

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE

CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM

ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS: BAGAÇO DE
MANDIOCA, CASCA DE SOJA E BAGAÇO DE CANA**

ELCIANE REGINA ZANATTA

TOLEDO – PR

2012

ELCIANE REGINA ZANATTA

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS: BAGAÇO DE
MANDIOCA, CASCA DE SOJA E BAGAÇO DE CANA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

TOLEDO – PR

2012

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Z27e Zanatta, Elciane Regina
Estudo cinético da pirólise das biomassas : bagaço de
mandioca, casca de soja e bagaço de cana / Elciane Regina
Zanatta. -- Toledo, PR : [s. n.], 2012
xx ; il. ; 111 f.

Orientador: Dr. Edson Antonio da Silva
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de
Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química 2. Biomassa vegetal 3. Pirólise 4.
Cinética 5. Termogravimetria 6. Método termoanalítico 7.
Fontes alternativas de energia 8. Energia renovável I. Silva,
Edson Antonio da, Or. II. T

CDD 20. ed. 660.2994

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Elciane Regina Zanatta a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 15 de fevereiro de 2012

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Orientador



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro

Este trabalho é dedicado a minha família, com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me conduz pelos melhores caminhos, me da força e coragem de prosseguir.

Aos meus familiares, que sempre acreditaram, pelo apoio, incentivo, e acolhimento incondicional.

Ao meu companheiro Gilnei, por ter entendido e aceitado a distância, e me apoiado incondicionalmente durante este período, e por estar sempre ao meu lado me apoiando e me incentivando a continuar.

Aos professores que me orientaram no caminho da pesquisa e da vida no decorrer deste trabalho: Dr. Edson Antônio da Silva, Dr. João Batista Oliveira dos Santos, pela paciência, dedicação, incentivo, apoio e amizade. A quem também devo grande parte do meu conhecimento.

Ao Professor Dr. Reinaldo Aparecido Baricati do Departamento de Química da UNIOESTE e à Professora Dra. Letícia Regina de Souza Teixeira do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais pela colaboração em análises.

Aos professores: Dr. Fernando Palú e Dra. Márcia Regina Fagundes Klen, Dr. Pedro Augusto Arroyo do PEQ da Universidade Estadual de Maringá e Dr. Carlos Eduardo Borba, pela colaboração.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química da UNIOESTE – Campus de Toledo, pela contribuição para a minha formação científica. Também pela contribuição ao longo deste trabalho, mas, sobretudo, pelo apoio, confiança e valiosa amizade em todos os momentos.

À Cleusa Zimmer Nenevê, pelo profissionalismo e disposição em prestar auxílio todas as vezes em que foi solicitado.

À Juliana, ao Paulo e ao Deoclécio, pelo apoio técnico e amizade.

Ao Thiago Olinek Reinehr, por toda a colaboração na execução deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de mestrado da UNIOESTE turma de 2010, pela amizade, pelas horas de estudo, pelas dificuldades que nos fazem crescer, e pelo incentivo.

Aos meus amigos de mestrado da UNIOESTE turma de 2010, Ana, Fabiane, Fabiano, Gabriele, Lucas, Manoela, Silvia, Simone e Tatiany, pela convivência.

Ao PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO, pela oportunidade, pela confiança e pela dedicação.

À Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro concedido.

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

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos	3
1.1.1 – Objetivo Geral	3
1.1.2 – Objetivos Específicos.....	3
1.2 – Estrutura da Dissertação.....	4
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Panorama mundial da energia.....	5
2.2 – Combustíveis fósseis e aquecimento global	5
2.3 – Fontes renováveis de energia.....	6
2.3.1 – Biomassa	8
2.3.2 – Resíduos agroindustriais	9
2.3.2.1 – Bagaço de mandioca.....	10
2.3.2.2 – Casca de soja	11
2.3.2.3 – Bagaço de cana de açúcar	12
2.3.3 – Estrutura, composição e propriedades da biomassa.....	13
2.4 – Pirólise	17
2.4.1 – Pirólise da celulose.....	17
2.4.2 – Pirólise da hemicelulose	18
2.4.3 – Pirólise da lignina	18
2.5 – Análise térmica.....	19
2.5.1 – Termogravimetria (TG)	20
2.5.1.1 – Taxas de aquecimento.....	23

2.5.1.2 – Tamanho das partículas	23
2.5.1.3 – Atmosfera de nitrogênio	24
2.5.2 – Termogravimetria derivada (DTG)	24
2.6 – Estudo da decomposição térmica de sólidos	25
2.6.1 – Equações cinéticas para o estudo da decomposição térmica de sólidos.....	27
2.7 – Métodos termogravimétricos isotérmicos e não isotérmicos no estudo cinético da decomposição térmica de sólidos.	30
2.7.1 – Método isotérmico.....	31
2.7.2 – Método não-isotérmico.....	32
2.7.3 – Método Flynn & Wall	33
2.7.4 – Método Kissinger.....	35
2.8 – Modelagem matemática	35
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 – Caracterização das biomassas	39
3.2 – Preparo das amostras de biomassa.....	40
3.2.1 – Preparo das amostras de bagaço da mandioca.....	41
3.2.2 – Preparo das amostras de bagaço da cana	41
3.2.3 – Preparo das amostras de casca de soja.....	41
3.3 – Análise granulométrica.....	41
3.3.1 – Diâmetro médio das partículas	42
3.4 – Constituição física e química.....	42
3.5 – Análise elementar	43
3.5.1 – Determinação do oxigênio.....	43
3.6 – Análise do poder calorífico superior (PCS)	43
3.7 – Análise Termogravimétrica não isotérmica	44

3.8 – Estudo cinético	44
3.8.1 – Escolha do mecanismo de decomposição	45
3.8.2 – Determinação dos parâmetros cinéticos.....	46
3.8.3 – Otimização dos parâmetros cinéticos	46
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 – Análise de granulometria das amostras de biomassa.....	47
4.1.1 – Diâmetro médio das partículas de biomassa.	47
4.2 – Caracterização físico-química das amostras de biomassa.	48
4.2.1 – Análise imediata das biomassas.	48
4.2.2 – Constituição química bromatológica das biomassas.	49
4.3 – Poder calorífico superior das amostras de biomassa.....	50
4.4 – Análise elementar das amostras de biomassas	51
4.5 – Análises termogravimétricas.	52
4.5.1 – Análise termogravimétrica para a celulose, hemicelulose e lignina.	52
4.5.2 – Análise termogravimétrica para o bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja.	54
4.5.3 – Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de isoconversão Flynn Wall Ozawa (FWO).	56
4.5.3.1 – Parâmetros cinéticos da celulose.....	56
4.5.3.2 – Parâmetros cinéticos da hemicelulose.	59
4.5.3.3 – Parâmetros cinéticos da lignina.	61
4.5.3.4 – Parâmetros cinéticos do bagaço de cana.....	64
4.5.3.5 – Parâmetros cinéticos do bagaço de mandioca.	66
4.5.3.6 – Parâmetros cinéticos da casca de soja.	68
4.5.4 – Parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger	71
4.5.4.1 – Parâmetros cinéticos da celulose.....	71

4.5.4.2 – Parâmetros cinéticos da hemicelulose.	72
4.5.4.3 – Parâmetros cinéticos da lignina.	73
4.5.4.4 – Parâmetros cinéticos do bagaço de cana.	74
4.5.4.5 – Parâmetros cinéticos do bagaço de mandioca.	75
4.5.4.6 – Parâmetros cinéticos da casca de soja.	76
4.5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos por método integral.	77
4.5.6 – Dependência da conversão com a taxa de aquecimento.	80
4.5.7 – Diferenciação da curva de perda de massa para os monocomponentes.	81
4.5.8 – Diferenciação da curva de perda de massa para as biomassas.	86
4.5.9 – Modelo baseado na porcentagem dos mono componentes da biomassa.	88
5 – CONCLUSÕES	90
5.1 – Sugestões para futuros trabalhos	93
6 – REFERÊNCIAS	94

Lista de Figuras

Figura 1. Bagaço de mandioca seco resultado do processamento da raiz de mandioca, para obtenção da fécula.	10
Figura 2. Casca de soja resultado do processamento dos grãos para extração de óleo de soja.	12
Figura 3. Bagaço de cana seco resultado do processamento da cana de açúcar para obtenção de açúcar e álcool.	13
Figura 4. Estrutura química da celulose, a unidade de repetição da glicose.	14
Figura 5. Estrutura química das hemiceluloses.	15
Figura 6. Estrutura química dos principais componentes da lignina.	16
Figura 7. Esquema proposto para o processo de pirólise da celulose.	17
Figura 8. Mecanismo simplificado da pirólise da lignina.	19
Figura 9. Esquema detalhado de um equipamento de termogravimetria.	21
Figura 10. Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG.	25
Figura 11. Três componentes principais da biomassa adquiridos da empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH, (a) alfa celulose, (b) lignina alcalina, (c) hemicelulose (xilano).	40
Figura 12. Curva da distribuição do tamanho das partículas das amostras de biomassa.	47
Figura 13. TG da celulose em diferentes taxas de aquecimento.	53
Figura 14. TG da hemicelulose em diferentes taxas de aquecimento.	53
Figura 15. TG da lignina em diferentes taxas de aquecimento.	54
Figura 16. TG do bagaço de cana em diferentes taxas de aquecimento.	54
Figura 17. TG do bagaço de mandioca em diferentes taxas de aquecimento.	55
Figura 18. TG da casca de soja em diferentes taxas de aquecimento.	55

Figura 19. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da celulose.	56
Figura 20. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da celulose em atmosfera de nitrogênio.....	57
Figura 21. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da celulose.	58
Figura 22. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da hemicelulose.....	59
Figura 23. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da hemicelulose em atmosfera de nitrogênio.	60
Figura 24. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da hemicelulose.....	61
Figura 25. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da lignina.	61
Figura 26. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da lignina em atmosfera de nitrogênio.	62
Figura 27. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da lignina.	63
Figura 28. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise do bagaço de cana.	64
Figura 29. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.	64
Figura 30. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição do bagaço de cana.	66
Figura 31. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise do bagaço de mandioca.	66
Figura 32. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de mandioca em atmosfera de nitrogênio.....	67
Figura 33. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição do bagaço de mandioca.	68

Figura 34. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da casca de soja.....	69
Figura 35. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da casca de soja em atmosfera de nitrogênio.	69
Figura 36. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da casca de soja.....	70
Figura 37. Linearização dos dados da celulose de acordo com a equação proposta por Kissinger.	71
Figura 38. Linearização dos dados da hemicelulose de acordo com a equação proposta por Kissinger.	72
Figura 39. Linearização dos dados da lignina de acordo com a equação proposta por Kissinger.	73
Figura 40. Linearização dos dados do bagaço de cana de acordo com a equação proposta por Kissinger.	74
Figura 41. Linearização dos dados do bagaço de mandioca de acordo com a equação proposta por Kissinger.....	75
Figura 42. Linearização dos dados da casca de soja de acordo com a equação proposta por Kissinger.	76
Figura 43. Comparação entre a perda de massa experimental da celulose e a perda de massa simulada pelo modelo de nucleação e crescimento de ordem generalizada.....	78
Figura 44. Comparação entre a perda de massa experimental da hemicelulose e a perda de massa simulada pelo modelo de reação química de ordem generalizada.....	79
Figura 45. Comparação entre a perda de massa experimental da lignina e a perda de massa simulada para reação de primeira ordem modelo de reação química e modelo de nucleação e crescimento.	80
Figura 46. DTG da decomposição pirolítica da celulose em diferentes taxas de aquecimento.....	82

Figura 47. DTG da decomposição pirolítica da hemicelulose em diferentes taxas de aquecimento.....	83
Figura 48. DTG da decomposição pirolítica da lignina em diferentes taxas de aquecimento.....	84
Figura 49. DTG da decomposição pirolítica da celulose, hemicelulose e lignina em diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C / min, (b) 10 °C / min, (c) 15 °C / min, (d) 20 °C / min.	85
Figura 50. DTG da decomposição pirolítica do bagaço de cana em diferentes taxas de aquecimento.	86
Figura 51. DTG da decomposição pirolítica do bagaço de mandioca em diferentes taxas de aquecimento.	87
Figura 52. DTG da decomposição pirolítica da casca de soja em diferentes taxas de aquecimento.....	87
Figura 53. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para o bagaço de mandioca.	88
Figura 54. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para a casca de soja.....	89
Figura 55. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para o bagaço de cana.....	89

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação entre a matriz energética brasileira e a matriz energética mundial, e a dependência do Brasil em relação aos combustíveis de origem fóssil.	7
Tabela 2. Estrutura da oferta de energia no Brasil.....	8
Tabela 3. Equações cinéticas para a decomposição térmica dos sólidos.	30
Tabela 4. Equações para o cálculo dos parâmetros cinéticos.	36
Tabela 5. Relação de reagentes.	38
Tabela 6. Metodologia utilizada na realização das análises física e química.....	42
Tabela 7. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas dos mono componentes.....	45
Tabela 8. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas das biomassas.	45
Tabela 9. Diâmetro médio de Sauter para as biomassas utilizadas.	48
Tabela 10. Análise imediata das biomassas em base seca.....	49
Tabela 11. Resultado da constituição bromatológica das biomassas.....	50
Tabela 12. Resultado do poder calorífico superior (PCS) para as biomassas.	51
Tabela 13. Resultado da análise elementar para as biomassas.....	52
Tabela 14. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da celulose em atmosfera de nitrogênio.....	57
Tabela 15. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da hemicelulose em atmosfera de nitrogênio.	60
Tabela 16. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da lignina em atmosfera de nitrogênio.....	62
Tabela 17. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.....	65
Tabela 18. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de mandioca em atmosfera de nitrogênio.	67

Tabela 19. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da casca de soja em atmosfera de nitrogênio.	70
Tabela 20. Temperaturas máximas da celulose.	71
Tabela 21. Parâmetros cinéticos da decomposição da celulose calculados por Kissinger.....	71
Tabela 22. Temperaturas máximas da hemicelulose.....	72
Tabela 23. Parâmetros cinéticos da decomposição da hemicelulose calculados por Kissinger.	72
Tabela 24. Temperaturas máximas da lignina.	73
Tabela 25. Parâmetros cinéticos da decomposição da lignina calculados por Kissinger.....	73
Tabela 26. Temperaturas máximas do bagaço de cana.	74
Tabela 27. Parâmetros cinéticos da decomposição do bagaço de cana calculados por Kissinger.	74
Tabela 28. Temperaturas máximas do bagaço de mandioca.	75
Tabela 29. Parâmetros cinéticos da decomposição do bagaço de mandioca calculados por Kissinger.....	75
Tabela 30. Temperaturas máximas da casca de soja.....	76
Tabela 31. Parâmetros cinéticos da decomposição da casca de soja calculados por Kissinger.	76
Tabela 32. Parâmetros cinéticos para pirólise celulose.	77
Tabela 33. Parâmetros cinéticos para pirólise hemicelulose.	78
Tabela 34. Parâmetros cinéticos para pirólise lignina.	79
Tabela 35. Rendimento da pirólise dos componentes da biomassa para diferentes taxas de aquecimento.	81

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DAS BIOMASSAS: BAGAÇO DE MANDIOCA, CASCA DE SOJA E BAGAÇO DE CANA.

Elciane Regina Zanatta

Orientadores: Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Dr. João Batista Oliveira dos Santos

As agroindústrias têm gerado quantidades expressivas de resíduos, o que torna necessário rever a sua destinação na cadeia produtiva, pois além de ser um problema econômico, devido ao desperdício, é também, um sério problema ambiental. Estes resíduos também chamados de biomassas, devido ao impacto insignificante no efeito estufa, são uma resposta interessante à crescente demanda de energia renovável. A biomassa é caracterizada como uma mistura de componentes de referência: celulose, hemicelulose e lignina. Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi investigar a cinética da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. O estudo foi realizado em atmosfera inerte de nitrogênio, com temperaturas variando entre 60°C a 950 °C, para quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15, e 20 °C / min, para os mono componentes celulose, hemicelulose e lignina e da temperatura ambiente até 900 °C para cinco taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 30 °C / min, para as biomassas. A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando dois métodos diferenciais não isotérmicos: Flynn Wall Ozawa (FWO) e

Kissinger. Um método integral não isotérmico foi utilizado para modelar a conversão dos mono componentes. Na análise térmica, a pirólise da hemicelulose e celulose ocorreu rapidamente. A principal perda de massa da hemicelulose aconteceu entre 208 - 447 °C e de celulose entre 332 - 384 °C. A lignina foi mais difícil para se decompor, com a perda de massa acontecendo uma ampla faixa de temperatura entre 174 - 701 °C. A perda de massa do bagaço de cana ocorreu na temperatura entre 270 – 480 °C, do bagaço de mandioca entre 270 – 540 °C e da casca de soja entre 230 – 560 °C. Os resultados obtidos para energia de ativação E_a , da pirólise de celulose, hemicelulose e lignina estão na faixa: 132,02 – 161,25 kJ / mol, 39,36 – 77,83 kJ / mol, 54,59 – 735,99 kJ / mol, respectivamente. A energia de ativação da pirólise das biomassas bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja estão na faixa: 126,62 – 148,80 kJ / mol, 157,64 – 227,74 kJ / mol, 140,81 – 195,52 kJ / mol respectivamente. Os resultados obtidos demonstram como o comportamento da decomposição e seus parâmetros cinéticos são influenciados pela espécie ou tipo de biomassa e pela taxa de aquecimento do processo.

Palavras chave: *Cinética, pirólise, termogravimetria, biomassa, energia renovável.*

Abstract of Dissertation presented to Chemistry Engineering Program as partial fulfillment of the requirements for the Master Degree in Chemistry Engineering.

KINETIC STUDY OF PYROLYSIS OF BIOMASS: CASSAVA BAGASSE SOY HULLS AND SUGAR CANE BAGASSE.

Elciane Regina Zanatta

Advisors: Dr. Edson Antonio da Silva

Dr. João Batista Oliveira dos Santos

The agro-industries have generated significant amounts of waste, which raises the importance reviewing its destination in the supply chain, being an economic problem, due to waste, it is also a serious environmental problem. These residues also called biomass, due to the insignificant impact on the greenhouse, are an interesting response to the growing demand of renewable energy. Biomass is characterized as a mixture of reference components: cellulose, hemicellulose and lignin. Within this context, the main objective of this study was to investigate the kinetics pyrolysis of biomass: cassava bagasse, soy hulls and sugar cane bagasse. The study was conducted in an inert atmosphere of nitrogen, with temperatures ranging from 60 ° C to 950 ° C for four heating rates: 5, 10, 15, and 20 ° C / min for single-component cellulose, hemicellulose and lignin and temperature ambient to 900 ° C for five heating rates: 5, 10, 15, 20 and 30 ° C / min for biomass. The determination of kinetic parameters was performed using two non-isothermal differential methods: Flynn Wall Ozawa (FWO) and Kissinger. And a full non-isothermal method was used to model the conversion of single

components. In the thermal analysis, pyrolysis of hemicellulose and cellulose occurred quickly. The main weight loss of hemicellulose happened from 208 to 447 ° C and cellulose from 332 to 384 ° C. The lignin was more difficult to decompose, like the weight loss happening in a wide temperature range from 174 to 701 ° C. The weight loss of sugar cane bagasse occurred at temperatures from 270 to 480 ° C, the cassava bagasse from 270 to 540 ° C, and soy hulls from 230 to 560 ° C. The results obtained for activation energy E_a , for the pyrolysis of cellulose, for hemicellulose and lignin are in the range: 132,02 to 161,25 kJ / mol, 39,36 to 77,83 kJ / mol, 54,59 to 735,99 kJ / mol, respectively. The activation energy of biomass pyrolysis of sugar cane bagasse, cassava bagasse and soy hulls are in the range: 126,62 to 148,80 kJ / mol, 157,64 to 227,74 kJ / mol, 140,81 to 195,52 kJ / mol respectively. The results demonstrate how the behavior of decomposition and its kinetic parameters are influenced by the species or type of biomass and by the rate of heating of the process.

Keywords: *kinetics, pyrolysis, thermogravimetry, biomass, renewable energy.*

1 – INTRODUÇÃO

O aumento substancial do preço do petróleo bruto nos últimos anos, o seu consumo crescente, as emissões de CO₂, NO₂, SO₂, a atual preocupação com a mudança climática global e suas consequências ambientais promoveram um aumento do interesse no uso de biomassa e recursos renováveis. Como matéria prima química, a biomassa e outras fontes renováveis estão sendo considerados como uma solução atrativa para os problemas energéticos dos países industrializados e em desenvolvimento (PUTUN *et al.*, 1996).

A implementação de fontes de energias 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 & GHALY, 1994).

Segundo a edição 2007 do “*International Energy Outlook*” dos Estados Unidos, a geração hidroelétrica e outras fontes renováveis crescerão cerca de 56% nos próximos 24 anos (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2008). 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 de petróleo, por ano.

O termo biomassa refere-se toda a matéria de origem vegetal, seja ela a floresta nativa ou plantada, as culturas agrícolas e seus resíduos, como bagaço de cana de açúcar, bagaço da mandioca, casca de soja, casca de arroz ou de café, galhos de árvores, óleos vegetais, ou de espécies plantadas, além do lixo urbano e do esterco de animais.

A biomassa, devido ao seu impacto insignificante no efeito estufa, se apresenta como uma resposta interessante à crescente demanda de energia renovável. O Brasil é um país naturalmente rico em biomassa. Os processos de transformação desses recursos em energia, combustíveis e produtos como alimentos e materiais são inúmeros. As agroindústrias têm gerado quantidades expressivas de resíduos, o que torna necessário rever a sua destinação na cadeia

produtiva, pois além de ser um problema econômico, devido ao desperdício, é também, um sério problema ambiental.

O bagaço de cana de açúcar e o bagaço de mandioca podem ser citados como exemplos de acúmulo de biomassa. O bagaço de cana, resíduo das usinas de açúcar e álcool, é queimado e utilizado como fonte de energia em caldeiras geradoras de vapor, entretanto, uma quantidade muito maior do que a necessária.

O bagaço de mandioca resultante do processo de extração do amido é destinado à alimentação animal em locais próximos as unidades, também em quantidade inferior a que é produzida.

A casca de soja é incorporada ao farelo de soja, subproduto da extração do óleo de soja. A utilização destas biomassas como fonte de energia em outros sistemas evita este desperdício e representa uma alternativa energética limpa.

Os estudos para o aproveitamento energético destes resíduos agrícolas é muito amplo e, também, pode ser feito convertendo os componentes da biomassa em gases combustíveis, no processo de gaseificação, ou por meio 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 (RESENDE, 2003).

A gaseificação de biomassa é um processo complexo, envolvendo várias etapas: secagem, reações de pirólise e combustão. A secagem é a primeira etapa, ocorrendo em temperaturas até 100 °C. A pirólise é a etapa de maior interesse, pois envolve a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, 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 um processo de gaseificação, sendo o conhecimento dos mecanismos e cinética das reações fundamental para o projeto de um gaseificador. Neste trabalho foi estudada a etapa de pirólise.

1.1 - Objetivos

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho teve os seguintes objetivos descritos a seguir:

1.1.1 – Objetivo Geral

Obtenção de dados experimentais de decomposição térmica das biomassas bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana visando determinar os parâmetros cinéticos envolvidos, desenvolver a correlação existente entre a decomposição dos compostos celulose, hemicelulose e lignina, de forma isolada, que por sua vez são os principais constituintes das biomassas.

Para atender o objetivo geral foi necessário o desenvolvimento de algumas etapas, que se concretizam nos objetivos específicos deste trabalho:

1.1.2 – Objetivos Específicos

- Determinação das propriedades químicas e físicas das biomassas, pela realização das análises de granulometria, umidade, material volátil, carbono fixo, cinzas, fibra detergente neutro, fibra detergente ácido, celulose, hemicelulose, lignina e poder calorífico superior;
- Obtenção das curvas de decomposição térmica para os monocomponentes que constituem a biomassa, e que são a celulose, a hemicelulose e a lignina, e para as biomassas bagaço de mandioca, bagaço de cana e casca de soja;
- Determinar os parâmetros cinéticos durante a pirólise de decomposição das biomassas e de seus monocomponentes, utilizando método não isotérmico diferencial e integral para reação de primeira ordem e ordem generalizada propostos na literatura;

- Realizar a modelagem da decomposição térmica das biomassas a partir dos parâmetros cinéticos de seus monocomponentes: celulose, hemicelulose e lignina.

1.2 – Estrutura da Dissertação

Inicialmente, no Capítulo 1 deste trabalho fez-se uma breve introdução no que tange as perspectivas sobre os combustíveis fósseis, ao processo de pirólise rápida de biomassa, e a geração de resíduos agroindustriais em todo o mundo, seguido das potencialidades de aproveitamento destes resíduos através do desenvolvimento de técnicas, bem como os objetivos do trabalho de tal forma a justificar sua relevância dentro do contexto atual.

No Capítulo 2, apresenta-se uma revisão bibliográfica, abordando os assuntos referentes ao panorama mundial da energia, consumo do petróleo e o efeito estufa, fontes renováveis de energia, as biomassas pesquisadas, a cinética do processo de pirólise, os mecanismos e a cinética das reações, as análises termogravimétricas e os métodos matemáticos para determinação dos parâmetros cinéticos.

O Capítulo 3 apresenta detalhadamente a metodologia utilizada na execução do trabalho, referente aos reagentes, materiais e métodos, além de descrever com detalhes os procedimentos realizados para a caracterização da biomassa, a obtenção dos ensaios termogravimétricos, a determinação dos parâmetros cinéticos e a modelagem utilizada.

A apresentação dos resultados e das discussões está no Capítulo 4.

No Capítulo 5 relatam-se as conclusões realizadas a partir dos experimentos obtidos e as propostas para trabalhos futuros.

Por fim, são especificadas as referências citadas e que serviram de suporte na construção das informações deste trabalho.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Panorama mundial da energia

A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis. No entanto, o panorama mundial está mudando rapidamente, por motivos ligados a três das grandes preocupações da humanidade nesse início de século: meio ambiente, energia e economia global. Embora à primeira vista possam parecer distintas, estas três áreas estão, na realidade, completamente interligadas. As duas primeiras estão já há mais tempo na percepção do cidadão comum, devido aos evidentes problemas ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis. Quanto à economia, só o tempo dirá quais os efeitos permanentes que esta crise no sistema financeiro internacional terá sobre o setor energético e sobre o meio ambiente (VICHI & MMANSOR, 2009).

Nesse século, supõe-se que as reservas mundiais de combustíveis de origem fóssil sofrerão redução. Isto é crucial para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em recursos renováveis que, gradualmente, substituirão os combustíveis fósseis, cujo uso tem sido um dos maiores responsáveis pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (PETIT, 1999).

De acordo com Chen *et al.* (2006), atualmente enfrentamos um novo desafio em termos energéticos, que se traduz por uma transição para fontes de energias renováveis e menos poluentes.

2.2 – Combustíveis fósseis e aquecimento global

A nossa economia ineficiente a base de energia de carbono ameaça perturbar irreversivelmente o clima da terra. Evitar a perigosa mudança climática é minimizar a perda de lavouras resultante de ondas de calor, e também as destrutivas tempestades, a elevação acelerada do nível do mar e o assentamento dos refugiados do clima. Para isso, é necessário reduzir as emissões de carbono em 80% até 2020 (EARTH POLICY INSTITUTE, 2011).

As consequências do uso extensivo de combustíveis fósseis para produção de energia têm agravado as mudanças climáticas (LIN *et al.*, 2007).

Teoricamente, outros combustíveis fósseis como gás natural e carvão mineral têm reservas muito maiores que as de petróleo e poderiam suprir a demanda. Porém, essas matérias-primas energéticas são de difícil transformação para a indústria química e não resolveriam outro grande problema relacionado com o petróleo: o impacto ambiental devido à formação de gás carbônico e sulfurados na transformação ou queima desses substratos (SCHUCHARDT & RIBEIRO, 2001).

A pesquisa nestes setores tem como foco principal a utilização eficaz de fontes de energias renováveis, como a biomassa (MCKENDRY, 2002). A produção de biomassa das culturas energéticas é uma fonte sustentável de energia e, talvez, possa reverter o crescimento contínuo do consumo de combustíveis fósseis (AGARWAL & AGARWAL, 1999).

Uma das maiores vantagens das fontes renováveis é que não contribuem para o aumento da quantidade de CO₂ na atmosfera, porque a quantidade de CO₂ libertada para a atmosfera pela combustão é compensada pela quantidade de CO₂ consumido pelas plantas durante a fotossíntese. Diz-se que as fontes renováveis são de CO₂ neutro (LV *et al.*, 2008). Outra vantagem é que, nos momentos de crise, a biomassa pode ser convertida em produtos químicos, combustíveis, gases, energia ou calor (MCKENDRY, 2002).

2.3 – Fontes renováveis de energia

Os programas que desenvolvem energia utilizando biomassa, energia solar, energia eólica e nuclear crescem em muitos países (CAMPBELL & LAHERRERE, 1998). O estudo acerca de tecnologias que utilizam outros substratos para obtenção de insumos e energia é de vital importância para a humanidade e a economia mundial (MARTINI, 2009).

A utilização de fontes alternativas de energia, no caso, a biomassa desponta como uma oportunidade promissora para contribuir na oferta de energia e insumos químicos (FOLETTTO *et al.*, 2005). Em muitos países as fontes

renováveis hoje não são capazes de competir com as formas convencionais de geração (BRIOGEWATER & GRASSI, 1991; MCKENDRY, 2002).

Neste contexto, a Tabela 1, mostra que o Brasil se destaca dos demais países devido a matriz brasileira que já é cerca de 46% renovável, comparada à média mundial de 12%, conforme apresentado.

Tabela 1. Comparação entre a matriz energética brasileira e a matriz energética mundial, e a dependência do Brasil em relação aos combustíveis de origem fóssil.

Fonte energia	Brasil (%)	Mundo (%)
Petróleo e Derivados	37,0	35,0
Hidráulica e Eletricidade	15,0	2,0
Carvão Mineral	6,0	26,0
Urânio	2,0	6,0
Gás Natural	9,0	21,0
Biomassa	31,0	10,0

Fonte: Adaptado Do Balanço Energético Nacional (2007).

O Brasil utiliza várias fontes de energia, conforme mostra a Tabela 2, (Ministério de Minas e Energia, 2008). O petróleo ocupa a maior parte da matriz energética mundial. No futuro, espera-se que ocupe um espaço menor em favor de outras fontes limpas de energia.

No desenvolvimento de processos alternativos para geração de energia e insumos químicos, a pirólise de resíduos sólidos dos complexos agroindustriais, aparece como uma oportunidade atrativa (MCKENDRY, 2002).

Tabela 2. Estrutura da oferta de energia no Brasil.

Energético (unidade%)	2005	2010	2020	2030
Energia não renovável	55,5	57,0	54,2	53,4
Petróleo e derivados	38,7	34,8	29,9	28,0
Gás natural	9,4	13,4	14,2	15,5
Carvão mineral e derivados	6,3	7,2	7,6	6,9
Urânio (u308) e derivados	1,1	1,6	2,5	3,0
Energia renovável	44,5	43,0	45,8	46,6
Hidráulica e eletricidade	14,8	13,5	13,7	13,5
Lenha e carvão vegetal	13,0	10,1	7,0	5,5
Derivados de cana de açúcar	13,8	14,1	17,5	18,5
Outros renováveis	2,9	5,3	7,6	9,1
Total	100	100	100	100

Fonte: Ministério De Minas E Energia, 2008.

2.3.1 – Biomassa

A biomassa é definida como qualquer composto ou material orgânico sobre a terra em que a energia solar é armazenada nas ligações químicas de seus componentes, como os carboidratos, produzidos pela fotossíntese das plantas (PEREZ *et al.*, 2002; DEMIRBAS, 2001). São constituídos essencialmente, por carbono, hidrogênio, oxigênio e outros elementos em menor proporção (DEMIRBAS, 2001). A utilização de biomassa como matéria-prima de conversão depende dos constituintes químicos e das propriedades físicas. Os três principais componentes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina (ORFÃO *et al.*, 1999; KASTANAKI *et al.*, 2002; MOHAN *et al.*, 2006; DI BLASI, 2008). A biomassa vegetal varia quanto ao teor destes três componentes.

Os recursos biomássicos incluem madeira e seus resíduos, produtos agrícolas e seus subprodutos, resíduos sólidos municipais, resíduos animais,

sobras do processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas. Os recursos biomássicos são classificados em duas categorias (DEMIRBAS, 2001):

Resíduos agrícolas: resultante de sobras da agricultura, de processamento de alimentos, resíduos de árvores urbanas e lixo orgânico municipal.

Produtos florestais: madeira, resíduos de lenha, lascas “cavacos”, árvores, arbustos, restos de poda, serragem, cortiça e outros (SAXENA *et al.*, 2008). Madeira e outros materiais celulósicos representam dois terços (em base seca) de todas as matérias renováveis produzidas na terra (GOLDSTEIN, 1978).

A biomassa pode ser usada para gerar calor, eletricidade ou combustíveis líquidos economicamente competitivos (MCKENDRY, 2002; PEREZ *et al.*, 2002).

Há um grande número de resíduos de biomassa que devem ser considerados como potenciais fontes de combustíveis e insumos químicos. O potencial da bioenergia total em 1990 foi estimado em 225 hexa joules, o equivalente a 5,4 bilhões de toneladas de petróleo. Para efeito de comparação, o uso real de bioenergia em 1990 foi de 46 hexa joules, o equivalente a 1,1 bilhão de toneladas de petróleo. Este potencial foi estimado a crescer para 370 a 450 hexa joules até 2050 (FISCHER & SCHRATTENHOLZER, 2001).

A energia da biomassa, normalmente, tem a maior participação no fornecimento de energia nas áreas rurais dos países em desenvolvimento. Globalmente, a biomassa é a quarta maior fonte de energia atualmente, e abastece cerca de 15% da energia utilizada (DEMIRBAS *et al.*, 2000).

O potencial econômico da biomassa é geralmente considerado mais favorável para plantas que crescem em abundância e requerem pouco cultivo em terras áridas e, segundo, para os resíduos disponíveis em quantidades relativamente grandes de unidades agrícolas, como girassol, algodão, avelã, soja e outros (PUTUN *et al.*, 1999).

2.3.2 – Resíduos agroindustriais

Rajarithnam *et al.* (1992) e Santos (1995) relatam que a oferta e a demanda de alimentos para a população humana nos países em desenvolvimento

vem exigindo o crescimento das áreas produtivas, de tal modo que o beneficiamento destes insumos geram uma série de subprodutos também conhecidos como resíduos lingnocelulósicos, compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, nos quais o teor de nitrogênio normalmente é baixo.

De acordo com Endres (1995), estima-se que a produção anual de resíduos agroindustriais esteja na ordem de 1,5 bilhão de toneladas. A América Latina produz mais de 500 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais. O Brasil produz pelo menos metade desta quantidade (SOUZA & SANTOS, 2010).

2.3.2.1 – Bagaço de mandioca

O processamento de produtos agroindustriais, tais como a mandioca, geram grandes quantidades de resíduo, cujo acúmulo tem constituído grave problema de poluição ambiental. O bagaço de mandioca é gerado em grandes quantidades, cerca de 930 kg com 85% de umidade para cada tonelada de raiz processada, sendo um grande problema para os industriais, que doam ou vendem este resíduo a preços muito baixos a fazendeiros para a alimentação animal (TONINI, 2004). Na Figura 1 pode-se observar o bagaço de mandioca seco utilizado nesta pesquisa.



Figura 1. Bagaço de mandioca seco resultado do processamento da raiz de mandioca, para obtenção da fécula.

Segundo Cereda (1994) os resíduos do processamento de mandioca são partes constituintes da própria planta, que são gerados em função do processo

tecnológico adotado. A qualidade dos resíduos é determinada por fatores como o modo de cultivo, a idade da planta, o tempo após a colheita, o tipo e regulagem dos equipamentos industriais etc.

Os resíduos sólidos gerados no processo consistem no farelo, bagaço e cascas. Problemas de ordem ambiental podem ser gerados pelas unidades fabris no processamento da mandioca, em função da elevada quantidade de resíduos (CEREDA, 1994).

A Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM, 2005) cita que existem muitas possibilidades de transformar os resíduos da extração de amido em produtos nobres e de alto valor agregado. Entretanto, no Brasil, a utilização destes subprodutos ainda é irrisória.

2.3.2.2 – Casca de soja

A soja atualmente é um dos principais produtos utilizados na alimentação animal e humana. No que tange a nutrição animal o produto é representado pelo farelo de soja, sendo classificado como principal fonte de proteína para monogástricos e poligástricos.

A casca de soja é o envoltório do grão separado do embrião no processo industrial de preparação, sendo retirada após a quebra dos mesmos. Durante o processo de obtenção da casca é necessário que esta seja tostada a fim de destruir metabólicos não nutricionais.

A casca do grão de soja é obtida no processamento da extração do óleo do grão desta oleaginosa e pode ser observada na Figura 2. A cada tonelada de soja que entra para ser processada, cerca de 2% é transformada no resíduo da casca de soja. No entanto, esta porcentagem pode variar até 3%, de acordo com a proteína da soja que foi esmagada (ZANBOM *et al.*, 2001).

A casca de soja, subproduto da industrialização do grão, tem grande destaque no cenário nacional em virtude da alta produção de soja, sendo que representa de 7 a 8% da massa do grão (RESTLE *et al.*, 2004).



Figura 2. Casca de soja resultado do processamento dos grãos para extração de óleo de soja.

Esse produto destaca-se pela elevada oferta, pelos preços competitivos e pela composição bromatológica que se adéqua à alimentação animal, pois, assim como a polpa de cítrus, possui elevada proporção de frações altamente digestíveis (celulose e hemicelulose), associada à baixa presença de lignina, um dos principais componentes que afeta a digestão da fibra (OLIVEIRA, 2006). Segundo Anderson *et al.* (1988), a casca de soja inteira e livre de contaminação por farelo de soja possui 74% de fibra em detergente neutro (FDN) na matéria seca, sendo 47% compostos de celulose e 23% de hemicelulose e, de acordo com Gentilini *et al.* (1997), possui 13% de proteína bruta.

2.3.2.3 – Bagaço de cana de açúcar

A cana de açúcar é uma fonte de energia renovável e limpa e não contribui para o aquecimento global. Esta possui ampla utilização na indústria sucroalcooleira, sendo matéria-prima para diversos produtos, como açúcar, rapadura e aguardente. No entanto, o principal produto proveniente desta matéria-prima é o etanol.

O bagaço tem sido utilizado basicamente como combustível de caldeiras para termelétricas (geração de energia elétrica) e para produção de álcool de segunda geração. A utilização do bagaço em caldeiras permitiu a indústria sucroalcooleira tornar-se energeticamente auto-sustentável.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo (UNICA, 2006). Cada tonelada de cana-de-açúcar processada gera em torno de 140 kg de

bagaço (CENBIO, 2010). Entre 60 e 90% deste material é utilizado pela própria indústria como combustível para geração de energia e calor (FAPESP, 1998). Entretanto, existe ainda um excedente que gera problemas ambientais e de estocagem (SUN *et al.*, 2004).

A Figura 3 mostra o bagaço de cana utilizado na pesquisa. O bagaço de cana é constituído por três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina), as quais, juntas, perfazem mais de 90% da massa total (PANDEY *et al.*, 2000). A xilose é o principal carboidrato encontrado na fração hemicelulósica, representando cerca de 80% dos açúcares totais (AGUILAR *et al.*, 2002; MOSIER *et al.*, 2005). Em geral, o teor de cinzas encontrado no bagaço é pequeno (PANDEY *et al.*, 2000). Por outro lado, os extrativos, como graxas, gomas, amidos, alcalóides, resinas e óleos essenciais, podem representar acima de 5% da massa total. Os extrativos são constituídos por uma grande variedade de compostos orgânicos e podem ser extraídos com solventes orgânicos ou aquosos (FENGEL & WEGENER, 1989; CUNHA, 1999).



Figura 3. Bagaço de cana seco resultado do processamento da cana de açúcar para obtenção de açúcar e álcool.

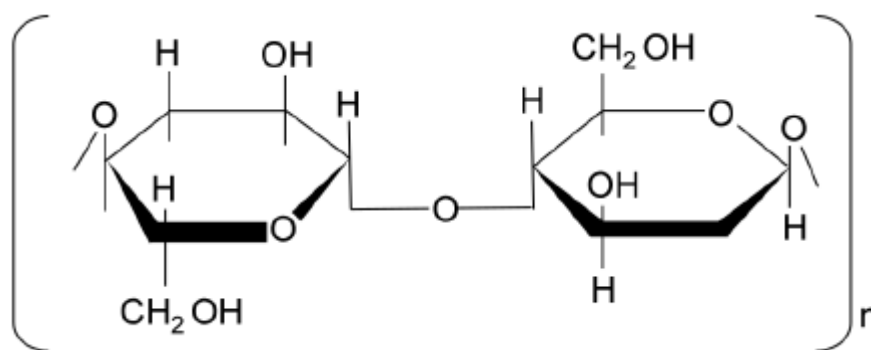
2.3.3 – Estrutura, composição e propriedades da biomassa

Díaz (2006) comenta que a compreensão da estrutura química e os principais componentes orgânicos que constituem a biomassa é extremamente importante no desenvolvimento de processos de produção de combustíveis e produtos químicos, e que a biomassa tem uma composição química complexa, e ambos os componentes orgânicos e inorgânicos são importantes para o manejo e processos de conversão. Os compostos dominantes que compõem as estruturas

da biomassa vegetal são: a celulose (polímero C_6), a hemicelulose (predominantemente polímeros C_5 , mas incluindo espécies C_6) e ligninas. Os compostos orgânicos das biomassas também incluem extrativos, não-estruturais, e compostos em sua maioria solúveis em água e/ou solventes orgânicos (ácidos graxos, lipídios, terpenóides, compostos fenólicos, glicosídeos, proteínas, triglicerídeos, terpenos, ceras, cutina, suberina, flavonóides, betalaínas, alcalóides). Plantas acumulam materiais inorgânicos (Cinzas), às vezes em concentrações superiores às de hemicelulose ou lignina. A concentração das cinzas resultantes destas mudanças inorgânicos pode variar de menos de 1% em resinosas para 15% em resíduos de biomassa herbácea e agrícolas (YAMAN, 2004).

A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear cristalina, com fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose é um carboidrato de alta massa molar, principal material sólido constitutivo da madeira e certos vegetais fibrosos. Sob o ponto de vista da indústria de celulose e papel, é o que sobra depois que grandes quantidades de lignina e outros carboidratos que não celulose foram removidos por operações de cozimento e sucessivamente branqueamento. É caracterizada por: massa de celulose, umidade da celulose, comprimento de fibra, curvas de moagem, branqueabilidade, alvura, viscosidade (ARACRUZ CELULOSE, 2011).

A estrutura química da celulose é mostrada na Figura 4, são constituídos exclusivamente por unidades de β -D-glucose ligadas umas as outras pelos átomos de carbono 1:4 (KLOCK, 2005).

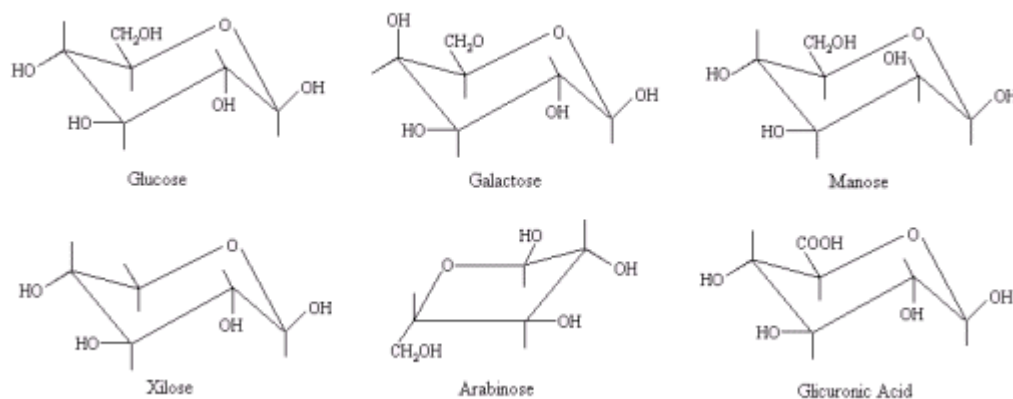


Fonte: Salisbury & Ross (1992).

Figura 4. Estrutura química da celulose, a unidade de repetição da glicose.

Celulose alfa é o nome usado para designar a porção da celulose que é insolúvel uma solução de hidróxido de sódio 17,50%, a temperatura de 20 °C. Representa o teor verdadeiro de celulose pura do material. Assim, existe uma definição específica para cada tipo de celulose de acordo com o processo de obtenção: celulose beta, celulose cross e bevan, celulose de fibra curta, celulose de fibra longa, celulose dura, celulose gama, celulose kraft, celulose mole, celulose semi – química, celulose sulfato, celulose sulfito, celulose sulfito-neutro etc. (ARACRUZ CELULOSE, 2011).

Hemicelulose é termo usado para designar toda a fração de carboidrato do material celulósico depois de removida lignina (ARACRUZ CELULOSE, 2011). As hemiceluloses são um conjunto de polímeros ramificados e amorfos baseados em hexoses e pentoses; são as substâncias matriz entre as microfibras de celulose. São facilmente hidrolisáveis. As hemiceluloses são polissacarídeos de composição variável contendo tanto 5 (xilose e arabinose) e 6 unidades de carbono (galactose, glicose e manose). As estruturas parciais para as principais formas de hemicelulose, em cadeias curtas e longas, são mostrados na Figura 5. A unidade monomérica mais abundante de hemiceluloses é o xilano que também pode ser observado (DÍAZ, 2006).



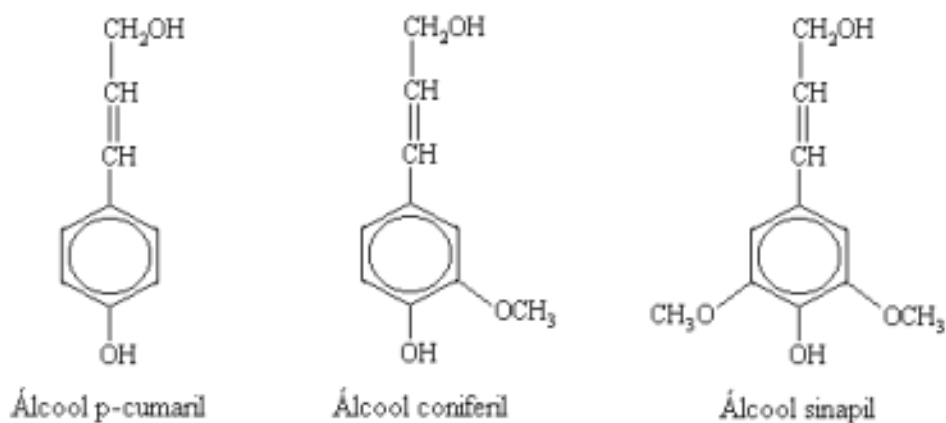
Fonte: Figueiredo & Alves (1989)

Figura 5. Estrutura química das hemiceluloses.

Lignina é a parte da composição do vegetal, que não é um carboidrato, usualmente determinada como resíduo deixado pela hidrólise com um ácido forte do material vegetal, depois que outros extratos, tais como ceras, resinas, tanino

etc., foram removidos. É um material amorfo, de alta massa molar, predominantemente aromático. As coníferas de um modo geral, apresentam um teor de lignina de 26 a 34%, enquanto que as madeiras duras geralmente têm de 16 a 24%. A lignina é grandemente removida no processo de cozimento, ao passo que na fabricação de pasta mecânica ela permanece intacta (ARACRUZ CELULOSE, 2011). As ligninas são polímeros fenólicos de ligações cruzadas e amorfos, altamente ramificadas. Sua estrutura aromática lhe fornece maior estabilidade química. A estrutura química dos principais componentes da lignina é mostrada na Figura 6.

A lignina muitas vezes é a delimitadora para fibras de celulose adjacentes para formar um complexo lignocelulósico. A estrutura varia entre plantas diferentes. O conteúdo de lignina em base seca geralmente varia de 10% a 40% em massa para espécies herbáceas (YAMAN, 2004).



Fonte: Figueiredo & Alves (1989)

Figura 6. Estrutura química dos principais componentes da lignina.

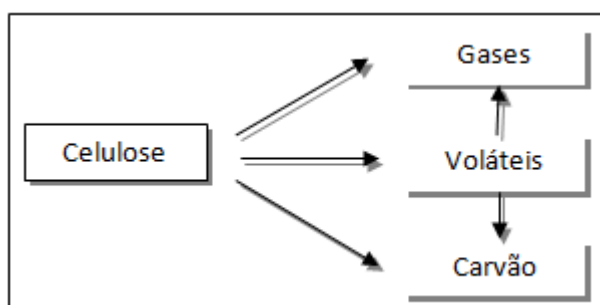
A biomassa é caracterizada como uma mistura de componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Esta suposição é feita em função de dados experimentais, principalmente, em relação à degradação térmica de diferentes biomassas. A matéria prima biomassa varia consideravelmente com a origem. Fontes de biomassa são diversas e biodegradáveis (AGBLEVOR *et al.*, 1995).

2.4 – Pirólise

O termo pirólise é utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio. Assim, madeira, resíduos agrícolas, ou outro qualquer tipo de material orgânico se decompõe, dando origem a três fases: uma sólida, o carvão vegetal; outra gasosa; e finalmente, outra líquida, comumente designada de fração pirolenhosa (extrato ou bio-óleo). A grande aplicação do processo de pirólise tem sido na produção de carvão vegetal, cujo rendimento pode chegar até 40% em massa, em relação à matéria-prima. O bio-óleo, principal subproduto, é composto basicamente de alcatrões solúveis e insolúveis e ácidos pirolenhosos, contém produtos químicos valiosos, como o ácido acético, metanol e acetona.

2.4.1 – Pirólise da celulose

A celulose é o componente da biomassa mais estudado. Dentre os primeiros modelos cinéticos propostos visando explicar os fenômenos associados à decomposição térmica da celulose, encontra-se os modelos de Kilzer & Broido (1965) e de Chaterjje (1968), sendo estes, possivelmente, a base dos modelos cinéticos modernos. A pirólise da celulose em condições isotérmicas foi reportada como uma reação em duas etapas por Chaterjje (1968), Lipska & Parker (1969), Bradbury *et al.* (1979) e Shafizadeh & Chin (1977) conforme apresentado na Figura 7.



Fonte: Shafizedh & Chin (1977)

Figura 7. Esquema proposto para o processo de pirólise da celulose.

2.4.2 – Pirólise da hemicelulose

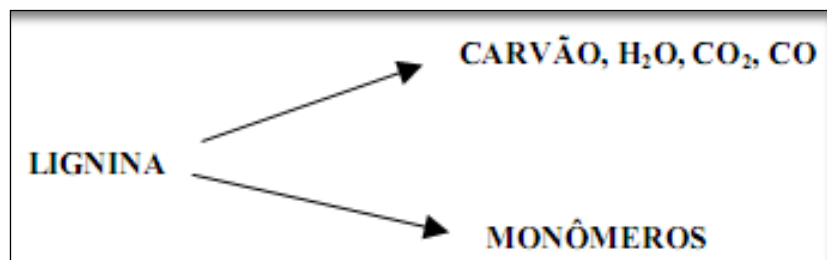
A hemicelulose é o componente menos estável dos materiais lignocelulósicos. A cinética da pirólise não tem sido estudada detalhadamente pela dificuldade que existe para isolá-la de forma pura. Estudos realizados por Shafizadeh & Chin (1977) permitiram concluir que o processo acontece por meio de reações intermediárias que envolvem a formação de anidro-açúcares, tais como acontece com a celulose.

2.4.3 – Pirólise da lignina

Os produtos e a cinética da pirólise da lignina demonstram a complexidade de sua molécula, na qual diferentes unidades monoméricas estão unidas entre si por vários tipos de ligações etéreas e ligações C-C, que explica porque a pirólise da lignina não origina um produto principal, comparável com o levoglucosano (1,6-anidro-D-glucose) obtido da pirólise da celulose. Em consequência, os modelos cinéticos que são válidos para a celulose não podem ser aplicados à decomposição térmica da lignina (GÓMEZ, 2002).

Embora uma parte da macromolécula de lignina seja menos estável que a celulose e se decompõe a baixa temperatura, a maior parte se decompõe a elevadas temperaturas. A lignina obtida a partir de diferentes fontes pode apresentar diferenças importantes quanto à proporção dos três monômeros fenólicos que formam o polímero. Por outro lado, o método de separação apresenta influência considerável no comportamento da pirólise da lignina.

O mecanismo proposto por ANTAL *et al.* (1992) supõe a presença de pelo menos duas reações paralelas e competitivas, nas quais a decomposição da lignina pode ser representada muitas vezes pelo esquema da Figura 8.



Fonte: Antal *et al.*, (1992)

Figura 8. Mecanismo simplificado da pirólise da lignina.

Modelos mais complexos têm sido desenvolvidos pela decomposição térmica da lignina considerando reações independentes. O principal produto obtido a partir da pirólise da lignina é o carvão vegetal (85% de rendimento) e 15% de destilado aquoso contendo fundamentalmente água, metanol, acetona e ácido acético.

2.5 – Análise térmica

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

Um sistema de termoanálise, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado que produz um sinal elétrico associado à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura um registrador (SILVA, 2008). Entre as vantagens da Análise Térmica pode-se destacar: necessidade de uma pequena quantidade de amostra para a realização dos ensaios, fácil preparação da amostra e sua aplicabilidade em diversas áreas (alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros e outros). No entanto, há algumas desvantagens como o custo relativamente alto dos equipamentos.

Atualmente as técnicas termoanalíticas mais utilizadas são:

- Termogravimetria (TG);
- Análise Térmica Diferencial (DTG);
- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Além disso, a termogravimetria pode ser utilizada como uma técnica para síntese de novas substâncias, uma vez que durante a termodecomposição da amostra ocorrer à formação de produtos intermediários (SOUZA, 2008).

Existem vários fatores que podem influenciar nos resultados das análises, assim como em qualquer outra técnica instrumental; neste caso os fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados, podem ser devido a: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta-amostra (platina, alumina, alumínio, etc.) e geometria do porta-amostra); e características da amostra (natureza e quantidade da amostra, empacotamento, condutividade térmica, granulometria, etc.), (WENDLAND, 1986).

As técnicas termoanalíticas são métodos extremamente úteis no estudo das propriedades térmicas, avaliação de decomposição, controle de reações químicas e os riscos a estas associados, avaliação de falhas de operação e elucidação da cinética e do mecanismo dos processos de decomposição térmica (SILVA, 2008).

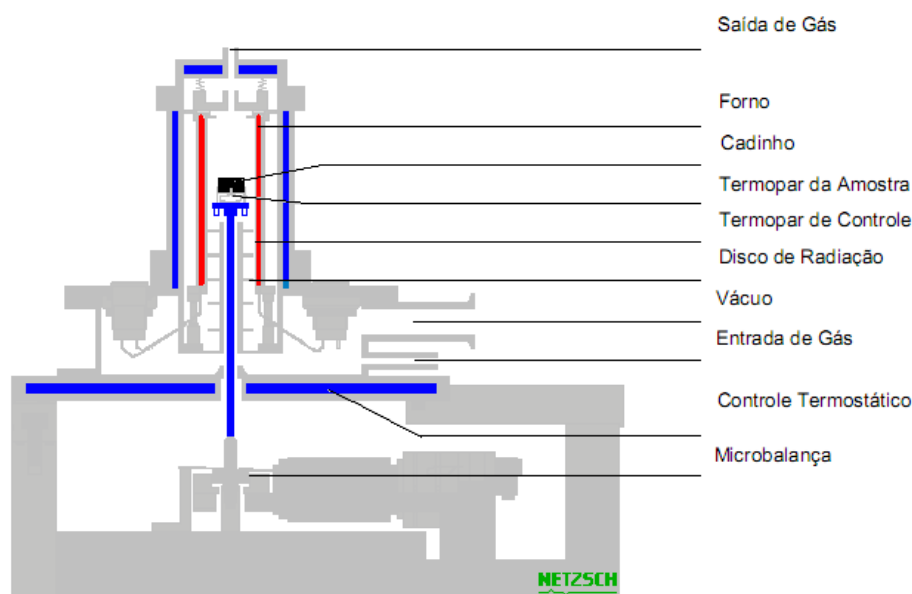
Também a análise térmica não só implica na análise química e composicional, mas é uma excelente ferramenta para os seguintes estudos: processos como catálise e corrosão; propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica ou amolecimento e equilíbrio de fases e transformações (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

2.5.1 – Termogravimetria (TG)

Várias técnicas de análise térmica têm sido usados para obter dados experimentais da cinética da pirólise. O mais comum e indicado para a caracterização cinética é a termogravimetria (TG). O instrumental da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento de temperatura de forma linear com o tempo. A

amostra é colocada uma pequena plataforma acoplada à balança, Figura 9. Os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Um pequeno forno elétrico envolve a plataforma, de maneira que a temperatura da amostra pode ser controlada variando-se a potência do forno. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica (TG), na qual a variação de massa é registrada em função do tempo (TG isotérmica) ou da temperatura (TG dinâmica) (CIENFUEGOS & VAITSMAN, 2000).

Esta técnica permite trabalhar com amostras muito pequenas e taxas de aquecimento moderadas que por sua vez são as chaves para reduzir o impacto das reações secundárias e interações vapor-sólido, e permitem trabalhar sob condições de assegurar o controle cinético (ANTAL et al., 1998).



Fonte: Apostila De Análise Térmica (UFSC).

Figura 9. Esquema detalhado de um equipamento de termogravimetria.

Os resultados obtidos pela termogravimetria podem ser afetados de acordo com os seguintes fatores: efeitos instrumentais (velocidade de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do cadinho) e efeitos característicos da amostra (massa, tamanho, modo de preparação), segundo Silva (2008).

A quantidade relativa dos componentes das biomassas (lignina, celulose e hemicelulose) exerce um papel determinante no seu comportamento degradativo. Alves & Figueiredo (1988), comentam que 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 atribuída à decomposição da celulose. As menores frações são mais difíceis de relacionar às espécies químicas e provavelmente correspondem a 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 que conseguiu descrever com precisão a decomposição da hemicelulose e da lignina. Concluiu-se que a biomassa se decompõe termicamente por reações independentes dos seus três componentes principais.

A celulose e a hemicelulose se decompõem em temperaturas mais baixas (abaixo de 160 °C), e a lignina à temperaturas maiores (acima de 160 °C). Experimentos com amostras de celulose pura (ANTAL *et al.*, 1998) mostraram que para a cinética de decomposição da celulose deve-se considerar o tipo de celulose utilizado e seu processo de obtenção.

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 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 (RAO & SHARMA, 1998).

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 às variações em condições experimentais, pois existe considerável variação nos valores das constantes cinéticas para a pirólise da madeira e seus constituintes.

2.5.1.1 – Taxas de aquecimento

Em geral, para termobalanças convencionais o valor máximo da taxa de aquecimento é limitado em torno de 100 °C / min. O uso de programas com elevadas taxa de aquecimento implica em graves gradientes térmicos (ou seja, as diferenças entre a temperatura real da amostra e a temperatura real do forno medidos pelo termopar sofrem limitações de transferência de calor. Assim, em baixas taxas de aquecimento (geralmente até 40 °C / min) são preferidos nos estudos cinéticos.

2.5.1.2 – Tamanho das partículas

Nas partículas maiores do que 1000 µm a transferência de calor por difusão pode passar a apresentar efeitos relevantes que podem afetar fortemente a evolução da pirólise devido aos gradientes internos e externos de temperatura, os efeitos da capacidade de calor, e também as variações de temperatura, resultante das reações endotérmico ou exotérmica.

A dependência da energia de ativação em relação à granulometria da biomassa foi observada nos estudos realizados por Seye *et al.* (2008), que encontrou valores para os parâmetros cinéticos obtidos para a conversão térmica do bagaço de cana em que se pode observar uma tendência ao aumento da energia de ativação com o aumento do diâmetro médio das partículas da amostra dado pela sua classe de tamanho.

O processo de pirólise pode ser acompanhado pelo controle da transferência de calor, observado um gradiente espacial ao longo da partícula de referência. A dimensão das partículas tem grande influência sobre as frações dos produtos. O aumento do tamanho das partículas gera um aumento do gradiente de temperatura dentro da partícula (ENCINAR & GONZALEZ, 2000; ENCINAR *et al.*, 1996), desta forma, assume-se que a temperatura dentro da partícula é menor que a da superfície, o que possibilita o aumento de rendimento em carvão e decréscimo nas quantidades de líquidos e gases (LI & ZHANG, 2005; BEAUMONT & SCHWOB, 1984). Assim durante o transporte através dos poros da partícula, o alcatrão pirolítico é quebrado levando à formação de metano e monóxido de carbono. Porém o oposto também é observado, em especial, pelo

fato de que em partículas menores, o tempo de residência do alcatrão no leito é mais curto e este é arrastado do leito pelo gás de arraste. Com isto, falta tempo para que ocorram as reações secundárias maximizando os condensáveis (PUTUN *et al.*, 2005).

2.5.1.3 – Atmosfera de nitrogênio

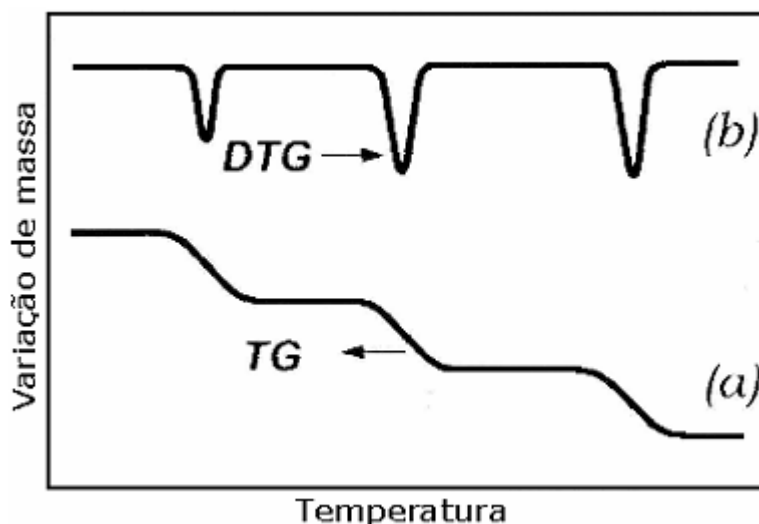
Normalmente, as partículas de biomassa são distribuídos em cadinhos de forma cilíndrica. Gases inertes (hélio, argônio ou nitrogênio) são usados para remover o vapor dos produtos formados na pirólise. O vapor tem condutividade térmica maior do que N_2 e, conseqüentemente, minimiza a diferença de temperatura entre a amostra e o gás. O nitrogênio é mais comumente usado como gás de purga nos estudos termogravimétricos. Muitos autores têm enfatizado a importância da calibração em análise de termogravimetria (ANTAL *et al.*, 1998). Medições do ponto de transição do níquel, bem como o ponto de fusão de padrões diferentes de metal são os procedimentos mais utilizados para a calibração periódica dos instrumentos termogravimétricos.

2.5.2 – Termogravimetria derivada (DTG)

A derivada da curva TG, é conhecida como DTG, e é uma valiosa ferramenta de visualização e esclarecimento dos passos das curvas TG visto que variações seguidas uma após outra ou muito próximas não são distinguíveis e notam-se estágios coincidentes. Curvas DTG separam em duas partes tais variações. Os principais parâmetros fornecidos pela DTG são:

- temperatura inicial de cada decomposição;
- temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG);
- temperatura final de decomposição;
- massa perdida da amostra, que é proporcional à área abaixo de cada pico.

A Figura 10 apresenta uma comparação entre curvas TG e DTG. Uma série de picos é obtida no lugar da curva “degrau”, onde a área dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra.



Fonte: Mothé & Azevedo, 2002

Figura 10. Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG.

2.6 – Estudo da decomposição térmica de sólidos

As substâncias, quando submetidas a tratamentos térmicos, podem sofrer transformações físicas e químicas tais como: fusão, recristalização e decomposição térmica (SOUZA, 2008). Às vezes, algumas transformações podem ocorrer mesmo abaixo do ponto de fusão do sólido (SILVA, 2005). A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

O conhecimento da cinética e do provável mecanismo das reações de decomposição térmica de sólidos, devido a sua utilidade prática na indústria, produção de materiais de construção e de óxidos catalíticos, preparação de

metais de alto grau de pureza etc. constitui-se um ponto fundamental da investigação química.

A classificação dos processos heterogêneos é geralmente complexa e fornece pouca informação com relação à natureza física. Uma classificação mais adequada, pode ser dada do ponto de vista do mecanismo do processo.

Entre as reações que envolvem sólidos, as mais exploradas são as do tipo:



Estas reações são mais fáceis de serem estudadas experimentalmente, pois a fração decomposta (α) pode ser determinada em função da perda de massa do reagente e por expressões matemáticas mais simples.

O mecanismo de uma reação no estado sólido geralmente apresenta três estágios consecutivos, contudo, nem sempre todos são observáveis experimentalmente (IOSHIDA, 1993). São eles:

1 - Nucleação: consiste no surgimento de novas áreas nas interfaces reagente-reagente e reagente-produto em locais onde a reação ainda não tenha se estabelecido previamente;

2 - Crescimento nuclear: os núcleos formados crescem até atingir uma interface de reação contínua. O crescimento nuclear surge como consequência de mudanças que ocorre na geometria da interface durante o desenvolvimento da reação;

3 - Etapa desaceleratória: a formação da interface de reação contínua é acompanhada de uma fase de retardamento à medida que a reação avança em direção ao interior das partículas sólidas, o que é observado experimentalmente em intervalos de α entre 0,1 a 0,9. Durante esta fase final da reação pode ocorrer a difusão do produto gasoso através do sólido decomposto e que pode até mesmo ser a etapa determinante da velocidade de reação.

2.6.1 – Equações cinéticas para o estudo da decomposição térmica de sólidos.

Equações bastante complexas para sólidos têm sido propostas na tentativa de desenvolver-se uma expressão matemática geral que relacione a formação do produto com o crescimento nuclear como função do tempo ou da temperatura. No entanto, têm-se introduzido simplificações no tratamento dos dados experimentais e na interpretação da cinética da reação (SILVA, 2005).

Geralmente, a velocidade de reação homogênea da forma da Equação (1), é medida pela diminuição da concentração C do reagente a , ou o aumento da concentração de um dos produtos, temperatura constante. A equação de velocidade é dada por:

$$velocidade = k.f(C) \quad (2)$$

Sendo que C é a concentração do produto. A constante da velocidade específica k , é função da temperatura T da amostra e é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (3)$$

Em que: R é a constante dos gases ideais, A é o fator de frequência ou pré-exponencial, e E_a é a energia de ativação aparente.

A maioria das reações do estado sólido pode ser representada por:

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (4)$$

Sendo que: $k(T)$ é a constante de velocidade, $g(\alpha)$ é a forma matemática integrada que representa o modelo cinético da reação, e α é a fração decomposta

no tempo t . O grau de conversão ou fração de perda de massa é geralmente dado por:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (5)$$

Em que: m_0 é a massa inicial, m_t é a massa um instante qualquer tempo t , m_f , é a massa final.

A expressão cinética que melhor representa a decomposição térmica de um sólido, geralmente, é determinada analisando-se os dados experimentais e utilizando a equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. Geralmente, as equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica de sólidos podem ser classificadas em diferentes tipos de processos que incluem aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade (YOSHIDA, 1993):

- Processos controlados por nucleação;
- Processos controlados pelos mecanismos de difusão;
- Processos controlados pelas reações na fase limítrofe.

a) Processos controlados por nucleação: Ocorre quando a nucleação é seguida pelo crescimento nuclear, com ou sem superposição de núcleos e as velocidades de ambas as etapas são consideradas por serem significativas na descrição da cinética de decomposição (BROW, 1988). Teoricamente, este processo pode ser descrito pelas seguintes equações:

- Lei de potência;
- Equação de Avrami-Erofeyev;
- Equação de Prout-Tompkins;
- Equação de ordem 1.

b) Processos controlados pelos mecanismos de difusão: Ocorre nos processos em que a nucleação é instantânea e o prosseguimento da reação baseia-se na interpenetração das partículas reagentes, que, por hipótese, é a etapa determinante da velocidade do processo, provavelmente, tem-se um dos seguintes modelos (SESTAK *et al.*, 1966):

- D1 (difusão unidimensional);
- D2 (difusão bidimensional);
- D3 (difusão tridimensional, equação de Jander);
- D4 (difusão tridimensional, equação de Ginstiling-Brounshtein).

c) Processos controlados por reações na fase limítrofe: Quando a difusão é extremamente rápida, impedindo que os reagentes se combinem tão rapidamente na interface da reação a fim de estabelecer o estado de equilíbrio, o processo será controlado pela fase limítrofe (HUBERT, 1969, FEVRE & MURAT, 1975). A velocidade de transformação é governada pelo movimento da interface, e as relações entre α e t podem ser encontradas a partir de considerações geométricas. Estes modelos são conhecidos também por “geometria em contração” (TANAKA *et al.*, 1982) e são denominados de:

- R1 (Crescimento nuclear unidimensional);
- R2 (Crescimento nuclear bidimensional);
- R3 (Crescimento nuclear tridimensional).

A Tabela 3 resume a discussão feita sobre modelos cinéticos para a decomposição térmica dos sólidos e as expressões cinéticas mais utilizadas (CRIADO *et al.*, 1984, NORRIS, 1980) estão listadas.

Tabela 3. Equações cinéticas para a decomposição térmica dos sólidos.

Função	Mecanismo	$g(\alpha)$
1. Curvas α x t aceleratórias		
Pn	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos.	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2. Curvas α x t sigmoidais		
Am	Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguida do crescimento nuclear, a velocidade constante, sem superposição de núcleos ($n = 2, 3, 4$).	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Na	Prout-Tompkins → nucleação em cadeiasramificadas independentes do tempo.	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
Ax	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t.	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
3. Curvas α x t desaceleratórias		
3.1 – Baseadas nos modelos geométricos:		
R1	Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana.	$1 - (1 - \alpha)$
R2	Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica.	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica.	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:		
D1	Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica.	α^2
D2	Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica.	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Jander.	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein.	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.3 – Baseados na “ordem de reação”:		
F1	1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel).	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	2ª Ordem.	$1/(1 - \alpha)$
F3	3ª Ordem.	$[1/(1 - \alpha)]^2$

FONTE: Souza (2008).

2.7 – Métodos termogravimétricos isotérmicos e não isotérmicos no estudo cinético da decomposição térmica de sólidos.

Com o objetivo de tentar elucidar a cinética e o provável mecanismo da reação no estado sólido, o desenvolvimento de estudos referentes ao assunto, tem crescido nos últimos anos, tanto pela instrumentação, que está cada vez mais

robusta e disponível para os pesquisadores, como pelo fato da necessidade deste conhecimento (TANAKA *et al.*, 1982).

Uma vez que a decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complexo, não existe uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, tem-se duas linhas de tratamentos teóricos para a cinética de decomposição que são os métodos isotérmico e não isotérmico.

2.7.1 – Método isotérmico.

Esse método permite que a variação da amostra seja registrada como uma função do tempo a uma temperatura constante. O uso deste método dificulta a observação da etapa inicial da reação devido à brusca variação da temperatura causada sobre a amostra. A fundamentação para o estudo da cinética isotérmica é dada pela seguinte expressão:

$$velocidade = \frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (6)$$

A função $f(\alpha)$ é determinada experimentalmente e indica o provável mecanismo pelo do qual a reação de decomposição se processa.

Desenvolvendo a equação, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \rightarrow \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \rightarrow \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (7)$$

Fazendo:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (8)$$

Tem-se que:

$$g(\alpha) = k(t) \quad (9)$$

A função $g(\alpha)$ é determinada tentando-se ajustar as equações mostradas na Tabela 3, das equações cinéticas para a decomposição térmica dos sólidos, com o auxílio de programas computacionais.

Cada curva cinética é tratada matematicamente e este tratamento consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor desvio padrão e o

maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$, como também um valor aceitável para a energia. Definido o modelo cinético que descreve a reação em estudo, a repetição do experimento em diferentes temperaturas permite que se calcule a energia de ativação e o fator pré-exponencial pela da Equação de Arrhenius.

2.7.2 – Método não-isotérmico.

O método não-isotérmico por meio da técnica termogravimétrica tem sido difundido com rapidez nas últimas décadas, em estudos cinéticos de decomposição térmica de sólidos. No entanto, embora o método esteja sujeito a várias críticas e tenha sido seriamente questionado por vários autores, um grande número de trabalhos sobre o tema continua a ser publicado, inclusive com a proposição de novos métodos.

A partir de 1958, foram inseridos os primeiros conceitos de cinética dinâmica no trabalho de Akahira (1958). Porém, só a partir da década dos anos 60 é que esta técnica tornou-se interessante, em virtude dos vários trabalhos pioneiros publicados por Borchardt & Daniels (1957); Freeman & Carroll (1958); Doyle (1961); Horowitz & Metzger (1963); Coats & Redfern (1964); Ozawa (1965); Ozawa (1970); Reich (1966); Zsakó (1968); Sharp & Wentworth (1968), entre outros. Nestes trabalhos o valor de $k(T)$, que geralmente aplica-se a intervalos limitados de temperatura (SESTÁK, 1966; ZSAKÓ, 1968), é substituído de acordo com a equação de Arrhenius, incluindo-se a razão ou taxa de aquecimento ϕ :

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (10)$$

Tem-se a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \exp \frac{-E_a}{RT} dT \quad (11)$$

Escrevendo-a em forma integral tem-se:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} \exp \frac{-E_a}{RT} dT \quad (12)$$

O primeiro termo da Equação (12) é de fácil resolução e depende da função $f(\alpha)$, porém, a integral da exponencial não apresenta solução exata, necessitando de tratamentos matemáticos para a sua resolução, dando origem a

diferentes métodos para o cálculo de parâmetros cinéticos (HOROWITZ & METZGER, 1963; ZSAKÓ, 1968; TANAKA *et al.*, 1982; COATS & REDFERN, 1964).

A Equação (12) é frequentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{R\phi} p(x) \quad (13)$$

Sendo que: $p(x)$ representa a integral conhecida como integral de temperatura.

$$\int_{T_i}^{T_f} \exp \frac{-E_a}{RT} dt = \left(\frac{E_a}{R} \right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E_a}{R} \right) p(x) \quad (14)$$

em que: $x = E_a/RT$.

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas ou dinâmicas é realizado de acordo com métodos:

- Diferenciais;
- Aproximados;
- Integrais.

2.7.3 – Método Flynn & Wall

O método de determinação de parâmetros cinéticos desenvolvido por Flynn & Wall (1966) e Ozawa (1965) é um método não isotérmico diferencial, que permite a utilização de dados termogravimétricos sendo o preferido por requerer menor tempo de experimento. Entretanto, o método de Flynn Wall Ozawa (FWO) é limitado para decomposições de estágios simples e de cinéticas de primeira ordem (RIGOLI *et al.*, 2007; ACAR *et al.*, 2008). Assim, para este método estimam-se somente os parâmetros E_a , A e R .

O método de Flynn Wall Ozawa (FWO) requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento (RIGOLI *et al.*, 2007).

Diversos métodos foram desenvolvidos para a estimativa da energia de ativação em processos de degradação térmica. Entretanto, os parâmetros cinéticos estimados por diferentes métodos se aproximam quando avaliados em escalas semelhantes. A utilização do método isoconvercional, como o de Flynn

Wall Ozawa (FWO) para avaliar a cinética de decomposição térmica de biomassas, elucidada com mais clareza as mudanças no meio reacional, causadas principalmente por reações em pontos aleatórios e por heterogeneidade.

No método de Flynn Wall Ozawa (FWO), o modelo que descreve a reação é independente das taxas de aquecimento utilizada nos experimentos, podendo ser representado por de uma função integral de conversão $g(\alpha)$, conforme apresentado na Equação (12):

Seja $x = \frac{E_a}{RT}$, a integral da Equação (12) fica como a Equação (15) :

Rearranjando:

$$\frac{g(\alpha)}{p(x)} = \frac{AE_a}{\phi R} \quad (15)$$

Aplicando o logaritmo:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (16)$$

Sendo que $\log \frac{AE_a}{\phi R}$, é um termo independente da temperatura. A integral de Arrhenius não possui solução analítica e, muitas vezes, é necessária a utilização de aproximações numéricas para estimativas de parâmetros cinéticos não isotérmicos. A aproximação numérica utilizada para o cálculo da integral de Arrhenius foi proposta por Doyle (1961), que é representada pela Equação (17):

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (17)$$

Na qual $x = \frac{E_a}{RT}$.

$$\log g(\alpha) + 2,315 + 0,4567x = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (18)$$

Rearranjando:

$$\log \phi = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (19)$$

Esta equação é amplamente utilizada em estudos cinéticos de degradação térmica. A utilização do método de Flynn Wall Ozawa (FWO) requer a realização de experimentos em diversas taxas de aquecimento. A partir destes dados experimentais, para a aplicação do princípio isoconversional, não é necessário o conhecimento da função matemática que descreve o mecanismo de reação $g(\alpha)$

para o cálculo da energia de ativação. O termo $\log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log g(\alpha) - 2,315$ é tratado como uma constante, na qual está contida informações sobre a função $g(\alpha)$.

Portanto, em taxas de conversão constantes o gráfico obtido a partir de uma série de experimentos realizados a taxa de aquecimento constante será uma linha reta, cuja inclinação destas linhas possibilitará o cálculo da energia de ativação como uma função da conversão, de acordo com a Equação (20):

$$\text{inclinação da reta} = \frac{d(\log \phi)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,4567 \left(\frac{E_a}{R}\right) \quad (20)$$

2.7.4 – Método Kissinger

Este método foi proposto por Kissinger (1957) usa a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a equação baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa. A energia de ativação é calculada no ponto em que a taxa de reação é máxima, com diferentes razões de aquecimento. Este método possui a vantagem de não ter limitação quanto ao número de etapas.

A expressão utilizada é:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{max} \cdot R}{E_{A,max} \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_A}{T_{max}} \quad (21)$$

A energia de ativação é proporcional ao coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$ versus $\frac{1}{T_{max}}$. A conversão constante obtém-se uma linha reta, cuja inclinação será $\frac{-E_a}{R}$, e a intersecção nos fornece o valor do fator pré exponencial A_{max} . A função $g(\alpha)$ é considerada $(1-\alpha)^n$. Esse método é válido apenas para temperaturas em torno de T_{max} .

2.8 – Modelagem matemática

Na modelagem matemática das cinéticas dos componentes: celulose, hemicelulose e lignina foram empregados o método de Flynn Wall Ozawa (FWO) e o método Integral. No método FWO são estimados a Energia de Ativação e o fator de Arrhenius a partir dos dados experimentais da cinética de decomposição.

Neste método os parâmetros são obtidos a partir da correlação linear entre $\log(\phi)$ versus $(1/T)$, em determinado valor do grau de conversão.

No método integral utiliza-se a Equação (22) para a estimativa dos parâmetros. Nesta abordagem, são propostos diferentes modelos para descrever a cinética da conversão $f(\alpha)$ e a integral da equação de Arrhenius é calculada por um método numérico.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (22)$$

A integral do lado direito da Equação (22) foi resolvida numericamente pelo método da quadratura gaussiana (KRONROD, 1965). Do lado esquerdo a função $g(\alpha)$ depende do modelo da cinética utilizada conforme os modelos descritos na Tabela 04. Os modelos de reação química ordem generalizada, modelo de nucleação e crescimento de primeira ordem foram testados. Para primeira ordem ($n = 1$), a função $f(\alpha)$ possui a mesma forma para ambos os modelos:

Tabela 4. Equações para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

Modelo Cinético	Ordem Reação	Função	Função cinética e cálculo de α , Sendo que $x = \left(\frac{A}{\phi}\right) \int_{T_i}^{T_f} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT$
Nucleação e Crescimento	n=1	$f(\alpha)$	$(1 - \alpha)$
		$g(\alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
		$\alpha(T)$	$1 - \exp(-x)$
	n=n	$f(\alpha)$	$\left(\frac{1}{n}\right) (1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1-n}$
		$g(\alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^n$
		$\alpha(T)$	$1 - \exp(-x^{1/n})$
Reação Química	n=1	$f(\alpha)$	$(1 - \alpha)$
		$g(\alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
		$\alpha(T)$	$1 - \exp(-x)$
	n=n	$f(\alpha)$	$(1 - \alpha)^n$
		$g(\alpha)$	$\left[\frac{1}{(1 - \alpha)^{n-1}} - 1\right] / (1 - n)$
		$\alpha(T)$	$1 - [1 + (n - 1)x]^{1/(1-n)}$

FONTE: Mamleev & Bourbigot (2005), Lefebvrea & Mamleev (2005).

Existem na literatura vários trabalhos que estudaram a cinética de decomposição individual da celulose (KILZER & BROIDO, 1965; CHATERJJE, 1968), da hemicelulose (SHAFIZADEH & CHIN, 1977) e lignina (ANTAL *et al.*, 1992). Alguns trabalhos (MANYA *et al.*, 2003; RAVEENDRAN *et al.*, 1995; ORFÃO *et al.*, 1999; RAO & SHARMA, 1998) tem demonstrado a possibilidade de prever o comportamento de pirólise de biomassa a partir dos componentes puros. A partir da revisão foi verificada a escassez de informações a respeito da pirólise das biomassas bagaço de cana, casca de soja e bagaço de mandioca. Na literatura existem poucos estudos da pirólise de diferentes tipos de biomassa aplicando a técnica termogravimétrica para o bagaço de cana de açúcar (VARHEGYI & ANTAL, 1989; STUBINGTON & AIMAAN, 1994; ZANZI *et al.*, 1995; JOYCE *et al.*, 2006; JORDAN & AKAY 2011; OUNAS *et al.*, 2011) , e para o bagaço de mandioca (PATTYIA *et al.*, 2010; LUANGKIATTIKHUN *et al.*, 2008; PATTYIA, 2011). Desta forma, este trabalho tem a intenção de fornecer informações sobre a pirólise destas biomassas e usar métodos não isotérmicos para determinar parâmetros cinéticos e modelar matematicamente o processo de conversão colaborando, assim, no estudo e desenvolvimento de processos de pirólise.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais e das biomassas, a descrição dos procedimentos e as metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais de caracterização.

A Tabela 5 apresenta os reagentes utilizados durante os ensaios.

Tabela 5. Relação de reagentes.

Reagente	Fabricante
Xilano (hemicelulose)	Sigma Aldrich
Lignina Alcalina (lignina)	Sigma Aldrich
Alfa celulose (celulose)	Sigma Aldrich
Brometo de cetiltrimetilamônio - $C_{19}H_{42}BrN$	Vetec
Ácido sulfúrico - H_2SO_4	Dinâmica
Acetona	Synth
Sulfato láurico de sódio – $C_{12}H_{25}OH$	Quimex
EDTA – $C_{10}H_{16}N_2O_8$	Dinâmica
Borato de sódio decahidratado – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Synth
Fosfato ácido de sódio – Na_2HPO_3	Synth
Trietileno Glicol – $C_7H_{16}O_4$	Merck
Alfa amilase	Novozymes
Permanganato de potássio – $KMnO_4$	Nuclear
Nitrato férrico – $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck
Nitrato de prata – $AgNO_3$	Dinâmica
Ácido acético glacial	Synth
Álcool butílico terciário	Dinâmica
Ácido oxálico – $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Synth
Ácido clorídrico – HCl	Synth
Álcool etílico	Synth

3.1 – Caracterização das biomassas

As biomassas estudadas foram: bagaço de mandioca; cascas de soja; e bagaço de cana.

O bagaço de mandioca seco foi produzido e cedido pela Fecularia ZADIMEL, localizada no município de Toledo, no oeste do Paraná. O bagaço de cana foi produzido e cedido pela Usina Santa Terezinha – USAÇÚCAR, da unidade localizada no município de Ivaté, no noroeste do Paraná. A casca de soja foi cedida pela Cooperativa Agroindustrial Lar, localizada no município de Céu Azul, Paraná.

O estudo da cinética da degradação de biomassas para utilização como fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas do material. A caracterização da biomassa foi baseada em sua utilização, fornecendo informações sobre as propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. Neste trabalho foram utilizadas as seguintes informações:

- Granulometria;
- Constituição físico-química (umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, fibra detergente neutro, fibra detergente ácido, hemicelulose, lignina e celulose);
- Poder calorífico;
- Constituição química CNH e O;
- Análise termogravimétrica.

Os três principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) foram adquiridos do comércio de produtos químicos Sigma-Aldrich Chemie GmbH e podem ser observados na Figura 11. Comercialmente, a hemicelulose é muito difícil de ser comprada. Uma alternativa é o uso do xilano, que embora possa ter diferentes propriedades físicas e químicas, tem sido amplamente utilizado como um componente representante da hemicelulose em processos de pirólise (ORFÃO *et al.*, 1999; RAO & SHARMA, 1998; KOUFOPANOS *et al.*, 1989). O tamanho das partículas de hemicelulose é em média de 100 µm e as da celulose e lignina são em média de 50 µm (YANG *et al.*, 2007).

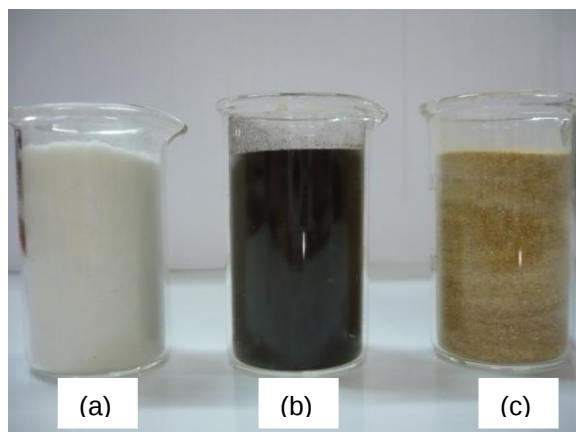


Figura 11. Três componentes principais da biomassa adquiridos da empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH, (a) alfa celulose, (b) lignina alcalina, (c) hemicelulose (xilano).

3.2 – Preparo das amostras de biomassa

As características físicas e químicas de uma partida de material particulado são determinadas por meio de ensaios com pequenas amostras. As amostras devem ser representativas da partida de sólidos (“bulk quantity”). Um método de amostragem muito utilizado é o das divisões sucessivas (método de coneamento ou quarteamento), que podem ser efetuadas manual ou mecanicamente.

Manualmente, o material é empilhado na forma de um cone uniforme sobre uma superfície de papel ou outro material. Faz-se um achatamento do topo do cone, e o cone truncado é dividido em quatro partes iguais. Um par das quartas opostas é rejeitado e mistura-se bem o conteúdo do outro par preparando-se outro cone. O processo é repetido até o tamanho de a amostra requerida ser obtido (MULLIN, 1992).

Valendo-se deste quarteamento, foram obtidas cinco amostras, as quais foram utilizadas para caracterização das biomassas.

O moinho utilizado para a redução das amostras de biomassa foi um micro moinho de facas tipo Willye, modelo TE-648 da Tecnal, usando-se peneira metálica de malha 30 mm.

3.2.1 – Preparo das amostras de bagaço da mandioca

O bagaço de mandioca seco coletado na origem foi transportado e armazenado, a temperatura ambiente, sem nenhum tratamento prévio.

Neste caso específico não foi possível realizar uma etapa de peneiramento para redução do diâmetro médio, devido às características do Bagaço de Mandioca. 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.

3.2.2 – Preparo das amostras de bagaço da cana

O bagaço de cana foi coletado na origem, transportado e armazenado em freezer comercial vertical, a temperatura de -15 °C aproximadamente, até utilização. A amostra a ser utilizada foi exposta a temperatura ambiente aproximada de 30 °C, por 24 horas. Sofreu, então, quarteamento até redução.

3.2.3 – Preparo das amostras de casca de soja

O farelo de soja comercial foi coletado na origem, transportado e armazenado a temperatura ambiente até utilização. A casca da soja foi, então, separada do farelo de soja paletizado, por peneiramento manual, em peneira da serie Tyler/Mesh 3, abertura livre de 6,680 mm. O que passou pela peneira sofreu então quarteamento até redução

3.3 – Análise granulométrica

A análise granulométrica é um dos métodos utilizados para se efetuar a medida do tamanho de partículas simples ou sistemas de partículas, e foi realizado segundo a metodologia citada por Cereda & Catâneo (1986). Colocou-se 100 gramas da amostra na peneira superior, utilizou-se nível de intensidade 4, durante 10 minutos. Terminada a análise, são quantificadas as massas de cada uma das peneiras cuidadosamente ($P_{\text{peneira+amostra}}$) e a porcentagem de retenção é calculada conforme indicado:

$$\% \text{ de retenção na peneira} = \left(\frac{P_{\text{peneira+amostra}} - P_{\text{peneira vazia}}}{P_{\text{inicial da amostra}}} \right) \cdot 100 \quad (23)$$

3.3.1 – Diâmetro médio das partículas

O diâmetro médio em superfície, D_m , também conhecido como diâmetro médio de Sauter, é um dos diâmetros médios mais importante, pois é diretamente relacionado com a área superficial por unidade de volume. Diâmetro médio de Sauter foi escolhido para representar o diâmetro médio das biomassas utilizadas nos experimentos (PERRY *et al.*, 1997).

O diâmetro médio de Sauter foi obtido conforme as equações:

$$D_m = \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i}{D_{p_i}} \right)^{-1} \quad (24)$$

sendo que: x_i é a fração mássica de partículas retidas entre duas peneiras sucessivas de abertura respectivas de d_i e $d_{(i+1)}$ e,

$$D_{p_i} = \frac{d_i + d_{(i+1)}}{2} \quad (25)$$

sendo que i varia de 1 a N intervalos, respectivamente.

3.4 – Constituição física e química

Para a realização das análises físico-químicas foram utilizadas as metodologias citadas na Tabela 06:

Tabela 6. Metodologia utilizada na realização das análises física e química.

Análise	Metodologia
Análise de umidade	Normas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985)
Análise de cinzas	A.O.A.C. (1984)
Análise da matéria volátil	NBR 8290 (1983)
Análise do carbono fixo	ASTM D 3172-89 (1997)
Análise da hemicelulose	Van Soest (1994)
Análise da lignina	Van Soest & Wine (1968)
Análise da celulose	Silva (1981)

3.5 – Análise elementar

Esta técnica é baseada na combustão de uma amostra do material a ser analisado para a determinação dos seus elementos principais. A análise elementar fornece os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (o oxigênio é obtido por diferença) dos materiais investigados; foram determinadas as porcentagens totais de CNH, em duplicatas, nas amostras de biomassa. As análises de constituição elementar foram realizadas no laboratório de Análise Elementar da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Os equipamentos utilizados para tanto foram o analisador elementar Perkin-Elmer CNH 2400 e um analisador CNHS Perkin-Elmer, de acordo com o procedimento da Norma ASTM D3172-89 (1997).

3.5.1 – Determinação do oxigênio

Após a análise elementar, que determinou as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio (em porcentagem em massa) o cálculo do teor de oxigênio foi obtido por diferença segundo a Equação (26):

$$\% \text{ Oxigênio} = 100 - (\% C + \% H + \% N) \quad (26)$$

3.6 – Análise do poder calorífico superior (PCS)

Mediu-se o poder calorífico superior das amostras de biomassa, para verificar sua adequação à categoria de combustíveis. O poder calorífico superior (PCS) foi obtido experimentalmente no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (PGEAGRI) na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus de Cascavel. As análises foram realizadas em triplicata, uma bomba calorimétrica marca e2k da empresa Cal2k, que possui uma resolução de 0,001 MJ / kg, trabalhando com uma pressão de 30 atm de O₂.

3.7 – Análise Termogravimétrica não isotérmica

Os experimentos de termogravimetria (TG) dos monocomponentes celulose, hemicelulose e lignina foram realizadas no laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) em São Carlos, São Paulo, no departamento de Engenharia Química – DEQ, uma TERMO BALANÇA, equipamento da marca Labsys/Setaram TG DTA/DSC, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N_2) de alta pureza 99,999%, a taxa de 30 mL / min. Foram conduzidos experimentos dinâmicos. Os ensaios dinâmicos foram executados a partir da temperatura de aproximadamente 60 °C até 950 °C e foram empregadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 °C / min.

Os experimentos de termogravimetria da amostras das biomassas foram realizados no laboratório da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em Campinas, São Paulo, no departamento de Engenharia Química, uma Termo Balança TGA-50 da Shimadzu, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N_2) de alta pureza 99,999%, à taxa de 30 mL / min, em que foram conduzidos experimentos dinâmicos. Os ensaios dinâmicos foram executados a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 24 °C até 900 °C e foram empregadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 30 °C / min.

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos foram considerados os valores de perda de massa entre 10 e 90%.

3.8 – Estudo cinético

A partir dos resultados obtidos das curvas termogravimétricas não-isotérmicas, foram feitos os tratamentos para obtenção dos dados cinéticos. Este estudo corresponde à determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A). Para isto, utilizaram-se taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min e intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90. Esses estudos foram realizados com o auxílio de programa computacional Fortran e Maple.

3.8.1 – Escolha do mecanismo de decomposição

Para elucidar o provável mecanismo da reação de decomposição térmica, obtiveram-se as curvas termogravimétricas utilizando-se as massas citadas nas Tabelas 07 e 08, nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min, e fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Tabela 7. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas dos mono componentes.

	Massa (mg)			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Celulose	14,78	12,67	13,76	16,14
Hemicelulose	22,39	23,08	24,15	26,28
Lignina	15,18	14,15	12,94	14,95

Tabela 8. Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas das biomassas.

	Massa (mg)				
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	30 °C/min
Bagaço de cana	7,27	7,09	6,12	8,12	6,01
Bagaço de mandioca	15,30	15,13	15,18	15,52	15,60
Casca de soja	15,01	14,85	15,48	15,07	15,08

A escolha do provável mecanismo que descreve as reações de decomposição térmica é determinada pela função $g(\alpha)$ utilizando-se o método da integral da equação de Arrhenius Equação (12). A integral na variável temperatura foi resolvida numericamente para cada temperatura utilizando o método da quadratura gaussiana (KRONROD, 1965). Sendo a função $g(\alpha)$ dependente do modelo cinético utilizado, conforme descrito. Os modelos de reação química e de nucleação e crescimento foram testados para $n = 1$ e ordem generalizada. Para cada função $g(\alpha)$, fez-se o gráfico, utilizando-se um programa computacional. A função escolhida foi aquela que forneceu o coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e com menor desvio padrão.

3.8.2 – Determinação dos parâmetros cinéticos

A determinação dos parâmetros cinéticos para as curvas termogravimétricas dinâmicas dos compostos estudados no trabalho foi realizada utilizando-se a integral da equação de Arrhenius, aplicada a um programa de regressão linear. Para isso foram utilizadas as constantes de velocidade referentes ao mecanismo de reação que melhor se adequaram ao modelo de decomposição térmica de cada composto.

3.8.3 – Otimização dos parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos da reação foram estimados utilizando o método de otimização Simplex Downhill (NELDER & MEAD, 1967) minimizando a função objetivo representada pela seguinte Equação (27):

$$F_{erro} = \sum_{j=1}^{n_{dad}} (\alpha_j^{exp} - \alpha_j^{mod})^2 \quad (27)$$

em que: α_j^{exp} é a conversão medida experimentalmente no ponto j , α_j^{mod} é a conversão calculada pelo modelo a partir do conjunto de parâmetros que estão sendo otimizados (E_a , A e n) e da temperatura T_j no ponto j e n_{dad} é o número de dados experimentais.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Análise de granulometria das amostras de biomassa

A análise granulométrica forneceu as frações em massa da biomassa particulada em função dos diâmetros da partícula. Essa informação é importante para o dimensionamento do alimentador e da velocidade superficial do gás. Os resultados são apresentados na Figura 12, na qual é mostrada a distribuição das partículas por frequência em porcentagem versus o tamanho das partículas em mm, para as biomassas bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja.

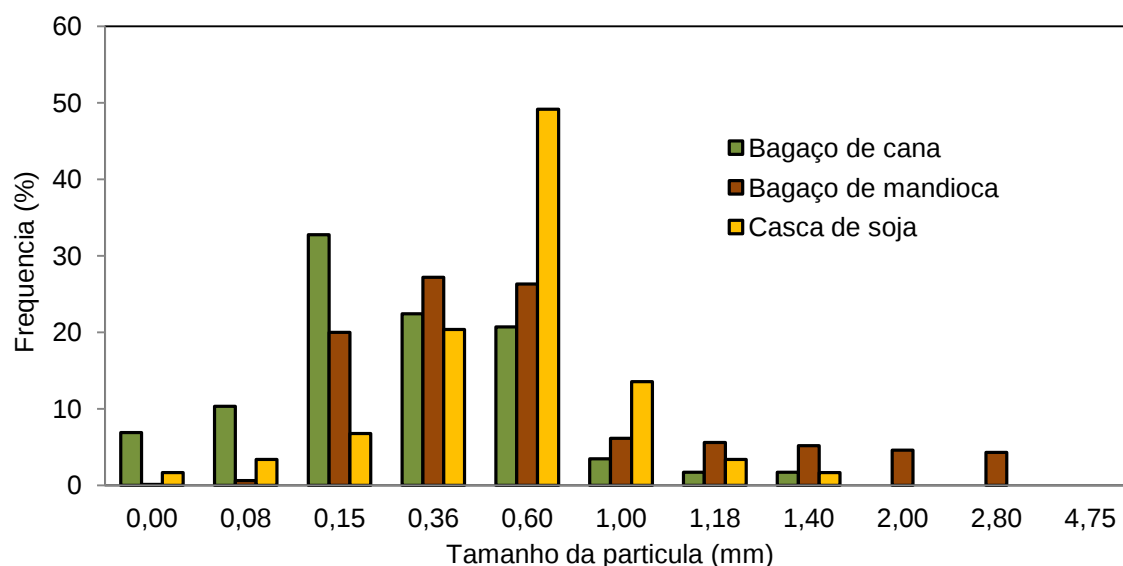


Figura 12. Curva da distribuição do tamanho das partículas das amostras de biomassa.

A análise do gráfico mostra que o bagaço de cana apresentou predominância de partículas com diâmetro entre 0,08 mm e 0,60 mm, em média 86,21%. Para o bagaço de mandioca, 73,50% das partículas possuem diâmetro entre 0,15 – 0,60 mm. Para a casca de soja 83,10%, das partículas possuem diâmetro entre 0,36 – 1,00 mm.

4.1.1 – Diâmetro médio das partículas de biomassa.

O diâmetro equivalente médio para as partículas de biomassa foi calculado conforme PERRY *et al.* (1997). Este também é conhecido como diâmetro de

Sauter, obtido com base na análise granulométrica e é apresentado na Tabela 09, para cada biomassa.

Tabela 9. Diâmetro médio de Sauter para as biomassas utilizadas.

Biomassa	Diâmetro (mm)
Bagaço de mandioca	0,58
Bagaço de cana	0,27
Casca de soja	0,35

Tamanhos pequenos de partículas foram escolhidos de modo a evitar resistências a transferência de massa e calor. Para que a difusão seja considerada desprezível e exista um controle cinético, o tamanho das partículas deve estar entre 0,1 e 1,0 mm (MILLER & BELLAN, 1997).

4.2 – Caracterização físico-química das amostras de biomassa.

A apresentação dos resultados para a constituição físico-química das amostras de biomassa foi separada em análise imediata e constituição química bromatológica.

4.2.1 – Análise imediata das biomassas.

A análise imediata oferece as frações, em massa, de qualquer combustível sólido. Submeteram-se amostras, em triplicata, de bagaço de mandioca, bagaço de cana e casca de soja para a determinação do percentual de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Os resultados são apresentados na Tabela 10, em base seca.

Os resultados obtidos para o bagaço de mandioca foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Pattiya *et al.* (2010) que relatara valores de 8,3% para a umidade, de 3,7% para o teor de cinzas, de 16,7% para o carbono fixo, e de 71,3% para matéria volátil. A maior diferença encontrada foi na análise de carbono fixo, isso porque o resultado é calculado por diferença.

Tabela 10. Análise imediata das biomassas em base seca.

Biomassa	Bagaço de mandioca	Bagaço de cana	Casca de soja
Umidade (%)	7,6	7,2	10,0
Voláteis (%)	81,7	82,5	71,7
Carbono Fixo (%)	9,7	9,3	17,4
Cinzas (%)	1,0	0,9	1,0

Os resultados obtidos para a análise imediata da casca de soja foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Uzun *et al.* (2005), que verificaram valores de 14,4% para carbono fixo, 71,6% para matéria volátil, e 5,6% para cinzas, e também ao obtidos por Pascoal (2009), o qual verificou valores de 9,7% para umidade.

Os resultados obtidos para o bagaço de cana foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Stubington & Aiman (1994), que verificaram valores de 10,6% para carbono fixo, 85,5% para matéria volátil. Canilha *et al.* (2010) encontraram valores de 1,6% para cinzas. Quanto a umidade depende muito das características de tempo de exposição, coleta e armazenamento do bagaço de cana para análise, podendo variar de 3,4% segundo as pesquisas de Matos & Tannos (2011), até 55,4%, segundo Seye *et al.* (2000).

4.2.2 – Constituição química bromatológica das biomassas.

A análise química bromatológica serve para caracterizar a biomassa em seus componentes principais. A Tabela 11 apresenta os resultados da análise química bromatológica para as biomassas estudadas, em base seca, e porcentagem em massa.

Tabela 11. Resultado da constituição bromatológica das biomassas.

Biomassa	Bagaço de mandioca	Bagaço de cana	Casca de soja
Celulose (%)	28,5	42,8	44,4
Hemicelulose (%)	31,3	27,6	30,6
Lignina (%)	22,2	26,4	8,8

Para o bagaço de mandioca, Pattyia *et al.* (2010) em suas pesquisas verificaram valores de 27,8% para celulose, 39,7% para hemicelulose e de 21,7% para a lignina.

Para o bagaço de cana, Canilha *et al.* (2010) encontraram valores de 46,9% para a celulose, 27,5% para a hemicelulose e de 26,3% para lignina.

Para a casca de soja, Lamsal *et al.* (2010), verificou valores e 31% para celulose, 19% para a hemicelulose e de 14% para a lignina, sendo esta provável diferença causada pela origem da biomassa.

4.3 – Poder calorífico superior das amostras de biomassa.

O poder calorífico superior (PCS) das biomassas, foram determinados para verificar sua adequação à categoria de combustíveis. O poder calorífico superior é definido como a quantidade de energia liberada pela combustão completa de um combustível com a água sendo formada no estado líquido. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para o poder calorífico superior em MJ / kg para as biomassas bagaço de mandioca, bagaço de cana e casca de soja.

Cortez & Lora (1997) encontraram valor de 17,330 MJ / kg para o poder calorífico superior do bagaço de cana, Mourad *et al.* (2004) encontraram valor de 15,760 MJ / kg para a rama seca e de 12,550 MJ / kg para os demais resíduos da mandioca.

Tabela 12. Resultado do poder calorífico superior (PCS) para as biomassas.

Biomassa	Bagaço de mandioca	Bagaço de cana	Casca de soja
PCS (MJ / kg)	15,274	16,103	15,335

Não foi encontrada na bibliografia disponível nenhuma referência para o valor de poder calorífico superior da casca de soja. Quirino *et. al.* (2004), que realizara uma revisão bibliográfica e tabelara o poder calorífico superior de 258 madeiras de diferentes espécies, o poder calorífico médio das madeiras variou entre 4,685 e 4,736 kcal / kg, ou seja, um poder calorífico médio de 4,710 kcal / kg, ou seja 19,710 MJ / kg.

A média final do poder calorífico das biomassas determinado foi de 15,335 MJ / kg para a casca de soja, a 15,274 MJ / kg para o bagaço de mandioca e de 16,103 MJ / kg para o bagaço de cana. Pode-se concluir que as biomassas, casca de soja, bagaço de mandioca e bagaço de cana analisadas se apresentam como excelentes fontes de energia, quando comparadas a diversas espécies de madeira.

4.4 – Análise elementar das amostras de biomassas

A análise elementar fornece os constituintes individuais em termo de seus elementos principais, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e é fundamental quando se fala de combustíveis. É uma medida que está relacionada à quantidade de ar necessário, e a quantidade e qualidade dos produtos gerados pela pirólise. Na Tabela 13 é apresentado o resultado da análise elementar das biomassas estudadas em porcentagem.

O Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) apresenta uma tabela para o valor da análise elementar do bagaço de cana, com valores obtido por 8 pesquisadores diferentes. A média final entre eles é de 46,4% de carbono, 6,1% de hidrogênio, 0,2% de nitrogênio e de 44,0% para o oxigênio. Resende (2003) encontrou 45,9% de carbono, 6,2% de hidrogênio, 0,4% de nitrogênio e de 50,5% para o oxigênio.

Tabela 13. Resultado da análise elementar para as biomassas.

Biomassa	Bagaço de mandioca	Bagaço de cana	Casca de soja
Carbono (%)	40,4	22,6	39,9
Hidrogênio (%)	6,8	2,7	5,9
Nitrogênio (%)	0,1	0,0	2,5
Oxigênio (%)	52,8	74,6	51,7

Para o bagaço de mandioca Pattya (2011) relata valores de 51,1% para o carbono, de 6,9% para o hidrogênio, 0,7% para o nitrogênio e de 41,3% para o oxigênio. Para a casca de soja, Uzun *et al.* (2005) relatam valores de 55,9% para o carbono, de 6,6% para o hidrogênio, 9,3% para o nitrogênio e de 28,3% para o oxigênio.

Estes valores diferenciam significativamente dos valores da Tabela 13, indicando que a análise pode ter sido realizada em base úmida, a diferença na porcentagem de oxigênio provavelmente é devido ao seu método de cálculo que neste caso foi por diferença.

4.5 – Análises termogravimétricas.

Nesta seção os resultados dos experimentos de termogravimetria são apresentados e discutidos. Experimentos com a celulose, hemicelulose e a lignina de forma concentrada e isolada foram realizados para 4 diferentes taxas de aquecimento para termogravimetria não isotérmica. Experimentos com as biomassas foram realizados em 5 diferentes taxas de aquecimento para termogravimetria não isotérmica, conforme descrito anteriormente.

4.5.1 – Análise termogravimétrica para a celulose, hemicelulose e lignina.

As Figuras 13 a 15 apresentam os resultados termogravimétricos para a celulose, a hemicelulose e a lignina, respectivamente. Os gráficos foram construídos em percentual de massa pela temperatura em °C, em atmosfera de

nitrogênio de alta pureza e para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min. A partir de 60 °C de temperatura inicial até aproximadamente 950 °C.

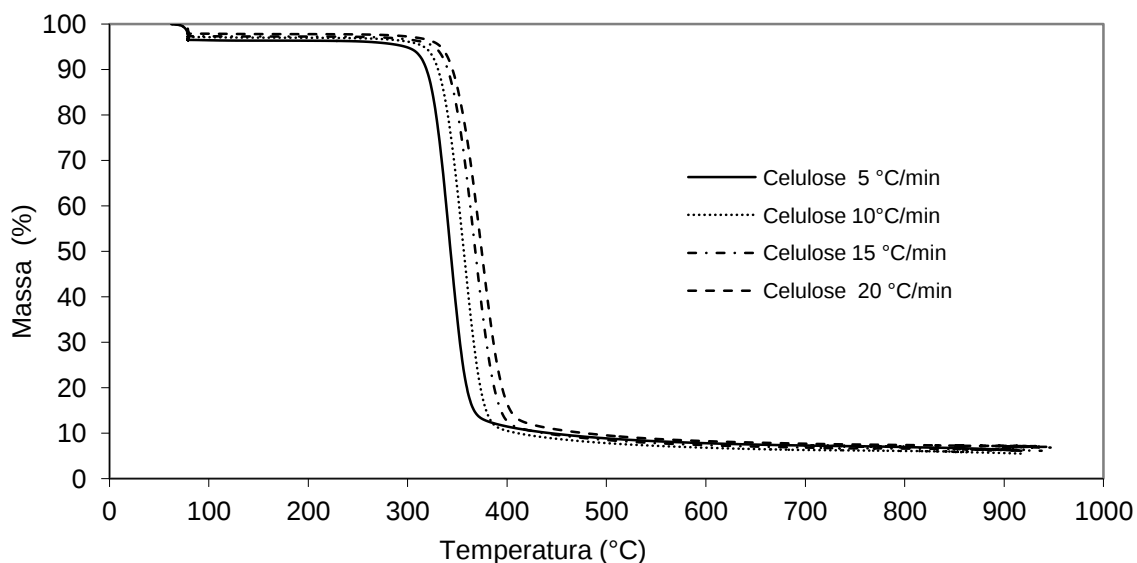


Figura 13. TG da celulose em diferentes taxas de aquecimento.

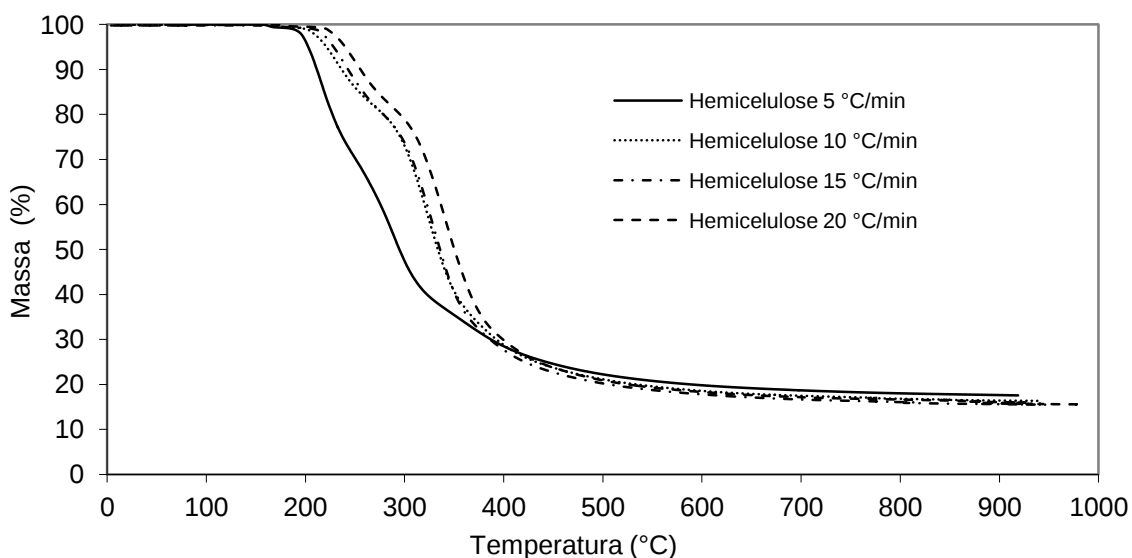


Figura 14. TG da hemicelulose em diferentes taxas de aquecimento.

Com o aumento na taxa de aquecimento a principal perda de massa ou decomposição térmica dos componentes passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Este efeito é bem acentuado na pirólise da celulose e da hemicelulose até 350 °C, e menos visível na pirólise da lignina, sendo relacionado, principalmente ao tipo de ligação existente nos componentes destes compostos.

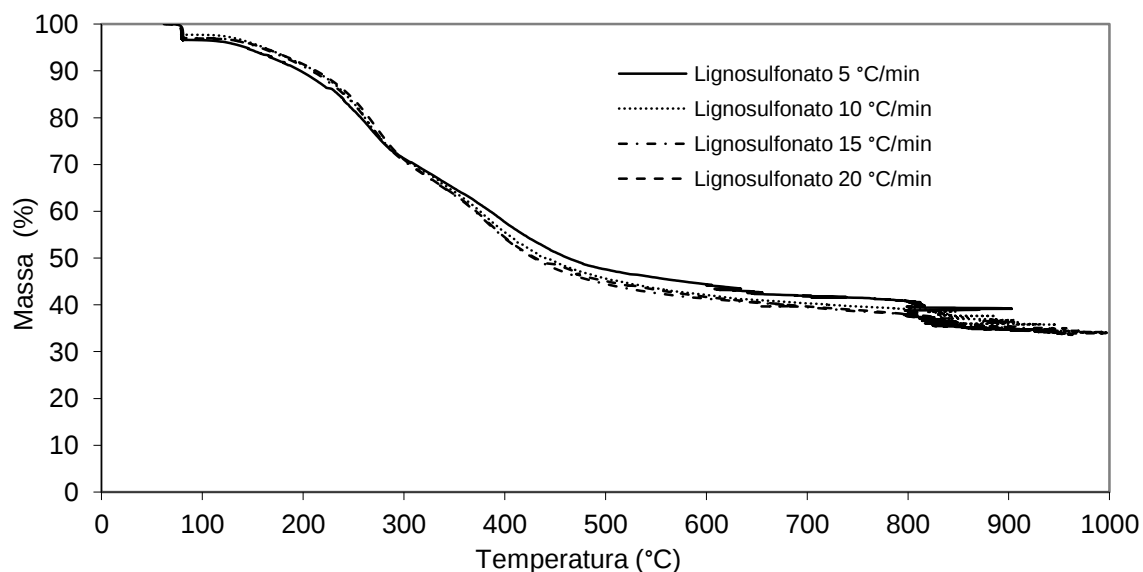


Figura 15. TG da lignina em diferentes taxas de aquecimento.

4.5.2 – Análise termogravimétrica para o bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja.

As Figuras 16 a 18 apresentam os resultados termogravimétricos para o bagaço de cana, bagaço de mandioca e a casca de soja respectivamente. Os gráficos foram construídos em percentual de massa versus a temperatura em °C, em atmosfera de nitrogênio de alta pureza e para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 30 °C / min, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 900 °C, conforme descrito anteriormente.

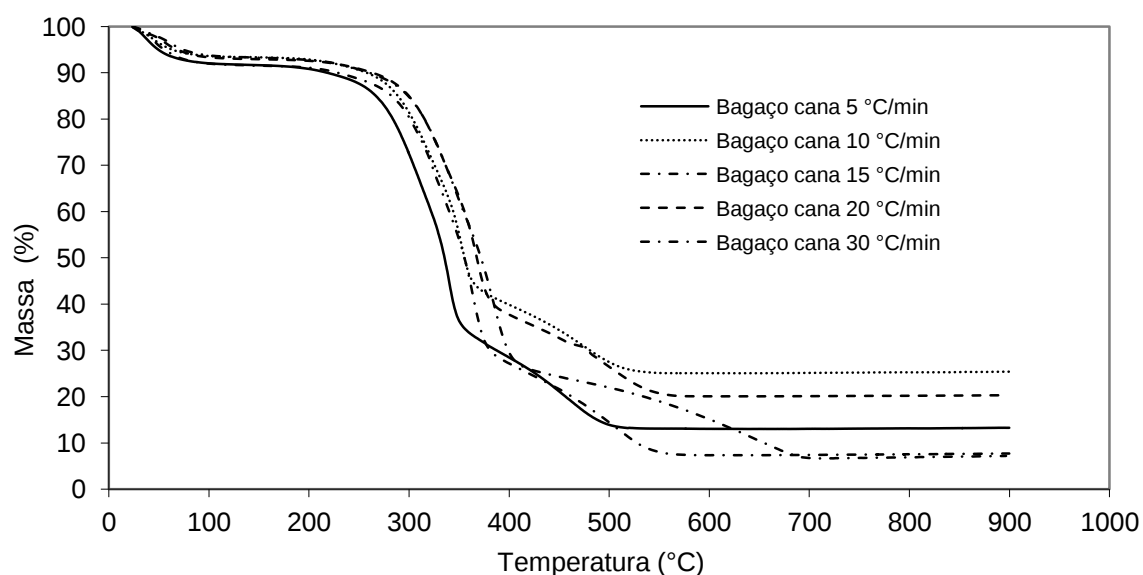


Figura 16. TG do bagaço de cana em diferentes taxas de aquecimento.

Com o aumento na taxa de aquecimento a decomposição térmica das biomassas passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Esta observação é bem acentuada na pirólise do bagaço de mandioca e da casca de soja, e não fica muito clara na pirólise do bagaço de cana, principalmente, no final da decomposição. E este efeito está relacionado ao tipo de composição de cada biomassa.

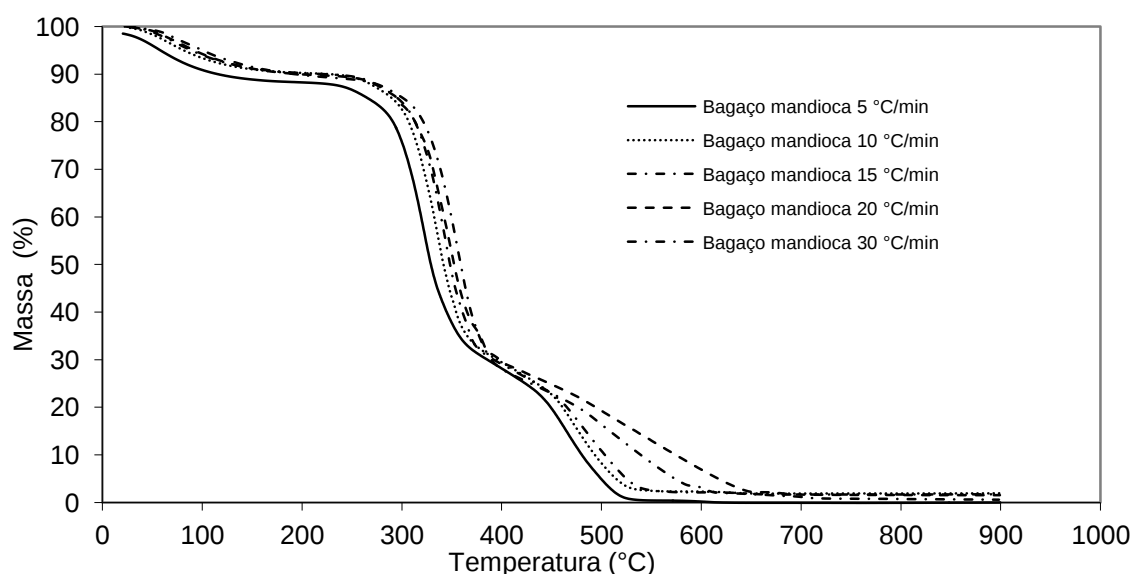


Figura 17. TG do bagaço de mandioca em diferentes taxas de aquecimento.

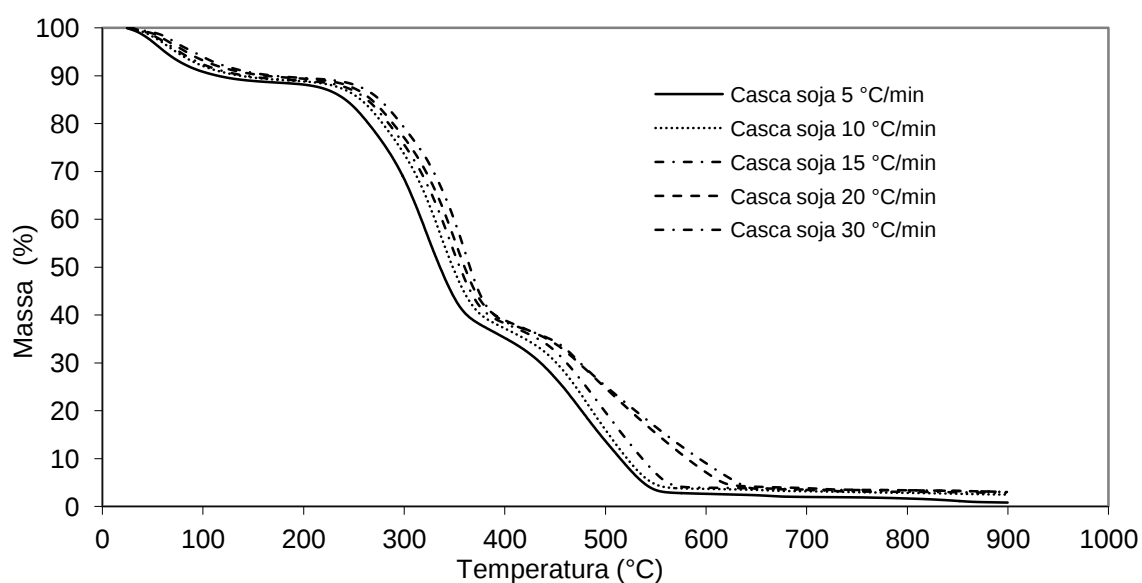


Figura 18. TG da casca de soja em diferentes taxas de aquecimento.

4.5.3 – Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de isoconversão Flynn Wall Ozawa (FWO).

Os resultados para o cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de isoconversão Flynn Wall Ozawa (FWO) são apresentados na sequência, para os monocomponentes individuais das biomassas, celulose, hemicelulose e lignina e para as biomassas bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja.

O método FWO se baseia no modelo de isoconversional: a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra. Desta forma, é necessário determinar a temperatura em que se verifica uma dada conversão em condições experimentais de diferentes taxas de aquecimento.

O cálculo da energia de ativação a uma determinada conversão pode ser feito a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\log \phi$ versus $(1/T)1000 / \text{k}$.

4.5.3.1 – Parâmetros cinéticos da celulose.

Para a celulose, observa-se na Figura 19 que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 323 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 367 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min.

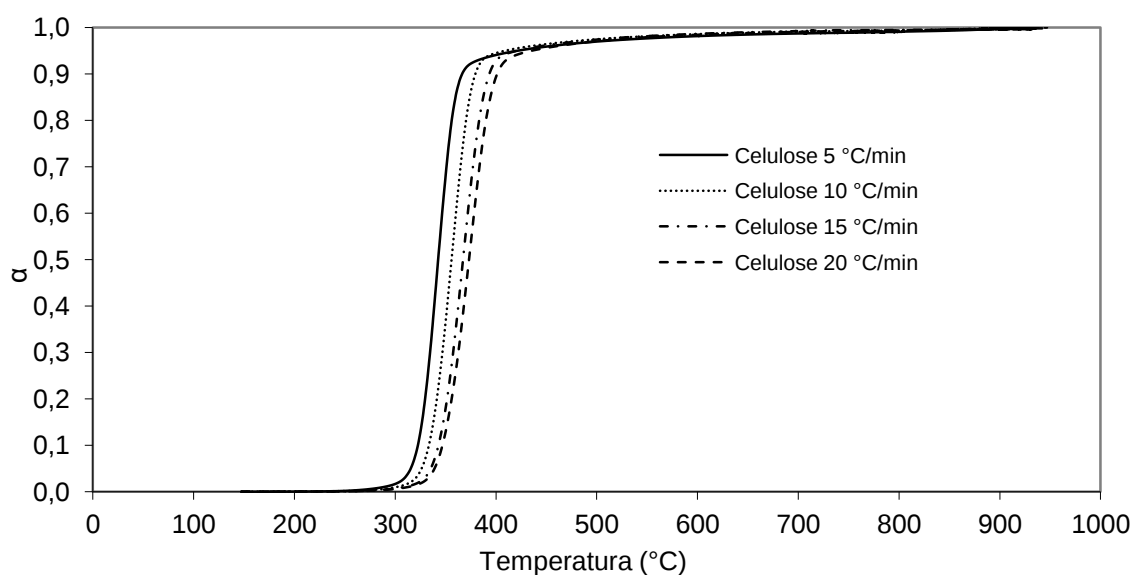


Figura 19. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da celulose.

Para a maior taxa de aquecimento, que é de 20 °C / min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 347 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 401 °C.

A regressão linear para a celulose é apresentada na Figura 20 e o gráfico é construído pelo $\log \phi$ versus o inverso da temperatura, e a legenda apresenta as conversões para o qual foi aplicada, e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,98 para todas as conversões utilizadas, mostrando que a dispersão dos pontos experimentais foi baixa. Assim este método pode ser empregado para o cálculo das energias de ativação da celulose.

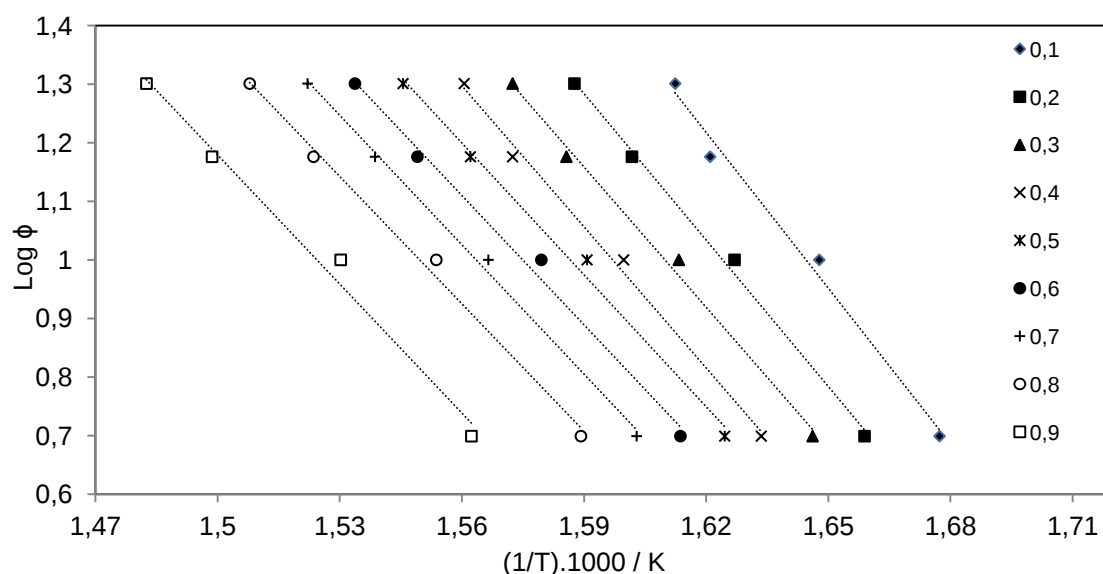


Figura 20. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da celulose em atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da celulose.

Tabela 14. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da celulose em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,9889	0,9961	0,9943	0,9948	0,9934	0,9922	0,9968	0,9940	0,9875
$\log A (1 / s)$	15,529	14,529	13,846	13,824	12,907	12,588	12,523	12,241	12,188
$E_a (kJ / mol)$	161,25	151,61	145,22	146,14	136,59	133,91	134,13	132,02	133,58

Na Figura 21 foram construídos os valores obtidos experimentalmente para a energia de ativação em kJ / mol versus as conversão utilizadas que foram de 0,1 a 0,9.

A energia de ativação estimada pelo método FWO, para a reação de decomposição da celulose, foram da mesma ordem de grandeza de outros trabalhos publicados na literatura. Lin *et al.* (2009), em atmosfera de nitrogênio, encontrara 198,00 kJ / mol, e 14,81 / s para log A. A energia de ativação efetiva para a pirólise da celulose em atmosfera de nitrogênio de alta pureza, encontrada por Hirata (1979) e Tang (1967) ficou na faixa de 170,00 – 210,00 kJ / mol. A energia de ativação efetiva para a pirólise da celulose em ar é mais baixa, variando na faixa de 109,00 – 151,00 kJ / mol (AKIRA, 1979; SHAFIZADEH, 1984; STAMM, 1955). Esta diferença pode ser devido à variação nos métodos experimentais isotérmicos e não isotérmicos, entre as condições operacionais e na composição química da amostra.

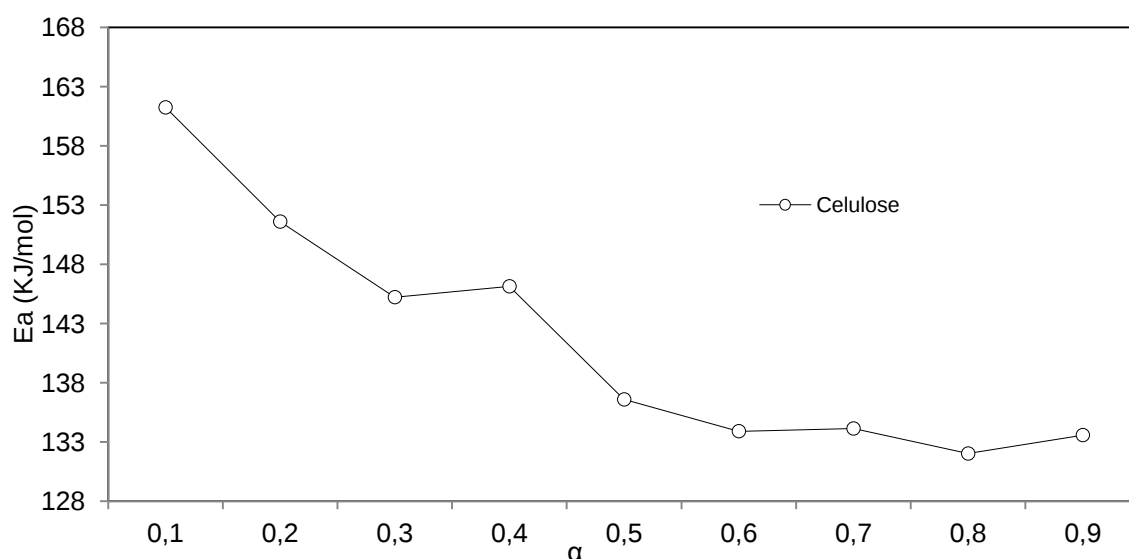


Figura 21. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da celulose.

A celulose apresenta maior energia de ativação nas frações inferiores de conversão, possivelmente devido à formação de compostos mais aceitáveis termicamente. Nas conversões mais elevadas, a energia de ativação não variou significativamente com o grau de conversão. A degradação da celulose é

comumente analisada como uma reação de primeira ordem e a equação de Arrhenius é utilizada para auxiliar no cálculo da energia de ativação.

4.5.3.2 – Parâmetros cinéticos da hemicelulose.

Para a hemicelulose, observa-se na Figura 22 que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 209 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 431 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 20 °C / min., a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 252 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 447 °C.

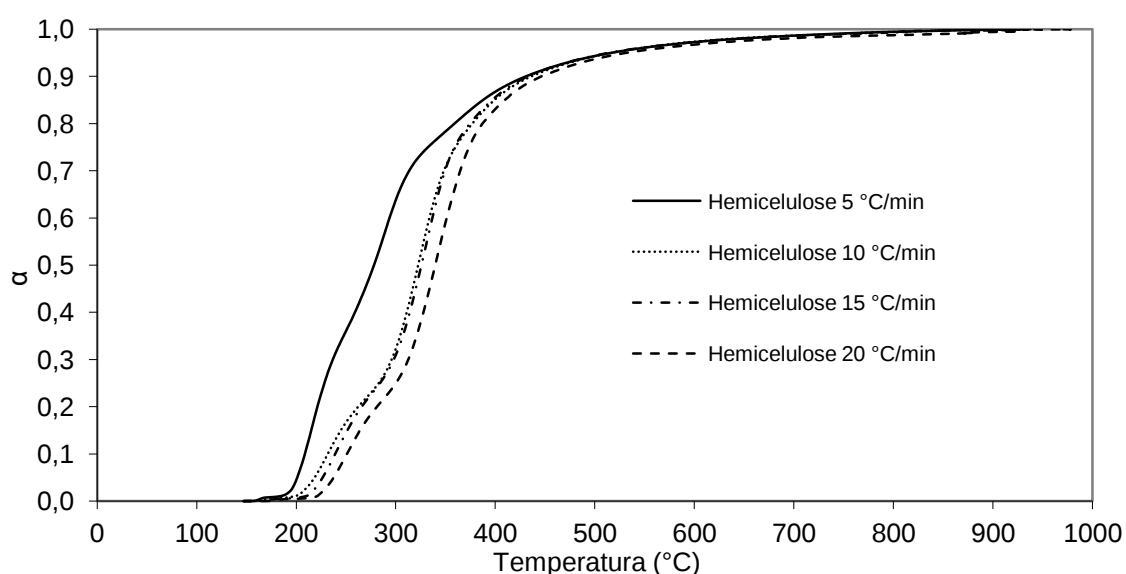


Figura 22. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da hemicelulose.

A regressão linear para a hemicelulose é apresentada na Figura 23 e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9, para as seguintes conversões: 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 e 0,7, para as demais conversões o coeficiente de correlação inferior a 0,9 mostrando que a dispersão dos pontos experimentais foi alta.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da hemicelulose.

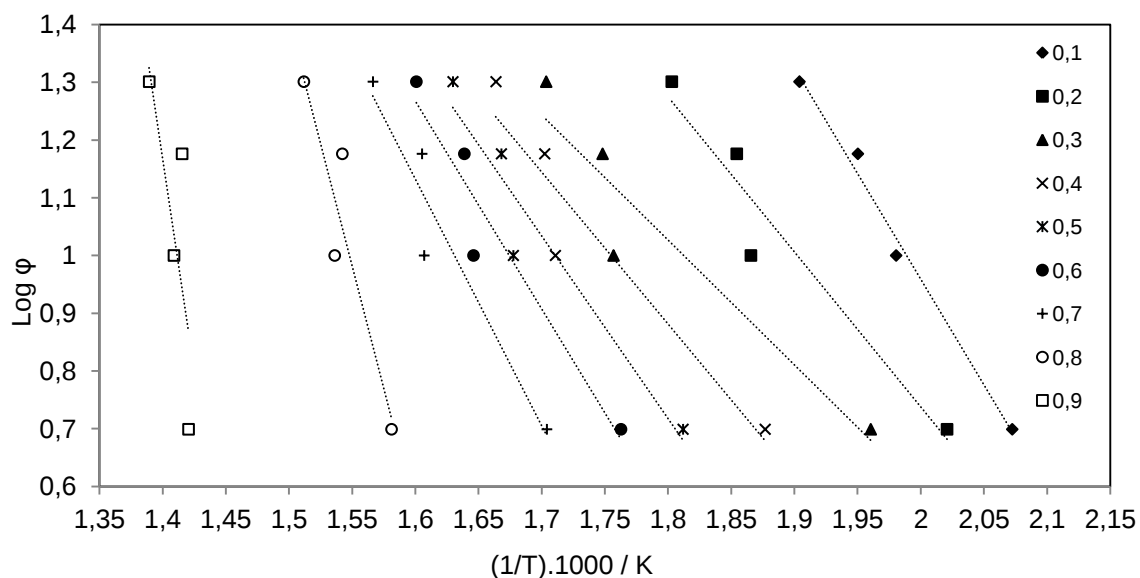


Figura 23. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da hemicelulose em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 15. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da hemicelulose em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,9890	0,9343	0,8998	0,9070	0,9262	0,9300	0,9233	0,8699	0,5848
$\log A (1 / s)$	8,264	6,109	4,920	5,618	6,411	7,024	7,975	14,113	21,683
$E_a (kJ / mol)$	66,47	48,88	39,36	47,88	57,57	65,48	77,83	154,18	266,70

Na Figura 24 a energia de ativação para a pirólise da hemicelulose em diferentes atmosferas de nitrogênio relatada por Le Van (1989) é de 75,00 – 164,00 kJ / mol. Beall (1971) relatou valores para a energia de ativação na faixa de 13,00 kJ / mol, para xilano de madeira macia, e ao redor 34,00 kJ / mol, quando a fibra é longa. O que justifica a diferença no comportamento da energia de ativação da celulose e da hemicelulose é a estrutura da composição química do componentes representativos serem ou não mais estáveis termicamente.

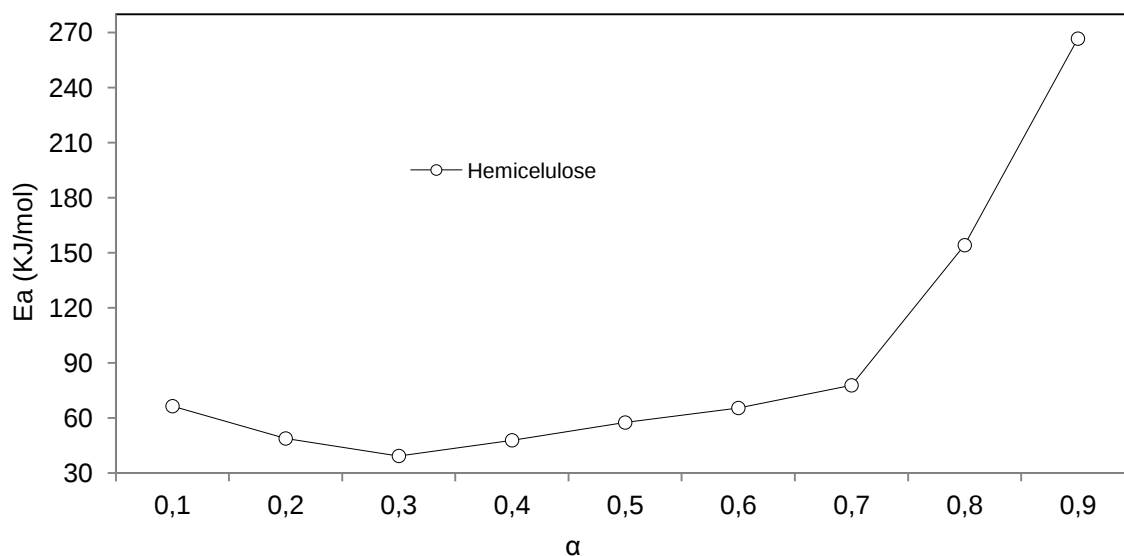


Figura 24. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da hemicelulose.

4.5.3.3 – Parâmetros cinéticos da lignina.

Para a pirólise da lignina, observa-se na Figura 25 que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 209 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 801 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 20 °C / min, a reação de conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 253 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 693 °C.

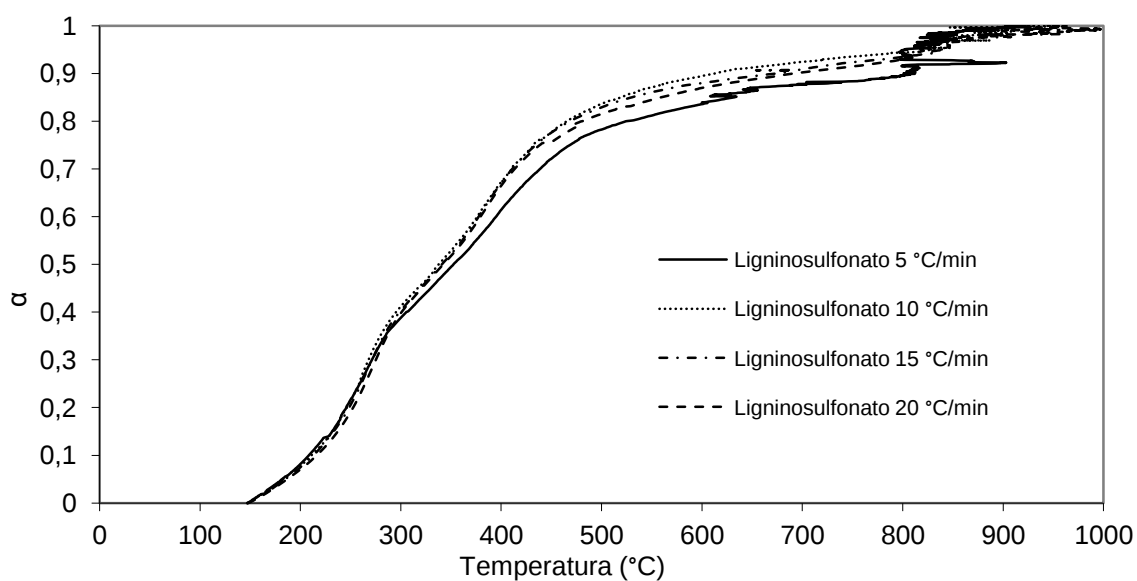


Figura 25. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da lignina.

A regressão linear para a lignina é apresentada na Figura 26 e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9 para todas as conversões, exceto 0,8. Pode-se observar que no caso específico da lignina, foram usados apenas 3 taxas de aquecimento para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise deste componente. O ponto cuja taxa de aquecimento foi de 5 °C / min foi eliminado para melhorar significativamente a correlação dos dados.

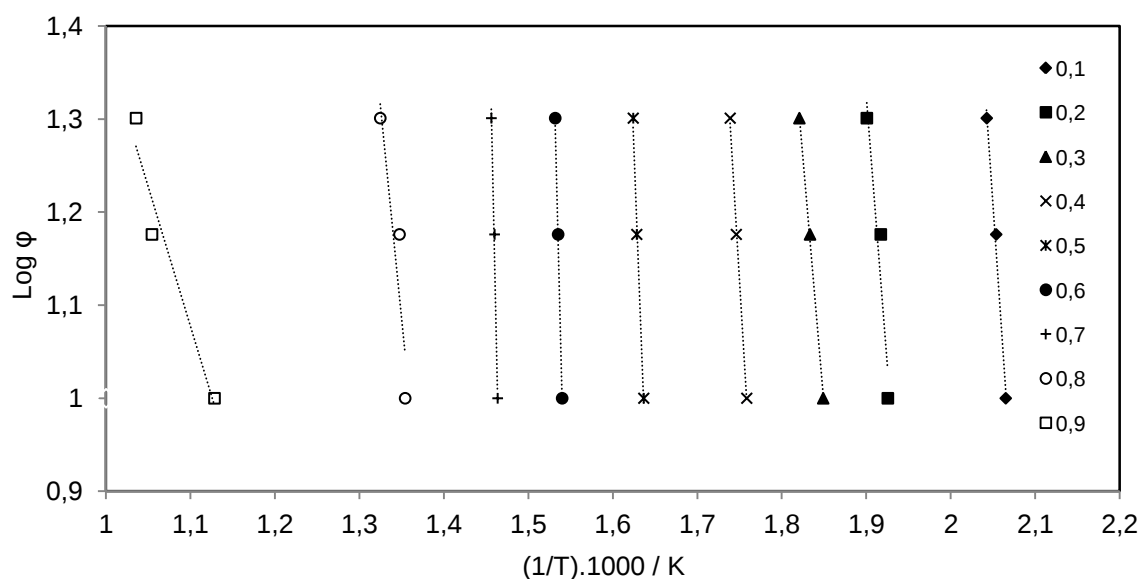


Figura 26. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da lignina em atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da lignina.

Tabela 16. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da lignina em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,9907	0,9205	0,9987	0,9973	0,9920	1	0,9872	0,8459	0,9466
$\log A (1 / s)$	28,653	23,104	20,796	27,802	39,853	57,377	60,193	13,248	4,377
$E_a (kJ / mol)$	243,64	208,63	194,83	277,44	432,16	666,32	735,99	163,95	54,59

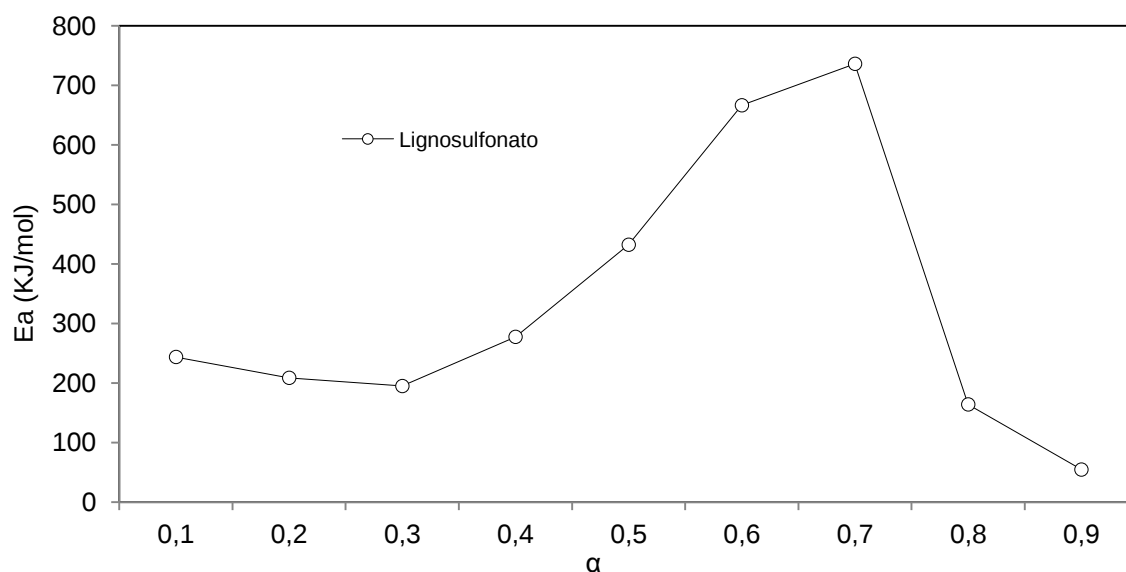


Figura 27. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da lignina.

Para Jiang *et al.* (2010), que realizara um estudo com 9 diferentes tipos de lignina, os valores da energia de ativação efetiva para a lignina variam de acordo com o vegetal a partir da qual a lignina foi preparada e com os procedimentos de isolamento utilizados para a obtenção do componente. Os autores também relatam valores para a energia de ativação na faixa de 133,90 – 172,20 kJ / mol para as diferentes ligninas estudadas.

Beall (1971) e Tang (1967) determinaram a energia de ativação de 46,00 kJ / mol e 88,00 kJ / mol, respectivamente, para a lignina obtida por extração em ácido sulfúrico. Parker & Le Van (1988), determinaram uma energia de ativação de 122,00 kJ / mol para lignina extraída com enzima de madeira. Ramiah (1970) obteve energia de ativação de 55,00 kJ / mol para periodato de lignina e 80,00 kJ / mol para lignina Klason (lignina insolúvel em ácido). Chan & Kreiger (1981) encontraram 25,08 kJ / mol. O que justifica a diferença no comportamento da energia de ativação da celulose, hemicelulose e lignina, representada aqui pelo lignosulfonato é explicada pela estrutura da composição química dos componentes representativos serem ou não mais estáveis termicamente.

4.5.3.4 – Parâmetros cinéticos do bagaço de cana.

Para a pirólise do bagaço de cana, observa-se na Figura 28, que a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 178 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 445 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 30 °C / min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 252 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 584 °C.

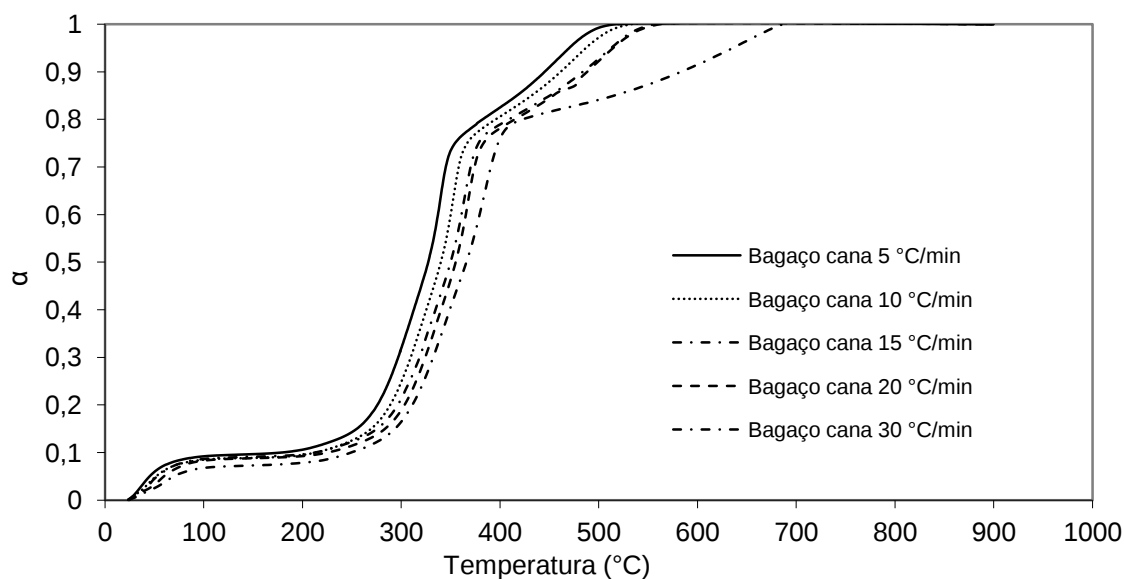


Figura 28. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise do bagaço de cana.

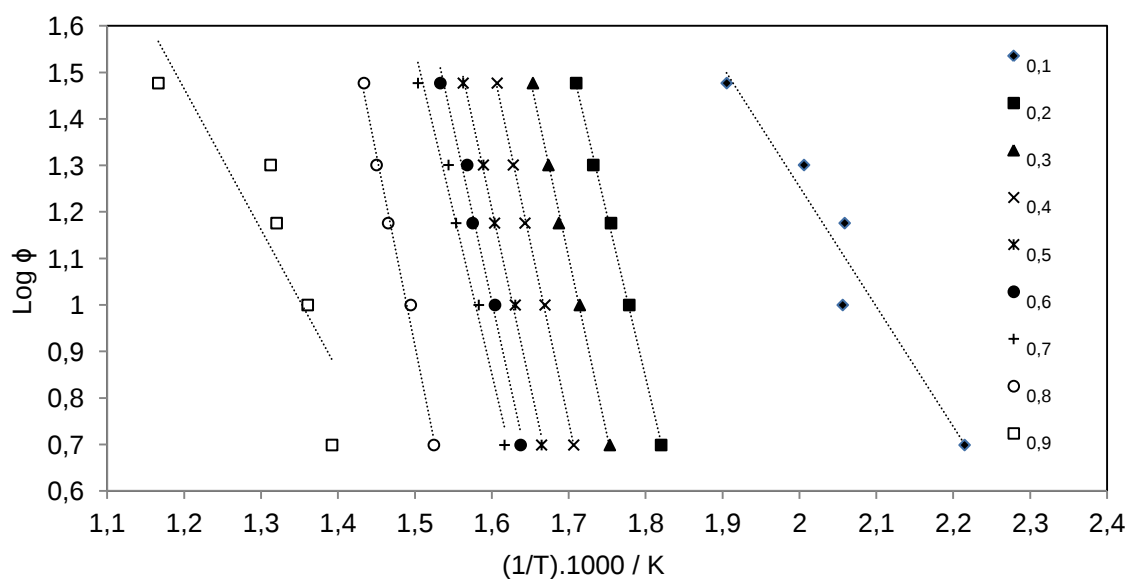


Figura 29. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.

A regressão linear para o bagaço de cana é apresentada na Figura 29 e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9 para todas as conversões exceto 90%.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de cana.

Tabela 17. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,9390	0,9979	0,9971	0,9988	0,9610	0,9845	0,9790	0,9908	0,7770
$\log A (1 / s)$	6,412	13,368	14,123	13,870	12,044	13,015	11,984	13,178	5,0976
$E_a (kJ / mol)$	48,75	126,62	139,40	140,47	123,69	136,60	126,62	148,80	55,10

Observa-se que para as conversões extremas 0,1 e 0,9 ocorre a distorção da energia de ativação, e linearidade apresentada para as demais conversões.

Os parâmetros calculados para a reação de decomposição do bagaço de cana foram da mesma ordem de grandeza de outros trabalhos publicados na literatura. Alves & Figueiredo (1988) encontrou 13,55 kJ / mol por TGA e 13,52 kJ / mol por análise multivariada, Seye *et al.* (2000) relatou 22,85 – 147,38 kJ / mol em ar, ou seja atmosfera oxidante. Stubington & Aiman (1994) encontraram 72,00 kJ / mol. Esta diferença pode ser devido à variação nos métodos experimentais isotérmicos e não isotérmicos, entre as condições operacionais, e na composição química da amostra.

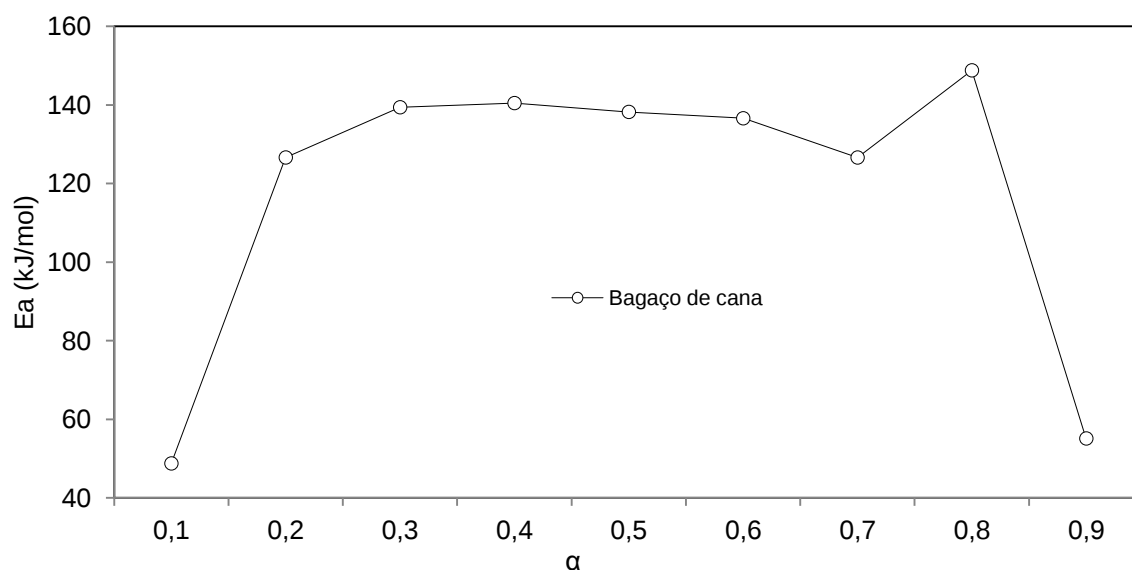


Figura 30. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição do bagaço de cana.

4.5.3.5 – Parâmetros cinéticos do bagaço de mandioca.

Para o bagaço de mandioca, Figura 31, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 116 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 480 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 30 °C / min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 191 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 537 °C.

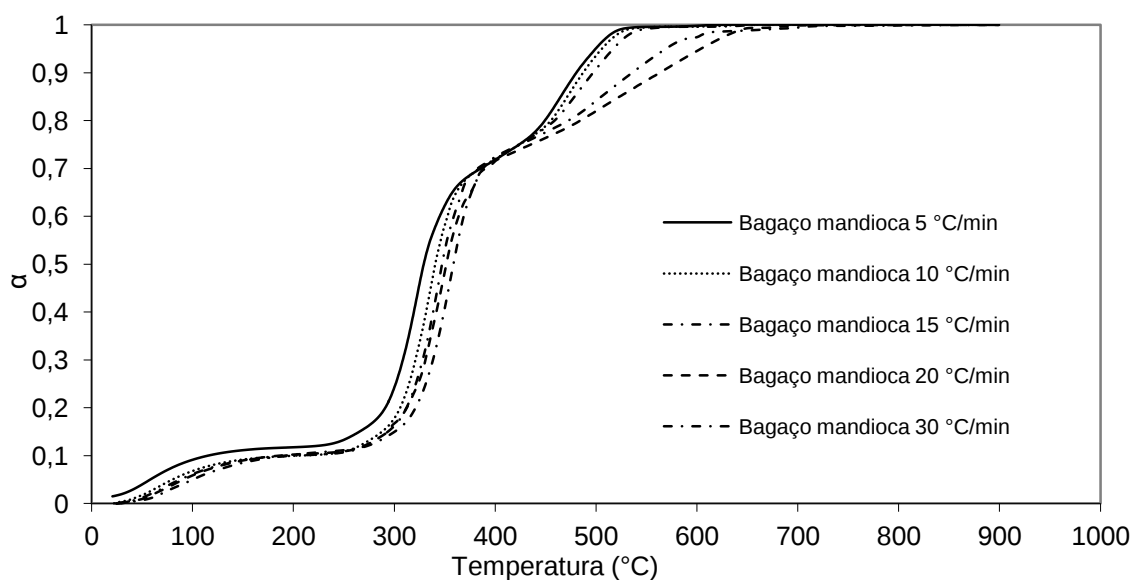


Figura 31. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise do bagaço de mandioca.

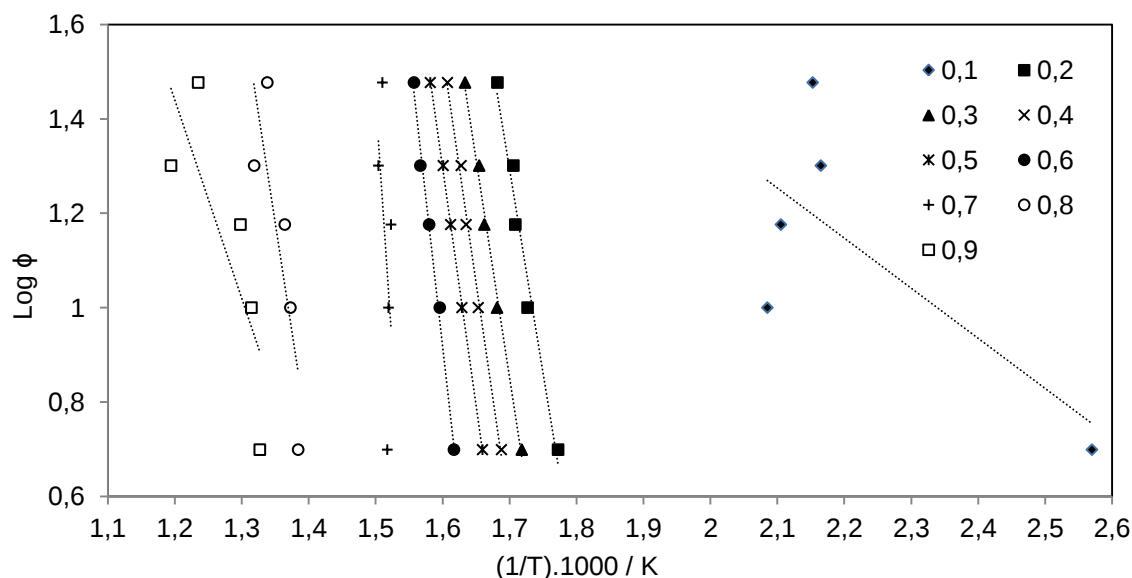


Figura 32. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de mandioca em atmosfera de nitrogênio.

A regressão linear para o bagaço de mandioca é apresentada na Figura 32, e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9 para as conversões: 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6, para as demais o coeficiente de correlação foi inferior a 0,9.

A Tabela 18 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de mandioca.

Tabela 18. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição do bagaço de mandioca em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,5131	0,9703	0,9932	0,9940	0,9993	0,9929	0,2827	0,6951	0,6421
$\log A (1 / s)$	3,484	16,018	16,635	17,191	17,426	20,939	32,867	13,706	6,4836
$E_a (kJ / mol)$	19,33	157,64	168,99	178,01	183,49	227,74	381,40	168,87	76,50

Observa-se que para as conversões extremas 0,1, 0,7 e 0,9 ocorre a distorção da energia de ativação, e linearidade apresentada para as demais conversões.

Na Figura 33, os resultados dos parâmetros cinéticos estimados pelo método FWO para a reação de decomposição do bagaço de mandioca foram da mesma ordem de grandeza de outros trabalhos publicados na literatura. Luangkiattikhun (2007) cita a faixa de 110,00 – 218,20 kJ / mol para a energia de ativação , Weerachanchai (2009) cita a faixa de 106,00 – 247,00 kJ / mol.

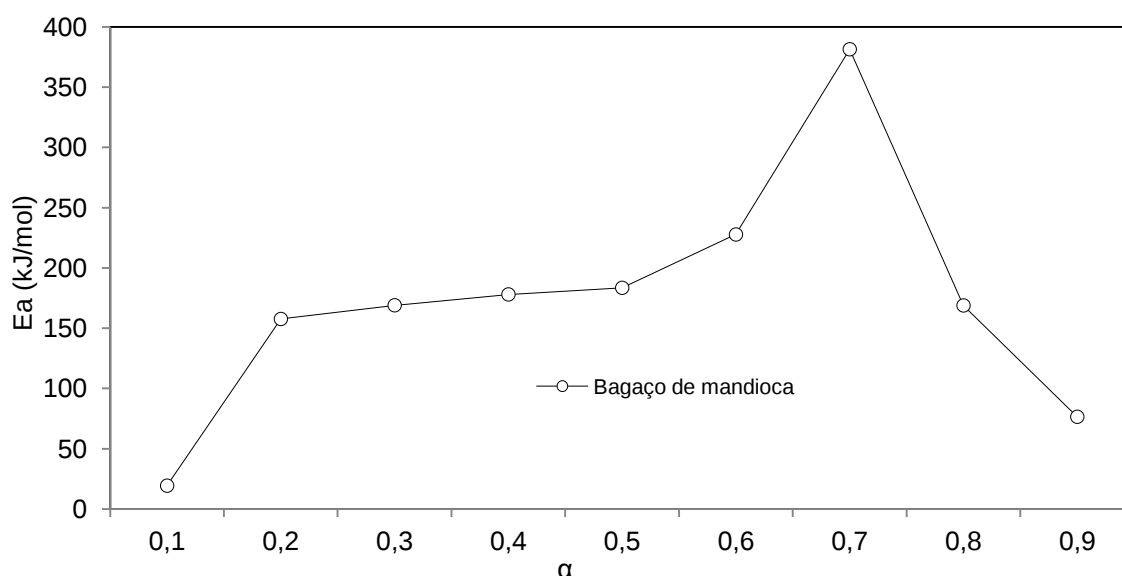


Figura 33. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição do bagaço de mandioca.

4.5.3.6 – Parâmetros cinéticos da casca de soja.

Para a casca de soja, Figura 34, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 114 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 512 °C, para a taxa de reação de 5 °C / min. Para a maior taxa de aquecimento, que é de 30 °C / min, a conversão $\alpha = 0,1$ se inicia a 161 °C, e a conversão máxima $\alpha = 0,9$ ocorre a 578 °C.

A regressão linear para a casca de soja é apresentada na Figura 35, e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9 para as conversões de 0,1 a 0,7.

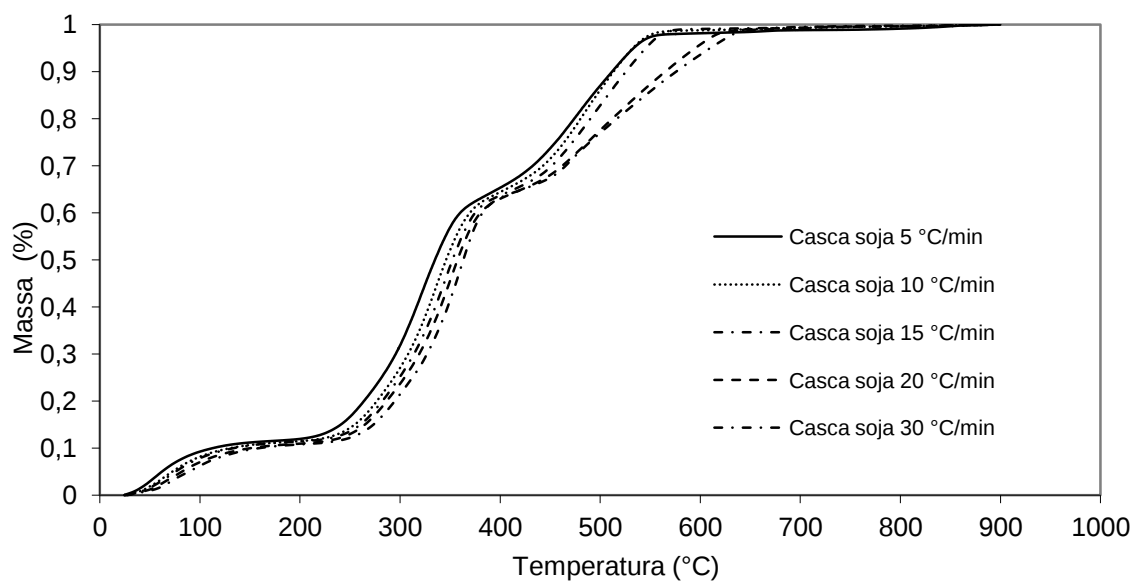


Figura 34. Efeito das diferentes taxas de aquecimento e da temperatura sobre a conversão na pirólise da casca de soja.

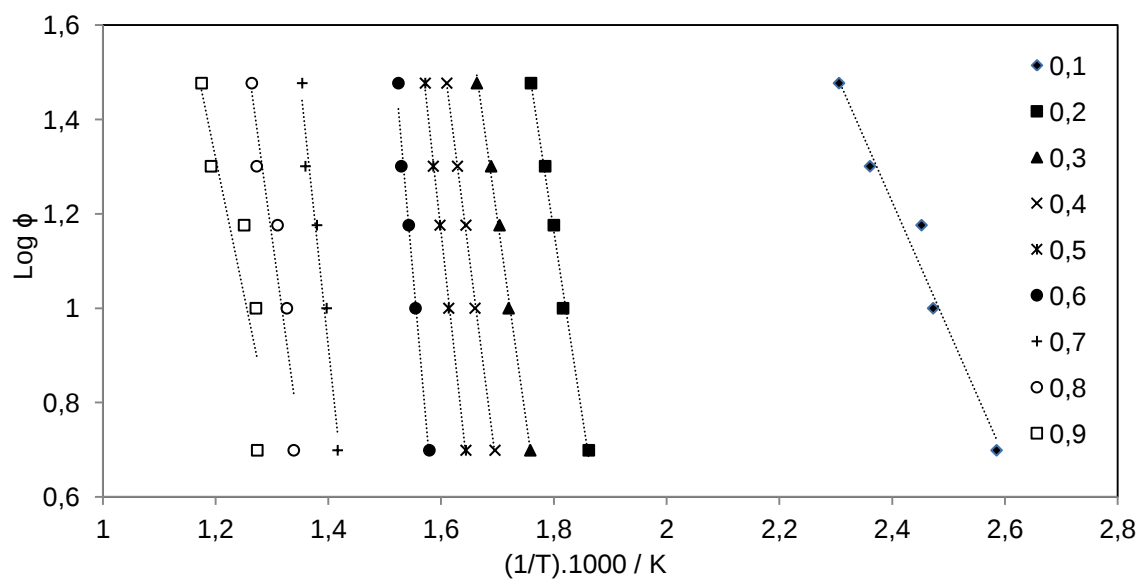


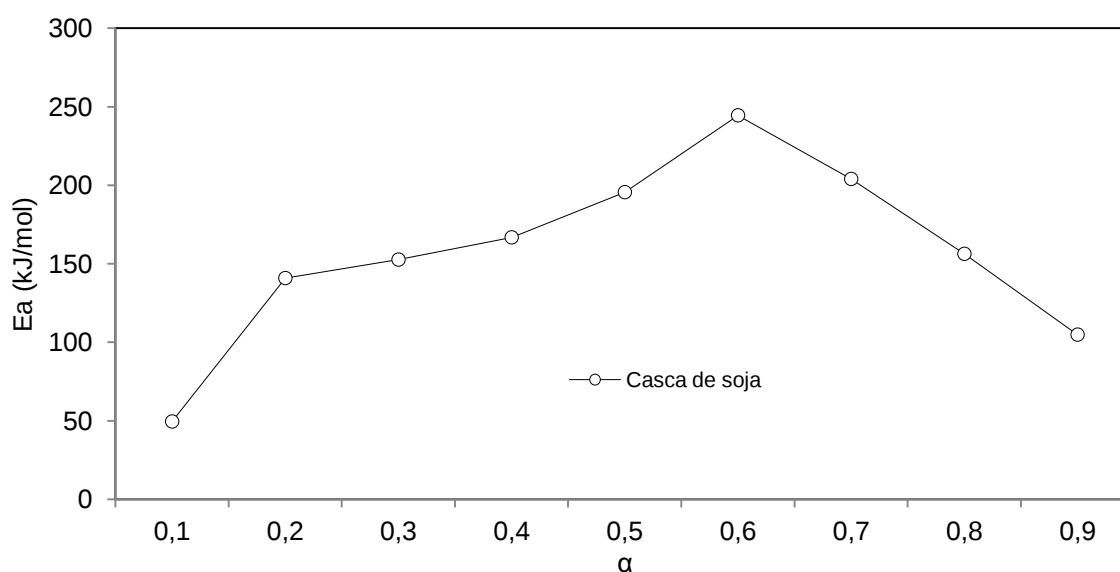
Figura 35. Aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da casca de soja em atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 19 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da casca de soja.

Tabela 19. Resultado da aplicação do método isoconvercional Flynn Wall Ozawa (FWO) para a decomposição da casca de soja em atmosfera de nitrogênio.

Parâmetros	Conversão (α)								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R^2	0,9695	0,9941	0,9958	0,9987	0,9981	0,9826	0,9684	0,8886	0,7944
$\log A$ (1 / s)	7,750	15,089	15,436	16,224	18,346	21,893	16,607	12,310	8,226
E_a (kJ / mol)	49,47	140,81	152,57	166,74	195,52	244,46	203,95	156,25	104,78

Na Figura 36, os resultados dos parâmetros cinéticos estimados pelo método FWO para a reação de decomposição da casca de soja não puderam ser comparados, porque não foram encontradas referências para os parâmetros cinéticos da casca de soja na literatura.

**Figura 36.** Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de decomposição da casca de soja.

Não foi possível encontrar uma correlação satisfatória entre a decomposição dos monocomponentes celulose, hemicelulose e lignina que se justifica-se de maneira correta o comportamento de decomposição da biomassas estudadas.

4.5.4 – Parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger

4.5.4.1 – Parâmetros cinéticos da celulose.

A Tabela 20 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG da celulose em diferentes taxas de aquecimento, para a construção do gráfico de $\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$ apresentado na Figura 37. Desta linearização são obtidos os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da celulose, apresentados na Tabela 21.

Tabela 20. Temperaturas máximas da celulose.

Taxa de aquecimento (°C / min)	5	10	15	20
Conversão (α)	0,55	0,55	0,53	0,55
Temperatura Máxima (°C)	344	357	368	375

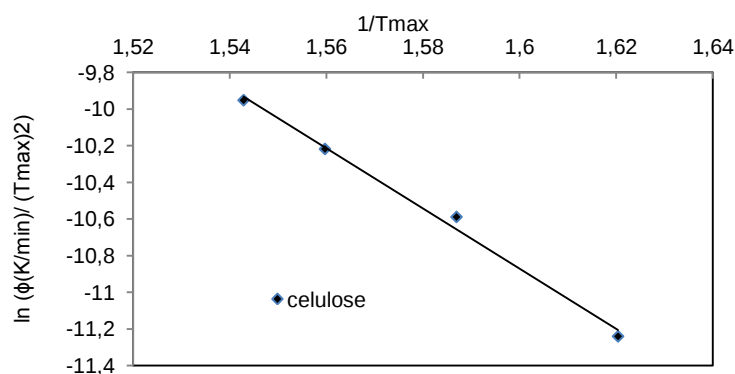


Figura 37. Linearização dos dados da celulose de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 21. Parâmetros cinéticos da decomposição da celulose calculados por Kissinger.

	E_a (kJ / mol)	$\log A$ (1 / s)	R^2
Celulose	136,61	18,151	0,9933

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a celulose é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa, o primeiro, porém é muito mais simples e rápido.

4.5.4.2 – Parâmetros cinéticos da hemicelulose.

A Tabela 22 apresenta os valores que foram extraídos das TG da hemicelulose, em diferentes taxas de aquecimento, para a construção do gráfico de linearização apresentado na Figura 38. Os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da hemicelulose, apresentados na Tabela 23. Observa-se que existem duas faixas de decomposição.

Tabela 22. Temperaturas máximas da hemicelulose.

Taxa de aquecimento (°C / min)		5	10	15	20
Conversão	(α_1)	0,15	0,10	0,12	0,12
	(α_2)	0,56	0,50	0,52	0,53
Temperatura Máxima (°C)	$T_{\max(1)}$	216	234	244	256
	$T_{\max(2)}$	288	322	329	343

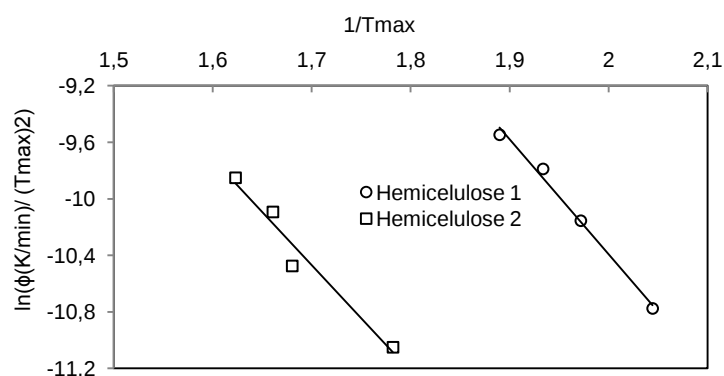


Figura 38. Linearização dos dados da hemicelulose de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 23. Parâmetros cinéticos da decomposição da hemicelulose calculados por Kissinger.

	E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	$\log A_1$ (1/s)	$\log A_2$ (1/s)	R^2_1	R^2_2
Hemicelulose	67,60	62,62	14,049	8,379	0,9915	0,9596

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a hemicelulose estão dentro da faixa dos valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa, o primeiro, porém é muito mais simples e rápido. A temperaturas superiores a energia de ativação se mostrou inferior, isso é devido a facilidade com que a hemicelulose se degrada.

4.5.4.3 – Parâmetros cinéticos da lignina.

A Tabela 24 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG da lignina. A linearização é apresentada na Figura 39. Desta são obtidos os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da lignina, apresentados na Tabela 25.

Tabela 24. Temperaturas máximas da lignina.

Taxa de aquecimento (°C / min)	5	10	15	20
Conversão (α)	0,34	0,34	0,34	0,34
Temperatura Máxima (°C)	266	268	270	275

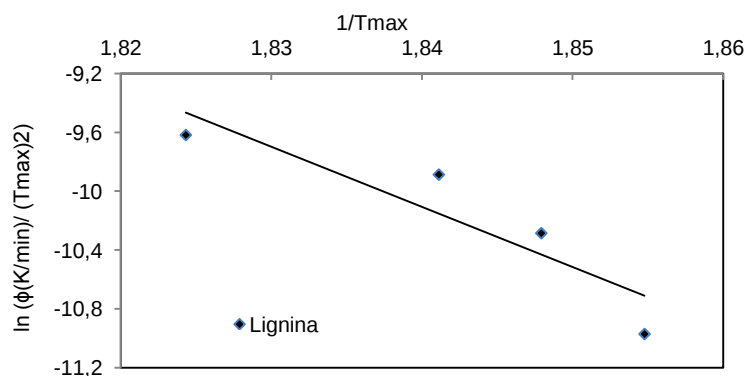


Figura 39. Linearização dos dados da lignina de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 25. Parâmetros cinéticos da decomposição da lignina calculados por Kissinger.

	E_a (kJ / mol)	$\log A$ (1 / s)	R^2
Lignina	340,06	64,917	0,8244

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a lignina estão dentro da faixa dos valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa.

4.5.4.4 – Parâmetros cinéticos do bagaço de cana.

A Tabela 26 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG do bagaço de cana. A linearização é apresentada na Figura 40. Destas curvas são obtidos os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica do bagaço de cana, apresentados na Tabela 27.

Tabela 26. Temperaturas máximas do bagaço de cana.

Taxa de aquecimento (°C / min)	5	10	15	20	30
Conversão (α)	0,63	0,64	0,64	0,63	0,64
Temperatura Máxima (°C)	339	353	364	368	384

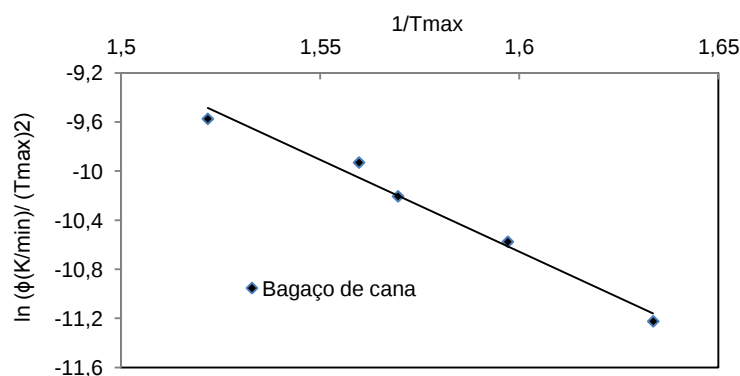


Figura 40. Linearização dos dados do bagaço de cana de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 27. Parâmetros cinéticos da decomposição do bagaço de cana calculados por Kissinger.

	E_a (kJ / mol)	$\log A$ (1 / s)	R^2
Bagaço de cana	124,54	16,435	0,9821

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a biomassa bagaço de cana é muito semelhante os valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa.

4.5.4.5 – Parâmetros cinéticos do bagaço de mandioca.

A Tabela 28 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG do bagaço de mandioca. A linearização é apresentada na Figura 41. Desta curva são obtidos os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica do bagaço de mandioca, apresentados na Tabela 29.

Tabela 28. Temperaturas máximas do bagaço de mandioca.

Taxa de aquecimento (°C / min)	5	10	15	20	30
Conversão (α)	0,43	0,44	0,46	0,46	0,50
Temperatura Máxima (°C)	322	336	344	348	359

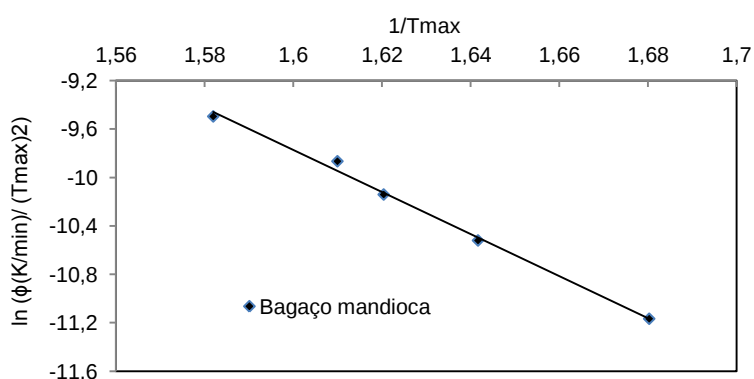


Figura 41. Linearização dos dados do bagaço de mandioca de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 29. Parâmetros cinéticos da decomposição do bagaço de mandioca calculados por Kissinger.

	E_a (kJ / mol)	$\log A$ (1 / s)	R^2
Bagaço de mandioca	144,31	20,609	0,9949

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a biomassa bagaço de mandioca é muito semelhante os valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa, embora o primeiro utilize somente a temperatura da máxima taxa de perda de massa, enquanto que o FWO utiliza o perfil de temperatura correspondente a cada conversão específica da corrida.

4.5.4.6 – Parâmetros cinéticos da casca de soja.

A Tabela 30 apresenta os valores que foram extraídos das curvas de TG da casca de soja. A linearização é apresentada na Figura 42. Destas curvas são obtidos os parâmetros de Arrhenius da decomposição térmica da casca de soja, apresentados na Tabela 31.

Tabela 30. Temperaturas máximas da casca de soja.

Taxa de aquecimento (°C / min)	5	10	15	20	30
Conversão (α)	0,43	0,42	0,46	0,46	0,48
Temperatura Máxima (°C)	323	333	346	351	361

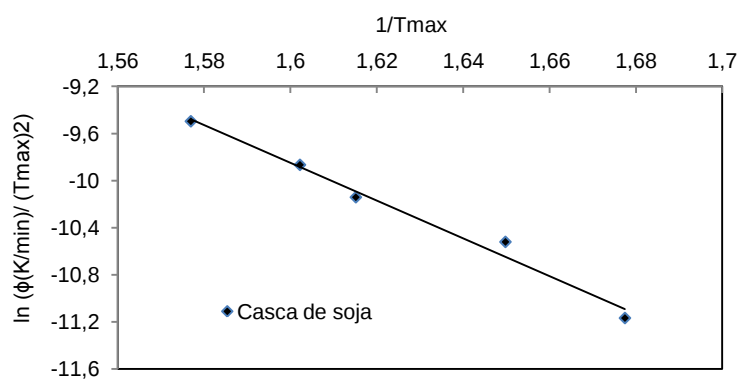


Figura 42. Linearização dos dados da casca de soja de acordo com a equação proposta por Kissinger.

Tabela 31. Parâmetros cinéticos da decomposição da casca de soja calculados por Kissinger.

	E_a (kJ / mol)	$\log A$ (1 / s)	R^2
Casca de soja	133,27	18,828	0,9848

O resultado para os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Kissinger para a biomassa casca de soja é muito semelhante os valores obtidos pelo método de Flynn Wall Ozawa.

4.5.5 – Parâmetros cinéticos obtidos por método integral.

Dependendo do modelo cinético utilizado (modelo de reação química e modelo de nucleação e crescimento ordem generalizada, e para ambos os modelos anteriores de primeira ordem) foram estimados diferentes valores para os parâmetros cinéticos da celulose, hemicelulose e lignina e cujos valores são apresentados nas Tabelas 32 a 34.

Tabela 32. Parâmetros cinéticos para pirólise celulose.

	Modelo Reação química para ordem generalizada	Modelo Nucleação para ordem generalizada	Reação química e Nucleação para primeira ordem
E_a (kJ / mol)	161,09	136,92	160,98
$\log A$ (1 / s)	22,20	25,02	29,68
n	1,01	0,77	1
<i>Função objetivo</i>	5,0145	4,7432	5,0143
R^2 ($\phi=5$)	0,9984	0,9987	0,9984
R^2 ($\phi=10$)	0,9990	0,9993	0,9990
R^2 ($\phi=15$)	0,9990	0,9994	0,9990
R^2 ($\phi=20$)	0,9991	0,9995	0,9991

Nas Figuras 43 a 45 estão apresentados os resultados experimentais e simulados pelo modelo de perda de massa, devido ao processo de pirólise da celulose, hemicelulose e lignina.

Para a celulose, os três modelos oferecem resultados similares dos parâmetros E_a e A aos obtidos pelo método de FWO. Porém, o modelo de nucleação e crescimento de ordem generalizada é o que apresenta a melhor correlação dos dados e, conseqüentemente, o melhor ajuste é mostrado na Figura 43. Porém, qualquer um dos três modelos apresentados pode ser utilizado para calcular os parâmetros não explícitos, dentro das condições experimentais utilizadas.

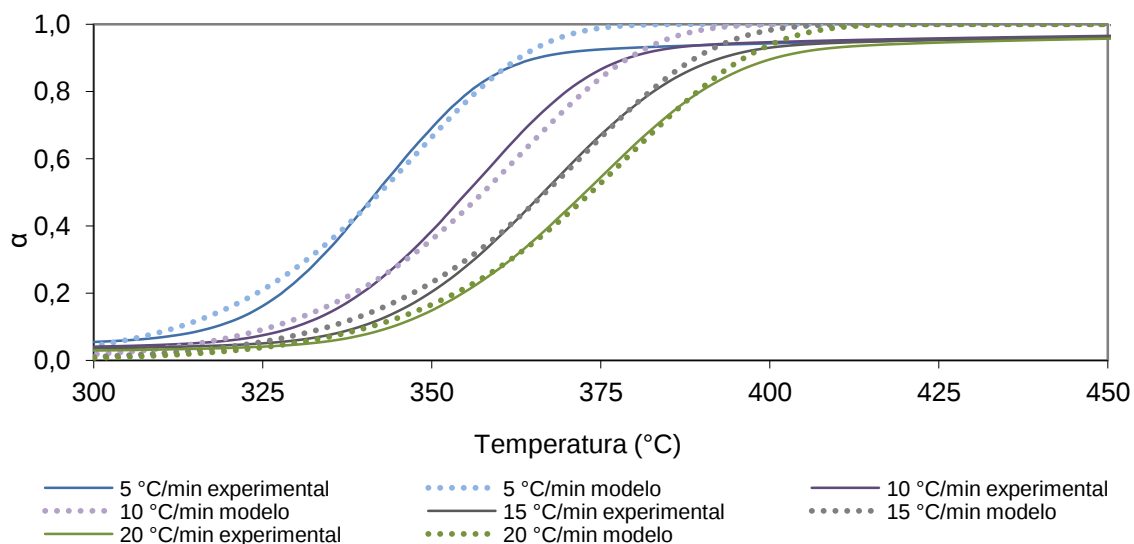


Figura 43. Comparação entre a perda de massa experimental da celulose e a perda de massa simulada pelo modelo de nucleação e crescimento de ordem generalizada.

Tabela 33. Parâmetros cinéticos para pirólise hemicelulose.

	Modelo Reação química para ordem generalizada	Modelo Nucleação para ordem generalizada	Reação química e Nucleação para primeira ordem
E_a (kJ / mol)	66,60	67,49	43,85
$\log A$ (1 / s)	11,81	11,84	6,91
n	2,48	1,70	1
Função objetivo	2,5369	5,8904	7,8170
R^2 ($\phi = 5$)	0,9936	0,9798	0,9775
R^2 ($\phi = 10$)	0,9948	0,9950	0,9935
R^2 ($\phi = 15$)	0,9957	0,9910	0,9888
R^2 ($\phi = 20$)	0,9953	0,9922	0,9869

Para a hemicelulose, os três modelos oferecem resultados próximos aos obtidos pelo método de FWO. O modelo de reação química de ordem generalizada é o que apresenta a melhor correlação dos dados e, consequentemente o melhor ajuste é apresentado na Figura 44. Porém, qualquer

um dos três modelos apresentados pode ser utilizado para calcular os parâmetros não explícitos, dentro das condições experimentais utilizadas.

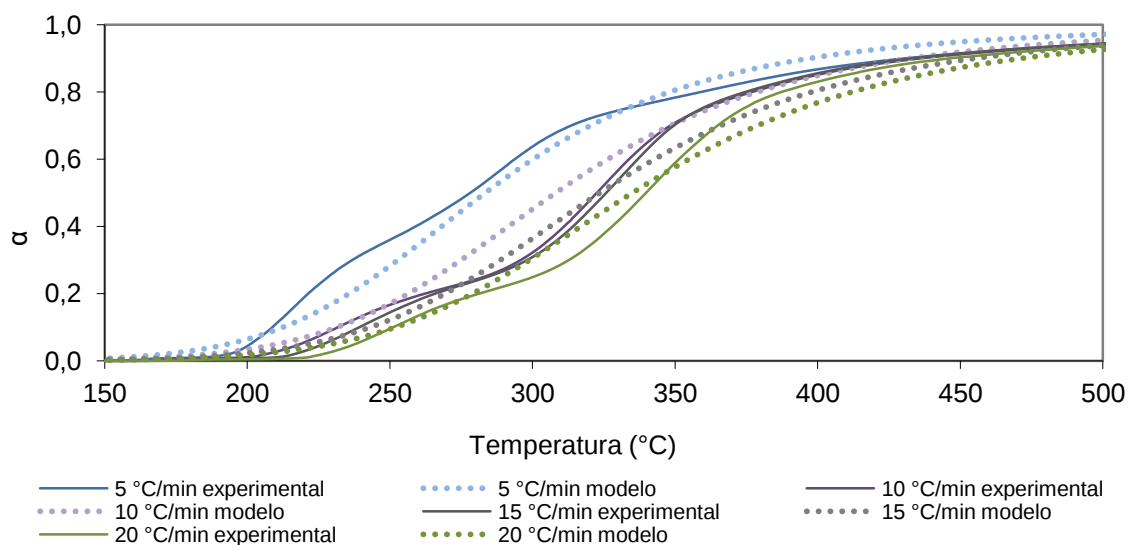


Figura 44. Comparação entre a perda de massa experimental da hemicelulose e a perda de massa simulada pelo modelo de reação química de ordem generalizada.

Tabela 34. Parâmetros cinéticos para pirólise lignina.

	Modelo Reação química para ordem <i>generalizada</i>	Modelo Nucleação para ordem <i>generalizada</i>	Reação química e Nucleação para <i>primeira ordem</i>
E_a (kJ / mol)	44,71	65,14	24,69
$\log A$ (1 / s)	6,94	10,07	2,18
n	3	3	1
<i>Função objetivo</i>	10,6677	11,5690	36,3512
R^2 ($\phi = 5$)	0,9719	0,9887	0,9416
R^2 ($\phi = 10$)	0,9965	0,9889	0,9867
R^2 ($\phi = 15$)	0,9910	0,9799	0,9662
R^2 ($\phi = 20$)	0,9775	0,9731	0,9389

Para a lignina, em relação aos modelos utilizados, não é verificada a mesma condição que para a celulose e a hemicelulose. Os três modelos oferecem

resultados, porém, apenas um modelo ofereceu resultado próximo ao obtido pelo método de FWO.

O modelo de reação química e de nucleação e crescimento para uma reação de primeira ordem é o que apresenta a melhor correlação dos dados e, conseqüentemente, o melhor ajuste. Pode-se dizer que o mecanismo obedece a uma reação de primeira ordem $\rightarrow$ nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento uni molecular. Para os outros dois modelos, e ordem de reação generalizada não são aconselhados para calcular os parâmetros não explícitos, dentro das condições experimentais utilizadas.

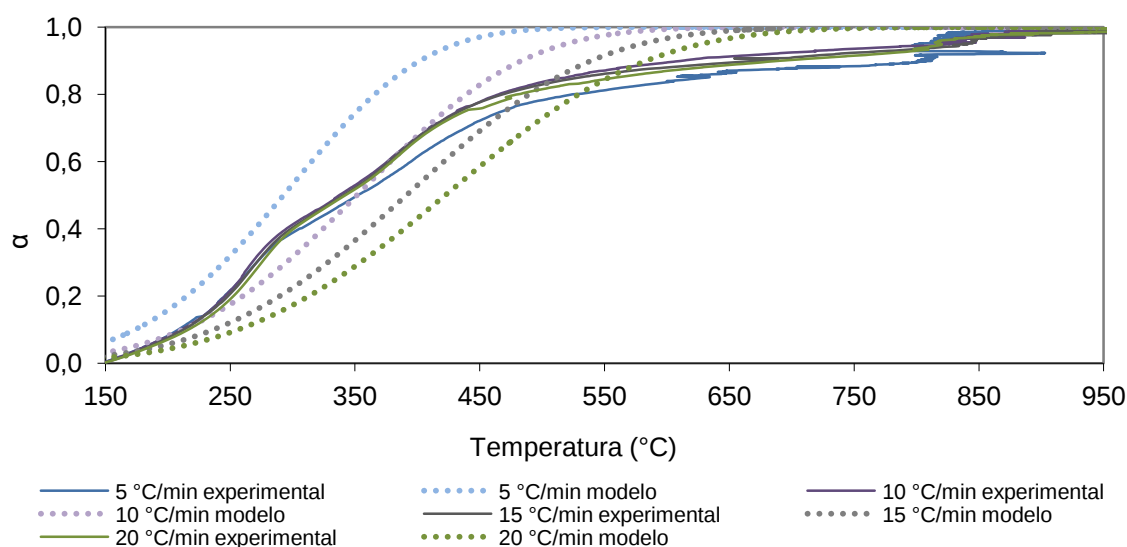


Figura 45. Comparação entre a perda de massa experimental da lignina e a perda de massa simulada para reação de primeira ordem modelo de reação química e modelo de nucleação e crescimento.

O modelo de reação química e o de nucleação e crescimento de primeira ordem podem ser considerados válidos conforme observado na Figura 45, porque apresenta parâmetros cinéticos próximos aos obtidos pelo método FWO, podendo ser usado para fazer previsões sobre a pirólise da lignina.

4.5.6 – Dependência da conversão com a taxa de aquecimento.

A porcentagem de conversão da reação de pirólise dos componentes da biomassa em relação à taxa de aquecimento é baixa e pode estar relacionada com o erro. Para a celulose, nos dados da TG, pode-se observar que, com o

aumento da taxa de aquecimento há um aumento na quantidade residual após a pirólise. Para a hemicelulose e a lignina, pode-se observar o contrário ou seja, com o aumento da taxa de aquecimento diminui a quantidade residual após a pirólise.

A celulose apresenta a maior desvolatilização da matéria, em cerca de 93,94% da massa inicial foi convertida, enquanto para a hemicelulose esse valor foi de 83,75%. A lignina apresentou a menor porcentagem de massa convertida que foi de apenas 65,55% devido a sua complexidade estrutural que reflete na sua dificuldade de desvolatilização. Os rendimentos da pirólise dos componentes da biomassa para diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Tabela 35. E esses rendimentos são justificados pela composição heterogênea dos monocomponentes.

Tabela 35. Rendimento da pirólise dos componentes da biomassa para diferentes taxas de aquecimento.

Biomassa	Taxa de Aquecimento (°C / min)				
	5	10	15	20	30
Celulose (%)	93,88	94,45	93,86	93,15	-
Hemicelulose (%)	82,41	83,65	84,51	84,41	-
Lignina (%)	65,49	64,24	66,07	66,40	-
Bagaço de cana (%)	86,71	74,62	92,29	79,70	92,81
Bagaço de mandioca (%)	99,99	98,11	98,80	98,47	99,40
Casca de soja (%)	99,19	97,50	96,95	96,94	97,14

4.5.7 – Diferenciação da curva de perda de massa para os monocomponentes.

Nas Figuras 46 a 48 pode-se observar para os três componentes da biomassa que conforme aumenta a taxa de aquecimento a curva sofre um deslocamento para a direita informando que a reação passa a ocorrer a uma temperatura superior a das taxas de aquecimentos inferiores utilizadas. Grandes

diferenças foram encontradas entre os comportamentos da pirólise dos três componentes.

Nos ensaios de DTG para a hemicelulose e lignina, pode-se observar 3 zonas de perda de massa diferentes: a primeira até aproximadamente 100 °C é devido a evaporação da água, enquanto que as segunda e a terceira são devidos ao seu processo de conversão.

De acordo com os pesquisadores Antal et al. (1992) dois picos distintos são normalmente observadas nas curvas da derivada de TGA (dm/dt) em mg / min, pela temperatura em °C, como mostra a Figuras 46 para a pirólise da celulose, em quatro diferentes taxas de aquecimento.

Para a celulose, conforme a Figura 46, a pirólise ficou concentrada na faixa de temperatura de 332 – 384 °C, aproximadamente, a taxa de perda máxima de massa de 2,51% atingida na temperatura de 341 °C. A partir da temperatura de 400 °C, quase toda a celulose já tinha sido pirolisada e o resíduo foi em média de 6,17% em relação ao massa inicial da amostra.

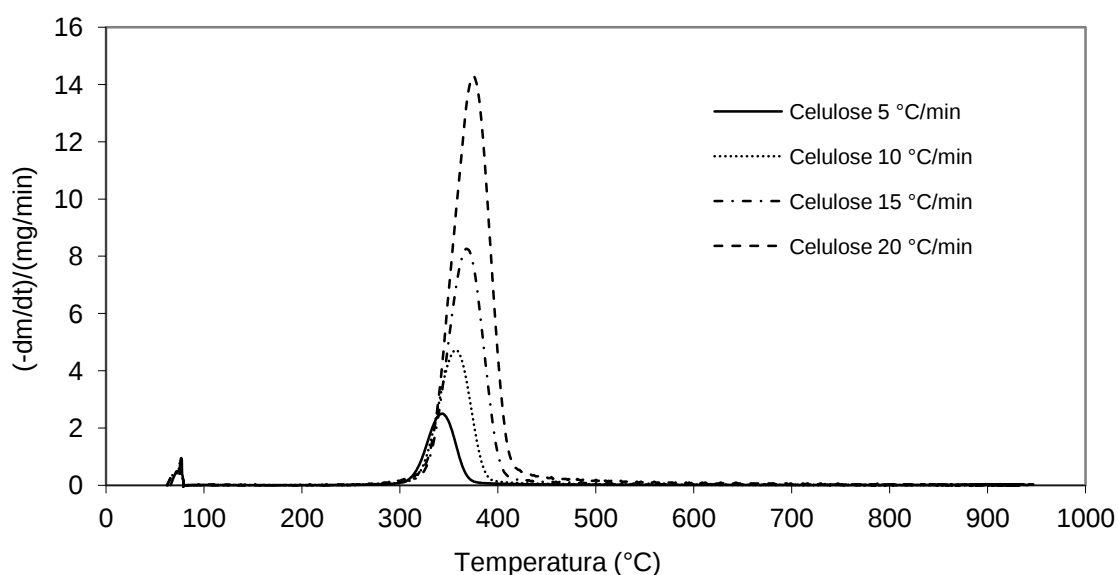


Figura 46. DTG da decomposição pirolítica da celulose em diferentes taxas de aquecimento.

Estes resultados estão de acordo com Yang et al. (2007), que verificaram que a pirólise da celulose ocorreu na faixa de temperatura de 315 – 400 °C. A taxa de perda máxima de massa foi 2,84% atingida na temperatura de 355 °C, e o resíduo obtido ao término do processo foi 6,50%.

Para a hemicelulose, de acordo com a Figura 47, a degradação ficou concentrada na faixa de temperatura de 208 – 447 °C aproximadamente, e teve a taxa de perda máxima de massa de 1,04% atingida na temperatura de 236 °C. Mesmo a temperatura de 950 °C, o resíduo foi em média de 16,26% em relação ao massa inicial da amostra.

Yang *et al.* (2007) investigaram a pirólise da hemicelulose, que ocorreu na faixa de temperatura de 220 – 315 °C. A taxa de perda máxima de massa de 0,95% foi atingida na temperatura de 268 °C e o resíduo obtido ao término do processo foi 20,00% aproximadamente.

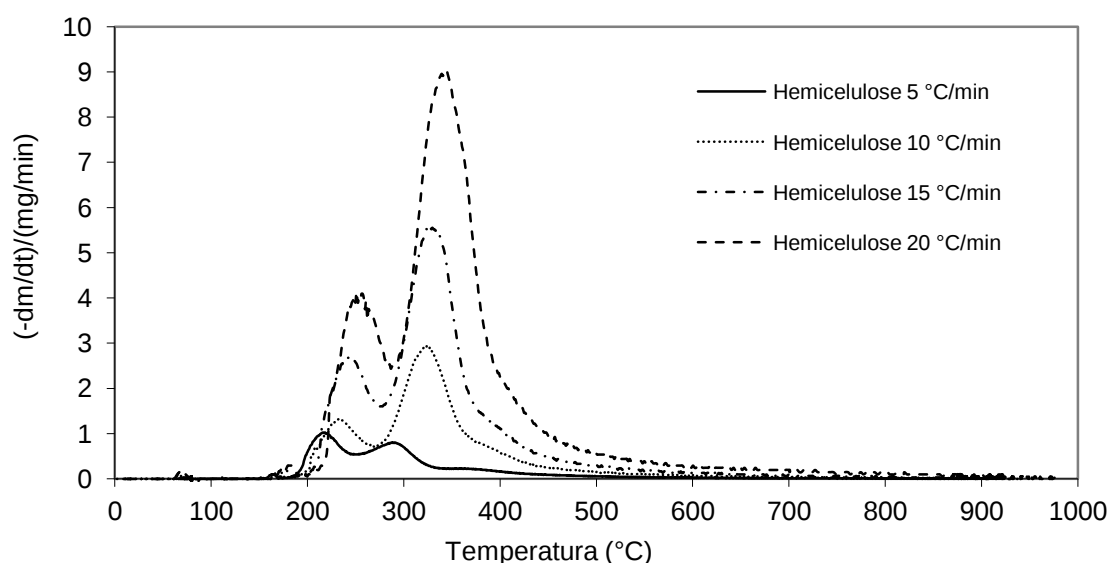


Figura 47. DTG da decomposição pirolítica da hemicelulose em diferentes taxas de aquecimento.

Dentre os três componentes a lignina é o mais difícil de se decompor conforme pode ser visto na Figura 48. A sua decomposição ocorre lentamente sob toda a faixa de temperatura experimental, que vai de 60 – 950 °C aproximadamente. A decomposição ficou concentrada na faixa de temperatura de 174 – 701 °C aproximadamente, a taxa de perda máxima de massa de 0,32% foi atingida na temperatura de 263 °C, e o resíduo foi em média de 34,45% em relação ao massa inicial da amostra para o lignosulfonato.

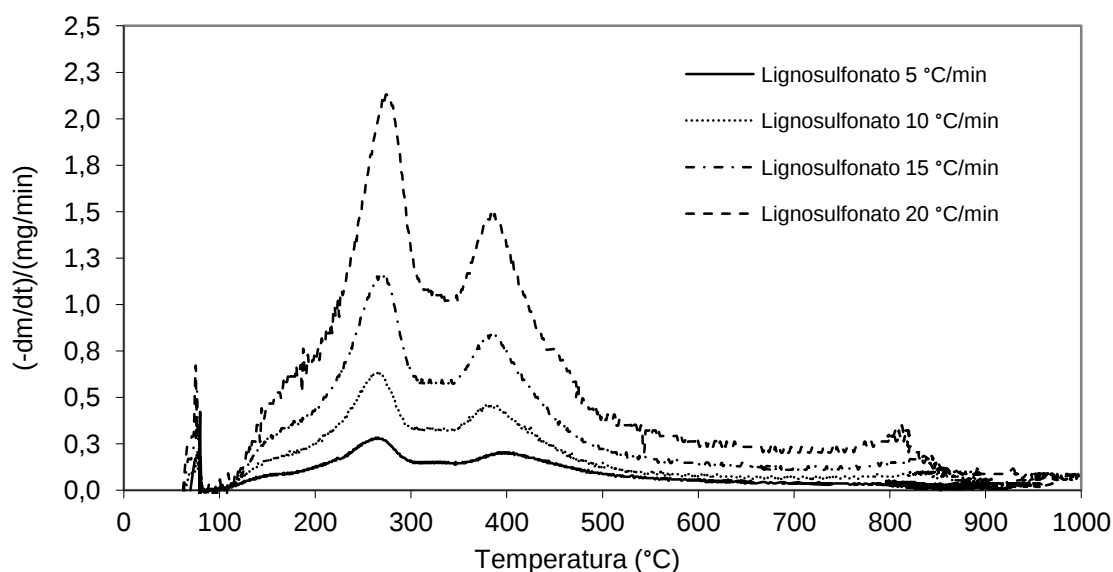


Figura 48. DTG da decomposição pirolítica da lignina em diferentes taxas de aquecimento.

Yang *et al.* (2007) observaram que a lignina se decompõe na faixa de temperatura ambiente até 900 °C. Também cita que a taxa de perda máxima de massa é muito baixa, cerca de 0,14% não citando a temperatura na qual esta taxa é atingida. Quanto ao resíduo relatam que fica em torno de 45,70% para o massa inicial da amostra, sendo o mais elevado dos 3 componentes. A amplitude da porcentagem de perda de massa nas etapas do processo de conversão difere de um componente para o outro. Em geral o que se observa claramente é que quanto maior a quantidade de lignina existente na amostra menor é a taxa de perda de massa, o que sugere uma correlação entre a amplitude da curva de perda de massa com o teor de lignina da amostra (GHETTI *et al.*, 1996)

Nos gráficos da Figura 49 (a, b, c e d), é apresentado a pirólise da celulose, hemicelulose e lignina por curvas da derivada da TG (dm/dt) em mg / min versus a temperatura em °C, separadamente para as quatro diferentes taxas de aquecimento. E pode-se observar que a celulose apresenta um pico único de decomposição, a hemicelulose apresenta dois picos, e a lignina dois picos mais leves, o que pode ser explicado por diferenças estruturais inerentes e a natureza química dos três componentes, possivelmente, representam os diferentes comportamentos observados (McKENDRY, 2002; RAO & SHARMA, 1998); De acordo com Yang *et al.* (2007) a celulose é composta de um longo polímero de

glicose, sem ramificações, e a sua estrutura forma ligações muito fortes, consequentemente, a estabilidade térmica da celulose é alta. A hemicelulose é composta de vários sacarídeos (xilose, glicose, manose, galactose etc.), que se apresenta como uma estrutura aleatória, amorfa, rica de ramos, que são muito fáceis de remover da haste principal e se degradam provocando a evolução dos compostos voláteis (CO , CO_2 , e alguns hidrocarbonetos etc.) em baixas temperaturas. A lignina é cheio de anéis aromáticos com vários ramos. A atividade química das substâncias componentes da lignina é extremamente amplas, o que possivelmente leva à degradação da lignina ocorrer uma ampla faixa de temperatura.

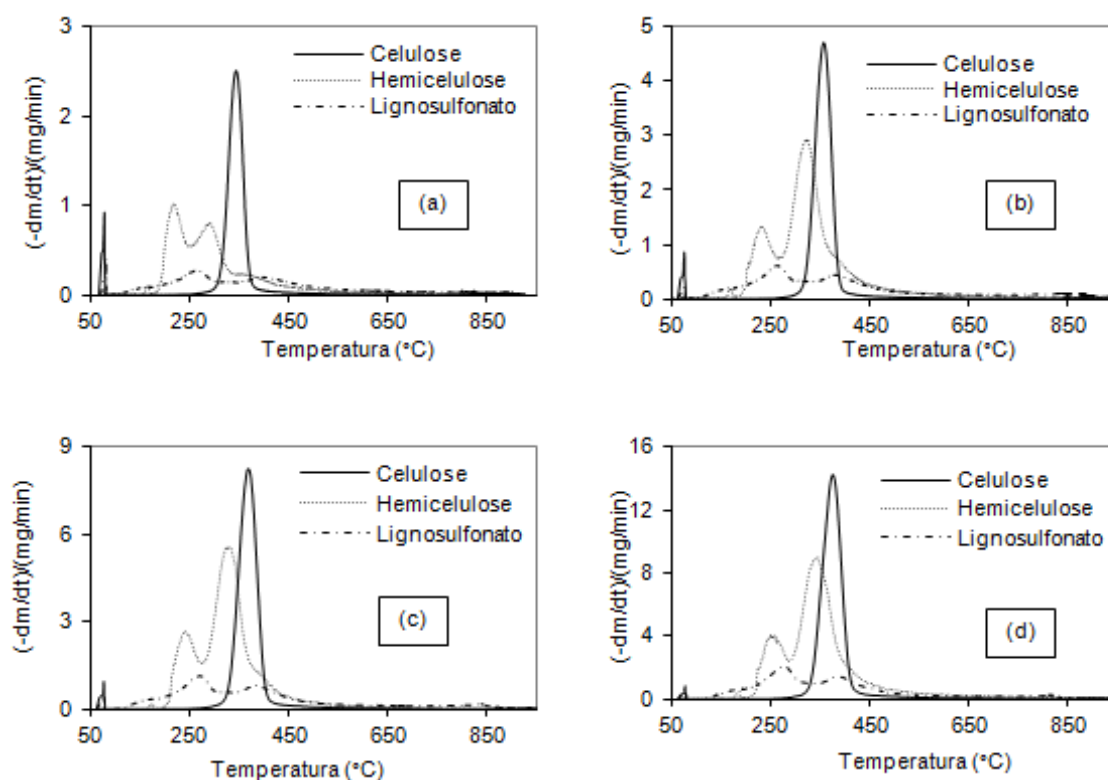


Figura 49. DTG da decomposição pirolítica da celulose, hemicelulose e lignina em diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C / min, (b) 10 °C / min, (c) 15 °C / min, (d) 20 °C / min.

Esses resultados mostram que o aumento na taxa de aquecimento do processo de degradação causa um aumento na perda de massa em relação ao tempo, a máxima taxa de perda de massa é observada na temperatura mais elevada da taxa de aquecimento.

4.5.8 – Diferenciação da curva de perda de massa para as biomassas.

Nas Figuras 50 a 52, em todos os ensaios pode-se observar 4 zonas de perda de massa diferentes: a primeira até aproximadamente 100 °C é devido a evaporação da água contida na amostra, a segunda entre 220 e 320 °C é devida a decomposição da hemicelulose presente, de 320 – 420 °C ocorre a decomposição da celulose e o início da decomposição da lignina, a partir de 420 °C ocorre a conversão da lignina remanescente.

Para o bagaço de cana as curvas da DTG mostradas na Figura 50, a degradação ficou concentrada na faixa de temperatura de 270 - 480 °C aproximadamente, e a taxa de perda máxima de massa de 0,42% foi atingida na temperatura de 384 °C. A partir da temperatura de 570 °C, quase toda a biomassa bagaço de cana já tinha sido pirolisada e o resíduo foi em média de 14,77% em relação ao massa inicial da amostra.

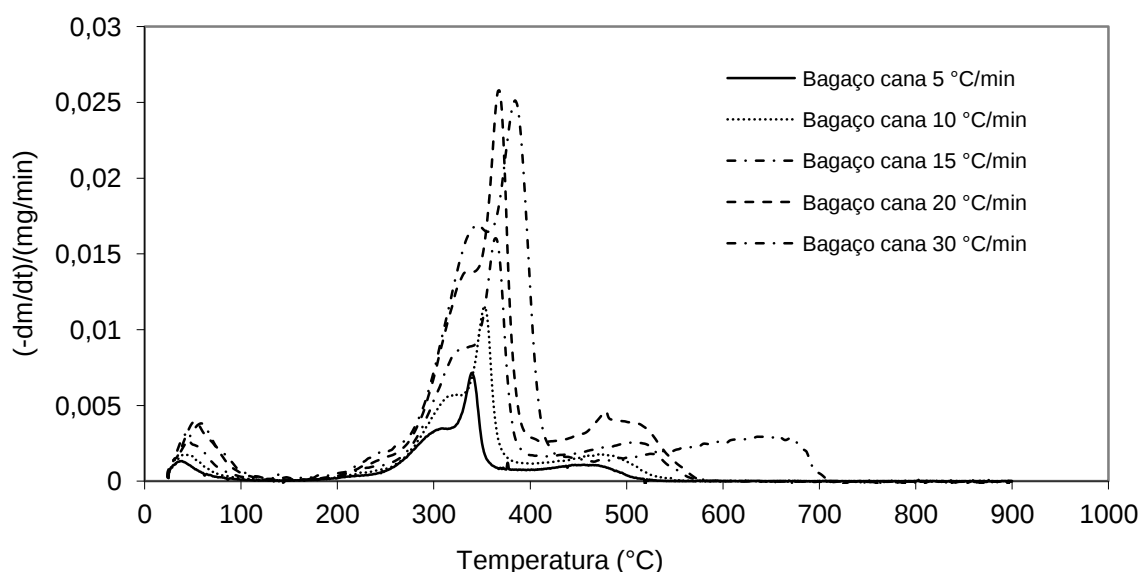


Figura 50. DTG da decomposição pirolítica do bagaço de cana em diferentes taxas de aquecimento.

Para o bagaço de mandioca na Figura 51, a degradação ficou concentrada na faixa de temperatura de 270 - 540 °C aproximadamente, e a taxa de perda máxima de massa foi de 2,72% atingida na temperatura de 359 °C. A partir da temperatura de 620 °C, quase toda a biomassa bagaço de mandioca já tinha sido pirolisada e o resíduo foi em média de 1,15% em relação ao massa inicial da amostra.

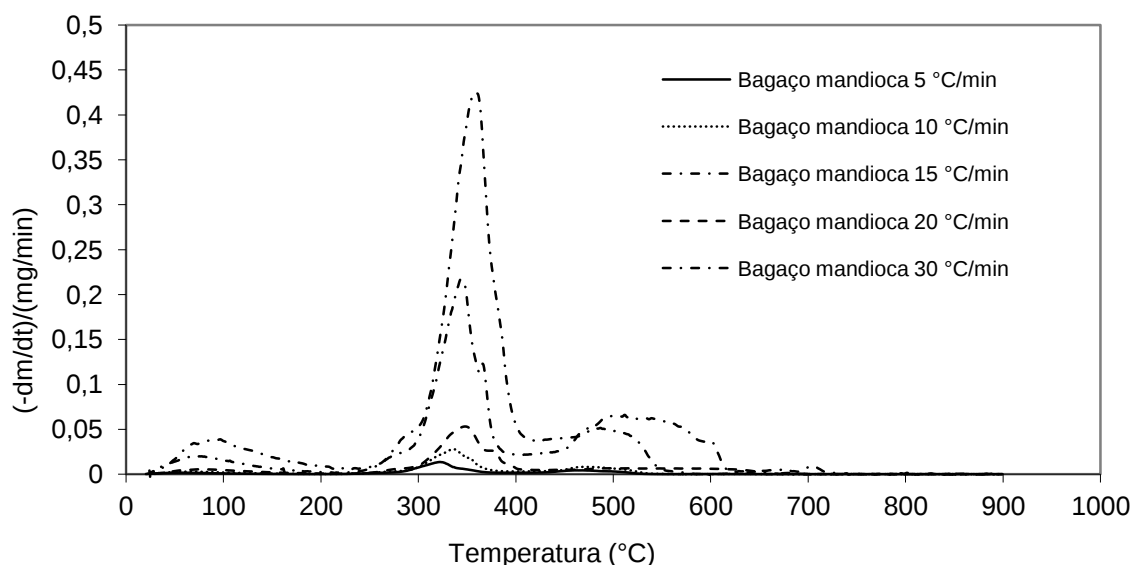


Figura 51. DTG da decomposição pirolítica do bagaço de mandioca em diferentes taxas de aquecimento.

Para a casca de soja, Figura 52, a desvolatilização ficou concentrada na faixa de temperatura de 230 - 560 °C, aproximadamente, e a taxa de perda máxima de massa foi de 0,32% atingida na temperatura de 361 °C. A partir da temperatura de 670 °C, quase toda a biomassa casca de soja já tinha sido pirolisada e o resíduo foi em média de 2,46% em relação ao massa inicial da amostra.

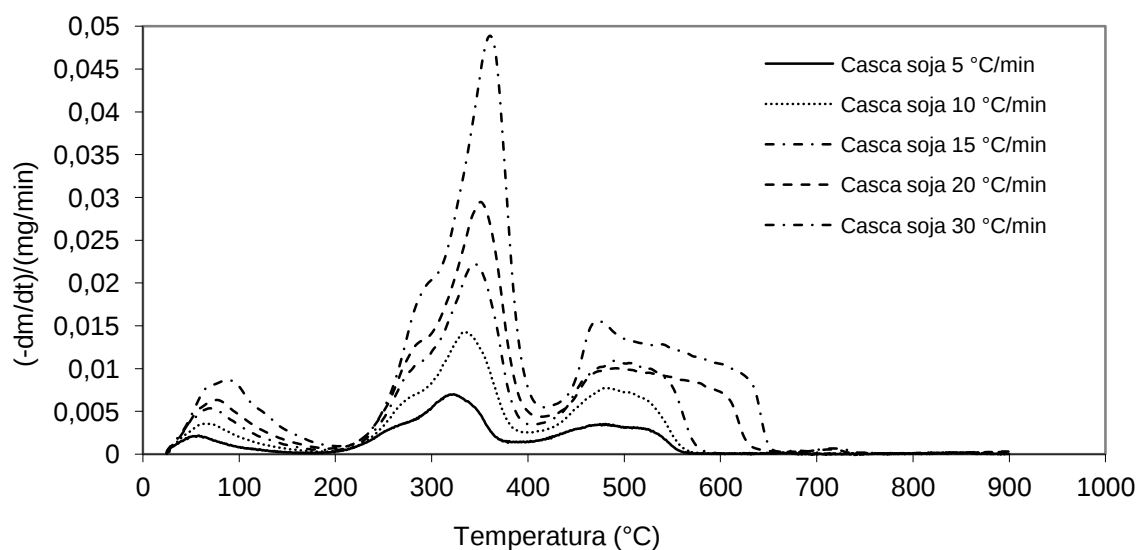


Figura 52. DTG da decomposição pirolítica da casca de soja em diferentes taxas de aquecimento.

4.5.9 – Modelo baseado na porcentagem dos mono componentes da biomassa.

As Figuras 53 a 55 apresentam o modelo baseado na porcentagem dos momo componentes existentes nas biomassas em comparação com as curvas experimentais, para a taxa de aquecimento de 10 °C / min.

O bagaço de mandioca apresenta 28,5% de celulose, 31,3% de hemicelulose e 22,2% de lignina. Os monocomponentes perfazem no final um total de 82% da massa total da biomassa. Assim o modelo consegue descrever o pico da celulose e da hemicelulose conforme a quantidade presente na amostra, uma vez que a lignina se decompõe durante toda a faixa de temperatura.

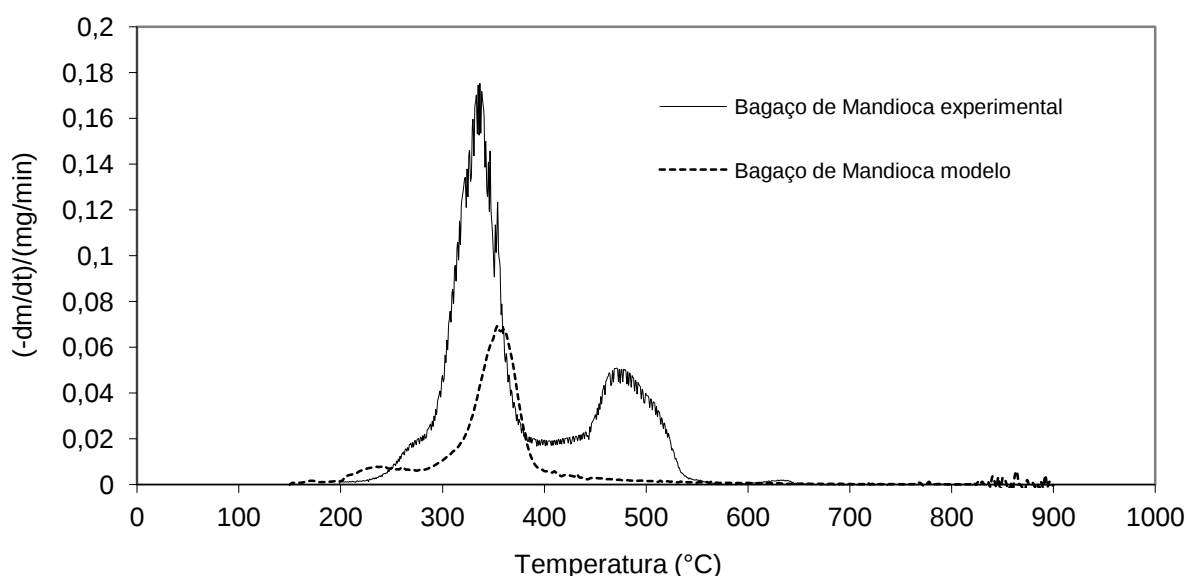


Figura 53. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para o bagaço de mandioca.

A casca de soja apresenta 44,4% de celulose, 30,6% de hemicelulose e 8,8% de lignina. Os monocomponentes perfazem no final um total de 84% da massa total da biomassa. Assim, o modelo consegue descrever o pico da celulose presente na amostra, porém, observa-se que experimentalmente a pirólise da celulose é mascarada pela hemicelulose.

O bagaço de cana apresenta 42,8% de celulose, 27,6% de hemicelulose e 26,4% de lignina, os monocomponentes perfazem no final um total de 96,8% da massa total da biomassa. Assim, o modelo consegue descrever a decomposição da celulose e da hemicelulose, de acordo com a quantidade presente na amostra.

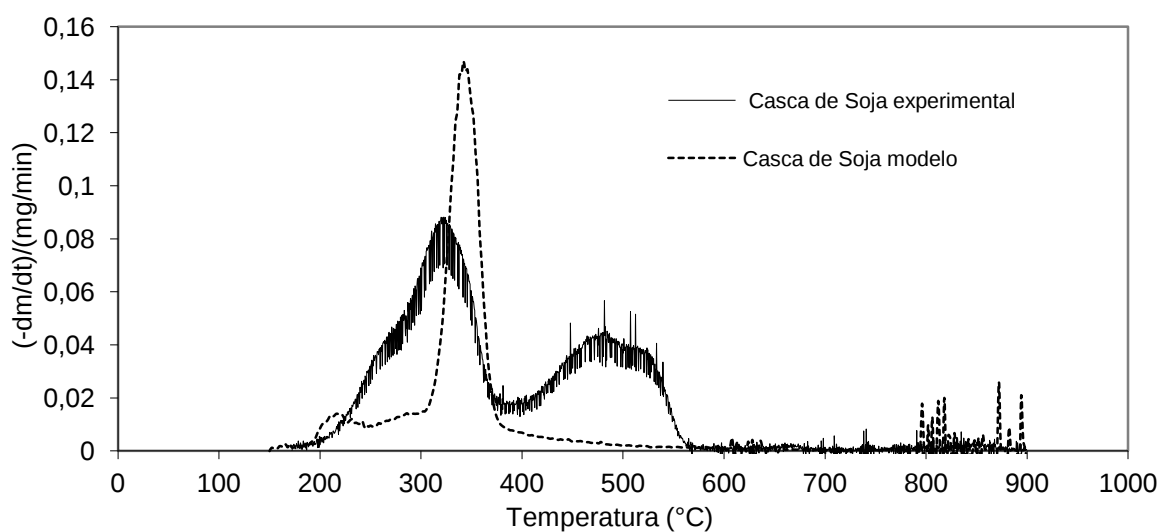


Figura 54. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para a casca de soja.

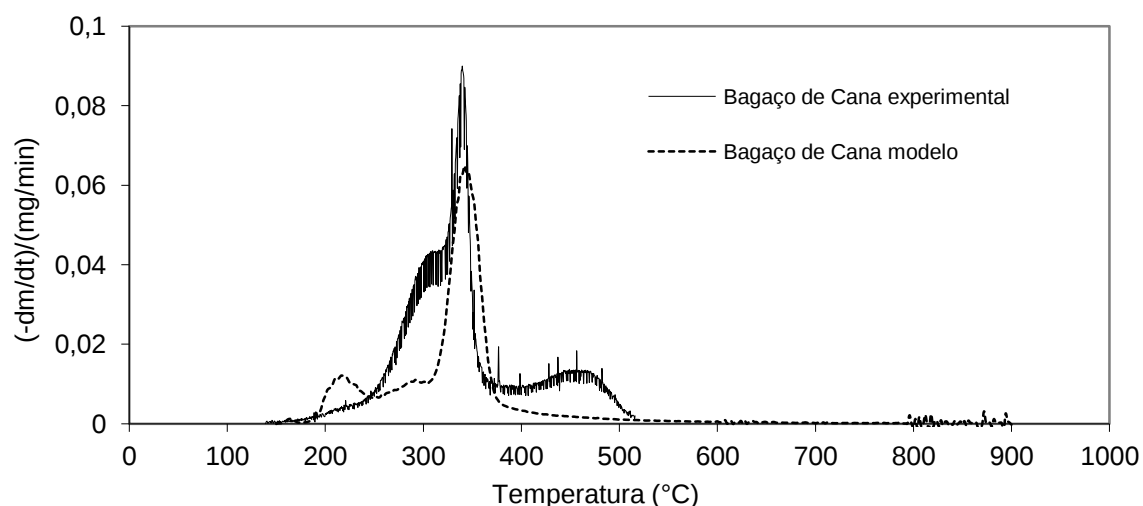


Figura 55. Modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes para o bagaço de cana.

O modelo baseado na porcentagem dos monocomponentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina descreve a decomposição da biomassa de forma coerente pois representa o pico de perda de massa, porém, não satisfatória, porque o pico não possui a mesma amplitude dos dados experimentais, e a causa provável deste evento é devido a quantidade de extrativos existentes na biomassa não detectados nas análises de caracterização realizadas.

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliaram-se os parâmetros cinéticos para a reação de pirólise dos monocomponente celulose, hemicelulose e lignina, principais componentes das biomassas lignocelulósicas, assim como das biomassas bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio e para diferentes taxas de aquecimento.

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho foram:

- A pirólise da celulose se concentra na faixa de temperatura de 332 – 384 °C, e obteve uma desvolatilização de 93,94%. A hemicelulose concentra sua pirólise na faixa de 208 – 447 °C, e sua desvolatilização foi de 83,75%. A pirólise da lignina ficou na faixa de 174 – 701 °C, e sua desvolatilização foi de 65,55%, mostrando grandes diferenças entre os monocomponentes;
- A pirólise do bagaço de mandioca se concentra na faixa de temperatura de 270 – 480 °C, e obteve uma desvolatilização de 85,23%. O bagaço de mandioca concentra sua pirólise na faixa de 270 – 540 °C, e sua desvolatilização foi de 98,85%. A pirólise da casca de soja ficou na faixa de 230 – 560 °C, e sua desvolatilização foi de 97,54%, mostrando que existe uma tendência de parâmetros de desvolatilização, que provavelmente é uma função da quantidade dos monocomponentes em cada biomassa;
- O modelo cinético FWO de primeira ordem proposto para avaliação da energia de ativação é condizente com o tipo de perda de massa que ocorre nos componentes da biomassa celulose, hemicelulose, bagaço de cana, bagaço de mandioca e casca de soja. Porém, não para a lignina, o que foi confirmado pela linearidade apresentada nas curvas do logaritmo das diferentes taxas de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta em diferentes porcentagens de conversão;
- A celulose utilizada na pesquisa apresentou energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 132,02 – 161,25 kJ / mol, e pelo modelo de Kissinger foi de 136,61 kJ / mol. Pelo método de reação química de ordem generalizada apresentou energia de ativação de 161,09 kJ / mol. Pelo método de nucleação e crescimento de ordem generalizada, apresentou

energia de ativação de 136,92 kJ / mol. Por ambos os métodos citados anteriormente e reação de primeira ordem a energia de ativação foi de 160,98 kJ / mol, mostrando que diferentes métodos produzem resultados da mesma ordem de grandeza;

- A hemicelulose utilizada apresentou energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 39,36 – 77,83 kJ / mol. Por Kissinger 67,60 kJ / mol e 62,62 kJ / mol. Pelo método de reação química de ordem generalizada apresentou energia de ativação de 66,60 kJ / mol. Pelo método de nucleação e crescimento de ordem generalizada, apresentou energia de ativação de 67,49 kJ / mol (não foram consideradas as conversões de 0,8 e 0,9). Por ambos os métodos citados anteriormente e reação de primeira ordem a energia de ativação foi de 43,85 kJ / mol, mostrando que diferentes métodos produzem resultados da mesma ordem de grandeza;
- Para a lignina a energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 54,59 – 735,99 kJ / mol. Por Kissinger 340,06 kJ / mol. Pelo método de reação química de ordem generalizada apresentou energia de ativação de 44,71 kJ / mol. Pelo método de nucleação e crescimento de ordem generalizada, apresentou energia de ativação de 65,14 kJ / mol. Por ambos os métodos citados anteriormente e reação de primeira ordem a energia de ativação foi de 24,69 kJ / mol, mostrando grande variação nos valores obtidos pelos diferentes métodos, essa variação está diretamente relacionada as características de decomposição da lignina e as condições da análise;
- Para o bagaço de cana a energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 126,62 – 148,80 kJ / mol. Por Kissinger 124,54 kJ / mol. Para o bagaço de mandioca a energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 157,64 – 227,74 kJ / mol. Por Kissinger 144,31 kJ / mol. Para a casca de soja a energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 140,81 – 195,52 kJ / mol. Por Kissinger 133,27 kJ / mol, mostrando que existe uma tendência nos parâmetros, que provavelmente é uma função da quantidade dos monocomponentes presentes em cada biomassa;
- Os modelos utilizados na simulação apresentaram boa concordância com dados experimentais, para a celulose e hemicelulose;

- Entre os três compostos estudados a hemicelulose é o mais fácil de ser pirolisado, depois é a celulose, enquanto a lignina é o mais difícil. Isto é atribuído às suas estruturas químicas diferentes;
- A taxa de aquecimento não só pode afetar a temperatura na qual a maior taxa de perda de massa é obtida, mas também afeta o valor máximo da taxa de perda de massa, ou seja um aumento na taxa de aquecimento provoca um aumento na temperatura da perda máxima de massa;
- Simulações do processo mostram que o componente de referência hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas, a celulose requer temperaturas mais elevadas, enquanto que a lignina se decompõe lentamente uma ampla faixa de temperaturas;
- Para a celulose, a cinética da pirólise é razoavelmente bem descrita por uma reação de primeira ordem única. Modelos de reação global deste tipo não são capazes para descrever adequadamente a cinética de decomposição térmica da hemicelulose e lignina;
- Os dados cinéticos obtidos confirmam o que já se esperava, que as estruturas moleculares diferentes são representadas por diferentes mecanismos de decomposição térmica, diferentes taxas de reação e diferentes dependências da taxa de decomposição com a temperatura.

5.1 – Sugestões para futuros trabalhos

Os itens abaixo são sugeridos para a complementação deste trabalho e sugestão de trabalhos futuros:

- Utilizar a mesma sequência de curvas para obter os parâmetros cinéticos por diferentes métodos citados na literatura;
- Estudar a difusividade efetiva térmica e de massa a fim de definir o papel e a magnitude desses parâmetros que devem ser cuidadosamente investigados, a fim de desenvolver uma compreensão do mecanismo de pirólise para a lignina em funcionamento prático;
- Avaliar se a sequência de picos observada na TGA está relacionada aos programas de aquecimento gradual, permitindo a acumulação cinética de informação sobre a heterogeneidade química das amostras, um amplo domínio das condições experimentais;
- Utilizar a mesma sequência de curvas para obter os parâmetros cinéticos para os diferentes eventos eventualmente encontrados na DTG das análises realizadas e correlacionar estes resultados.

6 – REFERÊNCIAS

- A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists). **Official methods of analysis**. 14. ed. Arlington: A.O.A.C., 1141p., 1984.
- ABAM – **Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br>>. Acesso em: 01 novembro de 2010.
- ACAR, I.; POZAN, G. S.; OZGUMUS, S. **Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)**. Journal of Applied Polymer Science, v. 109, n. 5, p. 2747– 2755, 2008.
- AGARWAL, A. K.; AGARWAL, G. D. **Recent technologies for the conversion of biomass into energy, fuels, and useful chemicals**. TERI Information Monitoring Environmental Science, v. 4, p. 1 – 2, 1999.
- AGBLEVOR, F. A.; BESLER, S.; WISELOGEL, A. E. **Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks**. Energy and Fuels v. 9, p. 635 – 640, 1995.
- AGUILAR, R.; RAMÍREZ, J. A.; GARROTE, G.; VÁSQUEZ, M. **Kinetic study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse**. Journal of Food Engineering, v. 55, p. 304 - 318, 2002.
- AKAHIRA, Sci. Pop. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 9: 165, 1958.
- AKIRA, K. **A study on the carbonization process of wood**. Japan Forestry and Forest Products research Institute Bulletin N. 304, p. 7 – 76, 1979.
- 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, 1988.
- ANDERSON, S. J.; MERRILL, J. K.; McDONNELL, M. L.; KLOPFENSTEIN, T. J. **Digestibility and utilization of mechanically processed soybean hulls by lambs and steers**. J. Anim. Sci., Savoy, v. 66, p. 2965-2983, 1988.

- ANTAL, JR. M. J.; MOK, W. S. L.; SZABO, P.; VARHEGYI, G. E.; ZELEI, B. **Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor**. Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society, vol. 31, n. 4, pp. 1162-1166, 1992;
- ANTAL, JR.; VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E. **Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 37, p. 1267 - 1275, 1998.
- ARACRUZ CELULOSE, **Glossário**. São Paulo, SP – Brasil 2011. Disponível em : <<http://www.aracruz.com.br>>. Acesso em 21 de agosto de 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), Determinação mineral do teor de umidade, **NBR 8293**; Determinação mineral do teor de cinzas, **NBR 8289**; Determinação mineral do teor de matérias voláteis, **NBR 8290**. 1983.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical chemists**. 14. ed. Washington, 1141 p, 1984.
- ASSOCIATION OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of the Association of Official Analytical Chemists**. 12^a ed. Washington, 1094 p, 1975.
- ASTM E 698, Test methods for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. **D3172-89**, 3p, 1997.
- BEALL, F. C. **Differential calometric analysis of wood and wood components**. Wood Sci. technol., v. 5, p. 159 – 175, 1971.
- BEAUMONT, O.; SCHWOB, Y. **Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis**, Ind. Eng. Chem. Vol. 23, p. 637 – 641. 1984.
- BIANCHI, G.; FERGUSON, D.; WALSHE, G. **Psychiatric antecedents of myocardial infarction**. Med J Aust., v. 1, p. 297 - 301, 1978.
- BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F.; **The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics**, J. Am. Chem. Soc., v. 79, p. 41, 1957.

- BRADBURY, A. G.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 23, p. 327, 1979;
- BRANCA, C.; DI BLASI, C.; HORACEK, H. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41 (9), p. 2107 – 2114, 2002.
- BRIDGWATER, A. V. **Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids**. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 51, p. 3 - 22, 1999.
- BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. **Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization**. Elsevier Applied Science, p. 11-92, 1991.
- BROIDO, A.; NELSON, M. A. **Char yield on pyrolysis of cellulose**. *Combustion Flame*, v. 24, p. 263 – 268, 1975.
- BROW, E. M. **Introduction to Thermal Analysis**, Chapman and Hall. London, New York, 1988.
- CAMPBELL, C. J.; LAHERRÈRE, J. H. **The End of Cheap Oil**. *Scientific American*, vol. 278, p. 60, 1998.
- CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; SILVA, J. B. A.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. **Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal**. *Revista Analytica*, n. 44, p. 48-54, 2010.
- CAPART, R.; KHEZAMI, L.; BURNHAM, A. K.; **Thermochim. Acta.**, v. 417 p. 79 - 89, 2004.
- CENBIO (**Centro Nacional de Referência em Biomassa**). Disponível em: <<http://www.cenbio.org.br>> Acessado em: 06 de agosto de 2010.
- Centro de tecnologia canavieira (CTC)**, Piracicaba – São Paulo acessado em. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br>>, Acesso em 23 de agosto de 2010.
- CEREDA, M. P. **Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca**. *Industrialização da mandioca no Brasil*. São Paulo: Nobel, p. 392, 1994.

- CEREDA, M. P.; CATÂNEO, A. **Avaliação de parâmetros de qualidade da fécula fermentada de mandioca.** Revista Brasileira de Mandioca, Cruz das Almas, v. 5, n. 2, p. 55–62, 1986.
- CHAN, W. C. R.; KELBON, M.; KRIEGER, B. **Product formation in the pyrolysis of large wood particles.** In Fundamentals of Thermo chemical Biomass Conversion. papers from the Int. Conf. in Estes Park, Colorado, Ed. by R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge, Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 219-236, 1985.
- CHAN, W. C. R.; KRIEGER, B. J. *Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1533 (1981).
- CHATERJEE, P. K. **Pyrolysis of Biomass.** Journal of Applied, Polymers, Science, v. 12, p. 487, 1968.
- CHEN, W.; CHEN, S.; KUMAR KHANAL, S.; SUNG, S. **Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 2170-2178, 2006.
- CIENTFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental.** Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- COATS, A.W.; REDFERN, J.P. **Kinetic parameters from thermogravimetric data.** Nature, v. 201 p. 68-69, 1964.
- CORTEZ, L. A.; LORA, E. S. **Tecnologia de conversão energética da biomassa.** EDUA/EFEI. Série sistemas energéticos II, Manaus, 527p. 1997.
- CRIADO, J. M.; GONÇALVES, M.; ORTEGA, A.; REAL, C.; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 29 (2), p. 243, 1984.
- CUNHA, H. C. M. **Caracterização do bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação de inibidores potenciais de processos fermentativos e enzimáticos.** Lorena, São Paulo: Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, São Paulo, 1999. 198p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química).
- DEMIRBAS, A. **Biomass resource facilitates and biomass conversion processing for fuels and chemicals,** Energy Conversion and Management, v. 42, p. 1357 - 1378, 2001.

- DERMIBAS, A. **Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass**. Energy Conversion & Management, v.41, p. 633 - 646, 2000.
- DI BLASI, C. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis**. Prog. Energy Combust. Sci., v. 34, p. 47 – 90, 2008.
- DIAZ, C. J. G. **Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis**. Barcelona: Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2006. 106 p. Thesis (Doutorado). Disponível em: <http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/>. Acesso em 29 de setembro de 2010.
- DOYLE, C. D. **Kinetic analysis of thermogravimetric data**. J. Appl. Polym. Sci., v. 5 (15), p. 285–292, 1961.
- EARTH POLICY INSTITUTE, Data Highlights: **World on the Edge by the Numbers – Shining a Light on Energy Efficiency**. July 12, 2011. Disponível em <<http://www.earth-policy.org/>>. Acesso em 16 de julho de 2011.
- Empresa de Pesquisa Energética (EPE); **Balanço Energético Nacional 2007 (BEN 2007)**, Ministério das Minas e Energia; <<http://www.mme.gov.br/>>, Acesso em 25 de janeiro de 2011.
- ENCINAR J. M.; GONZALEZ J. **Fixed-Bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. product yields and composition**. Fuel Processing Technology, v. 68, p. 209-222, 2000.
- ENCINAR J.M.; BELTRAN, F.C.; BERNALTE, A. **Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse influence of particle size and temperature**. Biomass and Bioenergy, v. 11, p. 397 - 409, 1996.
- ENDRES, E. **Avaliação da degradação da palha de arroz por Trichoderma viride, Rhizopus stolonifer e Pycnoporus sanguineus**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 1995 (Dissertação de Mestrado).

- 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, p. 201 - 208, 1994.
- FAPESP (Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo). 1998. **Propriedades do bagaço da cana-de-açúcar.** Revista Pesquisa FAPESP, edição 30, abril 1998.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultra structure, Reactions.** Berlin: Walter de Gruyter, p. 613, 1989.
- FEVRE, A.; MURAT, M. J.; **Analyse theorique des lois cinetiques couramment tilisees en thermoanalyse pour l'etude des reactions solide-gaz.** Journal of Thermal Analysis, v. 7, p. 429, 1975.
- 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.
- FISCHER, G.; SCHRATTENHOLZER, L. **Global bioenergy potentials through 2050.** Biomass and Bioenergy, v. 20, p. 151 – 159, 2001.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. **A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data.** Journal of Polymer Science Polymer Letters, v. 4, n. 19, p. 323-330, 1966.
- FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L. JR.; JAHN, S. L.; **Aplicabilidade da cinza de casca de arroz.** Química Nova 28, v. 6, p. 1055 – 1060, 2005.
- FREEMAN, E. S.; CARROL, B.; J. Phys. Chem., v. 62, p. 394, 1958.
- GENTILINI, F. P.; LIMA, G. J. M. M.; RUTZ, F. **Valores de energia da casca de soja crua e tostada obtidos com suínos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VETERINÁRIOS ESPECIALISTAS EM SUÍNOS. 8. *Anais.* Foz do Iguaçu-PR: ABRAVES. p. 375 – 376, 1997.
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. **Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products.** Fuel, v. 75, n. 5, 1996.
- GOLDSTEIN, I. S. AIChE Symp. Ser. No. 177, v. 74, p. 111, 1978.

- GÓMEZ, Edgardo O. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão.** Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola)
- HIRATA, T. **Changes in degree of polymerization and weight of cellulose untreated and treated with inorganic salts during pyrolysis.** Japan Forestry and Forest Products Research Institute Bulletin v. 304, p. 77 – 124, 1979.
- HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. **A new analysis of thermogravimetric traces.** Analytical Chemistry; v. 35(10): p. 1464 – 1468, 1963.
- HUBERT, S. F.; Ceram. Soc., v. 6 (1), p. 11, 1969.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.** V.1. – São Paulo: O Instituto, 1985.
- IOSHIDA, M. I. **Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: influência de variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos.** Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993, Tese (Doutorado em Química).
- JERACI, J. L.; HERNANDEZ, T.; ROBERTSON, J. B. **New and improved procedure for neutral-detergent fiber.** J. Anim. Sci., v. 66(1), p. 351, 1988.
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. **A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis.** Thermochemica Acta, v. 49, p. 861 – 66, 2010.
- JIMENEZ, A.; BERENGUER, J. L.; SÁNCHEZ, A. **Thermal degradation study of poly (vinylchloride): kinetic analysis of thermogravimetric data.** J Appl Polym Sci.; v. 50 p. 1565 – 1573, 1993.
- JORDAN, A. C.; AKAY, G. **Speciation and distribution of alkali, alkali earth metals and major ash forming Elements during gasification of fuel cane bagasse.** Fuel, v. 91, p. 253–263, 2011.

- JOYCE, J.; DIXON, T.; DINIZ DA COSTA, J. C. **Characterization of sugar cane waste biomass derived chars from pressurized gasification**. Institution of Chemical Engineers v. 84, p. 429–439, 2006.
- KASTANAKI, E.; VAMVUKA, D.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. **Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization**. Fuel Processing Technology, v. 77-78: p. 159 - 166, 2002.
- KILZER, F. J.; BROIDO, A. Pyrodynamics, v. 2, p. 151, 1965.
- KISSINGER, H.E. **Reactions kinetics in differential thermal analysis**. Analytical Chemistry; v. 29 (11), p. 1702 – 1706, 1957.
- KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química Da Madeira**. 3º Edição Revisada. UFPR. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba, 2005.
- KOUFOPANOS, C. A.; MASCHIO, G.; LUCCHESI, A. **Kinetic modeling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 67, p. 75 – 83, 1989.
- KRONROD, A. S. **Nodes and weights of quadrature formulas**. Sixteen-place tables, New York: Consultants Bureau (Authorized translation from the Russian) 1965.
- 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, p. 1158 - 1167, 1994.
- LAMSAL, B.; YOO, Y.; BRIJWANI, K.; ALAVI, S. **Extrusion as a thermo-mechanical pre-treatment for lignocellulosic ethanol**. Biomass and Bioenergy, v. 34, p. 1703 - 1710, 2010.
- LE VAN, S. L. **Thermal degradation. Thermal Properties**. US Forest Products Laboratory, Madeson, Wisconsin, USA. In: Schniewind, Arno P., ed. Consise Encyclopedia of Wood e Wood-Based Materials 1st edition. Elmsford. NY Pergamon Press.: 271 – 273. 1989.

- LEE, W. F. **Comparative study of various methods for thermal degradation of poly (3-dymethyl (metacryloyoxyethyl) ammonium propanesulfonate).** J Appl Polym Sci. ; v. 37: p. 3263 – 3275, 1989.
- LEFEBVREA, J.; MAMLEEV, V.; e LEBRASA, M.; BOURBIGOT, S. Polym. Degrad. Stab. v. 88, p 85-91.2005.
- LI, L.; ZHANG, H. **Production and characterization of pyrolysis oil from Herbacious biomass (Achnatherum Splendens).** Energy Sources, v. 27, p. 319 – 326, 2005.
- LIN, J. C.; TOMPSETT, G. A.; WESTMORELAND, P. R.; HUBER, G. W. **Kinetics and Mechanism of Cellulose.** J. Phys. Chem., v. 113, p. 20097–20107, 2009.
- LIN, P. Y.; WHANG, L. M.; WU, Y. R.; REN, W. J. HSIAO, C. J.; LI, S. L.; CHANG, J. S. **Biological hydrogen production of the genus Clostridium: Metabolic study and mathematical model simulation.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 1728 - 1735, 2007.
- LIPSKA, A. E.; PARKER, W. J. Journal of Applied Polymers Science, 851, 1969.
- 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
- LUANGKIATTIKHUN, P. **Activated carbon from oil-palm solid wastes: preparation and CFD simulation of spouted bed activator.** Ph.D. Suranaree University of Technology, Thailand., 2007 (Dissertation).
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. **Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes.** Bioresource Technology, v. 99, p. 986–997, 2008.
- LV, P.; WU, C.; MA, L.; YUAN, Z. **A Study on the economic efficiency of hydrogen production from biomass residues in China.** Renewable Energy, vol. 22, 2008, p. 1874 - 1879.
- MADHUSUDANAN, P. M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K. N. **New equations for kinetics analysis of non-isothermal reactions.** Thermochim. Acta, v. 221 p.13-21,1993.

- MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S. **Chem. Eng. Sci.** v. 60, p. 747 - 766, 2005.
- MAMLEEVE V.; BOURBIGOT, S. **Chem. Eng. . Sci** v. 60, p. 747 – 766.
- MANYA, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. **Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model**. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 434 – 44, 2003.
- MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2009. Dissertação (Mestrado em Química)
- MATOS, R. B.; TANNOS, K. **Preparação e Estudos de Caracterização do Bagaço da Cana-de-açúcar**. Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos, DTF/FEQ/UNICAMP. Disponível em: <<http://www.prp.unicamp.br/>>. Acesso em 23 de abril de 2011.
- MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (Part 1) overview of biomass**. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37 – 46, 2002.
- MILLER, R. S.; BELLAN, J. **"Um Modelo Generalizado Pirólise de Biomassa Com base em celulose, hemicelulose e lignina Cinética"**, Em **Combustão. Sci. e Tech.**, v. 126 (1-6), p. 97-138, 1997.
- MILLER, R. S.; BELLAN, J. **A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics**. In: HEIKKINEN, J. M.; HORDIJK, J. C.; DE JONG, W.; SPLIETHOFF, H. **Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation**. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 883-900, 2004.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço Energético Nacional 2006: Resultados preliminares**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa energética – EPE, 2006. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br>>, acessado em 27 de julho de 2011.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanço Energético Nacional 2008: Resultados preliminares**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa energética – EPE, p. 13, 2008.

- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. **Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical review**. Energy & Fuels, ISSN 0887 – 0624. CODEN ENFUEM 2006.
- MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; LADISCH, M. **Features of promising technologies for treatment of lignocellulosic biomass**. Bioresource Technology, v. 96, p. 673 - 686. 2005.
- MOTHÉ, C. G. & AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. I - editora, São Paulo – SP, 300p., 2002.
- MOURAD, A. L.; AMBROGI, V. S.; GUERRA, S. M. G. **Potencial de utilização energética de biomassa residual de grãos**. An. 5. Enc. Energ. Meio Rural 2004.
- MULLIN, J.W. **Crystallization**. 3 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- NELDER, J.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization**. Comput. J.,v. 7, p. 308 - 313, 1967.
- NORRIS, A. C. **The Determination of Kinetic-Parameters for Reactions Involving Solids**, Thermochim. Acta, v. 41, p. 357, 1980.
- OLIVEIRA, A. S. **Casca de soja na alimentação de ruminantes**. Cajati, SP: Serrana Nutrição Animal, 2006. (Bol. Técnico). Disponível em: <<http://www.serrana.com.br/>> Acesso em 23 de janeiro de 2011.
- ORFAO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, 3 independent reactions model**. Fuel v. 78, p. 349 – 58, 1999.
- ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. **Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model**. Fuel, London, v.78, p.349-358, 1999.
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EI HARI, K.; BACAUI, A.; YAACOUBI, A. **Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis**. Bioresource Technology, v. 102, p. 11234–11238, 2011.
- OZAWA, T. **A new method of analyzing thermogravimetric data**. Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 38, p. 1881 – 1886, 1965.

- OZAWA, T.; J. Therm. Anal., v. 2, p. 301, 1970.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. **Biotechnological potencial of agro-industrial residue II: cassava bagasse**. Bioresource Technology, Vol. 74, p. 81- 87, 2000.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. **Biotechnological potencial of agro-industrial residues: sugarcane bagasse**. Bioresource Technology, v. 74, p. 69 - 80, 2000.
- PARKER, W.; Le VAN, S. **Kinetic properties of the components of Douglas-Fir and the heat of combustion of their volatile pyrolysis**. Wood Fiber Sci. (in pres.) 1988.
- PASCOAL, Leonardo Augusto Fonseca. **Fonte de Fibras para Leitões recém desmamados**. Jaboticabal, São Paulo, Brasil.– Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária. Campus de Jaboticabal, 2009.(Dissertação de Doutorado em Zootecnia)
- PATTIYA, A. **Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plantsin a fluidised-bed reactor**. Bioresource Technology, v. 102, p. 1959–1967, 2011.
- PATTIYA, A.; TITIOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. **Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis**. Fuel, v. 89, p. 244–253, 2010.
- PEREZ, M. G; CHAALA, A.; ROY, C. **Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 65, p.111 – 136, 2002.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry’s Chemical Engineer’s Handbook**. United States: McGraw-Hill, 7th edition, 1997.
- PETIT, J.R., **Climate e atmospheric history of the past 420,000 years in Vostock ice core Antártida**. Nature p. 429 – 436, 1999.
- PUTUN, A. E.; APAYDIN, E.; PUTUN, E. **Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products**. Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1207 – 1219, 2005.

- PUTUN, A. E.; OZBAY, N.; KOÇKAR, O. M.; PUTUN, E. **Fixed-bed pyrolysis of cottonseed cake: product yield and compositions**. *Energy Sources*; v. 19: p. 905 - 915, 1996.
- PUTUN, A. E.; OZEAN, A.; PUTUN, E. **Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yield and structural analysis of bio-oil**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 52: p. 33 – 49, 1999.
- QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. **Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulosicos**. *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 2, p. 173 - 182, 2004.
- RAJARATHNAM, S.; SHASHIREKA, M. N.; BANO, N. G.; RAGHAVA, R. **Biochemical Engineering Aspects of Solid State Fermentation**. *Advances in Applied Microbiology*, v. 38, p. 99 - 147, 1992.
- RAMIAH, M.V. **Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin**. *Journal of Applied Polymer Science*, v.14, p.1323 - 1337, 1970.
- RAMOS, P. R., PRATES, E. R., FONTANELLI, R. S. **Efeito da utilização do bagaço de mandioca em substituição ao milho no concentrado para bovinos em crescimento**. *Consumo de matéria seca, matéria orgânica e proteína bruta*. *Rev. bras. zootec.*, v. 29(1): p. 295 - 299, 2000.
- RANZI E., CUOCI A., FAVARELLI T., FRASSOLDATI A., MIGLIAVACCA G., PIERUCCI S., SOMMARIVA S. **Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis**. *Energy & Fuels* v. 22, p. 4292 – 4300, 2008.
- RAO, T.R.; SHARMA, A. **Pyrolysis rates of biomass materials**. *Energy*, v. 23, n.11, p. 973 - 978, 1998.
- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. K.; KHILAR, C. **Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics**. *Fuel*; v. 74, p. 1812–1822.1995.
- RÉGNIER, N.; FONTAINE, S. – **Therm. Anal. Calorim**, v. 64, p.789, 2001.
- REICH, L.; **Kinetic Parameters From Dta Traces**, *Inorg. Nucl. Chem.*, v. 28, p. 1329, 1966.
- REINA, J.; VELO, H.; PUIGJANER, L. **Thermogravimetric Study of the pyrolysis of waste wood**. *Thermochimica Acta*, v. 320, p. 161 - 167, 1998.

- RESENDE, F. L. P. **Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa.** Campinas, SP, Universidade Estadual de Campinas. 2003. 159f. Dissertação (Mestrado).
- RESTLE, J.; FATURI, C.; ALVES FILHO, D. C. **Substituição do grão de sorgo por casca de soja na dieta de novilhos terminados em confinamento.** Revista Brasileira de Zootecnia, v. 33, p. 1009 - 1015, 2004.
- RESTORE, M.; SILVA, L.P.; TOLEDO, G.S.P.; ARAÚJO, I.G. **Efeito da fibra de co-produtos agroindustriais e sua avaliação nutricional para coelhos.** Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.62, n.5, p.1232-1240, 2010.
- RIGOLI, I. C., CAVALHEIRO, C .C. S., NEUMANN, M. G., CAVALHEIRO, E. T. G. **Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS.** Journal of Applied Polymer Science, v. 105, n. 6, p. 3295 - 3300, 2007.
- ROBERTS, A. F. **A Review of Kinetics Data for the Pyrolysis of Wood and Related Substances.** Combustion and Flame, n. 14, p. 261 - 272, New York, 1970.
- SAHA, B.; GHOSHAL, A. K. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p. 7752 - 7759, 2006.
- SALISBURY, F. B.; ROSS, C. W. **Plant Physiology.** California, Wadsworth Publishing Company, p. 682. 1992.
- SÁNCHEZ, Caio G. **Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos, UNICAMP, 1994.(Tese de Doutorado).
- SANTOS, M. A. S. **Valor nutritivo de silagens de resíduo de maracujá (Passiflora edulis, Deuger), ou em mistura com casca de café (Coffea arábica, L.), bagaço de cana (Saccharum officinarum, L.) e palha de feijão (Phaseolus vulgaris, L.).** 56 f. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1995. Dissertação (Mestrado em Zootecnia)

- SAXENA, R. C.; GOYAL, H. B.; DIPTENDU, S. **Bio-fuels from thermochemicals conversion of renewable resources: A review, Renewable & Sustainable**. Energy Reviews, v. 12, p. 504 – 517, 2008.
- SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L., **A indústria química do século passado: como substituir o petróleo como fonte de matéria-prima?. Química**. Nova, 24, v. 2, p. 247-251, 2001.
- SESTÁK, J. **Errors of kinetic data obtained from thermogravimetric curves at increasing temperature**. Talanta, v. 13 p. 567-579, 1966.
- SEYE, O. CORTEZ, L. A. B. GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. Faculdade de Engenharia Agrícola - Universidade Estadual de Campinas. 2008.
- SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMEZ, E. O. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. Em Proceedings of the 3º Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas, Brasil. Disponível em <<http://quimicanova.sbq.org.br/>> Acesso em 21 de maio de 2011.
- SEYE, Omar. **Análise de Ciclo de Vida Aplicada ao Processo Produtivo de Cerâmica Estrutural Tendo Como Insumo Energético Capim Elefante (Pennisetum Purpureum Schaum)**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas : Faculdade de Engenharia Mecânica comissão de pós-graduação em engenharia mecânica. 167p. 2003. tese (Doutorado).
- SHAFIZADEH, F. **The chemistry of pyrolysis and combustion**. In: Rowell, RM (ed). The chemistry of solid wood, advances in chemistry. Series 207. American Chemistry Society, Washington, DC. Pp. 489 – 4530, 1984.
- SHAFIZADEH, F.; CHIN, P. P. S. **ACS Symp**. Ser. No. 43, p. 57, 1977.
- SHAFIZADEH, F.; MCGINNIS, G. D. In: .S. Tipon (Editor), **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. Vol. 26, p. 297, 1971.
- SHARP, J. H.; WENTWORTH, S. A.; Anal. Chem., 41: 2060, 1968.
- SILVA, D. J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1981.
- SILVA, D. J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1981.

- SILVA, M. C. D. **Obtenção e avaliação térmica do corante natural bixina a partir das sementes de urucum (Bixa orellana, L.)**. João Pessoa, Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2005.
- SILVA, Marcelo Alexandre. **Estudo térmico e cinético de precursores naturais de hormônios**. João Pessoa, 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. 2008.
- SOUZA, Marco Antônio Feitosa. **“Avaliação Termoanalítica e Cinética de Medicamentos Antiretrovirais (Estavudina, Lamivudina, Zidovudina) e síntese de novos produtos derivados dos antiretrovirais”** João Pessoa, 2008. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba. 2008.
- SOUZA, O.; SANTOS, I.E. **Aproveitamento de subprodutos e resíduos agropecuários**. Disponível em < <http://www.ruralsoft.com.br>>. Acesso em: 20 de junho de 2010.
- STAMM, A. J. **Thermal degradation of Wood and cellulose**. Presented at the Symp. On degradation of cellulose and cellulose devivatives. Sponsored by the division of cellulose chemistry. 127th. National Meeting of the American chemical society, Cincinnati, Ohio, april 4 – 7, 1955.
- STANDARD TEST METHOD (ASTM), Determinação mineral de carbono fixo, D 3172-89, 1993.
- STUBINGTON, J. F.; AIMAN, S. **Pyrolysis Kinetics of Bagasse at High Heating Rates. Department of Fuel Technology**, School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry. Energy & Fuels, v. 8, p. 194 - 203, 1994.
- SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. **Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse**. Polymer Degradation and Stability, v. 84, p. 331 - 339, 2004.
- TANAKA, H.; OHSHIMA, S. C.; NEGITA, H. **The problem of discerning kinetic models for solid decompositions from isothermal analyses**. Thermochim. Acta, v. 53, p. 387-390; 1982.

- TANG, W. K.; **Effect of inorganic salts on pyrolysis of Wood, alpha-cellulose, and lignin determined by dynamic thermogravimetry.** FPL. RP. 71. US. Departamento f Agriculture Forest Service, Forest Products. Laboratory, Madson, Wisconsin, 1967.
- TONINI, R. C. G. **Utilização da bainha mediana de palmito (*Euterpe edulis* Mart. – Arecaceae) como substrato para cultivo de *Lentinula edodes* (Berk.) Pegler.** Blumenau: Universidade Regional de Blumenau, 2004. 125p (Dissertação de Mestrado).
- UNICA (União da Agroindústria Canavieira de São Paulo). 2011. **Cana-de-açúcar: subprodutos.** Disponível em: <www.unica.com.br/pages/>. Acesso em: 08 de março de 2011.
- UZUN, B. B.; PUTUN, A. E.; E. PUTUN. **Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions.** J. Biores. Technol., v. 97: p. 569-576, 2005.
- VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F. J. **Kinetics study by thermogravimetry.** Fuel, v. 30: p. 253, 1951.
- VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminant.** Ithaca: Comstock Publishing Associates and Cornell University Press, p. 476, 1994.
- VAN SOEST, P. J. **Use of detergents in the analysis of fibrous. 2. A rapid method for the determination of fiber and lignin.** Journal of Association of Official Analytical Chemists, v. 46, p. 829-835, 1963.
- VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. **The determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate.** Journal of Association of Official Analytical Chemists, v. 51, p. 780-785, 1968.
- VARHEGYI, G.; ANTAL, M. J. Jr. **Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse.** Energy & Fuels, v.3, p. 329-335, 1989.
- VICHI, F. M.; MMANSOR, M. T. C. **Energia, meio ambiente e economia: O Brasil no contexto mundial.** Química Nova, v. 32, p. 757 - 767, 2009.
- WARNE, S. StJ. **Thermochimica Acta.**, v. 272, p. 1 – 9, 1996.

- WEERACHANCHAI, P. **Studies of biomass pyrolysis and gasification for fuel production.** Thesis advisor (Doctor of philosophy in chemical engineering suranaree university of technology) Thailand, 2009.
- WENDHAUSEN P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Apostila de Análise Térmica.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2008. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>> Acesso em 05 de fevereiro de 2011.
- WENDLAND, W. W. **Thermal Analyses**, Third Edition. New York, John Wiley and Sons, 1986.
- YAMAN, S. **Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemicals feedstocks.** Energy Conversion and Management, v. 45, p. 651 – 671, 2004.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis.** Energy Fuel; v. 86: p. 1781 - 1788, 2007.
- YANG, H.; YAN, R.; CHIN, T.; LIANG, D. T.; CHEN, H. P.; ZHENG, C. G. **TGA-FTIR analysis of palm oil wastes pyrolysis.** Energy Fuel: v. 18: p. 1814 - 1821, 2004.
- ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T.; MODESTO, E. C. **Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos.** Acta Scientiarum, v. 23, n. 4, p. 937- 943, 2001.
- ZANZI, R.; SJÖSTRÖM, K.; BJÖRNBOM, K. E. **Rapid pyrolysis of bagasse at high temperature.** Third Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, v. 1, p. 211 - 215, 1995.
- ZSAKÓ, J. **Kinetic analysis of thermogravimetric data.** Journal of Physical Chemistry, v. 72 (7) p. 2406 - 2411, 1968.