



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

THOMAS RAFAEL DE OLIVEIRA

**ESTUDO CINÉTICO DA CANA-DE-AÇÚCAR IACSP95-5000 MEDIANTE
MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS E ESQUEMA DE REAÇÕES
PARALELAS E INDEPENDENTES**

CAMPINAS

2020

THOMAS RAFAEL DE OLIVEIRA

**ESTUDO CINÉTICO DA CANA-DE-AÇÚCAR IACSP95-5000 MEDIANTE
MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS E ESQUEMA DE REAÇÕES
PARALELAS E INDEPENDENTES**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia-Química.*

Orientadora: KATIA TANNOUS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO THOMAS RAFAEL DE OLIVEIRA E
ORIENTADO PELA PROF^a DR^a KATIA
TANNOUS

Campinas

2020

Agência de fomento e número de processo: CAPES, Código de Financiamento 001

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

OL4e Oliveira, Thomas Rafael de, 1993-
Estudo cinético da cana-de-açúcar IACSP95-5000 mediante métodos isoconversionais e esquema de reações paralelas e independentes / Thomas Rafael de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Katia Tannous.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biomassa. 2. Cinética. 3. Decomposição. 4. Modelagem. 5. Pirólise. I. Tannous, Katia, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Kinetic Study of the Sugarcane IACSP955000 Applying Isoconversional Methods and Independent Parallel Reactions Scheme

Palavras-chave em inglês:

Biomass

Kinetic

Decomposition

Modeling

Pyrolysis

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Katia Tannous [Orientador]

Carlos Manuel Romero Luna

Raphael Soeiro Suppino

Data de defesa: 10-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do aluno

ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0708-7770>

Curriculum Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9339997618939940>

Dissertação de mestrado defendida pelo aluno Thomas Rafael de Oliveira e aprovada no dia 10 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora composta pelos professores:

Prof^ª. Dr^ª. Katia Tannous

FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Manuel Romero Luna

UNESP - Campus Experimental de Itapeva

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino

FEQ / UNICAMP

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao médico neurologista, Prof. Dr. Cícero Galli Coimbra da Universidade Federal de São Paulo, pelo altruísmo e competência que tanto me inspiram para seguir a carreira científica e a minha avó materna Hilda Papaléo de Godoy (*in memoriam*), pela sua vida de luta e amor frente às adversidades.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela força e motivação para continuar na minha jornada.

Aos meus familiares, que acompanharam, torceram e me encorajaram para cumprir as etapas do mestrado da melhor forma possível.

Aos meus amigos, pela força, amizade e paciência.

À colega Fernanda Cristina Rezende Lopes, pela atenção e disponibilidade para me auxiliar nas análises dos resultados, na explanação dos conceitos, bem como na verificação das planilhas necessárias à continuidade do trabalho.

A todos os professores da FEQ, que ministraram as disciplinas tanto na graduação quanto na pós-graduação, pelo auxílio e ensinamentos dados, contribuindo muito para minha formação e obtenção no título de Mestre em Engenharia Química.

A todos os meus colegas de laboratório pela ajuda e companheirismo na elaboração da dissertação.

À Prof.^a Dra. Katia Tannous pela orientação no trabalho, pela disponibilidade para sanar possíveis dúvidas existentes, além de sua didática, paciência e confiança no meu potencial.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES, Código de Financiamento 001) e bolsa de estudos (processo N° 887.340847/2019-00). Agradeço também ao SAE/Unicamp pela bolsa concedida (Processo N° 01P.69-2017) e ao FAEPEX (Convênio 519.292, Processo N° 2059/20).

Finalmente, a todos os indivíduos que direta ou indiretamente me auxiliaram na execução do estudo.

A todos, meu muito obrigado!!

“O que vale na vida não é o ponto de partida e sim a caminhada. Caminhando e semeando, no fim terás o que colher” (Cora Coralina, escritora e poetisa).

RESUMO

Este estudo tem como objetivo determinar os parâmetros cinéticos da reação de pirólise da cana-de-açúcar IACSP95-5000 mediante o uso de termogravimetria, a fim de avaliar a potencial aplicação em processos de conversão térmica. A variedade híbrida *in natura* foi cultivada no Departamento de Biologia da UNICAMP, moída em moinho de facas e seca a 103 °C por 24 horas. O material foi submetido ao peneiramento obtendo diâmetro de partículas entre 210-297 µm. As análises termogravimétricas foram realizadas empregando-se quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min) em atmosfera de nitrogênio. A análise das curvas de TG/DTG permitiu avaliar seis faixas de temperatura: 150-400 °C, 170-440 °C, 180-380 °C, 180-400 °C, 180-420 °C e 190-430 °C a fim de obter a que melhor representasse a pirólise. Considerando modelo de reação global, a energia de ativação foi obtida pelos métodos isoconversionais de Friedman (1964), Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966), Coats-Redfern Modificado (1991) e avançado de Vyazovkin (1997). A faixa de pirólise selecionada foi de 180-420 °C e conversão entre 0,05 a 0,90, obtendo as seguintes energias de ativação médias: 163,72, 160,33, 159,17 e 159,87 kJ/mol, para cada um dos métodos, respectivamente. As *Master Plots* mais representativas para o mecanismo de decomposição da biomassa foram dadas por funções de conversão de ordem n, considerando a energia média do método de Vyazovkin. No entanto, o modelo de reação de 6ª ordem (F6), considerando a faixa de conversão de 0,05 a 0,75 para a última faixa de temperatura selecionada, representou o menor desvio médio e foi aplicado para a simulação do passo único. Em seguida, o método de linearização foi utilizado para validar as energias de ativação obtidas pelos métodos isoconversionais (135,76 kJ/mol) e para obtenção do fator pré-exponencial ($2,53 \cdot 10^{11}$ 1/s). Esses parâmetros cinéticos foram utilizados para simular a conversão e a taxa de conversão teóricas aplicando o modelo de passo único, no qual apresentou desvios médios de 8,93-9,99% e 20,75-21,89%, respectivamente, entre as taxas de aquecimento. Assim, o esquema de reação paralelas e independentes foi aplicado considerando a faixa de temperatura de 150-900 °C. Os parâmetros obtidos para os quatro principais componentes (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina), foram: energia de ativação de 131,00-133,73, 102,90-103,90, 174,00-174,10 e 61,90-68,24 kJ/mol; fator pré-exponencial de $1,68 \cdot 10^{11}$ - $6,17 \cdot 10^{11}$, $1,75 \cdot 10^7$ - $2,39 \cdot 10^7$, $1,62 \cdot 10^{12}$ - $2,05 \cdot 10^{12}$ e 71,00-200,00 1/s, ordem de reação de 1,00-1,50 e frações de decomposição de 0,17-0,33, respectivamente, para as quatro taxas de aquecimento. Os desvios médios da conversão e das taxas conversão entre teórico e experimental foram de 3,55-4,82% e 4,41-4,72%, respectivamente, validando o Esquema de Reações Paralelas e Independentes (ERPI). Estes resultados permitiram maior adequação à esse modelo e mostraram a possibilidade de uso do híbrido para produção de energia, depois da remoção de extrativos, a fim de maximizar a recuperação de resíduos, contribuindo com a sustentabilidade.

Palavras-Chaves: Biomassa, cinética, decomposição, modelagem, pirólise

ABSTRACT

This study aims to determine the kinetic parameters of the pyrolysis reaction of the sugarcane IACSP95-5000 using thermogravimetry in order to evaluate the potential application in thermal processes. The raw material was cultivated in the Department of Biology of UNICAMP, ground in a knife mill and dried at 103°C for 24 hours. After sieving, the particle diameter between 210-297 µm was selected. The thermogravimetric analyses were carried out using four heating rates (5, 10, 15 and 20° C/min) in a nitrogen atmosphere. TG and DTG curve analysis allowed evaluating six temperature ranges: 150-400 °C, 170-440 °C, 180-380 °C, 180-400 °C, 180-420 °C and 190-430 °C in order to obtain the pyrolysis representation. Considering the single-step reaction model, the activation energy was obtained through the following isoconversional methods: Friedman (1964), Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966), Modified Coats-Redfern (1991) and Vyazovkin (1997). The best temperature range was 180-420 °C and conversion range between 0.05 to 0.90 obtaining apparent activation energies of 163.72, 160.33, 159.17 and 159.87 kJ/mol, for each one of these methods, respectively. The most representative biomass decomposition model from Master Plots method was described by the n-order reaction models considering the mean activation energy of the Vyazovkin method. However, the 6th order reaction model (F6), considering the conversion range of 0.05 to 0.75 for the latter temperature range chosen, represented the lowest average deviation and it was applied for the single step simulation. In the sequence, the linearization method was used to validate the activation energy (135.76 kJ/mol) obtained by the isoconversional methods and for obtaining the pre-exponential factor ($2.53 \cdot 10^{11}$ 1/s). These kinetic parameters were used to simulate the theoretical conversion and the conversion rates applying the single-step model, which presented an average deviation of 8.93-9.99% and 20.75-21.89%, respectively, between the heating rates. Thus, the independent parallel reaction scheme was applied considering the temperature range of 150-900 °C. The parameters obtained for the four main components (extractives, hemicellulose, cellulose and lignin) were: activation energy of 131.00-133.73, 102.90-103.90, 174.00-174.10 and 61.90-68.24 kJ/mol; pre-exponential factor of $1.68 \cdot 10^{11}$ - $6.17 \cdot 10^{11}$, $1.75 \cdot 10^7$ - $2.39 \cdot 10^7$, $1.62 \cdot 10^{12}$ - $2.05 \cdot 10^{12}$ and 71.00-200.00 1/s, reaction order of 1.00-1.50, and decomposition fractions of 0.17-0.33, respectively, for the four heating rates. The average deviation of the conversion and conversion rates between theoretical and experimental were 3.55-4.82% and 4.41-4.72%, respectively validating the independent parallel reactions scheme (IPRS). These results allowed better adequacy to this model and illustrated the possibility to use the hybrid for energy production, after extractives removal, in order to maximize waste recovery contributing with sustainability.

Keywords: Biomass, kinetic, decomposition, modeling, pyrolysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Principais componentes da hemicelulose	26
Figura 1.2	Estrutura química da celulose	27
Figura 1.3	Estruturas da lignina p-cumaril(A), coniferil(B) e sinapil (C)	27
Figura 1.4	Dendrograma para obtenção da variedade IACSP95-5000	32
Figura 1.5	Colmos de variedades de cana para produção de açúcar e energia	33
Figura 1.6	Extensão territorial do cerrado brasileiro	33
Figura 1.7	Produtos formados na termoconversão e seus principais usos	39
Figura 1.8	Modelos cinéticos para decomposição da biomassa- Método global (a); Esquema de reações paralelas e independentes (b); Esquema de reações consecutivas de dois passos (c)	42
Figura 2.1	Analisador termogravimétrico utilizado no tratamento de dados	58
Figura 2.2	Metodologia aplicada	59
Figura 2.3	Massa do porta-amostra vazio em função da temperatura – Linha de base	60
Figura 2.4	DTG com e sem suavização em função da temperatura para 10 °C/min	62
Figura 2.5	Fluxograma relativo ao Método de Friedman (1964)	65
Figura 2.6	Fluxograma relativo ao Método de Ozawa (1965) e Flynn e Wall (1966)	66
Figura 2.7	Fluxograma relativo ao Método de Coats-Redfern Modificado (1991)	67
Figura 2.8	Fluxograma relativo ao Método de Vyazovkin (Vyazovkin, 1997)	68
Figura 2.9	Fluxograma para o cálculo do fator pré-exponencial	71
Figura 3.1	Massa normalizada, W , em função da temperatura para quatro taxas de aquecimento	80
Figura 3.2	Taxa da massa normalizada, dW/dt , em função da temperatura para quatro taxas de aquecimento	80
Figura 3.3	Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 180-400 °C	84
Figura 3.4	Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 180-420 °C	85

Figura 3.5	Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 190-430 °C	86
Figura 3.6	Taxa de conversão em função da conversão com relação à temperatura (α) obtida pelo método isoconversional de Friedman para a faixa de 180-400 °C (a), 180-420 °C (b) e 190-430 °C (c) para $\beta=10$ °C/min	88
Figura 3.7	<i>Master Plots</i> experimentais e teóricas para ordem reação n para 180-420 °C	93
Figura 3.8	Resultado do método da linearização para modelo F6 e intervalo de conversão de 0,05-0,75	95
Figura 3.9	Conversão (a,d) e taxa de conversão (e,h) obtidos para as quatro taxas de aquecimento aplicando modelo de reação de passo único	96
Figura 3.10	Conversão (i,l) e taxa de conversão (m,p) obtidos para as quatro taxas de aquecimento aplicando modelo de múltiplas reações (ERPI)	99
Figura A.1	Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 150-400 °C	117
Figura A.2	Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 170-440 °	117
Figura A.3	Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 180-380 °C	117
Figura D.1	<i>Master Plots</i> experimentais e teóricas para modelo de difusão para 180-400 °C e $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	127
Figura D.2	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume) para 180-400 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	128
Figura D.3	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 180-400 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	129
Figura D.4	<i>Master Plots</i> experimentais e teóricas para modelo de difusão para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	130
Figura D.5	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	131

Figura D.6	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	132
Figura D.7	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de difusão para 190-430 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	133
Figura D.8	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume para 190-430°C $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	134
Figura D.9	Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 190-430 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75	135

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	Espécies de cana-de-açúcar, diâmetro de colmo, teor de sacarose e teor de fibras, respectivas	28
TABELA 1.2	Propriedades físicas, químicas e térmicas de resíduos (bagaço e palha) e variedades de cana-energia	35
TABELA 1.3	Composição química dos resíduos e variedades de cana	36
TABELA 1.4	Equações para determinação do poder calorífico inferior	38
TABELA 1.5	Funções de conversão diferencial, $f(\alpha)$, e integral, $g(\alpha)$, e os respectivos fenômenos	54
TABELA 2.1	Diferença média de temperatura para as taxas de aquecimento aplicadas	61
TABELA 2.2	Erros relativos médios avaliados com e sem suavização na DTG para todas as taxas de aquecimento	63
TABELA 3.1	Região de predominância dos principais componentes e energias de ativação aparente para diferentes métodos isoconversionais	89
TABELA 3.2	Energias de ativação, mecanismo de reação F6 e desvios médios respectivos para diferentes faixas de temperaturas	91
TABELA 3.3	Energias de ativação obtida pelos métodos isoconversionais integrais para 180-420 °C e conversão entre 0,05-0,75	94
TABELA 3.4	Parâmetros cinéticos obtidos para a cana-híbrida nas abordagens de passo único e múltiplas reações	98
TABELA 3.5	Parâmetros cinéticos da literatura para resíduos de cana-de-açúcar e canas-energia abordagens de passo único e múltiplas reações	101
Tabela B.1	Coefficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -150-400 °C	118
Tabela B.2	Coefficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -170-440 °C	118
Tabela B.3	Coefficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-380 °C	119

Tabela B.4	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-400 °C	119
Tabela B.5	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-420 °C	120
Tabela B.6	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -190-430 °C	120
Tabela B.7	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW - 180-400 °C	121
Tabela B.8	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW - 180-420 °C	121
Tabela B.9	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW- 190-430 °C	122
Tabela B.10	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por CRM - 180-400 °C	122
Tabela B.11	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por (180-420 °C)	123
Tabela B.12	Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por CRM - 190-430 °C	123
Tabela C.1	Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 180-400 °C	124
Tabela C.2	Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 180-420 °C	125
Tabela C.3	Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 190-430 °C	126
Tabela E.1	Parâmetros estatísticos e resultados das Master Plots	136

LISTA DE ABREVIACÕES

BRIX	Porcentagem de sólidos solúveis em solução de açúcar
COP-21	21ª Conferência das Partes das Nações Unidas sobre mudança Climática
CRM	Método de Coats-Redfern Modificado
CTC	Centro de Tecnologia Canavieira
DTG	Termogravimetria derivada
DAEM	Método da Energia de Ativação Distribuída (<i>Distributed Activation Energy Model</i>)
ERPI	Esquema de reações paralelas e independentes
FD	Método de Friedman
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FFT	Transformada rápida de Fourier (<i>Fast Fourier Transform</i>)
ICTAC	Conferência Internacional de Análises Térmicas e Calorimetria (<i>International Conference for Thermal Analysis and Calorimetry</i>)
LRAC	Laboratório de Caracterização de Biomassa, de Recursos Analíticos e de Calibração
OFW	Método de Ozawa-Flynn-Wall
RIDESA	Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroenergético
TGA	Análise Termogravimétrica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VZ	Método de Vyazovkin

NOMENCLATURA

A	Fator pré-exponencial	[1/s]
dm/dt	Termogravimetria derivada – DTG	[mg/s]
dW/dt	Taxa da massa normalizada	[1/s]
DM_{master}	Desvio médio das Master Plots para cada taxa de aquecimento	[%]
\overline{DM}_{master}	Desvio médio das Master Plots para todas as taxas de aquecimento	[%]
DM_{α}	Desvio médio em relação à conversão	[%]
$DM_{d\alpha/dt}$	Desvio médio em relação às taxas de conversão	[%]
$DMPM$	Desvio médio percentual de Marquadt's	[%]
$\Delta H_{v,25^{\circ}C}$	Entalpia de vaporização da água à 25 °C	[kJ/kg]
E_a	Energia de ativação	[kJ/mol]
Ea_{FD}	Energia de ativação obtida pelo método de Friedman-para cada ponto de conversão	[kJ/mol]
Ea_{VZ}	Energia de ativação obtida pelo método de Vyazovkin para cada ponto de conversão	[kJ/mol]
$\bar{E}a_{FD}$	Energia de ativação média do método de Friedman	[kJ/mol]
$\bar{E}a_{OFW}$	Energia de ativação média do método de Ozawa-Flynn-Wall	[kJ/mol]
$\bar{E}a_{CRM}$	Energia de ativação média do método de Coats-Redfern modificado	[kJ/mol]
$\bar{E}a_{VZ}$	Energia de ativação média do método de Vyazovkin	[kJ/mol]
Ea_{lin}	Energia de ativação obtida pelo método da linearização	[kJ/mol]
E_i	Energia de ativação correspondente a cada componente nas ERPI	[kJ/mol]
ERA_{FD-lin}	Erro relativo absoluto entre a energia de ativação média obtida pelo método de Friedman e o método da linearização	(%)
$ERA_{OFW-lin}$	Erro relativo absoluto entre a energia de ativação média obtida pelo método de Ozawa-Flynn-Wall e o método da linearização	(%)

$ERA_{CRM-lin}$	Erro relativo absoluto entre a energia de ativação média obtida pelo método de Coats-Redfern modificado e o método da linearização	(%)
ERA_{VZ-lin}	Erro relativo absoluto entre a energia de ativação média obtida pelo método de Vyazovkin e o método da linearização	(%)
ER_{VZ-FD}	Erro relativo entre a energia de ativação obtida pelo método de Vyazovkin e o método da Friedman para todo ponto de conversão	(%)
ERM_{DTG}	Erro relativo médio referente à DTG, dm/dt	[%]
$f(\alpha)$	Função de conversão diferencial	[-]
$g(\alpha)$	Função de conversão integral	[-]
$g(\alpha_{0,5})$	Função de conversão integral normalizada pelo ponto central	[-]
H	Passo da reação, Equações 2.22 e 2.29	[s]
$k(T)$	Constante de velocidade da reação	[1/s]
m_f	Massa final da amostra	[mg]
m_o	Massa inicial da amostra	[mg]
$m(t,T)$	Massa da amostra para cada tempo (t) e temperatura (T)	[mg]
N	Número de dados experimentais para cada taxa de aquecimento	[-]
$p(x)$	Aproximação da integral de temperatura, Eqs. 1.14, 1.16, 1.33, 1.35, 1.36, 1.37 e 1.38	[-]
$p(x_\alpha)_\beta$	Aproximação de $p(x)$ para cada ponto de conversão e para cada taxa de aquecimento	[-]
$p(x)_{e,max}$	Máximo valor de $p(x)$ experimental para cada taxa de aquecimento	[-]
$p(x_{0,5})$	Aproximação de $p(x)$ experimental normalizada considerando ponto central	[-]
PCI	Poder Calorífico Inferior	[kJ/kg]
PCS	Poder Calorífico Superior	[kJ/kg]
POL	Porcentagem de sacarose em solução de açúcar	[%]
R	Constante universal dos gases ideais	[J mol/ K]

R^2	Coefficiente de determinação	[-]
SAE	Soma Absoluta dos erros	[-]
SQE	Soma Quadrática dos erros	[-]
T	Tempo	[s]
T	Temperatura absoluta	[K]
$T_{amostra}$	Temperatura da amostra	[K]
T_{branco}	Temperatura da linha base (branco)	[K]
$W(t, T)$	Massa normalizada para cada tempo (t) e temperatura (T)	[-]
W_f	Massa normalizada final na faixa de pirólise	[-]
W_o	Massa normalizada inicial na faixa de pirólise	[-]

Letras Gregas

α	Conversão	[-]
$(\alpha)_{e,max}$	Conversão máxima experimental para cada taxa de aquecimento	[-]
β	Taxa de aquecimento, Equações 1.5, 1.8, 1.22 e 1.27	[°C/min]
$d\alpha/dt$	Taxa de conversão	[1/s]
$(d\alpha/dt)_{e,max}$	Taxa de conversão máxima experimental para cada taxa de aquecimento	[1/s]
$d\alpha/dT$	Taxa de conversão com respeito a temperatura	[1/K]
$\bar{\xi}_t$	Diferença média da temperatura	[°C]
Φ	Função resíduo	[-]
χ^2	Chi-quadrado	[-]

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO	22
<i>Objetivo Geral</i>	22
<i>Objetivos Específicos</i>	22
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
1.1 <i>Biomassa</i>	23
1.2 <i>Componentes formadores da biomassa</i>	25
1.3 <i>Variedades Naturais de Cana-de-Açúcar e Resíduos</i>	28
1.4 <i>Conversão Térmica</i>	39
1.5 <i>Cinética de reação de decomposição</i>	41
1.6 <i>Métodos Isoconversionais</i>	43
1.6.1 Método Diferencial de Friedman.....	45
1.6.2 Métodos Integrais	46
1.6.2.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall.....	47
1.6.2.2 Método de Coats-Redfern Modificado.....	49
1.6.2.3 Método de Vyazovkin	50
1.7 <i>Método da Master Plots</i>	53
1.8 <i>Parâmetros cinéticos da literatura referente a cana híbrida e derivados</i>	56
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS	57
2.1 <i>Materiais</i>	57
2.1.1 Preparação da biomassa IACSP95-5000	57
2.2 <i>Metodologia Experimental</i>	57
2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	57
2.2.2 Procedimento adotado	59
2.2.3 Tratamento dos Dados Termogravimétricos	60
2.2.4 Métodos isoconversionais	64
2.2.5 Mecanismo de Reação –Método das Master Plots	69
2.2.6. Método da Linearização	70
2.2.7 Validação dos modelos de passo único e múltiplas reações.....	71
2.2.8 Análise Estatística	74
CAPITULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1 <i>Análise da decomposição térmica</i>	79

3.2 Determinação da faixa de temperatura para análise cinética.....	81
3.3 Avaliação dos Métodos Isoconversionais Diferencial e Integral – Energia de ativação.....	82
3.4 Determinação da Função de Conversão mediante o Método das Master Plots	90
3.5 Determinação dos Parâmetros Cinéticos Mediante Método de Linearização.....	94
3.6 Resultados dos modelos passo único e das ERPI.....	95
3.7 Comparação dos resultados dos parâmetros cinéticos com dados da literatura para modelo de passo único e ERPI.....	100
CONCLUSÕES.....	104
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	107
APÊNDICE A. Método isoconversional de Friedman aplicado para diferentes faixas de temperatura	117
APÊNDICE B. Coeficientes das funções lineares aplicado aos métodos isoconversionais	118
APÊNDICE C. Comparativo entre os Métodos de Friedman e Vyazovkin para as três faixas de temperatura.....	124
APÊNDICE D. Métodos das <i>Master Plots</i> para modelos de difusão, taxas sigmoidais e nucleação para os três cortes de temperatura, 180-400 °C, 180-420 °C, 190-430 °C.....	127
APÊNDICE E. Parâmetros estatísticos avaliados e resultados das Master Plots para 180-420 °C e $\alpha=0.05-0.75$	136

INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações mundiais neste século se dá em relação a questões ligadas ao efeito estufa, ao aquecimento global e à escassez de combustíveis fósseis em um futuro próximo. No anseio de diminuir os prejuízos ambientais iminentes, representantes de países desenvolvidos e subdesenvolvidos, durante a 21^a Conferência das Partes das Nações Unidas sobre mudança Climática (COP21), realizada em Paris, em dezembro de 2015, concordaram em criar projetos de lei a serem revisados a cada cinco anos que possam mudar tal cenário na tentativa de manter o aumento da temperatura global em até 2 °C até o fim do século XXI. Um dos pilares dessa mudança reside em substituir as fontes de energia não-renováveis por fontes naturais e renováveis.

A biomassa vegetal apresenta vantagens em relação ao plantio, sendo capaz de absorver dióxido de carbono durante sua fase de crescimento. Além disso, esses materiais podem ser uma opção sustentável para produzir calor, eletricidade e combustíveis líquidos com baixas emissões de nitrogênio e enxofre. Mesmo assim, há ainda preocupação em usar a biomassa como fonte de energia, devido à concorrência com a produção de alimentos, causando aumento de preços, assim como por ter menor eficiência energética em comparação aos combustíveis fósseis.

Em relação a utilização da cana-de-açúcar como fonte de biomassa, as variedades tradicionais contêm alto teor de sacarose, o que é preferível no tocante à produção de açúcar e os resíduos de cana-de-açúcar (bagaço e palha) e das canas-energias, em contrapartida, são utilizados para produção de energia, por possuírem alto teor de fibras. No entanto, a hibridação interespecífica entre canas tradicionais (*Saccharum officinarum*) e energia (*Saccharum spontaneum*) podem maximizar seu potencial para ambos os usos (açúcar/etanol e energia), por aumentar a variabilidade gênica entre os descendentes.

Considerando estas novas variedades, o Instituto Agrônomo de Campinas (Ribeirão Preto, Brasil) lançou em 2007, o híbrido IACSP-95-5000. Tal espécie mostrou maior produção de açúcar, independência de água e produtividade de biomassa em áreas mais secas do Brasil, sendo adaptável ao cerrado brasileiro. Visto a propriedade do híbrido de possível melhora na produção açucareira e também energética, é importante tentar medir o potencial energético da pirólise desta espécie a fim de qualificá-la como aplicável para ambas as produções. Até o momento, não foi encontrado estudos na literatura em relação ao seu potencial energético, o que poderiam aumentar a recuperação dos resíduos.

OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICO

Objetivo Geral

Avaliar a decomposição térmica da variedade de cana-de-açúcar IACSP95-5000, com fibras e extrativos, mediante análise termogravimétrica e determinar os parâmetros cinéticos da reação de decomposição na pirólise através dos métodos isoconversionais e esquema de reações paralelas e independentes.

Objetivos Específicos

1. Analisar a decomposição mássica em função da temperatura e tempo;
2. Determinar a energia de ativação aparente da reação de decomposição da pirólise mediante os métodos isoconversionais, diferenciais (Friedman) e integrais (Ozawa-Flynn-Wall, Coats-Redfern Modificado), mediante solução gráfica, e avançado de Vyazovkin através de solução numérica;
3. Determinar a função de conversão (mecanismo de reação) através do método das *Master Plots*;
4. Obter os parâmetros cinéticos (E_a e A) mediante o método de linearização para a melhor função de conversão;
5. Obter os parâmetros cinéticos mediante o modelo global e de multicomponentes através do esquema de reações paralelas e independentes (ERPI);
6. Avaliar a conversão e taxa de conversão teórica e experimental para os modelos global e ERPI.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo de Revisão Bibliográfica, será apresentado o conceito de biomassa, seu histórico de uso para geração energética, as variedades de cana-de-açúcar de ocorrência natural, o melhoramento genético das canas tradicionais, bem como as propriedades físico-químicas e estruturais das espécies envolvidas. Por fim, serão detalhadas as reações de decomposição térmica e explicitados os métodos amplamente utilizados para a obtenção de parâmetros cinéticos para a reação de pirólise de biomassa.

1.1 *Biomassa*

A biomassa pode ser definida como sendo todo resíduo de matéria orgânica passível de ser convertida em energia. Por esta definição, são biomassas: culturas alimentares, culturas para geração energética (ex.: gramíneas de pradarias, resíduos de palha de milho e resíduos de madeira) e até resíduos biológicos de origem animal (DEMIRBAS, 2010). De fato, muitas definições podem ser utilizadas para descrever o que engloba ser ou não biomassa, diferenças no conceito ampliam ou restringem culturas alimentares que podem ser empregadas ou não para geração energética.

A história de utilização da biomassa para obtenção de energia está inversamente relacionada com a história do petróleo. Durante muito tempo antes de sua descoberta, queimou-se a biomassa como único meio para geração energética às civilizações e até meados do século XVIII, utilizou-se a mesma para gerar energia para máquinas movidas a vapor. Com a ascensão do petróleo nesse mesmo século, diminuiu-se a procura pela biomassa para tal fim. O uso da mesma só voltou a ser encorajado com a queda do petróleo na década de 70, período em que se necessitava substituir as fontes de combustíveis convencionais por fontes alternativas de energia (KLASS, 1998; MOHAN *et al.*, 2006; CARVALHO-NETTO *et al.*, 2014; SHAHBAZ *et al.*, 2016).

Vários estudos apontam inúmeras vantagens em utilizar a biomassa para geração de energia, dentre estas: menor emissão de compostos nitrogenados e sulfurados e possibilidade de absorção de gás carbônico –gás apontado por Park *et al.* (2012) como o principal causador do efeito estufa- durante a fase de cultivo. Porém, de acordo com estes autores cerca de somente 15% da matriz energética mundial conta com energia obtida de biomassa. Dados mais recentes indicam ainda que independentemente dos esforços dos países, a matriz energética mundial ainda é formada por 84% de recursos naturais não renováveis e somente 16% por recursos

naturais renováveis, com uma pequena participação de biomassas quanto à composição da matriz energética e elétrica mundial (IEA, 2018)

As razões para tal fato residem na competição entre usar a biomassa para fins alimentares ou para gerar energia, tal competição poderia, a longo prazo inviabilizar a compra de vários gêneros alimentícios, como consequência do aumento de preços ao destinar a produção de biomassa apenas para fins de geração de energia (PARK *et al.*, 2012). Um outro motivo, que pode ser apontado se justifica pela falta de estudos para tornar a biomassa tecnicamente e economicamente competitiva em relação ao petróleo, na geração de energia (SHAHBAZ *et al.*, 2016). Park *et al.* (2012) apontam, inclusive, a possibilidade de destruição de florestas, caso a extração da biomassas para produção energética se dê de forma não sustentável, o que justificaria o receio de utilizar a biomassa para geração energética.

Em relação à usar a biomassa para produzir alimentos ou para gerar energia, o problema se agrava ainda mais considerando a demanda crescente por alimento pela população mundial. Dessa forma, deve-se, como compromisso moral e social, selecionar biomassas a fim de não se incorrer no dilema levantado anteriormente. Carvalho-Netto *et al.* (2014) e Carvalho e Tannous (2017) citam que um dos possíveis esforços para evitar a competição mencionada seria priorizar a produção de biomassas fibrosas, com alto potencial energético em detrimento a usar amido ou plantas oleaginosas como fonte de biomassa.

No caso do Brasil, a cana-de-açúcar se configura em uma adequada opção de biomassa para ser utilizada para geração energética por inúmeros fatores:

- (1) O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (BONASSA *et al.*, 2018);
- (2) O cultivo de cana-de-açúcar para fins energéticos ou para produção de alimentos é amparada pelo Decreto lei 6.961 da Presidência da República de 2009, que prevê subsídios agrícolas para o agricultor. Tal lei ficou em vigor por 10 anos, sendo revogada pelo Decreto lei 10.084 de 5/11/2019.
- (3) A cana-de-açúcar é uma das poucas biomassas existentes em que determinadas variedades são usadas para produção de açúcar e outras variedades são preferíveis para obtenção energética, diminuindo a competição entre os usos da biomassa para fins alimentares (CARVALHO e TANNOUS, 2017);
- (4) A cana-de-açúcar é uma das biomassas mais eficientes na conversão de energia solar em energia química (TEW e COBILL, 2008);

(5) A participação da biomassa na matriz energética dos países chamados de BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) tem aumentado significativamente na última década (SHAHBAZ *et al.*, 2016).

O cultivo de cana-de-açúcar apresentou produção de 687 milhões de toneladas no Brasil no ano de 2017, de acordo com os dados do IBGE da safra de 2016/2017 (IBGE, 2017), com rendimento médio de 74.000 Kg de biomassa/hectare plantado, sendo muito maior que o rendimento para outras biomassa cultivadas no Brasil, das quais as biomassas soja, milho, mandioca, laranja e arroz foram as mais significativas, em ordem, em termos de produção (em toneladas).

As próximas seções ilustram os componentes formadores da biomassa, bem como dados de caracterização de diferentes tipos de canas de açúcar e resíduos (palha e bagaço da cana) reportados na literatura.

1.2 Componentes formadores da biomassa

A composição química das biomassas é formada pelos seguintes componentes: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. As características de cada componente são citadas a seguir.

Extrativos

Os extrativos, formadores da biomassa, são constituídos por uma gama de compostos, incluindo: alcaloides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, mucilagens, pectinas, fenóis, proteínas, açúcares simples, amido, terpenos e ceras. Tais extrativos funcionam como reserva nutricional à planta e ainda a protegem contra insetos e podem ser removidos com o uso de solventes polares (cloreto de metileno, álcool, água) ou apolares (hexano ou tolueno) (DHYANI e BHASKAR, 2018).

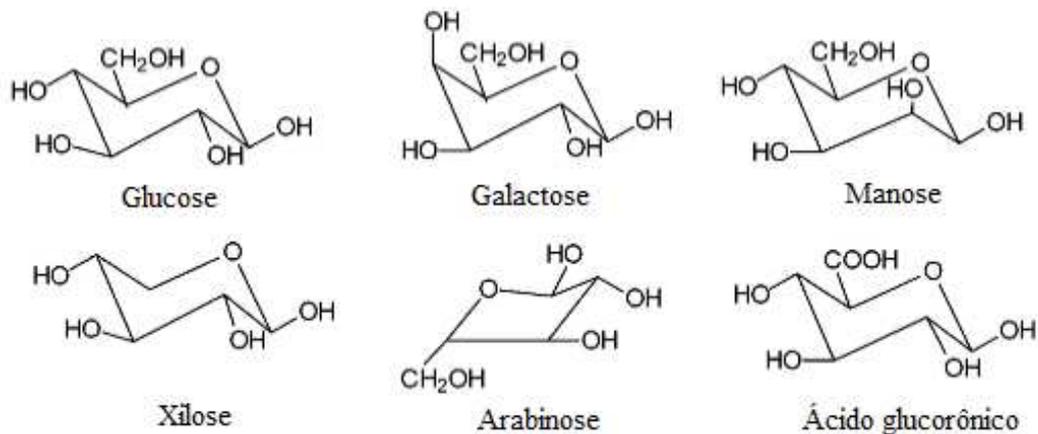
Hemicelulose

A hemicelulose é composta de variados tipos de sacarídeos, sendo os principais: galactose, glucose, manose, xilose, ácido glucorônico e arabinose (MOHAN *et al.*, 2006). As estruturas químicas de cada componente podem ser vistas na Figura 1.1.

Constitui o segundo principal componente da biomassa, sendo integrante de 25-35% de sua massa seca, com 28% para gimnospermas e 35% para angiospermas. Possui massa

molar menor que a celulose, com cerca de 150 unidades sacarídicas repetidas contra 5000-10000 unidades no caso da celulose (MOHAN *et al.*, 2006). A faixa de temperatura de decomposição da hemicelulose se dá em torno de 200-260 °C e a mesma se decompõem formando maior quantidade de voláteis e menores quantidades de sólido carbonoso do que a celulose. O arranjo entre as unidades na hemicelulose é aleatório e apresenta estrutura amorfa (VASSILEV *et al.*, 2012), o que a torna menos estável que a celulose, justificando sua decomposição em menores temperaturas. Mohan *et al.* (2006) apontam ainda que uma grande quantidade de ácido acético é liberada devido a reações de desacetilação da hemicelulose.

Figura 1.1. Principais componentes da hemicelulose

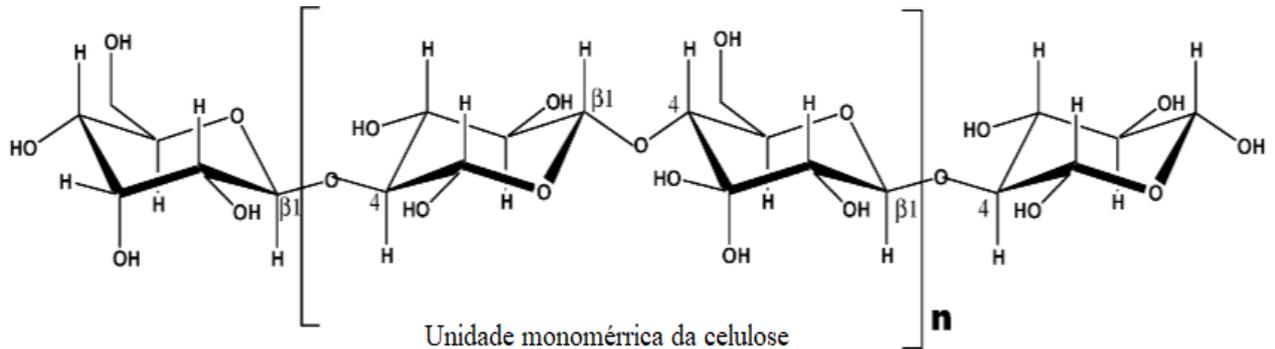


Fonte: Adaptado de Mohan *et al.* (2006)

Celulose

A celulose é o componente mais abundante nas biomassas vegetais e constitui de 40-50% de massa da biomassa seca. Polímero de alta massa molar (10^6 ou mais) é formado exclusivamente por cadeia linear de monômeros β -(1,4)-glucopiranoose. A unidade que se repete em todo o polímero é constituída de dois grupos de glucose anidros, chamado de unidades de celobiose, como pode ser visto na Figura 1.2 (MOHAN *et al.*, 2006).

Celulose é uma estrutura insolúvel em soluções aquosas normais e possui arranjo cristalino, uma vez que pela grande quantidade de ligações de hidrogênio em toda sua estrutura molecular, o polímero tende a se arranjar em paralelo, formando microfibrilas, tendendo a formar estruturas cristalinas. A maior cristalinidade de tal estrutura lhe garante estabilidade à decomposição térmica; e, assim sendo, é decomposta em temperaturas mais elevadas do que a da hemicelulose. De acordo com Mohan *et al.* (2006), a mesma é decomposta em uma faixa restrita de temperatura, variando de 240 °C a 350 °C, formando anidrocélulose e levoglucosano.

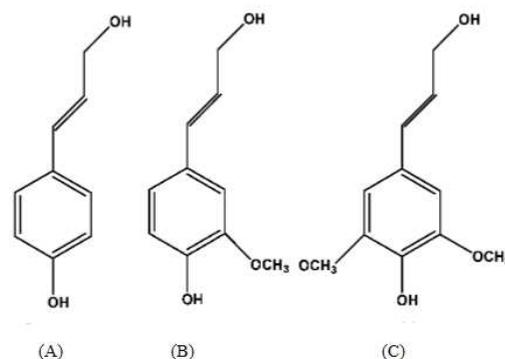
Figura 1.2. Estrutura química da celulose

Fonte: Adaptado de Mohan *et al.* (2006)

Lignina

Lignina é o terceiro maior constituinte da biomassa em termos de massa seca. Sua porcentagem na estrutura varia de 23-33% em gimnospermas e 16-25% em angiospermas (MOHAN *et al.*, 2006). Possui natureza amorfa, sem estrutura exata catalogada, formada de unidades de fenilpropano chamadas: p-cumaril, coniferil e sinapil. Tais estruturas são apresentadas na Figura 1.3 (MOHAN *et al.*, 2006).

Apresenta ampla faixa de decomposição térmica sendo decomposta entre 280-500 °C, pela sua alta estabilidade térmica. Até 500 °C, a desidratação térmica é predominante, gerando grande diversidade de produtos incluindo ácido acético, acetona e água. Após 700 °C, entretanto, os monômeros finais formadores da fase líquida são decompostos e geram a fase de vapor, formado de metano, etano e monóxido de carbono (MOHAN *et al.*, 2006).

Figura 1.3. Estruturas da lignina p-cumaril(A), coniferil(B) e sinapil (C)

Fonte: Adaptado de Mohan *et al.* (2006)

1.3 Variedades Naturais de Cana-de-Açúcar e Resíduos

1.3.1 Canas de açúcar naturais encontradas no mundo

De acordo com Moore *et al.* (2014), existem seis espécies originais de cana-de-açúcar, que podem ser classificadas no gênero *Saccharum* (Tabela 1.1). As espécies originais de cana-de-açúcar são chamadas de *Saccharum spontaneum* e *Saccharum robustum*, sendo classificadas como selvagens e não cultiváveis; *Saccharum officinarum*, conhecida como cana nobre, sendo a primeira variedade a ser utilizada na produção de açúcar, além de *Saccharum barberi*, *Saccharum edule* e *Saccharum sinense*, também utilizadas para mesma finalidade (MOORE *et al.*, 2014).

Observa-se pela análise da Tabela 1.1, que o teor de sacarose é proporcional ao diâmetro de colmo e inversamente proporcional ao teor de fibras. Desta forma, variedades com menor teor de sacarose (*Saccharum robustum* e *S. spontaneum*) apresentam mais fibras e menor diâmetro de colmo do que as espécies *Saccharum officinarum*, *S. barberi* e *S. sinense*. Desta forma, as mesmas são preferíveis para produção energética e por apresentarem maior teor de fibras comparativamente à sacarose, são conhecidas como canas-energia (MATSUOKA *et al.*, 2014).

Tabela 1.1. Espécies de cana-de-açúcar, diâmetro de colmo, teor de sacarose e teor de fibras, respectivas

Espécie	Classificação	Diâmetro do colmo (cm)	Teor de sacarose (%)	Teor de fibras (%)
<i>Saccharum officinarum</i>	domesticáveis ou cultiváveis	2,5-3,1	18-25	5-15
<i>Saccharum sinense</i>		1,4-2,2	12-15	10-15
<i>Saccharum barberi</i>		1,7-2,1	13-17	10-15
<i>Saccharum spontaneum</i>	selvagens e não cultiváveis	0,5-0,9	1-4	24-40
<i>Saccharum robustum</i>	selvagens e não cultiváveis	1,1-1,7	3-7	20-35
<i>Saccharum edule</i>	domesticáveis ou cultiváveis	1,1-1,8	3-8	Não disponível

Fonte: Adaptado de Moore *et al.* (2014)

Estas canas podem ser ainda subclassificadas taxonomicamente por Carl Linnaeus (1753) como sendo pertencentes às famílias *Poaceae* (ou *Graminae*), tribo *Andropogoneae*, Subtribo *Saccharinae*, com maior aproximação genética aos gêneros *Erianthus* e *Miscanthus* (HOANG et al., 2015).

Tais cultivares são ainda amplamente encontradas na natureza e podem necessitar de condições específicas para cultivo (alta temperatura e alta umidade), como as canas domesticáveis (*Saccharum officinarum*, *Saccharum barberi*, *Saccharum sinense* e *Saccharum edule*) (Tabela 1.1) ou se desenvolver em quaisquer ambientes, como as canas selvagens (*Saccharum robustum* e *Saccharum spontaneum*) (MATSUOKA et al., 2014).

No entanto, grandes esforços vêm sendo feitos por programas de melhoramento genético, como a Rede Interuniversitária para o Desenvolvimento do Setor Sucroenergético (RIDESA), Centro de Tecnologia Canavieira (CTC), Canavialis e o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) para selecionar variedades genéticas, juntando maior produtividade/hectare e maior teor de sacarose, produzindo novas espécies (híbridas) a fim de melhorar ainda mais o custo-benefício da cana para o agricultor (SILVEIRA, 2014).

Variedades híbridas modernas são utilizadas para aumentar a produção de açúcar e são obtidas por cruzamentos envolvendo *Saccharum officinarum* como representante feminino e *Saccharum spontaneum* como masculino (TEW e COBILL, 2008; HOANG et al., 2015). A extensão cromossômica da primeira espécie é mais restrita, com citótipo ($2n$, número de cromossomos da célula) igual à 80 em relação a segunda variedade ($2n$ com variação de 40 a 128), porém o cruzamento entre os cultivares aumenta a variabilidade gênica (HOANG et al., 2015). Tal aumento é devido ao incremento do número de cromossomos, como foi primeiramente reportado por Bremer (1932), ao relatar aumento de 40 cromossomos na espécie híbrida em seu estudo.

De acordo com Hoang et al. (2015), o primeiro cruzamento conserva toda a genética da *Saccharum officinarum*, e metade da *Saccharum spontaneum*. Assim, após sucessivos cruzamentos, as variedades resultantes apresentarão, em média, 80% de *Saccharum officinarum*, 10-20% de *Saccharum spontaneum* e 5-17% de genes recombinantes entre ambas as espécies. Tal processo torna o híbrido resultante singular e o arranjo cromossômico imprevisível, podendo resultar em variedades mais resistentes às pragas e com maior independência hídrica (TEW e COBILL, 2008; MATSUOKA et al., 2014; HOANG et al., 2015).

Híbridos com maior teor de sacarose que fibras não podem ser enquadrados dentro do grupo de canas-energia assemelhando-se às variedades tradicionais (MATSUOKA et al.,

2014). Além disso, como a herança genética é de natureza poliploide ou quantitativa, os cruzamentos podem gerar ou não melhores variedades, aptas ou não, para o objetivo inicial de criação das mesmas, podendo, inclusive, apresentar propriedades superiores que os genitores originais (BRESSIANI, 2001; SILVEIRA, 2014).

1.3.1 Melhoria genética das variedades de cana no Brasil

O melhoramento genético de variedades de cana-de-açúcar ocorreu no Brasil desde a década de 30 e, mais especificamente, no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) desde 1947 por meio de hibridações bi- e multiparentais entre os cultivares, a fim de aumentar a resistência das mesmas as pragas (ex: carvão e mosaico) e gerar cultivares com propriedades superiores nos descendentes. A regionalização dos estudos ocorreu após 1983, no intuito de avaliar interação genótipo-ambiente das espécies geradas (POMMER e BASTOS, 1984; LANDELL et al., 1999).

De acordo com Tasso Júnior (2007), durante muito tempo as variedades de cana-de-açúcar contaminadas por pragas eram simplesmente substituídas por variedades importadas, no entanto foi-se observado que a importação de tais cultivares poderia trazer patógenos novos para a canavicultura brasileira, daí a importância de implantar um programa de melhoramento genético de cana-de-açúcar em território nacional. Tal processo ocorreu no Brasil em três etapas, à saber:

- (1) Importação de variedades de cana nobre *Saccharum officinarum*. (Ex: Co419, Co421 e Co331), na década de 40 e das espécies Co740, Co775 e Co419, vindas da Índia e da variedade norte-americana CP51-22 até a década de 60;
- (2) Cruzamento entre as variedades nobres citadas acima e retrocruzamento dos descendentes com seus parentais, gerando as variedades CB41-76 e CB45-3, primeiras variedades nacionais, além das espécies IAC48-65, IAC52-150, NA-56-79.
- (3) cruzamento com a cana energia *Saccharum spontaneum* e com outras variedades de cana de açúcar, partindo da premissa defendida por Pommer e Bastos (1984) de que, quanto maior o número de espécies envolvidas, maior será a complexidade do híbrido resultante.

Os critérios para seleção de variedades residem na mensuração dos parâmetros: altura média da espécie, diâmetro de colmo, número de perfilhos, índice TCH (tonelada de cana por hectare), BRIX (% de sólidos solúveis em solução de açúcar), POL (% de sacarose em

solução de açúcar). O processo de seleção (LANDELL et al., 1999; BRESSIANI, 2001; HOANG et al., 2015) envolve diversas etapas, com duração entre 10 e 15 anos para lançamento de uma única variedade com características superiores para uso na agroindústria. De acordo com o programa de melhoramento relatado por Bressiani (2001), na primeira etapa da seleção das variedades, são escolhidas aquelas que apresentam maior TCH, pela menor herdabilidade de tal parâmetro.

No entanto, novos cultivares de cana-de-açúcar necessitam ser constantemente desenvolvidos e implantados pela vida curta das variedades, suscetíveis à disseminação de doenças durante a propagação vegetativa e pela vulnerabilidade gênica das espécies, que aumenta caso o plantio seja feito em monocultura (POMMER e BASTOS, 1984; CAMPANA et al., 1995).

As variedades resultantes de programas de melhoramento genético desenvolvidos pelo IAC apresentam diversas características, como: corte precoce (o que seria vantajoso para a indústria sucroalcooleira) maior produtividade/hectare quanto à produção de açúcar, maior concentração de sacarose em sua composição, bem como maior independência hídrica comparada às variedades de canas nobres, além de maior facilidade de colheita e cultivo (GOMES, 2014). Inclui nesses tipos a IACSP95-5000, tema da presente dissertação.

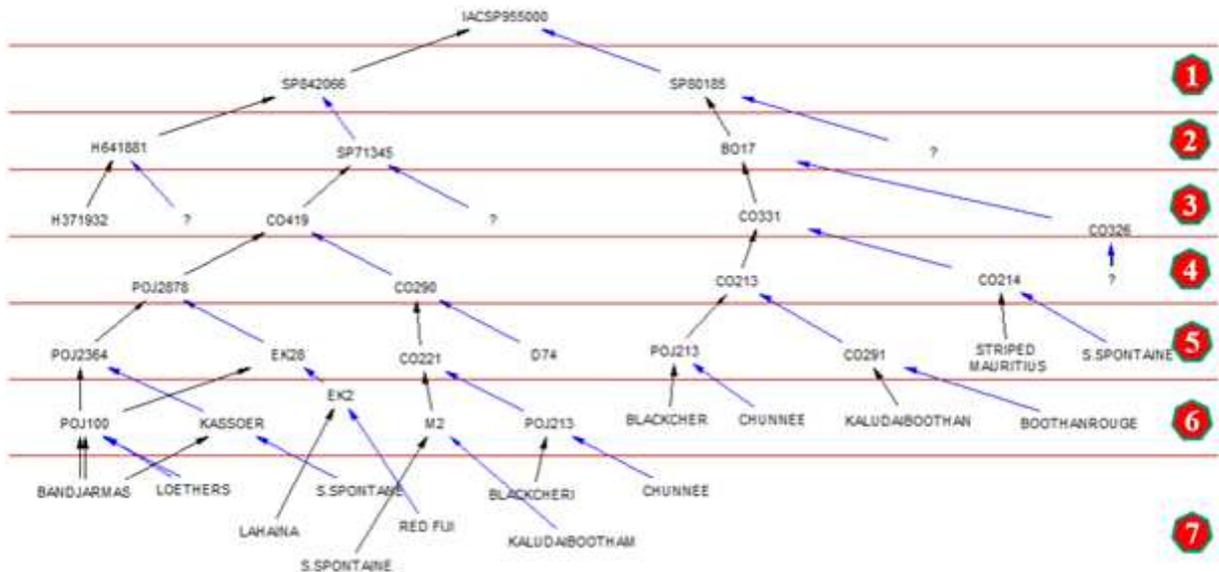
A cana híbrida IACSP95-5000 foi lançada pelo Instituto Agrônomo de Campinas (GOMES e CARVALHO, 2007) e resulta do cruzamento das espécies IACSP84-2066 e IACSP80-185, com participação inicial da variedade nobre (*Saccharum officinarum*), CO290 e da javanesa POJ2878, ambas as variedades foram largamente utilizadas pelo instituto IAC e outros na produção de novas variedades (POMMER e BASTOS, 1984; TEW e COBILL, 2008). A genealogia para criação do híbrido é mostrada na Figura 1.4 (LANDELL, 2012), onde se tem sucessivos cruzamentos e retrocruzamentos (em 7 níveis) a fim de se obter características superiores nos descendentes.

A IACSP95-5000 foi o exemplar que mais se destacou quanto à alta produtividade de biomassa/hectare das variedades lançadas pelo Instituto Agrônomo de Campinas, bem como foi uma das que melhor se adaptou em locais de escassez de água como solos do cerrado brasileiro (LIMA, 2016), necessitando de menor volume hídrico para maturação.

Mesmo com todas essas vantagens, seu potencial ainda é pouco aproveitado no Brasil com poucos hectares de terra plantados por ser ainda pouco difundido na canavieira brasileira, sendo cultivado nos estados de Goiás com 2.704,9 ha (3,3% da área total de cana cultivada no estado), no estado de São Paulo na região de Iracemópolis, Jaú, Piracicaba, Ribeirão Preto, Araçatuba e São José do Rio Preto com 11.428,0 ha de área plantados (2,1%),

em Minas Gerais (1.817,9 ha de área plantados (1,8%) e em menor área no estado do Paraná 271,4 ha de terra plantados (0,5%), segundo BRAGA JR et al. (2018).

Figura 1.4. Dendrograma para obtenção da variedade IACSP95-5000



Fonte: Landell (2012)

O diâmetro médio de colmo do híbrido, medido por Campos (2013), foi de 3,135 cm após 203 DAP (dias após plantio), sendo próximo ao limite superior da cana de açúcar nobre *Saccharum officinarum* (Tabela 1.1). Porém, o mesmo também apresentou características das canas energia selvagens (resistência a doenças, período de colheita do meio ao final da safra “inverno” (período de junho a outubro) e boa adaptação à escassez hídrica (GOMES, 2014). Desta forma, constata-se junção de caracteres de ambas as variedades de cana-de-açúcar durante o processo de geração do híbrido IACSP95-5000 e assim sendo, possibilidade de que o mesmo apresente tanto potencial energético quanto potencial para produção de açúcar.

As diferenças entre o teor de fibras e açúcares implicam em diferenças de estrutura do caule (colmo) como são mostradas na Figura 1.5. O primeiro e o segundo colmos representam espécies de cana tradicionalmente empregadas para produção de açúcar: *Saccharum officinarum* e canas tradicionais, respectivamente, e o penúltimo e último colmos representam espécies para geração energética (híbridos de cana energia e *Saccharum spontaneum*, respectivamente). Ressalta-se que o diâmetro da espécie IACSP95-5000 se assemelha à *Saccharum officinarum* em torno de 200 dias após plantio (CAMPOS, 2013; MOORE et al., 2014).

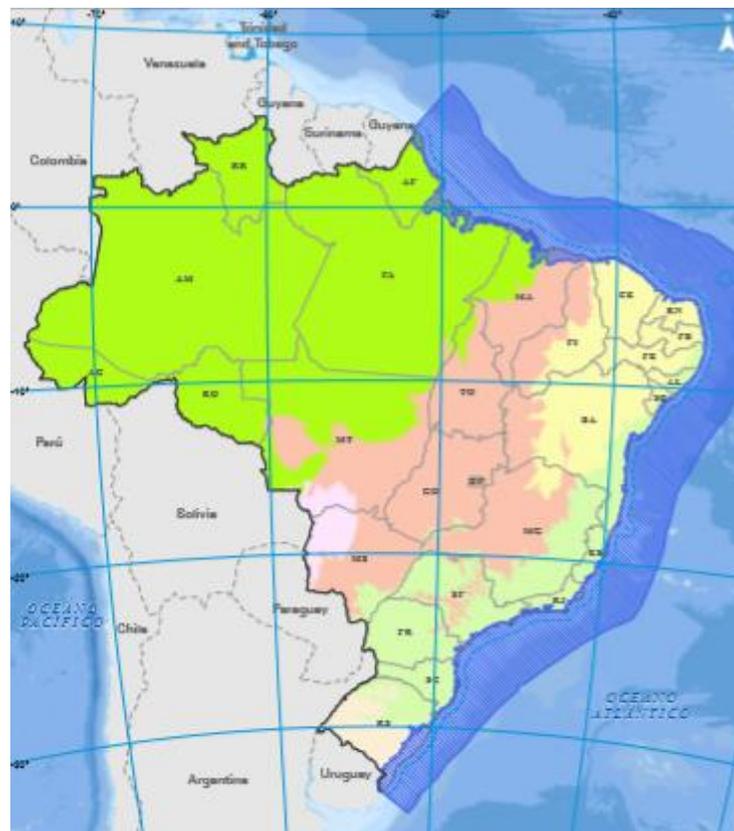
Figura 1.5. Colmos de variedades de cana para produção de açúcar e energia



Fonte: MARIANO (2015)

As espécies com maior teor de açúcares apresentam maior diâmetro de colmo que as demais. O maior diâmetro do colmo proporciona maior resistência ao caule, apresentando um porte mais ereto do que nas de menor diâmetro (MENANDRO, 2016), facilitando a colheita mecanizada e diminuindo a necessidade de queimadas. Assim, o híbrido apresenta ainda vantagens no ponto de vista ambiental (GOMES, 2014), além das vantagens econômicas e de cultivo supracitadas. A Figura 1.6 mostra o bioma do Cerrado Brasileiro (em rosa) no qual a variedade IACSP95-5000 apresentou melhor adaptabilidade.

Figura 1.6. Extensão territorial do cerrado brasileiro



Fonte: Adaptado de Mapa Biomas – Divulgação IBGE (2019)

1.3.4 Resíduos de cana de açúcar

Os resíduos de cana-de-açúcar são constituídos por bagaço e a palha. O bagaço da cana-de-açúcar é constituído de resíduos fibrosos resultantes da remoção dos extrativos (PANDEY e SOCCOL, 1998; GONÇALVES et al., 2016). Muitos estudos têm avaliado a aplicação do bagaço para produção de energia em âmbito industrial, sendo aplicado na forma *in natura* ou em blendas com carvão, a fim de aumentar seu poder calorífico (OUNAS et al., 2011; ABOYADE et al., 2013; ZANATTA et al., 2016; JAYARAMAN et al., 2018; PALMA et al., 2019).

A palha da cana-de-açúcar é composta por folhas secas, folhas verdes e topo da cana-de-açúcar (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015), constituído de aproximadamente 1/3 de toda a matriz energética obtida com a cana de açúcar (LEAL et al., 2013; PALMA et al., 2019). Este resíduo é considerado um dos mais abundantes e importantes durante o processamento da biomassa, assim constitui um potencial energético promissor à indústria sucroenergética (ROCHA et al., 2017).

As Tabelas 1.2 e 1.3 mostram dados da literatura referente às propriedades termoquímicas e composição química, respectivamente, dos resíduos (palha e bagaço) e de diversos tipos de cana de açúcar (canas-energia) e da variedade híbrida. Nestas tabelas, apresentou-se apenas os resultados obtidos por Lima (2016) para o híbrido. Porém, na mesma dissertação, Lima (2016) apresentou resultados para cana-energia (*Saccharum robustum* e *Saccharum spontaneum*) não contemplados no presente estudo.

Quanto à análise elementar (teores de C, H, N, S e O), todas as biomassas apresentaram maior quantidade de carbono e oxigênio em relação aos teores de nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Considerando o somatório dos teores de carbono e oxigênio, o híbrido estudado por Lima (2016) apresentou 91,84 m-%, sendo este valor ligeiramente diferente da palha (83,70 - 89,59 m-%), mas corresponde à faixa encontrada para o bagaço (82,78 -92,54 m-%) e às canas-energia (91,33 - 92,1 m-%). O teor de hidrogênio do mesmo (6,42 m-%) é semelhante (<0,7 m-%) à palha (6,00-6,26 m-%), canas-energia (5,96-6,33 m-%) e bagaço (5,76-7,05 m-%), com exceção de Galina et al. (2019) e Ounas et al. (2011). Para o teor de nitrogênio (0,35 m-%), o híbrido apresenta uma diferença maior apenas para as canas-energia (0,08-0,17 m-%). Uma pequena quantidade de enxofre (<0,5 m-%) foi detectada apenas no bagaço, nos estudos de Aboyade et al. (2012) e Palma et al. (2019) e na palha (PALMA et al., 2019). No entanto, o teor de enxofre costuma ser muito reduzido nas biomassas, podendo estar dentro do erro do analisador (0.1%). Assim, tal equipamento não é hábil para medir

Tabela 1.2. Propriedades físicas, químicas e térmicas de resíduos de cana-de-açúcar (bagaço e palha) e variedades de cana-energia

Referência	Lima (2016)	Ounas et al. (2011)	Aboyade et al. (2012)	Zanatta et al. (2016)	Galina et al. (2019)	Jayaraman et al. (2018)	Palma et al. (2019)	Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)	Palma et al. (2019)	Carvalho e Tannous (2017) ¹	Guimarães e Tannous (2019) ²
	<i>IACSP95-5000</i>	<i>Bagaço de cana</i>			<i>Palha de cana</i>				<i>Cana-energia</i>		
<i>Diâmetro de partícula (µm)</i>	210-297	200	<212	80-600	63	100-1000	<850	510	<850	253.5	501.6
<i>Análise elementar^a m%</i>											
C	42,55 ± 0,40	47,43	43,1	35,73	43,53	44,26	46,3	42,94	43,6	42,89	43,50
H	6,42 ± 0,09	5,21	5,7	7,05	5,09	5,76	6,3	6,26	6,0	5,96	6,33
N	0,35 ± 0,09	0,48	0,3	0,41	0,43	-	0,3	0,31	0,5	0,17	0,08
S	-	-	0,3	-	-	-	0,1	-	0,2	-	-
Cinzas	-	-	-	-	-	9,1	-	-	-	-	-
O ^c	49,29 ± 0,22	44,68 ^b	40,3 ^b	56,81	39,25 ^b	40,88	44,6 ^b	46,65 ^b	40,1 ^b	2,54	1,44
<i>Análise imediata m%</i>											
Umidade	5,67 ± 0,36	7,8	6,7	7,23	4,8	8,3	5,7	8,42	4,0	-	-
Voláteis ^a	78,40 ± 0,51	86,12	82,25	88,93	82,46	78,52	83,7	86,64	75,2	83,40	84,72
Cinzas ^d	1,41 ± 0,55	2,93	10,3	1,00	10,29	9,92	2,4	3,85	9,6	2,60	1,62
Carbono Fixo ^{a,c}	20,11 ± 0,66	10,95	7,45	10,07	7,25	11,56	13,9	9,51	15,2	14,00	13,70
<i>Poder calorífico^a (MJ/kg)</i>											
Superior	17,01 ± 0,05	-	16,6	-	17,33	-	18,1	18,61	17,1 ^b	16,85	17,3
Inferior	15,42	-	-	-	-	-	-	15,72	-	15,54	16,0

Legenda: ^am.% em base seca; ^bwt.% em base livre de cinzas; ^cCalculado por diferença; ¹ *S. robustum*; ² *S. spontaneum*

quantias tão pequenas e o teor do mesmo pode ser desprezado, como apontado por Nascimento (2012), Guimarães (2016), Rueda-Ordóñez (2016) e Lopes (2016). A maioria dos trabalhos (OUNAS et al., 2011; ABOYADE et al., 2012; RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015; ZANATTA et al., 2016; GALINA et al., 2019; PALMA et al., 2019) não apresentou conteúdo de cinzas, levando a um balanço de massa inferior a 100%.

Tabela 1.3. Composição química dos resíduos e variedades de cana-de-açúcar

Referência	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Outros
<i>Híbrido IACSP95-5000, m-%^a</i>					
Lima (2016)	67,18	43,40±1,37 ^d	45,61±0,30 ^d	9,40±0,91 ^c	2,78±0,07 ^c
<i>Bagaço de cana de açúcar, m-%^a</i>					
Carrasco et al. (2010)	-	28,3	43,4	20,2	
Silva et al. (2010)	-	26,0	38,8	32,4	
Maeda et al. (2011)	-	29,6	34,1	19,4	
Rocha et al. (2011)	4,6	29,0 ^d	48,8 ^d	22,6 ^d	
Yoon et al. (2012)	-	30,1	41,0	21,2	
Aboyade et al. (2012)	9,7	26,4 ^d	48,9 ^d	24,8 ^d	
Zanatta et al. (2016)	-	27,6	42,8	26,4	
Palma et al. (2019)	-	26,9	47,4	16,9	
<i>Palha de cana de açúcar, m-%^a</i>					
Saad et al. (2008)	-	26,2	39,4	21,5	
Costa et al. (2013)	-	27,1	33,5	25,8	2,4 ^b
Oliveira et al. (2013)	6,2	31,3 ^d	43,6 ^d	24,6 ^d	
Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)	5,28	35,1 ^d	42,0 ^d	22,8 ^d	
Palma et al. (2019)	-	29,4	44,0	19,9	
<i>Cana-energia, m-%^a</i>					
Carvalho e Tannous (2017) ¹	23,22	37,5 ^d	53,5 ^d	13,9 ^d	
Guimarães e Tannous (2019) ²	23,8	42,7 ^d	44,1 ^d	12,0 ^d	

Legenda: ^am.% em base seca; ^bm.% de cinzas; ^cm.% de amido; ^dm.% em base livre de extrativos e outros componentes; ¹*Saccharum robustum*; ²*Saccharum spontaneum*

Quanto a análise imediata, o teor de umidade do híbrido (LIMA, 2016) foi de 5,67 m-%) estando de acordo com o bagaço da cana (4,8-8,3% em massa) e palha (4,0-8,42% em massa). Para as canas-energia, as amostras foram consideradas em estado de equilíbrio. Em relação ao teor de voláteis (base seca), o híbrido em Lima (2016), (78,40 m-%) é ligeiramente inferior à média de bagaço ($83,66 \pm 3,57$ m-%), palha ($80,92 \pm 8,09$ m-%) e canas-energia ($84,06 \pm 0,93$ m-%) variando de 3,2-6,7% para os resíduos e 7,2% para canas-energia. O teor de cinzas no híbrido (1,41 m-%) apresenta pouca divergência do bagaço de cana de $2,11 \pm 0,99$ m-% (OUNAS et al., 2011; ZANATTA et al., 2016; PALMA et al., 2019), mas difere significativamente do bagaço (ABOYADE et al., 2012; JAYARAMAN et al., 2018; GALINA et al., 2019), cuja média entre eles foi significativamente maior ($10,17 \pm 0,22$ m-%).

O teor de cinzas é afetado por diferentes partes dos resíduos de cana-de-açúcar, consistindo de medula, anel e fibra (OUNAS et al., 2011), mas também pela não-homogeneidade da amostra, como atestou Zanatta et al. (2016) e pela dispersão da diâmetro da população. Isto significa que quanto maior o teor de cinzas menor seriam os diâmetros, como relata Anca-Couce et al. (2016). Assim, tais fatores podem explicar a grande diferença entre os estudos de Palma et al. (2019) e Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), para o mesmo resíduo (palha) ($6,73 \pm 4,07$ m-%). Para as canas-energia (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019), esse conteúdo se encontra na mesma ordem de magnitude obtida por Ounas et al. (2011), Zanatta et al. (2016) e Palma et al. (2019). Sobre o teor de carbono fixo, observou-se que a média do bagaço ($10,20 \pm 2,55$ m-%), palha ($12,36 \pm 4,02$ m-%) e canas-energia ($13,85 \pm 0,21$ m-%) são inferiores ao híbrido estudado por Lima (2016), 20,11 m-%).

O poder calorífico superior (PCS) representa, de acordo com Finet (1987), a quantidade de calor total emitida na combustão completa de 1 kg de biomassa. Tal parâmetro obtido por Lima (2016) para o híbrido (17,01 MJ/kg), está dentro da faixa de 16-19 MJ/kg para diferentes variedades de biomassa (Tabela 1.2). Comparando com os resíduos de cana (ABOYADE et al., 2012; GALINA et al., 2019; PALMA et al., 2019; RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015) e canas-energia (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019), as variações em relação ao híbrido (LIMA, 2016) foram de 0,40 MJ/kg em relação à média ($17,41 \pm 0,71$ MJ/kg).

O poder calorífico que representa a fração de energia que pode realmente ser utilizada, com suposição de que a água se encontra na forma de vapor não-condensado (FINET, 1987), é denominado como “inferior”. Algumas equações foram encontradas na literatura e estão citadas na Tabela 1.4. Rueda-Ordóñez e Tannous (2015) calcularam a partir da equação

proposta por Mendeleev (1949), diferentemente de Lima (2016), Carvalho e Tannous (2017) e Guimarães e Tannous (2019) baseado no PCS experimental (PCS_{exp}) e Lei da Termodinâmica (FINET, 1987). Esta equação pode ser simplificada considerando teor de umidade de equilíbrio. Para cada molécula de hidrogênio decomposta consideram-se nove moléculas de água formadas. Para a entalpia de vaporização da água à 25 °C e 1 atm, $\Delta H_{v,25^{\circ}C}$, considera-se de 2.440 kJ/kg de acordo com Finet (1987) e Smith et al. (2007).

Tabela 1.4. Equações para determinação do poder calorífico inferior

Equações para medição do PCI	Referência
$PCI [kJ/kg] = 4,187[(81C + 300H - 26(O - S) - 6(TU + 9H)]$	Mendeleev (1949)
$PCI [kJ/kg] = [(1 - TU) * (PCS_{exp} - 9H\Delta H_{v,25^{\circ}C}) - TU\Delta H_{v,25^{\circ}C}]$	Finet (1987)

Legenda: *C, H, O, S, TU*: fração mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e umidade, respectivamente.

Observa-se que, apesar de terem sido utilizados diferentes referências para determinar o poder calorífico inferior pelos autores, não há variação significativa do mesmo entre as biomassas com relação ao PCI estando os valores do híbrido (LIMA, 2016) próximos tanto da palha (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015), quanto das canas-energias (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019), ($15,75 \pm 0,23$ MJ/kg).

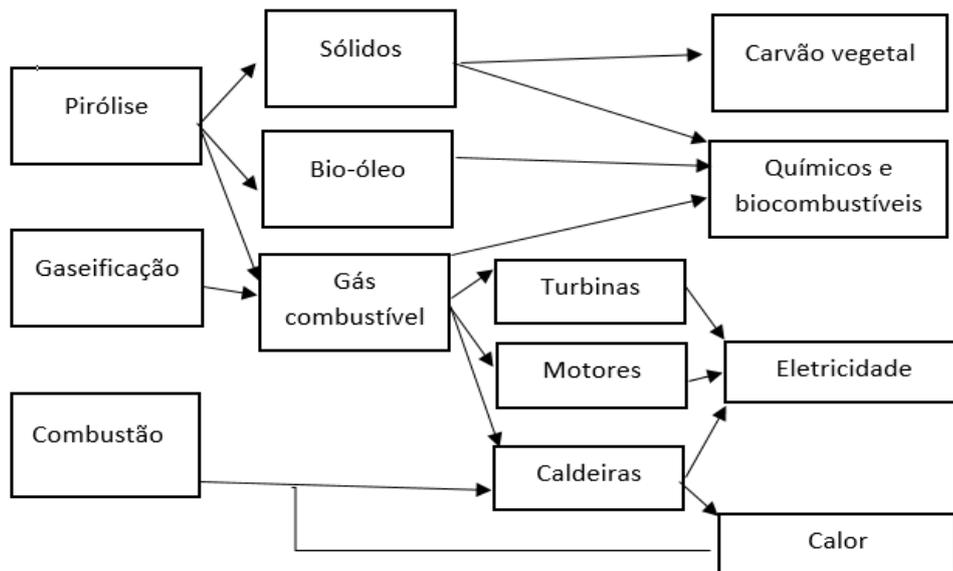
Da composição química da biomassa (Tabela 1.3) podem ser tiradas as seguintes conclusões. O conteúdo de extrativos no híbrido (LIMA, 2016) foi expressivo (67,18 m-%), mostrando grandes diferenças entre bagaço ($7,15 \pm 3,61$ m-%), palha ($5,74 \pm 0,65$ m-%) e canas-energias ($23,51 \pm 0,41$ m-%) correspondendo a 9,4, 11,7 e 2,9 vezes menor que o híbrido, respectivamente. Considerando os teores de fibras em base livre de extrativos para o híbrido obtidos pela mesma, observa-se que: os teores de hemicelulose (43,40 m-%) e lignina (9,4 m-%) são diferentes em relação ao bagaço ($28,0 \pm 1,5$ e $23,0 \pm 4,8\%$ em massa), palha ($29,8 \pm 3,6$ e $22,9 \pm 2,4$ m-%), bem como as canas-energias ($40,1 \pm 3,7$ m-% e $13,0 \pm 1,3$ m-%), respectivamente. No entanto, o teor de celulose (45,61 m-%) é próximo à todas as biomassas, bagaço ($43,2 \pm 5,2$ m-%), palha ($40,5 \pm 4,3$ m-%) e canas-energias ($48,8 \pm 6,6$ m-%). Os resultados também mostraram maior proximidade com a variedade de cana-de-açúcar *Saccharum spontaneum*, variando 1,6%, 27,7% e 3,3%, para esses componentes, respectivamente, corroborando com sua participação durante a formação do híbrido.

1.4 Conversão Termoquímica

Os processos biológicos e térmicos são utilizados na indústria para converter biomassas em fontes de energia. Os primeiros são caracterizados por alta seletividade, maior rendimento; no entanto, apresenta menor volume de produto final devido a menor taxa de conversão, enquanto os processos térmicos geram uma grande quantidade de produto com menor pureza (BRIDGWATER, 2012).

Na literatura, são descritos três principais processos para termoconversão da biomassa, dentre estes: pirólise, combustão e gaseificação (BRIDGWATER, 2012). Em cada um desses processos são formados diferentes tipos de produtos a serem utilizados em diferentes ramos do mercado, como pode ser visto na Figura 1.7.

Figura 1.7. Produtos formados na termoconversão e seus principais usos



Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012)

Na pirólise, a biomassa é decomposta em atmosfera inerte, gerando *biochar* e gás pirolítico, produtos de grande interesse industrial e de alto valor agregado. Na gaseificação, o processo ocorre em temperaturas superiores à pirólise (750-900 °C) e o produto formado é composto majoritariamente por gases combustíveis, cujas concentrações são favorecidas em cenários de elevadas temperaturas e maiores tempos de residência. Quanto a combustão, por sua vez, o mesmo se configura como um processo bem consolidado tecnologicamente, ocorrendo sob atmosfera oxidante, o que o difere da pirólise (BRIDGWATER, 2012).

Como pode ser visto na Figura 1.7, os produtos gerados nas rotas termoquímicas são majoritariamente, sólido, bio-óleo e gases. Tendo como enfoque os produtos gerados na pirólise, tem-se:

- O biochar (sólido) é favorecido em menores temperaturas e longos tempos de residência (BRIDGWATER et al., 2012). Este produto apresenta alta aplicabilidade industrial, servindo como adsorvente em aplicações bifásicas líquido-gás, agente de descoloração do açúcar em indústrias de refino (GONÇALVES et al., 2016), para produção de carbono ativado (GERGOVA et al., 1992) e fonte energética para aquecimento de reatores, reduzindo os custos operacionais (ASADULLAH et al., 2007).
- O bio-óleo é formado, segundo Asadullah et al. (2007) por uma mistura de 200 componentes orgânicos, entre eles: álcoois, fenóis, aldeídos e ácidos orgânicos. Pode ser utilizado como combustível em motores, turbinas e fornos industriais após seu refino. Possui pH ácido (em torno de 4,0), massa específica maior que os óleos convencionais, alta presença de oxigênio em sua composição, além de maior viscosidade e porcentagem de água (10-35 m-%) que os mesmos (ASADULLAH et al., 2007; COLLARD e BLIN, 2014; GONÇALVES et al., 2016). Apresenta, porém, menor poder calorífico superior (16-19 MJ/kg) do que os óleos convencionais (40 MJ/kg) (XIU e SHAHBAZI, 2012);
- Os gases são compostos por H₂, CO, CO₂, metano, etano, eteno, propano e propeno e formam majoritariamente os produtos não-condensáveis sendo estes liberados (COLLARD e BLIN, 2014; DHYANI e BHASKAR, 2018). A composição química irá depender da natureza da biomassa (DHYANI e BHASKAR, 2018): quanto maior for o teor de hemicelulose, celulose e lignina maior será a liberação de CO₂, de CO e de H₂ e CH₄, respectivamente.

Diferentes condições operacionais durante as rotas termoquímicas geram produtos de maior ou menor interesse ao setor industrial. Quanto à pirólise, o processo em si requer quantidade de oxigênio menor do que o requerido para uma combustão completa de biomassa (MOHAN *et al.*, 2006). Condições como baixo tempo de residência (em torno de 2 s) e altas taxas de aquecimento aplicados em um sistema de reatores para o processamento da biomassa são capazes de gerar um produto com alto rendimento de líquido (aproximadamente 75%), o que é desejável à indústria, pela maior facilidade de transporte e armazenamento (BRIDGWATER, 2012).

Muitas variáveis podem influenciar no produto final produzido na pirólise de biomassa, a saber: taxa de aquecimento, temperatura do sistema e presença de vapores condensáveis. Bridgwater (2012) citou ser preferível trabalhar com alta taxa de aquecimento, a fim de aumentar a composição de líquido nos produtos. Além disso, deve-se trabalhar com temperatura de reação próxima a 500 °C pelo maior rendimento de líquidos e controlar a produção para uma remoção rápida e efetiva dos mesmos, diminuindo-se a quebra das ligações por meio dos vapores em formação.

Muitos pesquisadores avaliaram uma temperatura ótima para o sistema de reação próxima de 500 °C para maior rendimento de líquido (PARK *et al.*, 2012; MESA-PÉREZ *et al.*, 2013; DURANGE *et al.*, 2013) ao realizarem a reação de pirólise para produção de bio-óleo.

Além disso, maiores tamanhos de partícula, por limitar a transferência de calor e massa, podem favorecer a formação de *biochar* e influenciar consequentemente a composição do produto gerado (COLLARD e BLIN, 2014).

Assim sendo, após conhecer os fatores que podem influenciar na pirólise (taxa de aquecimento, diâmetro de partícula, temperatura, presença ou não de gases ou vapores gerados), é fundamental compreender como se processa a cinética de decomposição da biomassa. Tal cinética de decomposição pode ser expressa por um conjunto de reações que ocorrem à biomassa e que se dividem em: formação de *biochar*, despolimerização e fragmentação, além de reações secundárias (COLLARD e BLIN, 2014).

1.5 Cinética de reação de decomposição

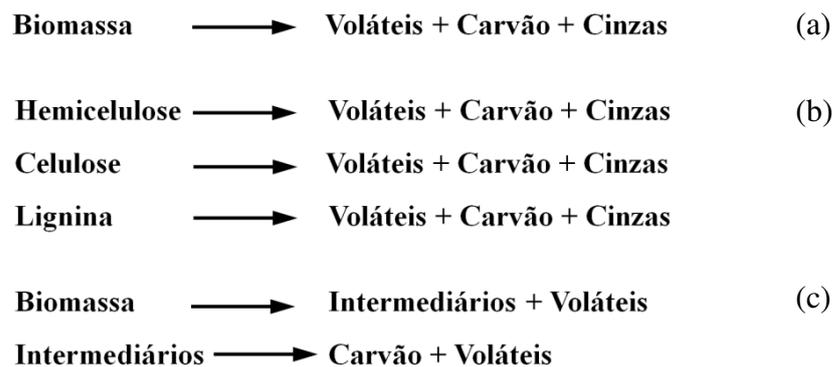
Apesar da falta de caracterização precisa dos inúmeros produtos formados na termodecomposição, pode-se entender a reação de pirólise por meio de três principais eventos: formação de *biochar*, despolimerização e fragmentação, variando o grau de reticulação dos componentes produzidos em função do aumento de temperatura, além de reações secundárias que ocorrem à biomassa (COLLARD e BLIN, 2014).

Para temperaturas abaixo de 200 °C, ligações químicas são rompidas, convertendo-se em estrutura policíclica aromática mais reticulada com consequente remoção de água, gerando maior estabilidade à estrutura restante (COLLARD e BLIN, 2014). Entre 200 e 500 °C ocorre a despolimerização e formação de grande quantidade de monômeros diversos, o que diminui o grau de reticulação do produto, formando componentes voláteis, menos ordenados (COLLARD e BLIN, 2014). Aumentando ainda mais a temperatura (acima de 500 °C), a quebra

de ligação ocorre em nível intramolecular fragmentando os compostos formados anteriormente, rompendo ligações de caráter covalente. Reações secundárias ocorrem também com a biomassa, formando estruturas elementares como metano, etano, monóxido de carbono ou formando sólidos pela recombinação dos elementos por meio dos vapores em formação (CARVALHO, 2017).

Muitos modelos de reações cinéticas (Figura 1.8) são utilizados para representar o processo de pirólise, a saber: reação global de passo único, onde a biomassa se decompõe em uma única etapa, gerando voláteis, carvão e cinzas ou reações complexas, com modelos que envolvem reação de múltiplas etapas ocorrendo de forma paralela e independente ou de forma consecutiva (GUO e LUA, 2001; CARVALHO, 2017).

Figura 1.8. Modelos cinéticos para decomposição da biomassa- Método global (a); Esquema de reações paralelas e independentes (b); Esquema de reações consecutivas de dois passos (c)



Fonte: *Adaptado de* CARVALHO (2017) e GUO e LUA (2001)

Dependendo da constituição da biomassa, pode ser necessário incluir, aos modelos mais complexos, extrativos (açúcares) a fim de gerar resultados mais precisos, nos casos em que a biomassa apresente significativo percentual de açúcares (extrativos) em sua composição (DI BLASI, 2008).

O esquema de reações consecutivas, como se observa na Figura 1.8c, onde os intermediários são anidrocélulose ou levoglucosano, parte do princípio que as reações ocorrem sequencialmente, e o subproduto formado em uma reação, torna-se reagente para a reação posterior. Em comparação ao método de reação de passo único (Figura 1.8a) e esquema de reações paralelas e independentes (Figura 1.8b), o esquema de reações consecutivas, como é apontado por Rueda-Ordóñez e Tannous (2018), ainda é raro na literatura, estando presente apenas nos estudos de GUO e LUA (2001), CHEN *et al.* (2012),

LUANGUANGKIATTIKHUN *et al.* (2008), WEERACHANCHAI *et al.* (2010) e LOPES *et al.* (2016).

1.6 Métodos Isoconversionais

Antes de adentrar nos métodos isoconversionais, faz-se necessário conhecer as principais variáveis presentes nos modelos cinéticos, tais como a massa normalizada (W), a conversão de biomassa (α) e a taxa de reação (da/dt). O parâmetro W representa a fração de massa (0 a 1) remanescente na análise de decomposição térmica. É obtida, pela Equação 1.1, pela razão da massa (m) no tempo (t) pela massa inicial (m_0).

$$W(t, T) = \frac{m(t, T)}{m_0} \quad (1.1)$$

Já a conversão de biomassa (α), representa a perda de massa da biomassa, durante a reação de pirólise, variando de 0 em instantes iniciais até 1 ao final da pirólise. A conversão da biomassa é representada pela Equação 1.2 para todo o tempo t e temperatura T .

$$\alpha(t, T) = \frac{m_0 - m(t, T)}{m_0 - m_f} \quad (1.2)$$

nas quais,

m_f representa a massa final da biomassa;

$m(t, T)$ é a massa em um certo tempo e temperatura. Observa-se que, quando $m = m_0$, $\alpha = 0$ e quando $m = m_f$, $\alpha = 1$.

Da mesma forma, a conversão da biomassa também pode ser representada em função da massa normalizada (W), como expresso pela Equação 1.3:

$$\alpha = \frac{W_0 - W(t, T)}{W_0 - W_f} \quad (1.3)$$

na qual,

W_0 é a massa normalizada no início da pirólise;

W_f é a massa normalizada no final da pirólise e $W(t, T)$ é a massa normalizada para todo tempo t e temperatura T .

A taxa de reação (da/dt) pode ser escrita em função do tempo ou temperatura, juntando-se a taxa de aquecimento $\beta (dT/dt)$, como mostram as Equações 1.4 e 1.5. A Equação 1.5, é válida quando o regime for não isotérmico e a taxa de aquecimento for constante.

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{W_0 - W_f} * \frac{dW}{dt} \quad (1.4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.5)$$

Os métodos isoconversionais partem do princípio de que, para uma conversão constante, a taxa de conversão da biomassa é somente função da temperatura (VYAZOVKIN *et al.*, 2014; MISHRA *et al.*, 2015). A expressão completa para a taxa de reação envolve também o coeficiente $h(P)$ em função da pressão parcial dos gases constituintes, como mostrado na Equação 1.6.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (1.6)$$

No entanto, considerando que a biomassa esteja em estado sólido e que os gases formados sejam removidos rapidamente do sistema, o termo $h(P)$ pode ser desconsiderado (VYAZOVKIN *et al.*, 2014). Tem-se assim, a taxa de reação descrita pela Equação 1.6a.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.6a)$$

Tal parametrização é frequentemente aplicada em estudos envolvendo análises térmicas (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). A dependência da taxa de conversão em relação à conversão é descrita pelo mecanismo de reação, $f(\alpha)$, que leva em consideração uma série de representações matemáticas para o fenômeno físico ocorrido com a biomassa durante a decomposição térmica. A dependência da taxa de reação com a temperatura, por sua vez, pode ser quase que em sua totalidade, no universo das reações químicas, descrita pela Equação de Arrhenius (VYAZOVKIN, 2006). Assim, substituindo-se a

Equação de Arrhenius no fator $k(T)$, que representa a constante de taxa de reação, têm-se a Equação 1.7:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.7)$$

na qual,

A representa o fator pré-exponencial, E_a é a Energia de ativação e R representa a constante universal dos gases.

Substituindo-se o lado esquerdo da Equação 1.7 pela Equação 1.5, tem-se a Equação 1.8:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Os métodos isoconversionais podem ser classificados como diferenciais e integrais, onde a diferença entre estes reside no procedimento adotado a partir da Equação 1.8. Para aplicação dos métodos, não é necessário ter conhecimento prévio acerca do mecanismo de reação dado pelas funções $f(\alpha)$ ou na forma integrada, por $g(\alpha)$. A energia de ativação obtida é chamada de aparente, para reforçar que não se trata de um parâmetro intrínseco e pode divergir dependendo das condições termogravimétricas (VYAZOVKIN, 2006; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Vyazovkin (2006) cita que a energia de ativação obtida é a efetiva, cujo valor se altera no decurso da reação e aumentando a conversão da biomassa.

Os métodos diferenciais e integrais que abordam os modelos isoconversionais serão explicados a seguir.

1.6.1 Método Diferencial de Friedman

O método de Friedman (FRIEDMAN, 1964) é um dos métodos isoconversionais diferenciais mais utilizados existentes na literatura pela sua simplicidade e trabalha com a linearização da Equação 1.7, tendo como resultado, a Equação 1.9:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,\beta} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (1.9)$$

O fluxograma de aplicação do método é mostrado na Figura 2.2 da metodologia. A metodologia de aplicação para obtenção da energia de ativação é descrita em 2.2.4.1. O método de Friedman pode apresentar erros e imprecisões em virtude do método de derivação aplicado e é mais sensível à presença de ruídos que os métodos integrais (VYAZOVKIN *et al.*, 2011; LOPES *et al.*, 2016).

1.6.2 Métodos Integrais

Os métodos isoconversionais integrais partem da integração do termo a direita da Equação 1.8 em relação à temperatura. A integral citada não possui solução analítica (VYAZOVKIN *et al.*, 2011), assim sendo, é necessário aproximar a integral por alguma função ou polinômio conveniente a fim de contornar o problema. Será mostrado nas equações a seguir o procedimento necessário para a aplicação dos métodos integrais propriamente ditos.

Antes de realizar a integração, é conveniente separar os termos da Equação 1.8 relativos a conversão (α) no lado esquerdo da equação e a temperatura (T) no lado direito da equação. Realizando tal procedimento e reagrupando os termos, tem-se a Equação 1.10:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (1.10)$$

Integrando-se ambos os lados da Equação 1.10, tem-se a Equação 1.11.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (1.11)$$

Sabendo que $\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha)$, tem-se assim a Equação 1.12 (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996):

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (1.12)$$

na qual A é o fator pré-exponencial, e $g(\alpha)$ é a função de conversão na sua forma integrada.

O lado direito da Equação 1.12, não apresenta solução analítica exata. Desta forma, é útil apresentar a integral por uma função genérica $I(E_a, T)$ em função da energia de ativação e da temperatura, como descrito pela Equação 1.13:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E_a, T) \quad (1.13)$$

Considerando $I(E_a, T) = \frac{E_a}{R} p(x)$, onde $x = \frac{E_a}{RT}$ tem-se o descrito pela Equação 1.14 (VYAZOVKIN *et al.*, 2011):

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (1.14)$$

na qual, $p(x)$ representa a aproximação da integral de temperatura, necessária aos métodos isoconversionais integrais.

Os métodos isoconversionais integrais a serem discutidos neste trabalho serão: Ozawa-Flynn-Wall (Osawa, 1965, Flynn-Wall 1966), Coats-Redfern Modificado (BRAUN *et al.*, 1991) e o método de Vyazovkin (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Tais métodos utilizam de aproximações para a integral de temperatura e assim sendo, podem apresentar resíduos e imprecisões que podem ser significativos ou não à mensuração da energia de ativação para cada ponto de conversão (CARVALHO, 2017).

1.6.2.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall

O método de Ozawa-Flynn-Wall foi proposto por Ozawa (1965) e por Flynn e Wall (1966) de forma separada e trabalha com a integral de temperatura, $g(\alpha)$, conforme Equação 1.15:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (1.15)$$

O termo a direita da Equação 1.15, não possui solução analítica exata, e pode ser aproximado pela Equação 1.14. Ozawa (1965) utilizou a aproximação de Doyle (1961) para cálculo de $p(x)$ aplicando $\log_{10} p(x)$, conforme Equação 1.16.

$$\log p(x) = -2,315 - \frac{0,4567 E_a}{RT} \quad (1.16)$$

Partindo-se da Equação 1.14 e tirando o logaritmo na base 10 em ambos os lados da equação, tem-se o evidenciado na Equação 1.17:

$$\log g(\alpha) = \log \left(\frac{AE_a}{\beta R} p(x) \right) \quad (1.17)$$

Aplicando-se a propriedade dos logaritmos, tem-se as Equações 1.18 e 1.19:

$$\log(a*b) = \log(a) + \log(b) \quad (1.18)$$

$$\log(a/b) = \log(a) - \log(b) \quad (1.19)$$

E pode-se rearranjar Equação 1.17, obtendo assim a Equação 1.20.

$$\log g(\alpha) = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log \beta + \log p(x) \quad (1.20)$$

Passando $\log \beta$ para o lado esquerdo da Equação 1.17 e rearranjando os termos, tem-se o descrito pela Equação 1.21:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{R g(\alpha)} \right) + \log p(x) \quad (1.21)$$

Desta forma, utilizando a aproximação de Doyle descrita pela Equação 1.16, tem-se finalmente a Equação 1.22:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{R g(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1.22)$$

Como demonstrado por Ozawa (1965), a aproximação de Doyle, mostrada na Equação 1.16, é útil para $x \geq 20$, onde $x = E_a/RT$. Além disso, em 1966, Flynn e Wall demonstraram ser possível aplicar a aproximação de Doyle também para faixa de $20 \leq x \leq 60$. Estes últimos autores utilizam o termo $+0,4567 \frac{E_a}{RT}$ para a faixa de $-60 \leq x \leq -20$, acarretando x negativo além de sinal da inequação contrária.

Para os casos $x < 20$, a aproximação, pode não descrever de forma satisfatória os dados experimentais realizados (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996). Necessita-se para este

último caso, de métodos mais precisos para estimar os parâmetros cinéticos, com melhores aproximações para $p(x)$ e que consigam estimar a integral de temperatura, sem erros significativos, para $x < 20$.

1.6.2.2 Método de Coats-Redfern Modificado

O método de Coats-Redfern Modificado (BRAUN *et al.*, 1991), chamado também de Método Kissinger-Akira-Sunose (KAS) (RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2015), trabalha com a integral de $k(T)$ em relação ao tempo (Equação 1.23), o que o diferencia dos demais métodos isoconversionais integrais, onde se aplica uma aproximação de $p(x)$ para a resolução da integral da temperatura.

$$g(\alpha) = \int_0^t k(T) dt \quad (1.23)$$

na qual $k(T)$ é a equação de Arrhenius em função da temperatura.

A integral de $k(T)$ com respeito ao tempo, variando de 0 a t , foi proposta por Braun *et al.* (1991) em função dos parâmetros cinéticos de reação (A , E_a), da constante (R), da temperatura (T) e da taxa de aquecimento (β), considerando a lei de Arrhenius, como mostrado na Equação 1.24. O termo à direita da Equação 1.24, é a aproximação assintótica de Coats e Redfern (1965) para a integral de $f(\alpha)$. Substituindo o lado esquerdo da mesma equação, pela Equação 1.23 e rearranjando a Equação 1.24, tem-se a Equação 1.25.

$$\int_0^t k(T) dt = \left(\frac{ART^2}{\beta E_a} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1.24)$$

$$\frac{\beta g(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right)} = \left(\frac{AR}{E_a} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1.25)$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 1.25, tem-se a Equação 1.26:

$$\ln\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right)} \right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a} \right) - E_a/RT \quad (1.26)$$

Considerando que a energia de ativação apresenta altos valores na ordem de 10^5 J/mol, o termo $(2RT/E_a)$ tende numericamente a zero, e dessa forma tem-se a expressão final do método mostrada pela Equação 1.27:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - E_a/RT \quad (1.27)$$

1.6.2.3 Método de Vyazovkin

Vyazovkin e Dollimore (1996) e Vyazovkin (1997) desenvolveram um método que utiliza procedimentos não-lineares para estimativa da energia de ativação para reação de decomposição térmica do óxido de trifenilfosfina, estendendo após para biomassas em geral (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). O método parte do princípio que o modelo de reação integral $g(\alpha)$ para uma taxa de aquecimento é igual para outra taxa de aquecimento, conforme exposto pela Equação 1.28:

$$g(\alpha)_{\beta_1} = g(\alpha)_{\beta_2} = \dots = g(\alpha)_{\beta_N} \quad (1.28)$$

Pela Equação 1.13, tem-se uma relação entre $g(\alpha)$ e a integral de temperatura; pode-se, assim, reescrever a igualdade da Equação 1.28, como é mostrado na Equação 1.29 para diversas taxas de aquecimento:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E_A, T) \quad (1.13)$$

$$I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1}) \frac{A}{\beta_1} = I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2}) \frac{A}{\beta_2} = \dots = I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,n}) \frac{A}{\beta_n} \quad (1.29)$$

(Termo 1) (Termo 2) Termo N

Partindo-se da Equação 1.29 pode-se escrever a função resíduo Φ como é mostrado na Equação 1.30, para diversas taxas de aquecimento (N), ao dividir cada parcela da Equação 1.29 por outra parcela da mesma:

$$\Phi = \sum_{i \neq j}^N \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,j})\beta_i} \quad (1.30)$$

Vyazovkin e Dollimore (1996) citam que, quando a função resíduo Φ for igual a $N(N-1)$, onde N é a quantidade de taxas de aquecimento aplicadas, a função terá um valor mínimo e quando assim o for, a energia de ativação obtida será tal que todos os resíduos do modelo serão minimizados.

Os próximos parágrafos tentam elucidar o porquê de tal valor mínimo para a função ser $N(N-1)$ e porque minimiza os resíduos do método.

Partindo-se da condição de igualdade proposta pelo método (Equação 1.29), de que a taxa de aquecimento não afeta o modelo de reação, ao dividir cada termo por outro da mesma, Equação (1.30), todas as parcelas devem ter o valor mais próximo de 1,0. Como exemplo tem-se a divisão do Termo 1 pelo Termo 2, mostrado na Equação 1.31:

$$\frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\frac{A}{\beta_1}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\frac{A}{\beta_2}} = \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_2}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_1} = 1,0 \quad (1.31)$$

$$\text{Termo final} = \frac{\text{Termo 1}}{\text{Termo 2}}$$

Com isso, o resíduo Φ foi representado pelo somatório das combinações lineares de todos os termos resultantes. Considerando quatro (4) taxas de aquecimento (N), a função resíduo Φ para um único ponto de conversão (α) é dado pela Equação 1.32.

$$\begin{aligned} \Phi = & \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_2}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_1} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_3}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_1} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_4}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_1} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_1}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_2} \\ & + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_3}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_2} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_4}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_2} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_1}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_3} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_2}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_3} \\ & + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_4}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_3} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_1}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,1})\beta_4} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_2}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,2})\beta_4} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,4})\beta_3}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,3})\beta_4} \end{aligned} \quad (1.32)$$

A quantidade de parcelas que compõem o resíduo Φ é dada por análise combinatória como sendo o arranjo linear, $A(N,2)$ entre $\frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,n})\beta_n}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,m})\beta_m}$ considerando que

$\frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,n})\beta_m}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,m})\beta_n}$ e $\frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,m})\beta_n}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,n})\beta_m}$ são dois termos distintos e cada termo é função de 2 taxas de

aquecimento, onde $m \neq n$ e $m, n \leq N$, na qual N representa a quantidade de taxas de aquecimento empregada.

Desta forma, em termos gerais, para N taxas de aquecimento, o total de parcelas para a função resíduo equivale ao arranjo A_N^2 dado pela Equação 1.33:

$$A_n^2 = \frac{N!}{(N-2)!} = \frac{N(N-1)(N-2)!}{(N-2)!} = N*(N-1) \quad (1.33)$$

Por esta razão, então, que o valor mínimo da função resíduo Φ é igual a $N(N-1)$, como é apontado por Vyazovkin e Dollimore (1996). Colocando valores, para 3 taxas de aquecimento, o valor de Φ é igual a 6, ($3*2$), para 4 taxas, $\Phi = 12$, ($4*3$), para 5 taxas, Φ é igual 20, ($5*4$) e para N taxas, o valor mínimo de $\Phi = N*(N-1)$.

Associando a Equação 1.29 com a Equação 1.13, tem-se a Equação 1.34.

$$\frac{A}{\beta} I(E_a, T) = \frac{A}{\beta} \frac{E_a}{R} p(x) \quad (1.34)$$

Quando a função resíduo Φ assumir o valor mínimo [$N*(N-1)$], a energia de ativação terá seu valor otimizado para todo ponto de conversão considerado, pela relação expressa na Equação 1.32, uma vez que os resíduos serão minimizados e a Equação 1.29 será satisfeita.

Apesar do método utilizar aproximação da integral de temperatura, a análise vai além dos outros métodos integrais, fazendo uso de integração numérica, de maior acurácia (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Desta forma, também é conhecido como Método Avançado de Vyazovkin.

Como é mostrado na Equação 1.34, a aproximação da integral de temperatura foi representada pelo polinômio $p(x)$. Vyazovkin e Dollimore (1996) utilizaram a aproximação de Sennun-Yang para $p(x)$ mostrado na Equação 1.35.

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \left(\frac{x^2 + 10x + 18}{x^3 + 12x^2 + 36x + 24} \right) \quad (1.35)$$

Adaptações para aumentar a acurácia do método também foram desenvolvidos por outros pesquisadores como Pérez-Maqueda e Criado (2000), porém a essência do método não-linear de Vyazovkin em si não se alterou. Estes autores mostraram que ao aumentar a ordem do

polinômio de $p(x)$ aumenta-se a acurácia da integral da Equação de Arrhenius (termo a direita da Equação 1.14). Assim sendo, foi proposta uma nova aproximação para $p(x)$ mostrado na Equação 1.36, com polinômio de oitava ordem:

$$p(x) = \left(\frac{\exp(-x)}{x} \right) * \left(\frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (1.36)$$

Os resultados obtidos pelo método, aplicando a Equação 1.36 se mostraram confiáveis para predição da energia de ativação para outros sistemas de reação, envolvendo cinéticas influenciadas pela variação arbitrária de temperatura devido a efeitos térmicos (VYAZOVKIN *et al.*, 2014). O método se mostrou útil para predição de sistemas envolvendo degradação de polímeros inorgânicos, decomposição térmica de biomassa, cristalização, polimerização e *crosslinking* além de reações envolvendo sólidos e gases. Mais recentemente, tem-se a aplicação do método para reações que ocorrem sob resfriamento contínuo, em que os parâmetros cinéticos descrevem melhor reações de passo único do que de natureza complexa (LIAVITSKAYA e VYAZOVKIN, 2019). Todos os sistemas de reação envolvem recomendações e particularidades importantes no pré-tratamento de dados para predição dos parâmetros cinéticos.

Conheceu-se, nesta seção, o valor mínimo da função para N taxas de aquecimento e para um único ponto de conversão. A seção 2.2.4.4 mostrará o valor mínimo total para todos os pontos de conversão aplicados no estudo. O método de Vyazovkin será referenciado por Vyazovkin (1997) na presente dissertação, pois foi o ano em que o mesmo foi efetivamente proposto.

1.7 Método da Master Plots

Os métodos isoconversionais diferenciais e integrais vistos até agora fornecem informações somente sobre a energia de ativação. Porém, para se ter um conhecimento completo do processo cinético ocorrido na decomposição térmica da biomassa, é necessário também obter informações a respeito do fator pré-exponencial e da função de conversão diferencial, $f(\alpha)$, ou integral, $g(\alpha)$. Vyazovkin et al. (2011) reiteraram que o Método das Master

Plots é o caminho mais apropriado para se determinar o modelo de reação para a termoconversão da biomassa.

Fenômenos diferentes podem ocorrer durante a decomposição térmica da biomassa (KHAWAM *et al.*, 2006; VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Tais fenômenos podem incluir: processos difusivos, de contração ou expansão de área ou ainda reações de primeira ordem ou de ordem N para a mesma (LOPES, 2016), como mostrado na Tabela 1.5 (MISHRA *et al.*, 2015).

Tabela 1.5. Funções de conversão diferencial, $f(\alpha)$, e integral, $g(\alpha)$, e os respectivos fenômenos

Modelo	Símbolo	Forma diferencial $f(\alpha)$	Forma integral $g(\alpha)$
<i>Modelo 1: Nucleação</i>			
Lei da Potência	P ₂	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Lei da Potência	P ₃	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei da Potência	P ₄	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei da Potência	P ₅	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
<i>Modelo 2: Taxas sigmodais</i>			
Avarami-Erofeev (m=1)	A ₁	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Avarami-Erofeev (m=2)	A ₂	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avarami-Erofeev (m=3)	A ₃	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avarami-Erofeev (m=4)	A ₄	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Contração de área	R ₂	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Contração de volume	R ₃	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Nucleação Aleatória (1)	R ₄	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
Nucleação Aleatória (2)	R ₅	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$1/(1-\alpha)^2$
<i>Modelo 3: Reação Química</i>			
Primeira Ordem	F ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda Ordem	F ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Terceira Ordem	F ₃	$(1-\alpha)^3$	$1/2 [(1-\alpha)^{-2} - 1]$
Quarta Ordem	F ₄	$(1-\alpha)^4$	$1/3 [(1-\alpha)^{-3} - 1]$
Quinta Ordem	F ₅	$(1-\alpha)^5$	$1/4 [(1-\alpha)^{-4} - 1]$
Sexta Ordem	F ₆	$(1-\alpha)^6$	$1/5 [(1-\alpha)^{-5} - 1]$
Sétima Ordem	F ₇	$(1-\alpha)^7$	$1/6 [(1-\alpha)^{-6} - 1]$
Reação de Ordem n	F _n	$(1-\alpha)^n$	$[(1-\alpha)^{1-n} - 1]/(n-1)$
<i>Modelo 4: Difusão</i>			
Unidimensional	D ₁	$1/(2\alpha)$	α^2
Bidimensional	D ₂	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Tridimensional	D ₃	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3} [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Tridimensional	D ₄	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$

Fonte: Adaptado de Mishra *et al.* (2015)

A função de conversão $g(\alpha)$ utilizada para representar as *Master Plots* teóricas equivale às Equações 1.13 e 1.14, em que $g(\alpha) = I(E_a, T)$,

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{A}{\beta} I(E_a, T) \quad (1.13)$$

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (1.14)$$

O polinômio $p(x)$ da Equação 1.34 representa a integral da temperatura utilizada nos métodos integrais e pode ser dado por diferentes aproximações, como por exemplo: Doyle (1961), Equação 1.16, Sennun-Yang (1996), Equação 1.35, Pérez-Maqueda e Criado (2000), Equação 1.36. As funções teóricas representativas ao mecanismo de reação são dadas pela função de conversão $g(\alpha)$ e o polinômio $p(x)$ se relaciona aos dados experimentais obtidas nos ensaios termogravimétricos.

Normaliza-se a Equação 1.34 pelo ponto de conversão que representa a metade da faixa adotada ($\alpha_{0,5}$), resultando-se na Equação 1.37 e na relação entre $p(x)$ e $g(\alpha)$ na Equação 1.38, ao simplificar os termos semelhantes.

$$\left. \frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0,5})} \right|_{teórico} = \left. \frac{\frac{AE_a}{\beta R} p(x)}{\frac{AE_a}{\beta R} p(x_{0,5})} \right|_{experimental} \quad (1.37)$$

$$\left. \frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0,5})} \right|_{teórico} = \left. \frac{p(x)}{p(x_{0,5})} \right|_{experimental} \quad (1.38)$$

Desta forma, a *Master plot* teórica (lado esquerdo) que seguir o mesmo comportamento das experimentais (lado direito) para toda faixa de conversão fornecerá o mecanismo de reação mais apropriado para descrever a termoconversão da biomassa (LOPES, 2016) e indicará a função de conversão a ser utilizada no estudo cinético.

Vyazovkin (2006) adverte que o mecanismo de reação aferido pelo método das *Master Plots* pode variar dependendo da função de conversão empregada no estudo. Assim sendo, não há garantia de que o mecanismo apontado seja o melhor para descrever um modelo de reação. No entanto, há recomendações do ICTAC (VYAZOVKIN *et al.*, 2011), para utilizá-

lo na análise termogravimétrica por ser o método mais simples e rápido para obtenção do mecanismo de reação.

1.8 Parâmetros cinéticos da literatura referente a cana híbrida e derivados

Para a biomassa IACSP95-5000 não foram encontrados, até o momento, dados cinéticos aplicando tanto métodos isoconversionais quanto ERPI. No entanto, para as canas energias e resíduos de cana de açúcar tradicional, os trabalhos encontrados serão apresentados nos resultados a fim de facilitar a comparação.

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentados os materiais e métodos utilizados neste estudo, incluindo: os procedimentos realizados com a biomassa IACSP95-5000 e o tratamento de dados para medição dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise.

2.1 Materiais

2.1.1 Preparação da biomassa IACSP95-5000

A biomassa utilizada neste trabalho consistiu de amostras de cana-de-açúcar IACSP95-5000, cultivadas no Departamento de Biologia Vegetal da UNICAMP por um período de 18 meses. Optou-se por fazer a pirólise com as fibras e extrativos pelas seguintes razões, apesar de não ser o objetivo principal deste trabalho:

- Melhoramento do poder calorífico da biomassa e octanagem na presença de extrativos (GUO et al., 2010; GUEDES et al., 2010);
- Aumento do rendimento de líquidos, diminuindo a concentração de gás e voláteis (MELZER et al., 2013).

Nesse estudo, as amostras foram preparadas com corte em pedaços de 5 cm de comprimento, contendo um nó em cada pedaço. Foram cortadas desprezando os quatro primeiros colmos, por apresentarem maior concentração de resíduos de palha que possuíam maior quantidade de substâncias fenólicas. Devido ao alto teor de umidade, a amostra de biomassa foi colocada em estufa por 24 horas a 103°C. O moinho de facas usado foi do Tipo Willye da marca SOLAB (modelo SL 31, Piracicaba, Brasil) e realizou-se separação granulométrica em conjunto de peneiras GRANUTEST com diâmetro de partícula entre 210-297 µm.

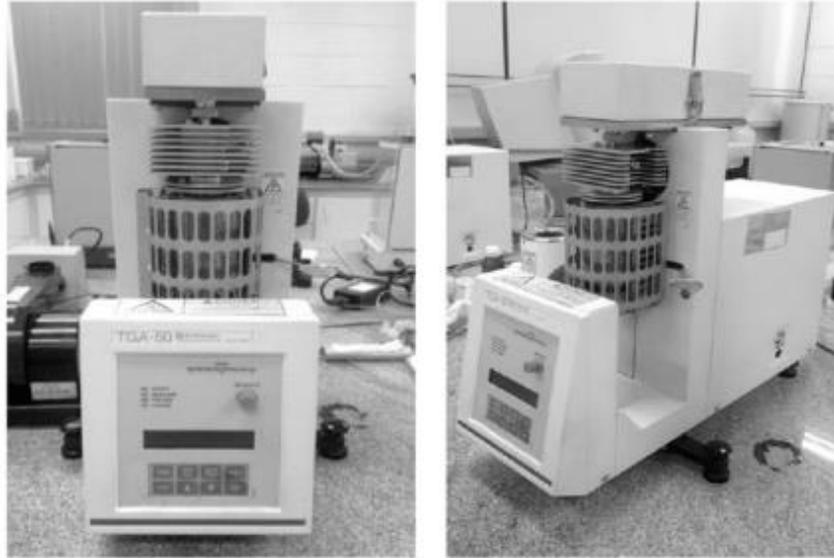
2.2 Metodologia Experimental

2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da biomassa foi realizada no Laboratório de Caracterização de biomassa, de recursos analíticos e de calibração (LRAC/FEQ/Unicamp),

usando uma balança termogravimétrica (Shimadzu Corporation, TGA-50, Japão), mostrada na Figura 2.1. O equipamento possui programação controlada de temperatura e registra a variação de massa em função do tempo e da temperatura, com incerteza nas medidas de 0,001 mg.

Figura 2.1. Analisador termogravimétrico utilizado no tratamento de dados



Fonte: Nascimento (2012)

Amostras da cana IACSP95-5000 com diâmetro de partícula de 210-297 μm em atmosfera de nitrogênio (inerte) de alta pureza ($\text{N}_2=99.996\%$, 4.6 FID, White Martins, Campinas, Brasil) com vazão de gás nitrogênio de 50 mL/min foram aplicadas para todos os ensaios. A análise foi feita aplicando-se quatro taxas de aquecimento, a saber: 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperaturas desde à ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$. Esta escolha seguiu o sugerido por Vyazovkin *et al.* (2011) e Vyazovkin *et al.* (2014), que propõem trabalhar com 3-5 taxas de aquecimento e menores que 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de acordo com as normas da ICTAC (VYAZOVKIN *et al.*, 2011; VYAZOVIN *et al.*, 2014). Taxas de aquecimento maiores interferem nas curvas de termoconversão e nos parâmetros cinéticos, por limitação de transferência de calor e massa.

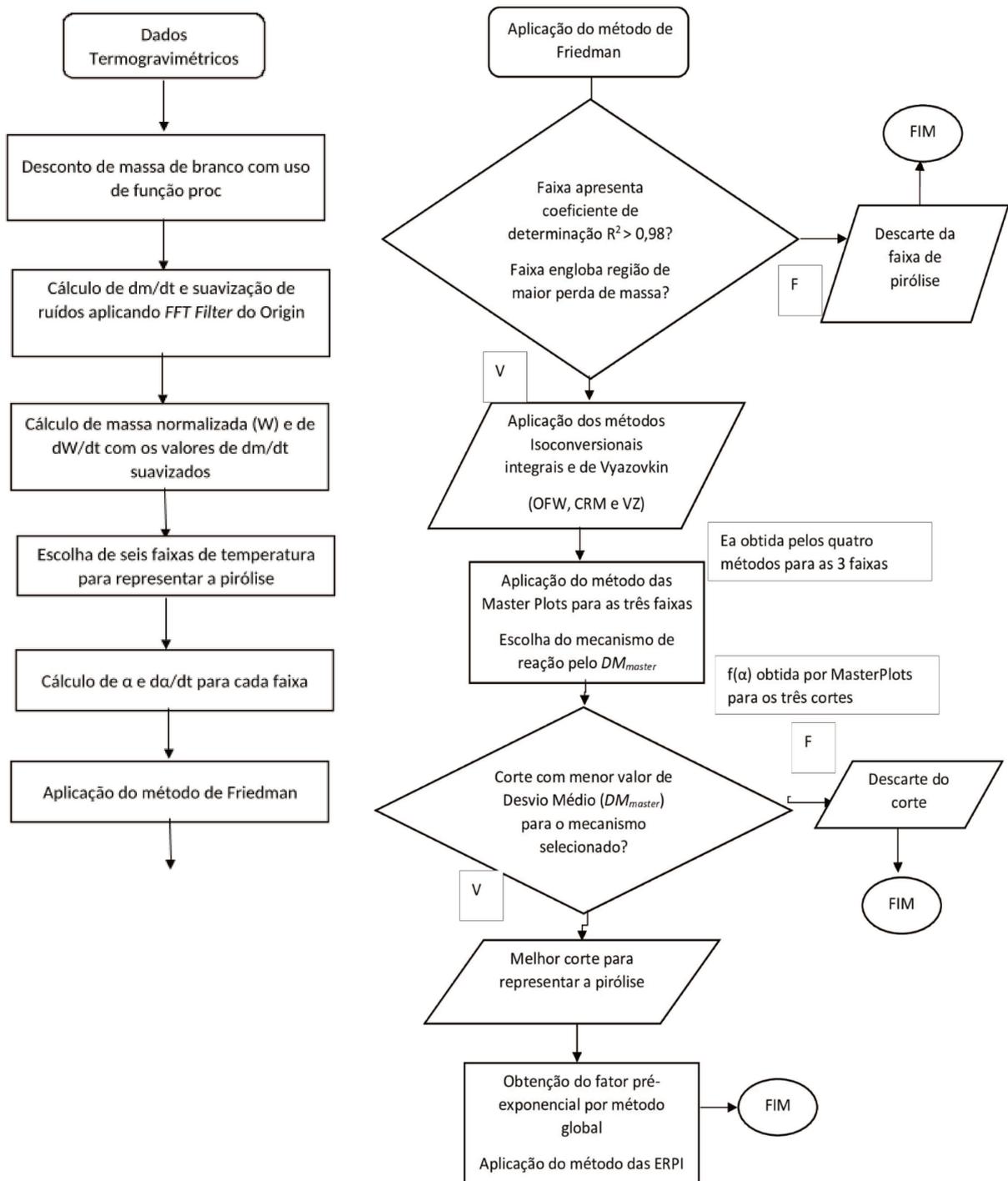
A massa de amostra da cana aplicada nos ensaios foi de $10,17 \pm 0,23$ mg, submetidas a uma programação controlada desde a T ambiente ($26,5 \pm 2,1$ $^{\circ}\text{C}$) até 900 $^{\circ}\text{C}$, em porta-amostra de alumina (condutividade térmica a 300 K de 36 W/m.K): 5 mm de diâmetro e 4,5 mm de altura.

A linha base (branco) foi também realizada para as quatro taxas de aquecimento para diminuir erros sistemáticos e variações na medida da balança com o aumento da temperatura (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

2.2.2 Procedimento adotado

A Figura 2.2 ilustra um fluxograma simplificado para todas as etapas realizadas na metodologia. Todos os procedimentos relatados nas seções 2.2.2 a 2.2.8 foram realizados com auxílio do software MS Office Excel 2016 (versão 16.0.4266.1001) e *Origin 8.1*® (versão V8.1 SR2).

Figura 2.2. Metodologia aplicada

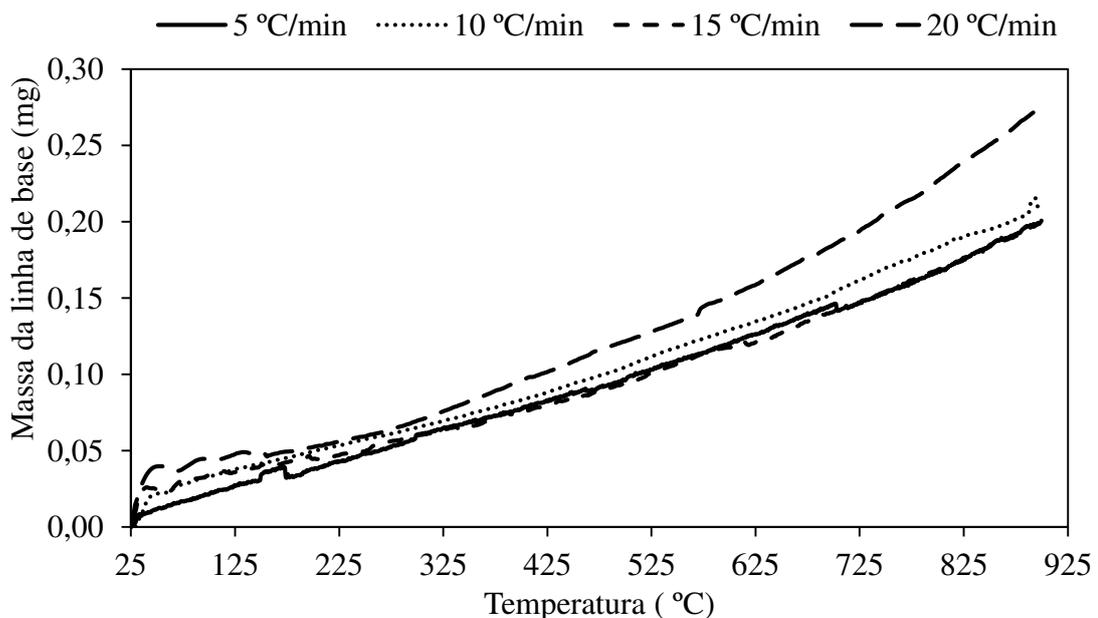


2.2.3 Tratamento dos Dados Termogravimétricos

2.2.3.1 Linha de base

A Figura 2.3 mostra a linha de base em função da temperatura para todas as quatro taxas de aquecimento empregadas. Efeitos de empuxo podem provocar erro na medida de massa na balança termogravimétrica, gerando um ganho de massa nos resultados (VYAZOVKIN *et al.*, 2014). Dessa forma, é importante realizar a análise da linha de base para eliminar a influência desse erro. O número de dados experimentais utilizados foi: 2103, 1061, 712 e 536 para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente.

Figura 2.3. Massa do porta-amostra vazio em função da temperatura – Linha de base



A massa da linha de base (também chamado de branco) foi descontada em relação à massa da amostra da biomassa com o uso da função PROC, disponível no pacote de fórmulas do Excel, que procura a temperatura de branco mais próxima à da amostra. Nessa temperatura, descontou-se a massa de branco da massa de amostra, procedimento repetido para toda a faixa de temperatura medida.

A análise do branco foi realizada nas mesmas condições das amostras, a fim de não incluir erro sistemático. Calculou-se assim a diferença média ($\bar{\xi}_T$) entre a temperatura do branco calculada pela função PROC e a temperatura da amostra de biomassa para toda a faixa de

aquecimento (25-900 °C) (Equação 2.8), seguindo o recomendado por Vyazovkin et al. (2011), na qual $T_{amostra_{i,\beta}}$ e $T_{branco_{i,\beta}proc}$ representam as temperaturas da amostra e da linha base em cada tempo i para todas as taxas de aquecimento.

$$\bar{\xi}_T = \frac{1}{N} * \sum_{i=1}^N |T_{amostra_{i,\beta}} - T_{branco_{i,\beta}proc}| \quad (2.8)$$

A Tabela 2.1 ilustra o $\bar{\xi}_T$ para cada taxa de aquecimento empregada. Observa-se que a diferença média de temperatura ($\bar{\xi}_T$) foi menor que 1 °C para todas as taxas de aquecimento, indicativo de que tanto a análise da amostra quanto do branco foram realizadas em temperaturas próximas, e assim sendo, todos os parâmetros cinéticos obtidos no estudo são confiáveis.

Tabela 2.1. Diferença média de temperatura para as taxas de aquecimento aplicadas

Taxas de aquecimento (°C/min)	$\bar{\xi}_T$ (°C)
5 °C/min	0,19
10 °C/min	0,28
15 °C/min	0,51
20 °C/min	0,67

Uma diferença maior que 1 °C implicaria em erro de aproximadamente 5% na estimativa da energia de ativação na região de pirólise, bem como no parâmetro $\ln A$, em que A é o logaritmo natural do fator pré-exponencial. Observa-se, também, que esta diferença média na temperatura é mais pronunciada para altas taxas de aquecimento devido a limitações na transferência de calor e massa (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

2.2.3.2 Suavização de ruídos na DTG

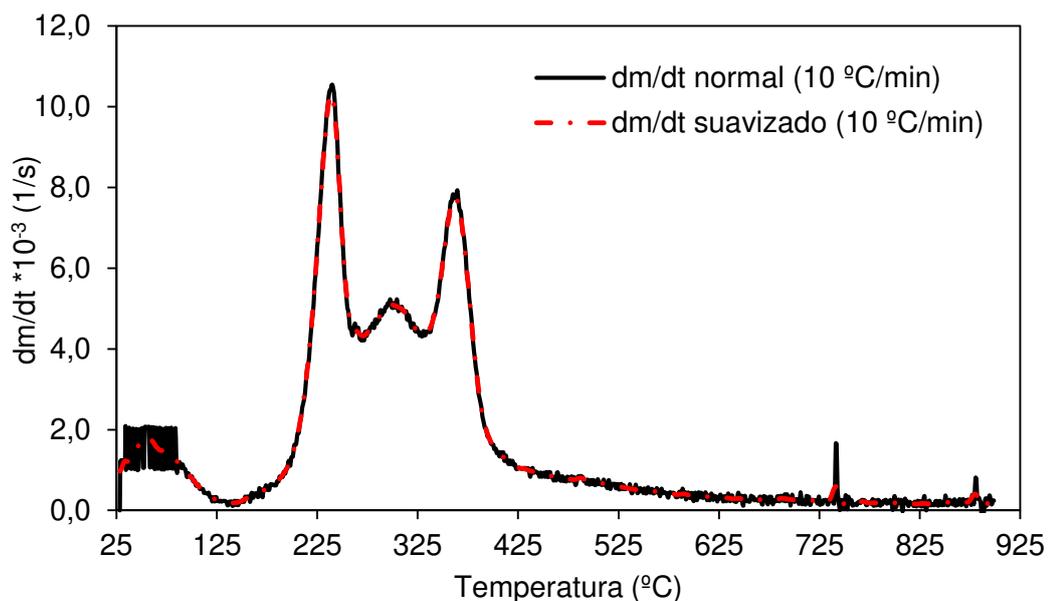
Primeiramente, foi calculada a DTG (dm/dt) através da derivada de TG em mg/s após o desconto da linha de base em relação ao tempo com auxílio do programa *Origin 8.1* (versão V8.1 SR2) para todas as taxas de aquecimento. Em seguida, realizou-se a suavização de ruídos, tal como recomendado por Vyazovkin et al. (2011).

De acordo com Vyazovkin et al. (2014), os ruídos podem ser resultado da remoção não satisfatória dos produtos formados na decomposição da biomassa pelos gases gerados durante a reação na TG. Assim, tais produtos não são arrastados e se acumulam no interior do analisador, podendo gerar os ruídos na DTG. Uma análise ruidosa da termogravimetria pode afetar a aplicação de métodos isoconversionais, ainda que seja preferível utilizar métodos integrais em comparação aos diferenciais (VYAZOVKIN *et al.*, 2011).

Para a suavização de ruídos foi aplicado *FFT filter (Fast Fourier Transform) Origin 8.1* (versão V8.1 SR2) variando-se o número de pontos (4 a 8 pontos) para todas as taxas de aquecimento, a fim de verificar o melhor comportamento da curva sem o comprometimento dos dados. Esta função é utilizada para remover ruídos de alta frequência; formados por picos com elevadas amplitudes e faixa restrita de temperatura (CARVALHO, 2017). O melhor número de pontos encontrado foi de 6 pontos. Percebeu-se que um menor número de pontos não conseguiu reduzir os ruídos de forma significativa e um maior número de pontos alterou o comportamento das curvas, o que poderia gerar dados inverossímeis nos parâmetros cinéticos obtidos.

A título de exemplo, a Figura 2.4 ilustra a derivada de massa (dm/dt) com e sem suavização aplicando *FFT filter* 6 pontos para a taxa de 10 °C/min, que foi a mais ruidosa da análise termogravimétrica.

Figura 2.4. DTG com e sem suavização em função da temperatura para 10 °C/min



O erro relativo médio (ERM_{DTG}) foi calculado para a DTG para toda faixa de temperatura de TG para todas as taxas de aquecimento por meio da Equação 2.9, para verificar

se o número de pontos da função *FFT Filter* foi adequado para garantir baixa presença de ruídos (<5%) na análise termogravimétrica, para toda faixa de TG.

$$ERM_{DTG}(\%) = \frac{100}{N} * \sum_{i=1}^N \left| \frac{DTG_{normal_{i,\beta}} - DTG_{suavizado_{i,\beta}}}{DTG_{normal_{i,\beta}}} \right| \quad (2.9)$$

na qual $DTG_{normal_{i,\beta}}$ e $DTG_{suavizado_{i,\beta}}$ são as dm/dt sem e com suavização (6 pontos) para cada temperatura T_i e todas as taxas de aquecimento da faixa de pirólise.

A Tabela 2.2 mostra os erros relativos de DTG (ERM_{DTG}) para toda a faixa de temperatura (25-900 °C).

Não foram encontradas na literatura, faixas limitantes aceitáveis para os ruídos na termogravimetria após suavização. A única recomendação foi que a presença de ruídos seja esparsa e distribuída na faixa de TG (VYAZOVKIN *et al.*, 2011). Observa-se na Figura 2.4, que esta recomendação é cumprida.

Além disso, constata-se pela análise da Tabela 2.2, a presença de ERM_{DTG} inferior a 4%, considerando que o filtro de 6 pontos foi satisfatório para suavização dos ruídos de dm/dt para as 4 taxas de aquecimento.

Tabela 2.2. Erros relativos médios avaliados com e sem suavização na DTG para todas as taxas de aquecimento

Taxas de aquecimento (°C/min)	$ERM_{DTG}(\%)$
5 °C/min	2,14
10 °C/min	3,33
15 °C/min	1,26
20 °C/min	1,05

2.2.3.3 Cálculo de Massa Normalizada (W) e Taxa de Massa Normalizada (dW/dt)

A massa normalizada, $W(t, T)$, e a taxa da massa normalizada, dW/dt , em função do tempo foram calculados de acordo com as Equações 1.1 e 2.10, respectivamente:

$$W(t, T) = \frac{m(t, T)}{m_0} \quad (1.1)$$

$$\frac{dW}{dt}_{\text{após suavização}} = \frac{1}{m_0} * \frac{dm}{dt}_{\text{suavizado}} \quad (2.10)$$

nas quais,

$m(t, T)$ é a massa normalizada para toda temperatura T e tempo t , e

m_0 é a massa da biomassa no instante inicial da análise termogravimétrica.

2.2.3.4 Cálculo da Conversão e Taxa de Conversão de Biomassa na Faixa de Pirólise

Selecionou-se, com auxílio da análise dos perfis $W \times T$ e $dW/dt \times T$ (após suavização DTG), seis (6) faixas de temperatura para representar a reação de pirólise. Em todos os casos, foi calculada a conversão de biomassa (α) entre 0,0 a 1,0, descrita pela Equação 1.2, e da/dt descrita pela Equação 1.4.

$$\alpha = \frac{w_0 - w(t, T)}{w_0 - w_f} \quad (1.2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{(w_0 - w_f)} \frac{dW}{dt}_{\text{após suavização}} \quad (1.4)$$

nas quais,

α representa a conversão de biomassa;

$\frac{d\alpha}{dt}$ representa a taxa de conversão da mesma;

$w_0, w(t, T)$ e w_f representam, respectivamente, os valores de massa normalizada no começo, no tempo t e no final da faixa de pirólise.

2.2.4 Métodos isoconversionais

Os seguintes métodos isoconversionais foram utilizados para a estimativa da energia de ativação: o método diferencial de Friedman (1964) e os métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966) e Coats-Redfern Modificado (1991), além do Método Avançado de

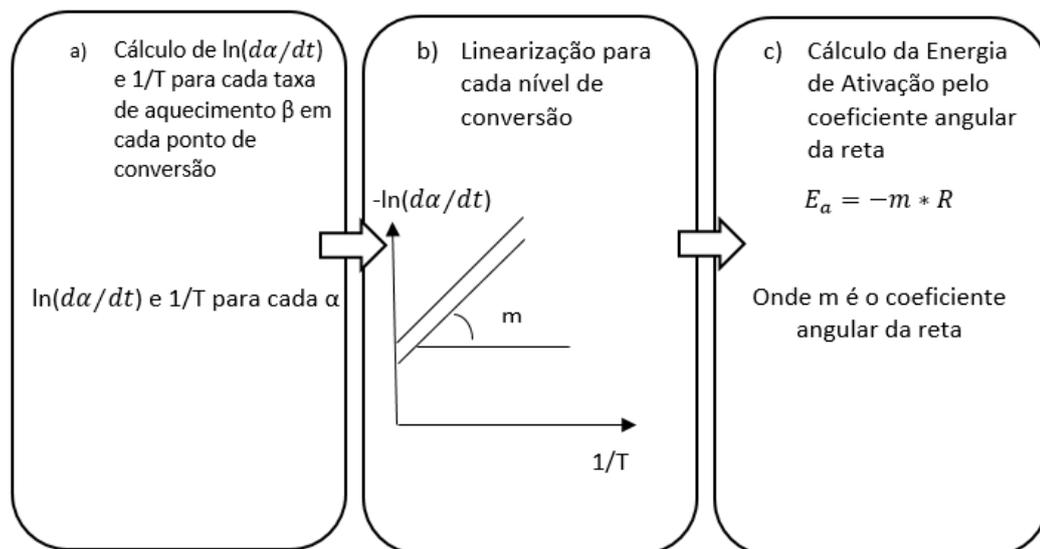
Vyazovkin (1997), com $\alpha=0,05$ a $0,95$, espaçamento de $0,05$ e equidistantes entre si. Os métodos foram aplicados para diferentes faixas de temperatura escolhidas para representar a pirólise.

Aplicou-se separadamente cada um destes métodos isoconversionais para estimar a energia de ativação média na faixa de pirólise. A seguir apresenta-se a aplicação de cada método isoconversional empregado.

2.2.4.1 Aplicação do Método de Friedman

Para compreender melhor a aplicação do Método de Friedman (FRIEDMAN, 1964), a Figura 2.5 ilustra os passos utilizados para aplicação do mesmo.

Figura 2.5. Fluxograma relativo ao Método de Friedman (1964)



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

Primeiramente, calculou-se o logaritmo natural de da/dt e $1/T$ para todos os 19 pontos de conversão em todas as quatro taxas de aquecimento empregadas com $\alpha=0,05$ a $0,95$, e espaçamento de $0,05$ e equidistantes entre si. Em seguida, realizou-se a linearização do negativo do logaritmo natural $-\ln(da/dt)$ (Equação 1.9 do item 1.6.1), em função de $1/T$ em $1/K$.

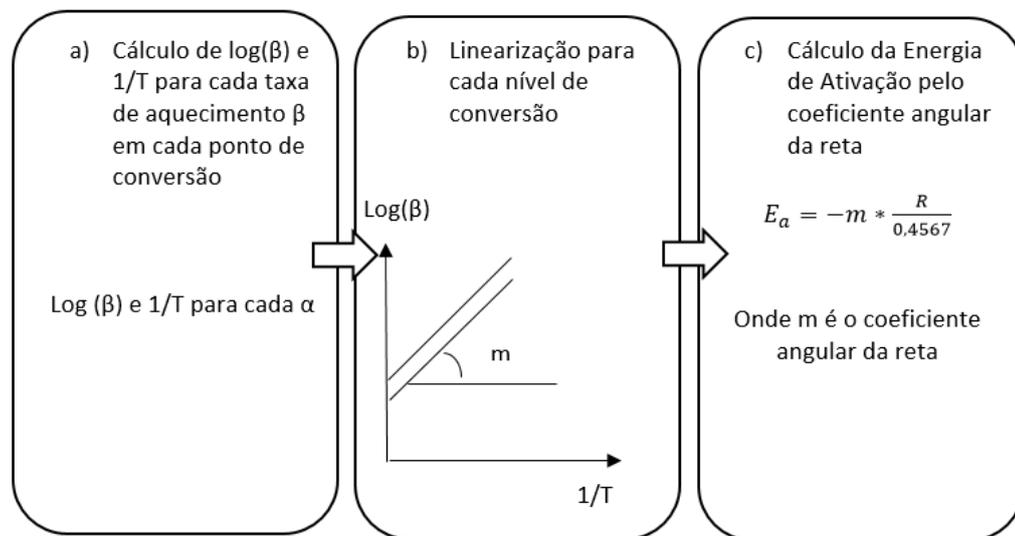
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,\beta} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (1.9)$$

Com a família de retas obtidas, calculou-se a energia de ativação pelo coeficiente angular da reta (E/R), onde R é a Constante Universal dos gases, em $J/mol.K$. O coeficiente linear corresponde a “ $\ln A + \ln f(\alpha)$ ”, mas não é possível obter A e $f(\alpha)$ separadamente pelo método.

2.2.4.2 Aplicação do Método de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966)

Para aplicação do método de Ozawa (1965) e Flynn-Wall (1966) utilizou-se a taxa de aquecimento (β) em K/s , (5, 10, 15 e 20 $^{\circ}C/min$) e calculou-se o logaritmo na base 10 de β . Em seguida, retiraram-se os valores de $1/T$ em K^{-1} dos dados termogravimétricos de temperatura para as quatro taxas de aquecimento para 19 níveis de conversão com $\alpha=0,05$ a 0,95, e espaçamento de 0,05 e equidistantes entre si. Para compreender melhor a aplicação do Método de Ozawa-Flynn-Wall, a Figura 2.6 ilustra os passos utilizados para aplicação do mesmo.

Figura 2.6. Fluxograma relativo ao Método de Ozawa (1965) e Flynn e Wall (1966)



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

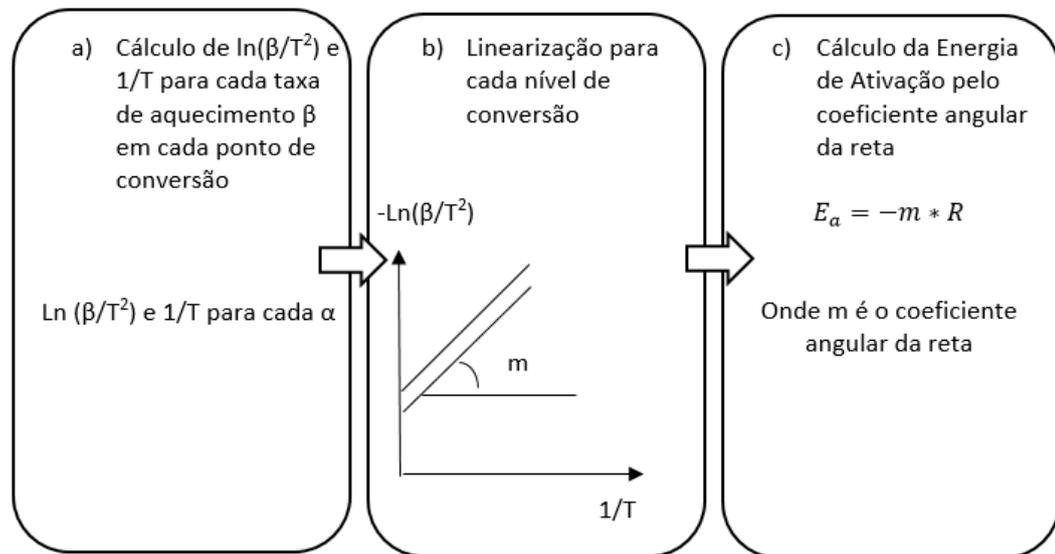
Com a família de retas obtidas, calculou-se a energia de ativação pelo coeficiente angular da reta ($-0,4567 * E/R$), onde R é a constante universal dos gases, em $J/mol.K$. O coeficiente linear corresponde a “ $\log [AE_a/R g(\alpha)] - 2,315$ ”, mas não é possível obter A e $g(\alpha)$ separadamente pelo método.

$$\log \beta = \log \left(\frac{A E_a}{R g(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1.19)$$

2.2.4.3 Aplicação do Método de Coats-Redfern Modificado (1991)

Para aplicação do método de Coats-Redfern-Modificado (1991), calculou-se $\ln(\beta/T^2)$, com o valor de β (em K/s) e T em K para todos os 19 níveis de conversão com $\alpha=0,05$ a $0,95$, e espaçamento de $0,05$ e equidistantes entre si. Para compreender melhor a aplicação do Método de Coats-Redfern Modificado, a Figura 2.7 ilustra os passos utilizados para aplicação do mesmo.

Figura 2.7. Fluxograma relativo ao Método de Coats-Redfern Modificado (1991)



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

A linearização foi realizada considerando $-\ln(\beta/T^2)$ em função de $1/T$ descrito pelo negativo da Equação 1.27 da seção 1.6.2.2:

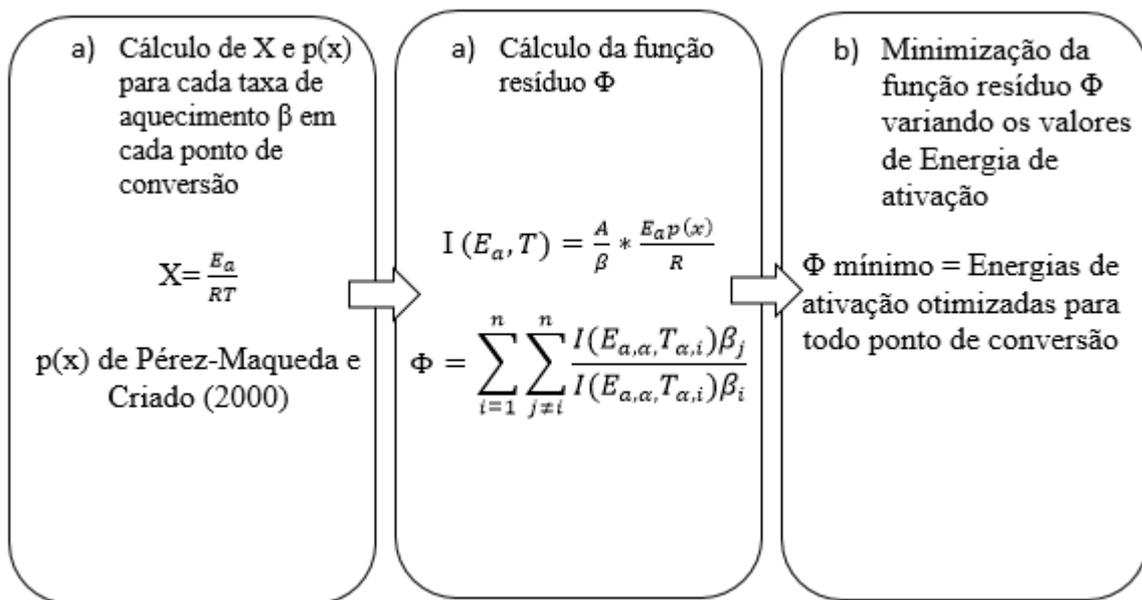
$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) - E_a/RT \quad (1.27)$$

Com a família de retas obtidas, calculou-se a energia de ativação pelo coeficiente angular da reta (E_a/R), onde R é a constante universal dos gases, em J/mol.K, bem como o coeficiente linear $\ln [AR/E_a g(\alpha)]$, mas não é possível obter A e $g(\alpha)$ pelo método.

2.2.4.4 Aplicação do Método de Vyazovkin

Para aplicação do método proposto por Vyazovkin (1997), utilizou-se a energia de ativação para 19 níveis de conversão com $\alpha=0,05$ a $0,95$, e espaçamento de $0,05$ e equidistantes entre si, obtidos pelo método de Friedman (Seção 2.2.4.1) como estimativa inicial. Para isso, calculou-se $p(x)$ com a aproximação de Pérez-Maqueda e Criado (2000) (Equação 1.36, Seção 1.6.2.3). Após utilizou-se aproximação da integral de temperatura (Equação 1.14, Seção 1.6.2.3) para cálculo da função resíduo Φ (Equação 1.32, Seção 1.6.2.3). Para compreender melhor a aplicação do Método de Vyazovkin, a Figura 2.8 ilustra os passos utilizados para aplicação do mesmo.

Figura 2.8. Fluxograma relativo ao Método de Vyazovkin (Vyazovkin, 1997)



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

O valor mínimo para a função resíduo Φ (de acordo com o levantado na Seção 1.6.2.3) foi estimado preliminarmente para todos os dezenove (19) níveis de conversão. A função resíduo Φ apresenta 12 parcelas para 4 taxas de aquecimento e o valor de cada uma deve ser o mais próximo possível de 1,0 para seguir premissa de Vyazovkin e Dollimore (1996) (Equação 1.28, Seção 1.6.2.3). Desta forma, tem-se a Equação 2.11.

$$\Phi = \min \sum_{\alpha=0,05}^{0,95} \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{10}} \quad (2.11)$$

$$+ \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_{10}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_{10}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{15}}$$

$$+ \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_{15}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_{15}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5})\beta_{20}}$$

$$+ \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10})\beta_{20}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20})\beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15})\beta_{20}}$$

Assim, a função resíduo atinge um valor mínimo para um ponto de conversão se $\Phi=12$, e para toda a faixa de conversão entre $\alpha=0,05$ a $0,95$ se $\Phi=228$ (19 conversões*12). O valor de Φ mais próximo do mínimo satisfaz a consideração do método de que a taxa de aquecimento não interfere no modelo de reação e fornece a energia de ativação para cada ponto de conversão de biomassa. Pela necessidade de minimização da função resíduo foi utilizado a ferramenta numérica do Solver, que utiliza a função GRG (Não-linear) do Excel (versão 16.0.4266.1001, 2016).

2.2.5 Mecanismo de Reação –Método das Master Plots

Utilizou-se o Excel 2016 (versão 16.0.4266.1001) para aplicar o método das *Master Plots* para as faixas de pirólise escolhidas na seção 2.2.3.4. Selecionou-se uma energia de ativação média entre $\alpha=0,05$ a $0,95$, para cálculo de $p(x)$ pelo método isoconversional de Vyazovkin (1997), pela maior precisão intrínseca ao método.

O $p(x)$ foi calculado utilizando a aproximação de oitava ordem proposta por Pérez Maqueda e Criado (2000) citada novamente abaixo pela Equação 1.36, para cada uma das quatro taxas de aquecimento para todas as faixas de temperatura selecionadas:

$$p(x) = C * \left(\frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (1.36)$$

na qual, $C = \frac{\exp(-x)}{x}$

Foram utilizados os valores de $g(\alpha)$ propostos por Mishra *et al.* (2015) de acordo com a Tabela 1.5 (seção 1.7). As funções de $p(x)$ e $g(\alpha)$ foram normalizadas pelo α médio, que representa o ponto de conversão médio de acordo com as Equações 2.12 e 2.13:

$$p(x)_{norm} = \frac{p(x_\alpha)_\beta}{p(x_{0,5})} \quad (2.12)$$

$$g(\alpha)_{norm} = \frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0,5})} \quad (2.13)$$

nas quais,

$p(x_\alpha)_\beta$ é o valor de $p(x)$ para cada ponto de conversão nas quatro taxas de aquecimento;

$g(\alpha)$ é o valor de $g(\alpha)$ aplicado para todo ponto de conversão;

$p(x_{0,5})$ é o valor de $p(x)$ no ponto de conversão representativo da metade da faixa nas quatro taxas de aquecimento;

$g(\alpha)_{\alpha=0,5}$ é o valor de $g(\alpha)$ aplicado no ponto de conversão que representa a metade da faixa.

Avaliou-se a melhor *Master Plots* para representar o mecanismo de reação da biomassa, bem como para escolher a faixa de temperatura final para representar a pirólise e o intervalo de conversão na faixa de temperatura escolhida pela análise do desvio médio das *Master Plots* (DM_{master}). Para tanto, escolheu-se os cenários que apresentaram os menores DM_{master} para todas as taxas de aquecimento empregadas. A forma de cálculo será apresentada no item 2.2.7.

2.2.6. Método da Linearização

O fator pré-exponencial (A) foi obtido pela linearização da Equação 1.2 (seção 1.6.1) com a função $f(\alpha)$ selecionada no item 2.2.7 pelo Método das *Master Plots*.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_{a_{lin}}}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.2)$$

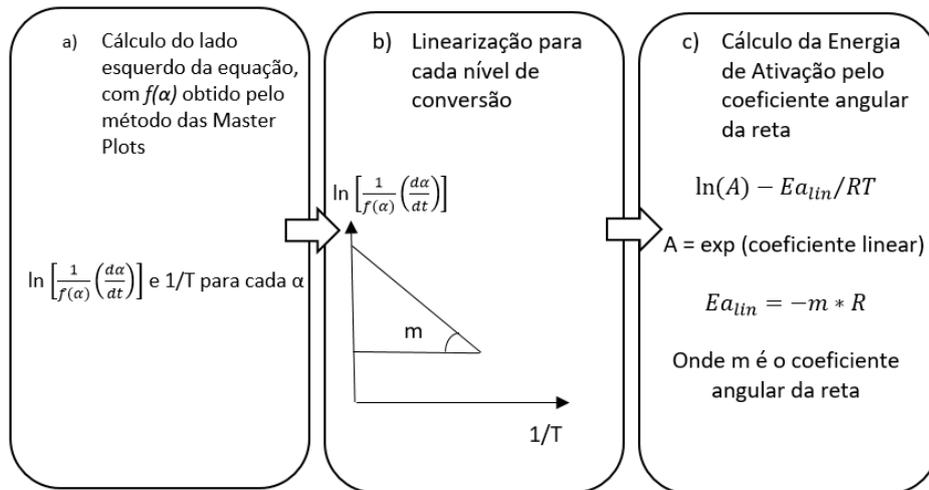
na qual $d\alpha/dt$ é a taxa de conversão para cada taxa de aquecimento β .

Rearranjando a Equação 1.2, tem-se a Equação 2.14, e a Figura 2.7 mostra a forma esquemática para a obtenção dos resultados.

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right] = \ln(A) - E_{a_{lin}}/RT \quad (2.14)$$

Aplicando a Equação 2.14 para um conjunto de dados na faixa da pirólise para as quatro taxas de aquecimento, conforme a Figura 2.9, tem-se pelo exponencial do coeficiente linear da reta “ $\ln(A)$ ”, o fator pré-exponencial. A validação deste método só é possível caso esta energia de ativação não divirja em mais de 10% daquela obtido pelos métodos isoconversionais (JANKOVIC, 2008; VYAZOVKIN *et al.*, 2011), permitindo assim a simulação da taxa de conversão com estes parâmetros cinéticos.

Figura 2.9. Fluxograma para o cálculo do fator pré-exponencial



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

2.2.7 Validação dos modelos de passo único e múltiplas reações

Como mostrado no capítulo anterior (Seção 1.5), a reação de decomposição térmica da biomassa pode ser modelada por modelos globais envolvendo reação de passo único ou por modelos de multicomponentes como o esquema de reações paralelas e independentes (ERPI) considerando ocorrência de múltiplas reações.

O próximo passo desse estudo foi, então, avaliar o modelo que melhor descreva a decomposição do híbrido.

2.2.7.1 Validação do modelo de passo único

Para validação do modelo de passo único, obtiveram-se, primeiramente, a energia de ativação e fator pré-exponencial do método da linearização (Seção 2.2.6) e o mecanismo de reação pelas *Master Plots* (Seção 2.2.5). Calculou-se, em seguida, a taxa de conversão teórica,

da/dt , por meio das Equações 2.16 a 2.22 para todas as taxas de aquecimento, por meio do método de Runge-Kutta de 4ª ordem.

$$f(x, y) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{teo} = f(\alpha) A_{lin} \exp \left[\frac{-E_{a_{lin}}}{R(T_o + \beta t_i)} \right] \quad (2.16)$$

$$k_1 = h[f(\alpha_i)] A_{lin} \exp \left[\frac{-E_{a_{lin}}}{R(T_o + \beta(t_i))} \right] \quad (2.17)$$

$$k_2 = h \left[f \left(\alpha_i + \frac{h}{2} k_1 \right) \right] A_{lin} \exp \left[\frac{-E_{a_{lin}}}{R(T_o + \beta(t_i + h/2))} \right] \quad (2.18)$$

$$k_3 = h \left[f \left(\alpha_i + \frac{h}{2} k_2 \right) \right] A_{lin} \exp \left[\frac{-E_{a_{lin}}}{R(T_o + \beta(t_i + h/2))} \right] \quad (2.19)$$

$$k_4 = h[f(\alpha_i + h k_3)] A_{lin} \exp \left[\frac{-E_{a_{lin}}}{R(T_o + \beta(t_i + h))} \right] \quad (2.20)$$

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (2.21)$$

$$t_{i+1} = t_i + h \quad (2.22)$$

nas quais:

k_1, k_2, k_3, k_4 são as constantes do método de Runge-Kutta de 4ª ordem aplicados ao problema,

h é o tamanho do passo (5 s),

R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K),

β é a taxa de aquecimento (K/s),

$f(\alpha)$ é a função de conversão que exprime o mecanismo de reação,

A é o fator pré-exponencial (1/s),

$E_{a_{lin}}$ é a energia de ativação obtida pelo método da linearização (Equação 2.14),

t_i é o intervalo entre cada iteração dado pelo tamanho do passo (5 s).

2.2.7.2. Múltiplas reações - Esquema de Reações Paralelas e Independentes

Para a validação do esquema de reações paralelas e independentes (ERPI), calculou-se da/dt teórico de cada componente i separadamente (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina) e da/dt teórico total para cada taxa de aquecimento, por meio de aproximação de Runge-Kutta de 4ª ordem descrito pelas Equações 2.23 a 2.29, (RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016). Sendo $T_o = 150 \text{ }^\circ\text{C} = 423,15 \text{ K}$ e usando $f(\alpha)$ dada por modelo de reação de ordem N: $F_n = (1 - \alpha)^n$.

$$f(x, y) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = f(\alpha)A_i \exp\left[\frac{-E_i}{R(T_o + \beta t_i)}\right] \quad (2.23)$$

$$k_1 = h[f(\alpha_i)] A_i \exp\left[\frac{-E_i}{R(T_o + \beta(t_i))}\right] \quad (2.24)$$

$$k_2 = h\left[f\left(\alpha_i + \frac{h}{2}k_1\right)\right] A_i \exp\left[\frac{-E_i}{R(T_o + \beta(t_i + h/2))}\right] \quad (2.25)$$

$$k_3 = h\left[f\left(\alpha_i + \frac{h}{2}k_2\right)\right] A_i \exp\left[\frac{-E_i}{R(T_o + \beta(t_i + h/2))}\right] \quad (2.26)$$

$$k_4 = h[f(\alpha_i + hk_3)] A \exp\left[\frac{-E_i}{R(T_o + \beta(t_i + h))}\right] \quad (2.27)$$

$$\alpha_{i+1} = \alpha_i + \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (2.28)$$

$$t_{i+1} = t_i + h \quad (2.29)$$

nas quais:

k_1, k_2, k_3, k_4 são as constantes do método de Runge-Kutta de 4ª ordem aplicados ao problema,

A_i é o fator pré-exponencial para cada componente i (1/s),

E_i é a energia de ativação para cada componente i .

A faixa de temperatura considerada para aplicação do método das ERPI foi de 150 °C a 900 °C.

O intervalo de tempo considerado (passo) foi de 5 s (tanto no passo único quanto nas paralelas) e o sub-índice i se refere a cada componente decomposto na pirólise. Considerou-se como tempo inicial de simulação $t_0=0$. Para cada taxa de aquecimento, calculou-se um valor de $(d\alpha/dt)_{total}$ dado pela Equação 2.30 e os valores de $(d\alpha/dt)_i$, para cada componente “ i ” são descritos pela Equação 2.23, na qual os subíndices E, HC, C e L representam os extrativos, hemicelulose, celulose, lignina e x_i são as frações de decomposição de cada componente, respectivamente.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{total} = x_E \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_E + x_{HC} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{HC} + x_C \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_C + x_L \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_L \quad (2.30)$$

As estimativas iniciais da energia de ativação de cada componente foram a média dos valores obtidos pelos métodos isoconversionais na faixa onde os mesmos são decompostos.

A estimativa inicial para a fração de decomposição de cada componente, x_i , foi baseado na composição química do híbrido IACSP95-5000 obtido por Lima (2016).

Para validação do método das ERPI, variaram-se os parâmetros cinéticos (Fator pré-exponencial, A_i , Energia de ativação, E_i , ordem de reação, N , e fração de voláteis x_i , separadamente, para cada componente i) até que o desvio percentual médio, $DM_{da/dt}$ médio fosse menor que 5%, o que representa, um bom ajuste das curvas em relação aos dados experimentais (ÓRFÃO et al., 1999; RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015; GUIMARÃES, 2016; LOPES et al., 2018).

Tal parâmetro estatístico, assim como outros utilizados, está disposto na análise estatística descritos na seção 2.2.8.

2.2.8 Análise Estatística

Os seguintes parâmetros estatísticos foram analisados no presente estudo.

2.2.8.1. Média aritmética

A média aritmética foi determinada para calcular o ponto de conversão média, $\alpha_{0.5}$, e a energia de ativação média, \bar{E}_α da faixa de pirólise, como descrito pelas Equações 2.31 e 2.32. Tal parâmetro foi usado para o cálculo da energia de ativação média nos métodos isoconversionais e nas *Master Plots*.

$$\alpha_{0.5} = \frac{1}{2} (\alpha_{inicial} + \alpha_{final}) \quad (2.31)$$

$$\bar{E}_\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\alpha_{inicial}}^{\alpha_{final}} E_\alpha \quad (2.32)$$

nas quais,

$\alpha_{inicial}$ e α_{final} são as conversões inicial e final da faixa considerada;

\bar{E}_α é a energia de ativação média da faixa escolhida e E_α é a energia de ativação para todas as conversões (α);

N é o número de pontos de conversão pertencentes à faixa selecionada.

2.2.8.2 Coeficiente de determinação (R^2)

O coeficiente de determinação, R^2 , calculado pelo RQUAD do Excel, está descrito pela Equação 2.33 sendo o quadrado do coeficiente “produto-momento” de Pearson (TRIOLA 2008). Tal função (RQUAD) foi utilizada para analisar a linearidade das retas obtidas nos Métodos de FD, OFW e CRM nos pontos de conversão estudados.

$$R^2 = (r_p)^2 = \frac{[\sum_{i=1}^N (z_i - z_{i,calc})(q_i - q_{i,calc})]^2}{\sum_{i=1}^N (z_i - z_{i,calc})^2 (q_i - q_{i,calc})^2} \quad (2.33)$$

na qual,

z e q são duas variáveis experimentais determinadas para cada método isoconversional (eixo das abscissas e ordenadas, respectivamente);

$q_{i,calc}$ e $z_{i,calc}$ são as mesmas calculadas pela regressão linear dos dados.

2.2.8.3 Erro Relativo entre os métodos de Vyazovkin e Friedman, ER_{VZ-FD}

O erro relativo, ER_{VZ-FD} , foi calculado comparando a energia de ativação obtida pelo método de Vyazovkin, Ea_{VZ} em relação à obtida pelo método de Friedman, Ea_{FD} para todo ponto de conversão, de acordo com a Equação 2.34. Os resultados estão expostos no Apêndice C, para todo ponto de conversão aplicado.

$$ER_{VZ-FD}(\%) = \frac{(Ea_{VZ} - Ea_{FD})}{Ea_{VZ}} * 100 \quad (2.34)$$

2.2.8.5 Erro Relativo Absoluto, ERA

O erro relativo absoluto, ERA , foi calculado comparando a energia de ativação obtida pelo método de linearização, Ea_{lin} (coeficiente angular, item 2.2.6) e aquela calculada pelos métodos isoconversionais, considerando a energia de ativação média na faixa de conversão considerada, para cada método (ERA_{FD-lin} , $ERA_{OFW-lin}$, $ERA_{CRM-lin}$ e ERA_{VZ-lin}). A equação 2.37 mostra um exemplo de cálculo do erro relativo absoluto entre a energia média obtida pelo método de Friedman e a da linearização, ERA_{FD-lin} . Entretanto, todos os demais

parâmetros foram obtidos de forma similar, alterando apenas a energia de ativação média para cada método, de Ozawa-Flynn-Wall, Coats-Redfern-Modificado e de Vyazovkin, representados por $\bar{E}a_{OFW}$, $\bar{E}a_{CRM}$ e $\bar{E}a_{VZ}$, respectivamente, para a faixa de conversão considerada.

$$ERA_{FD}(\%) = \frac{(Ea_{lin} - \bar{E}a_{FD})}{\bar{E}a_{FD}} * 100 \quad (2.37)$$

2.2.8.4 Desvio médio das *Master Plots*, DM_{master}

O desvio percentual das *Master Plots*, DM_{master} , (Equação 2.35) foi avaliado para escolha do mecanismo de reação, utilizando a soma quadrática dos erros (Equação 2.36). Para tanto, foi calculada a diferença entre $p(x)$ experimental normalizado em $p(x_{0,5})$ (Equação 1.38) e $g(\alpha)$ teórico (Tabela 1.5) normalizado em $g(\alpha_{0,5})$ e considerando o número de pontos de conversão (N).

$$DM_{master}(\%) = \left[\frac{\sqrt{\frac{SQR}{N}}}{p(x)_{e,max}} \right] * 100 \quad (2.35)$$

$$SQR = \sum_{i=0}^N \left[\frac{p(x_{\alpha})_{\beta}}{p(x_{0,5})} - \frac{g(\alpha)}{g(\alpha_{0,5})} \right]^2 \quad (2.36)$$

nas quais,

$p(x_{\alpha})_{\beta}$ representa o valor de $p(x)$ da aproximação de Pérez Maqueda e Criado (2000) (Equação 1.36, Seção 1.6.2.3), normalizado pelo ponto de conversão central, $p(x_{0,5})$;

$g(\alpha)$ representa o valor da função de conversão $g(\alpha)$ (Tabela 1.5) para todo ponto, normalizado pelo ponto que representa 50% da faixa, $g(\alpha_{0,5})$;

$p(x)_{e,max}$ é o máximo valor de $p(x)$ para a faixa de conversão escolhida

Outros parâmetros estatísticos foram também avaliados para a determinação das *Master Plots*: *SAE*, Soma absoluta dos erros; *SQE*, Soma quadrática dos erros; *ERM*, Erro relativo médio; *ERMA*, Erro relativo médio absoluto; χ^2 , chi-quadrado; *DMPM*, Desvio Médio

Percentual de Marquadt's e R^2 , quadrado do coeficiente de correlação de Pearson. As equações para todos os parâmetros estão dispostas no Apêndice E.

2.2.8.6 Desvio médio em relação à conversão, DM_α

A qualidade do ajuste da conversão (Equações 2.40 e 2.41) foi determinada pelo desvio médio (DM_α) na validação dos modelos cinéticos de passo único e de esquema de reações paralelas e independentes (ERPI) para todas as taxas de aquecimento.

$$DM_\alpha(\%) = \left[\frac{\sqrt{\frac{SQR}{N}}}{(\alpha)_{e,max}} \right] * 100 \quad (2.40)$$

$$SQR = \sum_{i=0}^N [(\alpha)_{i,exp} - (\alpha)_{i,teo}]^2 \quad (2.41)$$

nas quais,

SQR é a soma dos quadrados dos resíduos, sendo este a diferença ao quadrado entre as conversões experimental e teórica;

N é o número de pontos considerado em cada modelo;

$(\alpha)_{e,máx}$ representa a máxima conversão experimental para cada modelo (global e passo único), nas ERPI, $(\alpha)_{e,máx}=1$.

$(\alpha)_{i,exp}$ é a conversão experimental para cada taxa de aquecimento calculada pela Equação 1.2;

$(\alpha)_{i,teo}$ é a conversão teórica para cada taxa de aquecimento para cada modelo, calculada pela Equação 2.28.

2.2.8.7 Desvio médio em relação à taxa de conversão, $DM_{d\alpha/dt}$

A qualidade do ajuste da taxa de conversão global (passo único) e paralelas (ERPI) (Equações 2.38 e 2.39) foi determinada pelo desvio médio ($DM_{d\alpha/dt}$) para todas as taxas de aquecimento.

$$DM_{d\alpha/dt}(\%) = \left[\frac{\sqrt{\frac{SQR}{N}}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{e,max}} \right] * 100 \quad (2.38)$$

$$SQR = \sum_{i=0}^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{i,teo} \right]^2 \quad (2.39)$$

nas quais,

SQR é a soma dos quadrados dos resíduos, sendo este a diferença ao quadrado entre as taxas de conversão experimental e teórica;

N é o número de pontos considerado em cada modelo, detalhados nos Resultados e Discussão (Seção 3.7);

$(d\alpha/dt)_{e,m\acute{a}x}$ representa a taxa máxima de conversão experimental para cada taxa de aquecimento;

$(d\alpha/dt)_{i,exp}$ é a taxa de conversão experimental para cada taxa de aquecimento calculada pela Equação 1.4;

$(d\alpha/dt)_{i,teo}$ é a taxa de conversão teórica para cada taxa de aquecimento calculada pela Equação 2.30.

CAPITULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão mostrados os resultados referentes à massa normalizada (W) e sua derivada (dW/dt) na reação de decomposição da pirólise da cana IACSP95-5000 e seus efeitos na decomposição térmica e as faixas de temperatura selecionadas a partir do método de Friedman. Também será apresentada a energia de ativação aparente obtida para os métodos isoconversionais: diferencial de Friedman (FD), e integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern Modificado (CRM) e para Vyazovkin (VZ) apenas com as melhores faixas de temperatura selecionadas, bem como o mecanismo de reação obtido pelo método das *Master Plots* e o fator pré-exponencial através do método da linearização considerando reação global de passo único. Além disso, apresentar-se-ão os resultados obtidos da simulação considerando os modelos de reação global (passo único) e de múltiplas reações (ERPI).

3.1 Análise da decomposição térmica

A Figura 3.1 mostra o decaimento de massa normalizada (W) em função da temperatura da análise. A Figura 3.2 mostra o comportamento de dW/dt após a suavização de ruídos aplicando FFT filter 6 pontos para as quatro taxas de aquecimento.

Pela Figura 3.1, observa-se que, no início da TG, o decaimento de massa foi inferior a 10 % da massa inicial para as quatro taxas de aquecimento empregadas, marcando o primeiro estágio da pirólise: evaporação da água e volatilização da biomassa. Após tal evento, porém, o decaimento de massa se torna mais significativo com mudança de inclinação das curvas e se tem a reação de pirólise propriamente dita com decomposição de extrativos, hemicelulose, celulose e lignina (CARVALHO e TANNOUS, 2017),

Desde o início da TG até o término da reação de pirólise, obteve-se decaimento de 70,44%, 69,95%, 68,62%, 69,03% da massa inicial para as taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min entre 25- 430 °C. Após tal evento, o comportamento de W volta a se estabilizar, ocorrendo-se nova mudança na inclinação das curvas, indicativo de estabilização de perda de massa para temperaturas superiores a 900 °C, com decomposição lenta e gradual de lignina, marcando a fase final de carbonização da biomassa (ABOYADE et al., 2013).

Observa-se ainda na Figura 3.1, que a massa normalizada final em temperatura de 900 °C foi menor para a taxa de 5 °C/min ($W=17,36\%$) em relação as outras taxas de aquecimento (10, 15 e 20 °C/min), com $W=19,68\%$, 21,14% e 20,23%. Isso está de acordo com Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), onde observaram que, em uma menor taxa de aquecimento,

o tempo de reação é maior, suficiente para a ocorrência de maior número de reações e combinações poliméricas resultando em uma maior perda de massa.

Figura 3.1. Massa normalizada, W , em função da temperatura para quatro taxas de aquecimento

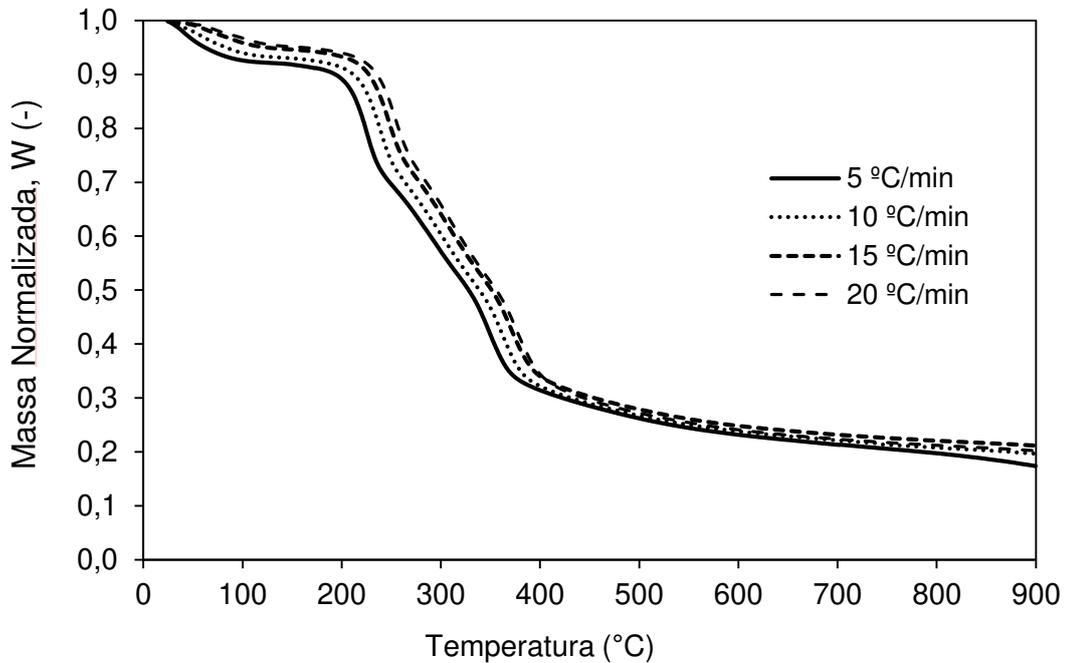
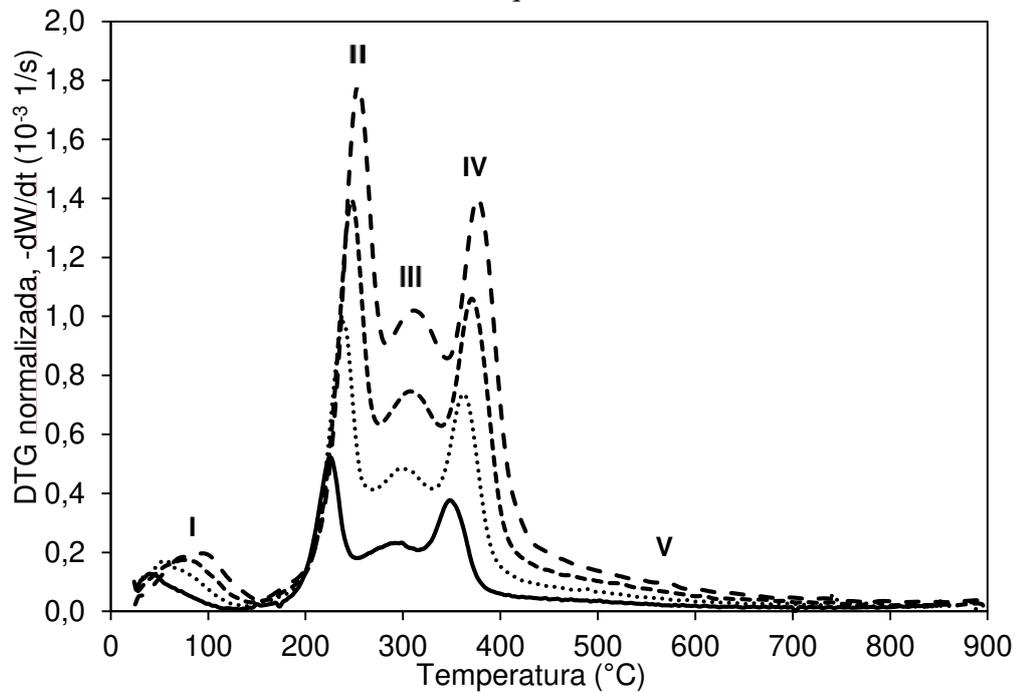


Figura 3.2. Taxa da massa normalizada, dW/dt , em função da temperatura para quatro taxas de aquecimento



Vyazovkin et al. (2014) mencionam também que, para que a taxa de aquecimento empregada seja adequada, as curvas da decomposição mássica (TG) em função da temperatura devem apresentar comportamento quase paralelo em direção às maiores taxas de aquecimento. Dessa forma, observa-se o mesmo comportamento na Figura 3.1, podendo-se afirmar que as taxas de aquecimento empregadas foram adequadas ao presente estudo.

Observa-se pela Figura 3.2 a presença de cinco eventos de decomposição de componentes no processo de decomposição térmica da biomassa, a saber: primeiro pico referente a evaporação da água (I) para todas as quatro taxas de aquecimento até temperatura de 150 °C, tal evento está de acordo com o obtido por Carvalho e Tannous (2017) e Guimarães e Tannous (2019), ao afirmarem que a mesma ocorre desde a temperatura ambiente até 150 °C.

Observa-se também a presença de três picos característicos da pirólise, no segundo evento de termodecomposição, resultado da decomposição térmica de extrativos, hemicelulose e celulose, respectivamente, para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, nas seguintes temperaturas:

- a) Primeiro pico, referente à decomposição de extrativos, ocorre nas temperaturas de 225,8, 236,1, 244,3 e 255,9 °C ($240,5 \pm 12,7$), representado por II;
- b) Segundo pico, referente à decomposição da hemicelulose, ocorrendo nas temperaturas de 294,2, 297,7, 318,7 e 314,2 °C ($306,2 \pm 12,1$), representado por III;
- c) Terceiro pico, (referente à decomposição da celulose), ocorrendo nas temperaturas de 352,6, 353,8, 361,1 e 379,4 ($361,7 \pm 12,4$) representado por IV.

A região de decomposição da lignina não é verificada na DTG, visto ser de natureza complexa e decompor em ampla faixa de temperatura, formando uma longa cauda durante o processo de carbonização da biomassa representado na região V (ABOYADE et al., 2013).

3.2 Determinação da faixa de temperatura para análise cinética

Para medir os parâmetros cinéticos na região de pirólise com os dados da termogravimetria, deve ser escolhida, primeiramente, a faixa de temperatura que englobe a decomposição de todos os componentes, bem como que inclua toda a região de decaimento de massa normalizada para as quatro taxas de aquecimento.

Desta forma, as faixas escolhidas como candidatas para representar a pirólise no presente estudo foram 150-400 °C, 170-440 °C, 180-380 °C, 180-400 °C, 180-420 °C e 190-430 °C, com base nas seguintes observações para todas as quatro taxas de aquecimento:

Início da faixa de pirólise:

- a) 150 °C: Observa-se pela Figura 3.2 que nessa temperatura, ocorre a intersecção nas curvas de DTG e termina-se a evaporação de água. Inicia-se também a ocorrência de novas reações, com novo aumento de dW/dt para todas as taxas de aquecimento;
- b) 170, 180 e 190 °C: escolheram-se também estas temperaturas pelo começo de decaimento de massa de forma mais expressiva para as taxas de 5, 10, 15 e 20 °C/min respectivamente.

Fim da reação de pirólise:

c) Pelas Figuras 3.1 e 3.2, temperaturas superiores ao pico de decomposição da celulose com estabilização do decaimento de massa dW/dt e início de formação de resíduo carbonoso (lignina) podem ser indicativas de final da pirólise. Selecionaram-se, assim, as temperaturas: 380 °C, 400 °C, 420 °C, 430 °C e 440 °C na tentativa de determinar qual é o ponto final da reação da mesma.

3.3 Avaliação dos Métodos Isoconversionais Diferencial e Integral – Energia de ativação

Das seis faixas candidatas a representar a pirólise, as faixas de 150-400 °C, 170-440 °C e 180-380 °C foram desconsideradas pelo fato de: (1). Observa-se que entre 150 °C-180 °C (Figura 3.2), a perda de massa não foi expressiva (<1% para todas as taxas de aquecimento), insuficientes para se caracterizar a pirólise. Assim, as duas primeiras faixas foram desconsideradas. (2) Pela Figura 3.2, observa-se que o pico de decomposição da celulose está próximo à temperatura de 380 °C, desta forma, a temperatura de pico não é adequada para demarcar o final da pirólise e sim ao final do pico respectivo.

Nas Figuras 3.3 a 3.5 estão mostradas as linearizações obtidas com o método de Friedman (FD), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Coats-Redfern Modificado (CRM) para as três faixas de temperatura candidatas restantes para representar a reação de pirólise: 180-400 °C, 180-420 °C e 190-430 °C. As faixas 150-400 °C, 170-440 °C e 180-380 °C estão apresentadas no Apêndice A e os coeficientes angular, linear, R^2 para todas as 6 faixas de temperatura estão mostrados no Apêndice B.

Os coeficientes angular e linear, R^2 e energia de ativação para cada conversão (entre $\alpha=0,05$ a $0,95$) estão mostrados no Apêndice B.

Através das Figuras 3.3a a 3.5a e Apêndice A, observa-se a sobreposição das curvas até conversão de 0.20 pelo método de Friedman para todas as faixas de temperatura. Tal sobreposição é referente possivelmente à decomposição de extrativos (açúcares). Neste processo, a energia de ativação variou pouco ao aumentar a temperatura, gerando sobreposição dos dados. Não se observa, porém, sobreposição das curvas aplicando métodos integrais de OFW e CRM (Figuras 3.3b,c a 3.5b,c), denotando uma maior definição das energias de ativação em função da conversão em comparação ao método diferencial de Friedman. Foram observadas neste mesmo método, variações na concavidade das linhas de conversão durante a extensão da reação de pirólise, com baixo paralelismo e maior afastamento da linearidade entre as mesmas, sugerindo a ocorrência de múltiplas reações durante a decomposição térmica da biomassa.

Este efeito não é observado nos métodos integrais (Figuras 3.3b,c e 3.5b,c), pois os mesmos dependem apenas das taxas de aquecimento (OZAWA, 1965; FLYNN e WALL, 1966; BRAUN et al., 1991). É possível identificar, em todas as linearizações para todas as faixas de temperatura, uma maior separação de linhas entre $\alpha = 0,05$ e $0,10$, possivelmente relacionada à liberação de extrativos de menor quantidade (terpenoides, gorduras, resinas, óleos essenciais) (MOHAN et al., 2006) decompostos concomitantemente a sacarose; mudança de inclinação e espaçamento entre as linhas de conversão de $\alpha = 0,30-0,35$ em comparação à $\alpha=0,35-0,40$, assim como para as faixas de $0,60-0,65$ em relação à $0,65-0,70$, devido a possíveis reações secundárias. Além disso, houve uma maior alteração da inclinação em $\alpha = 0,90-0,95$ referindo-se ao início do estágio de carbonização com decomposição principal de lignina.

Verifica-se ainda pelas Figuras 3.3b,c a 3.5b,c, semelhanças na inclinação e afastamento das linearizações, e presença de paralelismo para as conversões em todos os métodos, entre $\alpha=0,05-0,30$, $0,35-0,65$, $0,70-0,90$, aproximadamente para todas as três faixas de temperatura nos métodos de OFW e CRM. Identificaram-se, assim, três regiões de decomposição: extrativos, hemicelulose e celulose, respectivamente. Desconsiderou-se o último ponto de conversão, por apresentar E_a mais discrepante em relação aos demais. Podem-se delimitar melhor as três regiões citadas ao construir um gráfico de taxa de conversão com relação à temperatura, da/dT , em função da conversão, α , para cada faixa de temperatura.

Observa-se pela Figura 3.6, regiões de aceleração e desaceleração de da/dT em con-

Figura 3.3. Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 180-400 °C

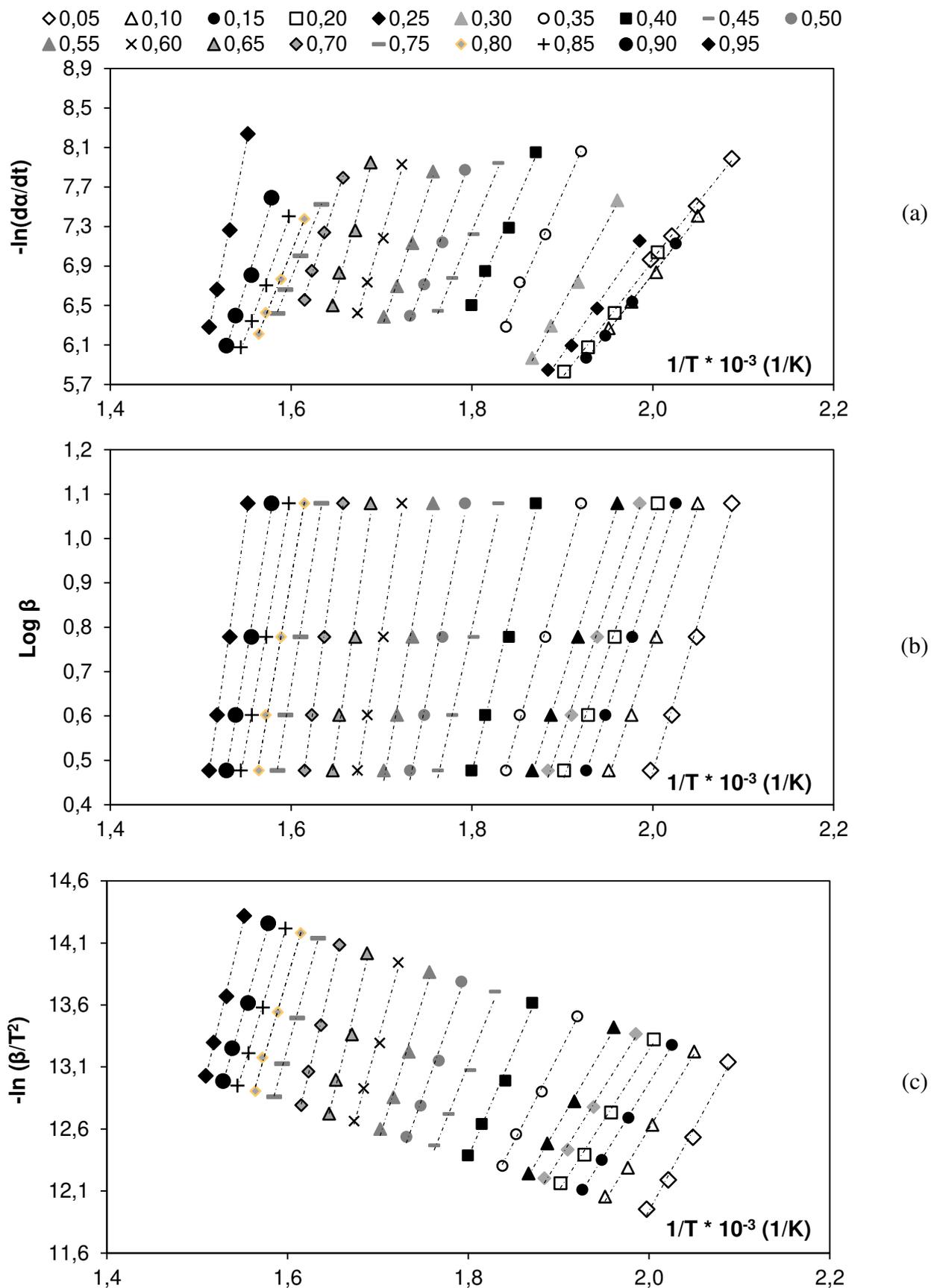


Figura 3.4. Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 180-420 °C

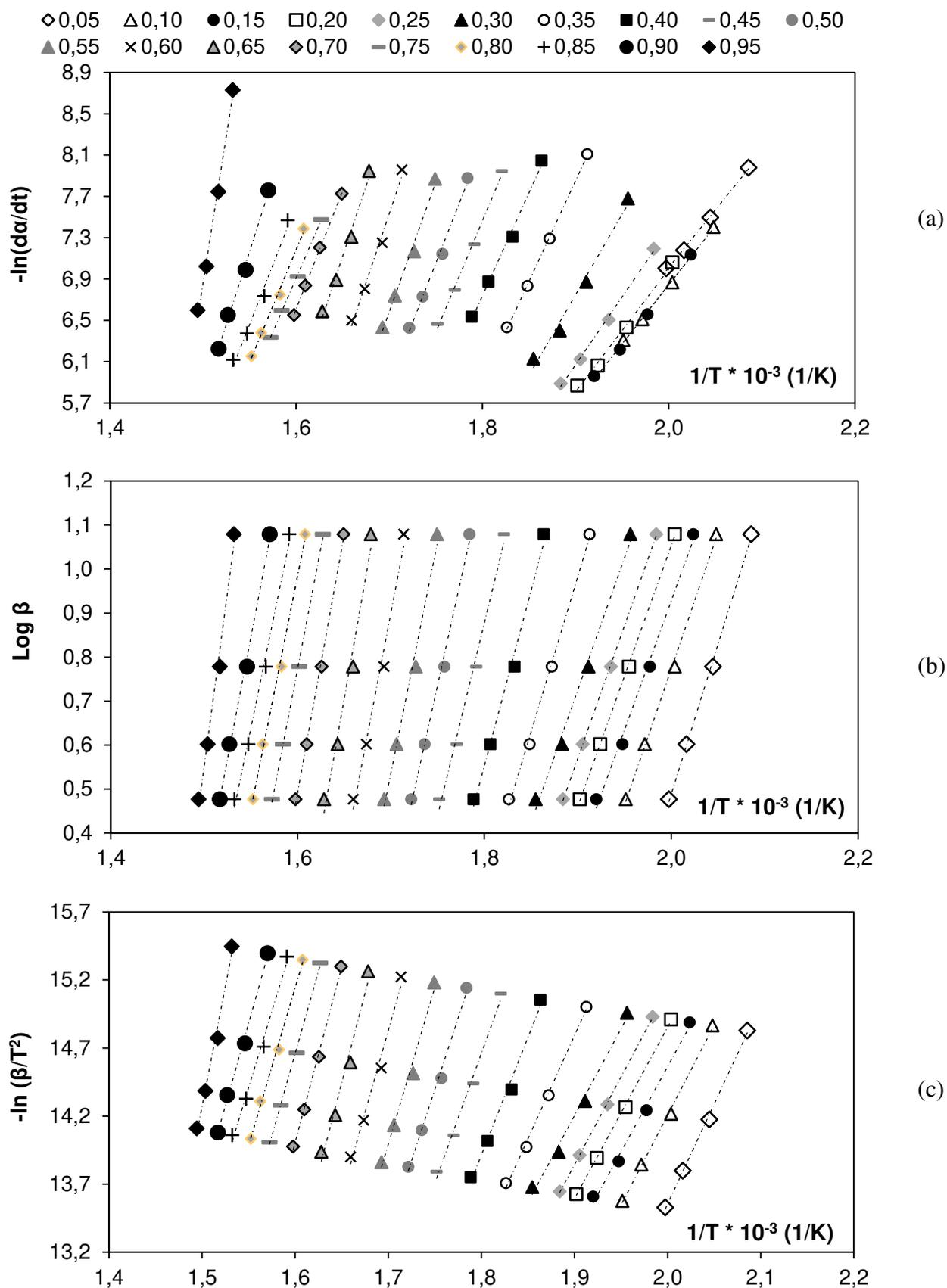
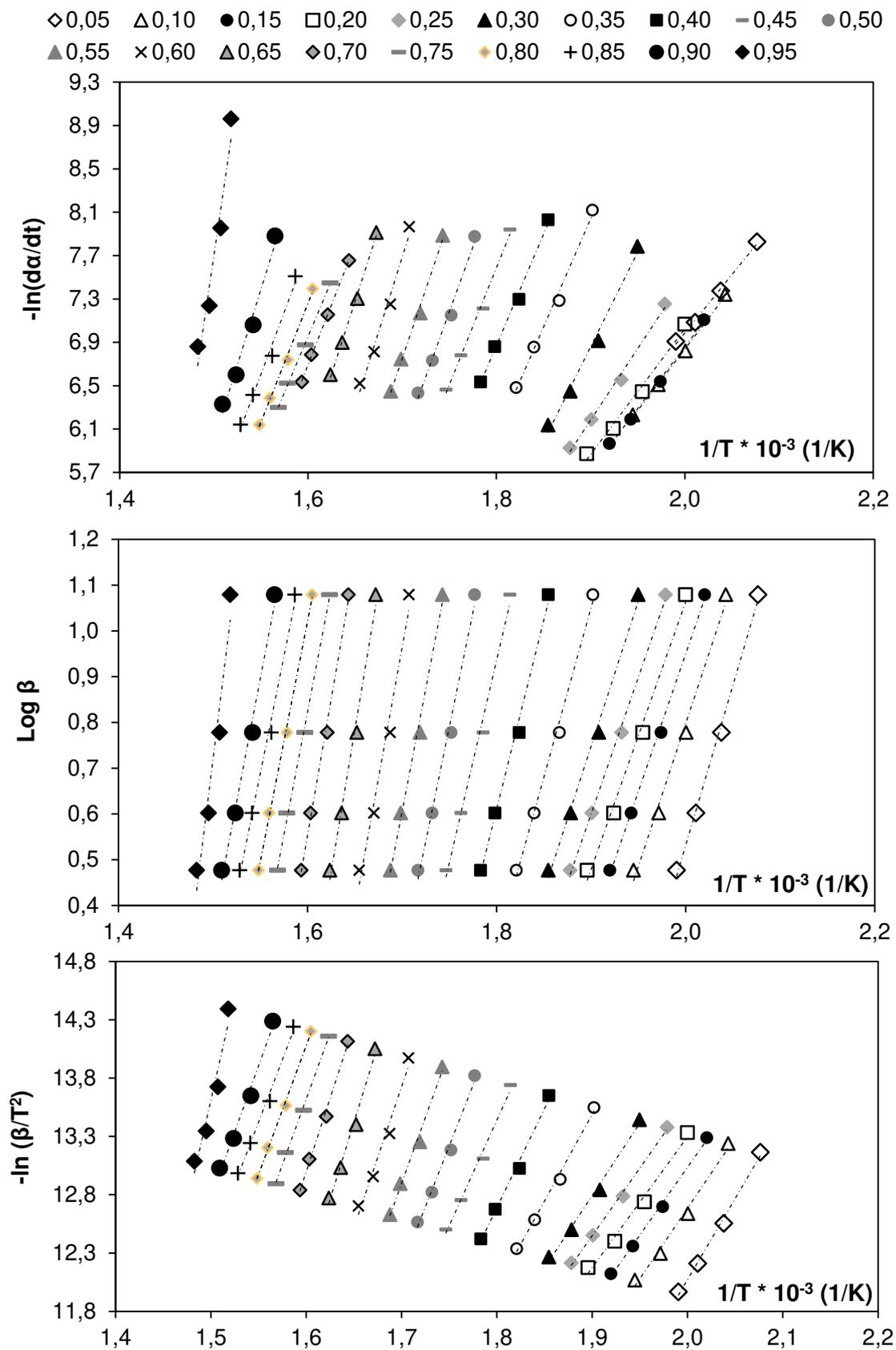


Figura 3.5. Linearizações obtidas com o uso do método FD (a), OFW (b) e CRM (c) para a faixa entre 190-430 °C



junto com o perfil de energia de ativação obtido com os métodos isoconversionais (FD, OFW, CRM) para as três faixas de temperatura selecionadas considerando $\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo similar às demais taxas de aquecimento. Nessas regiões, predominaram as decomposições dos extrativos, hemicelulose e celulose nas faixas candidatas à pirólise (180-400 $^{\circ}\text{C}$, 180-420 $^{\circ}\text{C}$ e 190-430 $^{\circ}\text{C}$).

A Tabela 3.1 mostra a região de conversão para cada componente decomposto, bem como a faixa de temperatura correspondente e as energias de ativação respectivas aos mesmos na pirólise. Todos os dados estão apresentados no Apêndice B e as faixas de temperatura para cada região são referentes à média e ao desvio padrão das temperaturas nas quatro taxas de aquecimento aplicadas. Observa-se que a variação das energias de ativação foi maior aplicando Friedman do que OFW e CRM, sendo maior também para a faixa de temperatura 180-400 $^{\circ}\text{C}$ em relação às demais faixas, sendo maiores para a região da hemicelulose.

Observa-se nas Figuras 3.6 a,b,c, que as energias de ativação se comportam de forma semelhante para as três faixas de temperatura, apresentando o mesmo perfil em função da conversão:

- a) Menores energias de ativação entre 0,05 e 0,30 referente aos extrativos, variando de 89-140 kJ/mol, de forma crescente em relação à conversão pelo método de Friedman e decrescente pelos métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall e Coats-Redfern-Modificado, além do Avançado de Vyazovkin para as três faixas de temperatura;
- b) Aumento da energia de ativação atingindo picos de 275 kJ/mol (180-400 $^{\circ}\text{C}$), 225 kJ/mol (180-420 $^{\circ}\text{C}$) e 230 kJ/mol (190-430 $^{\circ}\text{C}$) entre 0,35 e 0,65. Além disso, diferentemente do item anterior, um aumento da energia de ativação em função da conversão foi observado para todos os métodos;
- c) Relativa estabilização da energia de ativação entre $\alpha=0,70$ e 0,90, visto que a biomassa se encontra praticamente decomposta em altas conversões, como relatou Rueda-Ordóñez e Tannous (2015). Observa-se assim crescimento em menor proporção da energia de ativação no método de Friedman, e decréscimo da mesma, nos demais métodos até $\alpha=0,90$.

Para a última conversão ($\alpha = 0,95$), a energia de ativação variou consideravelmente, principalmente aplicando o método diferencial de Friedman, atingindo energias de ativação

Figura 3.6. Taxa de conversão em função da conversão com relação à temperatura (α) obtida pelo método isoconversional de Friedman para a faixa de 180-400 °C (a), 180-420 °C (b) e 190-430 °C (c) ---- $\beta=10$ °C/min

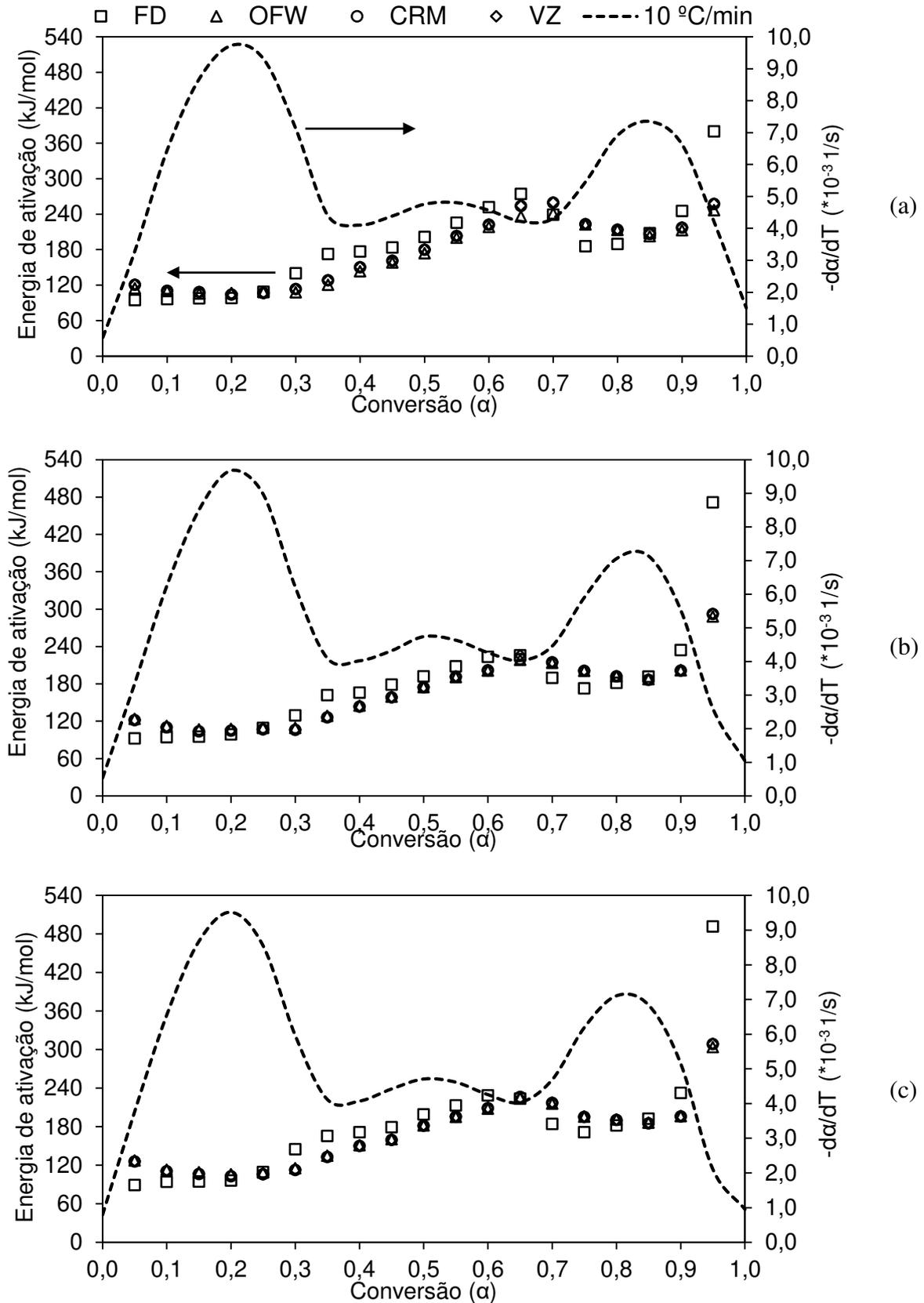


Tabela 3.1. Região de predominância dos principais componentes e energias de ativação aparente para diferentes métodos isoconversionais

Faixa de temperatura selecionada (°C)	Componente predominante	Faixa de conversão	Faixa de temperatura (°C)	E_a , FD (kJ/mol) (*10 ³)	E_a , OFW (kJ/mol) (*10 ³)	E_a , CRM (kJ/mol) (*10 ³)	E_a , VZ (kJ/mol) (*10 ³)
180-400	Extrativos	0,05-0,30	217,5 ± 9,3 - 251,1 ± 11,2	94,7-140,0	114,6-105,5	120,7-104,1	121,0-104,5
	Hemicelulose	0,35-0,65	260,9 ± 10,3 - 327,7 ± 6,7	172,6-274,4	120,7-236,2	127,9-254,0	128,3-254,4
	Celulose	0,70-0,90	339,3 ± 6,9 - 372,0 ± 9,1	185,8-254,6	241,1-202,6	259,4-206,5	259,8-207,5
180-420	Extrativos	0,05-0,30	218,1 ± 9,2 - 253,0 ± 11,9	92,5-129,4	123,6-106,8	121,9-103,9	122,2-104,2
	Hemicelulose	0,35-0,65	263,3 ± 10,6 - 332,2 ± 7,9	162,1-225,9	128,5-218,7	126,2-219,9	126,6-225,9
	Celulose	0,70-0,90	344,0 ± 8,4 - 376,3 ± 9,9	173,0-234,4	214,0-187,6	214,8-186,7	215,2-187,1
190-430	Extrativos	0,05-0,30	219,8 ± 9,0 - 254,0 ± 11,3	89,4-144,8	127,7-106,0	126,1-102,9	126,4-103,3
	Hemicelulose	0,35-0,65	265,4 ± 10,1 - 334,4 ± 7,7	165,8-228,8	134,8-224,9	132,8-226,4	133,2-223,9
	Celulose	0,70-0,90	346,0 ± 8,4 - 378,4 ± 10,2	171,4-225,8	216,1-186,4	216,9-185,3	217,4-185,8

mais altas (380,1; 471,7; 491.8 kJ/mol, respectivamente), por ser muito sensível a variação da taxa de conversão com relação a temperatura (ANCA-COUCE, 2016). Portanto, foi desconsiderada para faixa escolhida de pirólise.

Para todas as faixas de temperatura, a aplicação do método de Friedman (FD), mostrou um perfil de E_a com maior oscilação do que para os métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern Modificado (CRM) e Vyazovkin para toda faixa de conversão, devido a dependência do mesmo com a taxa de conversão ($d\alpha/dt$).

No Apêndice C estão mostradas as energias de ativação obtidas pelo método de Friedman e pelo Método de Vyazovkin para cada ponto de conversão entre $\alpha=0,05$ a $0,95$ para os três cortes selecionados bem como a diferença percentual considerando Vyazovkin como referência e a função resíduo minimizado (Φ) para todo ponto de conversão.

Verifica-se pela análise das Tabelas C.1-C.3, que o erro relativo ER_{VZ-FD} entre as energias de ativação de Vyazovkin em relação à Friedman, atingiu valores médios menores que 10% para todas as faixas de temperatura (-5,7%, -5,4% e -5,1% para 180-400, 180-420 e 190-430 °C, respectivamente). As diferenças são negativas porque a energia de ativação média de Friedman foi maior que por Vyazovkin para as três faixas de temperatura.

Observa-se ainda similaridade do valor predito para o mínimo do resíduo Φ por Vyazovkin e Dollimore (1996) $[N(N-1)]$, onde N é o número de taxas de aquecimento empregadas. Assim, para quatro taxas de aquecimento e para um ponto de conversão, tem-se $\Phi_{\text{mínimo}} = 12$ e para 19 pontos de conversão ($\alpha=0,05-0,95$), obtêm-se, conseqüentemente, $\Phi_{\text{mínimo}}=228$ ($19 \times 12=228$), comprovando assim a aplicação do método de Vyazovkin (seções 1.6.2.3 e 2.2.4.4).

3.4 Determinação da Função de Conversão mediante o Método das Master Plots

O modelo de reação foi determinado mediante o método das *Master Plots*, conforme recomendado por Vyazovkin *et al.* (2011). A energia de ativação média aplicada foi a obtida pelo método de Vyazovkin para toda a faixa de conversão pela maior robustez e precisão intrínseca ao método (VYAZOVKIN e DOLLIMORE, 1996). A faixa final de temperatura escolhida para a pirólise foi obtida pela análise do parâmetro estatístico do desvio médio (DM_{master}) na tentativa de encontrar o melhor ajuste ao mecanismo de reação disponível na literatura. Simulou-se diferentes intervalos de conversão α , na tentativa de minimizar o desvio médio supracitado.

Dentre todas as Master Plots analisadas, apenas as que representam mecanismo de reação do tipo ordem n entre as ordens 4 e 10 foram representativas para a pirólise da biomassa considerando-se apenas o ajuste matemático, sem significado físico. No apêndice D, encontram-se as demais curvas obtidas para os modelos de Difusão, Nucleação e Taxas sigmoidais obtidas para o híbrido. O melhor modelo, que representou menor DM_{master} , foi do tipo F_6 (Tabela 3.2). Já com relação as faixas de temperatura selecionadas, a faixa de 180-420 °C foi a escolhida para a pirólise, por apresentar menor desvio entre as máster plots experimentais e teóricas, para a faixa de conversão entre 0,05 a 0,75. Na Tabela 3.2 também estão mostrados os desvios médios, DM_{master} , para todas as faixas de temperatura para cada taxa de aquecimento, bem como a média para todas as taxas, \overline{DM}_{master} . Assim sendo, tais configurações foram as escolhidas para obtenção posterior do método da linearização e da simulação do passo único.

Tabela 3.2. Energias de ativação, mecanismo de reação F_6 e desvios médios respectivos para diferentes faixas de temperaturas

Faixa de Temperatura (°C)	Intervalo de conversão Escolhida	Energia de ativação (kJ/mol)	Taxa de aquecimento (°C/min)	DM_{master} (%)	\overline{DM}_{master} (%)
180-400	0,05-0,75	163,19	5	14,9	10,5±3,7
			10	12,1	
			15	8,5	
			20	6,6	
180-420	0,05-0,75	153,08	5	10,7	8,1±1,9
			10	7,8	
			15	6,2	
			20	7,9	
190-430	0,05-0,75	155,65	5	11,8	8,3±2,6
			10	8,8	
			15	6,1	
			20	6,6	

Em relação à faixa de temperatura final escolhida (180-420 °C), no último ponto de conversão (0,95), a energia de ativação variou consideravelmente e foi desconsiderada, como pode ser visto na Figura 3.6b. A variação entre a amplitude das energias (máxima e mínima) em relação à média da faixa foi maior que 30% ($\Delta E_a = 76,35 \pm 7,33\%$), entre $\alpha = 0,05-0,90$. Segundo Vyazovkin et al. (2011), quando isso ocorre, são sugeridos modelos multi-componentes. Tal análise é importante pelo fato dos métodos isoconversionais promoverem a base para a estimativa dos parâmetros cinéticos para modelos mais precisos e pelo uso prático em simuladores.

A Figura 3.7 mostra as *Master Plots* experimentais e teóricas para o modelo de reação de Ordem-n (F4-F10) obtidas para $\alpha = 0,05$ a $0,75$ para a faixa de temperatura escolhida (180-420 °C).

No apêndice E estão apresentados outros parâmetros estatísticos aplicados para a escolha dos melhores modelos de reação, sendo estas: Soma absoluta dos erros (*SAE*), Soma quadrática dos erros (*SQE*), Erro relativo médio (*ERM*), Erro relativo médio absoluto (*ERMA*), chi-quadrado (X^2), Desvio médio percentual de Marquadt's (*DMPM*) e Coeficiente de determinação (R^2). Observou-se que os parâmetros *SAE* e *SQE*, que levam em conta, respectivamente, a minimização da soma absoluta e a diferença quadrática entre as funções de conversão teórica e experimental, respectivamente e X^2 , que utiliza a minimização quadrática dos mesmos em relação aos dados experimentais para todo α , assim como *DM_{master}* foram os que acusaram o modelo F₆ como de melhor ajuste para a faixa de conversão 0,05-0,75. No entanto, o parâmetro *DM_{master}* foi o escolhido dentre os demais por apresentar menor valor.

Verificou-se ainda que os demais parâmetros estatísticos foram menos representativos para $\alpha = 0,05-0,75$ (*ERM*, *ERMA*, *DMPM*). Além disso, constatou-se que o coeficiente de determinação, avalia melhor similaridade quanto à dispersão dos pontos experimentais em torno das curvas teóricas, mas não a distância entre as funções de conversão propriamente ditas.

A Tabela 3.3 mostra as energias de ativação aparente (com efeitos de transferência de massa) para todos os métodos isoconversionais (FD, OFW, CRM e VZ) para o cenário escolhido pelo método das *Master Plots* (intervalo de conversão $\alpha = 0,05$ a $0,75$ e faixa de temperatura de 180-420 °C).

Figura 3.7. Master Plots experimentais e teóricas para ordem reação n para 180-420 °C

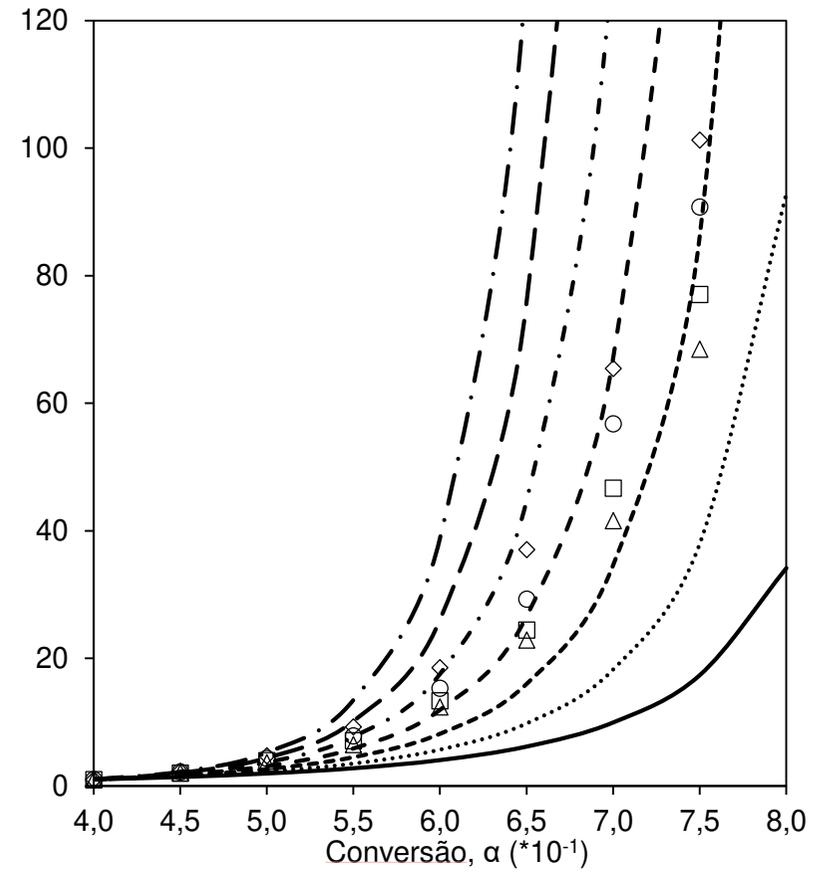
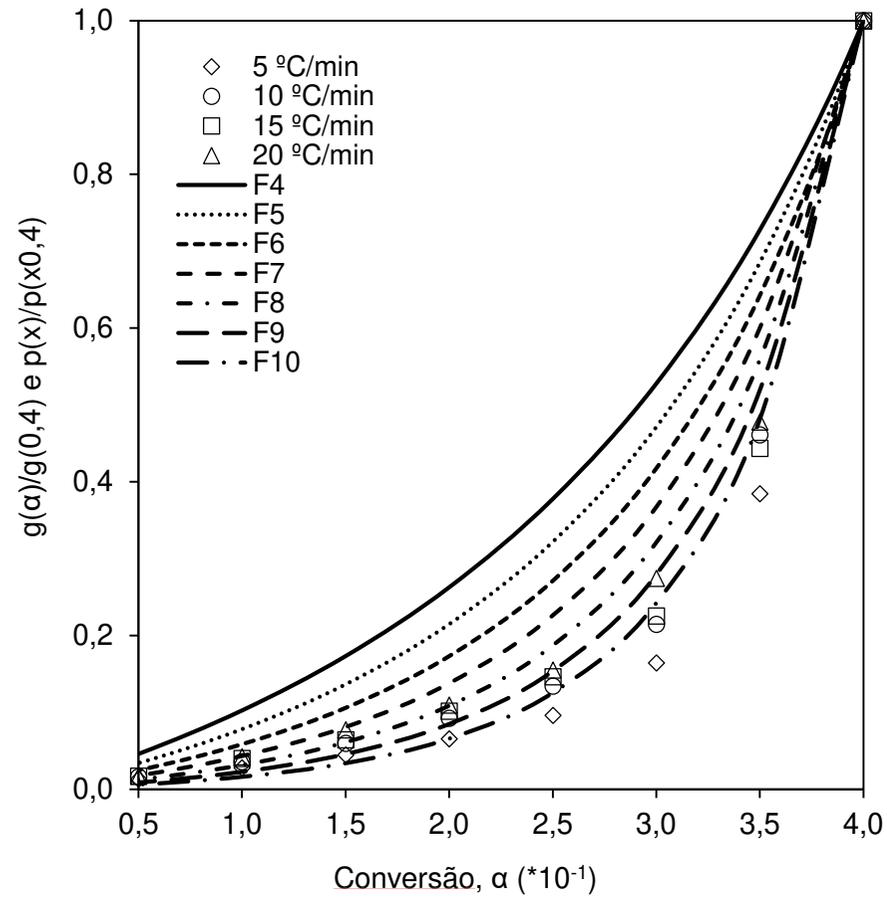


Tabela 3.3. Energias de ativação obtida pelos métodos isoconversionais integrais para 180-420 °C e conversão entre 0,05-0,75

Modelo isoconversional	Energias de ativação aparente (kJ/mol)	Energia de ativação média aparente (kJ/mol)
FD	92,5-225,9	155,9±48,7
OFW	106,8-218,7	153,6±42,9
CRM	103,9-219,9	152,3±44,4
VZ	104,2-225,9	153,1±45,1

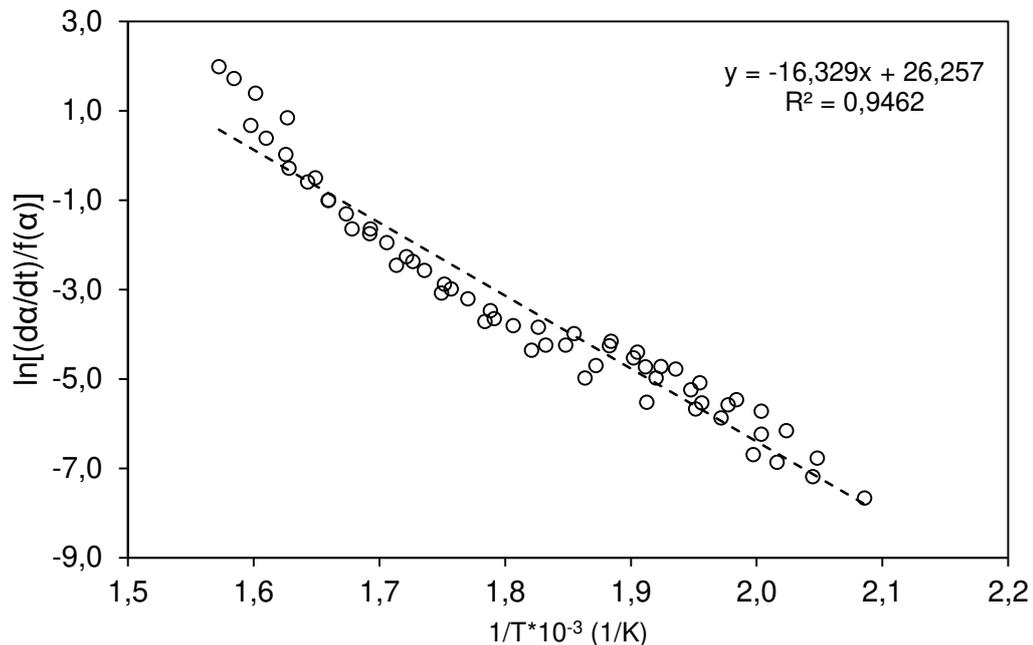
3.5 Determinação dos Parâmetros Cinéticos Mediante Método de Linearização

Utilizando a faixa de temperatura (180-420 °C), a função de conversão F_6 e o intervalo de conversão escolhidos na seção 3.5 ($\alpha=0,05-0,75$), aplicou-se o método da linearização para obter a energia de ativação e fator pré-exponencial a serem utilizados para validação de passo único, onde a energia de ativação média, \bar{E}_a , obtida pelo método isoconversional não deve divergir em mais de 10% da energia de ativação calculada pelo método da linearização (JANKOVIC, 2008; RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015).

Os parâmetros cinéticos (E_a, A) obtidos pelo método da linearização para o intervalo de conversão $\alpha=0,05-0,75$ foram: $E_a= 135,76$ kJ/mol e $A= 2,53 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, considerando a função de conversão de reação de 6ª ordem (F_6). Estes resultados puderam ser validados para o modelo de passo único visto que o erro entre as energias de ativação para todos os métodos isoconversionais foram próximos à 10%, a saber: Friedman (155,94 kJ/mol, ER_{FD} de 12,94%), Ozawa-Flynn-Wall (153,59 kJ/mol, ER_{OFW} de 11,61%), Coats-Redfern Modificado (152,33 kJ/mol, ER_{CDM} de 10,88%) e Vyazovkin (153,08 kJ/mol ER_{VZ} de 11,31%).

Como o eixo das abscissas é dado por $1/T \cdot 10^{-3}$, o cálculo da energia de ativação foi dado pelo produto do coeficiente angular da reta (Figura 3.8) pela constante universal dos gases multiplicado por 1000.

Figura 3.8. Resultado do método da linearização para modelo F6 e intervalo de conversão de 0,05-0,75

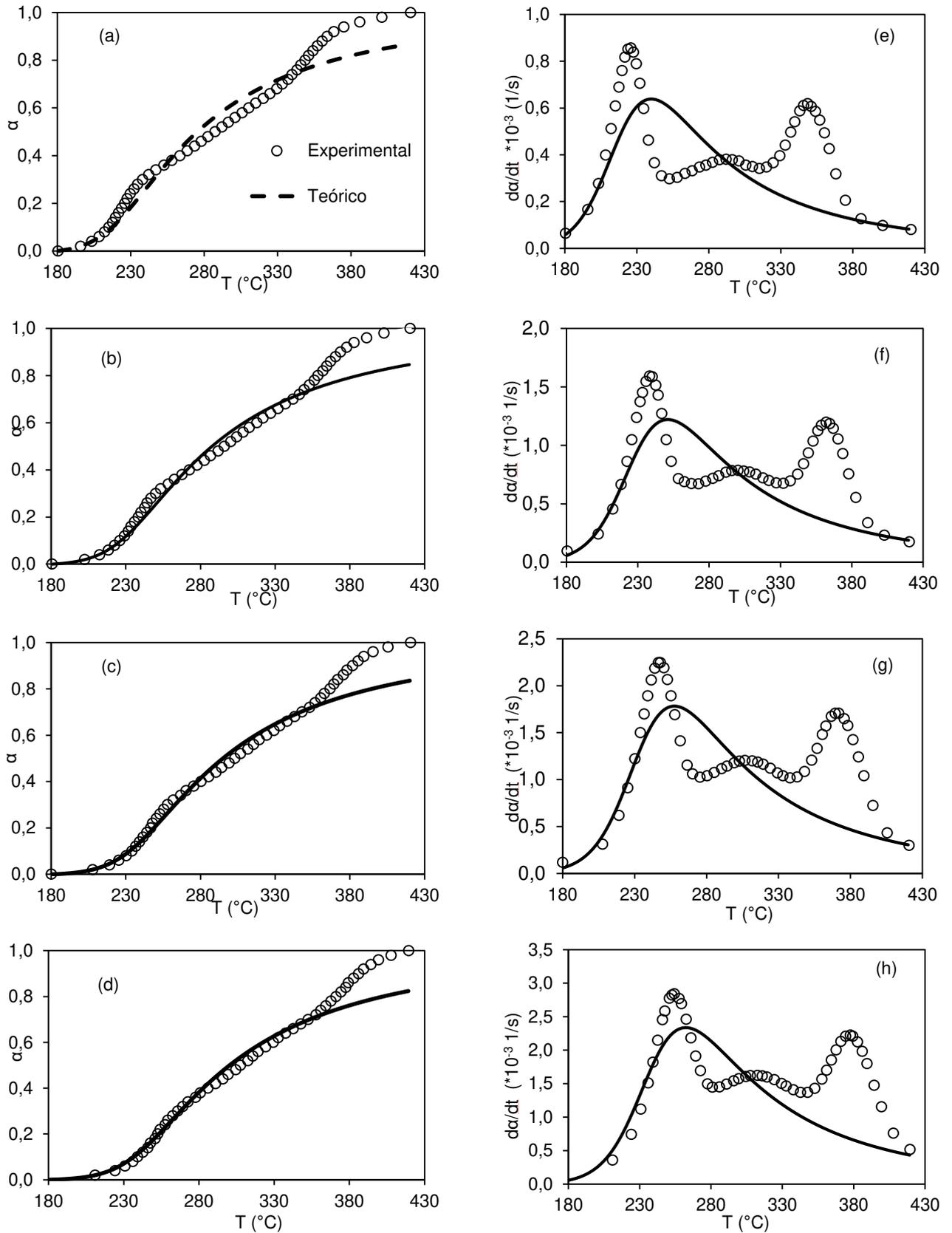


3.6 Resultados dos modelos passo único e das ERPI

A modelagem da reação de decomposição térmica considerando passo único (método global) levou em consideração a chamada tríplice cinética. Desta forma a mesma foi feita considerando a função de conversão, $f(\alpha)$, obtida através do método das Master Plots para 180-420 °C (F_6), bem como a energia de ativação e fator pré-exponencial, do método da Linearização (135,76 kJ/mol e $2,53 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$). O número de dados para aplicação deste método foi de 574, 288, 193 e 145 pontos para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min para 180-420 °C, respectivamente. A Figura 3.9 mostra os resultados obtidos para a conversão e taxa de conversão aplicando modelo de passo único para todas as taxas de aquecimento, em que a curva pontilhada representa os dados experimentais e a curva tracejada (não contínua) representa os dados teóricos para todas as taxas de aquecimento.

Observa-se que em relação à conversão (Figura 3.9 a-d), os dados teóricos foram bastante representativos para todas as taxas de aquecimento antes de $\alpha = 0,4$, exceto para 5°C/min, ligeiramente superestimada entre 0,4 e 0,75 e subestimada após $\alpha = 0,75$ em relação aos dados experimentais. Segundo Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), tal comportamento sugere uma modificação do modelo de reação. A taxa de conversão teórica está apresentada

Figura 3.9. Conversão (a-d) e taxa de conversão (e-h) obtidos para as quatro taxas de aquecimento aplicando modelo de reação de passo único



na Figura 3.9e-h por apenas um pico variando de 240-260 °C para 5-20 °C/min, enquanto que os dados experimentais compreendem três picos distintos. Isso sugere a ocorrência de múltiplas reações para decomposição de biomassa, como apontado por Vyazovkin et al. (2011) com a presença de picos bem definidos de decomposição da biomassa.

Como pode ser visto na Tabela 3.4, o desvio médio (DM) para o modelo de etapa única foi de 10,0, 9,7, 9,3 e 8,9% e 21,9, 20,8, 20,8 e 21,0% para as conversões e taxas de conversão nas quatro de aquecimento. Desta forma, como o desvio médio foi superior a 5% para ambos os casos, não foi possível validar este método como representação da reação de decomposição da biomassa (ÓRFÃO et al., 1999; RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015; GUIMARÃES, 2016; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019), sugerindo um modelo de múltiplas reações.

A simulação da conversão e da taxa de conversão considerando o modelo de múltiplas reações (ERPI) foi feita empregando os valores médios aproximados das energias de ativação obtidos pelas isoconversionais (FD, OFW, CRM e VZ) para cada componente (Tabela 3.3), extrativos ($\alpha=0.05-0.30$), hemicelulose ($\alpha=0.35-0.65$), celulose ($\alpha=0,70-0.90$), como chutes iniciais (Extrativos: 100 kJ/mol, Hemicelulose: 150 kJ/mol, Celulose: 200 kJ/mol). As energias individuais de cada método se encontra na Tabela 3.4. Para a lignina, foi utilizado o valor médio da faixa de 40-70 kJ/mol (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015; GUIMARÃES, 2016) como estimativa inicial. O número de dados para este método foi de 1792, 898, 596 e 449 pontos para 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente, considerando a faixa de 150 a 900 °C. As taxas de conversão não variaram significativamente de 650 a 900°C e não foram representadas na Figura 3.10.

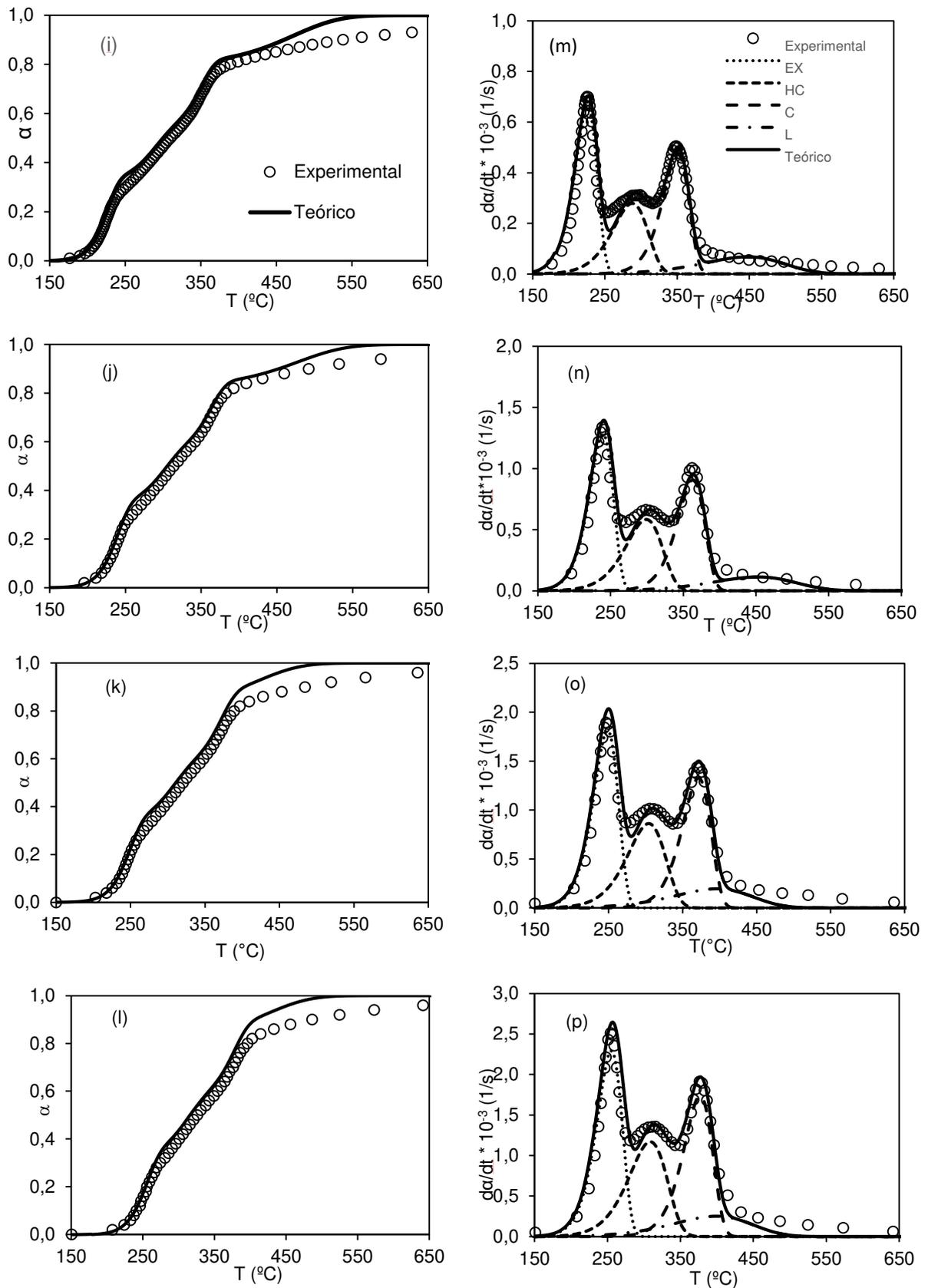
A Figura 3.10 mostra os resultados aplicando este modelo em que as conversões (Figura 3.10 i-l) e taxas de conversão (Figura 3.10 m-p) experimentais estão representadas pela curva pontilhada, para todas as taxas de aquecimento e as teóricas por curvas tracejadas não-contínuas para cada componente, onde suas regiões de decomposição foram respectivamente: extrativos (150-290 °C), hemicelulose (200-370 °C), celulose (260-420 °C) e lignina (250 -900 °C).

As energias de ativação, fator pré-exponencial, ordem de reação e fração para cada componente em todas as taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 °C/min) aplicando ERPI estão apresentadas na Tabela 3.4. Tais parâmetros cinéticos, nesta ordem, em relação aos extrativos, hemicelulose, celulose e lignina foram de 133,1-137,0, 102,9-103,9, 174,0-174,1 e 61,9-68,2 kJ/mol; $1.7 \cdot 10^{11}$ - $6.2 \cdot 10^{11}$, $1.7 \cdot 10^7$ - $2.1 \cdot 10^7$, $1.6 \cdot 10^{12}$ - $2.0 \cdot 10^{12}$ e 71.0-200.0 1/s; 1,0-1,5 e 0,17-0,33, respectivamente.

Tabela 3.4. Parâmetros cinéticos obtidos para a cana-híbrida nas abordagens de passo único e múltiplas reações (ERPI)

Biomassa	Diâmetro (μm)	Método	Condições da TG			Parâmetros cinéticos			Validação				
			Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Faixa de conversão, α	$E_{a,\alpha}/E_i$ (kJ/mol)	A (1/s)	n	F	AD_{α} (%)	$AD_{da/dt}$ (%)		
Cana híbrida	210-297	FD	5; 10; 15; 20	180-420	0,05-0,30	92,5-129,4	-	-	-	-	-		
		FWO				106,8-123,6	-	-	-	-			
		CRM				103,9-121,9	-	-	-	-			
		VZ				104,2-122,2	-	-	-	-			
		FD			0,35-0,65	162,1-225,9	-	-	-	-			
		FWO				128,5-218,7	-	-	-	-			
		CRM				126,2-219,9	-	-	-	-			
		VZ				126,6-225,9	-	-	-	-			
		FD			0,70-0,90	173,0-234,4	-	-	-	-			
		FWO				187,6-214,0	-	-	-	-			
		CRM				186,7-214,8	-	-	-	-			
		VZ				187,1-215,2	-	-	-	-			
		VZ	0,05-0,75	153,1 \pm 45,1	-	-	-	-					
		Linearização		5	0,05-0,75	135,8	2,5 10 ¹¹	6	-	10,0	21,9		
				10						9,7	20,8		
				15						9,3	20,8		
				20						8,9	21,0		
				ERPI	5	150-900	10 ⁻⁶ -1,0	EX:133,7	6,2 10 ¹¹	1	0,32	4,9	4,7
			HC:103,9					1,7 10 ⁷	1	0,21			
			C:174,0					2,0 10 ¹²		0,27			
			L:68,2					71,0		0,20			
			10				EX:130,0	1,8 10 ¹¹	1	0,33	3,5	4,4	
							HC:103,9	1,9 10 ⁷	1	0,23			
							C:174,0	1,7 10 ¹²	1	0,27			
	L:63,0	81,0					5	0,17					
	15	EX:131,0	1,9.10 ¹¹				1	0,32	4,7	4,7			
		HC:103,9	2,3 10 ⁷				1	0,23					
		C:174,1	1,7 10 ¹²				1	0,27					
		L:63,0	200,0				5	0,18					
	20	EX:131,0	1,7.10 ¹¹	1	0,31	4,8	4,7						
		HC:102,9	2,1.10 ⁷	1	0,24								
		C:174,1	1,6 10 ¹²	1	0,27								
		L:61,9	200,0	1	0,18								

Figura 3.10. Conversão (i-l) e taxa de conversão (m-p) obtidos para as quatro taxas de aquecimento aplicando modelo de múltiplas reações (ERPI)



Os desvios médios (Tabela 3.4) foram de 3,5-4,8% e 4,4-4,7% para as conversões e taxas de conversão, respectivamente. Esses desvios são inferiores a 5%, indicando boa concordância com os dados experimentais aplicando as ERPI, provando que a decomposição da biomassa foi governada por múltiplas reações (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015).

3.7 Comparação dos resultados dos parâmetros cinéticos com dados da literatura para modelo de passo único e ERPI

Os dados da literatura envolvendo resíduos e canas energia estão dispostos na Tabela 3.5 para efeito comparativo com o presente trabalho (Tabela 3.4), versando sobre as energias de ativação nos métodos das isoconversionais e no método das paralelas, ERPI, para cada componente. Palma et al. (2019) utilizou o método de Coats e Redfern (1965) original para determinação das energias de ativação aparente. Quanto às energias de ativação dos métodos isoconversionais, pode-se obter as seguintes conclusões acerca dos resíduos (bagaço e palha) e canas-energia em comparação com o híbrido, considerando as faixas de energia de ativação para cada componente.

(a) para conversões baixas (0,05-0,30), nas quais os extrativos governam a decomposição, as energias de ativação variam para os métodos FD, OFW, CRM e VZ (Tabela 3.4) à saber: 92,5-129,4; 123,6-106,8; 121,9-103,9; 122,2-104,2 kJ/mol, respectivamente. Esses resultados diferiram principalmente do limite superior em comparação à cana-energia (Tabela 3.5) *S. robustum* (CARVALHO e TANNOUS, 2017) considerando os métodos OFW e VZ com desvios de 13,1-33,6% e 12,0-36,9%, respectivamente. No entanto, as energias do híbrido mais se aproximaram da variedade de cana-energia *Saccharum spontaneum* (GUIMARÃES, 2016), com variações de 7,4-2,1% e 8,0-2,2%, para os limites inferior e superior respectivamente, bem como para o método CRM (8,0-2,2%). Não foram encontrados nos estudos com resíduos, energias de ativação referente à região dos extrativos.

(b) para conversões intermediárias (0,35-0,65), houve um aumento das energias (162.1-225.9, 128.5-218.7, 126.2-219.9 e 126.6-225.9 kJ/mol) em todos os métodos, referente a faixa em que a hemicelulose governa a reação. Considerando o método FD como referência, os desvios de E_a não foram uniformes entre os resíduos. No entanto, pode-se observar concordância com os limites superior (ABOYADE et al., 2011) e inferior (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015) para bagaço (23,4-0,4%) e palha (5,1-23,0%), respectivamente. A última observação pode ser também vista em (PALMA et al., 2019), aplicando Coats-Redfern, CR, com 38,6-13,6% e 42,6-6,8%, respectivamente. Considerando

Tabela 3.5. Parâmetros cinéticos da literatura para resíduos de cana-de-açúcar e canas-energia abordagens de passo único e múltiplas reações

Referência	Biomassa	Diâmetro (µm)	Método	Condições da TG Massa da amostra (mg) Taxa de aquecimento (°C/min) Temperature range (°C)	Faixa de conversão , α	Parâmetros cinéticos E_{a_i}/E_i (kJ/mol)	A (1/s)	n	F
Aboyade et al. (2011)	Bagaçõ	125-350	FD	20-50 10;20;30;40;50 115-500	0,05-0,5 0,5-0,9	200-225 225-150	-	-	-
Ounas et al. (2011)		200	OFW	20 2;10;20;50	0,1-0,4 0,5-0,8	163-173 227-235	-	-	-
			VZ	170-410	0,1-0,4 0,5-0,8	176-184 236-244	-	-	-
Aboyade et al. (2012)		< 212	ERPI	5-25 5;10;20;30;40;50 105-900	0,0-1,0	EX/HC: 187.6 C: 212,4 L: 94,3	EX/HC: 1.4 10 ¹⁵ C: 6,0 10 ¹⁵ L: 5,5 10 ⁶	EX/HC: 1.4 C: 1,0 L: 4,2	EX/HC: 0.23 C:0.45 L: 0,32
Zanatta et al. (2016)		80-600	OFW	6-15 5;10;15;20;30 178-584	0,2-0,4 0,5-0,8	126,62-140,47 123,69-148,80	-	-	-
Palma et al. (2019)		<850	CR	10 10;13;16;19;22;25;30;35; 40 150-600	0,0-0,4 0,4-0,9	175-190 190-170	-	-	-
Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)	Palha	510	FD	3 1.25;2.5;5;10;15;20;40 200-450	0,2-0,5 0,5-0,8	153,9-174,0 177,5-160,0	-	-	-
Rueda-Ordóñez et al. (2015)		510	ERPI	3 1.25;2.5;5;10 150-900	0,0-1,0	HC: 142 C: 195-212 L: 40	HC: 1,35 10 ¹⁰ C: 3,16 10 ¹³ -8,32 10 ¹⁴ L: 0,34	HC: 1 C: 1 L: 1	HC: 0,27-0,28 C: 0,51-0,54 L: 0,20-0,21
Palma et al. (2019)		<850	CR	10 10;13;16;19;22;25;30;35; 40 150-600	0,00-0,35 0,35-0,85	180-205 205-175	-	-	-
Carvalho e Tannous (2017)	<i>Cana-energia S. robustum</i>	253,5	OFW/ VZ ERPI	10 5;10;20 150-400 150-900	0,05-0,18 0,18-0,45 0,45-0,95 0,0-1,0	107,5-142,7 142,7-180,2 164,2-183,0 EX: 104,7 HC: 153,2 C: 181,1 L: 60	EX: 5,13 10 ⁸ HC: 7,60 10 ¹¹ C: 5,81 10 ¹² L: 1,11 10 ²	EX: 1,05 HC: 1,31 C: 1,02 L: 3,0	EX: 0,13 HC: 0,19 C: 0,43 L: 0,25
Guimarães (2016)	<i>Cana-energia S. spontaneum</i>	501,6	OFW VZ	10 5;10;15 200-390	0,05-0,10 0,15-0,50 0,55-0,95	109,05-114,48 125,41-177,47 185,65-199,33	-	-	-
					0,05-0,10 0,15-0,50 0,55-0,95	106,48-112,40 123,39-177,06 184,89-199,76	-	-	-
Guimarães and Tannous (2019)			CRM		0,05-0,10 0,15-0,50 0,55-0,95	106,19-112,14 123,11-176,82 184,61-199,53	-	-	-
			ERPI	10 5;10;15 200-900	0,0-1,0	EX: 111,26-111,28 HC: 118,63-118,64 C: 194,73-196,78 L: 50,66-50,97	EX: 2,19 10 ⁹ -2,88 10 ⁹ HC: 3,24 10 ⁸ -3,89 10 ⁸ C: 1,02 10 ¹⁴ -1,17 10 ¹⁴ L: 2,14-20,89	EX: 1 HC: 1 C: 1 L: 3	EX: 0,10-0,11 HC: 0,26-0,29 C: 0,31-0,34 L: 0,30

os métodos FWO e / ou VZ, o Ea do híbrido diferiu em relação ao bagaço (26,8-20,9% e 39,0-18,5%, respectivamente) em (OUNAS et al., 2011), mas esteve mais próximo do limite inferior em (ZANATTA et al., 2016) (1,5–35,8%) bem como para as canas energia, *S. robustum* (11,0–17,6% e 12,7–20,2%, respectivamente) (CARVALHO e TANNOUS, 2016) e *S.spontaneum* (GUIMARÃES, 2016) (2,4-18,8% e 2,5–21,6%)), bem como para o método CRM (2,5–19,6%) (GUIMARÃES, 2016).

(c) para altas conversões (0,70-0,90), há uma diminuição de incremento da energia de ativação em função da conversão, indicando a decomposição da celulose. Essa relativa estabilização para altas conversões ocorre porque a biomassa se encontra praticamente decomposta em resíduo carbonoso (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015). Os valores de Ea para este intervalo foram de 173,0-234,4, 214,0-187,6, 214,8-186,7 e 215,2-187,1 kJ/mol para todos os métodos, respectivamente. Usando o método FD, o híbrido divergiu do bagaço em (ABOYADE et al., 2011) com desvios de 30,1 a 36,0% e no limite superior em (RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2015) para a palha de 2,6 a 31,7%.

Em relação aos métodos OFW e VZ, as energias de ativação estão de acordo com o limite inferior do bagaço (OUNAS et al., 2011) (6,1–25,2% e 9,7-30,4%, respectivamente), mas apresentam maiores desvios em Zanatta et al. (2016), variando de (42,2 -20,7%). Para Palma et al. (2019), os resultados foram mais próximos para celulose variando de 11,5-8,9% e 4,6-6,3% para bagaço e palha, respectivamente. No entanto, as energias desses métodos estão de acordo, com o limite superior de *Saccharum robustum* (CARVALHO e TANNOUS, 2016) de 23,3-2,5% e 23,7-2,2%, e ambos os limites foram semelhantes ao híbrido para *Saccharum spontaneum* (GUIMARÃES e TANNOUS, 2016), variando 6,9-1,1% e 7,2-1,2%, respectivamente, assim como para o método de CRM, 7,1-1,1%).

Em relação aos dados da literatura envolvendo as reações paralelas, as energias de ativação do híbrido (Tabela 3.4) divergiram da literatura (Tabela 3.5) (ABOYADE et al., 2012) para o bagaço de cana com uma variação de 81,0, 22,0 e 47,3% em relação aos extrativos/hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Essas diferenças podem ser justificadas, considerando que a faixa de componentes nesse estudo de Aboyade et al. (2012), não representou apenas a decomposição de um único componente e, portanto, há possivelmente interação de mais de um nos parâmetros cinéticos e considerando também que as composições químicas são diferentes entre os estudos. Obteve-se variação de 37,0, 12,0 e 37,5% em relação à Rueda-Ordóñez et al. (2015) para palha de cana em relação à hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. Para as canas-energia, divergiu de 19,8, 47,8, 4,1 e 6,3% para os extrativos, hemicelulose, celulose e lignina em Carvalho e Tannous (2017) e se aproximou principalmente

de Guimarães e Tannous (2019) com uma variação de 14,7, 14,5, 13,0 e 20,4% para os mesmos componentes.

Finalmente, pode-se observar que a energia de ativação para a celulose no híbrido está em concordância com todas as biomassas. No entanto, foi menor em comparação com as canas-energia, indicando maior facilidade para decompor tal componente no híbrido, reduzindo os requisitos de energia necessários para a decomposição da biomassa em âmbito industrial.

Os fatores pré-exponenciais para todas as taxas de aquecimento (Tabela 3.4) divergiram para todos os componentes em relação à literatura (Tabela 3.5) para o bagaço (ABOYADE et al., 2012), para a palha (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015) e para as canas-energia (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019).

Esse desvio pode ser justificado pelo fato do mesmo ser considerado como uma constante de ajuste sem significado físico (VYAZOVKIN et al., 2011; WHITE et al., 2011; RUEDA-ORDÓÑEZ e TANNOUS, 2018). De acordo com Aboyade et al. (2012), é difícil comparar o fator pré-exponencial, porque mesmo uma pequena variação da energia de ativação pode causar uma variação de uma ordem de grandeza na sua magnitude.

A reação de ordem n para as paralelas obtida no híbrido (Tabela 3.4), é concordante com as ordens de hemicelulose e celulose nos estudos (1,0 e 1,4) para bagaço (ABOYADE et al., 2012), palha (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015) e canas-energia (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019). No entanto, a ordem de lignina (1,5) mais se aproximou da palha (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015) com ordem de reação de 1, divergindo da ordem de 3 para as canas-energia (CARVALHO e TANNOUS, 2017; GUIMARÃES e TANNOUS, 2019). Porém, a ordem de reação dos extrativos é similar as canas-energia (Ordem 1)

A fração de decomposição é proporcional à magnitude da taxa de conversão de cada componente, considerando os extrativos como a principal fração pirolisável, e a celulose, hemicelulose e lignina como segunda, terceira e quarta maiores frações, respectivamente (Figura 3.10m-p), denotando finalmente uma simulação confiável para o híbrido.

CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser apresentadas no presente trabalho:

- A suavização da derivada da massa, dm/dt , aplicando *FFT filter* com 6 pontos foi satisfatória para as quatro taxas de aquecimento. Uma vez que com menor número de pontos não se conseguiu diminuir de forma significativa os ruídos antes e depois da faixa de pirólise e com maior número de pontos, o perfil das curvas poderia ter alterado gerando parâmetros cinéticos inconsistentes nos métodos isoconversionais;
- O método de Friedman é mais sensível ao perfil de energia de ativação em função da conversão, mostrando comportamento mais oscilatório que os demais métodos integrais (OFW, CRM, VZ), denotando maiores energias de ativação para maiores conversões em relação aos demais métodos. A energia de ativação média obtida para a faixa de pirólise por este método, bem como para os métodos integrais e de Vyazovkin estão de acordo com a literatura para todas as variedades de cana-energia e resíduos;
- A energia de ativação média obtida em todos os métodos isoconversionais ($160,9 \pm 2,4$ kJ/mol) para a faixa de conversão de 0,05-0,90 foi semelhante aos resíduos da palha (154-178 kJ/mol) e bagaço de cana (165-180 kJ/mol) sendo menor que nas canas-energias *Saccharum spontaneum* (163-178 kJ/mol) e *S. robustum* (171-173 kJ/mol), pela maior presença de extrativos;
- Pelo método de reação de passo único, quanto à escolha das *Master Plots*, o mecanismo de reação que mais se aproximou das curvas experimentais, para a faixa de conversão de $\alpha=0,05$ a $0,75$, foi descrito por reações de ordem n (F_6) para a temperatura entre 180-420 °C com o desvio médio de $8,1 \pm 1,9$ %.
- Não foi possível validar o modelo de reação de passo único, pelo alto desvio médio da conversão e da taxa de conversão para $\alpha=0,05-0,75$ (8,93-9,99% e 20,75-21,89%), pela presença de picos bem definidos de decomposição para cada componente e pela variação da energia de ativação ser maior que 30% em relação à média para $\alpha=0,05-0,90$ ($76,4 \pm 7,3$ %) no intervalo de pirólise considerado, sugerindo maior adequação à modelos envolvendo múltiplas reações. No entanto, o modelo serviu de estimativas para ERPI;
- O método das reações paralelas e independentes apresentou um bom ajuste da taxa de conversão teórica frente às experimentais, com desvio em relação à conversão e a taxa de conversão entre (3,55-4,82% e 4,41-4,72%) para a decomposição de todos os

componentes e para todas as taxas de aquecimento. As energias de ativação obtidas para a celulose foram menores em relação as canas-energia, sugerindo maior facilidade no processamento da biomassa em relação às demais;

- A variedade híbrida apresentou parâmetros cinéticos (passo único e ERPI), com exceção da ordem de reação, mais próximas à cana-energia *Saccharum spontaneum*, comprovando mistura gênica de ambas as variedades durante a etapa de criação do híbrido e fortalecendo o uso da espécie tanto para produção de açúcar (removendo primeiramente os extrativos) quanto para produção energética (com as fibras restantes);
- A lignina, pela sua decomposição ser de natureza complexa, apresentou maior dificuldade para se ajustar às ERPI, bem como a ordem de reação (1,5) foi menor que a ordem de reação presente na literatura para as canas-energia *Saccharum robustum* e *Saccharum spontaneum* (Ordem 3), sendo mais próxima a ordem 1 reportada para a palha da cana-de-açúcar.
- Os fatores pré-exponenciais para cada pseudocomponente divergiram em relação aos resíduos e ao híbrido, servindo apenas como um fator de ajuste. As frações de decomposição seguiram a proporção dos componentes quanto a magnitude dos picos (EX>C>HC>L), sugerindo confiabilidade nos resultados da ERPI.

Finalmente, com todas as informações levantadas nesse estudo, apesar do híbrido já ser usado para produção de açúcar e álcool, constata-se também a oportunidade de usar o híbrido para produção de combustíveis líquidos (bio-óleo) a fim de aumentar o lucro dos agricultores e servir como opção sustentável para aproveitamento dos resíduos de biomassa.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo cinético com o híbrido, considerando reações consecutivas e modelos de DAEM;
- Realizar estudo cinético com o híbrido (com e sem remoção de extrativos) em atmosfera oxidante para estimar parâmetros de combustão (Temperatura de ignição e burnout)
- Realizar torrefação da biomassa após remoção de extrativos, a fim de melhorar as propriedades cinéticas do híbrido;
- Realizar estudo de termogravimetria com bio-óleo produzido a partir da cana híbrida após remoção de extrativos.
- Realizar estudo para projeto de planta e simulação de reatores para produção de açúcar com os extrativos e energia com os resíduos utilizando variedades de cana-energia e híbrido;
- Realizar estudos com criação de blendas (híbridos + canas-energia) para produção de biocombustíveis;
- Realizar análise técnico-econômica comparando canas-energia e canas híbridas a fim de saber qual a mais lucrativa para ser implantada;
- Realizar Análise de Ciclo de Vida (ACV) envolvendo as canas-energia e híbrida, considerando impactação dos solos durante a fase de cultivo, os resíduos liberados durante a produção (do berço ao túmulo), os teores de carbono liberados na queima e absorvidos na fase de crescimento, a fim de selecionar a biomassa mais sustentável ambientalmente e economicamente para produção sucroenergética.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- ABOYADE, A. O.; HUGO, T. J.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; STAHL, R.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 517, n. 1-2, p. 81-89, 2011.
- ABOYADE, A. O.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; KNOETZE, J. H.; GÖRGENS, J. F. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues. **Thermochimica Acta**, v. 530, p. 95-106, 2012.
- ABOYADE, A. O.; GÖRGENS, J. F.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; KNOETZE, J. H. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 310-320, 2013.
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41-79, 2016.
- ASADULLAH, M.; RAHMAN, M. A.; ALI, M. M.; RAHMAN, M. S.; MOTIN, M. A.; SULTAN, M. B.; ALAM, M. R. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2514-2520, 2007.
- BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A.; FRIGO, E. P.; Dieter, J.; Teleken, J. G. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2365-2378, 2018.
- BRAGA JR., R. L. C.; LANDELL, M. G. A.; SILVA, D. N.; BIDÓIA, M. A. P.; SILVA, T. N.; THOMAZINHO JÚNIOR, J. R.; SILVA, V. H. P. Censo varietal IAC de cana-de-açúcar na região centro-sul do Brasil Safra 2017/18. **Boletim Técnico IAC**, 219, Campinas, ago. 2018. Série Tecnologia APTA. Disponível em: < http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/publicacoes_online/pdf/btiac219.pdf >. Acesso em: 25 Out. 2019.
- BRAUN, R. L.; BURNHAM, A. K.; REYNOLDS, J. G.; CLARKSON, J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micro-pyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 192-204, 1991.
- BRESSIANI, J. A. **Seleção sequencial em cana-de-açúcar**. 2001. 159 f. (Tese de doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queirós, Piracicaba.
- BREMER, G. On the somatic chromosome numbers of sugarcane forms and the chromosome numbers of indigenous Indian canes. In: 4TH CONGRESS OF THE INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, Porto Rico. **Proceedings...** San Juan: ISSCT, 1932. Disponível em: <<http://www.issct.org/pdf/proceedings/1932/1932%20>

- Bremer, On%20the%20somatic%20chromosome%20numbers%20of%20sugar%20cane%20forms.pdf >. Acesso em: 19 nov. 2019.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
- CAMPANA, M. P.; SILVA, M. D. A.; ALVAREZ, R.; LANDELL, M. G. D. A.; Figueiredo, P.; Bolonhezi, D. Melhoramento da cana-de-açúcar: X. Ensaio de clones provenientes de hibridações realizadas em 1981 e selecionados na região de Jaú (sp). **Bragantia**, v.54, n.2, p.297-304, 1995.
- CAMPOS, P. F. Variedades de cana-de-açúcar submetidas à irrigação suplementar no cerrado. 2013. 67 f. (Dissertação de mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- CARRASCO, C.; BAUDEL, H. M.; SENDELIUS, J.; MODIG, T.; ROSLANDER, C.; GALBE, M.; LIDÉN, G. SO₂-catalyzed steam pretreatment and fermentation of enzymatically hydrolyzed sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, n. 2, p. 64-73, 2010.
- CARVALHO, V. S. **Estudo da cinética da pirólise da cana Energia da espécie Saccharum robustum Linnaeus mediante análise termogravimétrica**. 2017. 161 f. (Dissertação de mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CARVALHO, V. S.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 56-65, 2017.
- CARVALHO-NETTO, O. V.; BRESSIANI, J. A.; SORIANO, H. L.; FIORI, C. S.; SANTOS, J. M.; BARBOSA, G. V. S.; XAVIER, M. A.; LANDELL, M. G. A.; PEREIRA, G. A. G. The potential of the energy cane as the main biomass crop for the cellulosic industry. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 20, 2014.
- CHEN, D.; ZHANG, Y.; ZHU, X. Drying kinetics of rice straw under isothermal and nonisothermal conditions: a comparative study by thermogravimetric analysis. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4189-4194, 2012.
- COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 3, n. 11, p. 917–920, 1965.
- COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, 2014.
- COSTA, S. M.; MAZZOLA, P. G.; SILVA, J. C. A. R.; PAHL, R., PESSOA Jr., A.; COSTA, S. A. Use of sugarcane straw as a source of cellulose for textile fibre production. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p.189–194, 2013.

- DEMIRBAS, A. **Green Energy and Technology: Biorefineries for Biomass Upgrading Facilities**, Trabzon: Springer, 2010.
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 47-90, 2008.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A. comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v.129, p. 695-716, 2018.
- DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285–292, 1961.
- DURANGE, J. A.; SANTOS, M. R.; PEREIRA, M. M.; FERNANDES Jr, L. A.; SOUZA, M. N.; MENDES, A. N.; CARVALHO, N. M. Physicochemical properties of pyrolysis bio-oil from sugarcane straw and sugarcane in Natura. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 4, n. 02, p. 10, 2013.
- FINET, C. Heating value of municipal solid waste. **Waste Management and Research**, v. 5, n. 2, p. 141-145, 1987.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of thermogravimetry of polymers. **Journal of Research on the National Bureau of Standards**, v. 70, p. 467-523, 1966.
- FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, p. 183-195, 1964.
- GALINA, N. R.; LUNA, C. M. R.; ARCE, G. L.; ÁVILA, I. Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 741-754, 2019.
- GERGOVA, K.; GALUSHKO, A.; PETROV, N.; MINKOVA, V. Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor. **Carbon**, v. 30, n. 5, p. 721-727, 1992.
- GILIO, L.; MORAES, M. A. F. D. Sugarcane industry's socioeconomic impact in São Paulo, Brazil : A spatial dynamic panel approach. **Energy Economics**, v. 58, p. 27–37, 2016.
- GOMES, C. IAC expõe 11 variedades de cana-de-açúcar na Agrishow. Ribeirão Preto, dez. 2007. IAC notícias. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/noticiasdetalhes.php?pag=4&ano=2014&id=921>>. Acesso em: 13 Abril, 2018.
- GOMES, C.; CARVALHO, I., Programa Cana IAC lança quatro variedades de cana-de-açúcar. Ribeirão Preto, dez. 2007. IAC notícias. Disponível em: <

- <http://www.iac.sp.gov.br/noticiasdetalhes.php?pag=1&ano=2007&id=502>>. Acesso em: 23 set. 2019.
- GONÇALVES, G. D. C.; PEREIRA, N. C.; VEIT, M. T. Production of bio-oil and activated carbon from sugarcane bagasse and molasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 178-186, 2016
- GUEDES, C. L. B.; ADAO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MAURO, E. D.; ROCHA, J. D. Evaluation of biofuel derived from lignocellulosic biomass fast pyrolysis bio-oil for use as gasoline additive. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.
- GUO, J.; LUA, A. C. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 3, p. 223-233, 2001.
- GUO, X. J.; WANG, S. R.; WANG, K. G.; QIAN, L. I. U.; LUO, Z. Y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010.
- GUIMARÃES, H. R. **Estudo da torrefação da cana-energia e seu efeito sobre a cinética de decomposição térmica**. 2016. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- GUIMARÃES, H. R.; TANNOUS, K. Influence of torrefaction on the pyrolysis of energy cane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 1, p. 1-13, 2019. doi:10.1007/s10973-019-08584-z.
- HOANG, N. V.; FURTADO, A.; BOTHA, F. C.; SIMMONS, B. A.; HENRY, R. J. Potential for genetic improvement of sugarcane as a source of biomass for biofuels. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 182, 2015.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola - Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. v. 30, n. 12, p. 1-112, 2017.
- IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE lança mapa inédito de Biomas e Sistemas Costeiro-Marinho, 2019. Disponível em: <<http://regiscap.com.br/2019/10/30/ibge-lanca-mapa-inedito-de-biomas-e-sistema-costeiro-marinho/>> Acesso em: 05 Mar. 2020.
- IEA - INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics, 2018. Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

- JANKOVIC, B. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 128-135, 2008.
- JAYARAMAN, K.; GOKALP, I.; PETRUS, S.; BELANDRIA, V.; BOSTYN, S. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 225-236, 2018.
- KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. In: **Biomass as an Energy resource: materials and market**. San Diego: Academic Press, p.29-50, 1998.
- KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.
- LANDELL, M. G. D. A.; ALVAREZ, R.; ZIMBACK, L.; CAMPANA, M. P.; SILVA, M. D. A.; PEREIRA, J. C. V. N. A.; FIGUEIREDO, P. Avaliação final de clones IAC de cana-de-açúcar da série 1982, em latossolo roxo da região de Ribeirão Preto. **Bragantia**, v. 58, n. 2, p. 269-280, 1999.
- LANDELL, M. G. D. A. Avanços e melhoramento de variedades de cana-de-açúcar. Centro Cana IAC. Instituto Agrônomo/APTA/SAA-SP, Dracena, nov. 2012. Programa Cana IAC. Disponível em: < <http://sgcd.dracena.unesp.br/Home/Eventos/PROCANA/avancos-e-melhoramento-cana-2012-unesp-dracena.pdf>>. Acesso em: 22 Out. 2019.
- LEAL, M. R. L.; GALDOS, M. V.; SCARPARE, F. V.; SEABRA, J. E.; WALTER, A.; OLIVEIRA, C. O. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 11-19, 2013.
- LIIVITSKAYA, T.; VYAZOVKIN, S. All You Need to Know about the Kinetics of Thermally Stimulated Reactions Occurring on Cooling. **Molecules**, v. 24, n. 10, p. 1918, 2019.
- LIMA, E. C. T. **Cana-Energia como potencial fonte energética Caracterização dos subprodutos (frações sólida, líquida e gasosa) provenientes da pirólise**. 2016. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- LOPES, F. C. R. **Análise Cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (Paullinia Cupana) em atmosfera oxidante**. 2016. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.
- LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 392–402, 2016.

- LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 294-302, 2018.
- LUANGKIATTIKHUN, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Non-isothermal thermogravimetric analysis of oil-palm solid wastes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 986-997, 2008.
- MAEDA, R. N.; SERPA, V. I.; ROCHA, V. A. L.; MESQUITA, R. A. A., SANTA ANNA, L. M. M., DE CASTRO, A. M.; POLIKARPOV, I.. Enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse using *Penicillium funiculosum* and *Trichoderma harzianum* cellulases. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 5, p. 1196-1201, 2011.
- MARIANO, J. Cana-energia, a revolução sucroenergética está começando. **NovaCana.com**, 20 outubro 2015. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/cana/variedades/especial-cana-energia-revolucao-sucroenergetica-201015>>. Acesso em: 01 Mar. 2020.
- MATSUOKA, S.; KENNEDY, A. J.; SANTOS, E. G. D. D.; TOMAZELA, A. L.; RUBIO, L. C. S. Energy cane: its concept, development, characteristics, and prospects. **Advances in Botany**, v. 2014, n. 1, p. 1-14, 2014.
- MELZER, M.; BLIN, J.; BENSACKHRIA, A.; VALETTE, J.; BROUST, F. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, n. 1, p. 448-460, 2013.
- MENANDRO, L. M. S. **Caracterização e aproveitamento agrônômico e industrial de ponteiros e folhas secas da cana-de-açúcar**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Agrônômico de Campinas (IAC), 2016.
- MENDELEEV, D. Sochineniya (Collection of Works), Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.
- MESA-PÉREZ, J. M; ROCHA, J. D.; BARBOSA-CORTEZ, L. A.; PENEDO-MEDINA, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1, p. 167-175, 2013.
- MISHRA, G.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 282–288, 2015.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for biooil: a critical review. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 848-889, 2006.
- MOORE, P. H.; PATERSON, A. H.; TEW, T. Sugarcane: the crop, the plant, and domestication. In: Moore P. H. e Botha F. C. (Orgs.). **Sugarcane: Physiology, Biochemistry, and Functional Biology**, 1º Ed., John Wiley & Sons: EUA, p. 1-17, 2014.

- NASCIMENTO, V. F. **Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanha-do-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão**. 2012. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- OLIVEIRA, F. M.; PINHEIRO, I. O.; SOUTO-MAIOR, A. M.; MARTIN, C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G. J. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 168-173, 2013.
- ORFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, 1999.
- OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; BACAQUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11234-11238, 2011.
- OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.
- PALMA, K. R.; GARCIA-HERNANDO, N.; SILVA, M. A.; TOMAZ, E.; SORIA-VERDUGO, A. Pyrolysis and combustion kinetic study and complementary study of ash fusibility behavior of sugarcane bagasse, sugarcane straw and their pellets-case study of agro-industrial residues. **Energy and fuels**, v.33, p. 3227-3238, 2019.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Bioconversion of biomass: a case study of ligno-cellulosics bioconversions in solid state fermentation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 41(4), p. 379-390, 1998.
- PARK, Y.; YOO, M. L.; LEE, H. W.; PARK, S. H.; JUNG, S. C.; PARK, S. S.; KIM, S.-C. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 42, p. 125–130, 2012.
- PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 60, n. 3, p. 909-915, 2000.
- POMMER, C. V.; BASTOS, C. R. Genealogia de variedades IAC de cana-de-açúcar: vulnerabilidade genética e necessidade de programas básicos de melhoramento. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 19, n.5, p. 623-629, 1984.

- ROCHA, G. J. M.; MARTIN, C.; SOARES, I. B.; MAIOR, A. M. S.; BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 663–670, 2011.
- ROCHA, M. S. R. D. S.; PRATTO, B.; SOUSA JUNIOR, R.; ALMEIDA, R. M. R. G.; CRUZ, A. J. G. A kinetic model for hydrothermal pretreatment of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 176-185, 2017.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 136-144, 2015.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K.; OLIVARES-GÓMEZ, E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. **Fuel Processing Technology**, v.140, p. 222-230, 2015.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J. **Análise da decomposição térmica de palha de cana-de-açúcar em atmosferas inerte e oxidante mediante métodos termoanalíticos**. 2016. 165 f. (Tese de Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Drying and thermal decomposition kinetics of sugarcane straw by nonisothermal thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 131-139, 2018.
- SAAD, M. B. W.; OLIVEIRA, L. R. M.; CÂNDIDO, R. G.; QUINTANA, G.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R. Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane straw for organosolv pulping. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 43, n. 2, p. 220–225, 2008.
- SHAHBAZ, M.; RASOOL, G.; AHMED, K.; MAHALIK, M. K. Considering the effect of biomass energy consumption on economic growth: Fresh evidence from BRICS region. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 1442–1450, 2016.
- SILVA, A. S. A.; INOUE, H.; ENDO, T.; YANO, S.; BON, E. P. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7402-7409, 2010.
- SILVEIRA, L. C. I. D. **Melhoramento genético da cana-de-açúcar para obtenção de cana energia**. 2014. 84 f. (Tese de Doutorado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- SMITH, J. M.; VANNESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. In: _____. **Apêndice F.1, Vapor d'água Saturado, Unidades SI**, 7.ed., Livros Técnicos e Científicos (LTC): Rio de Janeiro, p. 542, 2007.

- TASSO JÚNIOR, L. C. **Caracterização agrotecnológica de cultivares de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) na região centro-norte do Estado de São Paulo**. 2007. 171 f. (Tese de Doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal.
- TEW, T. L.; COBILL, R. M. Genetic Improvement of Sugarcane (*Saccharum spp.*) as an Energy Crop. In: VERMERRIS, W (org.). **Genetic Improvement of Bioenergy Crops**, Springer: Nova Iorque. p. 249-272. 2008.
- TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 10. ed. Rio de Janeiro: Livros e Textos Científicos (LTC). p. 229 -233, 2008.
- VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1-33, 2012.
- VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42-45, 1996.
- VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 1493-1499, 1997.
- VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics – Staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 45-51, 2006.
- VYAZOVKIN, S.; BURNHAMB, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520 p.1-19, 2011.
- VYAZOVKIN, S.; CHRISSE, K.; LAURA, M.; LORENZO, D.; KOGA, N.; PIJOLAT, M.; RODUIT, B.; SBIRRAZZUOLI, N.; JOSEP, J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v. 590 p. 1–23, 2014.
- XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406-4414, 2012.
- WEERACHANCHAI, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANGSATHITKULCHAI, M. Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass. **Suranaree Journal of Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 387-400, 2010.
- YOON, L. W.; ANG, T. N.; NGOH, G. C.; CHUA, A. S. M. Regression analysis on ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse and assessment of structural changes. **Biomass and Bioenergy**, v. 36, p. 160-169, 2012.

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; AWADALLAK, J. A.; KLEINUBING, S. J., DOS SANTOS, J. B. O., BARICCATTI, R. A. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 437-445, 2016.

APÊNDICE A. Método isoconversional de Friedman aplicado para diferentes faixas de temperatura

Figura A.1. Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 150-400 °

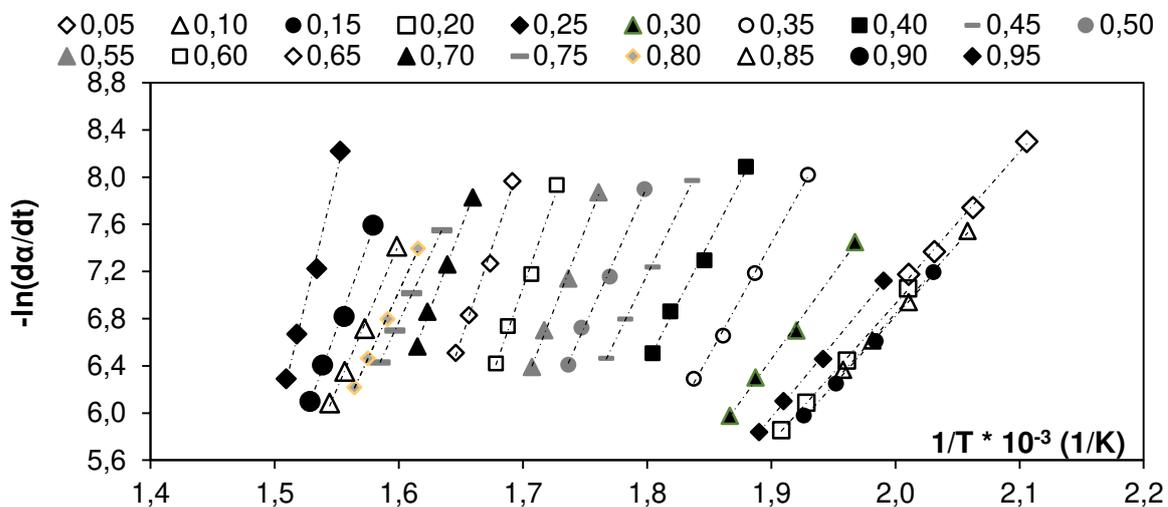


Figura A.2. Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 170-440 °C

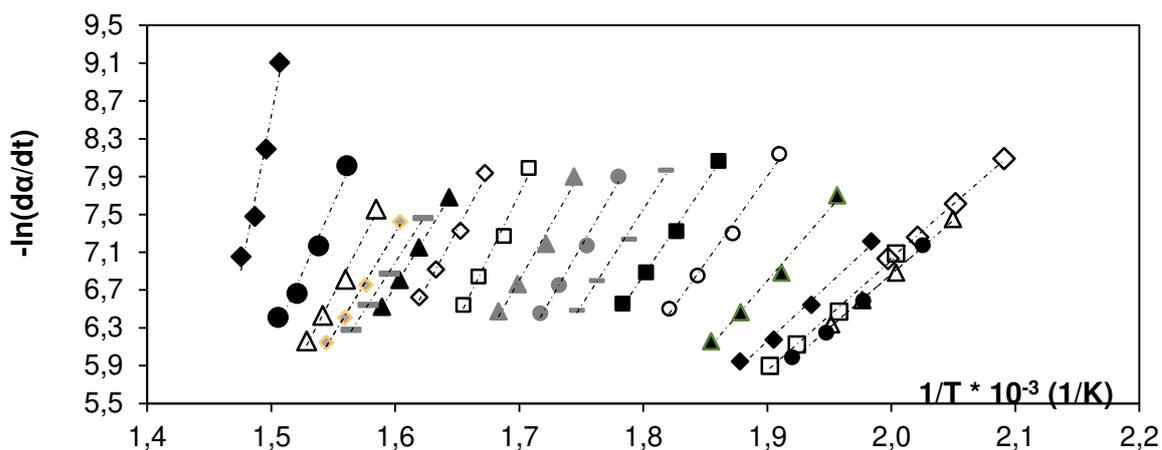
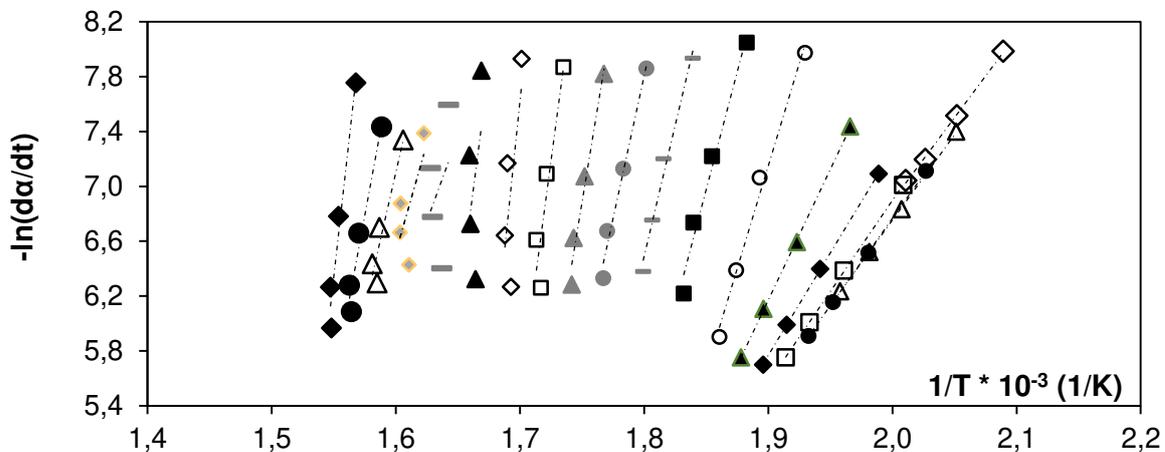


Figura A.3. Linearizações obtidas pelo Modelo de Friedman para o corte 180-380 °C



APÊNDICE B. Coeficientes das funções lineares aplicado aos métodos isoconversionais

Tabela B.1. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -150-400 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	12,0	-16,9	0,9965	99,4
0,10	11,8	-16,7	0,9980	97,8
0,15	11,7	-16,5	0,9984	97,1
0,20	11,8	-16,6	0,9992	97,7
0,25	12,7	-18,1	0,9985	105,3
0,30	14,4	-20,9	0,9970	119,7
0,35	19,1	-28,8	0,9976	158,5
0,40	20,5	-30,5	0,9928	170,6
0,45	21,7	-31,9	0,9991	180,3
0,50	23,6	-34,5	0,9949	196,2
0,55	27,0	-39,7	0,9965	224,3
0,60	30,1	-44,1	0,9901	250,1
0,65	31,4	-45,2	0,9918	261,0
0,70	27,7	-38,2	0,9965	230,7
0,75	22,5	-29,3	0,9998	187,3
0,80	22,8	-29,5	0,9990	189,8
0,85	24,5	-31,8	0,9977	204,0
0,90	28,9	-38,1	0,9949	240,2
0,95	43,5	-59,4	0,9911	361,6

Tabela B.2. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -170-440 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	11,4	-15,8	0,9976	94,9
0,10	11,3	-15,8	0,9977	94,3
0,15	11,3	-15,8	0,9971	94,3
0,20	11,6	-16,3	0,9950	96,8
0,25	12,2	-17,0	0,9903	101,3
0,30	15,1	-22,0	0,9910	125,8
0,35	18,4	-27,0	0,9900	152,9
0,40	19,5	-28,3	0,9966	162,3
0,45	20,4	-29,2	0,9934	169,7
0,50	22,7	-32,6	0,9880	189,0
0,55	23,0	-32,3	0,9800	191,2
0,60	26,9	-38,1	0,9836	224,0
0,65	24,4	-32,9	0,9903	202,6
0,70	21,4	-27,5	0,9996	177,9
0,75	20,4	-25,6	0,9989	169,5
0,80	21,6	-27,3	0,9942	179,9
0,85	24,7	-31,7	0,9899	205,5
0,90	29,4	-37,9	0,9766	244,2
0,95	67,0	-91,9	0,9713	556,9

Tabela B.3. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-380 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	12,1	-17,4	0,9982	100,8
0,10	12,4	-18,1	0,9997	103,3
0,15	12,8	-18,8	1,0000	106,1
0,20	13,3	-19,7	0,9999	110,5
0,25	14,9	-22,6	0,9999	124,1
0,30	19,1	-30,1	0,9997	158,6
0,35	29,9	-49,7	0,9903	248,6
0,40	34,4	-56,7	0,9774	286,0
0,45	38,4	-62,6	0,9834	319,3
0,50	41,5	-66,9	0,9817	345,1
0,55	55,2	-89,7	0,9701	458,7
0,60	68,0	-110,1	0,8600	565,1
0,65	87,5	-141,2	0,5225	727,6
0,70	69,4	-108,3	0,2209	576,6
0,75	25,0	-33,9	0,1095	208,1
0,80	31,9	-44,5	0,4753	264,9
0,85	39,5	-56,1	0,9009	328,3
0,90	48,7	-69,9	0,9503	404,5
0,95	80,4	-118,2	0,9489	668,1

Tabela B.4. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-400 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	11,4	-15,8	0,9981	94,7
0,10	11,6	-16,3	0,9985	96,2
0,15	11,7	-16,7	0,9989	97,6
0,20	11,8	-16,7	0,9957	98,1
0,25	13,1	-18,8	0,9927	108,5
0,30	16,8	-25,5	0,9961	140,0
0,35	20,8	-31,8	0,9937	172,6
0,40	21,3	-31,8	0,9926	176,7
0,45	22,1	-32,5	0,9935	183,4
0,50	24,2	-35,6	0,9911	201,3
0,55	27,1	-39,8	0,9919	225,5
0,60	30,3	-44,3	0,9927	251,8
0,65	33,0	-47,8	0,9880	274,4
0,70	28,8	-39,9	0,9965	239,2
0,75	22,4	-29,0	0,9987	185,8
0,80	22,8	-29,5	0,9982	189,6
0,85	25,0	-32,5	0,9962	207,5
0,90	29,5	-39,1	0,9925	245,6
0,95	45,7	-62,7	0,9986	380,1

Tabela B.5. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -180-420 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	11,1	-15,2	0,9982	92,5
0,10	11,4	-15,9	0,9985	94,6
0,15	11,4	-16,0	0,9965	95,1
0,20	11,9	-16,7	0,9957	98,7
0,25	13,1	-18,9	0,9976	109,3
0,30	15,6	-22,8	0,9858	129,4
0,35	19,5	-29,2	0,9994	162,1
0,40	19,9	-29,2	0,9935	165,9
0,45	21,5	-31,3	0,9959	178,8
0,50	23,1	-33,4	0,9937	192,0
0,55	25,1	-36,0	0,9909	208,3
0,60	26,9	-38,2	0,9890	223,6
0,65	27,2	-37,7	0,9881	225,9
0,70	22,8	-29,9	0,9997	189,8
0,75	20,8	-26,4	0,9993	173,0
0,80	21,8	-27,8	0,9949	181,6
0,85	23,1	-29,3	0,9831	191,8
0,90	28,2	-36,5	0,9955	234,4
0,95	56,7	-78,2	0,9951	471,7

Tabela B.6. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por Friedman -190-430 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	10,8	-14,5	0,9965	89,4
0,10	11,4	-15,9	0,9979	94,4
0,15	11,4	-16,0	0,9978	94,9
0,20	11,6	-16,1	0,9889	96,2
0,25	13,2	-18,9	0,9944	109,6
0,30	17,4	-26,2	0,9893	144,8
0,35	19,9	-29,9	0,9933	165,8
0,40	20,6	-30,2	0,9949	171,3
0,45	21,6	-31,3	0,9939	179,5
0,50	23,9	-34,7	0,9903	199,0
0,55	25,7	-36,9	0,9937	213,4
0,60	27,5	-39,1	0,9801	228,8
0,65	26,9	-37,2	0,9963	223,9
0,70	22,2	-28,8	0,9993	184,5
0,75	20,6	-26,0	0,9987	171,4
0,80	21,9	-27,7	0,9957	181,9
0,85	23,1	-29,3	0,9859	192,5
0,90	28,0	-36,0	0,9822	232,6
0,95	59,2	-81,0	0,9503	491,8

Tabela B.7. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW -180-400 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	-6,3	14,0	0,9977	114,6
0,10	-6,0	13,1	0,9987	109,9
0,15	-5,8	12,5	0,9960	105,5
0,20	-5,9	12,5	0,9994	106,7
0,25	-6,0	12,6	0,9995	108,4
0,30	-5,9	12,4	0,9986	107,8
0,35	-6,6	13,5	0,9967	120,7
0,40	-7,9	15,5	0,9948	143,4
0,45	-8,7	16,7	0,9981	158,1
0,50	-9,6	17,9	0,9949	173,9
0,55	-11,0	20,1	0,9960	199,9
0,60	-12,0	21,4	0,9901	218,2
0,65	-13,0	22,7	0,9876	236,2
0,70	-13,2	22,7	0,9958	241,1
0,75	-12,2	20,7	0,9989	222,4
0,80	-11,7	19,6	0,9996	213,3
0,85	-11,1	18,5	0,9994	202,6
0,90	-11,7	19,2	0,9974	212,7
0,95	-13,6	21,8	0,9936	246,9

Tabela B.8. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW -180-420 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	-6,8	14,9	0,9984	123,6
0,10	-6,2	13,4	0,9978	112,6
0,15	-5,9	12,6	0,9945	106,8
0,20	-5,9	12,6	0,9996	107,7
0,25	-6,0	12,7	0,9997	109,8
0,30	-6,0	12,5	0,9926	109,3
0,35	-7,1	14,2	0,9972	128,5
0,40	-8,0	15,6	0,9913	145,2
0,45	-8,8	16,7	0,9922	159,4
0,50	-9,6	17,8	0,9946	174,8
0,55	-10,5	19,1	0,9885	191,1
0,60	-11,1	19,7	0,9858	201,4
0,65	-12,0	20,9	0,9798	218,7
0,70	-11,8	20,1	0,9978	214,0
0,75	-11,0	18,7	0,9985	200,8
0,80	-10,6	17,7	0,9962	192,6
0,85	-10,3	17,1	0,9928	187,6
0,90	-11,1	18,1	0,9962	201,8
0,95	-15,8	25,0	0,9894	288,3

Tabela B.9. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por OFW-190-430 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	-7,0	15,3	0,9966	127,7
0,10	-6,2	13,4	0,9918	113,2
0,15	-6,0	12,8	0,9981	109,1
0,20	-5,8	12,4	0,9929	106,0
0,25	-6,0	12,5	0,9980	108,9
0,30	-6,3	13,1	0,9949	115,6
0,35	-7,4	14,8	0,9955	134,8
0,40	-8,3	16,1	0,9940	151,3
0,45	-8,8	16,7	0,9926	160,5
0,50	-10,0	18,5	0,9910	181,9
0,55	-10,7	19,4	0,9932	195,4
0,60	-11,4	20,2	0,9796	208,0
0,65	-12,4	21,4	0,9898	224,9
0,70	-11,9	20,2	0,9960	216,1
0,75	-10,8	18,2	0,9975	195,7
0,80	-10,5	17,6	0,9980	191,3
0,85	-10,2	17,0	0,9935	186,4
0,90	-10,8	17,6	0,9908	196,6
0,95	-16,7	26,1	0,9494	303,9

Tabela B.10. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por CRM -180-400 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	14,5	-19,6	0,9920	120,7
0,10	13,3	-16,4	0,9966	110,2
0,15	13,0	-15,5	0,9997	108,0
0,20	12,5	-14,3	0,9959	104,1
0,25	12,8	-14,6	0,9962	106,3
0,30	13,6	-15,8	0,9980	113,1
0,35	15,4	-18,7	0,9975	127,9
0,40	18,0	-22,8	0,9911	150,0
0,45	19,4	-24,5	0,9889	160,9
0,50	21,6	-27,8	0,9890	179,8
0,55	24,4	-31,9	0,9899	203,0
0,60	26,7	-34,9	0,9913	222,1
0,65	30,6	-40,5	0,9839	254,0
0,70	31,2	-40,5	0,9990	259,4
0,75	26,8	-32,6	0,9978	222,9
0,80	25,7	-30,2	0,9965	213,5
0,85	24,8	-28,4	0,9987	206,5
0,90	26,1	-30,0	0,9958	217,2
0,95	31,0	-36,7	0,9979	257,4

Tabela B.11. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por (180-420 °C)

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	14,7	-19,9	0,9982	121,9
0,10	13,2	-16,4	0,9974	110,1
0,15	12,5	-14,5	0,9935	103,9
0,20	12,6	-14,4	0,9995	104,8
0,25	12,9	-14,7	0,9997	106,8
0,30	12,8	-14,2	0,9912	106,2
0,35	15,2	-18,2	0,9968	126,2
0,40	17,3	-21,3	0,9902	143,6
0,45	19,0	-23,7	0,9912	158,3
0,50	21,0	-26,4	0,9940	174,4
0,55	23,0	-29,2	0,9872	191,3
0,60	24,3	-30,6	0,9843	201,9
0,65	26,4	-33,3	0,9779	219,9
0,70	25,8	-31,4	0,9975	214,8
0,75	24,2	-28,1	0,9983	200,8
0,80	23,1	-25,9	0,9958	192,0
0,85	22,5	-24,5	0,9919	186,7
0,90	24,2	-26,8	0,9958	201,5
0,95	35,2	-42,5	0,9886	292,2

Tabela B.12. Coeficiente angular, linear, R^2 e Energia de ativação por CRM -190-430 °C

Conversão	Coef. Angular (*10 ³)	Coef. Linear	R ²	Energia de ativação (kJ/mol)
0,05	15,2	-20,8	0,9961	126,1
0,10	13,3	-16,5	0,9904	110,7
0,15	12,8	-15,1	0,9977	106,3
0,20	12,4	-14,0	0,9916	102,9
0,25	12,7	-14,4	0,9976	105,9
0,30	13,6	-15,6	0,9940	112,8
0,35	16,0	-19,5	0,9948	132,8
0,40	18,0	-22,5	0,9932	150,0
0,45	19,2	-23,8	0,9916	159,5
0,50	21,9	-27,8	0,9900	181,7
0,55	23,5	-30,0	0,9925	195,8
0,60	25,1	-31,8	0,9776	208,9
0,65	27,2	-34,4	0,9889	226,4
0,70	26,1	-31,7	0,9956	216,9
0,75	23,5	-26,9	0,9973	195,4
0,80	22,9	-25,6	0,9977	190,6
0,85	22,3	-24,1	0,9927	185,3
0,90	23,6	-25,6	0,9897	196,0
0,95	37,1	-45,1	0,9459	308,5

APÊNDICE C. Comparativo entre os Métodos de Friedman e Vyazovkin para as três faixas de temperatura

Tabela C.1. Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 180-400 °C

Conversão	Energia de ativação aparente		ER_{VZ-FD} (%)	Resíduo (Φ)	
	FD	VZ			
0,05	94.661	120.995	21,8	12,03	
0,10	96.159	110.498	13,0	12,01	
0,15	97.584	108.356	9,9	12,00	
0,20	98.116	104.462	6,1	12,02	
0,25	108.524	106.678	-1,7	12,01	
0,30	140.042	113.498	-23,4	12,01	
0,35	172.618	128.289	-34,6	12,01	
0,40	176.745	150.365	-17,5	12,03	
0,45	183.397	161.315	-13,7	12,04	
0,50	201.315	180.152	-11,7	12,04	
0,55	225.499	203.360	-10,9	12,04	
0,60	251.783	222.474	-13,2	12,03	
0,65	274.374	254.397	-7,9	12,07	
0,70	239.178	259.766	7,9	12,00	
0,75	185.847	223.307	16,8	12,01	
0,80	189.648	213.968	11,4	12,01	
0,85	207.503	207.503	0,0	12,01	
0,90	245.593	217.654	-12,8	12,02	
0,95	380.122	257.772	-47,5	12,01	
Valor médio	187.827	176.043	-5,7	Soma	228,41

Tabela C.2. Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 180-420 °C

Conversão	Energia de ativação aparente		ER_{VZ-FD} (%)	Resíduo (Φ)	
	FD	VZ			
0,05	92.540	122.212	24,3	12,01	
0,1	94.613	110.441	14,3	12,01	
0,15	95.108	104.224	8,7	12,02	
0,2	98.704	105.129	6,1	12,00	
0,25	109.310	107.185	-2,0	12,00	
0,3	129.363	106.527	21,4	12,03	
0,35	162.115	126.604	28,0	12,01	
0,4	165.851	143.957	15,2	12,04	
0,45	178.816	158.723	12,7	12,03	
0,5	192.039	174.771	-9,9	12,02	
0,55	208.327	191.705	-8,7	12,05	
0,6	223.604	202.326	10,5	12,06	
0,65	225.904	225.904	0,0	12,09	
0,7	189.836	215.204	11,8	12,01	
0,75	172.973	201.208	14,0	12,01	
0,8	181.633	192.439	5,6	12,02	
0,85	191.800	187.112	-2,5	12,03	
0,9	234.394	201.914	-16,1	12,02	
0,95	471.692	292.639	-61,2	12,05	
Valor médio	179.927	166.854	-5,4	Soma	228,51

Tabela C.3. Energias de ativação obtidas para toda conversão para a faixa de 190-430 °C

Conversão	Energia de ativação aparente		ER_{VZ-FD} (%)	Resíduo (Φ)	
	FD	VZ			
0,05	89.447	126.405	29,2	12,01	
0,10	94.412	111.001	14,9	12,04	
0,15	94.903	106.663	11,0	12,01	
0,20	96.169	103.284	6,9	12,03	
0,25	109.647	106.194	-3,3	12,01	
0,30	144.824	113.159	-28,0	12,02	
0,35	165.839	133.178	-24,5	12,02	
0,40	171.333	150.382	-13,9	12,03	
0,45	179.491	159.869	-12,3	12,03	
0,50	199.009	182.120	-9,3	12,04	
0,55	213.389	196.172	-8,8	12,03	
0,60	228.843	209.270	-9,4	12,09	
0,65	223.898	223.898	0,0	12,05	
0,70	184.492	217.355	15,1	12,02	
0,75	171.374	195.835	12,5	12,01	
0,80	181904	191.080	4,8	12,01	
0,85	192.455	185.757	-3,6	12,03	
0,90	232.636	196.418	-18,4	12,04	
0,95	491.836	308.924	-59,2	12,22	
Valor médio	182.416	169.314	-5,1	Soma	228,73

APÊNDICE D. Métodos das *Master Plots* para modelos de difusão, taxas sigmoidais e nucleação para os três cortes de temperatura, 180-400 °C, 180-420 °C, 190-430 °C

Figura D.1. *Master Plots* experimentais e teóricas para modelo de difusão para 180-400 °C e $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

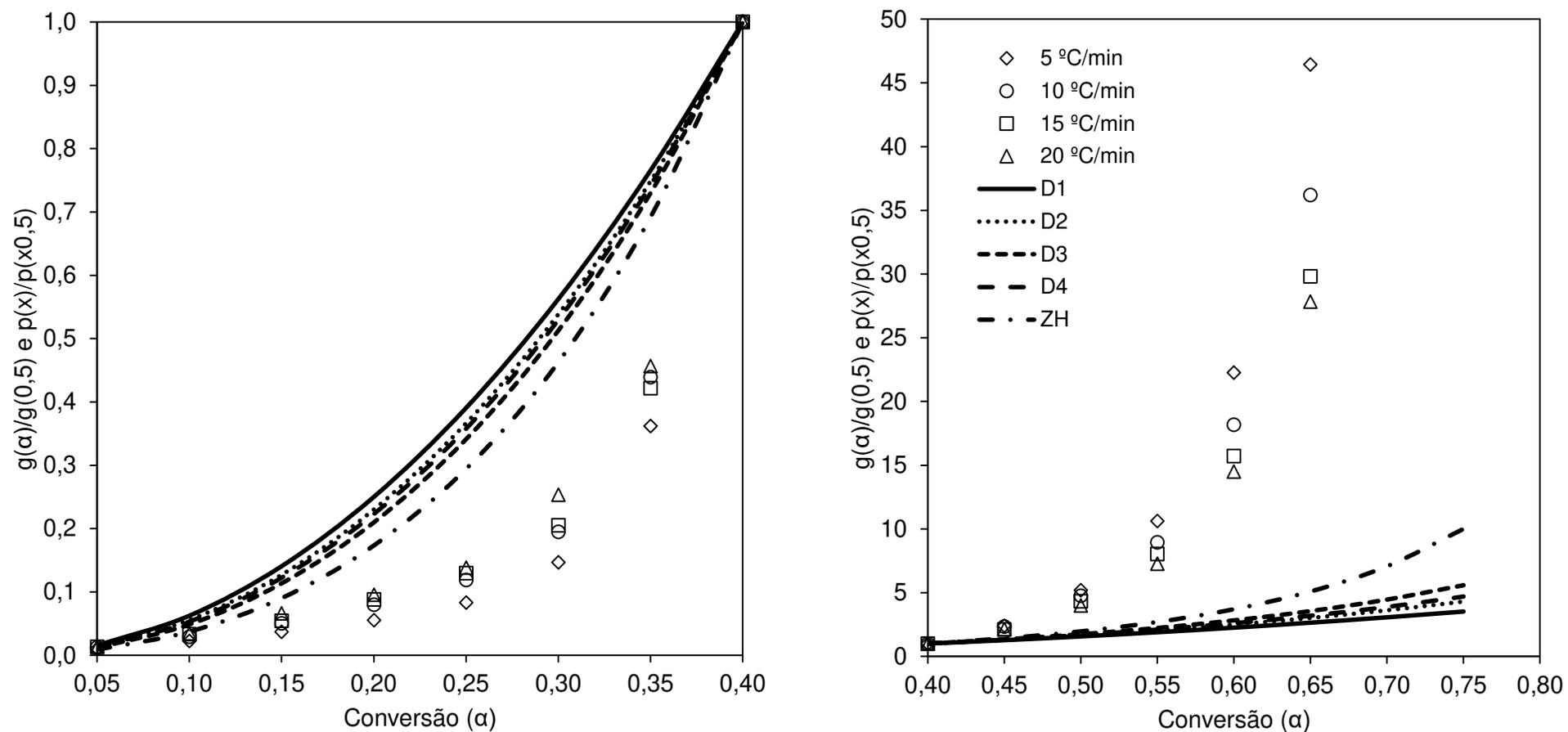


Figura D.2. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume) para 180-400 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

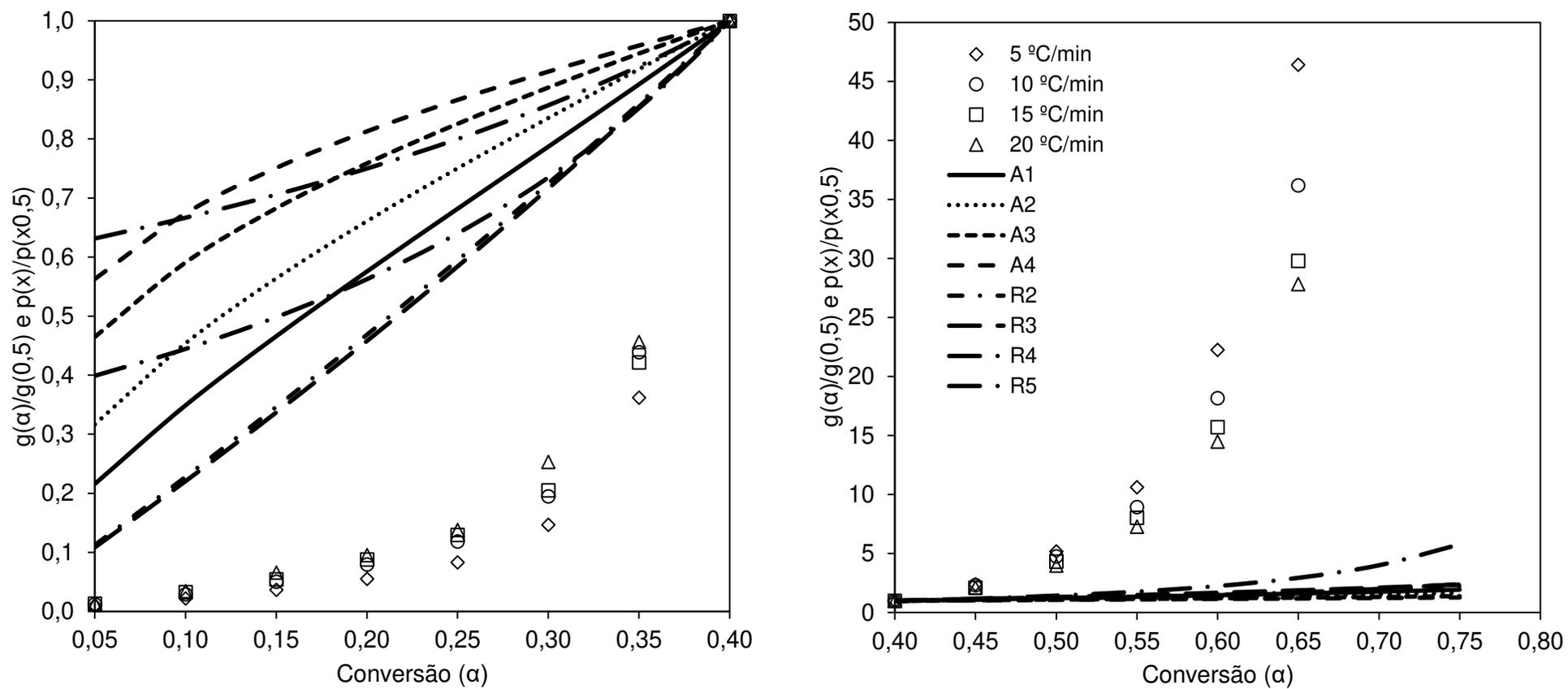


Figura D.3. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 180-400 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

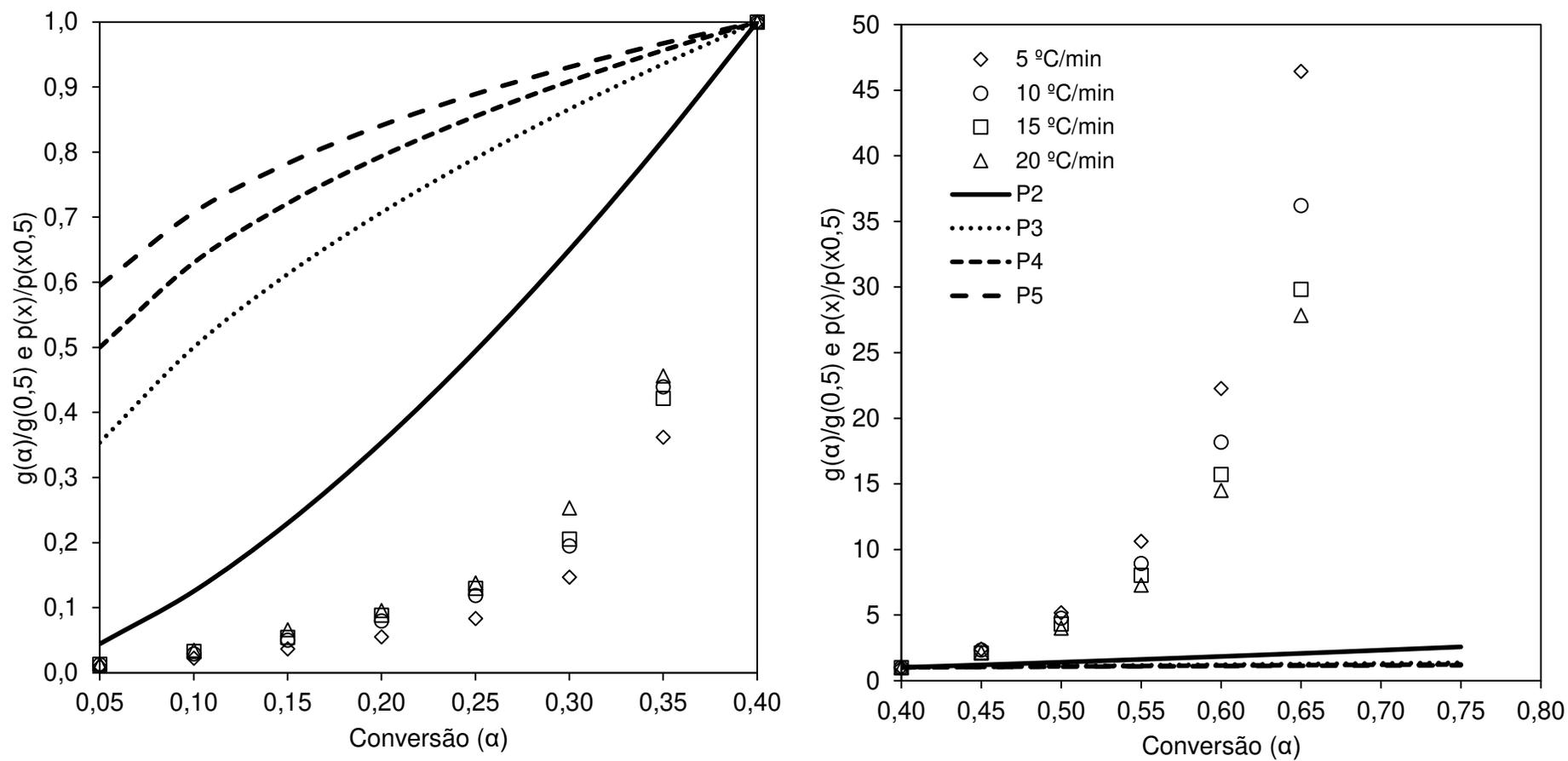


Figura D.4 Master Plots experimentais e teóricas para modelo de difusão para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

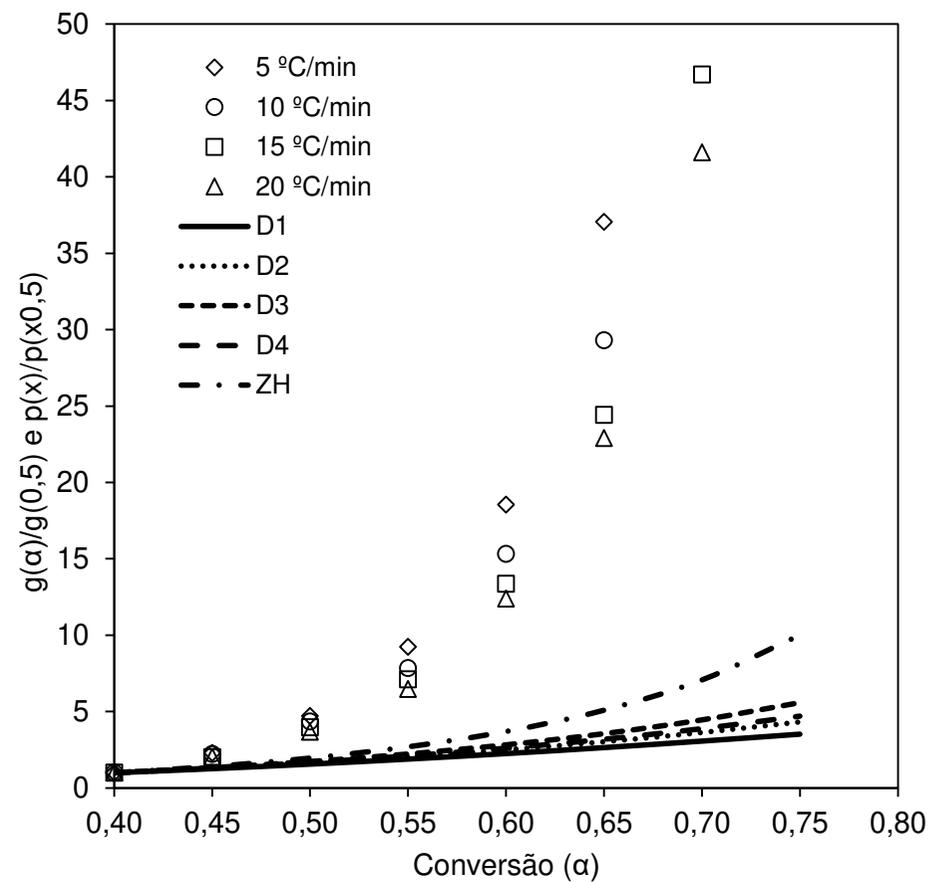
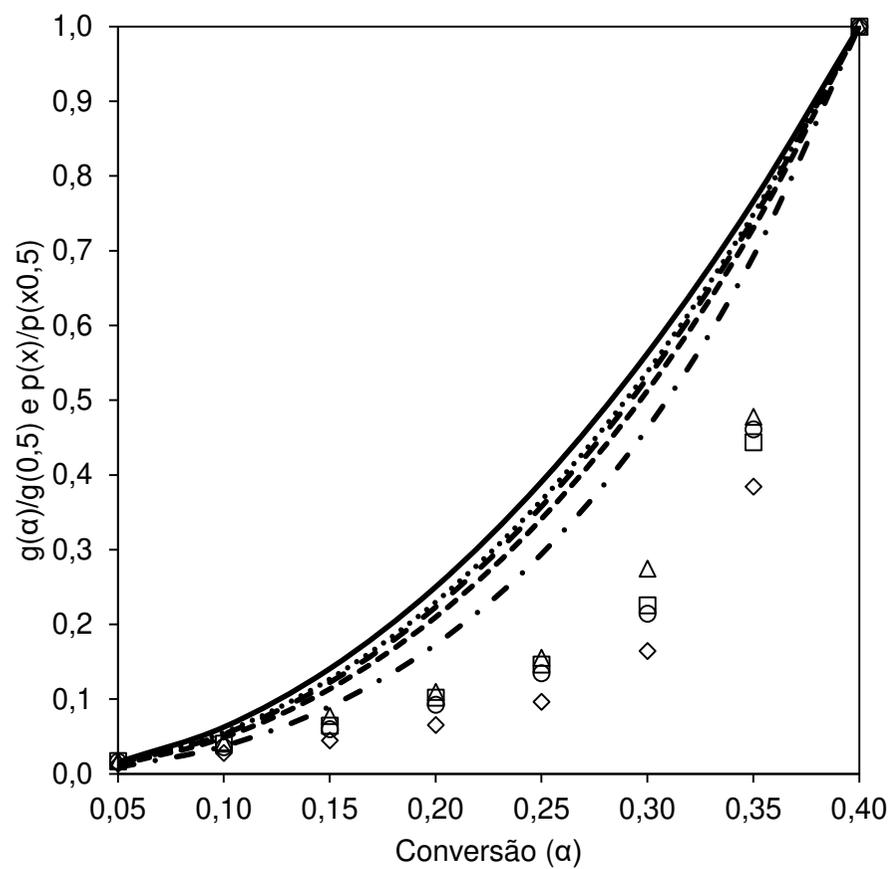


Figura D.5. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

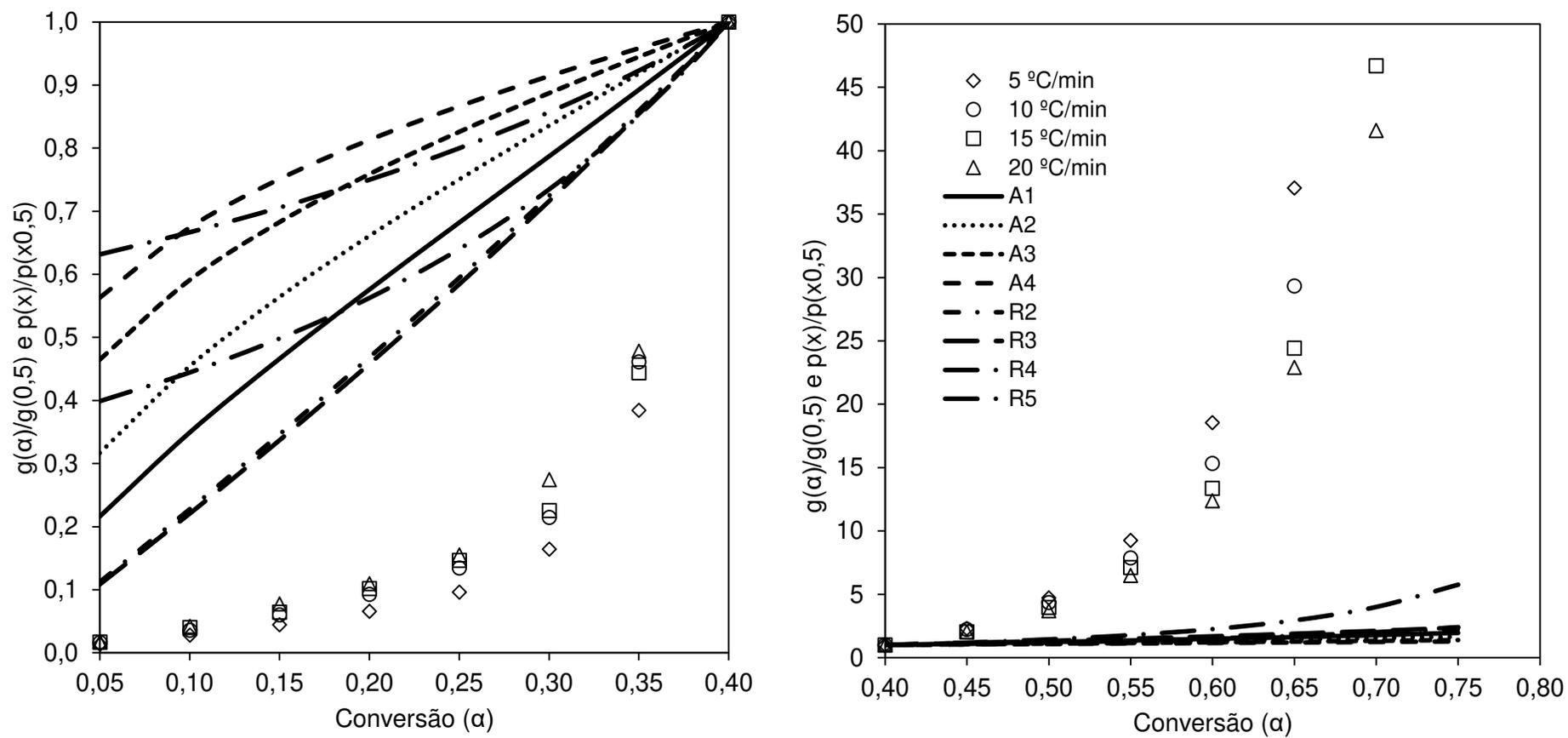


Figura D.6. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 180-420 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

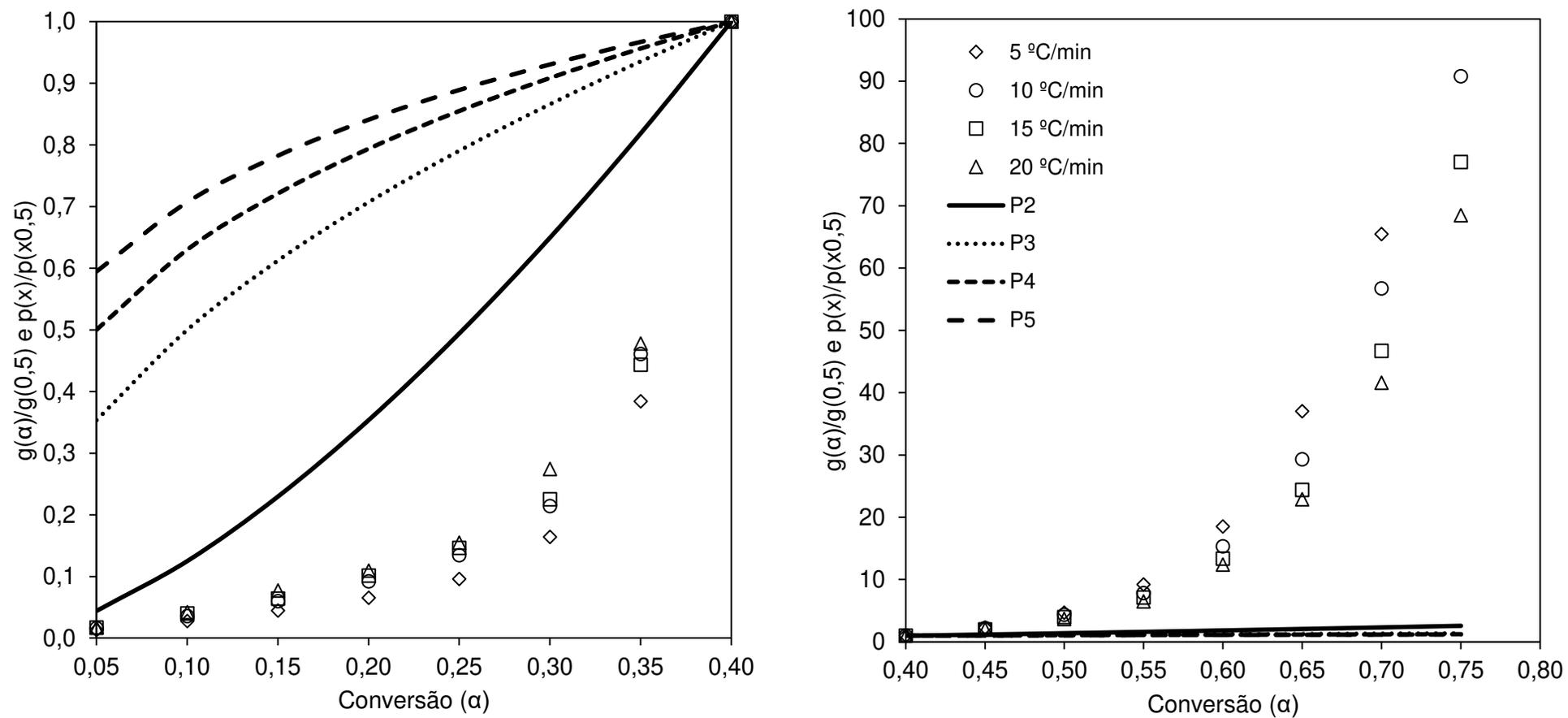


Figura D.7. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de difusão para 190-430 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

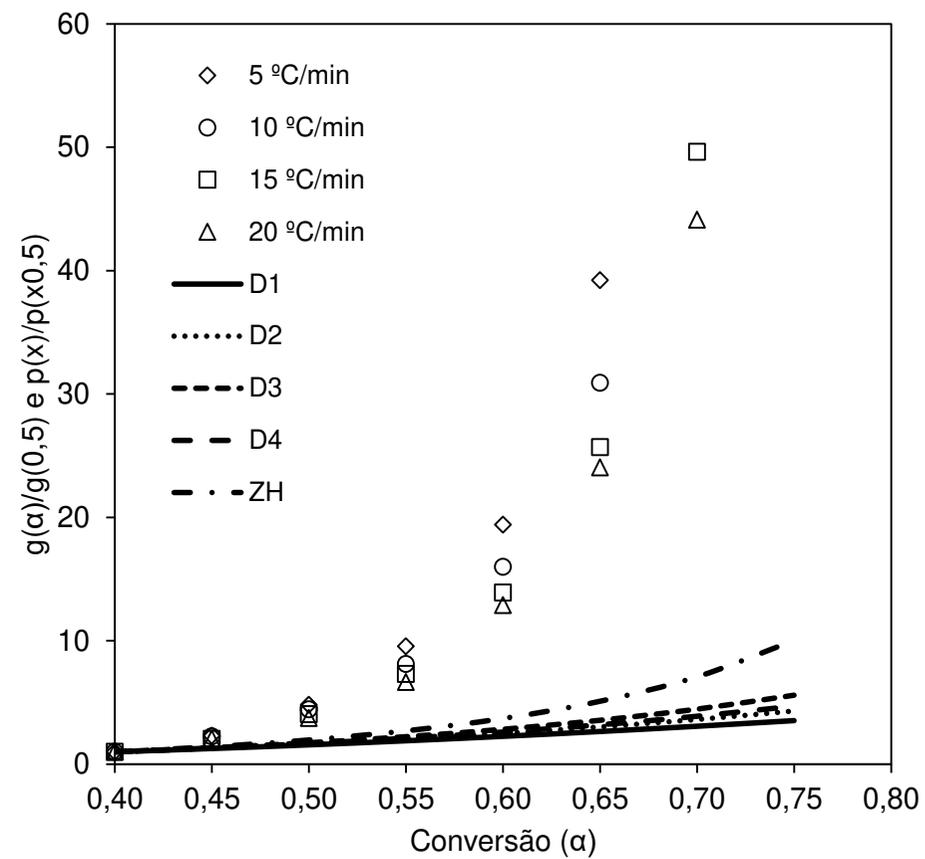
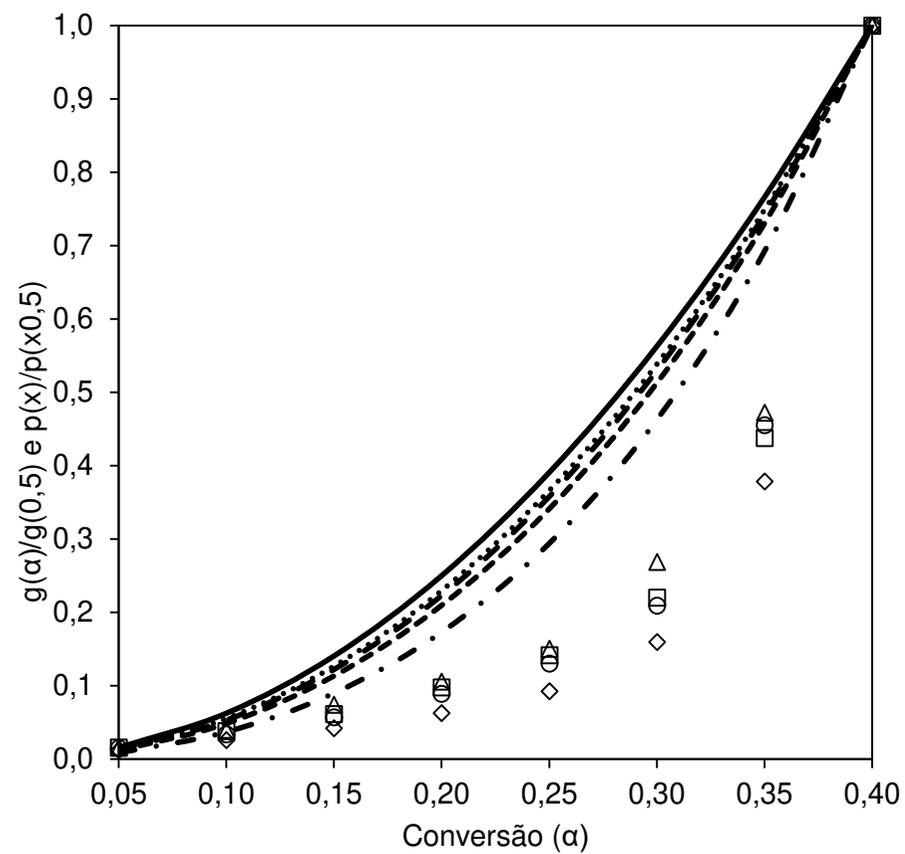


Figura D.8. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de taxas sigmoidais (expansão de área e redução de volume para 190-430 °C $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75

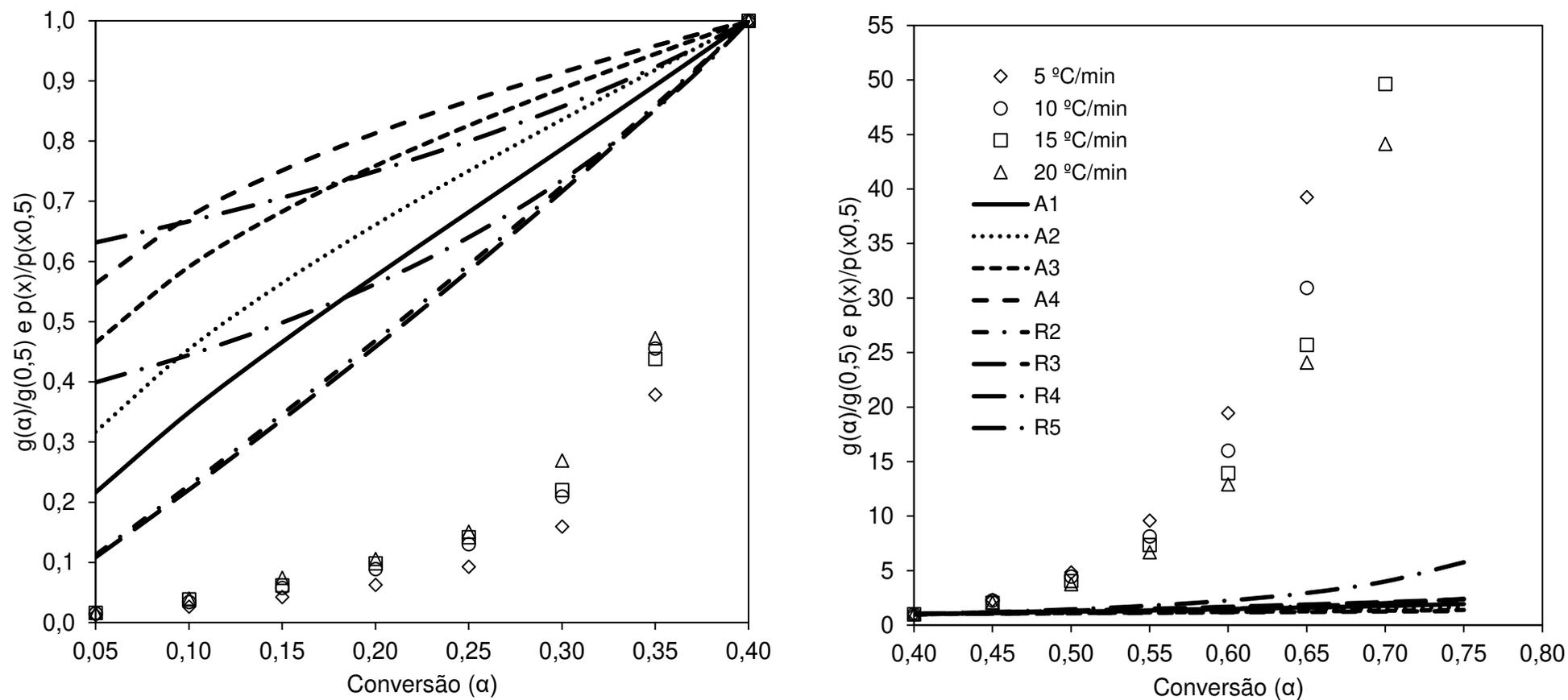
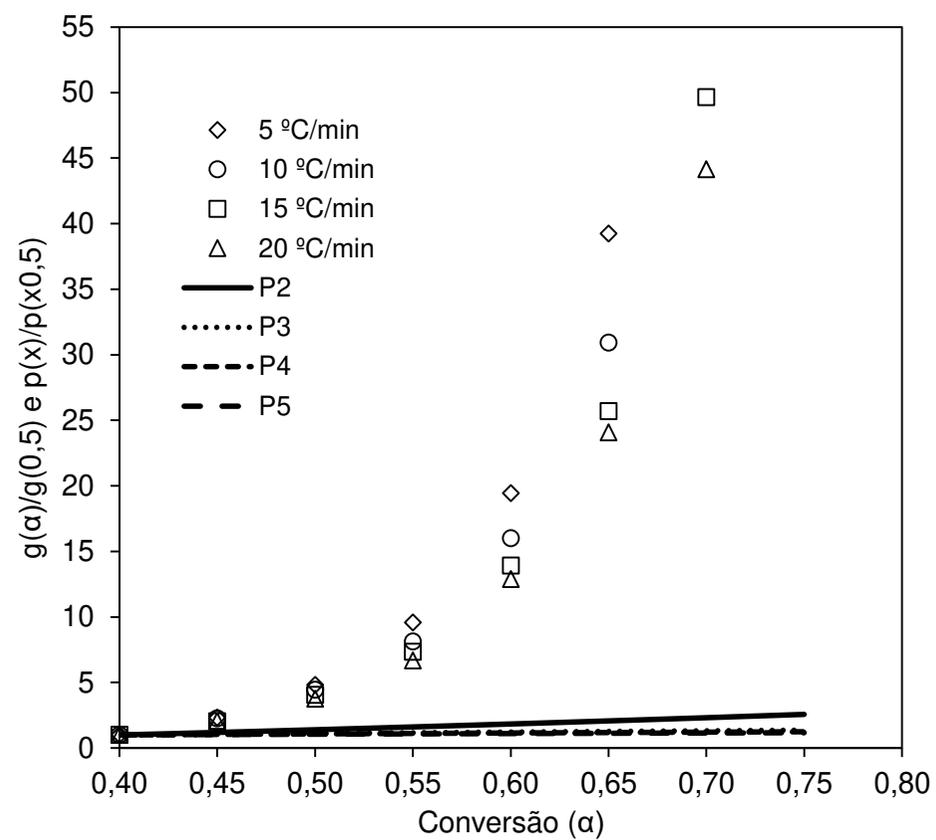
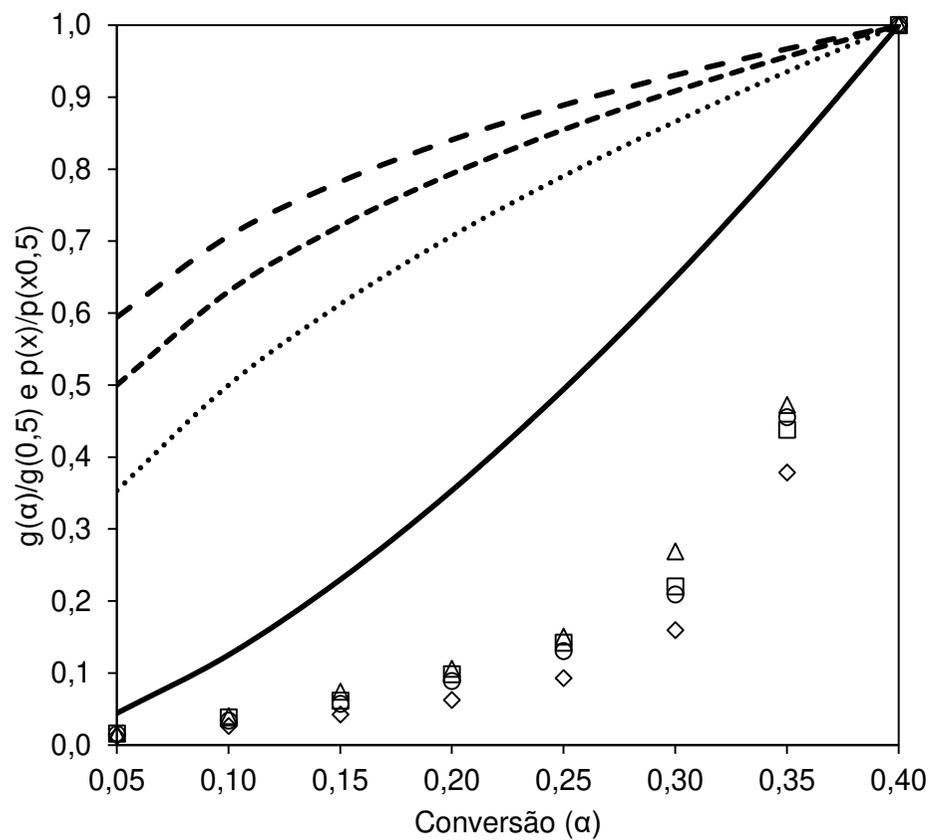


Figura D.9. Master Plots experimentais e teóricas para modelo de nucleação para 190-430 °C para $\alpha=0,05$ a 0,4 e 0,4 a 0,75



APÊNDICE E. Parâmetros estatísticos avaliados e resultados das Master Plots para 180-420 °C e $\alpha=0.05-0.75$

A Tabela E.1 mostra todos os parâmetros testados, a fim de se determinar o melhor mecanismo de reação pelas Master Plots.

Tabela E.1: Parâmetros estatísticos e resultados das Master Plots

Parâmetros Estatísticos	Melhor Modelo	Taxa de aquecimento (°C/min)	Valor do parâmetro para cada taxa de aquecimento
<i>SAE</i>	F6	5	85,74
		10	53,62
		15	40,02
		20	40,00
<i>SQE</i>	F6	5	1755,73
		10	755,36
		15	338,56
		20	436,38
<i>ERM</i>	D3	5	-30,05
		10	-3,26
		15	0,59
		20	7,66
<i>ERMA</i>	F7	5	56,94
		10	35,43
		15	33,58
		20	30,43
<i>DMPM</i>	F7	5	72,88
		10	48,02
		15	52,74
		20	57,53
X^2	F6	5	39,34
		10	21,14
		15	11,15
		20	10,64
R^2	F4	5	0,9880
		10	0,9893
		15	0,9917
		20	0,9928

Legenda: *SAE*: Soma absoluta dos erros, *SQE*: Soma quadrática dos erros, *ERM*: Erro relativo médio, *ERMA*: Erro relativo médio absoluto, χ^2 : chi-quadrado, *DMPM*: Desvio Médio Percentual de Marquadt's e R^2 : quadrado do coeficiente de correlação de Pearson.

As equações respectivas, normalizadas no ponto de conversão central ($\alpha=0,4$), são mostrados abaixo de 1 a 7.

$$SAE = \sum_{l=1}^n |p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i}| = \sum_{l=1}^n \left| \frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right| \quad (E.1)$$

$$SQE = \sum_{l=1}^n ((p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i})^2 = \sum_{l=1}^n \left(\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right)^2 \quad (E.2)$$

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{l=1}^n \frac{[p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i}]}{p(x)_{norm,\beta_i}} = \frac{100}{N} \sum_{l=1}^n \frac{\left[\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right]}{\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}}} \quad (E.3)$$

$$ERMA = \frac{100}{N} \sum_{l=1}^n \left| \frac{[p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i}]}{p(x)_{norm,\beta_i}} \right| = \frac{100}{N} \sum_{l=1}^n \left| \frac{\left[\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right]}{\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}}} \right| = \quad (E.4)$$

$$X^2 = \frac{(p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i})^2}{p(x)_{norm,\beta_i}} = \frac{\left[\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right]^2}{\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}}} \quad (E.5)$$

$$DMPM = 100 \sqrt{\frac{\left(\frac{p(x)_{norm,\beta_i} - g(\alpha)_{norm,i}}{p(x)_{norm,\beta_i}} \right)^2}{n-1}} = 100 \sqrt{\frac{\left(\frac{\left[\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}} - \frac{g(\alpha)}{g(0,4)} \right]^2}{\frac{p(x)}{p(0,4)_{\beta_i}}} \right)}{n-1}} \quad (E.6)$$

$$R^2 = \frac{\left[\sum_{i=1}^N (p(x)_{norm,\beta_i} - p(x)_{norm,\beta_i,regres}) (g(\alpha)_{norm,i} - g(\alpha)_{norm,i,regres}) \right]^2}{\sum_{i=1}^N (p(x)_{norm,\beta_i} - p(x)_{norm,\beta_i,regres})^2 (g(\alpha)_{norm,i} - g(\alpha)_{norm,i,regres})^2} \quad (E.7)$$