

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

**Comparação entre as Técnicas de Análise
Termogravimétrica e Leito Fluidizado para
Pirólise de Biomassa**

**Autor: Fernando Luís Pacheco de Resende
Orientador: Caio Glauco Sánchez**

04/2003

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

Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa

Autor: **Fernando Luís Pacheco de Resende**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2003
S.P. – Brasil

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

R311c Resende, Fernando Luís Pacheco de
 Comparação entre as técnicas de análise
 termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de
 biomassa / Fernando Luís Pacheco de Resende.--
 Campinas, SP: [s.n.], 2003.

 Orientador: Caio Glauco Sánchez.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Biomassa. 2. Cinética química. 3. Combustão em
 leito fluidizado. 4. Pirólise. I. Sánchez, Caio Glauco.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. III. Título.

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa

Autor: **Fernando Luís Pacheco de Resende**
Orientador: **Caio Glauco Sánchez**

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

Prof. Dr. Waldir Bizzo
FEM-UNICAMP

Profa. Dra. Márcia Ferreira
IQ - UNICAMP

Campinas, 22 de Abril de 2003

Dedicatória:

Este trabalho é dedicado à toda a minha família, e em especial à memória do meu avô,
Geraldo de Castro Pacheco.

Agradecimentos:

Agradeço à todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a realização deste projeto.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida para o desenvolvimento deste estudo.

Ao meu orientador, Caio Glauco Sánchez, pelas valiosas idéias, atenção e tempo dispensados.

Aos professores Drs. Waldir Bizzo e Márcia Miguel Castro Ferreira, pelas sugestões ao longo do desenvolvimento do trabalho e pelas participações na banca examinadora.

À professora Araí Augusta Bernárdez Pécora, pelo auxílio prestado em inúmeras oportunidades.

Aos funcionários da Biblioteca da Área de Engenharia (BAE), em especial à Dra. Maria Solange Pereira Ribeiro, Esther de Jesus Carvalho, Marisa Cristina Costa e Rose Meire da Silva, pela atenção dispensada sempre.

Aos funcionários da Oficina Mecânica, Luiz Zanaga, Jefferson Antônio de Souza e Luiz Gama, pelo apoio técnico.

À Márcio Antônio Bortolloni, pelo auxílio na execução dos experimentos e pela agradável convivência.

Aos motoristas da Faculdade de Engenharia Mecânica, Ayres Pires e Itamar Molina Garcia, pelas intermináveis horas de viagem em busca de equipamentos e pelas conversas que tornaram tão divertidas estas horas.

À Cleusa de Vasconcelos Lima e Evelin Heloise de Souza Cabral Pereira, pelo bom humor e disposição em prestar auxílio todas as vezes em que foi solicitado.

Agradecimentos Especiais

Aos meus pais, Fernando Antônio Pessoa de Resende e Maria das Graças Pacheco de Resende, por tudo o que fizeram e fazem por mim e que nunca me cansarei de agradecer.

À minha querida namorada, Maria Aparecida Larosa, com quem dividi todas as minhas alegrias, frustrações, esperanças e angústias do começo ao fim deste trabalho.

Aos meus irmãos: Carlos Fernando Pacheco de Resende, Graça Maria Pacheco de Resende e Fernanda Maria Pacheco de Resende, pela companhia e apoio.

Aos amigos Iraci Pereira Machado, Renata Andrade e Flávio Augusto Bueno Figueiredo, cuja companhia nas aulas de dança de salão tanto me ajudou a esfriar a cabeça nos momentos difíceis.

Aos amigos de Departamento, pelo indispensável apoio e confiança em todos os momentos: Paulo César Lenço, Fernando de Lima Camargo, Júlio César Dainezi, Roberto Pellegrini, Giovanilton Ferreira da Silva, Rogério Monteiro, Rogério Ishikawa Hory, Juan Harold Sosa Arnao, Fábio Carvajal e outros que inevitavelmente me esqueci de citar neste espaço.

Aos companheiros de bar, Juliano Manolo, Juliano “Perguntinha”, Luiz Gustavo Soares, Leandro Horie e José Carlos Rito, pelas inúmeras cervejas compartilhadas que muito me ajudaram à tomar fôlego para superar as dificuldades.

Comece fazendo o que for possível;
Depois faça o que for necessário;
E quando menos você perceber,
Estará fazendo até o impossível.

Resumo

RESENDE, Fernando Luís Pacheco de, *Comparação entre as técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 135 p. Dissertação (Mestrado)

Este trabalho visou a otimização da obtenção dos parâmetros cinéticos das reações de pirólise de biomassas. Tais parâmetros são fundamentais no projeto e simulação de reatores de gaseificação de biomassa para fins energéticos. As biomassas estudadas foram Bagaço de cana, Capim-elefante e Serragem. Um dos experimentos normalmente realizados para obtenção dos parâmetros é uma técnica simples e amplamente utilizada em escala laboratorial: Análise Termogravimétrica (TGA). Pode-se também medir os parâmetros com a utilização de um mini-reator (leito fluidizado), que realize em escala laboratorial um processo semelhante ao que ocorre nos reatores reais. Entretanto, estas duas formas de medir os parâmetros cinéticos têm mostrado resultados divergentes, uma vez que as condições de reação em um reator são muito diferentes das existentes em equipamentos de TGA. Propõe-se neste trabalho um modelo matemático contruído à partir de dados experimentais obtidos por ambas as técnicas. Tal modelo tem como objetivo permitir que curvas de TGA sejam suficientes para predizer o comportamento cinético das biomassas quando degradadas em reatores de Leito Fluidizado. Como consequência, espera-se aumentar a aplicabilidade da grande quantidade de dados de TGA disponíveis na literatura.

Palavras Chave

- Biomassa, Leito Fluidizado, Análise Termogravimétrica

Abstract

RESENDE, Fernando Luís Pacheco de, *Comparison beetwen the techniques of Thermalgravimetric Analysis and Fluidized Bed for Biomass Pyrolysis*,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 135 p. Dissertação (Mestrado)

The goal of this work was the improve the achievement of kinetic parameters for pyrolysis reactions of biomass. Such parameters are important in the design and simulation of biomass gasification reactors with energetic purposes. The studied biomass were Sugarcane Bagasse, Grass and Waste Wood. One of the experiments usually done to obtain the parameters is one simple technique widely used in laboratorial scale: Thermalgravimetric Analysis (TGA). The parameters can also be measured with the use of a Fluidized Bed, that does in laboratorial scale a process similar to those that carry out in real reactors. Although, these two measuring ways have been showing different results, since the reaction conditions in a reactor are very different from those in a TGA equipment. A mathematical model, build from experimental data obtained by both techniques, is proposed in this work. The model intends to allow that TGA data are enough to to predict kinetic behavior of biomass when pyrolyzed in Fluidized Bed Reactors, in order to turn wider the applicability of the large amount of TGA data available in literature.

Key Words

- Biomass, Fluidized Bed, Thermalgravimetric Analysis

Índice

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vi
Nomenclatura	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
3 Fundamentos da Análise Multivariada	46
4 Caracterização das Biomassas	55
5 Ensaios e Resultados	62
6 Análise dos Resultados	84
7 Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	107
Referências Bibliográficas	109
Apêndice A: Procedimento para Determinação de Granulometria	116

Apêndice B: Procedimento da Análise Elementar	120
Apêndice C: Procedimento para Determinação do Poder Calorífico	122
Apêndice D: Reator de Leito Fluidizado: Projeto e Cálculos Preliminares	127

Lista de Figuras

2.1	Estrutura química da glicose (Figueiredo e Alves, 1989)	5
2.2	Estruturas químicas das hemiceluloses (Figueiredo e Alves, 1989)	5
2.3	Estrutura dos principais componentes da lignina (Figueiredo e Alves, 1989)	6
2.4	Principais componentes de um termogravímetro (Duval, 1963)	8
2.5	Reator de Leito Fluidizado (Sánchez, 1994)	31
2.6	Modelo desenvolvido por Semino e Tognotti (1998)	35
2.7	Modelo desenvolvido por Srivastava, Sushil e Jalan (1996)	35
2.8	Modelo desenvolvido por Bingyan et al. (1992)	40
3.1	Diagrama esquemático da calibração (Ferreira et al,1999)	47
3.2	Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais mostrando os eixos das componentes principais (Ferreira et al., 1999)	48
3.3	Estrutura da matriz X na calibração	53
3.4	Estrutura das matrizes envolvidas	54
4.1	Granulometria do Capim-elefante	57
4.2	Granulometria do Bagaço de Cana	57
4.3	Granulometria da Serragem	57
5.1	Curvas de TGA para a Serragem	63
5.2	Curvas de TGA para o Capim-elefante	64
5.3	Curvas de TGA para o Bagaço de Cana	65
5.4	Visão geral do sistema	67
5.5	Sistema de Alimentação e Painel de Controle	68
5.6	Painel de Controle	69
5.7	T de 45 °usado para misturar os gases	69

5.8	Promotor de turbulência dos gases	70
5.9	Detalhe do T em 45° e do tubo de ignição	71
5.10	Visão Geral do Queimador	72
5.11	Perfil de Temperaturas no Leito Fluidizado	73
5.12	Controlador de Tensão	74
5.13	Ciclone	75
5.14	Sistema de coleta de gases	75
5.15	Analísadores de CO e O ₂	76
5.16	Cromatograma	78
5.17	Sistema de Alimentação	79
5.18	Pistão de Alimentação	80
5.19	Curva de Emissão de CO para o Bagaço de Cana	81
5.20	Curva de Emissão para o Capim-elefante	81
5.21	Curva de Emissão de CO para a Serragem	82
5.22	Determinação gráfica de k para o Bagaço de Cana à 871,3 °C	83
6.1	Representação das Variáveis para o Bagaço de Cana	85
6.2	Correlação entre as k e as variáveis para o Bagaço de Cana	85
6.3	Scores em PCA para o Bagaço de Cana	86
6.4	HCA para o Bagaço de Cana	87
6.5	Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para o Bagaço de Cana	88
6.6	Gráfico de Loadings em PLS para o Bagaço de Cana	88
6.7	Gráfico de Vetor de Regressão em PLS para o Bagaço de Cana	89
6.8	Representação das variáveis para o Capim-elefante	91
6.9	Correlação entre k e as variáveis para o Capim-elefante	91
6.10	Gráfico de Scores em PCA para o Capim-elefante	92
6.11	HCA para o Capim-elefante	93
6.12	Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para o Capim-elefante	94
6.13	Loadings em PLS para o Capim-elefante	94
6.14	Vetor de Regressão em PLS para o Capim-elefante	95
6.15	Representação das variáveis para a Serragem	96
6.16	Correlação entre k e as variáveis para a Serragem	97

6.17	Scores em PCA para a Serragem	97
6.18	HCA para a Serragem	98
6.19	Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para a Serragem	99
6.20	Representação dos loadings em PLS para a Serragem	99
6.21	Representação do vetor de regressão obtido para a Serragem	100
6.22	Vetores de Regressão	103
6.23	Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para o Bagaço de Cana	104
6.24	Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para o Capim-elefante	104
6.25	Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para a Serragem	105
A.1	Granulometria da Serragem (1º ensaio)	118
C.1	Curva de padronização com Ácido Benzoico	124
C.2	Curva de determinação de PCS do Capim-elefante	125
C.3	Curva de determinação de PCS do Bagaço de Cana	126
C.4	Determinação de PCS para a Serragem	126
D.1	Projeto do Reator	134
D.2	Projeto do Sistema de Alimentação	135

.....

Lista de Tabelas

2.1 Comparação de resultados em atmosfera inerte e oxidante para a casca de arroz (Mansaray e Ghaly, 1999)	11
4.1 Resultados da Análise Imediata	58
4.2 Resultados da Análise Elementar	59
4.3 Resumo dos resultados de determinação de PCS	60
4.4 Cálculo de PCI	61
5.1 Composição de amostras lignino-celulósicas (Ghetti et al., 1996)	66
5.2 Quantidade de lignina das amostras	66
5.3 Especificações dos analisadores de gás	77
5.4 Constantes de Velocidade	83
6.1 Parâmetros da Calibração para o Bagaço de Cana	89
6.2 Parâmetros da Calibração para o Capim-elefante	95
6.3 Parâmetros da Calibração para a Serragem	100
6.4 Comparação entre as constantes de velocidade	102
6.5 Comparação entre os parâmetros cinéticos	102
A.1 Granulometria do Capim-elefante	116
A.2 Granulometria do Bagaço de Cana	117
A.3 Granulometria da Serragem	119
D.1 Granulometria da alumina usada no leito	130
D.2 Vazões Estequiométricas de ar e GLP à 0,6 m/s	133

.....

Nomenclatura

Letras Latinas

A - equivalente em água do calorímetro	[cal/°C]
a - coeficiente estequiométrico	
A _g - porcentagem de cinzas	
b - constante dimensional	
B – Expressão logarítmica da Equação Geral da Cinética Química	
$\bar{B}$ - valor médio de B	
B _i - valor de B no i-ésimo ponto experimental	
C – concentração	[mol/m ³]
C _s - concentração inicial do sólido	[mol/m ³]
c - concentração do gás	[mol/Nm ³]
c _i - concentração do componente i	[mol/Nm ³]
c _{pb} - calor específico da biomassa	[J/kg.K]
c _{pc} é o calor específico do carvão	[J/kg.K]
c _{pV} é o calor específico dos voláteis	[J/kg.K]
$\hat{c}_i$ - Dados removidos do conjunto	
D – desvio	
d – Número de colunas	
d _b - diâmetro da partícula de biomassa	[m]
d _i - diâmetro equivalente da partícula	[m]
E - energia de ativação	[KJ/mol]
e ₁ , e ₂ , e _f – incertezas experimentais	

e_n é a correção para o calor de formação do ácido nítrico	[cal]
f - fração mássica	
f_b - fração volumétrica de biomassa	
f_c - fração volumétrica do carvão	
$f(C_A, C_B, \dots, C_M)$ - função da concentração dos reagentes	[mol/l]
$f(W)$ - função dependente do mecanismo da reação	
f_g - fluxo total de gases	[Nm ³ /h]
g - expoente	
H - concentração de hidrogênio constituinte do combustível	[g/g]
ΔH_r é a entalpia de reação	[J/kg]
h_c - coeficiente de transferência convectiva de calor	[W/m ² K]
h_i – Leverage	
i – expoente	
j - expoente	
$j(r_1, r_2)$ – função de r_1 e r_2	
K_s - constante de reação na superfície	
K_v - constante de reação no volume	
$k(T)$ - constante de velocidade de reação	
k_e - condutividade térmica efetiva da biomassa	[W/m.K]
L – Matriz dos Loadings	
l - expoente	
M_{ar} – Vazão mássica de ar	[kg/h]
M_{N_2} – Vazão mássica de N ₂	[kg/h]
M_{H_2O} – Vazão mássica de	[kg/h]
M_{CO_2} – vazão mássica de CO ₂	[kg/h]
M_{GLP} – vazão mássica de GLP	[kg/h]
m – massa da amostra	[g]
m_0 – massa inicial da amostra	[g]
m_f – massa final da amostra	[g]
m_g - massa de gás	[g]
m_r - massa do reagente	[g]

m_t - massa total	[g]
n – ordem global de reação	
P_A - pressão do gás	[atm]
P_{ar} – Pressão de ar	[atm]
P_{GLP} – Pressão do GLP	[atm]
p - número de pontos experimentais ou amostras	
Q_T - vazão do gás de fluidização	[Nm ³ /s]
Q_{N_2} – Vazão volumétrica de N ₂	[Nm ³ /s]
Q_{H_2O} – Vazão volumétrica de H ₂ O	[Nm ³ /s]
Q_{CO_2} – vazão volumétrica de CO ₂	[Nm ³ /s]
q - taxa de aquecimento	[K/s]
q_1 = razão na qual a temperatura se elevou durante o período de 5 minutos antes da ignição	[°C/min]
q_2 = razão na qual a diferença de temperatura se elevou durante o período de 5 minutos após o instante c	[°C/min]
R - constante dos gases	[KJ/mol.K]
R_i - raio instantâneo da partícula	[m]
R_s – Resíduo de Student	
r - coeficiente de correlação de Pearson	
r_0 - raio inicial da partícula	[m]
r_a - taxa de consumo do reagente A	[mols/s.l]
r_e - raio do núcleo molhado da partícula	[m]
r_p - raio da partícula	[m]
r_1, r_2 – resultados experimentais	
T – temperatura	[K]
T_0 - temperatura inicial da reação	[K]
T_c - temperatura no tempo c	[°C]
ΔT_C - elevação de temperatura corrigida	[°C]
T_e - temperatura no momento da ignição	[°C]
T_f - temperatura do fluido	[K]
T_R - temperatura da superfície da biomassa	[K]

T_r - temperatura de referência	[K]
t – tempo	[s]
t_c - tempo no início do período no qual a variação de temperatura com o tempo torna-se constante	[min]
t_e - instante em que se dá a ignição	[min]
t_v - tempo de volatilização	[s]
t_{60} = tempo em que a elevação de temperatura alcança 60 % do total com aproximação de 0,1 minuto	[s]
u - concentração de umidade no combustível	[g/g]
V_f - volume total de gás formado no fim da reação	[m ³]
V_g - porcentagem de voláteis	
V_t - volume do gás no tempo t	[m ³]
v - velocidade do gás	[m/s]
v_{mf} - velocidade de mínima fluidização	[m/s]
Y – Matriz de dados dependentes	
Y_{prev} – Matriz Y prevista	
X – Matriz de dados independentes	
X - grau de pirólise	
X_c - fração de conversão de carbono	
X_{prev} – Matriz de dados de novas amostras	
x_{ij} – componente de matriz	
Z - fator de frequência	[s ⁻¹]

.....

Letras Gregas

ρ_b - massa específica da biomassa	[kg/m ³]
ρ_c - massa específica do carvão	[kg/m ³]
ρ_v - massa específica dos voláteis	[kg/m ³]
ρ_{N_2} – Massa específica de N_2	[kg/m ³]

ρ_{H_2O} – Massa específica de H_2O	[kg/m ³]
ρ_{CO_2} – Massa específica de CO_2	[kg/m ³]
v_c - massa de carvão produzida por massa de biomassa	[kg/kg]
v_v é a massa de voláteis produzidos por massa de biomassa	[kg/kg]
ω é a emissividade sólida	
σ é a constante de Stefan-Bolzman	[W/m ² K ⁴]
λ_1, λ_2 – variáveis	
β - Vetor de Regressão	
$\beta_{\text{Bagaço}}$ - Vetor de Regressão para o Bagaço de Cana	
β_{Capim} - Vetor de Regressão para o Capim-elefante	
β_{Serragem} - Vetor de Regressão para o Serragem	
β - Grau de reação em termos de volume	
μ - número de componentes principais	

.....

Abreviações

AC - relação ar-combustível	
MOL_{ar} – Massa molar do ar	[g/mol]
MOL_{CO} - Massa molecular do CO	[g/mol]
MOL_{GLP} – Massa molar do GLP	[g/mol]
LF – Leito Fluidizado	
PCI – Poder Calorífico Inferior	[cal/g]
PCS – Poder Calorífico Superior	[cal/g]
TGA – Análise Termogravimétrica	
U.S – Matriz dos Scores	

.....

Siglas

DETF – Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos

HCA – Hierarchical Clusters Analysis (Análise Hierárquica de Agrupamentos)

Leverage – Influência das amostras no modelo

Loadings – Pesos

PCA – Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)

PCR – Principal Component Regression (Regressão de Componentes Principais)

PLS – Partial Least Squares (Mínimos Quadrados Parcial)

PRESS – Predicted Residual Error Sum of Squares (Soma dos quadrados dos erros de previsão)

Scores – Escores

SEV – Standard Error of Validation (Erro Padrão de Validação)

SVD – Singular Value Decomposition (Decomposição de Valor Singular)

.....

Capítulo 1

Introdução

A partir da crise do petróleo de 1973, a implementação de fontes de energia alternativas passou a ter um crescimento contínuo, e no mundo todo vários programas começaram a ser desenvolvidos visando principalmente o aproveitamento energético de resíduos agrícolas geralmente inutilizados (Sánchez, 1994). Tais resíduos têm sido motivo de preocupação devido ao seu acúmulo, que vem gerando uma série de problemas ambientais (Ergundenler e Ghaly, 1994). Vários estudos têm sido desenvolvidos também pelo fato da biomassa ser um combustível renovável.

Segundo o Boletim do Balanço Energético Nacional (Ministério das Minas e Energia, 2002), atualmente as biomassas representam cerca de 13,8 % da energia consumida no mundo, constituindo para o Brasil cerca de 22,4 % do consumo total, o que equivale a 37 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP) por ano.

Como exemplo de um problema gerado pelo acúmulo de biomassa, podemos citar o bagaço de cana que é resíduo em usinas de produção de açúcar e álcool. O bagaço resultante do processo é queimado e utilizado como fonte de energia em caldeiras geradoras de vapor, entretanto em uma quantidade muito maior do que a necessária. Para que todo o bagaço seja queimado, a caldeira é forçada a operar em condições de menor eficiência do que a normal. A utilização do bagaço de cana como fonte de energia em outros sistemas evita este desperdício, é vantajoso economicamente e representa uma alternativa energética.

O aproveitamento energético destes resíduos agrícolas pode ser feito convertendo os componentes da biomassa em gases combustíveis, no processo de gaseificação, ou através da queima direta, na combustão. Entretanto, a gaseificação apresenta vantagens sobre a queima direta. Os gases combustíveis formados na gaseificação podem ser usados para gerar energia elétrica ou como fonte de calor para um processo. Em ambos os casos, o gás formado é limpo, não gerando problemas com emissões comuns em processos de combustão. Outra aplicação possível é o fornecimento de insumos para a indústria química, uma vez que o gás resultante é constituído por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), e outros compostos de interesse para esta indústria.

A gaseificação de biomassa é um processo complexo, envolvendo várias etapas: liberação de umidade, reações de pirólise e combustão. A liberação de umidade (ou secagem) é a primeira etapa, ocorrendo à temperaturas mais baixas. A pirólise é a etapa de maior interesse, pois envolve a decomposição térmica da biomassa sem reações com o oxigênio do ar, sendo responsável pela formação dos gases combustíveis. A combustão é apenas uma etapa para a liberação da energia suficiente para manter a temperatura do meio, uma vez que os produtos da combustão são inertes e não interessam na gaseificação (a combustão consome parte dos gases de maior interesse formados na pirólise).

A etapa de pirólise é, portanto, responsável pela maior parte da energia liberada em um processo de gaseificação, sendo o conhecimento dos mecanismos e cinética das reações fundamentais para o projeto de um gaseificador. Neste trabalho foi estudada a etapa de pirólise.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Fundamentos Teóricos

A transformação de matéria-prima em produtos de maior valor agregado por meio de uma reação química é uma das áreas mais importantes em engenharia. Uma grande quantidade de produtos comerciais é obtida através de reações químicas, tais como ácido sulfúrico, amônia, etileno, propileno e glicol.

As reações químicas se movem na direção de um equilíbrio dinâmico no qual tanto os reagentes quanto os produtos estão presentes numa composição constante, e não existe uma tendência a uma mudança de estado. Esta situação é chamada de equilíbrio químico. A velocidade na qual um sistema reacional atinge o equilíbrio depende da sua taxa de reação; como será este equilíbrio depende da sua constante de conversão no equilíbrio. A taxa de reação é a velocidade com a qual os reagentes são consumidos em um sistema reacional. A constante de conversão no equilíbrio é a relação entre a concentração de produtos e reagentes no equilíbrio.

Tanto a taxa de reação quanto a constante de equilíbrio dependem da temperatura, pressão e composição dos reagentes, e tanto uma como outra devem ser consideradas ao se determinar as condições ótimas de operação de um reator.

Consideremos, por exemplo, a oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre. Em primeiro lugar, requer-se um catalisador para atingir-se uma taxa de reação razoável (pentóxido

de vanádio). A taxa de reação começa a ser apreciável à temperatura de 300°C, e aumenta junto com a temperatura. Considerando apenas a taxa como fator, a conclusão lógica seria operar o reator à temperatura mais alta possível, para obter as maiores taxas de reação. No entanto, a conversão de equilíbrio de dióxido para trióxido de enxofre cai quando a temperatura aumenta, diminuindo de aproximadamente 90% à 520°C para 50% à 680°C. Desta forma, é necessário tanto o conhecimento da taxa de reação como da constante de conversão para determinar as condições de operação de um reator. A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é objeto de estudo da termodinâmica (Aznar, 1998). A dependência da taxa de reação com a temperatura é tratada pela cinética química, sendo o assunto abordado no presente trabalho.

A taxa de consumo de um reagente A em uma reação química é dada pela Equação 2.1:

$$-r_A = k(T).f(C_A, C_B, \dots, C_M) \quad (2.1)$$

A Equação que relaciona a constante de velocidade de reação com a temperatura é conhecida como Lei de Arrhenius (Equação 2.2):

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (2.2)$$

A forma da função $f(C_A, C_B, \dots, C_M)$ é geralmente um produto de potências:

$$f(C_A, C_B, \dots, C_M) = C_A^i . C_B^j \dots C_M^l \quad (2.3)$$

A soma dos expoentes no membro direito da Equação 2.3 é chamada de ordem global de reação, n . Os parâmetros Z , E e n são característicos de cada processo e a forma de determiná-los é o que analisamos neste trabalho.

A reação química de nosso interesse é a pirólise (quebra pelo calor) de diferentes tipos de biomassas (compostas de lignina, celulose e hemicelulose), uma vez que esta reação é importante do ponto de vista energético.

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. A estrutura química da Glicose é mostrada na Figura 2.1:

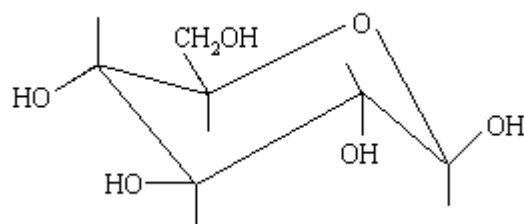


Figura 2. 1: Estrutura química da glicose (Figueiredo e Alves, 1989)

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 hidrolizáveis. As principais hemiceluloses são mostradas na Figura 2.2:

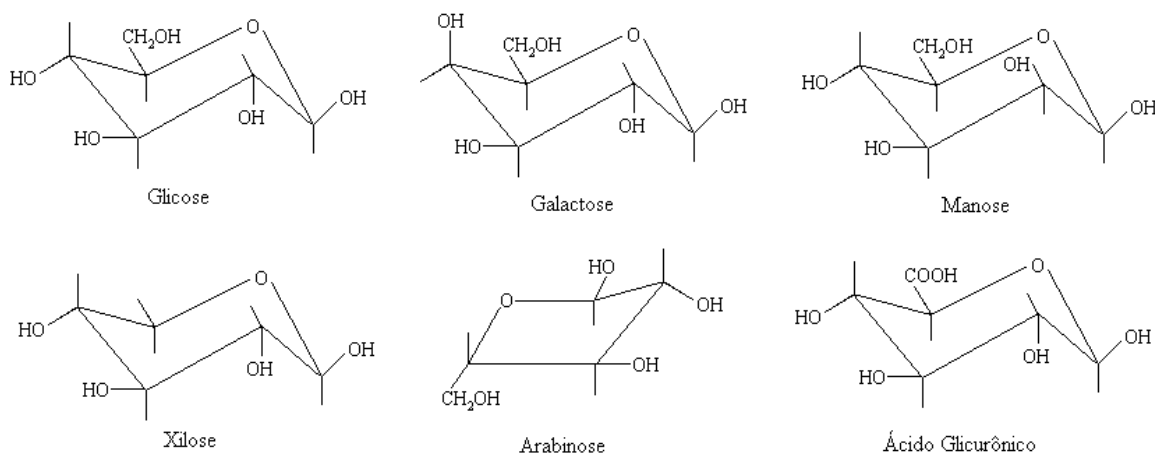


Figura 2. 2: Estruturas químicas das hemiceluloses (Figueiredo e Alves, 1989)

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 são mostrados na Figura 2.3.

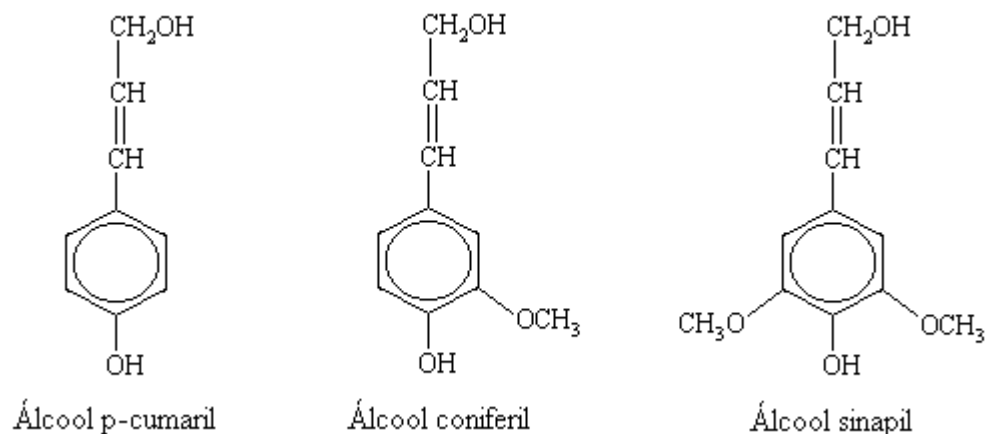


Figura 2. 3: Estrutura dos principais componentes da lignina (Figueiredo e Alves, 1989)

A pirólise é a degradação térmica de uma substância orgânica em condições deficientes do oxigênio da atmosfera. A quantidade relativa de produtos gasosos, líquidos e sólidos depende principalmente das condições de pirólise, como temperatura e taxa de aquecimento, assim como da natureza do material. O processo de pirólise pode ser dividido em dois grupos principais, de acordo com a taxa de reação: pirólise lenta e pirólise rápida. A pirólise rápida é operada à taxas de aquecimento extremamente altas (da ordem de 1 000 K/s) para maximizar a produção de gases e/ou líquidos. À taxas de aquecimento muito baixas, o processo é chamado pirólise lenta. Em ambos os casos, a quantidade de gás aumenta com a temperatura da pirólise, enquanto a quantidade de outras frações diminui (Alves e Figueiredo, 1988).

O conhecimento dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (a energia de ativação E , o fator de frequência Z e a ordem aparente de reação n) permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. A velocidade das reações químicas que tem lugar durante a emissão dos voláteis e combustão da biomassa pode ser determinada. Os parâmetros cinéticos permitem, entre outras coisas, determinar o tempo requerido para a combustão completa do material (Lakshmanan e White, 1994). Desta forma, o aumento no rendimento dos geradores de vapor e o projeto de equipamentos para a transformação das biomassas exige a investigação de processos de emissão de substâncias voláteis durante o processo de pirólise (Lora e Soler, 1988).

Muitos experimentos já foram realizados para estudar a cinética de decomposição térmica das biomassas. O estudo da emissão de voláteis é essencial para se compreender a dinâmica da gaseificação e explica os fenômenos envolvidos visando a otimização do processo. Sendo a biomassa um material quimicamente complexo, há a necessidade de se aprimorar os experimentos, pois existem variações nos parâmetros cinéticos encontrados pelos diversos pesquisadores (Sánchez, 1994).

As informações existentes sobre a cinética do processo de pirólise e sobre a taxa de formação dos diferentes produtos ainda são insuficientes para uma modelagem aprimorada. Existem duas abordagens clássicas para o estudo da cinética de volatilização:

- A partir da curva de queda de massa, ou curva termogravimétrica, tanto isotérmica como com elevação programada de temperatura;
- A partir da dinâmica de formação dos produtos da pirólise.

Alguns autores discordam de que os resultados obtidos por Análise Termogravimétrica (TGA) possam ser aplicados em reatores de Leito Fluidizado, pois a cinética devido ao aquecimento comparativamente mais lento em termogravímetros não seria a mesma de reações rápidas como as que acontecem em leito fluidizado. Estes autores propõem o levantamento dos parâmetros cinéticos a partir da medida direta da emissão de voláteis, com a pirólise rápida sendo feita em reatores tubulares de laboratório (Sánchez, 1994).

2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

O método termogravimétrico de determinação de parâmetros cinéticos consiste em se pirolizar uma amostra de matéria em um forno com temperatura (ou taxa de aquecimento) controlada, medindo-se a perda de massa desta amostra com uma balança de precisão, acoplada à este forno. A Figura 2.4 mostra o esquema de um termogravímetro.

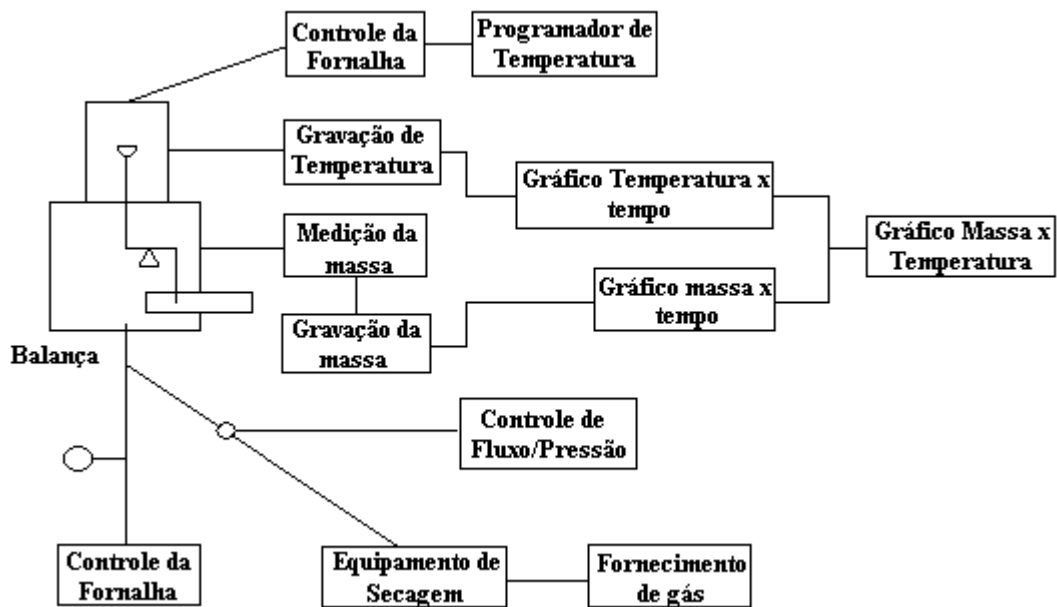


Figura 2. 4: Principais componentes de um termogravímetro (Duval, 1963)

Existem inúmeros métodos matemáticos que permitem a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de curvas obtidas em experimentos de TGA. Vários estudos têm sido efetuados para otimizar a obtenção destes parâmetros.

Alguns autores têm comparado experimentos de TGA com taxa de aquecimento constante com outros onde a temperatura é constante. A importância desta comparação reside no fato de que outros experimentos, como o de Leito Fluidizado, são realizados à temperatura constante. Em experimentos com casca de arroz, Sharma e Rao (1999) obtiveram parâmetros cinéticos em condições não-isotérmicas consistentes com os parâmetros encontrados em condições isotérmicas. Reina et al. (1998) também obtiveram resultados concordantes para a pirólise de resíduos da madeira.

Uma importante tendência indicada por alguns autores é a divisão da pirólise da biomassa em duas etapas, sendo que os parâmetros cinéticos devem portanto ser calculados para as duas zonas separadamente. A temperatura de transição entre as duas fases está em torno de 350° C para a casca de arroz, segundo Sharma e Rao (1999), que obtiveram ordens de reação 1,5 na zona de menor temperatura e 2 na zona de maior temperatura. Mansaray e Ghaly (1999) indicam que

a temperatura de transição entre as fases pode estar na faixa de 203 - 467 °C (em atmosfera inerte de nitrogênio puro), dependendo da variedade da casca de arroz. As taxas de degradação térmica na primeira zona de reação foram relativamente maiores do que aquelas na segunda zona de reação. As temperaturas de degradação iniciais foram 220, 232, 223 e 240 °C para as variedades de casca de arroz Lemont LG, ROK 14, CP 14 e Pa Photo, respectivamente. Altas energias de ativação (29,0 – 35,4 kJ/mol) e fatores pré-exponenciais ($4,7 \cdot 10^3$ à $6,4 \cdot 10^4$ /min) foram obtidos para todas as variedades de casca de arroz na primeira zona de reação em relação à segunda (15,1 – 17,7 kJ/mol e $1,0 \cdot 10^2$ à $5,1 \cdot 10^2$ /min para a energia de ativação e fator pré-exponencial, respectivamente). Isto se deve à rápida evolução dos voláteis que ocorre na primeira etapa. As ordens de reação ficaram na faixa de 0,90 – 1,08 para a primeira zona de reação e 0,30 – 0,36 para a segunda zona de reação. Os parâmetros cinéticos da segunda zona de reação foram 5 vezes menores do que aqueles que permitiriam prever a taxa de degradação térmica da casca de arroz com precisão. Experimentos realizados com 4 tipos de cascas de cereais (trigo, cevada, aveia e centeio) em atmosfera oxidante (Ergundenler e Ghaly, 1994) também mostram duas distintas zonas de reação, sendo que as taxas de degradação térmica na primeira zona de reação foram significativamente maiores do que na segunda zona de reação. Assumiu-se que a temperatura final da primeira zona de reação é a temperatura inicial da segunda zona de reação, ou seja, assumiu-se a inexistência de uma zona de transição, sendo que as temperaturas de transição obtidas ficaram na faixa de 350 - 385 ° C. Foi necessário adicionar um fator C para modificar o fator de frequência (Z) para melhorar as previsões na segunda zona de reação. Para as cascas de trigo e cevada, o fator C foi um para a primeira zona de reação e cinco para a segunda zona de reação. As energias de ativação estiveram nas faixas de 80-102 kJ/mol e 34-75 kJ/mol para as duas zonas, ou seja, a primeira zona de reação apresentou energia de ativação significativamente maior. A ordem de reação esteve nas faixas de 1,3-2,3 e 0,1-0,7. O fator de frequência variou de $2,2 \cdot 10^6$ – $241,1 \cdot 10^6$ na primeira faixa e de $0,17 \cdot 10^2$ – $444 \cdot 10^2$ na segunda faixa. Não houve variação significativa entre as constantes de taxa para cada variedade na primeira zona de reação. Também é possível dividir o processo adotando uma faixa de baixas temperaturas (225 - 325°C) e uma faixa de altas temperaturas (700 - 900° C), como feito por Reina (1998) em experimentos com resíduos de madeira. Ele observou que à altas temperaturas a velocidade de degradação é maior. Observações experimentais com uma série de biomassas (Ghetti et al., 1996) mostram que na presença de ar, três etapas de perda de massa podem ser definidas: evaporação de água na

primeira etapa (~100 °C), e degradação nas outras duas (250-350°C e 350-500 °C). Em geral, a perda de massa na segunda etapa foi maior para amostras com maior quantidade de lignina, sugerindo que a extensão desta etapa está relacionada à quantidade de lignina na amostra. Similarmente, as amostras em atmosfera inerte também mostraram duas etapas de degradação, porém neste caso a segunda etapa não é claramente reconhecível. Concluiu-se que o primeiro passo corresponde à decomposição da celulose e hemicelulose, e o segundo passo corresponde à decomposição da lignina.

A quantidade relativa dos componentes das biomassas (lignina, celulose e hemicelulose) exerce um papel determinante no seu comportamento degradativo. Segundo Alves e Figueiredo (1988), a pirólise de materiais celulósicos pode ser interpretada como o resultado da degradação térmica independente de um pequeno número de frações discretas, cada uma com uma cinética de pirólise definida. A maior fração obtida é similar à celulose. As menores frações são mais difíceis de relacionar à espécies químicas e provavelmente correspondem à vários estágios na degradação da hemicelulose e da lignina. Em estudos realizados com cada componente separadamente, Orfão et al.(1999) identificaram a cinética de decomposição da celulose como sendo de primeira ordem, embora não tenha sido possível ajustar um modelo com margem de erro aceitável para a decomposição da hemicelulose e da lignina. Concluiu-se que a biomassa se decompõe através das três reações independentes de decomposição dos seus três componentes. A celulose e a hemicelulose se decompõem à temperaturas mais baixas (abaixo de 160 °C), e a lignina à temperaturas maiores (acima de 160°C). Experimentos com amostras de celulose pura (Antal Jr. et al., 1998) mostram que quando a cinética de decomposição da celulose é estudada, esta discussão deve ser feita no contexto de um tipo de celulose em particular. Os desacordos que existem na literatura são em parte reflexos de diferenças na constituição da celulose. Modelou-se a celulose como tendo uma reação de decomposição de primeira ordem e alta energia de ativação. Propõe-se um método (Rao e Sharma, 1998) segundo o qual a velocidade de decomposição da biomassa pode ser predita através das composições dos seus constituintes (celulose, hemicelulose e lignina) e dos seus parâmetros cinéticos individuais. O método envolve experimentos de TGA em condições não-isotérmicas e é capaz de prever a decomposição da biomassa satisfatoriamente. Entretanto, pode não ser necessário conhecer as quantidades de celulose e hemicelulose para prever o comportamento térmico e o tipo de produtos que se obtém, pois segundo Ghetti et al.

(1996) a determinação da quantidade de lignina é suficiente para estes propósitos. Uma vez que o procedimento de determinação da quantidade de lignina na amostra é complicado, é proposto um método alternativo para sua determinação, utilizando-se das curvas de TGA.

Os parâmetros cinéticos obtidos em TGA são afetados pelo meio reacional, pois as reações de pirólise podem ocorrer em meio inerte, mas as reações de combustão somente ocorrem se houver disponibilidade de oxigênio. Estudos feitos com casca de arroz (Mansaray e Ghaly, 1999) utilizando em um caso atmosfera de ar (21 % de oxigênio e 79 % de nitrogênio) e em outro caso atmosfera de oxigênio comprovaram estas diferenças. Em todos os casos usou-se a mesma taxa de aquecimento (20 °C/min). A Tabela 2.1 resume os resultados dos três experimentos, comparando os parâmetros cinéticos obtidos em cada um deles:

Tabela 2. 1: Comparação de resultados em atmosfera inerte e oxidante para a casca de arroz (Mansaray e Ghaly, 1999)

Atmosfera	E (KJ/mol)		Z (min⁻¹)		n	
	Primeira etapa	Segunda etapa	Primeira etapa	Segunda etapa	Primeira etapa	Segunda etapa
N₂	29,0 - 35,4	15,1 - 17,7	4,7.10 ³ - 6,4.10 ⁴	1,0.10 ² - 5,1.10 ²	0,90 - 1,08	0,30 - 0,36
Ar	37,0 - 54,7	8,0 - 21,0	4,3.10 ⁴ - 6,4.10 ⁶	4,5.10 ² - 1,5.10 ³	1,2 - 1,6	0,4 - 0,5
O₂	142,7 - 188,5	11,0 - 16,6	1,22.10 ¹⁷	0,56.10 ²	0,7 - 0,8	0,2 - 0,3

A partir dos dados da Tabela 2.1, nota-se que a introdução de oxigênio no meio reacional parece não ter muita influência nos parâmetros da segunda etapa de reação, entretanto afeta fortemente os parâmetros da primeira etapa, com significativo aumento na energia de ativação e do fator pré-exponencial. O oxigênio afeta desta forma a degradação térmica da celulose e da hemicelulose (primeira etapa), mas não altera o processo de degradação da lignina (segunda etapa).

Na literatura, os autores apontam diversos parâmetros que podem influenciar a medida dos parâmetros cinéticos por TGA. Na pirólise da casca de avelã, a temperatura é o parâmetro de maior influência, segundo Dermibas (1998). O tamanho da partícula e a presença de um catalisador (no caso K_2CO_3) têm menor influência no comportamento térmico. Segundo Reina (1998), os parâmetros de maior influência são a composição química e umidade da amostra, além da taxa de aquecimento. Estudos efetuados com pirólise da madeira (Roberts, 1970) mostram que os fatores que afetam o processo de pirólise são a composição, catálise, efeitos devido à estrutura física da madeira e efeitos devido à variações em condições experimentais, pois existe considerável variação nos valores das constantes cinéticas para a pirólise da madeira e seus constituintes. É conveniente considerar os dados cinéticos em dois grupos: aqueles derivados de experimentos com amostras pequenas, nas quais as condições experimentais podem ser facilmente controladas, e aqueles derivados de experimentos com amostras maiores, os quais relatam mais eficientemente o comportamento da madeira em situações práticas. Os dados para amostras pequenas mostram dois tipos distintos de comportamento. Em alguns casos a pirólise aparenta ocorrer com uma energia de ativação de 56 kcal/mol, e em outros com uma energia de ativação de 30 kcal/mol. Os dados sugerem que a pirólise ocorre ou por um destes meios ou por uma combinação deles, o que pode ser determinado por fatores aparentemente insignificantes, tais como o método de preparação da amostra ou o tamanho dela. Os dados para amostras maiores apresentam uma energia de ativação de 30 kcal/mol, com o fator de frequência variando consideravelmente por causa da combinação de efeitos estruturais e catalíticos. O menor valor de frequência obtido para amostras grandes foi aproximadamente o mesmo que o valor obtido para amostras pequenas. Além dos fatores já citados, diferenças nos próprios termogravímetros podem causar divergências nos resultados, como apontando por Gronli et al. (1999), que reuniram oito laboratórios com diferentes termogravímetros para comparar diferenças obtidas nos resultados de pirólise da celulose de cada laboratório. Boa concordância foi obtida para todos os participantes deste estudo à baixas taxas de aquecimento ($5^{\circ}C/min$), sendo que neste caso a reação pode ser modelada por um processo irreversível, de um único passo, de primeira ordem e com uma alta energia de ativação (244 kJ/mol). Para altas taxas de aquecimento, a concordância não foi tão boa. As energias de ativação foram significativamente menores neste caso. Os autores observam diferenças entre os resultados obtidos pelos pesquisadores, revelando erros inerentes à análise termogravimétrica como fonte de análise, mas reconhecem que esta é a técnica mais confiável

para obter os parâmetros cinéticos envolvidos, e recomendam que estes erros sejam levados em consideração em qualquer estudo com pirólise da celulose, uma vez que eles têm sido o maior obstáculo ao perfeito entendimento do processo.

Muitos métodos matemáticos são propostos para obter os parâmetros cinéticos a partir de experimentos de TGA. A seguir são listados os principais métodos disponíveis na literatura:

A determinação dos parâmetros cinéticos a partir de dados de TGA, por Mansaray e Ghaly (1999), baseia-se na expressão da taxa dada pela Equação 2.4:

$$\frac{dm}{dt} = -Z.e^{-E/RT}m^n \quad (2.4)$$

A forma linearizada da equação de Arrhenius foi usada para determinar Z, E e n aplicando o método dos mínimos quadrados. A forma da equação linearizada é dada pela Equação 2.5:

$$y = B_x + C_x x + D_x z \quad (2.5)$$

Onde os parâmetros y, x, z, B, C e D são definidos pelas Equações 2.6 à 2.11:

$$y = \ln\left\{-1/(m_0 - m_f)\right\}(dm / dt)\} \quad (2.6)$$

$$x = 1/(RT) \quad (2.7)$$

$$z = \ln[(m - m_f)/(m_0 - m_f)] \quad (2.8)$$

$$B_x = \ln Z \quad (2.9)$$

$$C_x = -E \quad (2.10)$$

$$D_x = n \quad (2.11)$$

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos, Dermibas (1998) assumiu que a perda de massa em reações de decomposição é dada pelas Equações 2.12 à 2.14:

$$\left(\frac{dX}{dt} \right) = k.f(m) \quad (2.12)$$

$$X = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \quad (2.13)$$

$$T = T_0 + q.t \text{ ou } t = \frac{(T - T_0)}{q} \quad (2.14)$$

As expressões seguintes fornecem a equação cinética geral não-isotérmica:

$$\frac{dX}{dT} = \left(\frac{Z}{q} \right) e^{-E/RT} f(m)^n \quad (2.15)$$

Assume-se que a equação cinética descrevendo a perda de massa da amostra é dada por:

$$\left(-\frac{1}{m_0} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) = k.e^{(-E/RT)} f(m)^n \quad (2.16)$$

Assumindo que:

$$f(m)^n = [(m_0 - m)/(m_0)]^n \quad (2.17)$$

Então a forma logarítmica da Equação 2.17 em uma taxa de aquecimento específica é dada pela Equação 2.18.

$$\ln \left[\left(\frac{-1}{m_0} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) \right] = - \left(\frac{E}{RT} \right) + \ln k \left[\frac{(m_0 - m)}{(m_0)} \right]^n \quad (2.18)$$

Assumindo que:

$$\ln k \left[\frac{(m_0 - m)}{(m_0)} \right]^n = n \cdot \ln \left[\frac{(m_0 - m)}{(m_0)} \right] + \ln k \quad (2.19)$$

A constante cinética da reação (k) e a ordem de reação (n) podem ser obtidas da Equação 2.19. A forma combinada das equações acima é:

$$\ln \left[\left(\frac{-1}{m_0} \right) \left(\frac{dm}{dt} \right) \right] = - \left(\frac{E}{RT} \right) + n \cdot \ln \left[\frac{(m_0 - m)}{(m_0)} \right] + \ln k \quad (2.20)$$

O método matemático desenvolvido por Chan e Balke (1997) é aplicado para o cálculo dos parâmetros cinéticos do polipropileno apresenta definições importantes também para o cálculo dos parâmetros para as biomassas. A taxa de reação foi expressa como um produto da função da temperatura k(T), e de um termo dependente da conversão, f(X):

$$r = \frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (2.21)$$

Supõe-se que k(T) obedece a lei de Arrhenius e que f(X) possui a forma da Equação 2.22:

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (2.22)$$

Se $1 - X$ for chamado de w , chega-se à Equação 2.23.

$$r = \frac{dw}{dt} = Z \cdot w^n e^{-E/RT} \quad (2.23)$$

Ou aplicando logaritmos em ambos os lados da Equação 2.23:

$$\ln r = \ln \left(\frac{dw}{dt} \right) = \ln Z + n \ln w - \frac{E}{RT} \quad (2.24)$$

Os métodos descritos neste trabalho dividem-se em dois grupos. Os métodos diferenciais baseiam-se em aplicar a Equação 2.24 na forma de diferenças para obter uma relação linear entre duas grandezas de forma que seja possível obter E e n a partir dos coeficientes angulares e lineares das retas. Os métodos integrais envolvem a integração da Equação 2.21 por separação de variáveis:

$$\frac{dX}{dt} = Z \cdot e^{-E/RT} \cdot f(X) \quad (2.25)$$

Define-se a taxa de aquecimento q :

$$q = \frac{dT}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dT}{q} \quad (2.26)$$

Logo:

$$\int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \int_0^T \frac{Z}{q} e^{-E/RT} dT \quad (2.27)$$

Os diferentes métodos integrais baseiam-se em aproximações para o lado direito desta equação, de forma que possa se obter relações lineares entre as grandezas envolvidas e determinar graficamente os valores de E e n. A utilização destes métodos diferencia casos em que a taxa de aquecimento é constante ou variável.

No método matemático utilizado por Ergundenler e Ghaly (1994), utilizou-se a Equação 2.28:

$$\frac{dm}{dt} = -Z \cdot \exp[-E / RT] m^n \quad (2.28)$$

O método, baseado na equação de Arrhenius, foi usado para determinar o fator pré-exponencial (Z), a energia de ativação (E) e a ordem de reação (n) aplicando o método dos mínimos quadrados à Equação 2.28 linearizada:

$$\ln \frac{dX}{dt} = -\ln Z - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln X \quad (2.29)$$

Segundo o método utilizado por Alves e Figueiredo (1988), a constante de velocidade de reação k pode ser obtida diretamente a partir do coeficiente angular da reta obtida no gráfico de dm/dt por m, visto que para uma reação de primeira ordem é válida a Equação 2.30:

$$-\frac{dm}{dt} = km \quad (2.30)$$

Conhecidos os valores de k, pode-se determinar E e Z aplicando-se logaritmos à equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.31)$$

Um gráfico de $\ln k$ por $1/T$ é conhecido como gráfico de Arrhenius, sendo que podemos obter Z a partir do coeficiente linear e E do coeficiente angular da reta.

Programas de computador em linguagem Fortran foram desenvolvidos por Zsakó e Zsakó JR. (1980) para aplicar três métodos integrais para cálculo dos parâmetros cinéticos à partir de curvas de TGA. Em uma reação envolvendo um sólido e que leva a formação de produtos gasosos, define-se o parâmetro adimensional de conversão α de acordo com a Equação 2.32:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.32)$$

Este método se baseia na equação diferencial geral da cinética química, que afirma que a taxa de reação depende da conversão de acordo com a Equação 2.33:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.f(\alpha) \quad (2.33)$$

A constante de velocidade da reação é determinada pela lei de Arrhenius (Equação 2.2). A função $f(\alpha)$ geralmente possui uma forma complicada, mas os cálculos serão bastante simplificados se for assumida a forma da Equação 2.34:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.34)$$

Métodos integrais utilizam a equação diferencial da cinética química em sua forma integrada. Para obtê-la, separam-se as variáveis na Equação 2.34:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = k.dt \quad (2.35)$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_0^t k \cdot dt \quad (2.36)$$

Uma vez fixa a ordem de reação n , o termo da esquerda na equação depende somente de α , de forma que define-se a função $g(\alpha)$ pela Equação 2.37:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad (2.37)$$

No segundo termo da equação a constante k é função da temperatura, que não é independente do tempo. Isto se observa definindo a taxa de aquecimento q , da mesma forma que na Equação 2.26. Substituindo as Equações 2.2, 2.26 e 2.37 na Equação 2.36, obtém-se a Equação 2.38:

$$g(\alpha) = \int_0^T \frac{Z e^{-E/RT}}{q} dT = \frac{Z}{q} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (2.38)$$

Define-se a função $u(T) = E/RT$:

$$du = -\frac{E}{RT^2} dT \quad (2.39)$$

Logo:

$$g(\alpha) = \frac{Z}{q} \int_{u(0)}^{u(T)} -\frac{e^{-u} R T^2}{E} du = \frac{ZE}{Rq} \int_{u(0)}^{u(T)} \frac{e^{-u} R^2 T^2}{E^2} = \frac{ZE}{Rq} \int_{u(0)}^{u(T)} -\frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.40)$$

Como u e T são inversamente proporcionais, considera-se como $u(0)$ o valor infinito, e define-se x como o valor de $u(T)$ (Ou seja, x é o valor da função u para uma dada temperatura específica). Fazendo estas substituições e invertendo os limites de integração para eliminar o sinal negativo, chega-se a Equação 2.41.

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.41)$$

A integral acima é função somente do ponto x escolhido como limite de integração. Define-se então a função p(x) como dado pela Equação 42:

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (2.42)$$

Desta forma, obtém-se a forma integral final da equação geral da cinética química (Equação 2.43):

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} p(x) \quad (2.43)$$

O cálculo de g(α) é imprescindível para a realização dos métodos. A integração necessária para encontrarmos a expressão direta é simples, partindo-se da Equação 2.37. Para n = 1:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad \text{Sendo } 1 - \alpha = v \Rightarrow dv = -d\alpha \quad (2.44)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha -\frac{dv}{v} = [-\ln v]_0^\alpha = \ln 0 - \ln(1-\alpha) \quad (2.45)$$

Despreza-se o termo ln 0, pois não possui significado matemático. Logo, para n = 1:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad (2.46)$$

Para n ≠ 1:

$$g(\alpha) = \int_0^a \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \quad \text{Sendo } 1 - \alpha = v \Rightarrow dv = -d\alpha \quad (2.47)$$

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha -v^{-n} dv = \left[-\frac{v^{-n+1}}{-n+1} \right]_0^\alpha = \left[\frac{(1-\alpha)^{1-n}}{n-1} \right]_0^\alpha \quad (2.48)$$

Desta forma, para $n \neq 1$:

$$g(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \quad (2.49)$$

Os três métodos de Zsakó baseiam-se em diferentes aproximações para a integral $p(x)$. No Método 1, utiliza-se para o cálculo de $p(x)$ a fórmula empírica dada pela Equação 2.50:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{(x+2)(x-d)} \quad (2.50)$$

Onde:

$$d = \frac{16}{x^2 - 4x + 84} \quad (2.51)$$

A idéia do método é assumir que, partindo da equação geral da cinética química e sabendo que Z , E , R e q são constantes, a quantidade:

$$B = \log \frac{ZE}{Rq} = \log g(\alpha) - \log p(x) \quad (2.52)$$

também permanece constante. B é a expressão logarítmica da Equação Geral da Cinética Química.

O desvio em B é definido pela Equação 2.53:

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{p-1} (B_i - \bar{B})^2}{p\bar{B}^2}} \quad (2.53)$$

A somatória na definição de D vai até o ponto experimental $p - 1$, que é o último ponto, pois o primeiro ponto experimental corresponde à $i = 0$. Este é o critério para manter B constante. Os pontos experimentais devem fornecer valores de B tais que o desvio D seja o menor possível. Como B depende de $g(\alpha)$ (ou seja, depende do valor de n) e de $p(x)$ (que é dependente de E), pode-se dizer que n e E devem ser escolhidos de forma a minimizar D. Como não é possível achar uma relação direta entre eles, propõe-se então um método iterativo para encontrarmos n e E. Inicialmente, assume-se $n = 0$ e calcula-se $D_{i,0}$ (o desvio na iteração i para o n inicial). Esta simbologia é muito utilizada neste método, sendo que o primeiro índice refere-se à iteração referente à variação de E, e o segundo índice refere-se à iteração referente à variação de n), obtendo sucessivos valores de $E_{i,0}$, seguindo o processo iterativo:

$$E_{i+1,0} = E_{i,0} + \Delta_i \quad (2.54)$$

Onde:

$$\Delta_i = \begin{cases} \Delta_{i-1}, \text{se, } D_{i,0} < D_{i-1,0} \\ -\frac{1}{2}\Delta_{i-1}, \text{se, } D_{i,0} > D_{i-1,0} \end{cases} \quad (2.55)$$

São feitas estimativas iniciais de $E_{0,0} = 10000 \text{ J/mol}$ e $\Delta_0 = 100000 \text{ J/mol}$. Considera-se que o processo convergiu na iteração j se $|\Delta_j| < 100 \text{ J/mol}$. Determina-se então $E_{j,0}$, o valor da energia de ativação caso a ordem de reação fosse nula. Para obter a ordem de reação real, deve-se fazer um processo iterativo variando n, assumindo como E o valor encontrado para $E_{j,0}$, e como desvio inicial o valor encontrado para $D_{j,0}$. O esquema iterativo é mostrado a seguir:

$$n_{i+1} = n_i + \Delta'_i \quad (2.56)$$

Onde:

$$\Delta'_i = \begin{cases} \Delta'_{i-1}, \text{ se, } D_{j,i} < D_{j,i-1} \\ -\frac{1}{2}\Delta'_{i-1}, \text{ se, } D_{j,i} > D_{j,i-1} \end{cases} \quad (2.57)$$

Assume-se $n_0 = 0$ como estimativa inicial e Δ'_0 neste caso é igual a 1. Considera-se que o processo convergiu na iteração r se $|\Delta'_r| < 0,01$. O valor n_r obtido é a ordem de reação procurada, no entanto $E_{j,0}$ é apenas uma aproximação inicial de E quando $n = 0$. Conhecendo então o n real (n_r), repete-se o primeiro processo iterativo para encontrar o E real, da seguinte forma:

$$E_{i,r} = E_{i,r} + \Delta''_i \quad (2.58)$$

Onde:

$$\Delta''_i = \begin{cases} \Delta''_{i-1}, \text{ se, } D_{i,r} < D_{i-1,r} \\ -\frac{1}{2}\Delta''_{i-1}, \text{ se, } D_{i,r} > D_{i-1,r} \end{cases} \quad (2.59)$$

Assume-se $E_{0,r} = E_{j,0}$ e $\Delta_0 = 10000$ J/mol. Considera-se que o processo convergiu na iteração t se $|\Delta''_t| < 100$ J/mol. O valor de $E_{t,r}$ é a energia de ativação procurada. O cálculo de Z é feito pela Equação 2.52, aplicada na seguinte forma:

$$\log Z = \bar{B} + \log Rq - \log E \quad (2.60)$$

O segundo método se baseia na seguinte aproximação para a integral $p(x)$:

$$p(x) = e^{-x} \frac{(x-2)}{x^3} \quad (2.61)$$

Sabendo-se que numa dada temperatura T, $x = E/RT$, tem-se:

$$p(x) = e^{-E/RT} \frac{(E/RT - 2)}{(E/RT)^3} = \frac{(E - 2RT)R^2 T^2}{E^3} e^{-E/RT} \quad (2.62)$$

Substituindo a Equação 2.62 na Equação 2.43:

$$g(\alpha) = \frac{ZE}{Rq} \frac{(E - 2RT)R^2 T^2}{E^3} e^{-E/RT} \quad (2.63)$$

Pode-se rearranjar a Equação 2.63 para:

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{ZR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-E/RT} \quad (2.64)$$

Aplicando logaritmos aos dois lados da equação:

$$\log \frac{g(\alpha)}{T^2} = \log \frac{ZR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) + \log e^{-E/RT} \quad (2.65)$$

Mas $\ln a = 2,3 \log a$. Desta forma a equação em sua forma final fica:

$$\log \frac{g(\alpha)}{T^2} = \log \frac{ZR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2,3RT} \quad (2.66)$$

Considerando desprezíveis as variações no logaritmo do segundo membro da equação, pode-se dizer que a relação entre $\log g(\alpha)/T^2$ e $1/T$ é linear. Como $g(\alpha)$ está relacionado com n , pode-se afirmar que somente o verdadeiro valor de n fornece esta relação linear. Logo, a melhor linearidade indica o valor correto de n . O método então consiste de um processo iterativo onde para cada valor de n é realizado o método de mínimos quadrados para ajustar $\log g(\alpha)/T^2$ por $1/T$. O critério utilizado para definir a qualidade do ajuste é o coeficiente de correlação de Pearson (r), que deve ser maximizado para que se tenha a melhor reta. O procedimento pode ser descrito da seguinte forma:

$$n_{i+1} = n_i + \Delta_i \quad (2.67)$$

Onde:

$$\Delta_i = \begin{cases} \Delta_{i-1}, \text{ se } r_i > r_{i-1} \\ -\frac{1}{2} \Delta_{i-1}, \text{ se } r_i < r_{i-1} \end{cases} \quad (2.68)$$

As estimativas iniciais são $n_0 = 0$ e $\Delta_0 = 1$. Considera-se que o processo convergiu na iteração h se $|\Delta_h| < 0,01$. O valor de E pode ser calculado a partir da inclinação da respectiva reta, multiplicando esta inclinação por $-2,3 R$. O valor de Z é obtido a partir da equação geral da cinética química (Equação 2.43), na forma:

$$\log Z = \log g(\alpha) + \log Rq - \log E - \log p(x) \quad (2.69)$$

O método 3 consiste de um aperfeiçoamento do Método 2. O princípio é exatamente o mesmo, mas neste caso utilizam-se como pontos experimentais apenas alguns valores selecionados de temperatura. Para fazer isto, plota-se um gráfico de $(1 - \alpha)$ vs. T , e por interpolação linear entre dois pontos consecutivos, selecionam-se 9 valores de temperatura correspondentes aos seguintes valores de α : 0,1; 0,2; 0,3; ...; 0,9. Da mesma forma que no método 2, é feito um gráfico de $\log g(\alpha)/T^2$ por $1/T$ para cada valor de n no processo iterativo, e o

valor máximo do coeficiente de correlação de Pearson define a melhor reta, consequentemente o valor correto de n . E e Z são calculados da mesma forma que anteriormente. A aplicação dos métodos nas curvas de TGA teóricas e experimental mostram que eles são quase equivalentes, bem como os resultados obtidos são concordantes, mas o método 1 necessita de um tempo de cálculo computacional 10 vezes maior.

O método matemático proposto por Horowitz e Metzger (1963) utiliza a inclinação de uma reta plotada de uma função da fração mássica vs. temperatura, fornecendo a energia de ativação da pirólise. O método é deduzido para reações nas quais todos os produtos são gasosos. Este método não é capaz de prever o valor da ordem de reação n . A boa concordância entre os valores de energia de ativação obtidos desta maneira e os valores relatados na literatura para alguns polímeros e sais hidratados servem para validar a pesquisa. Os autores baseiam-se no fato de que a taxa de reação depende da fração mássica:

$$\frac{df}{dt} = -kf^n \quad (2.70)$$

A fração mássica é expressa pela Equação 2.71.

$$f = \frac{m_r}{m_t} \quad (2.71)$$

Ao diferenciar a Equação 2.71 com relação à massa do reagente, obtém-se:

$$df = \frac{1}{m_t} dm_r \quad (2.72)$$

Substituindo a Equação 2.72 na Equação 2.70, obtém-se a Equação 2.73.

$$\frac{1}{m_t} \frac{dm_r}{dt} = -kf^n \quad (2.73)$$

Assumindo que não se formam intermediários e que os produtos escapam imediatamente (são todos gases), então à qualquer instante $m_r = m_t$, de forma que neste caso $f = 1$, e aplicando esta condição na Equação 2.73:

$$\frac{1}{m_r} \frac{dm_r}{dt} = -Ze^{-E/RT} \quad (2.74)$$

$$\frac{dm_r}{m_r} = -Ze^{-E/RT} dt \quad (2.75)$$

Na Equação 2.75, relaciona-se o tempo com a temperatura pela taxa de reação q . Substituindo a Equação 2.26 na Equação 2.75 e integrando:

$$\int_{m_0}^m \frac{dm_r}{m_r} = \int_{T_0}^T -\frac{Ze^{-E/RT}}{q} dT \quad (2.76)$$

O membro esquerdo da Equação 2.76 pode ser integrado facilmente.

$$\int_{m_0}^m \frac{dm_r}{m_r} = \ln m_r - \ln m_0 = \ln \frac{m_r}{m_0} \quad (2.77)$$

Para integrar o membro direito da Equação 2.76, são necessárias algumas definições. Define-se a temperatura de referência T_r , tal que em T_r , $m/m_0 = 1/e$. Define-se θ tal que:

$$T = T_r + \theta \quad (2.78)$$

Considera-se que $\theta \ll T_r$ (as temperaturas absolutas utilizadas no experimento são valores altos), de forma que temos $\frac{\theta}{T_r} \ll 1$. Logo:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r + \theta} = \frac{1}{T_r \left(1 + \frac{\theta}{T_r}\right)} \approx \frac{1 - \frac{\theta}{T_r}}{T_r} \quad (2.79)$$

Substituindo a Equação 2.79 na Equação 2.76:

$$\int_{T_0}^T -\frac{Ze^{-E/RT}}{q} dT = \int_{T_0}^T -\frac{Ze^{-\frac{E\left(1 - \frac{\theta}{T_r}\right)}{RT_r}}}{q} dT \quad (2.80)$$

A nova variável é θ , pois T_r é um valor fixo. Fazendo:

$$u = -\frac{E\left(1 - \frac{\theta}{T_r}\right)}{RT_r} \quad (2.81)$$

$$du = \frac{E}{RT_r^2} dT \quad (2.82)$$

Pois $\theta = T - T_r$. Logo:

$$\int_{T_0}^T -\frac{Ze^{-\frac{E\left(1 - \frac{\theta}{T_r}\right)}{RT_r}}}{q} dT = \int_{u(T_0)}^{u(T)} -\frac{ZRT_r^2}{qE} e^u du = -\frac{ZRT_r^2}{qE} (e^{u(T)} - e^{u(T_0)}) \quad (2.83)$$

Desprezando o termo $e^{u(t_0)}$ para maior simplicidade e substituindo as Equações 2.77 e 2.83 na Equação 2.76, chega-se na Equação 2.84:

$$\ln \frac{m_r}{m_0} = -\frac{Z}{q} \frac{RT_r^2}{E} \exp \left[-\frac{E}{RT_r} \left(1 - \frac{\theta}{T_r} \right) \right] \quad (2.84)$$

Aplica-se então uma condição específica a esta equação. Quando $T = T_s$, $\theta = 0$, $m/m_0 = 1/e$ e $\ln(m/m_0) = -1$. Aplicando estas condições na Equação 2.84:

$$-1 = -\frac{Z}{q} \frac{RT_r^2}{E} e^{-E/RT_r} \Rightarrow -\frac{Z}{q} \frac{RT_r^2}{E} = -e^{E/RT_r} \quad (2.85)$$

Substitui-se a expressão obtida na Equação 2.85 para a parte correspondente da Equação 2.84, obtendo:

$$\ln \frac{m_0}{m_r} = e^{E/RT_r} e^{\left[-\frac{E}{RT_r} \left(1 - \frac{\theta}{T_r} \right) \right]} = e^{\frac{E\theta}{RT_r}} \quad (2.86)$$

Aplicando logaritmos a ambos os lados da equação, tem-se a Equação 2.87.

$$\ln \ln \frac{m_0}{m_r} = \frac{E\theta}{RT_r^2} \quad (2.87)$$

Desta forma, um gráfico de $\ln \ln m_0/m$ por θ fornece uma reta cuja inclinação é E/RT_r^2 , para qualquer reação de pirólise na qual os únicos produtos são gasosos, obtendo assim E . Z pode ser encontrado a partir da Equação 2.85, na forma:

$$Z = \frac{qE}{RT_r^2} e^{E/RT_r} \quad (2.88)$$

A avaliação dos parâmetros cinéticos que caracterizam o processo de decomposição térmica e combustão do bagaço de cana foi realizada por Lora e Soler (1988), utilizando o método integral de Zsakó. Para cálculos de pirólise e combustão do bagaço se propõem valores médios dos parâmetros cinéticos dos processos de emissão e combustão das substâncias voláteis e combustão do coque do bagaço.

Uma comparação entre os principais métodos disponíveis na literatura para o cálculo dos parâmetros cinéticos de decomposição de biomassa em experimentos de TGA foi efetuado por Resende (1997). Concluiu-se que os 3 métodos de Zsakó são os mais eficientes para este propósito, e que o método 2 deste autor é o que fornece melhores resultados com menor esforço de cálculo computacional.

2.3 Leito Fluidizado

Nos gaseificadores de leito fluidizado, as partículas do combustível são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo ascendente de ar, criando condições favoráveis de transferência de calor e homogeneidade da temperatura na câmara da reação.

Nestas condições a maioria dos voláteis ficam em contato com as partículas do leito aquecido, contribuindo para uma gaseificação possivelmente completa e limpa (Sánchez, 1994). A Figura 2.5 mostra o esquema de um leito fluidizado.

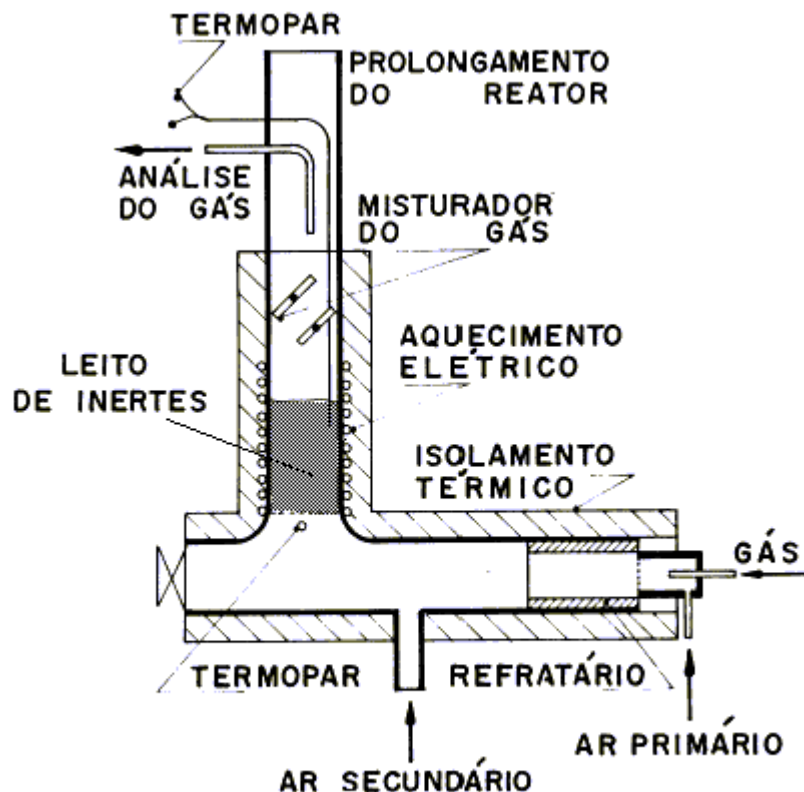


Figura 2. 5: Reator de Leito Fluidizado (Sánchez, 1994)

Um reator de leito fluidizado pode ser descrito como um leito de partículas que ao se aumentar o fluxo de gás através dele faz com que este passe por fases sucessivas: leito fixo, leito fluidizado incipiente, leito fluidizado borbulhante e finalmente transporte pneumático das partículas. O leito de partículas sólidas oferece resistência ao escoamento vertical do fluido que passa através dele. Se a velocidade de escoamento aumenta, incrementa-se também a força de arraste exercida sobre as partículas, que tendem a se rearranjar, de modo a oferecer menor resistência ao escoamento, havendo, neste processo, a expansão do leito. Com novos aumentos na velocidade do fluido, a expansão continua e alcança um estágio onde as forças de arraste são suficientes para suportar o peso das partículas do leito. Neste estado, chamado de fluidização incipiente, o sistema fluido/partículas se comporta como um fluido. A velocidade superficial do fluido neste ponto é denominada velocidade mínima de fluidização v_{mf} . Até o início da fluidização, o leito é expandido mais ou menos uniformemente e logo após a fluidização incipiente formam-se bolhas de gás de fluidização responsáveis pela recirculação das partículas

dentro do leito, gerando o regime de fluidização borbulhante. Se a velocidade superficial do fluido é elevada além do regime de surgimento de bolhas, o leito é levado à uma situação onde as partículas são arrastadas na corrente de gás e carregadas para fora do leito. Este fenômeno é chamado elutrição. Partículas menores são elutriadas a velocidades maiores. Quando a velocidade é alta o suficiente para elutrir todas as partículas do leito, chegamos ao regime de transporte pneumático. A condição de fluidização provoca um íntimo contato entre partículas e gases e promove uma circulação (mistura) vigorosa das partículas. As consequências disto são a alta taxa de velocidade de reação gás-sólido e uma temperatura uniforme em todo o leito. A principal vantagem dos gaseificadores de leito fluidizado é o fácil controle da temperatura (Sánchez, 1994).

Pouco se conhece sobre os mecanismos de volatilização em leito fluidizado. O conhecimento dos mecanismos do processo permite a construção de modelos matemáticos que são úteis no projeto adequado de equipamentos para a pirólise de biomassas. Tais modelos necessitam do conhecimento da cinética das reações, e a seguir descrevemos de forma breve alguns dos modelos mais completos existentes na literatura, evidenciando a aplicação dos parâmetros cinéticos, que são o tema do presente trabalho.

Um modelo simulando a volatilização de uma única partícula de biomassa à altas temperaturas dentro de um reator de leito fluidizado foi desenvolvido por Di Felice et al. (1999), descrevendo os principais fenômenos físicos e químicos que influenciam o processo, que são:

- Transferência de calor convectiva e radiativa para a partícula de biomassa;
- Transferência de calor para o interior da partícula por condução e radiação;
- Decomposição da biomassa em componentes voláteis e em um sólido residual;
- Fluxo convectivo de produtos gasosos de dentro da partícula de biomassa.

As várias reações que ocorrem são reunidas na forma:



O balanço de massa para a partícula, assumindo cinética de primeira ordem, é:

$$\frac{\partial(f_b \rho_b)}{\partial t} = -k f_b \rho_b \quad (2.89)$$

Com ρ_b constante, a Equação 2.89 se torna:

$$\frac{\partial f_b}{\partial t} = -k f_b \quad (2.90)$$

O balanço para o carvão produzido é:

$$f_c = v_c (1 - f_b) \frac{\rho_b}{\rho_c} \quad (2.91)$$

E para os voláteis:

$$\left(\frac{d_b}{2}\right)^2 \rho_v v = \int_0^{d_b/2} v_v k f_b \rho_b r_p^2 dr_p \quad (2.92)$$

O balanço de energia é:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(f_b \rho_b c_{pb} + f_c \rho_c c_{pc})(T - T_0)] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 k_e \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 \rho_v U c_{pv} (T - T_0)] - \Delta H_r k f_b \rho_b \quad (2.93)$$

Na Equação 2.93, o termo do lado esquerdo representa o acúmulo de energia no volume infinitesimal da partícula, e no lado direito os termos representam o calor transmitido por condução, a variação de entalpia devido ao fluxo de gás e o calor de reação, respectivamente.

As condições iniciais são:

$$T = 293 \text{ K} \quad (2.94)$$

$$f_b = 1 \quad (2.95)$$

E as condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.96)$$

$$\left. \frac{\partial f_b}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.97)$$

$$k_e \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = h_c (T_f - T_R) + \omega \sigma (T_f^4 - T_R^4) \quad (2.98)$$

As equações descritas acima são basicamente um sistema de duas equações diferenciais nas duas incógnitas f_b e T . Com a utilização deste modelo, é possível prever o perfil de temperatura radial numa partícula de biomassa, a conversão do processo, a produção de gás em função do tempo e o tempo de volatilização (tempo necessário para 95 % da biomassa original completar o processo de pirólise) em função da temperatura. Os resultados obtidos pelo modelo foram comparados com resultados experimentais obtidos em um reator de leito fluidizado, com excelente concordância.

Segundo o modelo desenvolvido por Semino e Tognotti (1998), quando a partícula de biomassa é inserida no interior de um leito fluidizado à alta temperatura, a transferência de calor para a superfície da partícula ocorre por convecção e radiação, enquanto a condução ocorre no interior da partícula. A partícula pode ser dividida qualitativamente em três regiões:

1. Uma região externa onde o processo completou-se;

2. Uma região intermediária onde o processo ocorre;
3. Uma região interna ainda não alcançada pela frente de temperatura.

Quando os produtos voláteis evoluem na região da reação à alta temperatura, reações secundárias podem ocorrer com consideráveis variações nos produtos finais da pirólise. Assume-se que, de uma forma geral, a biomassa se decompõe segundo o seguinte mecanismo:

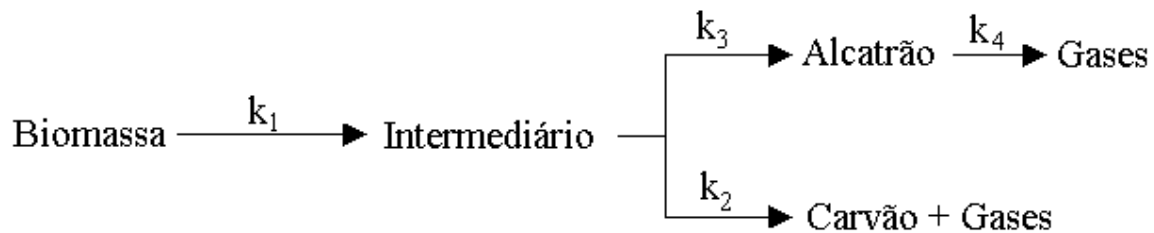


Figura 2. 6: Modelo desenvolvido por Semino e Tognotti (1998)

Este modelo oferece uma descrição precisa da cinética envolvida no processo.

Um modelo matemático para previsão do perfil de concentrações na pirólise de biomassa a partir dos parâmetros cinéticos foi desenvolvido por Srivastava, Sushil e Jalan (1996). Ao contrário de modelos publicados anteriormente, não foi aplicado o conceito de intermediário, uma vez que é difícil definir fisicamente os componentes ou a composição dos intermediários e consequentemente não é possível medir suas concentrações experimentais para testar o modelo. O seguinte mecanismo é assumido para a decomposição de biomassas:

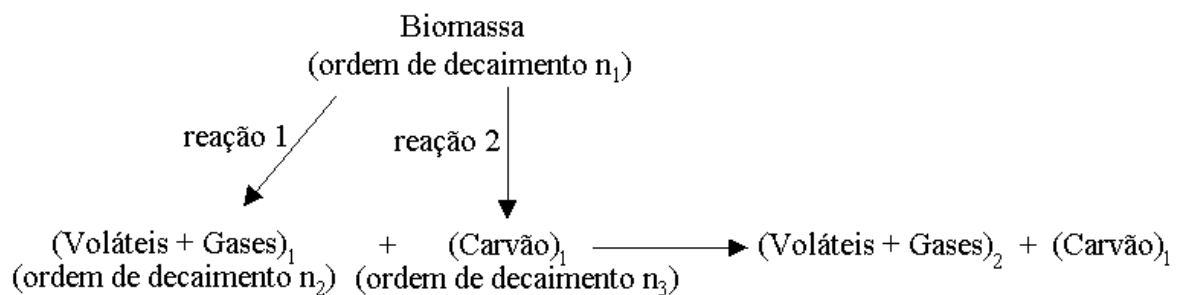


Figura 2. 7: Modelo desenvolvido por Srivastava, Sushil e Jalan (1996)

Este modelo indica que a biomassa se decompõe em voláteis, gases e carvão. Os voláteis e os gases podem reagir com o carvão para produzir diferentes tipos de voláteis, gases e carvão onde as composições são diferentes. Portanto, os produtos da pirólise primária participam em interações secundárias resultando numa distribuição de produto final modificada. As equações diferenciais ordinárias descrevendo a variação da massa da biomassa e produtos das reações secundárias baseadas no mecanismo descrito são:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 (C_B)^{n1} - k_2 (C_B)^{n1} \quad (2.99)$$

$$\frac{dC_{G1}}{dt} = k_1 (C_B)^{n1} - k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.100)$$

$$\frac{dC_{C1}}{dt} = k_2 (C_B)^{n1} - k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.101)$$

$$\frac{dC_{G2}}{dt} = k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.102)$$

$$\frac{dC_{C2}}{dt} = k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.103)$$

Onde:

$$k_1 = Z_1 \exp\left[\left(D_1 / T\right) + \left(L_1 / T^2\right)\right] \quad (2.104)$$

$$k_2 = Z_2 \exp\left[\left(D_2 / T\right) + \left(L_2 / T^2\right)\right] \quad (2.105)$$

$$k_3 = Z_3 \exp(-E_3 / RT) \quad (2.106)$$

As condições iniciais requeridas para a solução do sistema de equações diferenciais são:

$$\text{Em } t = 0, C_B = 1, C_{C1} = C_{G1} = C_{C2} = C_{G2} = 0 \quad (2.107)$$

Quando a concentração de biomassa é próxima de zero, as Equações 2.100 à 2.103 são modificadas para:

$$\frac{dC_{C1}}{dt} = -k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.108)$$

$$\frac{dC_{G1}}{dt} = -k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.109)$$

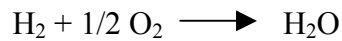
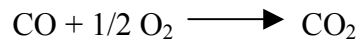
$$\frac{dC_{C2}}{dt} = k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.110)$$

$$\frac{dC_{G2}}{dt} = k_3 (C_{G1})^{n2} (C_{C1})^{n3} \quad (2.111)$$

As equações do modelo foram resolvidas numericamente usando um método de Runge-Kutta de 4º ordem, e os perfis de concentrações foram preditos para uma ampla faixa de condições isotérmicas e não-isotérmicas para um tipo particular de biomassa. Este modelo pode ser utilizado para prever o perfil de concentrações para qualquer tipo de biomassa para uma ampla faixa de condições isotérmicas e não-isotérmicas.

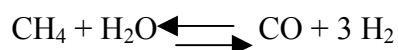
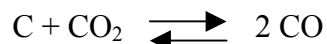
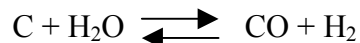
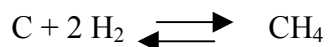
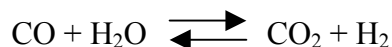
Um modelo matemático para gaseificação de biomassa em um reator de leito fluidizado foi desenvolvido por Bilodeau et al (1993). O modelo é completo, com os balanços de massa e energia considerando as reações de decomposição e de oxidação, além das transferências de

massa e de calor. Assumiu-se que as reações de oxidação são instantâneas e ocorrem até que todo o oxigênio disponível seja consumido. As reações de oxidação envolvidas são:



As três primeiras reações ocorrem em ambas as fases bolha e emulsão, enquanto a reação de oxidação do carbono somente é considerada na fase emulsão. Se o oxigênio não está presente em quantidade suficiente para completar a oxidação, então CO e H₂ são inicialmente oxidados em proporções iguais. Então, se o oxigênio ainda estiver disponível, CH₄ é consumido, e finalmente o carbono.

O modelo considera cinco reações de gaseificação:



O modelo foi usado para simular um reator em escala-piloto (50 kg/h), e as predições comparadas com resultados experimentais. É possível prever com margem de 10 % a produção dos gases envolvidos, exceto o hidrogênio, que é superestimado. A temperatura é estimada com 4 % de erro até 150 °C. O poder calorífico do gás produzido foi estimado com até 5 % de erro.

Um reator tubular com alta taxa de aquecimento e gravação contínua dos parâmetros de reação foi usado para desenvolver o estudo da cinética da pirólise rápida (Bingyan et al., 1992). Quatro tipos de madeira (vime, pinheiro vermelho, pinheiro e seringueira) foram usados para representar a biomassa nos testes. Foram avaliados os efeitos da temperatura, numa faixa de 400

a 900°C, a taxa de pirólise, o perfil dos produtos, quantidade e qualidade do gás. Os efeitos de reação da fase gasosa à 700°C foram testados e os resultados da regressão foram expressos numa fórmula experimental. Baseado nos resultados experimentais, é sugerido um mecanismo de reação em três estágios:

1. À temperaturas menores do que 250 °C ocorre a primeira reação, na qual somente CO₂, CO e H₂O e carvão são produzidos.
2. À temperaturas médias (> 400 °C), CO₂, CO, H₂O, carvão, e H₂, CH₄ e alcatrão são formados.
3. À temperaturas maiores do que 700 °C, e com suficiente tempo de residência, a terceira reação ocorre, que é o craqueamento do alcatrão e produção de hidrocarbonetos leves e gás. À altas temperaturas, a taxa da reação do terceiro estágio é maior do que a taxa da reação do segundo estágio, ou seja, o alcatrão é consumido numa taxa maior do que é formado. A primeira etapa não ocorre à altas temperaturas, o que resulta em menor quantidade de CO₂, CO e carvão. O mecanismo pode ser representado da seguinte forma:

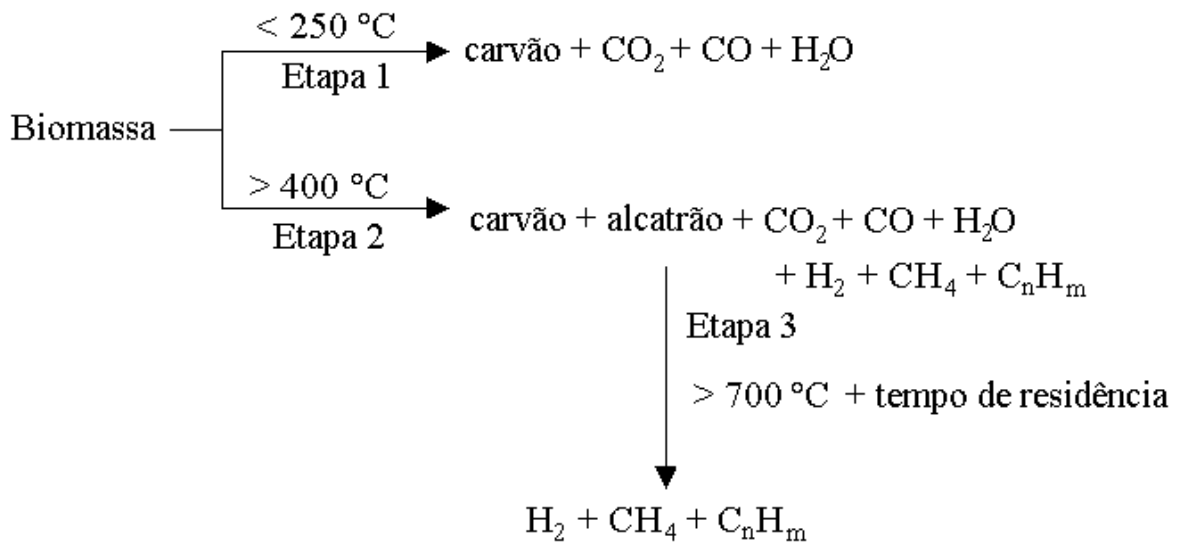


Figura 2. 8: Modelo desenvolvido por Bingyan et al. (1992)

No mecanismo simplificado apresentado por Figueiredo et al. (1989) considera-se que a biomassa se decompõe por três reações paralelas produzindo gases, alcatrão e carvão residual. Posteriormente o alcatrão se decompõe em mais gases e mais carvão. Estas duas últimas reações podem ser ignoradas na pirólise rápida, pois o alcatrão não fica no reator, sendo levado para fora pelos gases de fluidização. Então, considerando uma reação de primeira ordem para a decomposição da biomassa, a produção de gases pode ser descrita pela Equação 2.112.

$$-\frac{dm}{dt} = k.m \quad (2.112)$$

Um modelo simplificado para volatilização de partículas de biomassa pode ser descrito como (Chan, 1985): secagem superficial, formando uma interface seca-molhada dentro da partícula. Com a continuação da secagem surge a emissão de voláteis; se houver atmosfera oxidante inicia-se a combustão dos voláteis com o aumento das taxas de secagem e volatilização; com o fim da secagem e posterior fim da volatilização, há a ignição da partícula de carbono (se não houver atmosfera oxidante a partícula de carbono permanece sem reação) (Wildegger-Gaissmaier, 1990). O núcleo úmido retrocede com o tempo, enquanto evapora a umidade, em direção ao centro da partícula, expondo a casca seca. A liberação de umidade é acompanhada pelo encolhimento da partícula, sendo o raio instantâneo da partícula R_i . A casca seca inicia o aquecimento e a volatilização começa com uma quebra térmica das ligações das cadeias da

estrutura. Com o início da volatilização há a ignição dos voláteis (com atmosfera oxidante) que aumenta as taxas de secagem e volatilização. Assume-se que a secagem ocorre na superfície de um núcleo molhado que retrocede com raio r_c dentro da partícula. Desde que o encolhimento da partícula também seja considerado, o problema envolve duas fronteiras móveis.

Observações em um leito fluidizado de vidro (Pillai, 1982) sugerem que a volatilização de partículas de carvão ocorre do seguinte modo:

1. Quando os voláteis evoluem eles formam uma bolha ao redor da partícula de carvão de onde eles se originaram. Esta bolha terá voláteis fluindo radialmente para fora, sendo consumidos na fronteira. A taxa de evolução de voláteis, junto com a taxa de difusão de oxigênio sobre a bolha determina o tamanho da bolha.
2. A bolha, na sua tentativa de passar pelo leito, se alonga para cima e ao fazê-lo surgem forças de empuxo sobre a partícula de carvão que a movimentam para cima.
3. Quando o sistema partícula de carvão/bolha de voláteis alcança a superfície do leito, uma chama consome rapidamente a bolha de voláteis ou, quando não há atmosfera oxidante, os voláteis se dispersam pela câmara de expansão.
4. Sem a bolha de voláteis, a partícula de carvão perde a sustentação e se move para baixo.
5. Se os voláteis ainda estão evoluindo, o processo se repete.

Para partículas grandes em relação ao leito (>10 mm) alguns autores (Pillai, 1985; Agarwal, 1984) descrevem que o processo de emissão de voláteis é controlado difusionalmente, sendo os tempos de volatilização longos em relação aos tempos típicos de mistura em leito raso (< 75 mm quando expandido). A influência do tamanho da partícula pode ser notada no fato de que a taxa de aquecimento da partícula é dependente do seu diâmetro (Guliurtlu, 1989). Pode-se encontrar experimentalmente que o tempo de emissão de voláteis seguem a Equação 2.113 (Pillai, 1985; Stubington, 1980):

$$t_v = b.d_i^g \quad (2.113)$$

O expoente g é igual à 1, para controle cinético, e 2 para controle difusional. A presença de umidade e a ocorrência de encolhimento da partícula são também importantes. A presença de umidade retarda o início da volatilização em leito fluidizado.

Alguns autores discordam de que os resultados obtidos em Análise Termogravimétrica (TGA) possam ser aplicados em reatores de leito fluidizado, pois a cinética devido ao aquecimento comparativamente mais lento em termogravímetros não seria a mesma de reações rápidas como as que acontecem em leito fluidizado. Esses autores propõem o levantamento dos parâmetros cinéticos a partir da medição direta da emissão dos voláteis, com a pirólise rápida sendo feita em reatores de laboratório (Sánchez, 1994). A seguir são apresentados alguns estudos de autores que determinaram os parâmetros cinéticos da biomassa diretamente por experimentos em leito fluidizado.

Um estudo cinético do processo de gaseificação de linhito carbonizado com CO_2 , H_2 e vapor usando um sistema de reator em leito fluidizado foi realizado por Shufen e Ruizheng (1994). O sistema foi estudado em condições selecionadas nas quais os efeitos da difusão foram desprezíveis e a reação química ocorreu numa taxa controlada. Os resultados foram todos expressos pela fração de conversão de carbono, denotada por X_C :

$$X_C = \frac{\Delta w / w}{1 - V_g - A_g} \times 100\% \quad (2.114)$$

A conversão de carbono no tempo é descrita pela Equação 2.115:

$$1 - (1 - X_C)^{1/3} = \frac{K_s P_A^n}{r_0 C_s} t \quad (2.115)$$

Desta forma, o gráfico de $1 - (1 - X)^{1/3}$ por t é uma reta. Um modelo alternativo assume que todas as partículas no sistema reagem uniformemente. Este modelo é representado pela Equação 2.116:

$$-\ln(1 - X) = K_v P_A^n t \quad (2.116)$$

O gráfico de $-\ln(1-X)$ por t é também linear. As constantes das equações cinéticas e energias de ativação foram determinadas pela aplicação do modelo.

No método utilizado por Bingyan (1992), o grau de reação β é definido para expressar a quantidade de gás:

$$\beta = \frac{V_t}{V_f} \quad (2.117)$$

Concluiu-se que a expressão cinética para o cálculo da taxa de formação de gás é:

$$\frac{d\beta}{dt} = Z e^{-E/RT} (1 - \beta)^n \quad (2.118)$$

Isolando Z :

$$Z = \frac{d\beta / dt}{e^{-E/RT} (1 - \beta)^n} \quad (2.119)$$

Derivando a Equação 2.118 em relação ao tempo e substituindo o valor de Z obtido na Equação 2.119:

$$\frac{(d^2\beta / dt^2) T^2}{(d\beta / dt)(dT / dt)} = -n \frac{(d\beta / dt)}{(1 - \beta)} \frac{T^2}{(dT / dt)} + \frac{E}{R} \quad (2.120)$$

Esta equação é linear, de forma que, em sua representação gráfica, n pode ser determinado pelo coeficiente angular e E pelo coeficiente linear da reta resultante. Substituindo E e n na Equação 2.119, o valor de Z pode ser determinado. Os valores dos parâmetros cinéticos Z , E e n a diferentes temperaturas são mostrados no trabalho.

O método de Simmons e Sánchez (1981) pode ser usado para determinar os parâmetros cinéticos. Assumindo reação de primeira ordem, a velocidade da reação de pirólise pode ser dada pela Equação 2.121.

$$\frac{dm}{dt} = k.m \quad (2.121)$$

A quantidade total de gás formado no tempo t pode ser expressa como uma função da conversão de biomassa:

$$\int_0^t c.f_g . dt = a(m_0 - m_g) \quad (2.122)$$

Assumindo que a é uma constante a cada temperatura e diferenciando a Equação 2.122:

$$-a \frac{dm}{dt} = c.f_g \quad (2.123)$$

Por substituição da Equação 2.123 na Equação 2.121:

$$c.f = a.k.m \quad (2.124)$$

Que combinada com a Equação 2.122 fornece a Equação 2.125.

$$c = a.k.\frac{m_o}{f} - k.\int_0^t c.dt \quad (2.125)$$

O rendimento mássico de formação de CO pode ser calculado pela Equação 2.126:

$$h_m = Q_T.MOL_{CO}.\int_0^{t_v} \frac{c}{m_o} dt \quad (2.126)$$

Plotando c versus $\int_0^{t_v} c.dt$, traçamos uma linha reta tangente à curva obtida e o valor de k pode ser calculado da inclinação da reta. A determinação da integral é feita ponto à ponto pela aproximação da área abaixo da curva c versus t . Deste modo, os parâmetros cinéticos foram calculados para o monóxido de carbono, gás para o qual foi possível determinar a curva de emissão versus tempo.

Capítulo 3

Fundamentos da Análise Multivariada

A metodologia experimental dos experimentos com TGA e Leito Fluidizado foi desenvolvida com base em conceitos de Análise Multivariada (Quimiometria), os quais são úteis para relacionar os resultados obtidos pelas duas técnicas. A seguir são apresentados os conceitos utilizados neste trabalho.

3.1 Calibração

3.1.1 Objetivos

Com grande frequência, o objetivo de uma análise química é determinar a concentração de uma determinada substância em amostras, isto é, um composto químico de interesse presente nas mesmas. Os instrumentos de laboratório não produzem diretamente as concentrações como resposta. Por exemplo, um espectrofotômetro registra absorbâncias que naturalmente dependem das concentrações dos analitos. A calibração é o procedimento utilizado para encontrar um algoritmo matemático que produza propriedades de interesse a partir dos resultados registrados por um instrumento. O resultado de uma calibração pode ser representado pela Figura 3.1.

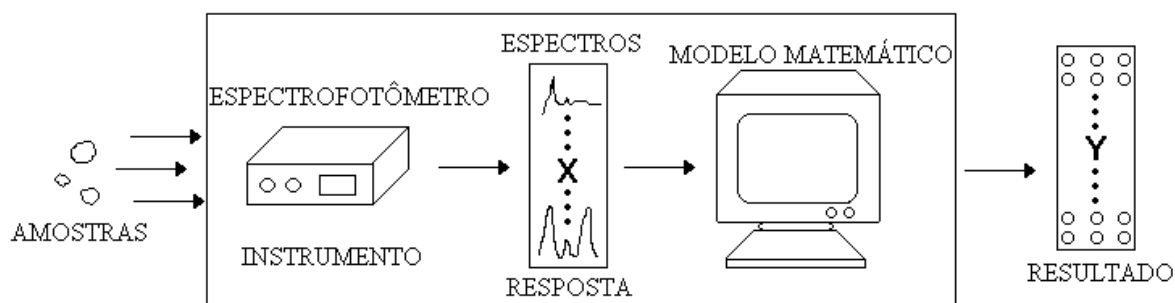


Figura 3. 1: Diagrama esquemático da calibração (Ferreira et al,1999)

O objetivo de uma calibração é, portanto, prever uma propriedade de interesse, ou seja, modelar a correlação entre a matriz dos dados medidos independentemente (**X**) e a matriz de alguma propriedade das amostras (**Y**) que se deseja conhecer. Em termos matemáticos, esta relação pode ser representada pela Equação vetorial (Equação 127) :

$$\mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\beta} = \mathbf{Y} \quad (3.1)$$

Onde $\boldsymbol{\beta}$ é chamado vetor de regressão. Uma vez encontrado, este algoritmo poderá ser usado para prever o vetor **Y** em amostras desconhecidas, usando a resposta instrumental das mesmas. Na matriz **X**, cada linha corresponde a uma amostra, e cada coluna corresponde à uma variável (Ferreira et al, 1999):

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1d} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2d} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{n1} & X_{p2} & \dots & X_{pd} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

3.1.2 Pré-processamento

Os dados originais podem não ter uma distribuição adequada para a análise, dificultando a extração de informações úteis e interpretação dos mesmos. Nestes casos, um pré-processamento

nos dados originais pode ser de grande valia. Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias são algumas das razões que levam à estes problemas. Os métodos de pré-processamento mais utilizados consistem basicamente em centrar os dados na média ou autoescalá-los. No primeiro caso, calcula-se as médias das intensidades para cada variável e subtrai-se cada intensidade do respectivo valor médio. Autoescalar significa centrar os dados na média e dividí-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada variável (Ferreira et al, 1999).

3.1.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

A base fundamental para a maioria dos métodos modernos de tratamento de dados multivariados é a Análise de Componentes Principais (PCA), que consiste em uma manipulação das muitas variáveis dos dados originais com o objetivo de representar a informação contida nestes dados em um conjunto de variáveis menor. Para isto, contrói-se um novo conjunto de eixos (denominados de componentes principais) para representar as amostras e desta forma a informação contida nos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Com o intuito de tornar mais claro o funcionamento do PCA, apresenta-se aqui um exemplo simples com duas variáveis. A Figura 3.2 mostra o gráfico bidimensional de um conjunto de 30 amostras:

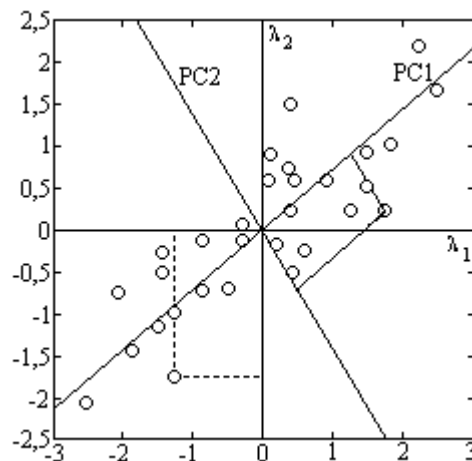


Figura 3. 2: Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais mostrando os eixos das componentes principais (Ferreira et al., 1999)

A matriz de dados consiste, neste caso, de duas colunas representando as variáveis λ_1 e λ_2 . Cada linha da matriz de dados é representada por um ponto no gráfico. Em termos geométricos a função das componentes principais PC1 e PC2 é descrever o espalhamento entre os pontos usando o menor número possível de eixos. Isto é feito definindo-se novos eixos (componentes principais) que se alinham com os dados. É possível notar que, na Figura 3.2, nem o eixo λ_1 nem o eixo λ_2 descrevem a maior variação dos dados. No entanto, a primeira componente principal, PC1, tem uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, mais do que qualquer uma das variáveis originais. Além disso, a porcentagem de variação total dos dados descrita por qualquer componente principal pode ser previamente calculada. Neste exemplo, PC1 descreve 92,5 % da variação e PC2, ortogonal a PC1, descreve a variação restante, 7,5%. As novas coordenadas das amostras no novo sistema de eixos das componentes principais são denominadas de *scores* (escores). Cada componente principal é construída por uma combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (ou quanto cada variável contribui) são denominados de *loadings* (pesos). Na Figura 3.2, os *scores* são representados por linhas cheias, e as linhas tracejadas representam as coordenadas de uma amostra em relação aos eixos originais.

Há uma variedade de algoritmos para calcular os *loadings* e *scores*. Um comumente empregado é o de decomposição de valores singulares (SVD), onde a matriz original dos dados $\mathbf{X}$ é decomposta da seguinte forma:

$$\mathbf{X} = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{L}^t \quad (3.3)$$

Onde o sobrescrito t indica matriz transposta. A matriz $\mathbf{L}$ é a matriz dos *loadings*, onde a primeira coluna contém os *loadings* de PC1, a segunda coluna contém os *loadings* de PC2, e assim por diante. O produto $\mathbf{U}\mathbf{S}$ corresponde à matriz $\mathbf{T}$ dos *scores*, sendo que $\mathbf{S}$ é uma matriz diagonal que contém dados sobre a quantidade de variância (informação) que cada componente principal descreve. As matrizes $\mathbf{U}$ e $\mathbf{L}$ são chamadas matrizes ortogonais, pois suas matrizes inversas são iguais às suas transpostas. O método PCR, por exemplo, utiliza-se desta propriedade, pela substituição da Equação 3.3 na Equação 3.1, chegando-se à Equação 3.4.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{USL}'\boldsymbol{\beta} \Rightarrow \boldsymbol{\beta} = \mathbf{LS}^{-1}\mathbf{U}'\mathbf{Y} \quad (3.4)$$

A decomposição da matriz $\mathbf{X}$ é uma operação fundamental da álgebra matricial executada por algoritmos altamente eficientes e longe de serem triviais, mesmo para um analista numérico experiente (Ferreira et al, 1999).

3.1.4 Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

A Análise Hierárquica de Clusters é outra fonte de informações sobre o conjunto de dados. Ela agrupa amostras com atributos semelhantes através do cálculo das distâncias entre as mesmas. Amostras próximas (distâncias pequenas) são consideradas semelhantes. Os resultados aparecem na forma de dendogramas onde se pode visualizar as correlações entre amostras ou variáveis.

O agrupamento das amostras podem ser realizado de três formas:

- Conexão Simples: A distância entre um grupo formado e outro é a menor das distâncias entre os elementos dos dois grupos.
- Conexão Completa: A distância entre um grupo formado e outro é a maior das distâncias entre os elementos dos dois grupos.
- Conexão Centróide: A distância entre um grupo formado e outro é obtida pela média das distâncias entre os elementos dos dois grupos.

3.1.5 Calibração: métodos

O processo de calibração consiste de duas etapas: Modelagem, que estabelece uma relação matemática entre $\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$ no conjunto de calibração, e a Validação, que testa e otimiza a relação obtida. Uma vez concluída a calibração, o sistema (instrumento físico + modelo matemático) representado esquematicamente na Figura 9 está apto para ser utilizado na previsão de outras amostras. Dois métodos comumente usados para calibração são o *Principal Component Regression* (PCR) e o *Partial Least Squares* (PLS). Ambos os métodos utilizam PCA para obter o vetor de regressão, mas de formas diferentes.

No método PCR, a construção das componentes principais utiliza somente a matriz de dados $\mathbf{X}$, sem levar em consideração informações provenientes da matriz $\mathbf{Y}$. O método PLS utiliza os dados de ambas as matrizes ($\mathbf{X}$ e $\mathbf{Y}$) na construção das componentes principais, e normalmente envolve cálculos iterativos. A preferência por um entre estes dois métodos não pode ser aconselhada de uma forma genérica uma vez que ambos são em geral igualmente eficientes e as pequenas variações dependem de caso para caso (Ferreira et al, 1999).

3.1.6 Validação

Antes da aplicação do modelo construído, o mesmo deve ser validado com o objetivo de testar a sua capacidade preditiva. A validação cruzada é uma metodologia utilizada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta avaliação consiste no procedimento descrito à seguir:

- Remove-se uma ou mais amostras i do conjunto de calibração e constrói-se o modelo como anteriormente;
- Usa-se o novo modelo para prever os dados removidos $\hat{c}_i$;
- Calcula-se o erro de previsão ($c_i - \hat{c}_i$);
- Repete-se o processo para todas as outras amostras e calcula-se a soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS):

$$\text{PRESS} = \sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2 \quad (3.5)$$

A validação é repetida utilizando-se uma componente principal, duas componentes principais, e assim por diante. O número de componentes principais que obtiver o menor valor de PRESS é o número mais adequado.

A detecção de *outliers* também é importante na validação, pois deve-se assegurar que as amostras formam um conjunto homogêneo, removendo-se aquelas que são solitárias. Para a detecção de *outliers*, usa-se duas grandezas complementares: *leverage* e resíduo de student. A

leverage (h_i) é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor de *leverage* alto indica que a amostra em questão influencia muito na construção do modelo, sendo que esta influência pode ser negativa. Pode ser interpretada geometricamente como a distância de uma amostra ao centro do conjunto de dados. Considera-se que o valor de *leverage* crítico (h_{crit}) é dado pela Equação 3.6:

$$h_{crit} = \frac{3\mu}{p} \quad (3.6)$$

É interessante analisar também os resíduos das concentrações que são calculados, por exemplo, por validação cruzada, pois amostras mal modeladas têm resíduos altos. Isto é feito pelo Resíduo de Student (R_s), que para a amostra i é dado pela Equação 3.7.

$$R_s = \frac{(c_i - \hat{c}_i)^2}{L_{resc_i} \sqrt{1 - h_i}} \quad (3.7)$$

$$L_{resc_i} = \sqrt{\frac{(c_i - \hat{c}_i)^2}{(p-1)(1 - h_i)}} \quad (3.8)$$

A análise do gráfico dos Resíduos de Student versus *Leverage* para cada amostra é a melhor maneira de se determinar as amostras anômalas. Amostras com resíduo e *leverage* altos devem sempre ser excluídas e o modelo de calibração reconstruído.

Uma vez validado e otimizado o modelo está pronto, isto é, o número de componentes principais está definido e as amostras anômalas foram detectadas e excluídas. Como resultado, obtém-se o vetor de regressão β , que será então usado para a previsão da matriz Y_{prev} (propriedades de novas amostras), pela Equação 3.9 (Ferreira et al., 1999):

$$Y_{prev} = X_{prev} \cdot \beta \quad (3.9)$$

3.2 Aplicação da Calibração na Cinética de Pirólise de Biomassa

Nesta seção é descrita a forma como os conceitos descritos no item 3.1 foram aplicados no estudo da cinética da pirólise de biomassas. A parte experimental deste projeto consistiu das seguintes etapas:

1. Experimentos de decomposição térmica dos três tipos de biomassa (serragem, bagaço de cana e capim elefante) em termogravímetros com taxas de aquecimento constantes.
2. Experimentos de decomposição térmica dos três tipos de biomassa em Leito Fluidizado.

Uma vez que a calibração multivariada relaciona uma matriz de dados $\mathbf{X}$ com outra matriz $\mathbf{Y}$, utilizamos os dados de TGA como matriz $\mathbf{X}$, e os dados correspondentes obtidos em Leito Fluidizado como matriz $\mathbf{Y}$.

No presente modelo, a matriz $\mathbf{X}$ é composta pelas curvas de perda de massa em TGA. Cada variável (coluna) corresponde à um experimento de TGA e os dados são as porcentagens de massa remanescente no sólido em cada temperatura. A faixa de temperaturas dos experimentos foi de 25 °C até 900 °C. Foram utilizadas quatro taxas de aquecimento diferentes (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min), para tornar possível a avaliação da influência desta variável nos parâmetros cinéticos. Para cada taxa de aquecimento, foram feitas entre 2 e 3 curvas, totalizando 9 curvas de TGA para cada biomassa. Na estrutura da matriz, cada linha corresponde às perdas de massa em uma temperatura fixa. A Figura 3.3 mostra a estrutura da matriz $\mathbf{X}$:

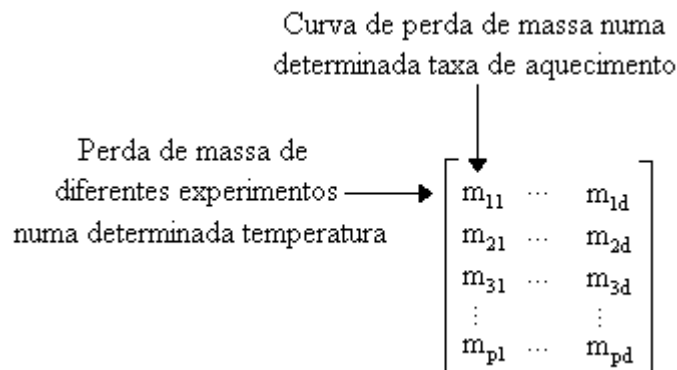


Figura 3. 3: Estrutura da matriz $\mathbf{X}$ na calibração

A matriz **Y** possui uma única variável (coluna), é organizada com os dados obtidos nos experimentos de Leito Fluidizado e contém os dados da constante da velocidade k em diferentes temperaturas. Os experimentos no leito são realizados em uma temperatura constante, e cada dado na matriz corresponde à um experimento em uma determinada temperatura. A correspondência entre a matriz **X** e a matriz **Y** ocorre nas linhas (ou amostras), da seguinte forma: cada linha na matriz **X** possui dados de perda de massa em uma determinada temperatura, que é a mesma temperatura onde foi obtida a constante de velocidade k correspondente do leito. Esta constante pode ser obtida pelo método de Simmons e Sanchez (1981), descrito na revisão bibliográfica. A Figura 3.4 mostra a organização das matrizes descritas.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} m_{11} & \dots & m_{1m} \\ m_{21} & \dots & m_{2m} \\ m_{31} & \dots & m_{3m} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{n1} & \dots & m_{nm} \end{bmatrix}}_{\mathbf{X}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{21} \\ \beta_{31} \\ \vdots \\ \beta_{m1} \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\beta}} = \underbrace{\begin{bmatrix} k_{11} \\ k_{21} \\ k_{31} \\ \vdots \\ k_{m1} \end{bmatrix}}_{\mathbf{Y}}$$

Figura 3. 4: Estrutura das matrizes envolvidas

Com as matrizes **X** e **Y** organizadas desta forma, procura-se relacionar a perda de massa em TGA com a constante de velocidade no leito fluidizado, utilizando os métodos de calibração PCR e PLS. A qualidade da correlação obtida é medida pelo coeficiente de correlação de Pearson, no gráfico entre os valores obtidos pelo modelo construído e os valores reais, na construção do modelo.

Nos experimentos de Leito Fluidizado, a faixa de temperaturas utilizada foi de 350 °C à 900 °C. A temperatura mínima é de 350 °C, pois é a temperatura de estabilização do reator sem auxílio de resistência elétrica, e a temperatura máxima é de 900 °C, pois acima desta temperatura ocorre a fusão das cinzas, causando entupimento do leito. Procurou-se utilizar intervalos de 50 °C entre as medidas de temperatura.

Capítulo 4

Caracterização das Biomassas

O projeto de sistemas específicos para utilização de biomassas com fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas do combustível. A caracterização da biomassa deve ser baseada em sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. Neste trabalho, determinou-se quatro tipos de informações:

- Granulometria
- Constituição física (fração de umidade, voláteis, carbono fixo, etc..)
- Constituição química (fração de C, H, N, etc...)
- Poder calorífico

As biomassas estudadas foram Capim-elefante, Serragem e Bagaço de Cana. O Capim-elefante (*Pennisetum Puspuiem*) foi produzido pelo Instituto de Zootecnia de Nova Odessa para o Projeto Integrado de Biomassa, especialmente para pirólise e gaseificação. O Bagaço de Cana foi fornecido pela usina ESTER, de Paulínia. A Serragem é proveniente da marcenaria da UNICAMP, incluindo madeiras diversas, com predominância do cedrinho (*Cedrela sp*).

4.1 Análise de Incertezas

A propagação das incertezas experimentais nos cálculos foi realizada segundo a equação proposta por Holman (1994). Sendo r_1 e r_2 resultados experimentais com e_1 e e_2 sendo as suas respectivas incertezas, e $j(a, b)$ uma função de a e b , a incerteza e_j na função $j(a,b)$ é dada pela Equação 4.1:

$$e_j = \sqrt{\left(e_1 \left(\frac{\partial j}{\partial r_1}\right)\right)^2 + \left(e_2 \left(\frac{\partial j}{\partial r_2}\right)\right)^2} \quad (4.1)$$

4.2 Granulometria

A granulometria fornece as frações em massa do material particulado em função dos diâmetros de partícula. Esta informação é importante para o dimensionamento do alimentador e da velocidade superficial do gás. A análise granulométrica de amostras de partículas sólidas é obtida classicamente através de um conjunto de peneiras padronizadas. As biomassas a serem utilizadas neste trabalho tinham granulometria adequada para minimizar o efeito da transferência de massa no processo, já que somente estamos interessados no processo cinético. Quanto maior o diâmetro das partículas, mais pronunciados são estes efeitos, de forma que é apropriado utilizar nos ensaios de estudo cinético partículas de tamanho reduzido. Devido ao fato de cada biomassa disponível ter suas próprias características granulométricas, para cada uma foi utilizada uma metodologia diferente de obtenção de um diâmetro médio apropriado para os ensaios, como descrito no Apêndice A. Os resultados são mostrados nas Figura 4.1, 4.2 e 4.3.

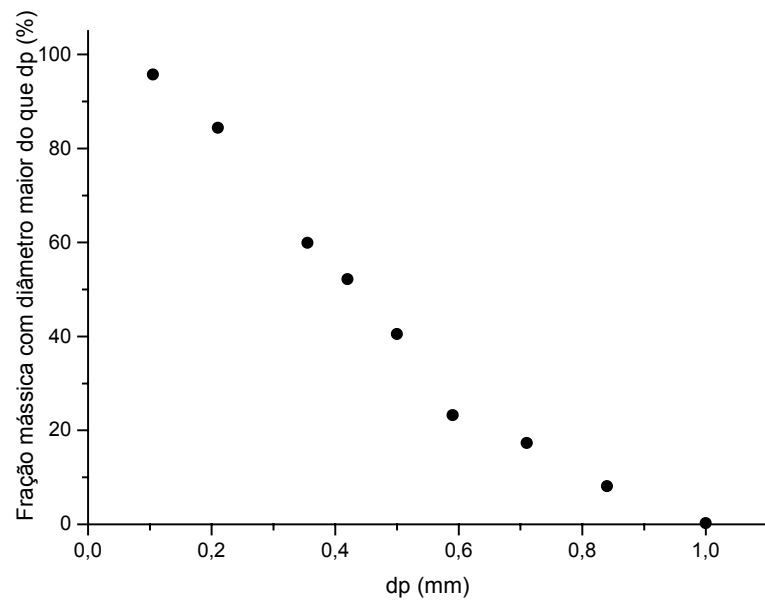


Figura 4. 1: Granulometria do Capim-elefante

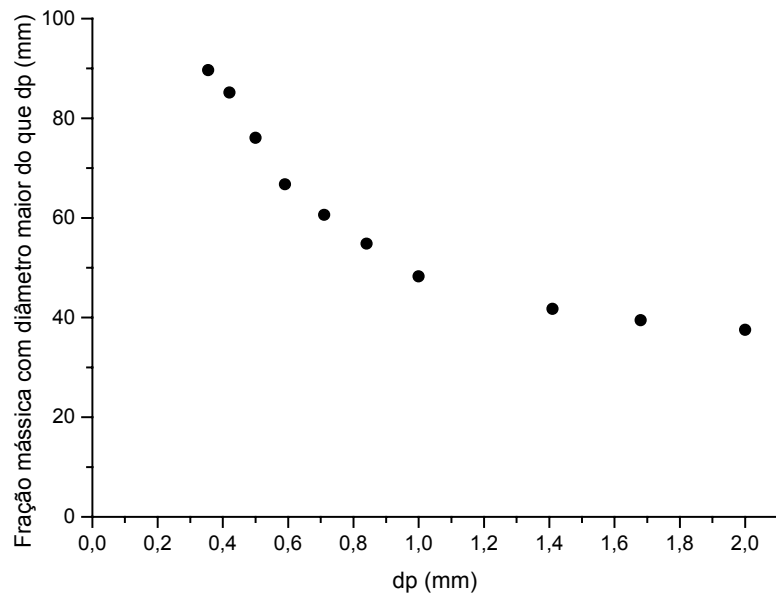


Figura 4. 2: Granulometria do Bagaço de Cana

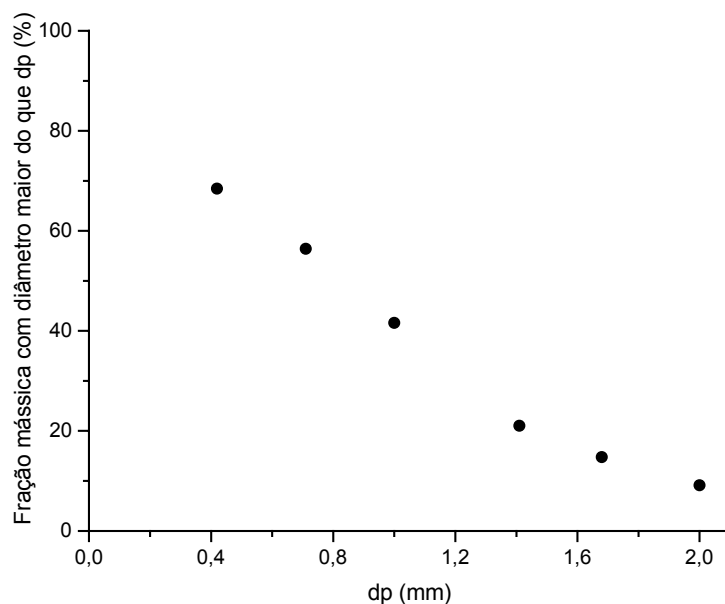


Figura 4. 3: Granulometria da Serragem

4.3 Análise Imediata

A análise imediata fornece as frações mássicas de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra de biomassa. São utilizadas as normas ASTM para análise imediata de carvão e coque (D-3172 até D-3175), conforme descrito no Apêndice B.

Foram realizados 3 ensaios para cada biomassa, e a média dos resultados é mostrada na Tabela 4.1:

Tabela 4. 1: Resultados da Análise Imediata

Biomassa	Capim-elefante	Bagaço de Cana	Serragem
Umidade (%)	11,6018 ± 0,0099	9,2395 ± 0,0096	9,0629 ± 0,0088
Voláteis (%)	73,7139 ± 0,0304	88,6738 ± 0,0368	94,3476 ± 0,0195
Carbono fixo (%)	13,0713 ± 0,0268	8,3984 ± 0,0270	5,3264 ± 0,0087
Cinzas (%)	13,2148 ± 0,0269	2,9278 ± 0,0267	0,3261 ± 0,0086

4.4 Análise Elementar

A análise elementar fornece as frações mássicas dos elementos químicos que constituem o combustível (no presente caso, os elementos são C, H e N, sendo que o O é determinado por diferença). É utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples como CO₂, H₂O e N₂.

A amostra (0,5 mg – 2,5 mg) primeiramente é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos. Os produtos de combustão incluem CO₂, H₂O e N₂.

Os gases resultantes são homogeneizados e controlados em condições exatas de pressão, temperatura e volume. Os gases homogeneizados são arrastados por He para uma coluna de combustão, que possui reagentes que auxiliam a oxidação dos gases de combustão e removem gases corrosivos. Em seguida, estes gases atravessam uma coluna de redução, que possui reagentes que reduzem o NO₂ à N₂, a forma de nitrogênio a ser medida, além de reter halogênios. Os gases são então separados, detectados em função de sua condutividade térmica e convertidos em porcentagem de C, H e N na amostra. As colunas de combustão e redução operam às temperaturas de operação de 925 °C e 640 °C, respectivamente.

Os experimentos foram realizados pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. As análises foram realizadas no equipamento Perkin Elmer – Series II 2400.

Os resultados são mostrados na Tabela 4.2:

Tabela 4. 2: Resultados da Análise Elementar

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Oxigênio (%)
Bagaço de Cana	45,92 ± 0,59	6,23 ± 0,18	0,38 ± 0,09	50,47 ± 0,62
Serragem	47,68 ± 0,06	6,06 ± 0,11	0,31 ± 0,05	45,95 ± 0,13
Capim Elefante	41,20 ± 0,02	5,77 ± 0,20	0,77 ± 0,01	52,26 ± 0,20

4.5 Poder Calorífico

Existem duas definições de Poder Calorífico: Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Superior (PCS). O PCI é definido como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível, com a água sendo formada no estado gasoso. O PCS é definido como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível, com a água sendo formada no estado líquido.

O PCS de combustíveis sólidos pode ser determinado pelo experimento de Bomba Calorimétrica (ASTM D-2015), onde a combustão é efetuada em ambiente com alta pressão de oxigênio (visando garantir a combustão completa) saturado com vapor d'água (visando garantir que toda a água formada esteja no estado líquido).

A Tabela 4.3 resume os resultados obtidos na padronização e na determinação de PCS para as 3 biomassas:

Tabela 4. 3: Resumo dos resultados de determinação de PCS

PCS	Equivalente em água (cal/g)	Capim-elefante (cal/g)	Bagaço de cana (cal/g)	Serragem (cal/g)
1º Ensaio	3521	3922	4054	4847
2º Ensaio	3618	3572	4074	4456
3º Ensaio	3555	3981	3880	4193
4º Ensaio	-	3586	3709	4491
5º Ensaio	-	3934	-	4845
6º Ensaio	-	-	-	4105
7º Ensaio	-	-	-	4210
Média	3565 ± 49	3799 ± 202	3929 ± 171	4450 ± 305

Em aplicações práticas, é mais comum que os produtos da combustão incluam a água no estado gasoso, portanto PCI é mais usual do que PCS. A diferença entre os dois é exatamente a entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível na forma de umidade (Pera):

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 550(9H + u) \quad (4.2)$$

Na Equação 4.2, o teor de hidrogênio H é fornecido diretamente pela análise elementar (Tabela 4.2) e a umidade do combustível (por kg de combustível seco) pode ser calculada pelos resultados de análise imediata apresentados na Tabela 4.1. O resumo dos cálculos de PCI são mostrados na Tabela 4.4:

Tabela 4. 4: Cálculo de PCI

Biomassa	Teor de hidrogênio (g/g)	Umidade (g H₂O/g de combustível seco)	PCI (cal/g)
Capim-elefante	0,0577 ± 0,0020	0,1160 ± 0,0001	3 450 ± 202
Serragem	0,0606 ± 0,0011	0,0906 ± 0,0001	4 100 ± 305
Bagaço de Cana	0,0623 ± 0,0018	0,0924 ± 0,0001	3 570 ± 171

Capítulo 5

Ensaaios e Resultados

5.1 Análise Termogravimétrica: Resultados

Os experimentos de TGA foram realizados no Instituto de Química da UNICAMP para as biomassas Bagaço de Cana, Capim-elefante e Serragem, nas seguintes taxas de aquecimento: 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. A faixa de temperaturas dos experimentos foi de 25 °C (temperatura ambiente) à 900 °C.

Os ensaios foram realizados para cada biomassa como segue:

- Bagaço de Cana: 2 ensaios com taxa de aquecimento 5 °C/min, 3 ensaios à 10 °C/min, 2 ensaios à 15 °C/min e 2 ensaios à 20 °C/min (total: 9 ensaios).
- Capim-elefante: 2 ensaios com taxa de aquecimento 5 °C/min, 3 ensaios à 10 °C/min, 2 ensaios à 15 °C/min e 3 ensaios à 20 °C/min (total: 10 ensaios).
- Serragem: 2 ensaios à 5 °C/min, 4 ensaios à 10 °C/min, 2 ensaios à 15 °C/min e 2 ensaios à 20 °C/min (total: 10 ensaios).

A atmosfera usada foi Nitrogênio de Alta Pureza, num forno onde são inseridas amostras de aproximadamente 10 mg, com gravação contínua da massa remanescente da amostra em função do tempo. A Figura 5.1 mostra a comparação entre curvas obtidas para a Serragem em todas as taxas de aquecimento.

Observa-se na Figura 5.1 um comportamento análogo em todas as taxas de aquecimento. Até 100 °C, uma pequena perda de massa (pouco menos de 10 %) correspondente à perda de umidade da amostra. Este dado é consistente com o resultado obtido em análise imediata, $8,3098 \pm 0,0079$ % de umidade. A segunda faixa de perda de massa é a mais acentuada, e vai de aproximadamente 250 °C até cerca de 400 °C. Esta é a faixa que muitos pesquisadores indicam ser a região de degradação da celulose e hemicelulose, correspondendo à uma perda de massa de cerca de 65 %. Nota-se que este valor não corresponde aos $86,5075 \pm 0,0105$ % obtidos para os voláteis na análise imediata, ou seja, nem todos os voláteis são liberados na degradação da celulose e hemicelulose. A última faixa de perda de massa inicia-se à cerca de 400 °C, é a região de degradação da lignina, onde também é liberada uma fração de voláteis, além de existir formação de carbono fixo. Nesta etapa a perda de massa fica em torno de 20 %.

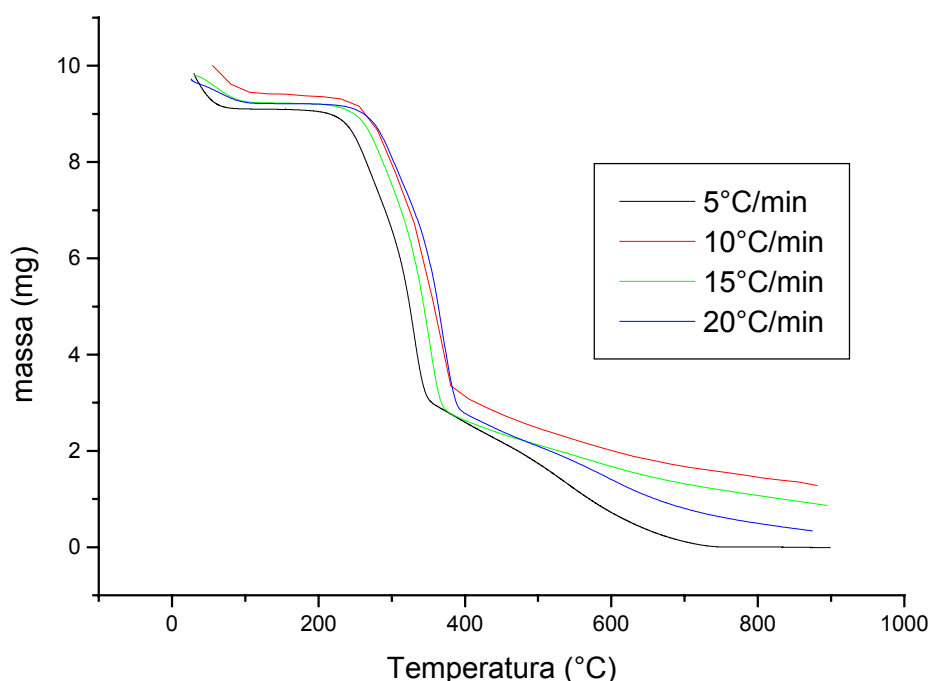


Figura 5. 1: Curvas de TGA para a Serragem

Observa-se ainda na Figura 5.1 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, com a amostra de 5 °C/min

perdendo massa à temperaturas mais baixas do que a amostra de 10 °C/min. 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. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os resultados obtidos para o Capim-elefante e para o Bagaço de cana:

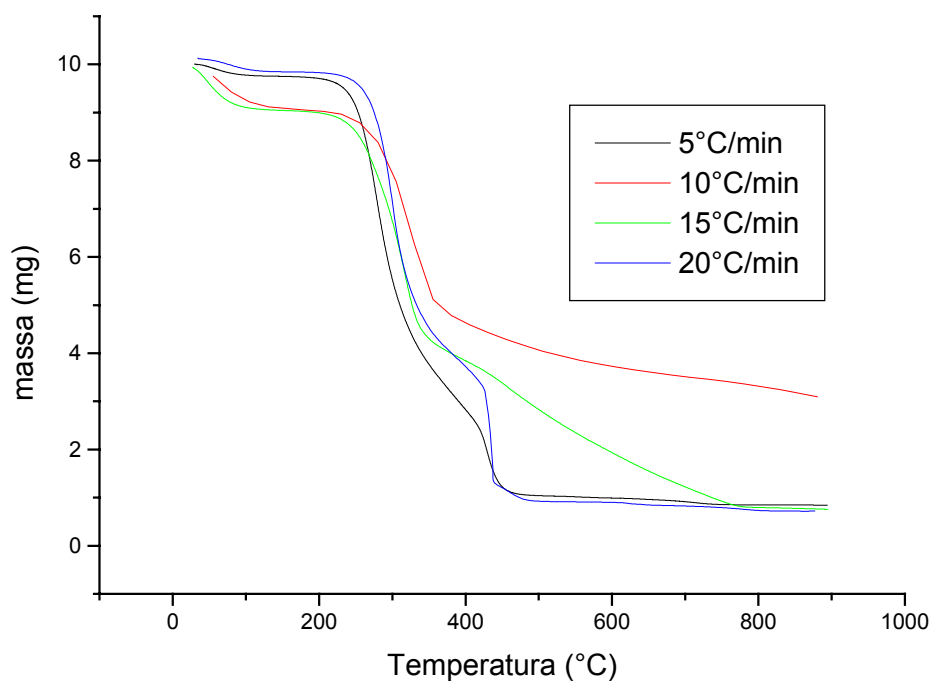


Figura 5. 2: Curvas de TGA para o Capim-elefante

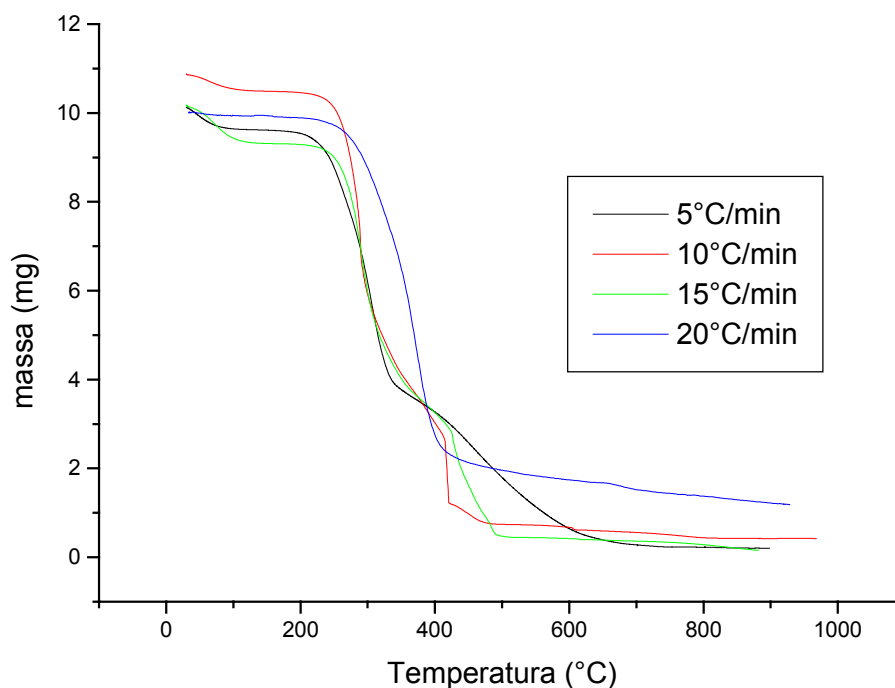


Figura 5. 3: Curvas de TGA para o Bagaço de Cana

A análise da Figura 5.3 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 etapas. Para o Capim-elefante observou-se diferenças maiores entre os experimentos, principalmente à taxa de 10 °C/min, mas não há uma tendência clara na perda de massa das amostras à taxas de aquecimento maiores.

Ghetti et al (1996) desenvolveram um método simples para determinação da quantidade de lignina de amostras de biomassa a partir de curvas termogravimétricas. Sabendo que a quantidade de lignina das biomassas está relacionada com a extensão de perda de massa da segunda etapa, Ghetti usou celulose e lignina comerciais para preparar misturas de concentração conhecida e realizar ensaios de Análise Termogravimétricas com estas. Obteve uma relação linear entre a perda de massa da segunda etapa em TGA e a fração mássica de lignina, descrita pela Tabela 5.1.

Tabela 5. 1: Composição de amostras lignino-celulósicas (Ghetti et al., 1996)

Segunda Etapa do TGA (%)	Fração mássica de lignina (%)
16,9	17,2
20,7	19,0
22,4	21,6
29,8	26,7
40,3	33,2

A representação gráfica da Tabela 5.1 é uma reta de equação $f(x) = 0,697.x + 5,41$. Uma vez conhecida a relação entre a extensão da segunda etapa e a quantidade de lignina, foi possível determiná-la para cada uma das biomassas deste trabalho. A Tabela 5.2 mostra a extensão média da segunda etapa em TGA para o bagaço de cana, capim-elefante e serragem, e as frações mássicas de lignina calculadas pela equação obtida dos dados da Tabela 5.1.

Tabela 5. 2: Quantidade de lignina das amostras

Biomassa	Segunda etapa (%)	Quantidade de lignina (%)
Bagaço de Cana	31,41	27,30
Capim-elefante	35,13	29,89
Serragem	24,63	22,57

5.2 Leito Fluidizado

O reator foi construído com tubos inox 310, tem 95 mm de diâmetro interno e isolado termicamente com manta cerâmica refratária de massa específica 96 kg/m^3 . A Figura 5.4 mostra uma visão geral do sistema.



Figura 5. 4: Visão geral do sistema

A vazão de ar foi obtida com o uso de um compressor. Inicialmente houve dificuldade em atingir a vazão necessária, sendo que conseguiu-se melhor desempenho com fechamento gradual do by-pass. Esta operação aumenta a pressão na linha, o que a partir de um valor limite pode ser prejudicial e levar o compressor à falhar. A rotação do compressor foi então elevada de 2100 rpm para 2500 rpm. Problemas também ocorreram devido à alta umidade do ar durante a realização dos ensaios, visto que em alguns ensaios foi observada presença de água na tubulação de ar, inundando o rotâmetro. A linha precisou ser purgada para que fosse dada continuidade ao trabalho.

As pressões das linhas de Ar e GLP ligadas ao reator foram inicialmente medidas com manômetros em U de 600 mm usando água. Verificou-se, entretanto, que a pressão na faixa de vazões desejada era muito superior à faixa dos manômetros. A água foi substituída por mercúrio para aumentar a faixa de pressões do equipamento. Por questões de segurança, posteriormente os manômetros em U foram substituídos por manômetros de Bourdon.

O controle das vazões foi realizado manualmente por rotâmetros presentes em cada linha. Houve problemas com oscilações no rotâmetro de GLP usado inicialmente. Observou-se que o rotâmetro usado (cujo flutuador havia sido construído para este sistema) não permitia um ajuste fino o suficiente para as necessidades do reator. Instalou-se então um novo rotâmetro, mais preciso e capaz de medir e controlar vazões de GLP na faixa de 0–5 NL/min, em paralelo com o rotâmetro de maior vazão. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram o sistema de alimentação e o painel de controle descritos.



Figura 5. 5: Sistema de Alimentação e Painel de Controle



Figura 5. 6: Painel de Controle

5.2.2 Queimador

A mistura de Ar e GLP ocorre em um T de 45° conectado ao queimador onde a combustão do GLP gera o gás de fluidização de composição desejada. A peça descrita é mostrada em detalhe na Figura 5.7.



Figura 5. 7: T de 45 °usado para misturar os gases

A configuração de mistura usada como prevista no projeto inicial fez com que durante os ensaios o ar entrasse pela linha de GLP, impedindo a vazão de gás pelo sistema. Isto ocorreu devido à diferença de pressão entre os gases na alimentação. Usou-se então uma configuração de mistura onde o GLP fosse arrastado pela corrente de ar, invertendo-se a posição de entrada de ar e GLP.

Houve muita dificuldade em manter a chama do queimador acesa após a ignição e fechamento do escape. Para resolver este problema, as pressões de Ar e GLP foram aumentadas para que o gás de fluidização pudesse vencer a perda de carga no sistema. Foi também trocada a peça usada para mistura de ar e GLP (usou-se então o T mostrado na Figura 5.7, com o intuito de diminuir a perda de carga dos gases na entrada do queimador e facilitar a entrada de GLP no sistema.

Diante da continuidade do problema de falha na chama, foram testados diversos tipos de configurações na alimentação. Na forma definitiva, a qual eliminou o problema, usou-se um tubo de cobre com orifícios por onde o GLP é liberado no meio da corrente de ar, cerca de 1 cm antes de um promotor de turbulência preso à este tubo, usada para misturar os gases antes da chama. A hélice é mostrada em detalhe na Figura 5.8.



Figura 5. 8: Promotor de turbulência dos gases

Houve dificuldades com a vela de ignição da chama (start), que por vezes não provocava faísca e precisou de reparos. Uma melhor visão da chama foi obtida ao colocar-se o visor da chama no mesmo tubo onde ocorre a ignição. O sistema descrito é mostrado na Figura 5.9.

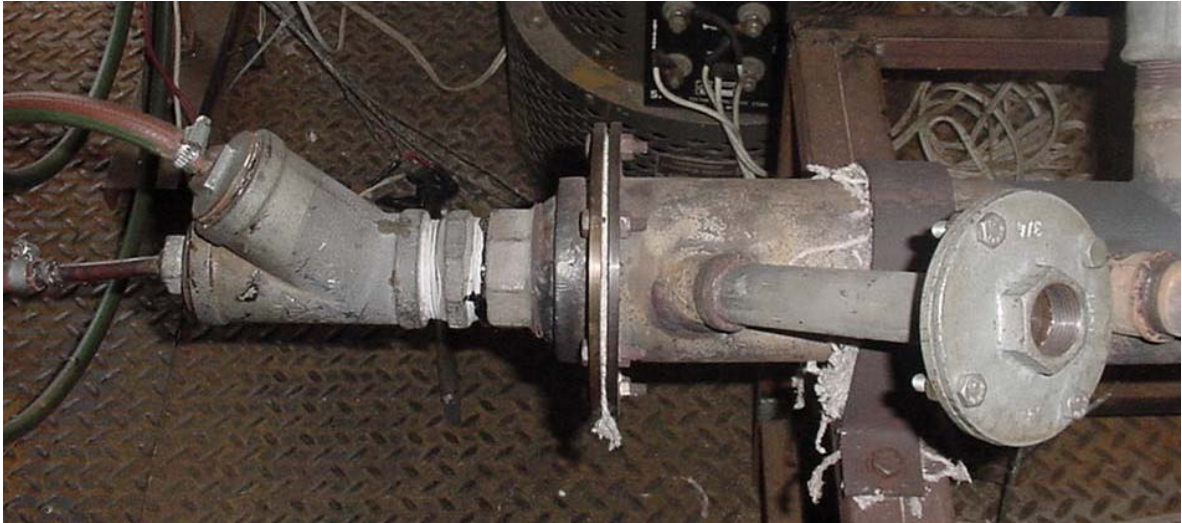


Figura 5. 9: Detalhe do T em 45° e do tubo de ignição

O botão de ignição localiza-se no painel de controle em local de fácil acesso. Deve-se tomar o cuidado de isolar eletricamente e de forma adequada os fios da vela de ignição, para evitar dificuldades na geração da faísca.

Houve dificuldade para encontrar uma relação ar-combustível apropriada para a ignição da chama, o que foi possível com altas vazões e excesso de ar (Nos experimentos, usou-se 9 Nm³/h de ar e 4 NI/min de GLP) para a ignição.

No momento da ignição, o queimador deve ter um escape aberto para evitar sobrepressões que possam apagar a chama. Inicialmente foi usada uma válvula para permitir este escape, mas houve acúmulo de alumina e resíduos de combustão no interior desta, além da degradação térmica da sua vedação, o que impediu sua utilização. Esta foi substituída por uma redução com um tampão, colocada no sistema cerca de 10 minutos após a ignição e pré-aquecimento do queimador. A Figura 5.10 mostra uma visão geral do queimador, com o escape de gases (fechado) à direita.



Figura 5. 10: Visão Geral do Queimador

5.2.3 Controle e Medida de Temperaturas

A medida das temperaturas no Leito Fluidizado foi realizada com seis termopares Tipo K 1,5 X 150 Pote Liso R.B.5 M colocados nos seguintes pontos: Plenum, Placa distribuidora, 5 cm, 10 cm, 20 cm e 90 cm (alturas em relação à placa distribuidora). Considerou-se a temperatura à 5 cm de altura como sendo a temperatura do Leito Fluidizado.

Inicialmente, foi montado um sistema usando uma placa de aquisição de dados acoplada à um computador. Devido à problemas constantes com o funcionamento do computador no momento da ignição, optou-se por substituir a placa de aquisição por um indicador de temperaturas MKIM-100.

O controle das temperaturas foi realizada por uma resistência de guarda enrolada ao redor do leito. As temperaturas no leito são uma função da voltagem aplicada à resistência, e o tempo de estabilização do reator na temperatura desejada após a ignição variou de 3 à 4 horas. A dependência das temperaturas com a voltagem é mostrada na Figura 5.11.

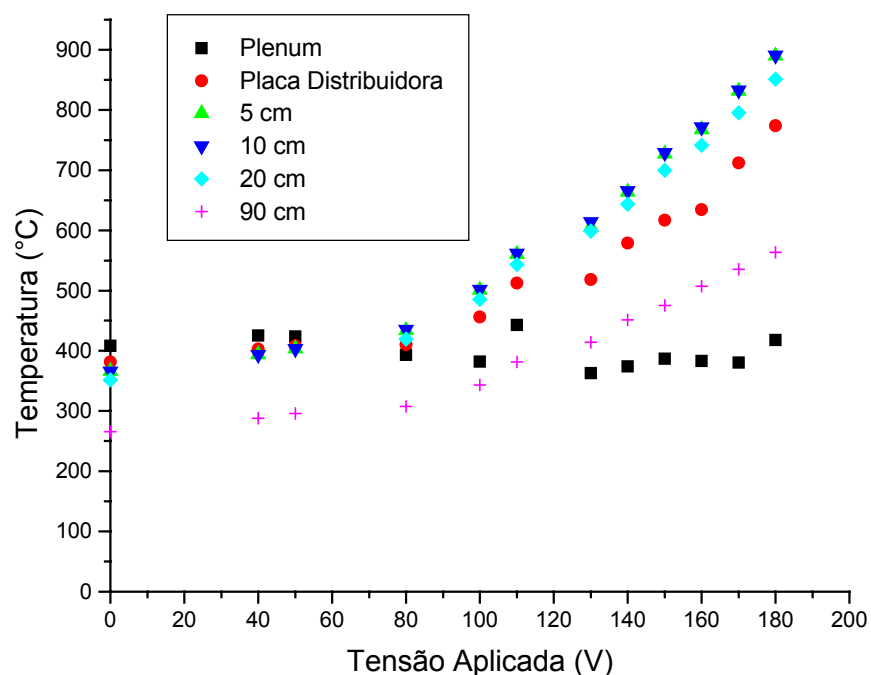


Figura 5. 11: Perfil de Temperaturas no Leito Fluidizado

A Figura 5.11 mostra que o perfil de temperaturas à 5 cm de altura e à 10 cm de altura praticamente coincidem, e que o comportamento da temperatura à 20 cm mantém-se muito próximos destas duas curvas. Isto é um bom indicador da ocorrência da fluidização nestes pontos, pois uma das principais características do reator de Leito Fluidizado é a uniformidade de condições.

A interpretação do gráfico também permite concluir que, não sendo aplicada nenhuma tensão ao equipamento, a temperatura de estabilização do leito fica em torno de 350 °C, ou seja, esta é menor temperatura possível para realização dos ensaios. Procurou-se gerar variações de 50 °C entre um ensaio e outro. À temperaturas mais altas (900 °C foi a maior), houve maior dificuldade em manter esta variação entre os ensaios, pois a sensibilidade do equipamento à variações de diferença de potencial aumenta. A Figura 5.12 mostra o controlador da tensão aplicada à resistência.



Figura 5. 12: Controlador de Tensão

5.2.4 Sistema de Coleta e Análise de Gás

Após passarem pelo leito, os gases atravessam um misturador e seguem para um ciclone, onde ocorre retirada de material particulado (observou-se que grande quantidade de água é retida neste ciclone). A Figura 5.13 mostra o ciclone.

Após o ciclone, uma amostra dos gases é recolhida um tubo de coleta localizado no centro da tubulação. O tubo de coleta conecta-se à filtros de papel para retirada de partículas finas e água. Três filtros são usados para aumentar a capacidade de retenção de material particulado, observando-se que um número maior de filtros poderia prejudicar a captação do gás por aumentar a perda de carga do sistema. Considerou-se que, devido ao rápido resfriamento dos gases após a saída do reator, não ocorrem reações de decomposição ao longo do sistema de coleta. A Figura 5.14 mostra o sistema descrito.



Figura 5. 13: Ciclone



Figura 5. 14: Sistema de coleta de gases

Após os filtros, uma mangueira leva o gás ao analisador de CO da marca TESTO 325-I, modelo 0563 3263. A mangueira de coleta de gases precisa ser limpa periodicamente, pois água proveniente do sistema condensa em sua extensão, o que pode levar ao entupimento. O tubo de coleta foi entortado para cima para evitar que o condensado chegue na mangueira, e o primeiro

filtro foi colocado o mais próximo possível do tubo metálico para evitar acúmulo de água antes deste. Também houve problemas com vazamentos no sistema de coleta, que foram sanados com utilização de abraçadeiras de plástico.

Visto que a pirólise realiza-se em condições de ausência de O_2 , foi necessário realizar também a medida da porcentagem de O_2 presente no gás de fluidização. Os ensaios de pirólise foram feitos em atmosfera com concentração de O_2 sempre menor do que 1 %.

A coleta de gás para análise de O_2 foi feita diretamente por um orifício feito na tubulação para diminuir a possibilidade de problemas com vazamento, visto que o O_2 seria medido apenas durante o momento de regulagem das vazões, de forma não haveriam problemas com relação à material particulado.

O analisador utilizado inicialmente apresentou dificuldades de estabilização e foi posteriormente substituído por um analisador TESTO 342-1. A Figura 5.15 mostra os analisadores de CO e O_2 .



Figura 5. 15: Analisadores de CO e O_2

A Tabela 5.3 mostra as especificações dos analisadores de CO e O₂ (TESTO 325 –I e TESTO 342-1, respectivamente).

	TESTO 325 – I - 0563 3263	TESTO 342-1
Faixa	0 - 4 000 ppm CO	0 - 21 % vol. O ₂
Precisão ± 1 dígito	± 5% de v.m.(800 - 2000 ppm CO), ± 10% de v.m. (2000 - 40000 ppm CO), ± 40 ppm CO (0 - 800 ppm CO)	± 0,2 % vol. absoluto
Resolução	5 ppm CO (0 - 9999 ppm CO) 0,001 vol. % CO (1 - 4 vol. % CO)	0,1 % vol. O ₂
Tempo de Resposta	70 s	40 s
Princípio de funcionamento	Célula de Medição Eletroquímica	Célula de Medição Eletroquímica

Tabela 5. 3: Especificações dos analisadores de gás

Com o intuito de comparar os resultados fornecidos pelos analisadores com os de um equipamento mais preciso, fez-se a coleta de uma amostra de gás (com o reator em estado estacionário) para cromatografia. Os analisadores TESTO indicaram 0,1 % de O₂ e 150 ppm de CO para esta amostra. O cromatograma obtido pelo integrador é mostrado na Figura 5.16.

Os números ao longo do cromatograma são os tempos de retenção dos gases, em minutos. Os dois picos maiores são N₂ (3,995 min) e O₂ (16,812 min). O tempo de retenção do CO está em torno de 8,083 min e do O₂ em torno de 3,773 min. Eles não são visíveis no gráfico porque a concentração é muito baixa, sendo que a concentração medida de CO é 0,1022 % (102 ppm) e o O₂ não chega à ser detectado. Estes resultados estão em boa concordância com as leituras dos analisadores TESTO.

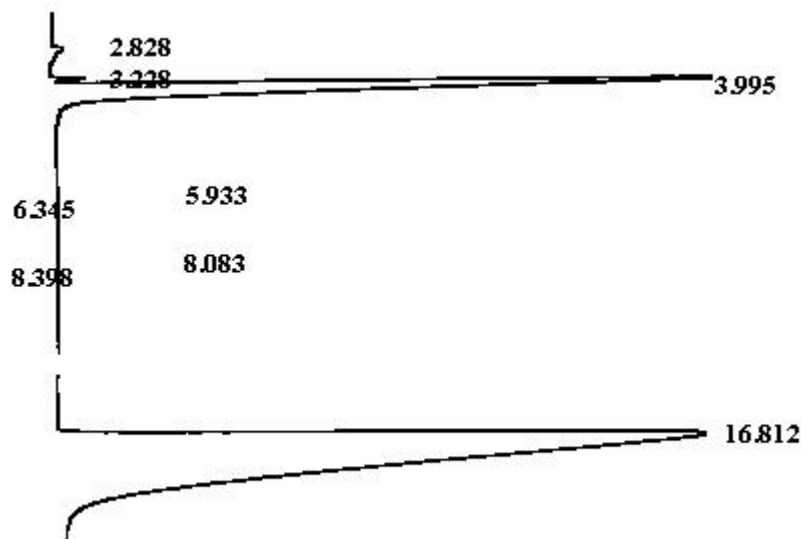


Figura 5. 16: Cromatograma

Inicialmente houve dificuldade para regular a concentração de O_2 para valores abaixo de 1 % sem que a chama começasse a falhar, pois esta só se mantinha acesa em situações de excesso de ar. Mesmo quando a chama não falhava, a concentração de CO produzido na chama aumentava muito próximo à relação estequiométrica.

Este problema foi solucionado pela introdução de cavacos de usinagem de aço no interior do queimador, o que resultou em maior extensão da reação de combustão do GLP, diminuindo as frações de CO e O_2 no gás de fluidização resultante. Notou-se também que este cavaco é degradado após cada ensaio, diminuindo o efeito e necessitando ser trocado à cada experimento. Muito embora não se conheça os mecanismos pelos quais o cavaco auxilia o processo de combustão de GLP, acredita-se que esteja relacionado à turbulência e à temperatura atingida pelo material, o que auxilia a completar a reação.

5.2.5 Alimentação de Biomassa

Após a estabilização na temperatura desejada e da regulação da % de O_2 no gás de fluidização, amostras de 10 g de biomassa são alimentadas ao leito.

A alimentação foi feita por meio de um pistão onde a biomassa é introduzida. O reator possui um tubo de alimentação, localizado à 5 cm de altura com relação à placa distribuidora, por onde o pistão era introduzido liberando a biomassa dentro do leito fluidizado. A Figura 5.17 mostra o sistema de alimentação.



Figura 5. 17: Sistema de Alimentação

Houveram problemas para alimentar a biomassa ao reator, devido ao entupimento do tubo de alimentação com areia do leito. O sistema de alimentação foi então reconstruído, inclinando-se o tubo de alimentação em 45° para cima (sua posição inicial era horizontal). O problema persistiu em toda a faixa de temperaturas testada. A areia se acumulava no tubo durante a etapa de aquecimento do leito, impedindo a entrada de biomassa. O problema foi corrigido diminuindo-se a altura de leito fixo, fazendo com que esta fosse aproximadamente igual à altura de alimentação de biomassa. Isto tornou possível o desentupimento do alimentador no momento da alimentação.

Para evitar problemas com vazamento de gás pelo tubo de alimentação após a introdução das amostras, problema que foi verificado inicialmente, utilizou-se um sistema de roscas para fixar o pistão no tubo de alimentação. Após a introdução das amostras, o pistão foi mantido dentro do alimentador durante os ensaios, porque sua retirada arrastava parte do gás produzido para fora do leito. A Figura 5.18 mostra o pistão de alimentação.



Figura 5. 18: Pistão de Alimentação

5.2.6 Resultados Experimentais

Foram 11 as temperaturas de experimento: 350 °C, 395°C, 430°C, 500 °C, 560 °C, 605 °C, 665 °C, 725 °C, 765 °C, 830 °C e 890 °C. Em cada temperatura foram realizados 3 ensaios para cada biomassa, exceto para a serragem, para a qual realizou-se um número menor de ensaios devido à limitações na quantidade de material disponível.

A concentração de CO foi medida em intervalos de 5 em 5 segundos. As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram curvas de emissão de CO obtidas para as biomassas.

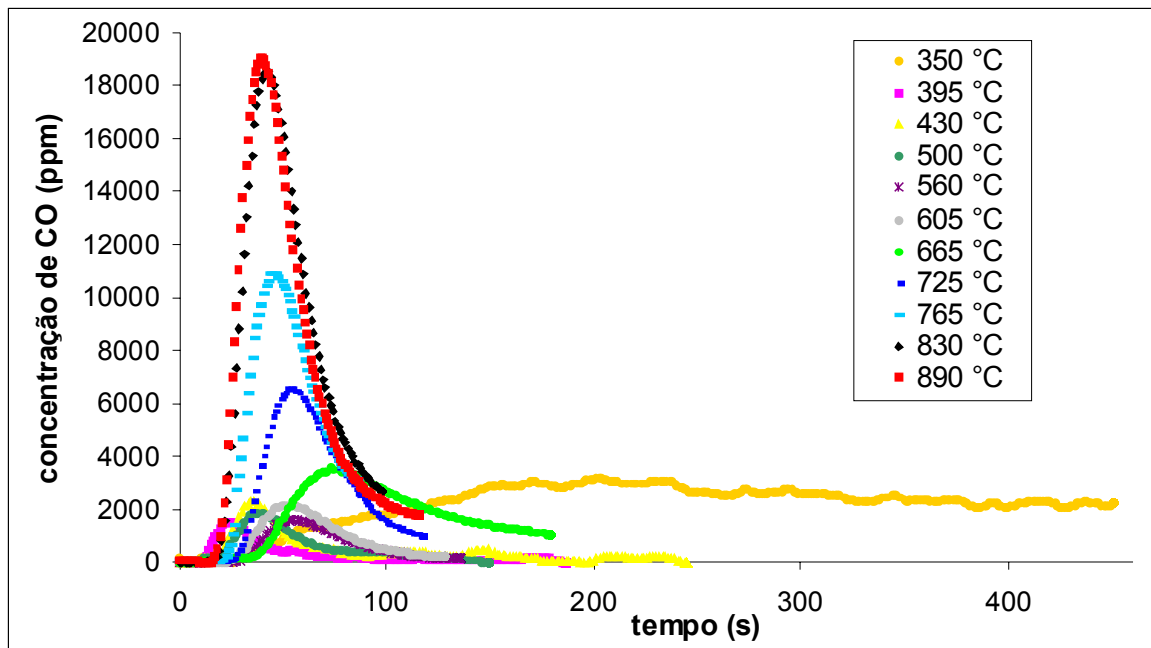


Figura 5. 19: Curva de Emissão de CO para o Bagaço de Cana

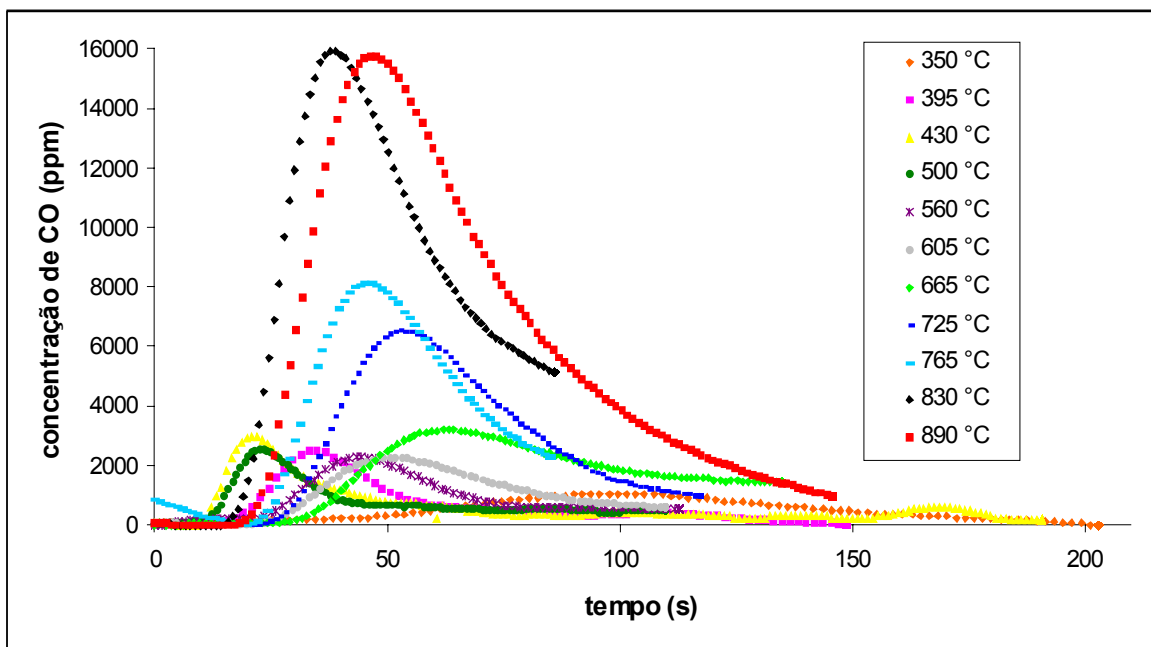


Figura 5. 20: Curva de Emissão para o Capim-elefante

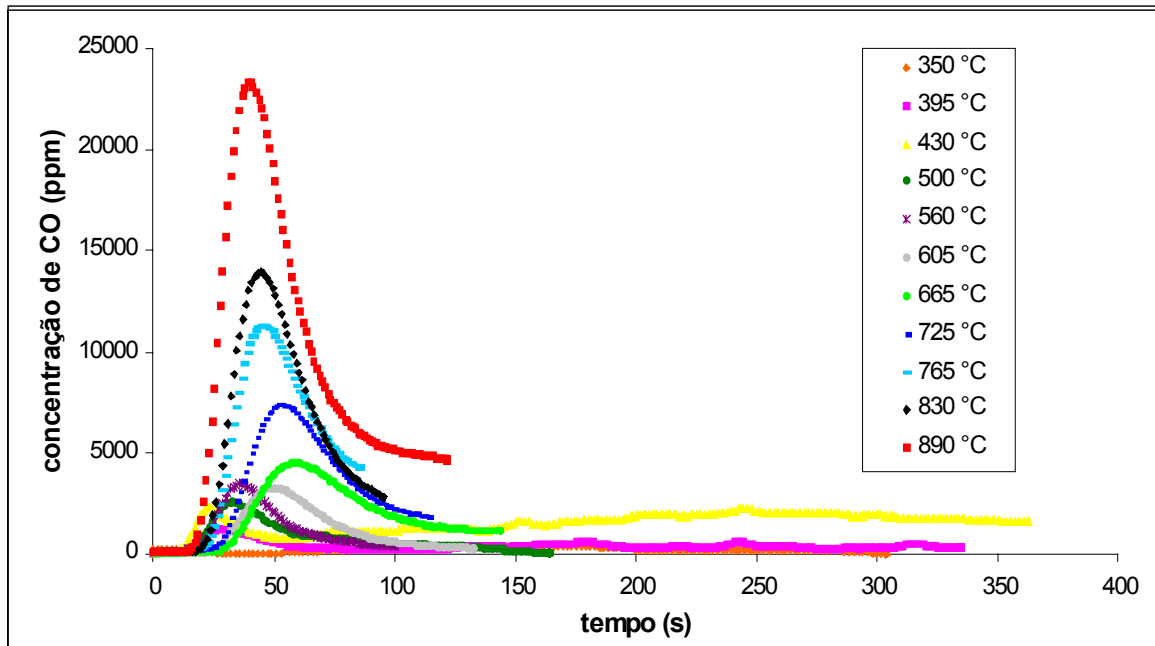


Figura 5. 21: Curva de Emissão de CO para a Serragem

As curvas de emissão de CO resultantes da pirólise das biomassas seguem um comportamento padrão em todas as temperaturas: ocorre um pico na concentração de monóxido de carbono, seguida por uma queda mais lenta. Quanto maior a temperatura, maior a concentração atingida e mais rápida a curva de emissão.

Observou-se maior similaridade entre as curvas obtidas para o Bagaço de Cana e Capim-elefante. A pirólise da serragem gerou maiores picos de emissão de CO do que as demais biomassas.

O cálculo das constantes de velocidade k em cada temperatura foi feita com o método de Simmons e Sánchez (1981), descrito na revisão bibliográfica. Um exemplo da determinação gráfica de k para o Bagaço de Cana à 871,3 °C é mostrado na Figura 5.22.

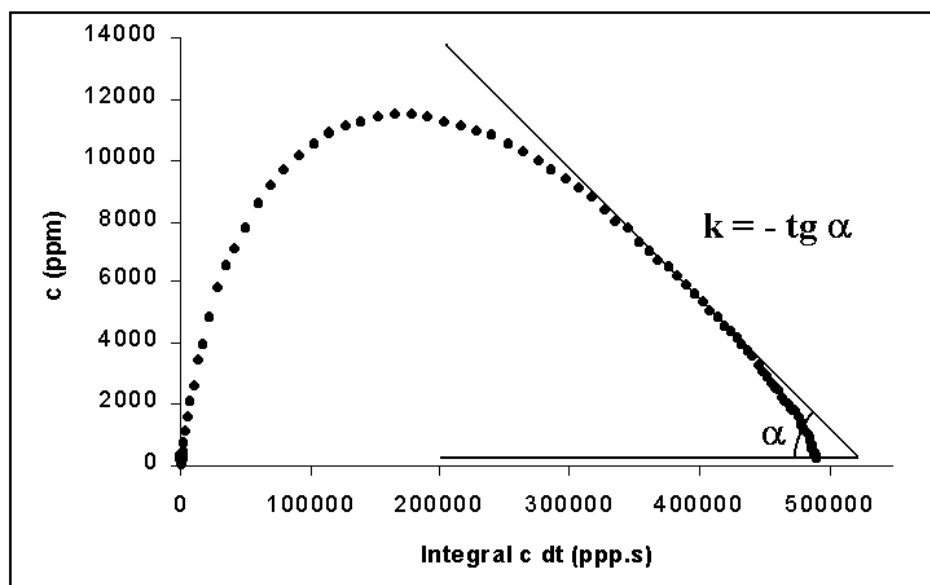


Figura 5. 22: Determinação gráfica de k para o Bagaço de Cana à 871,3 °C

Para cada temperatura, foi calculada a média das constantes de velocidade obtidas em cada amostra. As constantes de velocidade em função da temperatura são mostrados na Tabela 5.4:

Tabela 5. 4: Constantes de Velocidade

Temperatura (°C)	k (min ⁻¹)		
	Bagaço de Cana	Capim-elefante	Serragem
350	0,7129	0,8455	0,8009
395	1,1310	1,6360	0,3357
430	0,57700	1,1110	0,1577
500	1,2014	1,9268	1,3176
560	1,3469	1,8308	2,6989
605	1,4136	1,5749	1,8296
665	0,805	1,2621	1,3016
725	1,7848	1,7178	1,7178
765	2,1675	1,9936	1,7732
830	2,2335	1,5948	2,2598
890	2,1589	1,9630	1,6694

Capítulo 6

Análise dos Resultados

O objetivo desta etapa é relacionar os resultados obtidos nos experimentos de TGA com aqueles obtidos em Leito Fluidizado. Para isto, utilizou-se uma metodologia baseada em Análise de Dados Multivariados (Quimiometria). Os cálculos foram realizados com o auxílio do software *Pirouette*.

Construiu-se modelos de calibração para todas as biomassas. As curvas de TGA são agrupadas verticalmente na construção da matriz X, e os dados do leito fluidizado são constantes de velocidade obtidas em 11 temperaturas, agrupadas verticalmente na construção da matriz Y. Desta forma, a matriz X possui 11 linhas e 9 colunas, e o vetor Y possui 11 linhas.

As matrizes X e Y se relacionam por meio de um vetor β , chamado vetor de regressão. A obtenção deste vetor permite prever o comportamento da matriz Y (leito) a partir de dados da matriz X (TGA).

6.1 Bagaço de Cana

A primeira etapa na Análise Multivariada é a visualização dos dados originais. A Figura 6.1 permite comparar a ordem magnitude das variáveis (colunas da matriz), fator importante na decisão de qual pré-processamento deve ser usado para tratar os dados.

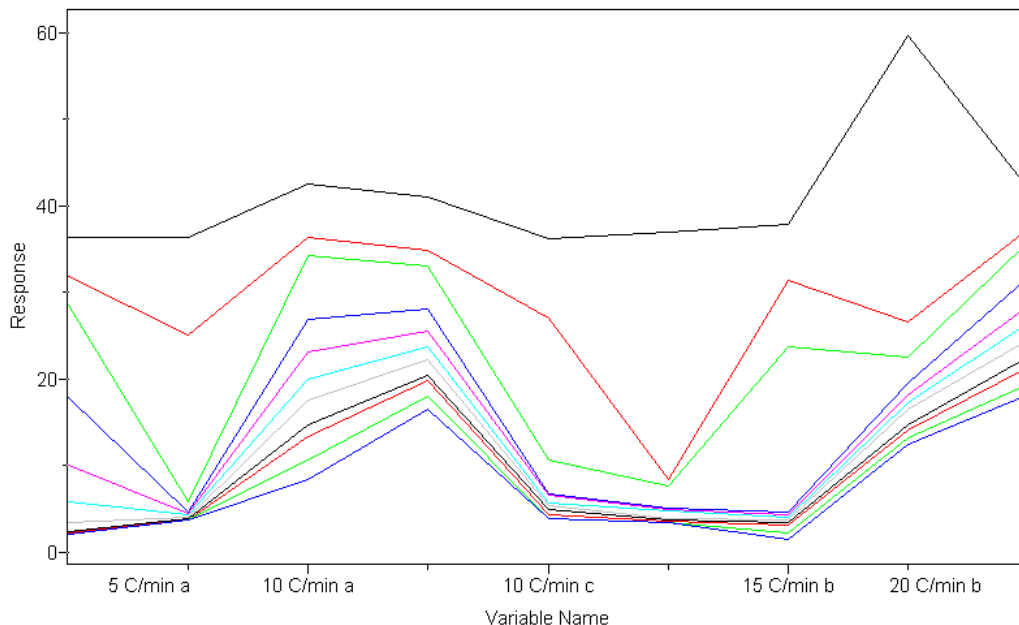


Figura 6. 1: Representação das Variáveis para o Bagaço de Cana

Não existem grandes diferenças nas magnitudes dos dados, quando as diferentes variáveis são comparadas entre si. Isto indica que a melhor forma de pré-processamento é centrar os dados na média. Além das diferenças na magnitude, é também importante verificar a ocorrência de correlação entre cada variável e a matriz de constantes de velocidade no leito, visto que o interesse desta análise está na calibração. A Figura 6.2 mostra estas correlações.

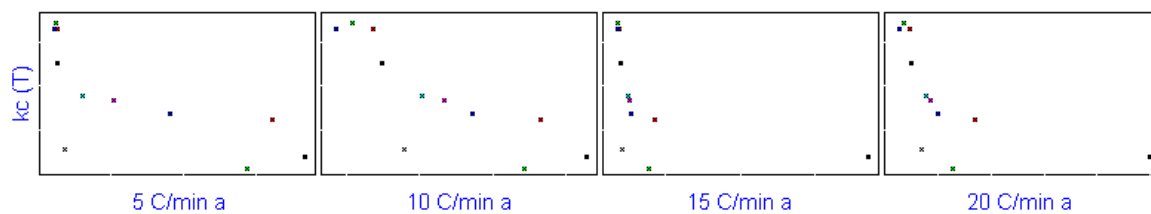


Figura 6. 2: Correlação entre k e as variáveis para o Bagaço de Cana

É possível observar na Figura 6.2 que o conjunto de dados segue uma tendência. Isto indica que este conjunto é apropriado para uma calibração.

Realizou-se uma Análise de Componentes Principais (PCA), centrando os dados na média e utilizando 3 componentes principais, descrevendo 99,0033 % da variância total (quantidade de informação). Uma importante característica deste conjunto de dados pode ser observada na representação gráfica dos *scores* obtidos por PCA (coordenadas no novo sistema de eixos cartesianos), na Figura 6.3.

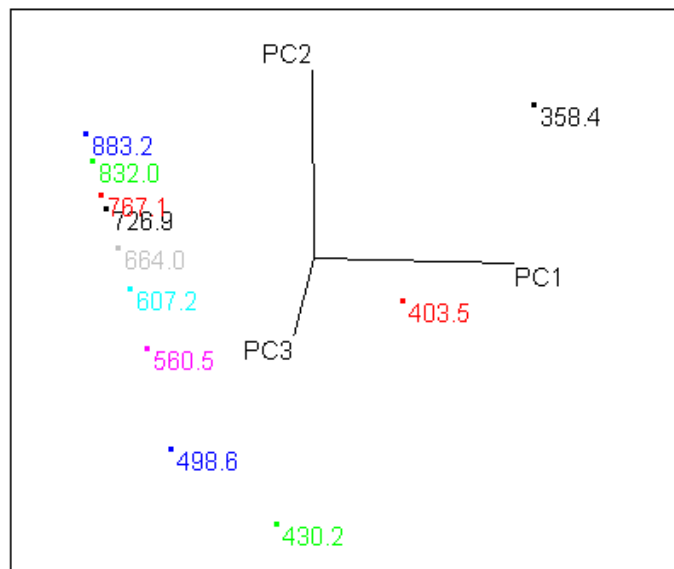


Figura 6. 3: Scores em PCA para o Bagaço de Cana

É possível observar um alinhamento seqüencial entre as temperaturas de experimento. À medida em que a temperatura cai, o espaçamento entre os dados é maior, até que abaixo de 500 °C o comportamento tem uma abrupta alteração. Este fato é um indicador de que, provavelmente, as amostras abaixo de 500 °C constituam um grupo distinto e não possam ser modeladas juntamente com as demais. Para excluir qualquer dúvida, foi feita uma Análise Hierárquica de Clusters (HCA), que objetiva agrupar as amostras de acordo com o seu comportamento. Utilizou-se conexão completa, e os resultados de HCA são mostrados na Figura 6.4.

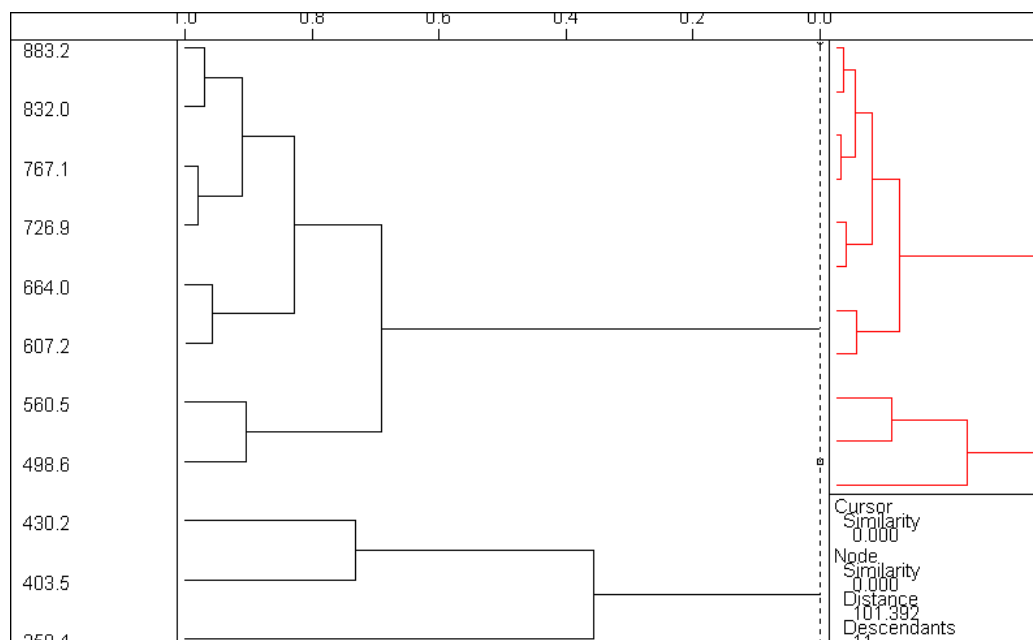


Figura 6. 4: HCA para o Bagaço de Cana

O dendrograma da Figura 6.4 mostra que o HCA agrupa as temperaturas em dois grupos: de 358,4 °C à 430,2 °C, e de 498,6 °C à 883,2 °C. Mais uma vez, temos um indicativo de que abaixo de 500 °C a pirólise do bagaço de cana ocorre por um mecanismo diferente. Este fato é concordante com o que se afirma na literatura corrente, ou seja, o processo de pirólise de materiais lignino-celulósicos ocorre em duas etapas: degradação da celulose e hemicelulose à temperaturas mais baixas, e degradação da lignina à temperaturas mais altas. Há alguma divergência com relação às temperaturas de transição entre estas duas etapas, mas a análise das curvas de TGA do presente trabalho mostra que esta transição ocorre próximo à 400 °C.

Desta forma, optou-se por excluir as três amostras de menor temperatura do conjunto e fazer a calibração à partir de 500 °C. Para a calibração, foi usado o algoritmo PLS, visto que este utiliza nos cálculos os dados de ambas as matrizes, X e Y.

É importante observar se a análise feita pelo software *Pirouette* sugere que amostras ou variáveis sejam descartadas para melhorar o modelo de calibração. A análise da possibilidade de exclusão das amostras é feita pelo gráfico de *Leverage* vs. Resíduo de Student, na Figura 6.5.

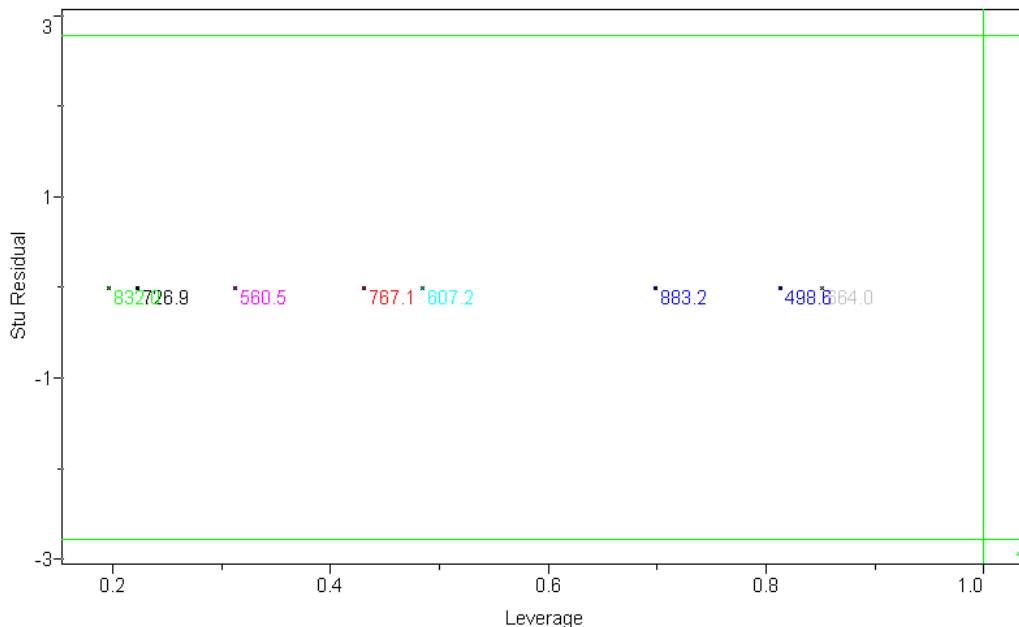


Figura 6. 5: Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para o Bagaço de Cana

Uma vez que não há amostras fora do limite de confiança representado pelas linhas em verde, não há necessidade de excluir nenhuma delas. A análise do comportamento das variáveis é feita através dos gráficos de *Loadings* e Vetor de Regressão, nas Figuras 6.6 e 6.7.

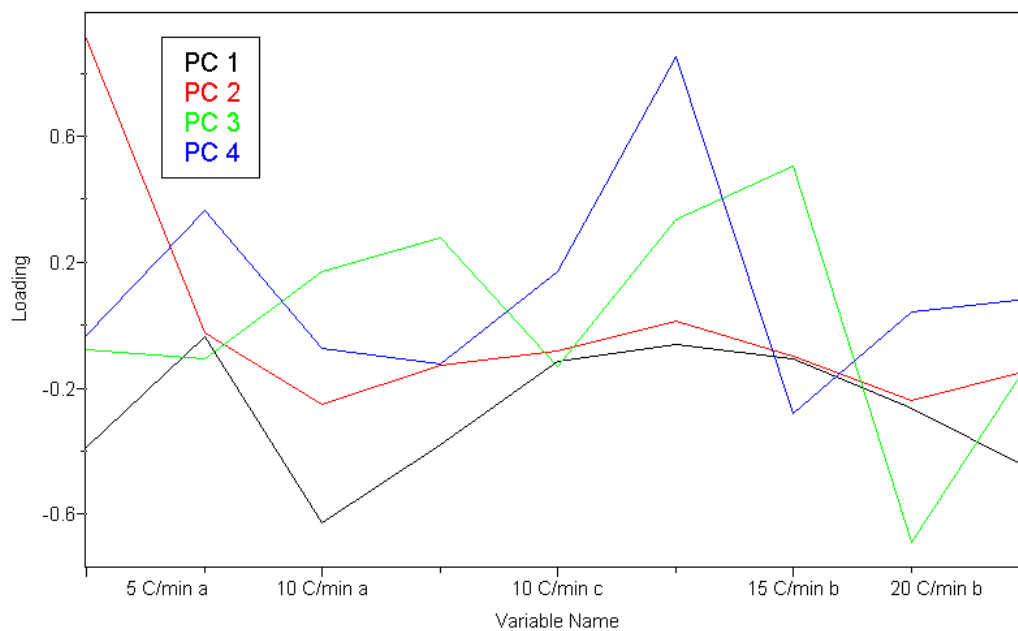


Figura 6. 6: Gráfico de Loadings em PLS para o Bagaço de Cana

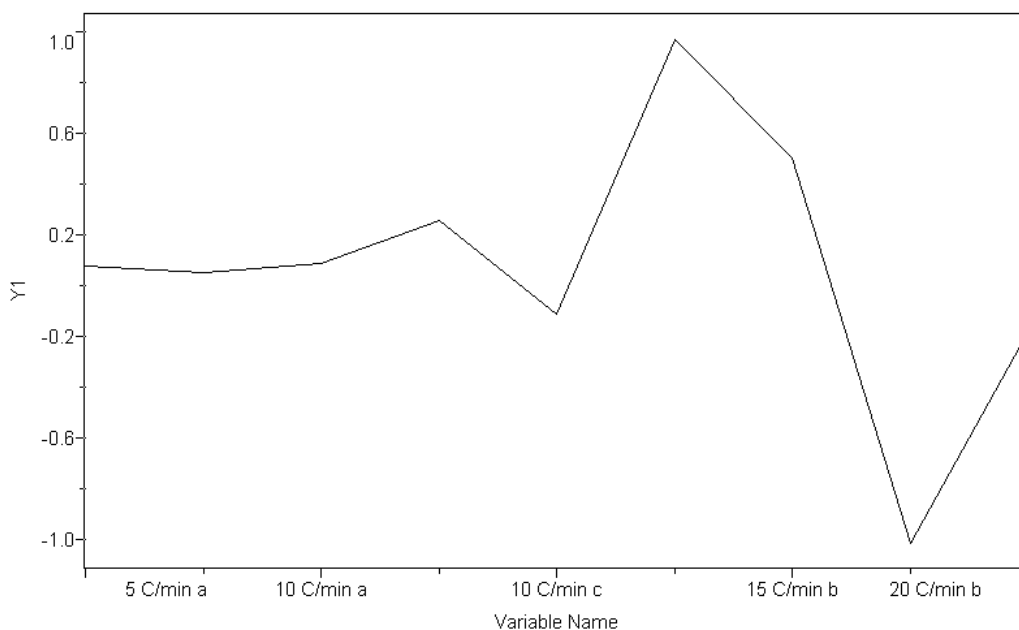


Figura 6. 7: Gráfico de Vetor de Regressão em PLS para o Bagaço de Cana

A análise dos gráficos mostra que não há nenhuma variável que tenha pouco peso simultaneamente nos *loadings* e no vetor de regressão, de forma que a seleção de variáveis não é necessária para o Bagaço de Cana.

A Tabela 6.1 mostra os erros SEV, Press Val e o coeficiente de correlação r da calibração obtidos em função do número de componentes principais.

Tabela 6. 1: Parâmetros da Calibração para o Bagaço de Cana

	SEV	Press Val	r
PC 1	0,3561	1,0146	0,7333
PC 2	0,4173	1,3933	0,8411
PC 3	0,3603	1,0388	0,9558
PC 4	0,3430	0,9410	0,9939

Observa-se que, com 4 componentes principais, consegue-se estabilizar os erros de previsão SEV e Press Val e obter um coeficiente de correlação da reta entre os dados previstos pelo modelo e os reais superior à 99 %.

O vetor de regressão β obtido assume a seguinte forma para o Bagaço de Cana:

$$\beta_{\text{Bagaço}} = \begin{bmatrix} 0,0805 \\ 0,0550 \\ 0,0866 \\ 0,2559 \\ -0,1131 \\ 0,9696 \\ 0,5056 \\ -1,0122 \\ -0,1829 \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

6.2 Capim-elefante

A visualização dos dados originais do Capim-elefante é mostrada nas Figuras 6.8 e 6.9. O comportamento das variáveis nos dados obtidos para o Capim-elefante é similar ao observado para o Bagaço de Cana. A Figura 6.8 mostra que não há grandes variações de magnitude de uma variável para outra, indicando que centrar os dados na média é um pré-processamento apropriado, e na Figura 6.9, observamos menor tendência no comportamento dos dados quando comparado ao Bagaço de Cana.

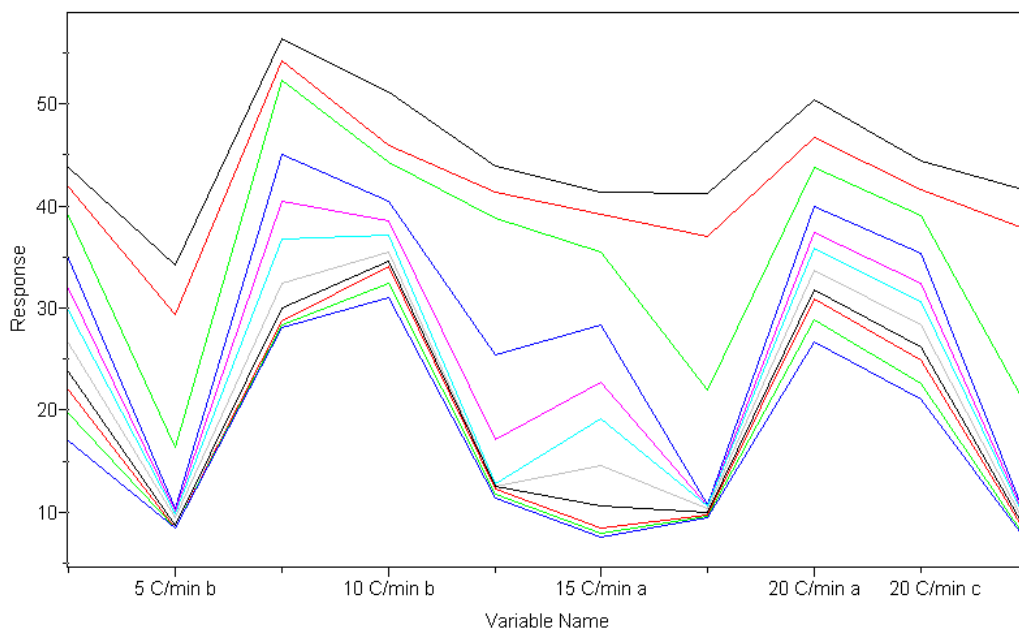


Figura 6. 8: Representação das variáveis para o Capim-elefante

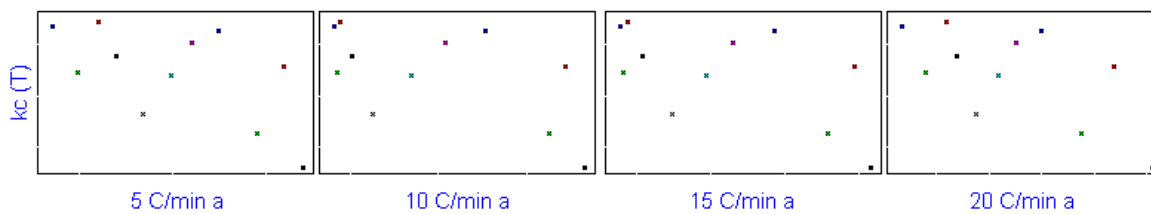


Figura 6. 9: Correlação entre k_c e as variáveis para o Capim-elefante

Realizou-se uma Análise de Componentes Principais com o intuito de extrair informações sobre o conjunto de dados. Com 4 componentes principais (99,9273 % de variância), obteve-se o gráfico de *scores* mostrado na Figura 6.10.

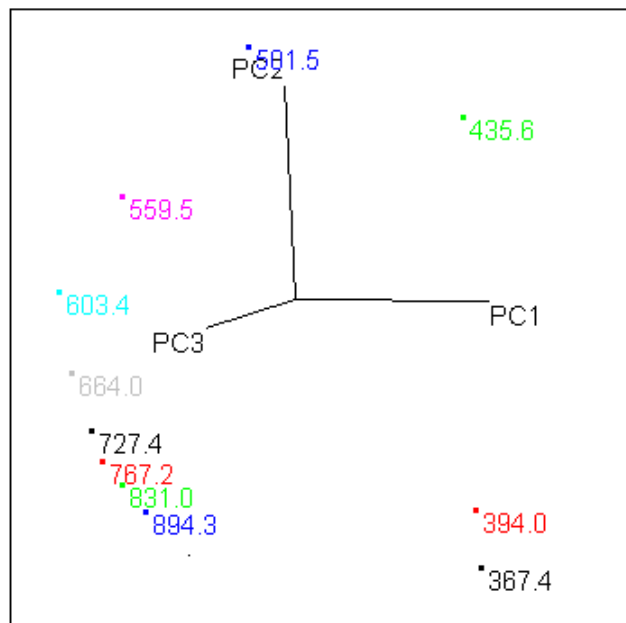


Figura 6. 10: Gráfico de Scores em PCA para o Capim-elefante

Assim como observado para o Bagaço de Cana, observa-se um sequenciamento das amostras (temperaturas), cujo espaçamento aumenta à medida que a temperatura cai. As amostras abaixo de 500 °C desviam-se deste comportamento.

A Análise Hierárquica de Clusters, com conexão completa, fornece mais informações sobre o conjunto de dados, conforme a Figura 6.11. O HCA confirma o comportamento já observado em PCA, ou seja, as amostras abaixo de 500 °C pertencem à um grupo distinto e não devem ser modeladas junto com as demais. Excluiu-se então as temperaturas de 435,6 °C, 394,0 °C e 367,4 °C do conjunto de dados do Capim-elefante.

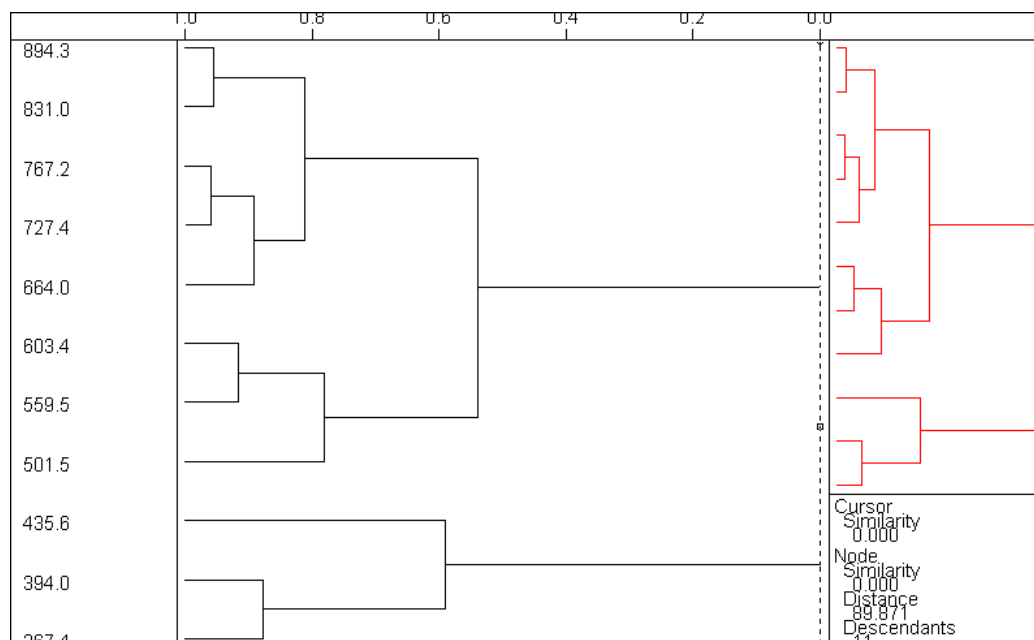


Figura 6. 11: HCA para o Capim-elefante

Realizou-se um PLS com os dados centrados na média e usando 4 componentes principais. O gráfico de *Leverage* vs. Resíduo de Student oferece informações sobre a presença de *outliers* no conjunto de dados, conforme a Figura 6.12.

A Figura 6.12 mostra que nenhuma das amostras localiza-se fora da região de limite de confiança, portanto não há necessidade de retirada de nenhuma amostra (além das 3 retiradas anteriormente). A análise do comportamento das variáveis é feita através da análise dos *loadings* e do vetor de regressão, de acordo com as Figuras 6.13 e 6.14.

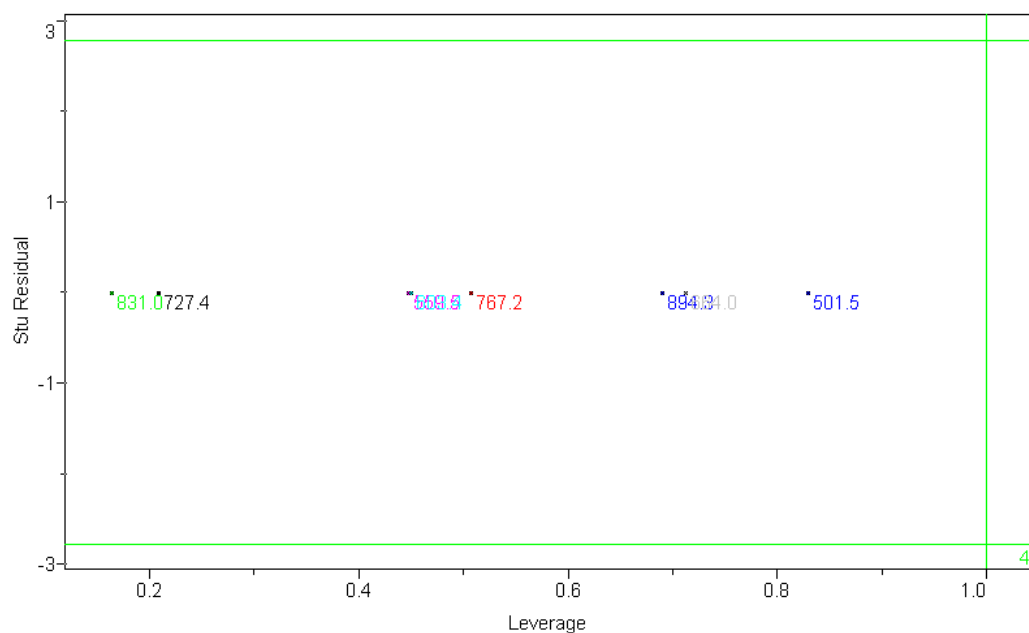


Figura 6. 12: Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para o Capim-elefante

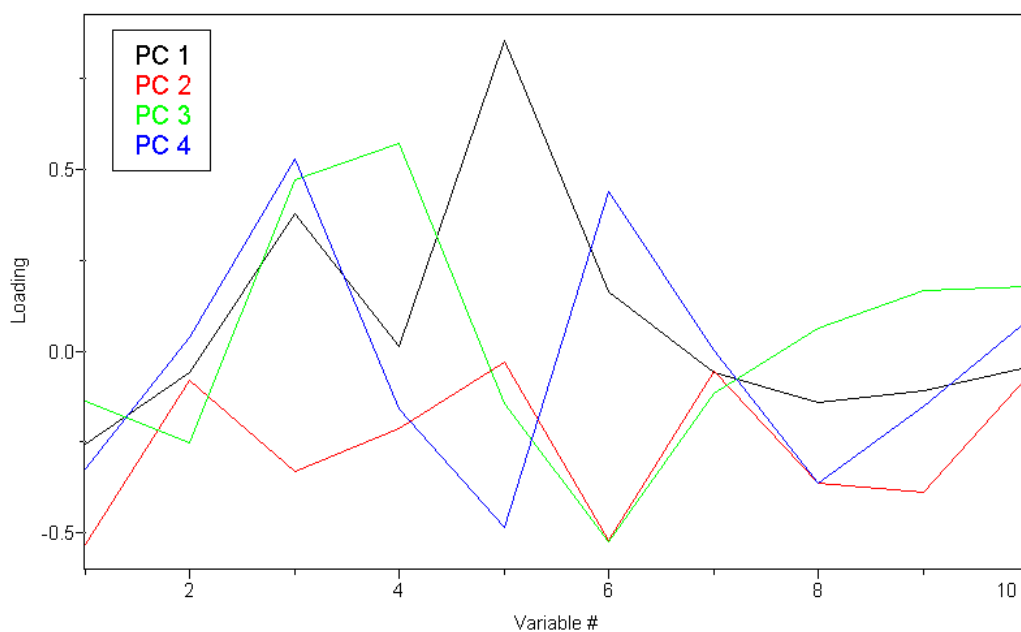


Figura 6. 13: Loadings em PLS para o Capim-elefante

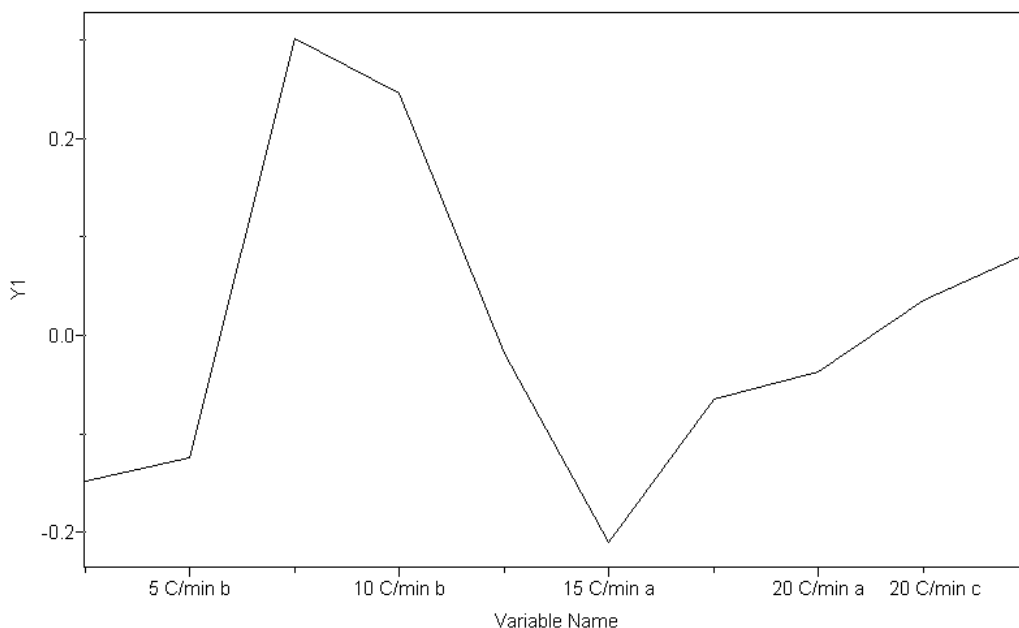


Figura 6. 14: Vetor de Regressão em PLS para o Capim-elefante

A análise dos *loadings* mostra que a variável correspondente ao experimento com taxa de aquecimento 15 °C/min – ensaio b possui valores muito próximos de zero, ou seja, possui pouca influência dentro do modelo construído. Observa-se também que o valor desta variável no vetor de regressão é muito próximo de zero. Estas observações levam à conclusão de que esta variável deve ser excluída, levando à melhor capacidade de predição do modelo.

Após a etapa de seleção de variáveis, o modelo de calibração é reconstruído, levando aos resultados mostrados na Tabela 6.2:

Tabela 6. 2: Parâmetros da Calibração para o Capim-elefante

	SEV	Press Val	r
PC 1	0,3122	0,7800	0,3476
PC 2	0,2807	0,6306	0,6335
PC 3	0,4144	1,3738	0,8103
PC 4	0,3150	0,7936	0,9116

Com 4 componentes principais, é possível obter baixos erros de previsão, e uma correlação entre os valores previstos e medidos superior à 91 %.

O vetor de regressão obtido para o Capim-elefante é mostrado a seguir:

$$\beta_{\text{Capim}} = \begin{bmatrix} -0,1542 \\ -0,1286 \\ 0,3089 \\ 0,2527 \\ -0,0171 \\ -0,2172 \\ -0,0381 \\ 0,0345 \\ 0,0850 \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

6.3 Serragem

As Figuras 6.15 e 6.16 mostram a visualização dos dados originais para a Serragem:

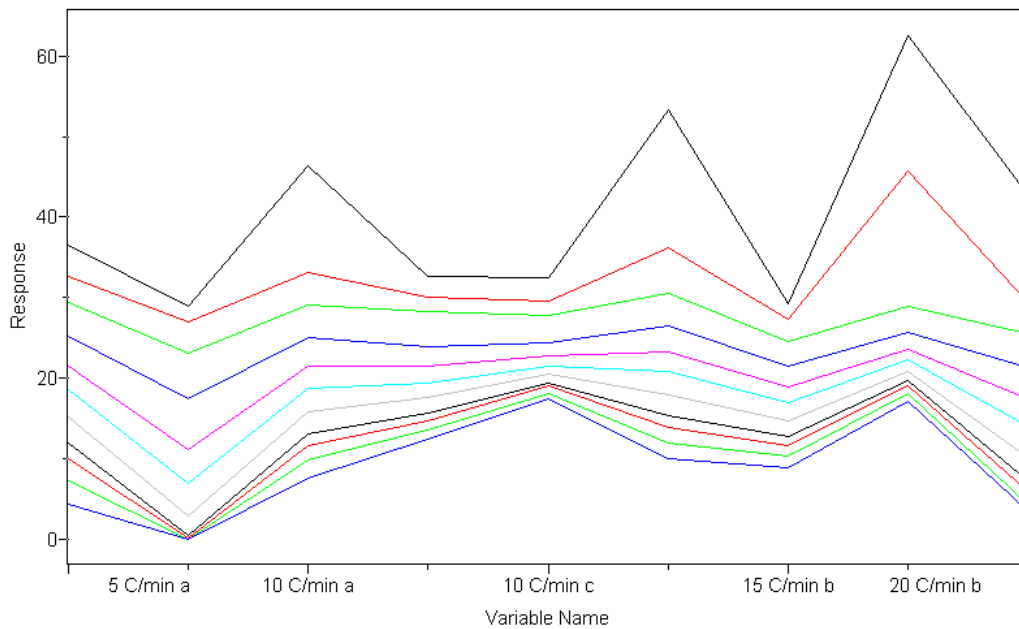


Figura 6. 15: Representação das variáveis para a Serragem

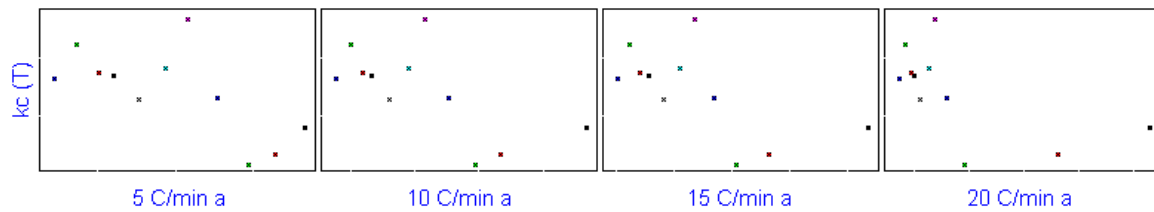


Figura 6. 16: Correlação entre k e as variáveis para a Serragem

A ausência de grandes variações de magnitude das variáveis leva à conclusão de que centrar os dados na média é o pré-processamento mais apropriado. Observa-se uma tendência nos gráficos das constantes de velocidade em função das variáveis.

Realizou-se o PCA com 3 componentes principais, descrevendo 99,7772 % da variância total. Os *scores* obtidos são mostrados na Figura 6.17.

Os *scores* obtidos seguem um comportamento bem definido nas temperaturas mais altas, sendo que as amostras de 394,1 °C e 372,5 °C claramente desviam-se deste comportamento, sugerindo que estas amostras não devam ser calibradas juntamente com as demais.

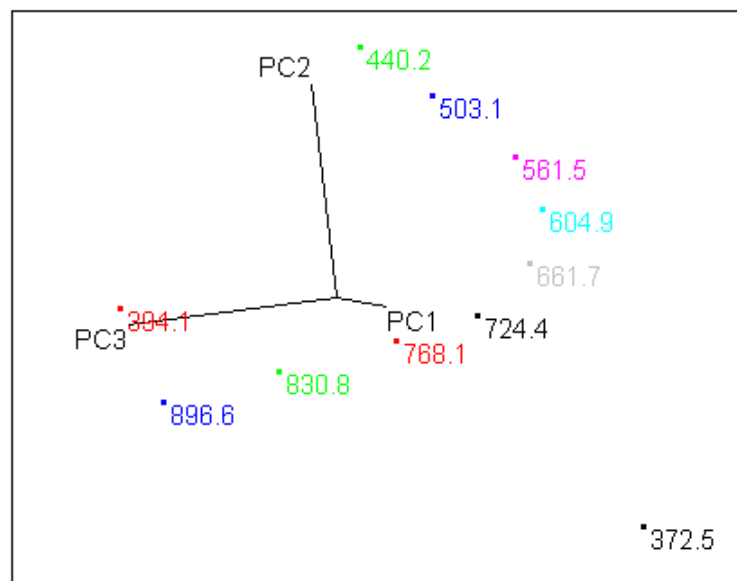


Figura 6. 17: Scores em PCA para a Serragem

O HCA, com conexão completa, fornece informações adicionais sobre o conjunto de dados, na Figura 6.18:

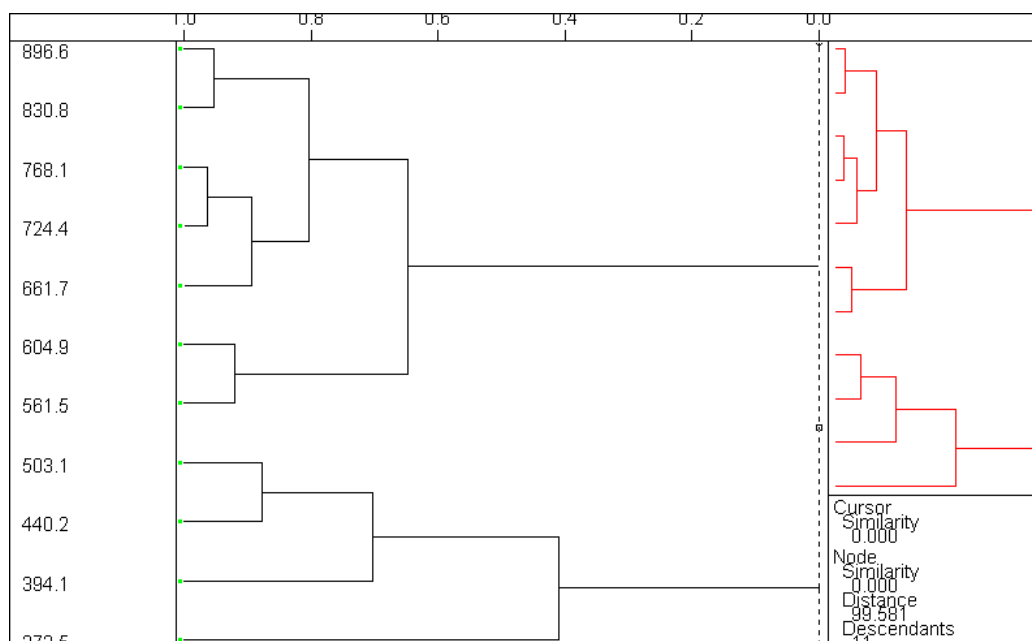


Figura 6. 18: HCA para a Serragem

O dendrograma obtido para a Serragem mostra um comportamento ligeiramente diferente do observado para o Bagaço de Cana e para o Capim-elefante, pois exclui do conjunto principal não somente as amostras abaixo de 500 °C, mas também a amostra de 503,1 °C. Isto significa que esta amostra pertence ao grupo das amostras de menor temperatura e deve ser incluída neste grupo, não fazendo parte do conjunto de calibração.

Realizou-se o PLS com dados centrados na média e 3 componentes principais. A presença de *outliers* foi verificada com o gráfico de *Leverage* vs. Resíduo de Student, na Figura 6.19. Todas as amostras situam-se dentro da região do limite de confiança, de forma que não é necessário retirar mais amostras do conjunto de dados.

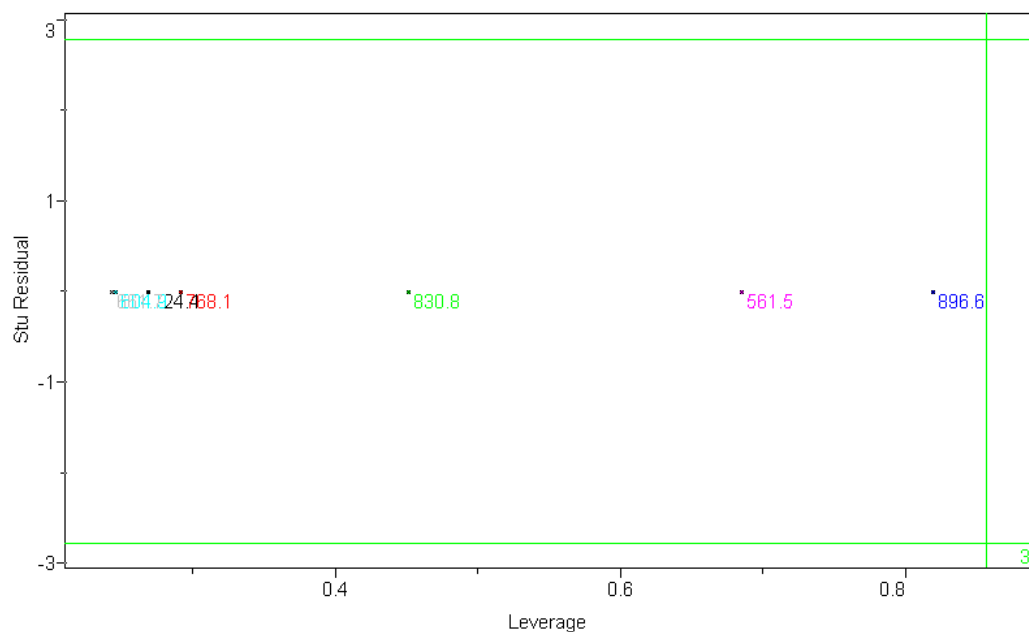


Figura 6. 19: Gráfico de Leverage vs. Resíduo de Student para a Serragem

A análise do comportamento das variáveis foi feita pelo comportamento dos *loadings* e vetor de regressão, nas Figuras 6.20 e 6.21.

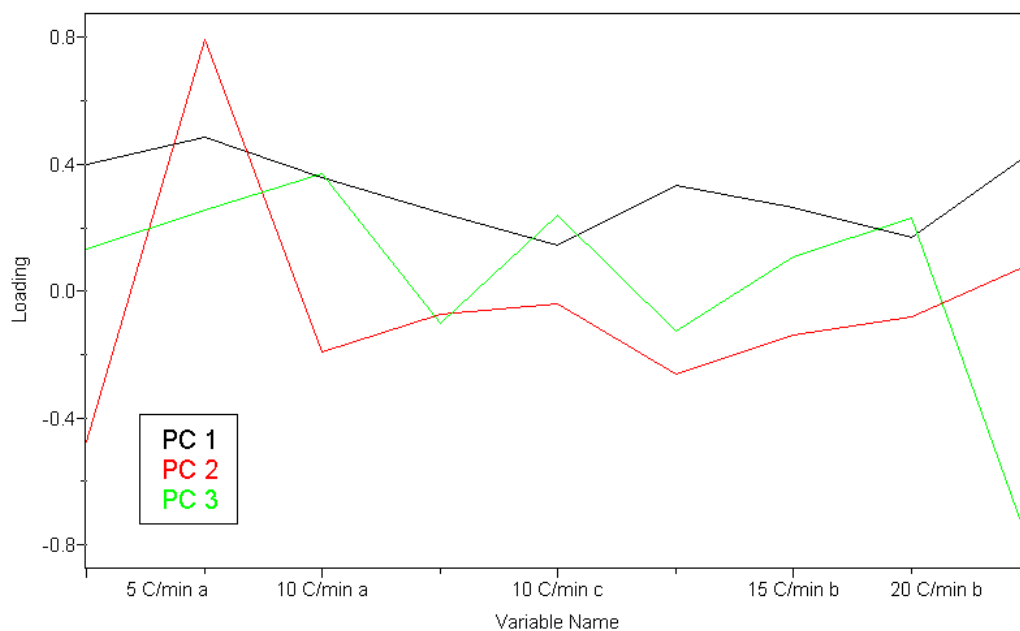


Figura 6. 20: Representação dos loadings em PLS para a Serragem

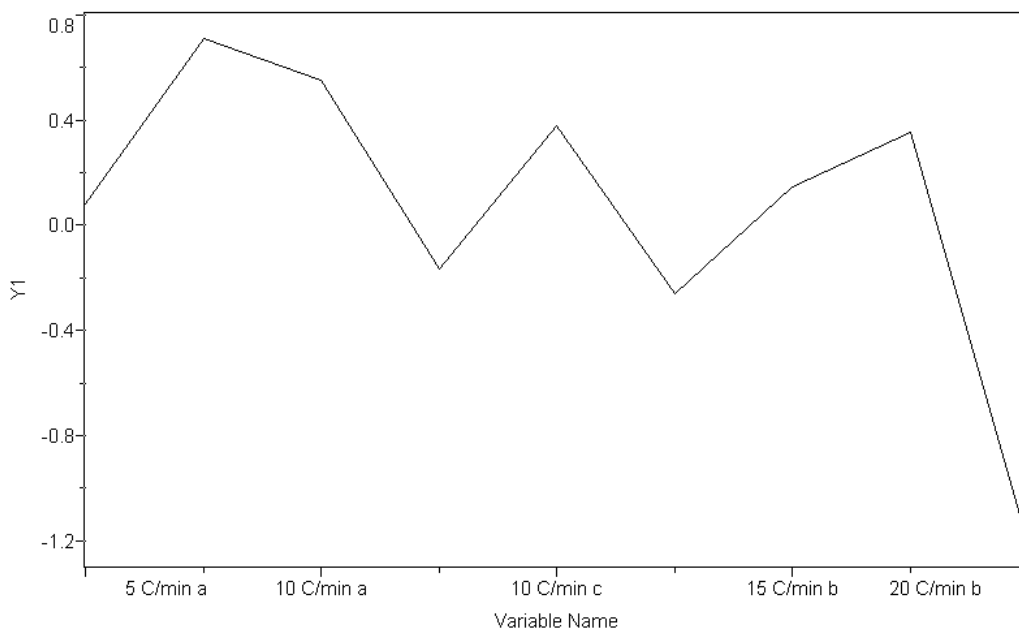


Figura 6. 21: Representação do vetor de regressão obtido para a Serragem

Não há variáveis que apresentem simultaneamente valor próximo de zero nos *loadings* e no vetor de regressão, de forma que a seleção de variáveis não é necessária.

Os resultados da calibração são resumidos na Tabela 6.3:

Tabela 6. 3: Parâmetros da Calibração para a Serragem

	SEV	Press Val	r
PC 1	0,5685	2,2620	0,4080
PC 2	0,6563	3,0154	0,6944
PC 3	0,7014	3,4440	0,9314

Com 3 componentes principais, obtém-se baixo erro de previsão do modelo e mais de 93 % de correlação entre os dados previstos e reais.

O vetor de regressão obtido para a Serragem é mostrado a seguir:

$$\beta_{\text{Serragem}} = \begin{bmatrix} 0,0828 \\ 0,7092 \\ 0,5527 \\ -0,1659 \\ 0,3799 \\ -0,2600 \\ 0,1480 \\ 0,3561 \\ -1,2055 \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

6.4 Parâmetros Cinéticos

Neste ponto da análise, uma vez conhecida a faixa de temperaturas para as quais é possível fazer a calibração (de 500 °C à 900 °C para o Bagaço de Cana e Capim-elefante e de 550 °C à 900 °C para a Serragem), os parâmetros cinéticos da pirólise das biomassas podem ser calculados de duas formas:

- Diretamente à partir dos dados obtidos em Leito Fluidizado (LF);
- Usando os resultados preditos pela Análise Multivariada, ou seja, partindo das curvas de TGA e calculando as constantes de velocidade em Leito Fluidizado com o auxílio do Vetor de Regressão.

A Tabela 6.4 compara as constantes de velocidade obtidas das duas formas. A boa capacidade de previsão do modelo de calibração também pode ser comprovada pela comparação entre os parâmetros cinéticos calculados a partir dos dados da Tabela 6.5: a Energia de Ativação (E), a ordem de reação (n) e o fator de frequência (Z). Os parâmetros são calculados pelo método descrito por Alves e Figueiredo (1988), onde usa-se a representação gráfica da Equação 2.31.

Tabela 6. 4: Comparação entre as constantes de velocidade

	Bagaço de Cana		Capim-elefante		Serragem	
Temperatura (°C)	LF	TGA	LF	TGA	LF	TGA
500	1,2014	1,1968	1,9268	1,9157	-	-
560	1,3469	1,3799	1,8308	1,8662	2,6989	2,6451
605	1,4136	1,3560	1,5749	1,5568	1,8296	1,8411
665	0,805	0,8071	1,2621	1,2578	1,3016	1,5161
725	1,7848	1,8761	1,7178	1,6926	1,7178	1,4213
765	2,1675	2,1416	1,9936	1,9068	1,7732	1,9236
830	2,2335	2,1457	1,5948	1,8193	2,2598	2,2053
890	2,1589	2,2081	1,9630	1,8487	1,6694	1,6977

A Tabela 6.5 mostra os resultados, comparando os parâmetros obtidos das duas formas descritas. Os resultados mostram que é possível construir modelos de calibração lineares, os quais permitam obter os parâmetros cinéticos de pirólise de biomassas em Leito Fluidizado partindo de dados de experimentos de TGA, uma vez conhecidos os vetores de regressão.

Tabela 6. 5: Comparação entre os parâmetros cinéticos

	E (KJ/mol)		n		Z (min⁻¹)	
	LF	TGA	LF	TGA	LF	TGA
Bagaço de Cana	13,52	13,55	1	1	8,644	8,682
Capim-elefante	0,22	0,34	1	1	1,764	1,794
Serragem	4,96	3,73	1	1	3,134	2,725

A próxima pergunta que ocorre é: como obter o vetor de regressão para materiais lignino-celulósicos sobre os quais exista interesse de degradação térmica, para que seja possível estimar a cinética de pirólise em Leito Fluidizado a partir de curvas de TGA?

A resposta à esta pergunta pode começar na representação gráfica dos vetores de regressão, Figura 6.22.

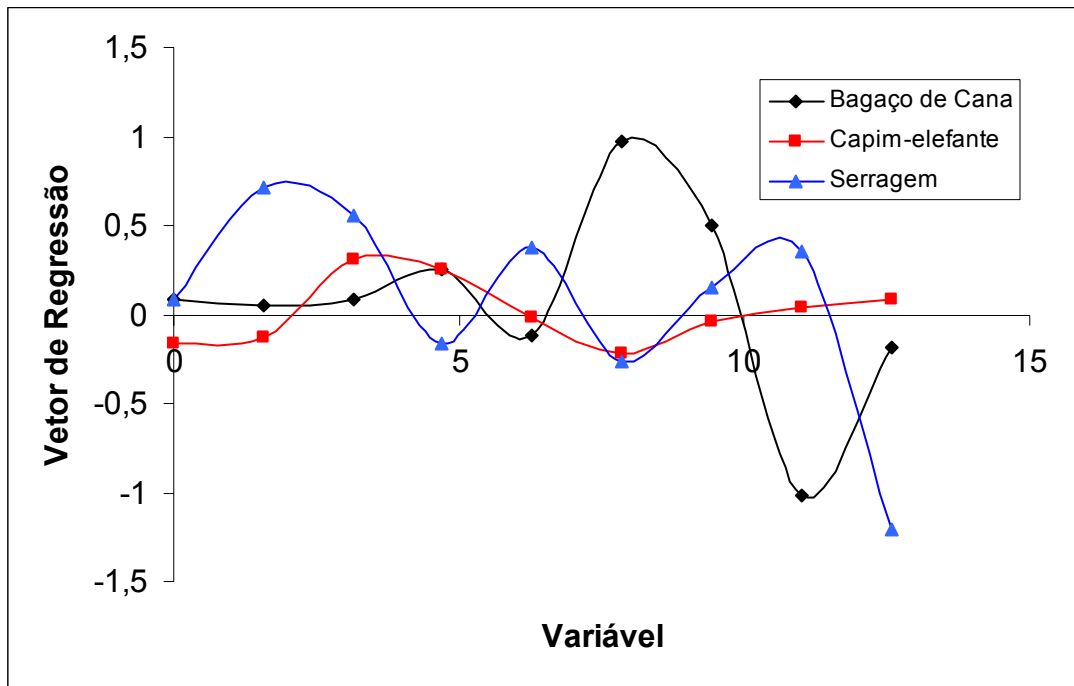


Figura 6. 22: Vetores de Regressão

As linhas de tendência que acompanham os pontos possuem claramente um comportamento oscilatório em todas as biomassas. Isto sugere que os vetores de regressão seguem aproximadamente um comportamento do tipo $f(x) = A \cdot \sin(\omega \cdot x + x_0)$, onde A é a amplitude da oscilação, ω é a velocidade angular e x_0 é a fase inicial.

As seguintes funções foram ajustadas para as biomassas:

- $f(x) = \sin(x)$ para o Bagaço de Cana,
- $f(x) = 0,3 \sin(0,8x - 1,5)$ para o Capim-elefante,
- $f(x) = 0,4 \sin(1,34x)$ para a Serragem.

A representação gráfica destes ajustes é mostrado à seguir, nas Figuras 6.23, 6.24 e 6.25.

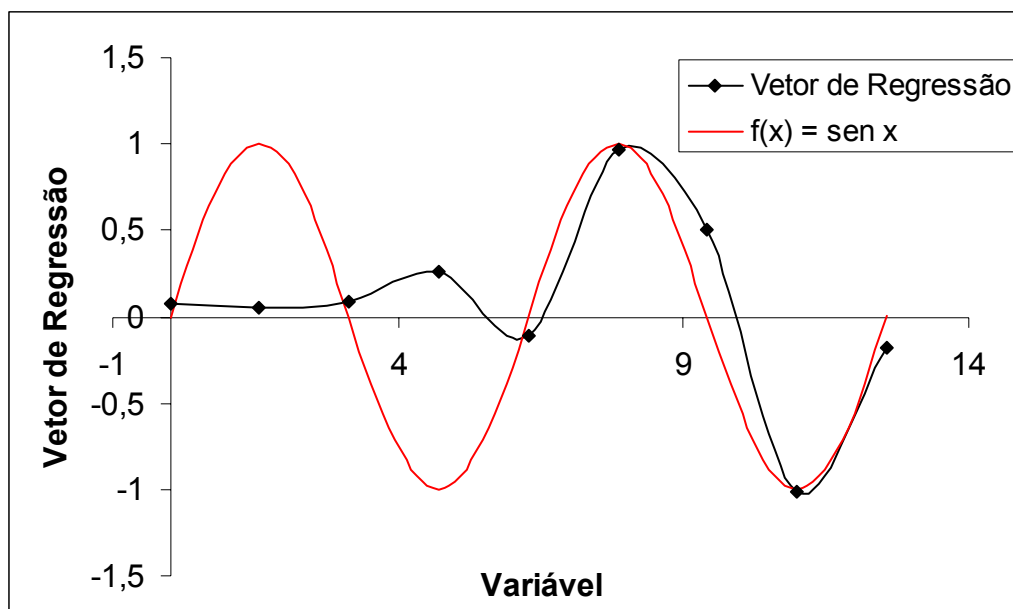


Figura 6. 23: Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para o Bagaço de Cana

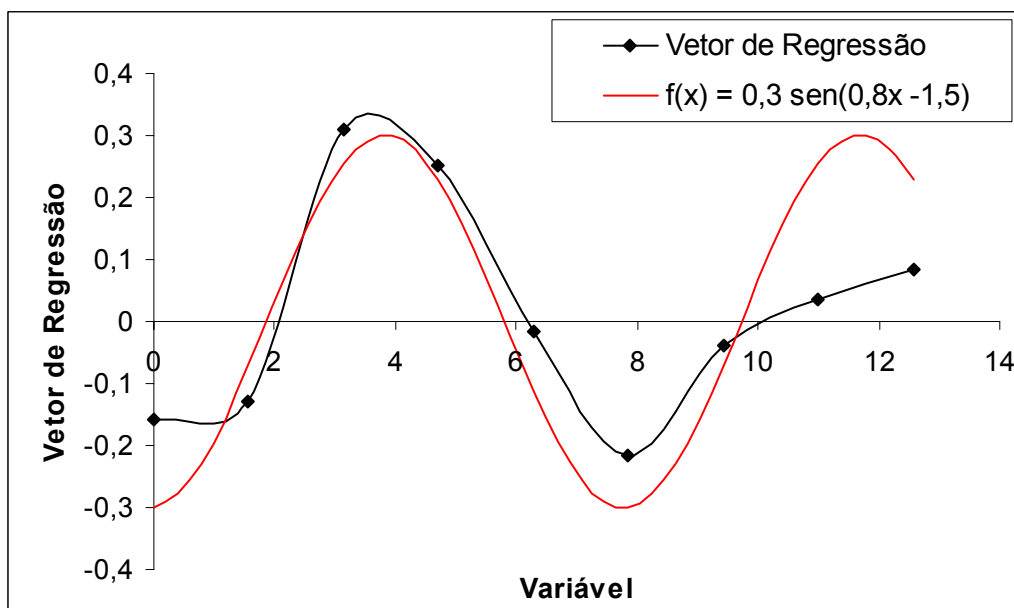


Figura 6. 24: Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para o Capim-elefante

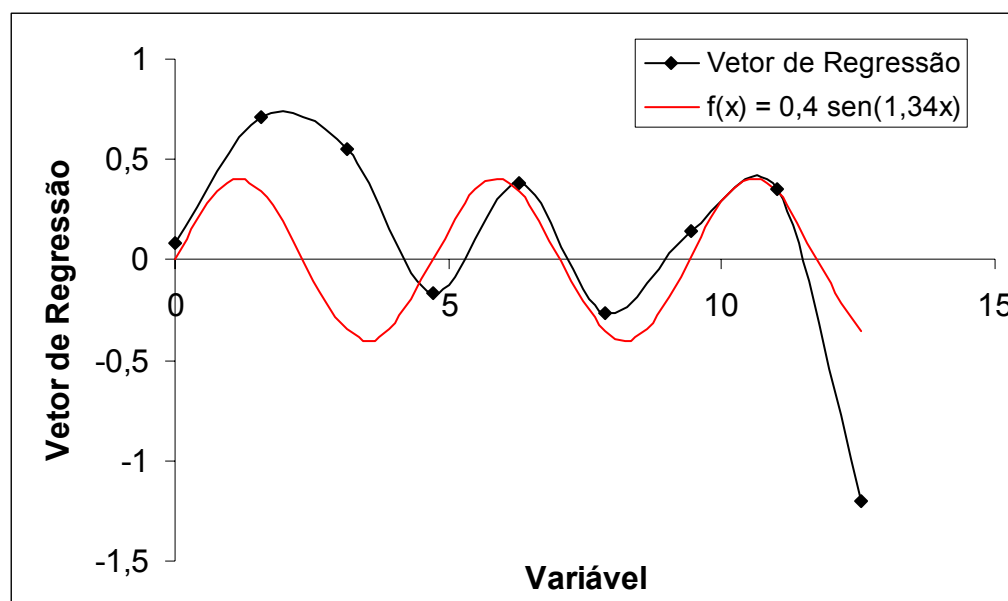


Figura 6. 25: Ajuste da função seno ao Vetor de Regressão para a Serragem

Observa-se que a função periódica é capaz de estimar com boa proximidade a maior parte dos pontos nos gráficos para todas as biomassas, sugerindo que a função seno pode ser usada para calcular o vetor de regressão de materiais lignino-celulósicos. Desta forma, o problema de determinação do vetor de regressão se resume à determinação dos parâmetros A , ω e x_0 .

Acredita-se que esses parâmetros possam estar fortemente relacionados com propriedades das biomassas, como a quantidade de lignina, % de C ou Poder Calorífico Inferior. Para que seja possível fazer um estudo destas correlações, seria necessário fazer experimentos de TGA e Leito Fluidizado com uma quantidade maior de materiais lignino-celulósicos de direntes composições. No presente trabalho foram estudadas 3 biomassas, ou seja, 3 pontos experimentais para serem correlacionados, insuficientes para uma análise deste tipo.

Uma vez determinada a dependência entre os parâmetros da função seno que descreve o vetor de regressão e as propriedades da biomassa, sugerimos que um novo procedimento para determinação dos parâmetros cinéticos de qualquer biomassa à partir de curvas de TGA pode ser dado como a seguir:

1. Nove experimentos de TGA nas taxas de aquecimento 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min. Estes dados constituem a matriz X .
2. Determinação das propriedades da biomassa necessárias para o cálculo de A , ω e x_0 .
3. Cálculo do Vetor de Regressão β usando a função $f(x) = A \cdot \sin(\omega \cdot x + x_0)$
4. Cálculo da matriz Y (Constantes de velocidade no leito fluidizado) pela Equação 3.9.
5. Cálculo dos parâmetros cinéticos E , Z e n .

Este método, além de computacionalmente muito simples, possuiria uma vantagem em relação aos demais disponíveis na literatura: é otimizado para determinar os parâmetros cinéticos *em leito fluidizado*, aumentando a sua aplicabilidade em situações práticas.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Foi proposta neste trabalho uma Metodologia de Cálculo, baseada em conceitos de Análise Multivariada, para correlacionar dados experimentais de Leito Fluidizado com dados de Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram que:

- A taxa de aquecimento não é um parâmetro de influência significativa na pirólise, dentro da faixa usada em experimentos de TGA (5 – 20 °C/min).
- A determinação da quantidade de lignina das amostras pode ser realizada facilmente com curvas de TGA, pelo método de Ghetti et al (1996).
- A perda de massa em curvas de TGA apresenta 3 etapas: perda de umidade (até 100 °C), degradação da celulose e hemicelulose (250 °C - 400°C), e degradação da lignina (400°C - 900°C).
- A emissão de CO em Leito Fluidizado caracteriza-se por dois comportamentos distintos: abaixo de 500 °C, onde não foi possível construir um modelo de calibração, e de 500°C à 900 °C, que foi calibrado usando a Metodologia de Cálculo proposta neste trabalho, apresentando boa capacidade de predição.

- Os vetores de regressão obtidos permitem calcular parâmetros cinéticos em Leito Fluidizado partindo de curvas de TGA. Os resultados obtidos foram comparados com os parâmetros calculados diretamente pelo leito, apresentando excelente concordância.
- Os vetores de regressão seguem aproximadamente o comportamento de uma função $f(x) = A \cdot \sin(\omega \cdot x + x_0)$.
- Não foi possível construir modelos de calibração para as amostras abaixo de 500 °C, pois não houve número de amostras suficientes. Entretanto, verifica-se por meio das curvas de TGA que a perda de massa das biomassas abaixo de 500 °C é muito significativa (entre 70 e 80 % da massa total), sugerindo a importância de se construir modelos de calibração também nesta faixa de temperatura.
- Como sugestão de trabalhos futuros, citamos a repetição das análises feitas neste trabalho com um número maior de biomassas de diferentes composições, buscando conhecer a relação entre as propriedades das biomassas e os parâmetros da função seno do vetor de regressão. Isto pode levar à um novo método matemático de determinação dos parâmetros cinéticos em Leito Fluidizado, partindo de curvas de TGA.
- Outra sugestão seria a adaptação do reator de leito fluidizado para a realização de ensaios abaixo de 350 °C, à fim de obter-se um número de amostras suficientes para a realização de calibrações à temperaturas mais baixas. Isto pode ser feito, por exemplo, por meio de resfriamento do gás de fluidização.

Referências Bibliográficas

Agarwal, P.K.; Genetti, W.E.; Lee, Y.Y. Model for Devolatilization of Coal Particles in Fluidized Beds. *Fuel*, v. 63, pp.1157-1165, 1984.

Alves, S.S.; Figueiredo, J.L. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials by Multistage Isothermal Thermogravimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 13, pp.123-134, Elsevier App.Sc.Pub., Amsterdã, 1988.

Antal, J.R., Várhegyi, G.; Jakab, E. Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited. *Ind.Eng.Chem.Res.*, v.37, pp. 1267-1275, 1998.

American Society For Testing Materials, 1983 Annual Book of ASTM Standards, *D-3172*, vol. 05.05, pp. 386-394, Philadelphia:, 1983.

American Society For Testing Materials, 1983 Annual Book of ASTM Standards, *D-3173*, vol. 05.05, pp. 395-397, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

American Society For Testing Materials, 1983 Annual Book of ASTM Standards, *D-3174*, vol. 05.05, pp. 398-400, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

American Society For Testing Materials, 1983 Annual Book of ASTM Standards, *D-3175*, vol. 05.05, pp. 401-405, Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1983.

- Aznar, Martín, *Apostila da disciplina Termodinâmica III*, Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, 1998, pp.1.
- Bilodeau, J.F.; Thérien, N.; Proulx, P.; Czernik, S.; Chornet, E. A Mathematical Model of Fluidized Bed Biomass Gasification. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.71, n. 4, pp.549-557, 1993.
- Bingyan, X.; Chuangzhi, W.; Zhengfen, L.; Guang, Z.X. Kinetic study on biomass gasification. *Solar Energy*, v. 49, n.3, pp. 199-204, 1992.
- Castillo, S.; Bennini, S.; Gas, G.; Traverse, J.P. Pyrolysis Mechanisms Studied on Labelled Lignocellulosic Materials: Methods and Results. *Fuel*, v.68, pp.174-177, Feb.1989.
- Chan, J.H.; Balke, S.T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric Analyses. *Polymer Degradation and Stability*, v. 57, pp. 135 - 149, 1997.
- Chan, W.R.; Kelbon, M.; Krieger, B.B. Modelling and Experimental Verification of Physical and Chemical Processes During Pyrolysis of a Large Biomass Particle. *Fuel*, v.64, pp. 1505-1513, November 1985.
- Dermibas, A. Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell. *Bioresource Technology*, v.66, n.3, pp. 247-252, 1998.
- Di Felice, R.; Coppola, G.; Rapagna, S.; Jand, N. Modeling of Biomass Devolatilization in a Fluidized Bed Reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.77, n.2, pp. 325-332, 1999.
- Duval, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. 2th ed. Elsevier Publishing Company, 1963.

- Ekinci, E.; Yalkin, G.; Atakul, H.; Erdem -Senatalar, A. The Combustion of Volatiles from some Turkish Coals in a Fluidized Bed. *J.Inst. Energy*, v. 155, pp. 189-191, 1988.
- Ergundenler, A.E.; Ghaly, A.E. A Comparative-Study on the Thermal-Decomposition of 4 Cereal Straws in an Oxidizing Atmosphere. *Bioresource Technology*, v.50, n. 3, pp.201-208, 1994.
- Ferreira, Márcia M. C.; Antunes, Alexandre M.; Melgo, Marisa S.; Volpe, L.O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. *Química Nova*, v.22, nº 5, pp. 724, 1999.
- 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.
- Figueiredo, J.L.; Valenzuela, C.; Bernalt, A.; Encinar, J.M. Pyrolysis of Holmoak Wood: Influence of Temperature and Particle Size. *Fuel*, v. 68, pp.174-177, Feb.1989.
- Ghetti, P.; Ricca, L.; Angelini, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products, *Fuel*, v.75, n.5, 1996.
- Gronli, M.; Antal J.R.; Várhegyi, G. A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry, *Ind.Eng.Chem.Res.*, v.38, pp. 2238-2244, 1999.
- Gulur, I.; Franco, C.; Mascarenhas, F.; Jogo, M. Pyrolysis of Forestry Waste in a Fluidized Bed Reactor Produce Medium Calorific Gaseous Fuel, *Pyrolysis and Gasification*, ed. Ferrero, G.L., Maniatis, K., Buekens, A. and Bridgwater, A.V., Elsevier App. Sc. Pub., 1989.
- Hall, D.O. Biomass energy. *Energy Policy – Renewables series*, pp.711-737, 1991.
- Holman, J.P. *Experimental Methods for Engineers*. 6^o Ed., Mc Graw Hill, cap. 3, 1994.

- Horovitz, H.H.; Metzger G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces. *Analytical Chemistry*, v. 35, n.10, pp. 1464 -1468, 1963.
- Keatch, C.J.; Dollemore, D. *An Introduction to Thermogravimetry*, 2th Edition, Heyden & Son Ltda., 1975.
- Lakshmanan C. C., White N. A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics. *Energy and Fuels*, v.8, pp. 1158 - 1167, 1994.
- Lora, E. S.; Soler, P. B. Determinación de parámetros cinéticos que rigen el processo de decomposición térmica y combustión del bagazo, *Ingenieria Energética*, v.9, n.2, 1988.
- Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, v.17, pp. 19-31, 1999.
- Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. Kinetics of the thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere, *Energy Sources*, v.21, n. 9, pp. 773-784, 1999.
- Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. Determination of Reaction Kinetics of Rice Husks in Air Using Thermogravimetric Analysis. *Energy Sources*, v.21, pp. 899-911, 1999.
- Meier, D.; Faix., O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review. *Bioresource Technology*, v.68, pp.71-77, 1997.
- Ministério Das Minas e Energia. *Balanço Energético Nacional*. Brasília, 2002.
- Orfão, J.J.M.; Antunes, F.J.A.; Figueiredo, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reaction model. *Fuel*, v.78, n.3, pp.349-358, 1999.
- Pera, Hildo. *Geradores de Vapor D'água*. Editora Fama, São Paulo – SP, 2º Ed

- Pillai, K.K. Devolatilization and Combustion of Large Coal Particles in a Fluidized Bed. *Journal of the Institute of Energy*, p.3-7, March 1985.
- Pillai, K.K. The Influence of Coal Type on Devolatilization and Combustion in Fluidized Beds, *Journal of the Institute of Energy*, n. 54, pp. 142-150, Sept. 1981.
- Pillai, K.K. A Schematic for Coal Devolatilization in Fluidized Bed Combustors. *Journal of the Institute of Energy*, pp.132-133, Sept. 1982.
- Rao, T.R.; Sharma, A. Pyrolysis rates of biomass materials, *Energy*, v.23, n.11, pp. 973-978, 1998.
- Resende, F.L.P. Avaliação dos parâmetros cinéticos da biomassa. *Relatório Final de Iniciação Científica*, Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, FAPESP, 1997.
- Reed, S.G.T.B. *Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels*. Ed. Marcel Dekker, 1998.
- Reina, J.; Velo, H.; Puigjaner, L. Thermogravimetric Study of the pyrolysis of waste wood. *Thermochimica Acta*, v.320, pp.161-167, 1998.
- Roberts, A.F. A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances. *Combustion and Flame*, n.14, pp.261-272, 1970.
- Ruggiero, M.; Lopes, V. L. R. *Cálculo Numérico: Aspectos teóricos e computacionais*. Editora McGraw-Hill Ltda., São Paulo, 1988, pp.147-148, p.192-197.
- Samolada, M.C.; Vassalos, A. A Kinetic Approach to the Flash Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor. *Fuel*, v.70, pp. 883-889, July 1991.

- Sánchez, C.G. Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. *Tese de Doutorado*, FEM-Unicamp, 1994.
- Semino, D.; Tognotti, L. Modelling and sensitivity analysis of pyrolysis of biomass particles in a fluidized bed. *Computers & Chemical Engineering*, v.22, pp. 699-702, 1998.
- Shamsuddin, A.H.; Williams, P.T. Devolatilization Studies of Oil-Palm Solid Wastes by Thermogravimetric Analysis. *Journal of The Institute of Energy*, n. 65, pp.31-34, March 1992.
- Sharma, A.; Rao, T.R. Kinetics of pyrolysis of rice husk, *Bioresource Technology*, v.67, n.1, pp.53-59, 1999.
- Shufen, L.; Ruizheng, S. Kinetic studies of a lignite char pressurized gasification with CO₂, H₂ and steam. *Fuel*, v. 73, n.3, pp. 413 -416, 1994.
- Silva, E.; Beaton, P. Determinacion de Parametros Cinéticos que Rigem el Proceso de Descomposicion Termica y Combustion del Bagazo. *Ingenieria Energetica*, v.IX, n.2, pp.164-168, 1988.
- Simmons, G.; Sanchez, M. High Temperature Gasification Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n.3, pp.161-171, 1981.
- Srivastava, V.K.; Sushil; Jalan R.K. Development of mathematical model for prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material. *Indian Journal of Chemical Technology*, v.3, pp.71-76, 1996.
- Stubington, J.F. The Role of Coal Volatiles in Fluidized Bed Combustion. *J.Inst.Energy*, v.53, pp.191-195, 1980.

- Van Der Aarsen, F.G.; Beenackers, A.A.C.M.; Van Swaaij, W.P.M. Thermochemical Gaseification in a Pilot Plant Fluidized Bed Wood Gasifier. *Proceedings of Energy from Biomass Conference*, 2th E. C. Conference, pp.425-430, 1983.
- Varhegyi, G.; Szabó, P.; Antal, M.J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates. *Biomass and Energy*, v.7, pp. 69-74, 1994.
- Wildegger-Gaissmaier, A.E.; Argawal, P.K. Drying and Devolatilization of Large Coal Particles Under Combustion Conditions. *Fuel*, v.69, pp.44-52, Jan. 1990.
- Zsakó, J.; Zsakó, J.Jr. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of thermal Analysis*, v. 19, pp. 333 - 345, 1980.

Apêndice A

Procedimento para Determinação de Granulometria

A.1 Capim-elefante

Inicialmente, os sólidos tiveram seu diâmetro reduzido por um moinho de facas. Em seguida, realizou-se peneiramento para separação das partículas menores, com um jogo de três peneiras PRODUTEST/Vibrador (1,68 mm, 1,41 mm, 1,00 mm), com nível de intensidade 9, durante 15 minutos. Os sólidos obtidos no prato abaixo das peneiras foram considerados adequados para o trabalho, e tiveram a sua granulometria determinada pelo seguinte conjunto de peneiras: 1mm; 0,84 mm; 0,71 mm; 0,59 mm; 0,5 mm; 0,42 mm; 0,355 mm; 0,21 mm; 0,105 mm, com nível de intensidade 4, durante 60 minutos. Os resultados são mostrados na Tabela A.1:

Tabela A. 1: Granulometria do Capim-elefante

Faixa de diâmetro de partícula (mm)	Fração mássica (%)
> 1	$0,2432 \pm 0,0001$
$0,84 < d_p < 1$	$7,9144 \pm 0,0001$
$0,71 < d_p < 0,84$	$9,1885 \pm 0,0001$
$0,59 < d_p < 0,71$	$5,8956 \pm 0,0001$
$0,5 < d_p < 0,59$	$17,2680 \pm 0,0001$
$0,42 < d_p < 0,5$	$11,6995 \pm 0,0001$
$0,355 < d_p < 0,42$	$7,6953 \pm 0,0001$
$0,21 < d_p < 0,355$	$24,4745 \pm 0,0001$
$0,105 < d_p < 0,21$	$11,4095 \pm 0,0001$
$d_p < 0,105$	$4,2110 \pm 0,0001$

A.2 Bagaço de Cana

Assim como o Capim-elefante, o Bagaço de Cana também teve o seu diâmetro reduzido por um moinho de facas. Entretanto, neste caso não foi possível realizar uma etapa de peneiramento para redução do diâmetro médio, devido às características do Bagaço de Cana. A etapa adicional de peneiramento retiraria partes distintas do vegetal ao separar apenas os menores diâmetros, obtendo um sólido de constituição diferente da que seria usada em situações práticas. Para a determinação da granulometria, foram utilizadas as seguintes peneiras: 2 mm; 1,68 mm; 1,41 mm; 1 mm; 0,84 mm; 0,71 mm; 0,59 mm; 0,5 mm; 0,42 mm; 0,355 mm. Utilizou-se nível de intensidade 4, durante 1 hora. A Tabela A.2 mostra os resultados obtidos:

Tabela A. 2: Granulometria do Bagaço de Cana

Faixa de diâmetro de partícula (mm)	Fração mássica (%)
> 2	37,5600 ± 0,0010
1,68 < d _p < 2	1,8999 ± 0,0002
1,41 < d _p < 1,68	2,2928 ± 0,0001
1 < d _p < 1,41	6,5146 ± 0,0002
0,84 < d _p < 1	6,5646 ± 0,0002
0,71 < d _p < 0,84	5,7995 ± 0,0002
0,59 < d _p < 0,71	6,1361 ± 0,0002
0,5 < d _p < 0,59	9,3030 ± 0,0002
0,42 < d _p < 0,5	9,0937 ± 0,0002
0,355 < d _p < 0,42	4,4953 ± 0,0001
< 0,355	10,3406 ± 0,0002

A.3 Serragem

A Serragem utilizada neste trabalho não foi submetida à nenhum pré-tratamento para redução do diâmetro médio, pois foi utilizada em projetos anteriores do Orientador, não apresentando problemas devido à transferência de massa.

A granulometria foi determinada com o conjunto de peneiras 1mm; 0,84 mm; 0,71 mm; 0,59 mm; 0,5 mm; 0,42 mm; 0,355 mm; 0,21 mm; 0,105 mm, com nível de intensidade 4, durante 1 hora. Os resultados são mostrados na Figura A.1:

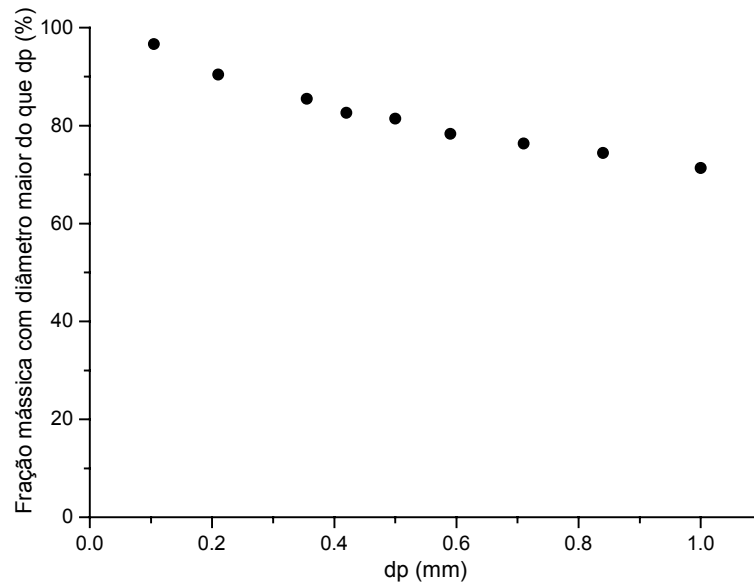


Figura A. 1: Granulometria da Serragem (1º ensaio)

A análise da Figura A.1 mostra que é necessário um conjunto de peneiras de maior diâmetro para a determinação da granulometria da serragem, pois cerca de 75 % dos sólidos possuem diâmetros maiores que 1 mm, o maior diâmetro de peneira usado. Realizou-se portanto um segundo ensaio com o seguinte conjunto de peneiras: 2,00 mm; 1,68 mm; 1,41 mm; 1,00 mm; 0,71 mm; 0,42 mm. Usou-se nível de intensidade 4, durante 1 hora. Os resultados são descritos na Tabela A.3.

Tabela A. 3: Granulometria da Serragem

Faixa de diâmetro de partícula (mm)	Fração mássica (%)
> 2	$9,0858 \pm 0,0001$
$1,68 < d_p < 2$	$5,6813 \pm 0,0001$
$1,41 < d_p < 1,68$	$6,2380 \pm 0,0001$
$1 < d_p < 1,41$	$20,5761 \pm 0,0001$
$0,71 < d_p < 1$	$14,8195 \pm 0,0001$
$0,42 < d_p < 0,71$	$12,0309 \pm 0,0001$
Fundo	$31,5683 \pm 0,0001$

Apêndice B

Procedimento da Análise Elementar

1. Colocam-se os cadinhos a serem utilizados na análise e as respectivas tampas por 1 hora na estufa a 110 °C, para secagem.
2. Colocam-se os cadinhos e as tampas no dessecador por 30 minutos.
3. Pesam-se os cadinhos com as tampas.
4. Coloca-se 1 g de amostra nos cadinhos, tampa-se e pesa-se.
5. Colocam-se os cadinhos destampados e as tampas na estufa por 2 horas a 110 °C.
6. Colocam-se os cadinhos tampados no dessecador por 30 minutos.
7. Pesa-se. Repete-se o procedimento 5 por 30 minutos e pesa-se novamente. Se não houver variação no peso passa-se à etapa seguinte, caso contrário, repete-se. Esta etapa permite determinar a umidade da amostra.
8. Guardar as amostras tampadas no dessecador.
9. Aquecer a mufla à 950 °C.
10. Colocar os cadinhos + amostras na mufla por 6 minutos, destampados. Deixar as tampas na estufa.
11. Colocar os cadinhos no dessecador e tampar. Deixar por 1 hora.
12. Pesar. A diferença obtida na massa corresponde aos voláteis, que evoluíram na mufla.
13. Guardar os cadinhos no dessecador.
14. Com a mufla fria (temp. < 300 °C) colocar os cadinhos destampados, aquecer lentamente até 750 °C e manter nesta temperatura durante duas horas.
15. Colocar no dessecador e tampar. Deixar durante 1 hora ou mais.

16. Pesar. A diferença obtida corresponde ao carbono fixo. Considera-se que o resíduo no interior do cadinho é constituído apenas por cinzas.

Apêndice C

Procedimento de Determinação de Poder Calorífico

A bomba contendo o combustível é colocada no interior de um calorímetro com água, e a ignição é feita através de conexão elétrica externa. A temperatura da água é medida como função do tempo antes e depois do processo de ignição. Um agitador assegura a uniformidade da temperatura da água ao redor da bomba.

Conhecendo-se a massa de água do sistema, a massa e o calor específico do recipiente e a curva de aquecimento da água, a energia liberada durante o processo de combustão pode ser determinada, a partir da relação entre a energia liberada pelo combustível e a energia ganha pela água, que é aquecida. O PCS é determinado a partir dos dados experimentais pela Equação C.1:

$$PCS = \frac{\Delta T_c \cdot A - e_n}{m} \quad (C.1)$$

A elevação de temperatura corrigida corrigida (°C) é dada pela Equação C.2:

$$\Delta T_c = T_c - T_e - q_1(t_{60} - t_e) - q_2(t_e - t_{60}) \quad (C.2)$$

Inicialmente procede-se a pesagem da amostra, utilizando um cadinho e uma balança com precisão de quatro casas decimais. A quantidade de biomassa a ser utilizada deve ser tal que produza a mesma elevação de temperatura na água que 1 g ácido benzóico.

Utiliza-se um fio de algodão de cerca de 15 cm (previamente pesado) para prender o cadinho contendo a amostra ao corpo da bomba, e corta-se um pedaço de fio de Ni-Cr como fio de ignição, para ser ajustado às hastes da bomba. Adiciona-se 1,0 ml de água deionizada no interior do corpo da bomba antes de fechá-la para a colocação do oxigênio. Com a amostra e o fio de ignição no lugar, pressuriza-se a bomba com 30 atm de oxigênio (pressão manométrica).

Adiciona-se 2,7 kg de água à camisa, que é colocada no calorímetro, e introduz-se a bomba em seu interior. Ajustou-se os eletrodos à bomba e o agitador à água na camisa.

Liga-se o agitador e deixa-se permanecer por 6 minutos para atingir o equilíbrio. Usando uma lente de aumento, registra-se então as temperaturas do calorímetro a cada minuto durante 5 minutos. Queima-se a amostra no início do sexto minuto e registra-se o tempo e a temperatura de água. A partir deste momento, registra-se a temperatura a cada 30 segundos. O experimento continua até que as diferenças entre as leituras sucessivas sejam constantes durante 5 minutos.

Remove-se a bomba e faz-se a despressurização de forma que a operação dure mais de um minuto. Lava-se o interior da bomba, incluindo os eletrodos e o suporte da amostra, com um jato fino de água e recolhe-se quantitativamente as águas de lavagem num béquer. Titula-se as águas de lavagem com solução álcali padrão, usando vermelho de metila como indicador. A titulação indica a concentração de ácido nítrico formado na combustão da amostra, o que deve ser considerado no cálculo de PCS, segundo a Equação C.1.

Para cada biomassa, foram realizados no mínimo 3 ensaios de determinação de poder calorífico, pois o experimento é de difícil repetibilidade. Nos casos em que o desvio padrão dos resultados destes ensaios foram superiores à 10 % do desvio padrão, realizou-se um número maior de ensaios. Devido ao fato do desvio padrão neste experimento ser significativamente superior à incerteza de medida dos equipamentos, utilizou-se como valor de erro experimental o desvio padrão, ao invés das incertezas calculadas pela Equação 4.1.

Segundo a Equação C.1, é necessário conhecer o Equivalente em água do calorímetro (A) para o cálculo de PCS. O valor de A é determinado pela bomba calorimétrica, utilizando ácido benzóico como combustível. Uma vez que o PCS do ácido benzóico é conhecido (6318 cal/g), o equivalente em água do calorímetro pode ser determinado pela aplicação da Equação C.1.

A padronização com ácido benzóico foi realizada 3 vezes, obtendo desvio padrão de 1,37 %. O equivalente em água do calorímetro foi 3565 ± 49 cal/g. Observou-se elevação de temperatura de cerca de 2°C , como observa-se na Figura C.1:

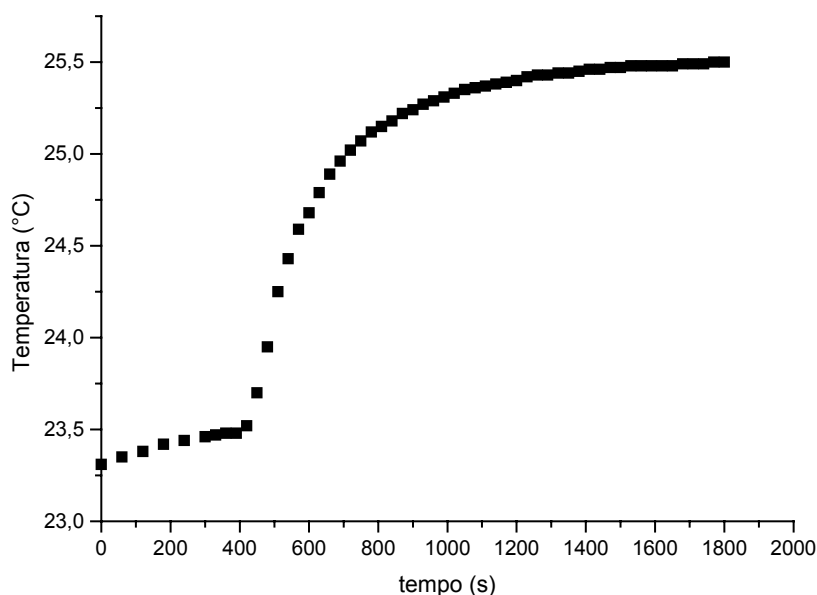


Figura C. 1: Curva de padronização com Ácido Benzóico

Para determinar a quantidade de biomassa a ser utilizada nos ensaios, utilizou-se para estimativa de PCS experimentos previamente realizados no Laboratório de Combustíveis do DETF – FEM – UNICAMP. Para o capim-elefante, estimou-se 15 MJ/Kg (3571 cal/g). Com este Poder Calorífico, seriam necessários 1,75 g de capim para produzir uma elevação de cerca de 2°C na água. Foram realizados 5 ensaios, obtendo um desvio padrão de 5,32 % do valor total, e o PCS igual à 3799 ± 202 cal/g. A Figura C.2 ilustra uma das curvas obtidas nos experimentos:

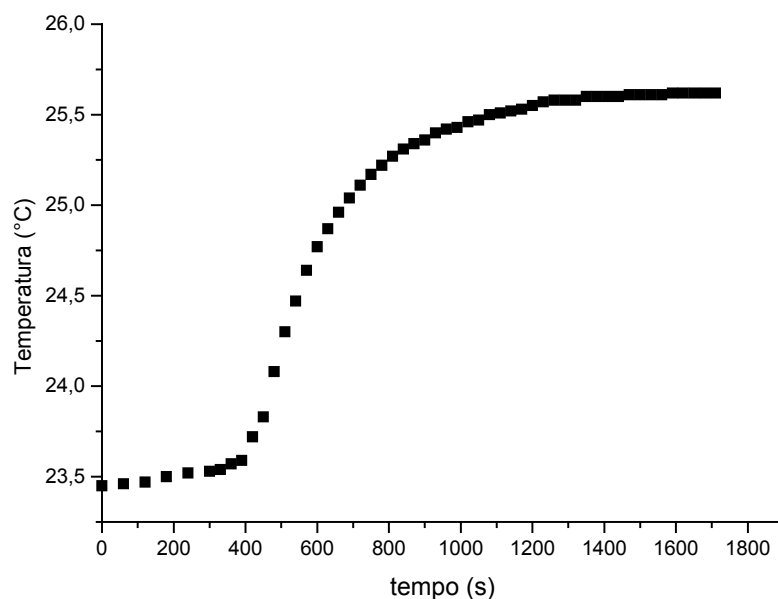


Figura C. 2: Curva de determinação de PCS do Capim-elefante

Para o Bagaço de cana, estimou-se o Poder Calorífico como sendo 18 MJ/kg (4280 cal/g). Com este Poder Calorífico, seriam necessários 1,47 g de bagaço de cana para produzir uma elevação de cerca de 2°C na água. Foram realizados 4 ensaios, com desvio padrão de 4,34 % do valor médio. O PCS obtido foi 3929 ± 171 cal/g. Um exemplo de curva obtida é mostrada na Figura C.3.

Para a Serragem, estimou-se o Poder Calorífico como sendo 18 MJ/kg (4280 cal/g). Com este Poder Calorífico, seriam necessários 1,47 g de serragem para produzir uma elevação de cerca de 2°C na água. Foram realizados 7 ensaios, com desvio padrão de 6,85 % do valor médio. O PCS obtido foi 4450 ± 305 cal/g. Um exemplo de curva obtida é mostrada na Figura C.4.

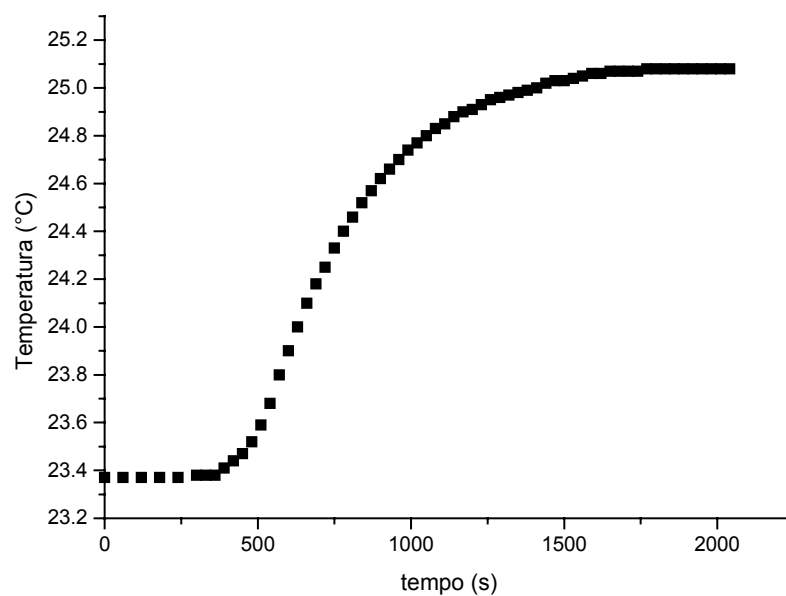


Figura C. 3: Curva de determinação de PCS do Bagaço de Cana

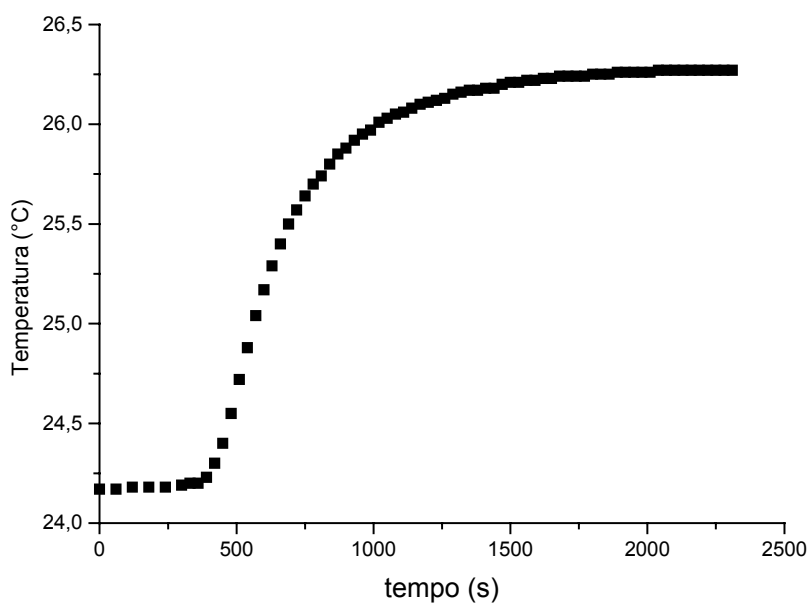


Figura C. 4: Determinação de PCS para a Serragem

Apêndice D

Reator de Leito Fluidizado: Projeto e Cálculos Preliminares

Este apêndice contém os principais cálculos e desenhos do projeto inicial do sistema de fluidização construído para os experimentos deste trabalho.

O gás de fluidização é obtido pela queima de GLP em ar numa câmara de combustão ligada ao reator, de forma a gerar um gás de composição 79 % de N_2 e 21 % de CO_2 em massa (meio inerte) apropriado para a ocorrência da pirólise da biomassa (ausência de combustão). Para calcular a relação ar/combustível estequiométrica necessária para conseguir a combustão completa do O_2 , assumimos as seguintes composições em base molar para o ar e o GLP:

- **Ar:**

- 79 % de N_2

- 21 % de O_2

- **GLP:**

- 32,9 % de butano (C_4H_{10})

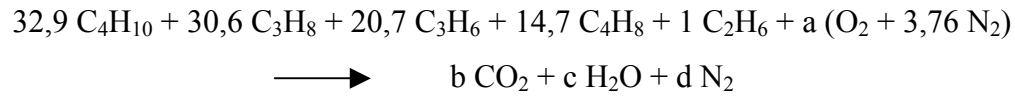
- 30,6 % de propano (C_3H_8)

- 20,7 % de propeno (C_3H_6)

- 14,7 % de buteno (C_4H_8)

- 1 % de etano (C_2H_6)

Para cada mol de O₂ presente no ar, existem 79/21 = 3,76 mols de N₂. Logo, na combustão de 100 mols de GLP, tem-se:



Balço de C:

$$32,9 \cdot 4 + 30,6 \cdot 3 + 20,7 \cdot 3 + 14,7 \cdot 4 + 1 \cdot 2 = b \quad (\text{D.1})$$

$$b = 346,3 \quad (\text{D.2})$$

Balço de H:

$$32,9 \cdot 10 + 30,6 \cdot 8 + 20,7 \cdot 6 + 14,7 \cdot 8 + 6 = 2 \cdot c \quad (\text{D.3})$$

$$c = 410,8 \quad (\text{D.4})$$

Balço de O:

$$2 \cdot a = 2 \cdot b + c \quad (\text{D.5})$$

$$2 \cdot a = 2 \cdot 346,3 + 410,8 \quad (\text{D.6})$$

$$a = 551,7 \quad (\text{D.7})$$

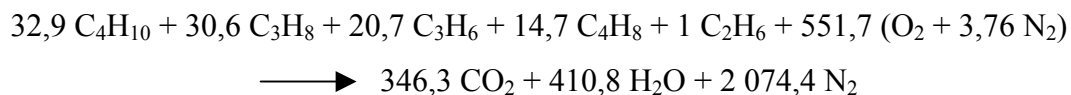
Balço de N:

$$3,76 \cdot 2 \cdot a = 2 \cdot d \quad (\text{D.8})$$

$$3,76 \cdot 2 \cdot 551,7 = 2 \cdot d \quad (\text{D.9})$$

$$d = 2\,074,4 \quad (\text{D.10})$$

Logo, a equação estequiométrica balanceada é:



Cálculo da relação ar/combustível estequiométrica em massa:

$$551,7 \text{ mols de O}_2 = 17\,654,4 \text{ g de O}_2 \quad (\text{D.11})$$

$$551,7 \cdot 3,76 \text{ mols de N}_2 = 2\,074,4 \text{ mols de N}_2 = 58\,083,2 \text{ g de N}_2 \quad (\text{D.12})$$

$$32,9 \text{ mols de C}_4\text{H}_{10} = 1\,908,2 \text{ g de C}_4\text{H}_{10} \quad (\text{D.13})$$

$$30,6 \text{ mols de C}_3\text{H}_8 = 1\,346,4 \text{ g de C}_3\text{H}_8 \quad (\text{D.14})$$

$$20,7 \text{ mols de C}_3\text{H}_6 = 869,4 \text{ g de C}_3\text{H}_6 \quad (\text{D.15})$$

$$14,7 \text{ mols de C}_4\text{H}_8 = 823,2 \text{ g de C}_4\text{H}_8 \quad (\text{D.16})$$

$$1 \text{ mol de C}_2\text{H}_6 = 30 \text{ g de C}_2\text{H}_6 \quad (\text{D.17})$$

$$AC = \left(\frac{17654,4 + 58083,2}{1908,2 + 1346,4 + 869,4 + 823,2 + 30} \right) = 15,2 \quad (\text{D.18})$$

Logo, para o consumo de todo o oxigênio presente no ar, é necessário que a relação ar-combustível em massa seja 15,2. Não pode-se utilizar relação ar-combustível maior do que esta, pois isto significaria que temos mais ar no reator do que o GLP pode oxidar, o que teria como consequência um gás de fluidização que não seria inerte. Por outro lado, também não pode-se utilizar reação ar-combustível menor do que a estequiométrica, o que acarretaria em arraste de GLP para dentro do equipamento.

Dentro do reator, alumina, cuja granulometria está mostrada na Tabela D.1, é utilizada como material inerte:

Tabela D. 1: Granulometria da alumina usada no leito

Diâmetro da Partícula (mm)	Fração em peso
$0,42 < \phi < 0,59$	0,33
$0,30 < \phi < 0,42$	0,65
$\phi < 0,30$	0,02

A velocidade de mínima fluidização da alumina descrita na Tabela D.1 é 1,2 m/s. Inicialmente tentou-se usar a velocidade de fluidização de 10 m/s, mas houve problemas com elutriação da alumina. Além disto, o reator entrava em fluxo empistonado, o que dificultava a passagem do gás através do leito e causava sobrepressão na chama, apagando-a.

Com velocidades abaixo de 0,4 m/s, observou-se dificuldade de fluidização no leito, optando-se em definitivo por 0,6 m/s. Uma vez conhecida a velocidade de fluidização é possível calcular as vazões volumétricas de Ar e GLP em cada temperatura, como descrito à seguir.

A vazão volumétrica total dos gases no leito é o produto da velocidade superficial pela área:

$$Q_T = \frac{\pi \cdot v \cdot D^2}{4} \quad (\text{D.19})$$

O gás de fluidização, de acordo com a equação estequiométrica de combustão de GLP, é uma mistura de N₂, H₂O e CO₂.

$$Q_{N_2} + Q_{H_2O} + Q_{CO_2} = \frac{\pi \cdot v \cdot D^2}{4} \quad (D.20)$$

A temperatura do leito determina as massas específicas dos gases envolvidos. Elas permitem escrever a Equação D.20 em termos das vazões mássicas dos gases:

$$\frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} = \frac{\pi \cdot v \cdot D^2}{4} \quad (D.21)$$

Segundo a equação estequiométrica, para cada mol de CO₂ formado, existem 1,186 mols de H₂O e 5,990 mols de N₂ no gás de fluidização. Em termos mássicos, para cada grama de CO₂, existem 0,4852 g de H₂O e 3,8118 g de N₂. Logo, M_{N₂}, M_{H₂O} e M_{CO₂} estão relacionados:

$$M_{N_2} = 3,8118 \cdot M_{CO_2} \quad (D.22)$$

$$M_{H_2O} = 0,4852 \cdot M_{CO_2} \quad (D.23)$$

As Equações D.22 e D.23, substituídas na Equação D.21, levam ao cálculo de M_{CO₂}:

$$M_{CO_2} = \frac{\pi v D^2}{4} \left(\frac{1}{\rho_{CO_2}} + \frac{0,4852}{\rho_{H_2O}} + \frac{3,8118}{\rho_{N_2}} \right)^{-1} \quad (D.24)$$

M_{N₂} e M_{H₂O} são calculados por substituição da Equação D.24 nas Equações D.22 e D.23, respectivamente. O balanço de massa sobre o sistema é dado por:

$$M_{ar} + M_{GLP} = M_{CO_2} + M_{N_2} + M_{H_2O} \quad (D.25)$$

Usando a relação AC conhecida para relacionar M_{ar} e M_{GLP} , a Equação D.25 leva ao valor de M_{GLP} , e por consequência, de M_{ar} :

$$M_{GLP} = \frac{M_{CO_2} + M_{H_2O} + M_{N_2}}{AC + 1} \quad (D.26)$$

$$M_{ar} = AC \cdot M_{GLP} \quad (D.27)$$

A relação entre as vazões mássica e volumétrica de ar e GLP são obtidas pela Lei dos Gases Ideais:

$$Q_{ar} = \frac{M_{ar} \cdot R \cdot T}{MOL_{ar} \cdot P_{ar}} \quad (D.28)$$

$$Q_{GLP} = \frac{M_{GLP} \cdot R \cdot T}{MOL_{GLP} \cdot P_{GLP}} \cdot R \cdot T \quad (D.29)$$

A Tabela D.2 resume os resultados de vazões volumétricas de Ar e GLP calculadas para cada temperatura, com velocidade de fluidização 0,6 m/s.

Nas Figuras D.1 e D.2 são mostrados os desenhos de projeto do reator e do sistema de alimentação de gases.

Tabela D. 2: Vazões Estequiométricas de ar e GLP à 0,6 m/s

Temperatura (°C)	Vazão de Ar (Nm³/h)	Vazão de GLP (NL/min)
350	6,55	4,05
400	6,11	3,77
450	5,63	3,48
500	5,26	3,25
550	5,00	3,09
600	4,69	2,90
650	4,42	2,73
700	4,20	2,59
750	4,00	2,47
800	3,84	2,37
850	3,62	2,24
900	3,47	2,14

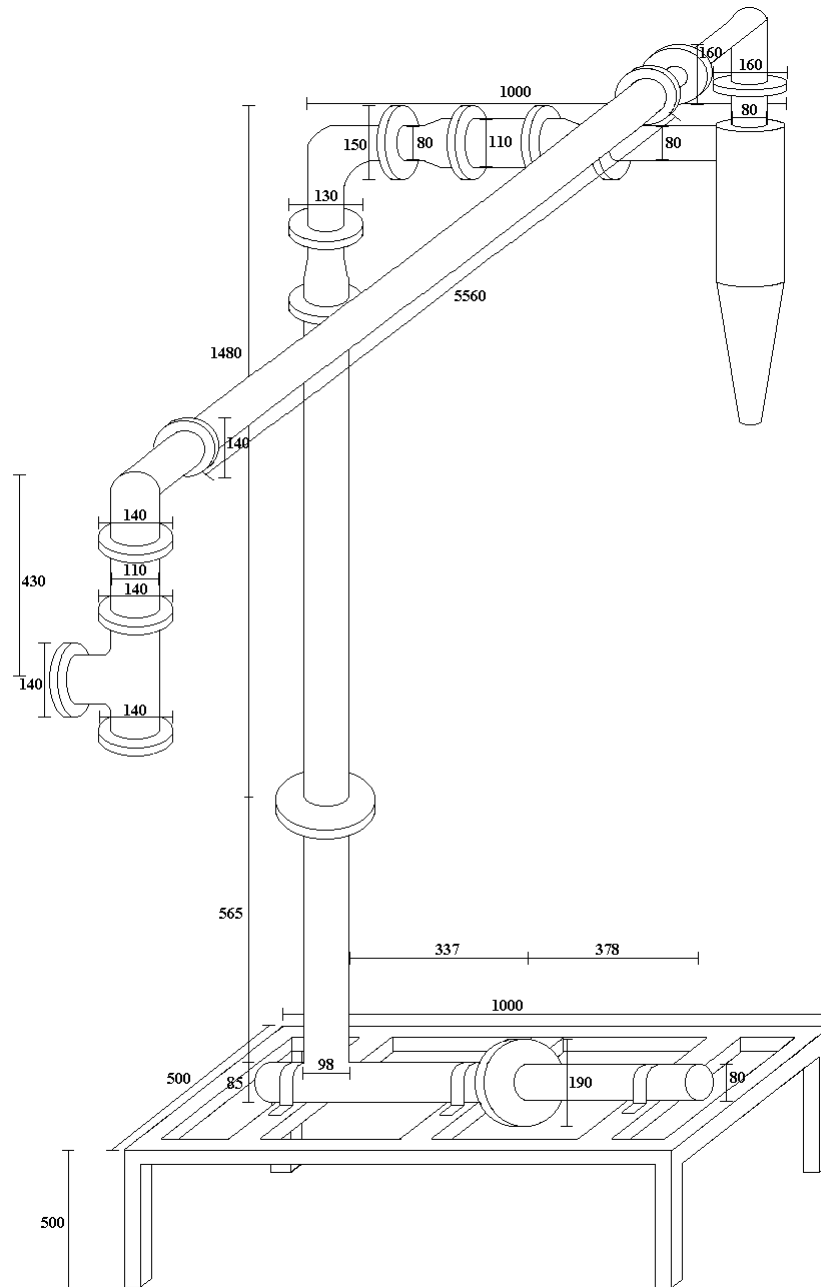


Figura D. 1: Projeto do Reator

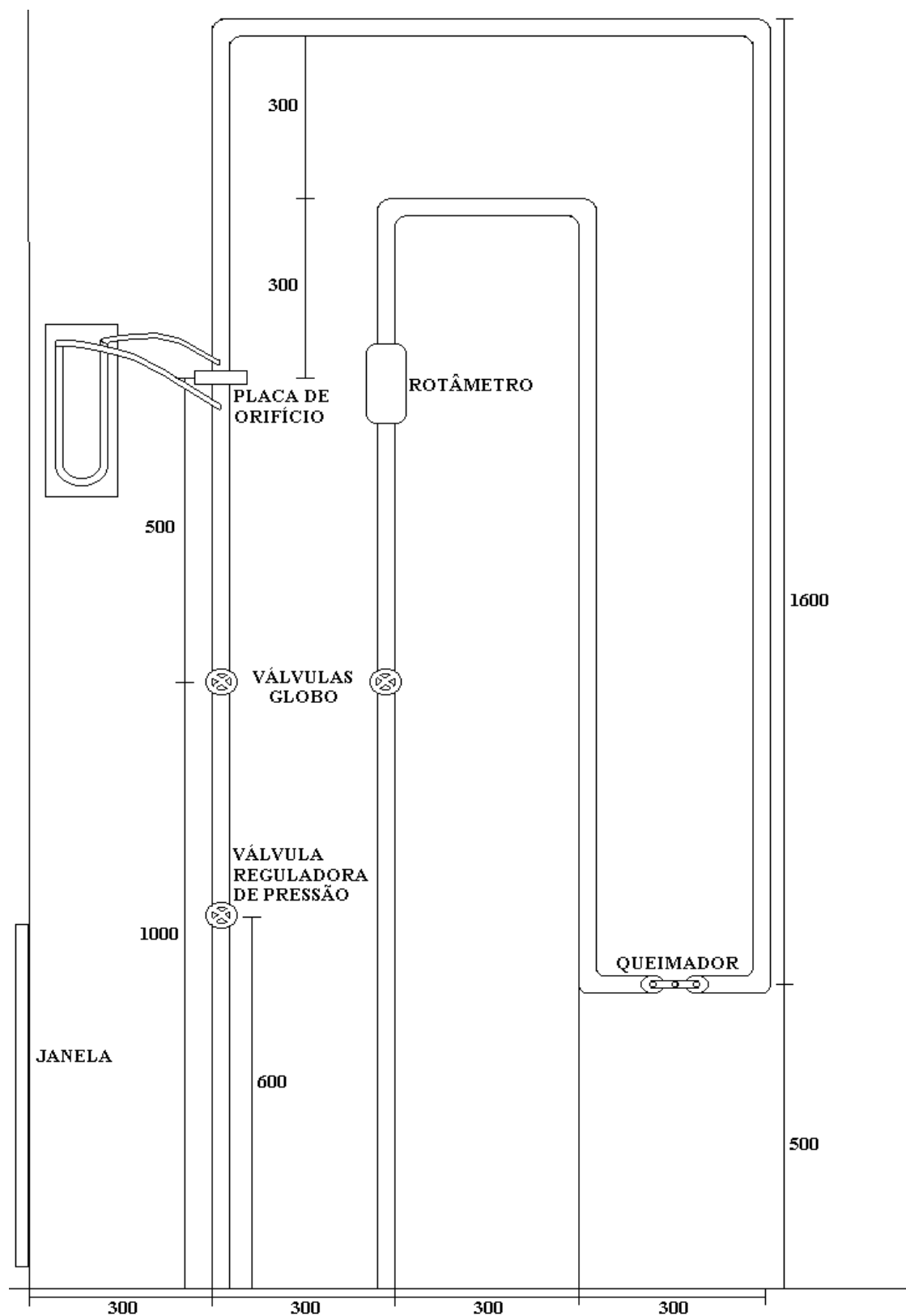


Figura D. 2: Projeto do Sistema de Alimentação