases da pirólise X_G	42,00	42,00	46,00

O comportamento do rendimento dos produtos foi similar nos três tipos de cana. No caso da cana Tipo 2 e Tipo 3 o rendimento de líquidos foi menor, isto se deve a insuficiências no funcionamento do separador de bio-óleo, equipamento utilizado para a separação da fração líquida no processo, em que a parte do bio-óleo não separado sai junto com os gases. Os ensaios de pirólise foram realizados na sequencia: Cana Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3. No último ensaio o separador de bio-óleo trabalhou com o trocador de calor sujo, afetando o rendimento das frações líquidas.

Para o cálculo dos rendimentos energéticos foi considerada a energia útil do sistema, segundo equação 34.

$$\text{Energia útil (EU)} = \text{Energia primária (EP)} - \text{energia consimida no sistema } (E_C) \qquad (34)$$

Energia primária (EP): O reator de pirólise é auto-térmico já que usa ar para fluidizar o leito de areia. Isso faz que parte da biomassa entre em combustão liberando a energia necessária para manter a temperatura no reator entre 480 ºC e 500 ^{o}C. Para um grande grupo de biomassas, a quantidade de ar estequiométrico para combustão total é da ordem de 6 a 7 kg de ar/kg de biomassa. A vazão de ar alimentada ao reator de pirólise nos testes realizados foi de aproximadamente 0,6 kg de ar/kg de biomassa, ou seja, 10 % em relação ao estequiométrico (MESA, 2010b). A energia primária contida em cada material pode ser calculada a partir da seguinte equação matemática:

$$EP = 0{,}9 \times \left(F_A \times PCS_A\right) \qquad (35)$$

Onde:

EP : energia primária

F_A : Vazão da biomassa alimentada

PCS_A : Poder calorífico superior da biomassa alimentada

A Tabela 32 apresenta o rendimento energético de cada produto da pirólise rápida para os três tipos de cana-de-açúcar estudados, onde:

$$\text{Energia contida nos produtos},[MJ/h] = F_i[kg.h] \times PCS_i[MJ/kg] \quad (36)$$

$$\text{Rendimento energético (base energia primária)},[\%] = \frac{F_i \times PCS_i}{F_A \times PCS_A} \times 100 \quad (37)$$

$$\text{Rendimento energético (base energia útil)},[\%] = \frac{F_i \times PCS_i - E_C}{F_A \times PCS_A} \times 100 \quad (38)$$

Onde:

F_i : Vazão do componente *i*;

PCS_i : Vazão do componente *i*;

F_A : Vazão da biomassa alimentada;

PCS_A : Poder calorífico superior da biomassa alimentada.

E_C : Energia primária

Tabela 32. Rendimento energético dos produtos da pirólise para os três tipos de cana-de-açúcar.

Produtos	**Energia contida nos produtos, MJ/h**			**Rendimento energético (base energia primária), %**			**Rendimento energético, (base energia útil) %**		
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Bio-óleo Pesado	100,42	77,06	75,09	29,43	23,63	25,72	31,56	25,66	27,52
Bio-óleo Leve	39,19	39,03	25,25	11,49	12,19	8,68	12,32	13,02	9,25
Carvão	72,55	75.71	70,61	21,26	23,63	24,28	22.80	25,21	25,88
Gases	129.07	129,51	119,91	37,82	40,56	41,32	40,56	43,13	43,94

O balanço de massa e energia mostra baixa eficiência de separação do sistema de recuperação de bio-óleo. As altas temperaturas na câmera de combustão (> 600 ^{o}C) evidenciam a presença de combustíveis (bio-óleo) em forma de vapores junto com os gases da pirólise, os quais ao serem queimados liberam energia. A cana Tipo 1 teve o maior aproveitamento da energia (base energia útil) em forma de carvão e bio-óleo com valor aproximado de 60 %.

Tabela 33. Produtividade dos três tipos de cana-de-açúcar.

Tipo de cana	**Produtividade*** (b.u.), [ton/hec]	**Produtividade** (b.s.), [ton/hec]	**Energia primária** [MJ/hec]
Tipo 1	150	133,89	2.418.053
Tipo 2	200	178,46	3.110.558
Tipo 3	100	89,02	1.500.877

*Dados obtidos por consulta técnica com Mauro Violante e Jose Bressiani da empresa Canavialis.

A cana para energia (Tipo 1 e 2) apresenta maior produtividade que a cana tradicional (Tipo 3); consequentemente a energia primária contida em cada hectare cultivada é maior, Tabela 33. O desenvolvimento destas variedades de cana com baixo teor de açúcar e alta produtividade de fibras por hectare coloca a cana integral como uma alternativa interessante para a produção de energia e insumos químicos diferentes ao etanol, mediante o uso de outros processos de transformação.

5. CONCLUSÕES

O estudo dos três tipos de cana estudados mostrou que a umidade da cana integral se distribui de forma diferente entre o colmo, ponteiros e folhas. A maior quantidade de umidade é retida no colmo e o menor nas folhas.

A distribuição das cinzas experimentou diferenças significativas. O maior teor de cinzas foi encontrado nas folhas e os ponteiros e especificamente nas populações que apresentaram menor diâmetro médio.

Nos ensaios em balança termogravimétrica, a taxa de aquecimento teve influência no rendimento dos produtos líquidos da pirólise. Para os modelos matemáticos determinados embora tenham mostrado ajuste razoável, o número de réplicas mostrou-se insuficiente para realizar análises mais conclusivas.

Os testes de pirólise em planta de pirólise Modelo PPR-20 não tiveram diferenças significativas nos rendimentos nem na qualidade dos produtos, embora para a cana Tipo 3 foi obtido um menor rendimento de líquidos, devido a ineficiências no sistema de recuperação de bio-óleo.

A análise energética mostra que as canas Tipo 1 e 2 têm maior quantidade de energia primária por hectare cultivada, por ser a produtividade desta maior que a cana tradicional. O fato da produtividade das variedades de canas serem diferentes abre um caminho para discutir a viabilidade econômica do uso da cana para energia como nova alternativa para a produção de combustíveis diferentes ao álcool.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Utilizar outros métodos de determinação do diâmetro médio de partículas e comparar com o método utilizado neste trabalho;
- Determinar e comparar as características físico-químicas das duas frações de líquidos (bio-óleo fase leve e pesada) obtidas na pirólise rápida realizada na PPR-20;
- Verificar as possíveis aplicações dos líquidos da pirólise;
- Melhorar a eficiência do sistema de recuperação de bio-óleo na planta de pirólise PPR-20, para trabalhar com maior estabilidade e eficiência;
- Projetar um sistema para aproveitar os gases da pirólise na planta de pirólise PPR-20, atualmente usado para aquecer o ar do processo de pirólise;
- Estudar detalhadamente as propriedades físico-químicas dos sólidos, para propor novas aplicações deste;
- Estudar a viabilidade econômica da pirólise de cana-de-açúcar para energia *versus* cana-de-açúcar tradicional e comparar com resultados de pirólise de bagaço de cana.

Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, E-828. Philadelphia, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, E-871. Philadelphia, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, E-872. Philadelphia, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, E-897. Philadelphia, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, D-1102. Philadelphia, 1983.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Annual Book of ASTM Standards, D-2015. Philadelphia, 1983.

ASADULLAH, M; RAHMAN, M.A.; ALI, M.M.; RAHMAN, M.S.; MOTIM, M.A.; SULTAN, M.B. ALAM, M.R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**. v.86, p. 2514–2520, 2007.

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

BEENACKERS, A.A.C.M; BRIDGWATER, A.V. Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. In: **Pyrolysis and Gasification**. Londres: Applied Sciences. v.1. p. 129-155, 1989.

BIODIESEL. **Gaseificação**. < http://www.biodieselbr.com/energia/biomassa/gaseificacao.htm>, 06/07/2010.

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

BRIDGWATER, A.V; MEIER, D.; RADLEIN, D. **An overview of fast pyrolysis of biomass**. Organic Geochemistry**,** 30, p. 1479 – 1493, 1999.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Fast pyrolysis process for biomass**. In: Renewable Sustainable Energy. Rev 4. 2000. p. 1–73.

BRIDGWATER, A.V; SZERNIK S; PISKORZ J. The status of biomass fast pyrolysis. In: BRIDGWATER, A.V. **Fast pyrolysis of biomass**. 2002. Capítulo I, p. 1-22.

BRIDGEWATER, A.V. **Towards the bio-refinery fast pyrolysis of biomass**. Renewable Energy World, Jan.-Feb., 2001.

BRITO, M.F. **Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo "organosolv".** 1984. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

CARVALHO, L.P.M; POPPE, M.K.. Desafios da pesquisa, desenvolvimento e inovação em biocombustíveis. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade.** Ed. Blucher. São Paulo/SP.2010. Parte 1 Capítulo 4, p. 27-33.

CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influencia de fatores experimentais nos resultados de analise termogravimétricas. **Química Nova**, 18 (3), p. 305-308, 1995.

CHAALA, A.; ROY, C. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. 2003. **Environmental Science & Technology**. 37 (19), 4517–4522.

CHENÚ, P. M. **Caldeiras**. Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, v.1. 1981. p.4-8.

CORTEZ, L.A.B.; JORDAM, R.A.; MESA, J.M.; ROCHA, J.D. 2010 (b). Roadmap tecnológico para o etanol. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: P&D para produtividade e sustentabilidade. Ed. Blucher. São Paulo/SP.2010. Parte 5, Capítulo 6.

CORTEZ, L.A.B. 2010a. Introdução. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: P&D para produtividade e sustentabilidade. Ed. Blucher. São Paulo/SP. 2010. Parte 1, Capítulo 1, p. 3-16.

COSTA, P.L. **Estatística**. Ed. Blucher. São Paulo/SP. 2003. 2da edição.

CTC - CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Potencial de produção de bagaço e palha**. <http://www.ctcanavieira.com.br>, 28/06/2010.

COPERSUCAR. Centro de Tecnologia Copersucar. **Seminário sobre bagaço de cana**. 07 fevereiro 1983. p. 31.

DUVAL, C. **Inorganic Thermogravimetric Analysis.** 2th ed. Elsevier Publishing Company, 1963.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ, J. Steam gasification of Cynara cardunculus L.: influence of variables. **Fuel Processing Technology**, vol. 75, pp. 27-43, 2002.

FAPESP. **Propriedades do bagaço da cana-de-açúcar**. <http://revistapesquisa.fapesp.br/?art=378&bd=1&pg=1&lg=>, 25/04/2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Ed.Walter de Gruyter, New York. 1989.

FERNANDES, M. C. **Investigação Experimental de Gaseificação de Biomassa em Leito Fluidizado**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

FIGUEIREDO, F.A.B. **Pirólise e Gaseificação de Casca de Castanha de Caju: Avaliação da Produção de Gás, Líquidos e Sólidos. 2009.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

FIGUEIREDO, J.L.; ALVES, S.S. Wood Pyrolysis In: **Encyclopedia of Environmental Control Technology. Houston**. Gulf, v. 1, Thermal Treatment of Hazardous Wastes, p. 282 – 286, 1989.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, p. 565 – 573, 1996.

GRAHAM, R. G.; BERGOUGNOU, M. A. OVEREND, R. P. Fast pyrolysis of biomass, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 6, p. 95 – 135, 1984.

HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. The influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. **Fuel**, v. 75, n. 9, p. 1051 – 1059, 1996b.

HUGOT, E. "**Handbook of Sugar Cane Engineering**". 2nd Ed. Elsevier Amsterdam. London. New York. 1972.

INFOENER**. Cana-de-açúcar no Brasil**. <http://infoener.iee.usp.br/scripts/biomassa/br_cana.asp>, 24/06/2010.

JENKINS, B.M. Fuel proprerties for biomass materials. **Internacional Symposium on Application and Management of Energy en Agriculture**: The Role of Biomassa Fuels. Delhi. 1990. p. 21-23.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W**. Comprehensive Cellulose Chemistry.** v. 1, Ed. Wiley-VCH. Weinheim/Alemanha. 1998.

LEAL, M. R L.V. **Cana de açúcar como fonte de energia**. Energia na indústria de açúcar e álcool, 2007, Pirassununga, http://www.fzea.usp.br/green/GERA/7%20-%20Regis%20Lima%20Verde%20Leal.ppt. 27/06/2010.

LORA, E. S.; SOLER, P. B. Determinación de parámetros cinéticos que rigen el proceso de descomposición térmica y combustión del bagazo. **Ingeniería Energética**. v.9, n.2, 1988.

LUENGO, C.A; FELFLI, F.E.F; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L.A.B; SILVA, E.E; OLIVARES, E. **Biomassa para energia**. Ed.Unicamp, Campinas/SP. 2008. Capítulo 10, p.333-352.

MAGGI, R., ELLIOT, D. Upgrading Overview. In: **Developments in Thermochemical Biomass Conversion** (Eds. A. V. Bridgwater, D. Boocock), Blackie Academic & Professional, London
1997, pp. 575-588.

MANIATIS, K; BAEYENS, J; PETERS, H; ROGGEMAN, G. The Egemin flash pyrolysis process: commissioning and results. In: BRIDGWATER, A.V. **Advances in thermochemical biomass conversion**. Ed. Blackie. 1994. p 1257-1264.

MESA, J. M. **Critérios para a otimização e scale-up da pirólise de biomassa em leito fluidizado**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

MESA, J.M; L.E. BROSSARD; J.R. GUERRERO; E. HENRY. Estrategia de utilización del Diseño de Experimentos", **Tecnología Química.** Vol.18, N° 2, 1998.

MESA, J.M; ROCHA, J.D; CORTEZ, L.A.B; JORDAN, R.A. A pirólise rápida como precursora de BTL. In: CORTEZ, L.A.B. **Bioetanol de cana-de-açúcar:** P&D para produtividade e sustentabilidade. Ed. Blucher. São Paulo/SP. 2010. Parte 4, Capítulo 14, p. 733-740.

MESA, J.M. Comunicação pessoal. Campinas, 35 jul. 2010 (a).

MORAIS, S. A. L; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa,* parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. ***Rev. Árvore*** [online]. 2005, vol.29, n.3, pp. 461-470. ISSN 0100-6762.

MINKOVA, V; RAZVIGOROVA, M; BJOMBOM, E; ZANZI, R; BUDINOVA, T; PETROV, N. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. **Fuel Processing Technology**. 70. 2001. p. 53–61.

MIRANDA, I.C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2009. Dissertação de mestrado. Universidade Federal e Rio de Janeiro - UFRJ. Escola de química.

NETO, B.B.; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

OLIVARES, E; ROCHA, J.D; MESA, J.M; BROSSARD, L.E. Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bio-óleo. In: CORTEZ, L.A.B; SILVA, E.E; OLIVARES, E. **Biomassa para energia**. Ed.Unicamp, Campinas/SP. 2008. Capítulo 11, p.353-418.

OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - State of the art for the end users. **Energy and Fuels**, 13, p. 914 – 921, 1999.

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

PELAEZ-SAMANIEGO, M. R; GARCIA-PÉREZ, M; CORTEZ, L.A.B; ROSILLO CALLE, F; MESA, J.M.. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. In: **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v 12. 2008. p. 1063-1086.

RAPAGNA, S.; TEMPESTI, E.; FOSCOLO, P.U. e PARODI, E. Continuous Fast Pyrolysis of Biomass at High Temperature. **Journal of Thermal Analysis**. v. 38. 1992 p. 2621-2629.

RAVEENDRAN, K; GANESH, A; KHILAR, K.C. 'Influence Of mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics". **Fuel**. v.74, n.12, p.1812-22, 1995.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, (8), pp. 987-998, 1996.

RESENDE, F.L.P. **Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa.** 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

RIPOLI, M. L. C.; RIPOLI, T. C. C. **Biomassa de cana-de-açúcar:** colheita, energia e ambiente. Piracicaba, edição dos autores. 2004. p. 302.

RIPOLI, M. L. C.; RIPOLI, T. C. C. Caracterização dos principais constituintes da biomassa de três variedades de cana-de-açúcar. In: **Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo**, 4. Resumos. Piracicaba: EDUSP. v.1. 1996. p. 463.

RIPOLI, M. L. C.; RIPOLI, T. C. C. Effects of pre-harvest burning in sugar cane (Saccharum spp.). Brazil. **Rivista di Ingegneria**. v. 32, n. 4. Bologna. p. 202-10, 2001.

SÁNCHEZ, C.G. **Estudo da devolatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado**. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal Analitical Applied Pyrolysis**. v.3, p. 283-305, 1982.

TOLMASQUIM, M. T. Civilização da Biomassa: Matriz Energética. Empresa de Pesquisa Energética, EPE. In: **Ciclo Temático de Civilização da Biomassa**, 2007. <Disponível em <http://www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/biomassa/>. Acesso em 15 março 2010.

ÚNICA. União da Indústria de Cana-de-açúcar. "**Produção de cana-de-açúcar no Brasil**". Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Acesso em 28 junho 2010.

USP. **Combustão e energia**. <http://www.usp.br/qambiental/combustao_energia.html>. 6/07/2010.

VIGOUROUX, R. Z. **Pyrolysis of biomass: rapid pyrolysis at high temperature, slow pyrolysis for active carbon preparation**. Dissertacao (Mestrado) . 2001, 113 p. Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2001.

WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3 ed. Wiley. New York, 1986. 815 p.

WIENESE, A. **Boilers, boiler fuel and boiler efficiency**. Proceedings of The South African Sugar Technologists' Association. 75. 2001. p.275-281.

ZANZI, R.; SJOSTROM, K. and BJOMBOM, M. Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues**,** Proceedings of International . Conference "Biomass for Energy and Industry". In: **10th European Conference and Technology Exhibition**, Würzburg, Germany. June 1998; p. 1581-1584.

ANEXO I - Comparação entre médias – Teste de Tukey

A comparação entre as medias para os colmos dos três tipos de cana foi realizada usando um nível de confiança de 5 %. Este teste é usado quando são comparadas amostras de tamanhos iguais, ou seja, para médias com igual número de elementos.

Comparação entre colmos:

Parte da cana	Valor médio/ Variância $\bar{X}_i/S^2$	CARBONO	VOLÁTEIS	CINZAS
Colmo - Tipo1 – (X1)	$\bar{X}_1$	1,646E-01	8,168E-01	1,859E-02
	S^2	8,103E-06	1,431E-05	3,327E-05
Colmo - Tipo 2 – (X2)	$\bar{X}_1$	1,672E-01	8,100E-01	2,289E-02
	S^2	9,060E-05	9,174E-07	7,359E-05
Colmo - Tipo 3 – (X3)	$\bar{X}_1$	1,910E-01	7,865E-01	2,252E-02
	S^2	2,966E-04	6,276E-05	8,647E-05
	S^2 ponderada	1,976E-04	3,900E-05	9,666E-05

Diferencia entre as medias do valor de Carbono COLMO	Diferencia entre as medias do valor de Voláteis –COLMO	Diferencia entre as medias do valor de Cinzas – COLMO
$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,00256 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,02659 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,02384 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000198}{3}} = 0{,}03523$	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,006858 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,030325 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,023468 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000038}{3}} = 0{,}01565$	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,004299 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,003932 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,000367 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000096}{3}} = 0{,}02464$
Não existe diferencia significativa entre as medias	Existe diferencia significativa entre as medias: X1 e X3; X2 e X3.	Não existe diferencia significativa entre as medias

Comparação entre folhas

Parte da cana	Valor médio/ Variância $\bar{X}_i/S^2$	CARBONO	VOLÁTEIS	CINZAS
Folha - Tipo1 – (X1)	$\bar{X}_1$	1,268E-01	8,260E-01	4,722E-02
	S^2	1,335E-04	4,044E-04	8,331E-05
Folha - Tipo 2 – (X2)	$\bar{X}_1$	1,370E-01	8,241E-01	3,891E-02
	S^2	6,243E-05	1,702E-04	4,361E-05
Folha - Tipo 3 – (X3)	$\bar{X}_1$	1,442E-01	8,078E-01	4,792E-02
	S^2	1,139E-04	5,919E-04	2,723E-04
	S^2 ponderada	1,549E-04	5,833E-04	1,996E-04

Diferencia entre as medias do valor de Carbono FOLHA	Diferencia entre as medias do valor de Voláteis –FOLHA	Diferencia entre as medias do valor de Cinzas – FOLHA
$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,01017 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,01742 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,00725	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,00186 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,01813 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,01626	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,00830 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,00070 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,00901
$q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000155}{3}} = 0{,}03119$	$q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000583}{3}} = 0{,}06052$	$q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000199}{3}} = 0{,}0354$
Não existe diferencia significativa entre as medias	Não existe diferencia significativa entre as medias	Não existe diferencia significativa entre as medias

Comparação entre ponteiros

Parte da cana	Valor médio/ Variância $\bar{X}_i/S^2$	CARBONO	VOLÁTEIS	CINZAS
Ponteiro - Tipo 1 – (X1)	$\bar{X}_1$	1,724E-01	7,862E-01	4,134E-02
	S^2	7,258E-06	1,076E-04	1,038E-04
Ponteiro - Tipo 2 – (X2)	$\bar{X}_1$	1,864E-01	7,717E-01	4,197E-02
	S^2	6,268E-05	1,912E-04	3,811E-05
Ponteiro - Tipo 3 – (X3)	$\bar{X}_1$	2,081E-01	7,393E-01	5,254E-02
	S^2	3,585E-05	2,861E-04	1,194E-04
	S^2 ponderada	5,290E-05	2,925E-04	1,307E-04

Diferencia entre as medias do valor de Carbono PONTEIRO	Diferencia entre as medias do valor de Voláteis – PONTEIRO	Diferencia entre as medias do valor de Cinzas – PONTEIRO
$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,01391 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,03569 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,02177 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000053}{3}} = 0{,}01822$	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,01455 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,04689 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,03234 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000292}{3}} = 0{,}04285$	$\lvert X1 - X2\rvert$ =0,00063 $\lvert X1 - X3\rvert$ =0,01120 $\lvert X2 - X3\rvert$ =0,01056 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000131}{3}} = 0{,}02864$
Existe diferencia significativa entre as medias: X1:X3; X2:X3	Existe diferencia significativa entre as medias:X1:X3	Não existe diferencia significativa entre as medias

Comparação da cana integral.

Parte da cana	Valor médio/ Variância $\bar{X}_i/S^2$	CARBONO	VOLÁTEIS	CINZAS
Integral - Tipo 1 – (X1)	$\bar{X}_1$	1,537E-01	8,186E-01	2,765E-02
	S^2	1,692E-04	6,238E-04	1,454E-04
Integral - Tipo 2 – (X2)	$\bar{X}_1$	1,586E-01	8,144E-01	2,708E-02
	S^2	3,402E-05	1,666E-05	4,625E-05
Integral - Tipo 3 – (X3)	$\bar{X}_1$	1,794E-01	7,688E-01	5,187E-02
	S^2	8,734E-06	1,607E-03	1,420E-03
	S^2 ponderada	1,060E-04	1,123E-03	8,057E-04

Diferencia entre as medias do valor de Carbono - GERAL	Diferencia entre as medias do valor de Voláteis – GERAL	Diferencia entre as medias do valor de Cinzas – GERAL
$\|X1 - X2\|$ =0,00485 $\|X1 - X3\|$ =0,02566 $\|X2 - X3\|$ =0,02081 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000106}{3}} = 0{,}02579$	$\|X1 - X2\|$ =0,00427 $\|X1 - X3\|$ =0,04988 $\|X2 - X3\|$ =0,04560 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}001123}{3}} = 0{,}08399$	$\|X1 - X2\|$ =0,00057 $\|X1 - X3\|$ =0,02421 $\|X2 - X3\|$ =0,02479 $q_{k,v,\alpha}\sqrt{\frac{S_R^2}{n}} = 4{,}34\sqrt{\frac{0{,}000806}{3}} = 0{,}07112$
Não existe diferencia significativa entre as medias	Não existe diferencia significativa entre as medias	Não existe diferencia significativa entre as medias