



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

Vinícius Souza de Carvalho

**Estudo da cinética da pirólise da cana energia da espécie  
*Saccharum robustum* Linnaeus mediante análise  
termogravimétrica**

Campinas

2017

Vinícius Souza de Carvalho

**Estudo da cinética da pirólise da cana energia da espécie  
*Saccharum robustum* Linnaeus mediante análise  
termogravimétrica**

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: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Katia Tannous

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO  
ALUNO VINÍCIUS SOUZA DE CARVALHO E  
ORIENTADA PELA PROF<sup>ª</sup> DR<sup>ª</sup> KATIA  
TANNOUS

Campinas

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

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

C253e Carvalho, Vinícius Souza de, 1991-  
Estudo da cinética da pirólise da cana energia da espécie *Saccharum robustum* Linnaeus mediante análise termogravimétrica / Vinícius Souza de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

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

1. Cana-de-açúcar. 2. Cinética. 3. Modelagem. 4. Termogravimetria. 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 pyrolysis of energy cane species *Saccharum robustum* Linnaeus using thermogravimetric analysis

**Palavras-chave em inglês:**

Sugarcane

Kinetics

Modeling

Thermogravimetry

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Katia Tannous [Orientador]

Reginaldo Guirardello

Caio Glauco Sánchez

**Data de defesa:** 23-02-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida pelo aluno Vinícius Souza de Carvalho e aprovada em 23 de fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Tannous

---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

---

Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno

## Agradecimentos

À professora Katia pela orientação, disposição, paciência e força de vontade.

Agradeço ao professor Reginaldo pelo uso dos computadores para a realização das modelagens.

Aos colegas do laboratório, pela ajuda e conversas.

Agradeço aos meus pais Paulo e Marly e meus irmãos Rafael e Carol, que sempre torceram por mim.

À Mariana e Gabriel, pelo sofá por várias noites e pelo carinho.

Agradeço à minha companheira de vida Maira, por estar ao meu lado durante todo o tempo.

Ao apoio financeiro da FAEPEX.

E por fim, dedico a todos este trabalho.

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar a cinética de decomposição da cana energia da espécie *Saccharum robustum* mediante o uso da técnica de termogravimetria. A biomassa utilizada foi *in natura* com diâmetro médio de 253,5 microns. As análises termogravimétricas foram realizadas nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min sob a atmosfera de nitrogênio. Para a modelagem cinética foram utilizados modelos globais de Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin e Friedman, obtendo energias de ativação médias de 172, 170 e 173 kJ/mol, respectivamente para a faixa de conversão entre 0,18 e 0,95. O método das *Master Plots* aplicado juntamente aos modelos globais não identificou uma única função de conversão capaz de representar a decomposição térmica experimental. Modelos multicomponentes foram mais adequados à representação da decomposição da biomassa, sendo divididos em quatro reações, representadas pelos componentes extrativos, hemicelulose, celulose e lignina. Esquemas de reações paralelas e independentes (ERPI) com ordem n, modelo de energia de ativação distribuída e modelo de deconvolução usando funções de Fraser-Suzuki foram avaliados. O modelo de reações de ordem n apresentou boa adequação com energias de ativação de 105, 153, 181 e 58 kJ/mol, ordens de reação de 1,1, 1,3, 1,0 e 3,0; fator pré-exponencial de  $5 \times 10^8$ ,  $7,6 \times 10^{11}$ ,  $5,8 \times 10^{12}$  e 64,7 1/s e composição de 0,13, 0,2, 0,43 e 0,24, respectivamente, a cada componente considerado. Modelo de energia distribuída apresentou valores bem próximos ao ERPI, com composições iguais, energias de ativação de 104, 154 187 e 60 kJ/mol, desvios padrão de 1,4, 2,9, 1,3 e 11,3 kJ/mol e fator pré-exponencial de  $4,14 \times 10^8$ ,  $7,6 \times 10^{11}$ ,  $1,84 \times 10^{13}$  e 45,77 1/s, respectivamente, na mesma ordem dos componentes considerados. O modelo de deconvolução com funções de Fraser-Suzuki e as *Master Plots* mostrou que as funções de nucleação com taxas sigmoidais de Avrami-Erofeev foram adequadas para representar a decomposição dos pseudoextrativos e pseudocelulose, com reação de ordem 1,5 para a pseudo-hemicelulose e de reação de ordem 5 para a pseudolignina. As energias de ativação encontradas foram de 94, 143, 170 e 72 kJ/mol, fator pré-exponencial de  $1,91 \times 10^7$ ,  $6,87 \times 10^{10}$ ,  $3,53 \times 10^{11}$  e  $1,63 \times 10^3$  1/s, e composição de 0,11, 0,28 0,31 e 0,3 para os pseudoextrativos, pseudo-hemicelulose, pseudocelulose e pseudolignina, respectivamente, resultando em parâmetros inferiores em relação aos modelos de reações de ordem n e DAEM. Com isso, conclui-se que o modelo multicomponente de ordem n apresentou solução bastante satisfatória e requereu computadores com menor poder de processamento.

Palavras-Chaves: Cana-de-açúcar, Cinética, Modelagem, Termogravimetria

## Abstract

This work aims to study the decomposition kinetics of energy cane of specie *Saccharum robustum* using the thermogravimetry technique. The biomass used was in nature with a mean diameter of 253.5 microns. The thermogravimetric analyzes were performed considering the heating rates of 5, 10, 15 and 20 K/min under nitrogen atmosphere. For the kinetic modeling, global models, with Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin and Friedman methods showed mean activation energies of 172, 172 and 173 kJ/mol, respectively for conversion range of 0.18 to 0.95. The Master Plots method applied for global models did not identify a single conversion mechanism capable for representing experimental thermal decomposition. Multicomponent models were more adequate to represent the biomass decomposition, being divided in four reactions represented by the extractives, hemicellulose, cellulose and lignin components. Independent parallel reactions scheme (ERPI) with n-order, distributed activated energy model and deconvolution model using Fraser-Suzuki functions were evaluated. The nth-order reaction model presented good agreement with activation energies of 105, 153, 181 and 58 kJ/mol; order reactions of 1.1, 1.3, 1.0 and 3.0; pre-exponential factors of  $5 \times 10^{13}$ ,  $10^8$ ,  $7.6 \times 10^{11}$ ,  $5.81 \times 10^{12}$  and 64.7 1/s; and composition of 0.13, 0.2, 0.43, and 0.24, respectively, for each component under consideration. The distributed activation energy model presented values closer to IPRS, with equal compositions, activation energies of 104, 154, 187 and 60 kJ/mol; standard deviations of 1.4, 2.9, 1.3 and 11.3 kJ/mol, pre-exponential factors of  $4.14 \times 10^8$ ,  $7.6 \times 10^{11}$ ,  $1.84 \times 10^{13}$  and 45.77 1/s, respectively, in the same order of considered components. The deconvolution model with Fraser-Suzuki functions and Master plots showed that the que nucleation function with Avrami-Erofeev sigmoidal rates were satisfactory to represent the decomposition of pseudoextractives and pseudocellulose, 1.5-order reaction model for pseudohemicellulose, and 5th-order pseudolignin reaction. The activation energies found were 94, 143, 170 and 72 kJ/mol, pre-exponential factors of  $1.91 \times 10^7$ ,  $6.87 \times 10^{10}$ ,  $3.53 \times 10^{11}$  and  $1.63 \times 10^3$  1/s, and composition of 0.11, 0.28, 0.31, and 0.3 for pseudoextractives, pseudocellulose, pseudohemicellulose, and pseudolignin, respectively, resulting in lower parameters in relation to the DAEM and nth order models. Finally, it was concluded that the multicomponent model of nth-order presented a satisfactory solution and required computers with less processing power.

Keywords: Sugarcane, Kinetics, Modeling, Thermogravimetry

## Índice de Figuras

Figura 1 - Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil (2011) .....	22
Figura 2 - Processos de conversão de biomassa em energia .....	25
Figura 3 - Principais produtos de termoconversão .....	27
Figura 4 - Mecanismo de conversão direta da biomassa nos produtos por fase.....	29
Figura 5 - Modelo de reação global da pirólise da biomassa .....	30
Figura 6 - Cinética global de termoconversão com reações secundárias .....	30
Figura 7 - Estrutura da biomassa com seus componentes .....	31
Figura 8 - Estrutura da celulose .....	31
Figura 9 - Modelo de Bradbury .....	32
Figura 10 - Modelo de Shafizadeh .....	32
Figura 11 - Mecanismo de pirólise da celulose segundo Piskorz et al. (1989) .....	33
Figura 12 - Mecanismo de pirólise da celulose segundo Banyasz et al. (2001).....	33
Figura 13 - Estrutura parcial da glucomanana.....	34
Figura 14 - Estrutura da lignina para angiospermas .....	35
Figura 15 - Balança termogravimétrica Shimadzu TGA-50 .....	38
Figura 16 - Curva DTG de biomassa (casca de oliva).....	41
Figura 17 – Análise termogravimétrica de glucomanana de konjac .....	42
Figura 18 – Taxa de conversão para a decomposição da celulose 5 K.min <sup>-1</sup> (dp = 50 µm)(a) e desvio da predição do modelo em relação aos dados experimentais (b) .....	42
Figura 19 – Análise termogravimétrica de lignina .....	43
Figura 20 - Representação da cinética de métodos globais de pirólise de biomassa.....	57
Figura 21 - Representação da cinética de métodos multicomponentes de reações independentes paralelas para a pirólise de biomassa.....	57
Figura 22 - Variação da energia de ativação dos pseudocomponentes obtidos através do método de deconvolução de Fraser-Suzuki .....	66
Figura 23 – Massa normalizada e DTG da biomassa <i>S. spontaneum</i> com taxa de aquecimento de 5K/min.....	71
Figura 24 - Taxa de conversão de cana energia da espécie <i>S. spontaneum</i> (dp = 501,6 µm) .....	72
Figura 25 - Etapas da análise de composição química .....	74
Figura 26 - Análise do branco .....	76
Figura 27 - Suavização pela função filtro percentual em 50% .....	77
Figura 28 - Suavização pela função Fast Fourier Transform (FFT).....	78
Figura 29 - Suavização da curva DTG da <i>Saccharum spontaneum</i> para a taxa de aquecimento de 5 K/min.....	79
Figura 30 - Métodos e esquemas de reações utilizados neste trabalho .....	80
Figura 31 - Fluxograma de aplicação do método de Ozawa-Flynn-Wall.....	81
Figura 32 - Fluxograma de aplicação do método de Friedman .....	82
Figura 33 - Fluxograma de aplicação do método de Vyazovkin.....	83
Figura 34 - Fluxograma de aplicação das Master Plots.....	83
Figura 35 - Fluxograma de implementação do método de reações de ordem n .....	85
Figura 36 - Fluxograma de implementação do DAEM .....	88
Figura 37 - Influência do fator de assimetria no formato da curva .....	89

Figura 38 - Fluxograma de implementação da deconvolução com função de Fraser-Suzuki .....	91
Figura 39 - Método da busca padrão .....	93
Figura 40 – Esquema da determinação da integração da Equação 38 pelo método do trapézio .....	94
Figura 41 – Massa normalizada em função da temperatura proveniente da TG .....	99
Figura 42 - DTG dos dados experimentais .....	99
Figura 43 - DTG em relação a temperatura .....	101
Figura 44 - Aplicação do Método de Ozawa-Flynn-Wall para obtenção da Energia de ativação .....	102
Figura 45 - Aplicação do Método de Friedman para obtenção da Energia de ativação ....	103
Figura 46 - Valores de $r^2$ para os métodos isoconversionais globais .....	103
Figura 47 - Valores de energia de ativação para os métodos isoconversionais.....	104
Figura 48 - Curvas Master Plots para os métodos globais para conversão de 0 a 0,5 (a) e de 0,5 a 1 (b).....	107
Figura 49 - Ajuste da curva para 5 K/min usando reações de ordem n.....	111
Figura 50 - Ajuste da curva para 10 K/min usando reações de ordem n.....	111
Figura 51 - Ajuste da curva para 15 K/min usando reações de ordem n.....	112
Figura 52 - Ajuste da curva para 20 K/min usando reações de ordem n.....	112
Figura 53 - Efeito do desvio padrão no formato das curvas de derivada .....	113
Figura 54 - Ajuste da curva de 5K/min usando o DAEM .....	115
Figura 55 - Ajuste da curva de 10K/min usando o DAEM .....	115
Figura 56 - Ajuste da curva de 15K/min usando o DAEM .....	116
Figura 57 - Ajuste da curva de 20K/min usando o DAEM .....	116
Figura 58 - Ajuste da deconvolução da curva 5 K/min .....	118
Figura 59 - Ajuste de deconvolução da curva de 10 K/min .....	118
Figura 60 - Ajuste de deconvolução das curvas de 15 K/min .....	119
Figura 61 - Ajuste de deconvolução das curvas de 20 K/min .....	119
Figura 62 - Curvas decompostas dos Pseudoextrativos .....	122
Figura 63 - Curvas decompostas da Pseudo-Hemicelulose.....	122
Figura 64 - Curvas decompostas da Pseudocelulose .....	123
Figura 65 - Curvas decompostas da Pseudolignina.....	123
Figura 66 - Master Plots para os pseudoextrativos.....	124
Figura 67 - Master Plots para a pseudo-hemicelulose.....	124
Figura 68 - Master Plots para a pseudocelulose .....	125
Figura 69 - Master Plots para a pseudolignina .....	125
Figura 70 - Curvas de $r^2$ do método de Ozawa-Flynn-Wall para as curvas decompostas dos pseudocomponentes.....	126
Figura 71 - Curvas de energia de ativação dos Pseudoextrativos.....	126
Figura 72 - Energia de Ativação da Pseudo-Hemicelulose .....	127
Figura 73 - Energia de ativação da Pseudocelulose .....	128
Figura 74 - Energia de Ativação da Pseudolignina .....	128
Figura 75 - Masterplots para as curvas de pseudoextrativos.....	130
Figura 76 - Master Plots para as curvas de pseudo-hemicelulose .....	130
Figura 77 - Master Plots para as curvas de pseudocelulose .....	132
Figura 78 - Master Plots para as curvas de pseudolignina .....	132

Figura 79 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudoextrativos .....	133
Figura 80 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudo-hemicelulose .....	133
Figura 81 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudocelulose.....	134
Figura 82 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudolignina.....	134
Figura 83 - Ajuste das curvas de 5 K/min pelo método de deconvolução .....	136
Figura 84 - Ajuste das curvas de 10 K/min pelo método da deconvolução .....	136
Figura 85 - Ajuste das curvas de 15 K/min pelo método da deconvolução .....	137
Figura 86 - Ajuste das curvas de 20 K/min pelo método da deconvolução .....	137

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Conteúdo de fibra e sacarose das espécies de cana-de-açúcar .....	23
Tabela 2 - Valores de rendimento num processo de pirólise rápida (>100 K/min) com temperaturas entre 773-1073 K (500-800°C) .....	30
Tabela 3 - Modelos isoconversionais obtidos da Literatura .....	53
Tabela 4 - Modelos cinéticos para reações em sistemas heterogêneos sólidos .....	56
Tabela 5 - Modelos integral e diferencial para o DAEM .....	60
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de reação obtidos da literatura aplicados a biomassas de cana-de-açúcar .....	68
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de reação obtidos da literatura aplicados a biomassas de cana-de-açúcar (continuação) .....	69
Tabela 7 - Dados da suavização .....	79
Tabela 8 - Resultados Experimentais e da literatura das propriedades da biomassa.....	96
Tabela 9 - Faixa de decomposição dos componentes pela DTG .....	100
Tabela 10 - Valores de Energia de ativação aparente dos modelos isoconversionais globais .....	105
Tabela 11 - Resultados do ajuste pelo método de reações de ordem n .....	109
Tabela 12 - Resultados do ajuste pelo método da energia de ativação distribuída .....	114
Tabela 13 - Variáveis da deconvolução de Fraser-Suzuki .....	120
Tabela 14 - Valores ajustados das variáveis para o método de deconvolução .....	135
Tabela 15 - Comparativo dos parâmetros obtidos entre os modelos multicomponentes ..	138

## Lista de Abreviações

CFD	Fluidodinâmica computacional
DTG	Derivada da termogravimetria
DAEM	Método da Energia de Ativação Distribuída ( <i>Distributed Activation Energy Model</i> )
EDO	Equações Diferenciais Ordinárias
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FFT	Fast Fourier Transform
FD	Modelo de Friedman
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
ICTAC	Comitê Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
OFW	Modelo de Ozawa-Flynn-Wall
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
VZ	Modelo de Vyazovkin

## Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição	Unidade
a	Coeficiente angular de uma reta	[-]
A	Fator pré-exponencial	[s <sup>-1</sup> ]
b	Coeficiente linear de uma reta	[-]
c <sub>i</sub>	Composição	[-]
dT/dt	Derivada da temperatura em relação ao tempo	[K s <sup>-1</sup> ]
dW/dt	Derivada da massa normalizada em relação ao tempo	[s <sup>-1</sup> ]
dW/dT	Derivada da massa normalizada em relação à temperatura	[K <sup>-1</sup> ]
dα/dt	Taxa de conversão em relação ao tempo	[s <sup>-1</sup> ]
dα/dT	Taxa de conversão em relação à temperatura	[K <sup>-1</sup> ]
E <sub>A</sub>	Energia de Ativação	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
f(α)	Função da conversão	[K]
g(α)	Integral da função da conversão	[-]
h	Passo	[-]
k(T)	Função da Temperatura	[s <sup>-1</sup> ]
k <sub>1</sub>	Inclinação 1 do método de Runge-Kutta	[-]
k <sub>2</sub>	Inclinação 2 do método de Runge-Kutta	[-]
k <sub>3</sub>	Inclinação 3 do método de Runge-Kutta	[-]
k <sub>4</sub>	Inclinação 4 do método de Runge-Kutta	[-]
K <sub>G</sub>	Taxa de reação dos gases	[-]
K <sub>GLOBAL</sub>	Taxa de reação global	[-]
K <sub>L</sub>	Taxa de reação dos líquidos	[-]
K <sub>S</sub>	Taxa de reação dos sólidos	[-]
m <sub>0</sub>	Massa inicial da análise	[mg]
m <sub>f</sub>	Massa final da análise	[mg]
m <sub>t</sub>	Massa no tempo t	[mg]
n	Ordem de reação	[-]
p(x)	Aproximação da integral da temperatura	[-]
q	Coeficiente de assimetria	[-]
R	Constante universal dos gases perfeitos	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
T	Temperatura	[K]
T <sub>0</sub>	Temperatura inicial	[K]
U <sub>0</sub>	Altura do pico na função de Fraser-Suzuki	[-]
w <sub>1/2</sub>	Metade da largura do pico	[K]
W(t,T)	Massa normalizada no tempo t e temperatura T	[-]
W <sub>0</sub>	Massa normalizada inicial da análise	[-]
W <sub>f</sub>	Massa normalizada final da análise	[-]
W <sub>t</sub>	Massa normalizada no tempo t	[-]
x'	Valor da abscissa na função de Fraser Suzuki	[-]
x' <sub>0</sub>	Valor da abscissa para a temperatura máxima função de Fraser Suzuki	[-]
x' <sub>1/2</sub>	Metade da largura do pico na função de Fraser Suzuki	[-]

### Letras Gregas

$\alpha(t,T)$	Conversão no tempo $t$ e temperatura $T$	[-]
$\beta$	Taxa de aquecimento	[K s <sup>-1</sup> ]
$\varphi$	Função objetivo de Vyazovkin (Equação 22)	[-]
$\sigma$	Desvio padrão	[kJ mol <sup>-1</sup> ]

## Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	17
1.1.    Objetivos Geral e Específico.....	18
1.1.1.    Objetivo geral.....	18
1.1.2.    Objetivos específicos.....	18
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	20
2.1.    Biomassa.....	20
2.2.    Termoconversão.....	24
2.2.1.    Cinética da termoconversão.....	28
2.2.2.    Termoconversão da celulose.....	31
2.2.3.    Termoconversão da hemicelulose.....	33
2.2.4.    Termoconversão da lignina.....	34
2.3.    Cinética de Decomposição da Biomassa.....	36
2.3.1.    Termogravimetria e tratamento experimental.....	38
2.3.2.    Efeito de parâmetros sobre a decomposição térmica.....	39
2.3.3.    Base matemática aplicada aos modelos cinéticos.....	44
2.3.4.    Modelos isoconversionais.....	47
2.3.5.    Método das Master Plots.....	52
2.3.6.    Esquema de reações independentes paralelas.....	57
2.3.7.    Método de reação de ordem n.....	58
2.3.8.    Método da energia de ativação distribuída (DAEM).....	59
2.3.9.    Deconvolução com funções de Fraser-Suzuki.....	63
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	73
3.1.    Biomassa <i>Sacharum robustum</i> .....	73
3.1.1.    Caracterização química e térmica da biomassa.....	74
3.2.    Análise Termogravimétrica.....	75
3.2.1.    Tratamento dos dados experimentais.....	75
3.3.    Metodologia e organização aplicada aos modelos cinéticos.....	80
3.4.    Métodos Isoconversionais – Modelos de uma Única Reação.....	81
3.5.    Método das Master Plots.....	83
3.6.    ERPI - Método de Reações de Ordem n.....	84
3.7.    ERPI - Método da Energia de Ativação Distribuída.....	86
3.8.    ERPI - Método da Deconvolução com Funções Fraser-Suzuki.....	89
3.9.    Métodos Numéricos.....	92

3.9.1. Métodos para o ajuste de parâmetros .....	92
3.9.2. Integração trapezoidal .....	93
Capítulo 4 – Resultados e Discussão .....	95
4.1. Caracterização das Propriedades da Biomassa.....	95
4.2. Análise da Decomposição Térmica por Termogravimetria.....	98
4.3. Determinação da Energia de Ativação Aplicando os Métodos Isoconversionais .....	102
4.4. Determinação dos Mecanismos de Reação Usando Master Plots .....	106
4.5. Determinação dos Parâmetros Cinéticos mediante o Modelo de Reações de Ordem n .	108
4.6. Determinação dos Parâmetros Cinéticos mediante o Método da Energia de Ativação Distribuída.....	113
4.7. Determinação dos Parâmetros Cinéticos Mediante a Deconvolução com Funções de Fraser-Suzuki .....	117
4.8. Comparação dos Modelos Multicomponentes .....	138
Conclusão .....	142
Trabalhos Futuros .....	144
Referências.....	145

## Capítulo 1 – Introdução

A busca por fontes de energias alternativas tem sido motivada a fim de reduzir a dependência de combustíveis fósseis sendo estes uma fonte não renovável e com risco esgotamento. Segundo SAIDUR et al. (2011) e SHAHBAZ et al. (2016) estes combustíveis ainda apresentam maior volatilidade no preço do que para fontes renováveis (ex.: solar, hidráulica e eólica) com destaque para o uso da biomassa no Brasil. Além disso, segundo Herbert e Krishnan (2016), dois terços dos gases do efeito estufa são provenientes dos combustíveis fósseis.

Os métodos de conversão de biomassa em energia podem ocorrer por via bioquímica (microbiana e enzimática), termoquímica ou físico-química, sendo que cada processo apresenta suas particulares vantagens e desvantagens. Dentre esses métodos, se destaca a pirólise, que é classificada como via termoquímica, com foco na produção de combustíveis líquidos.

No Brasil, temos como uma das principais biomassas usadas como fonte de combustíveis alternativos a cana-de-açúcar. Esta é principalmente usada para a geração de etanol por via bioquímica, porém este processo gera uma enorme quantidade de resíduos, uma vez que não se utiliza da totalidade do material lignocelulósico. O uso de biomassa residual de outros processos para a produção de energia é uma proposta adequada, mas devido ao crescente consumo de energia pode não ser suficiente e é recomendado o uso de fontes primárias para a produção de energia.

O uso primário para a produção de energia da cana-de-açúcar se baseia em espécies com elevado teor de fibra ou cana energia, que também possui melhores condições de cultivo e alto rendimento por área (VIATOR; RICHARD JUNIOR, 2012). Este trabalho visa o estudo da espécie *Saccharum robustum* L., que é uma cana energia selvagem, e não foi encontrado até o momento estudo relativo à sua termodecomposição.

Para a construção de sistema de pirólise recomenda-se um estudo prévio cinético. A cinética tem como função avaliar a velocidade com que a reação química ocorre, bem como o comportamento da reação ao longo do tempo. A partir dos dados cinéticos, constrói-se um modelo representativo, e este é usado para a simulação do processo em modelos

computacionais avançados, para projeto e otimização de reatores químicos (DI BLASI, 2008).

Com isso, esta dissertação foi organizada em quatro capítulos. O primeiro capítulo apresenta a introdução e objetivos do trabalho. O segundo capítulo discute a revisão bibliográfica da fundamentação teórica relativos à biomassa, termoconversão e derivação dos métodos isoconversionais, multicomponentes com reações de ordem  $n$ , energia distribuída e deconvolução com funções de Fraser Suzuki, assim como suas aplicações em diversas biomassas. O terceiro capítulo, expõe os materiais e métodos utilizados para preparação da biomassa escolhida *Saccharum robustum*, determinação das suas propriedades químicas e térmicas e termogravimétricas, bem como a abordagem computacional utilizada para a modelagem cinética. O quarto capítulo discute os resultados obtidos das análises da biomassa e dos modelos cinéticos. Após o quarto capítulo, estão apresentadas as conclusões obtidas a partir do estudo.

## 1.1. Objetivos Geral e Específico

### 1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo cinético da pirólise da cana-energia *Saccharum robustum* Linnaeus pela técnica de termogravimetria, estimando os parâmetros cinéticos mediante modelos cinéticos globais e de multicomponentes com reações paralelas e independentes.

### 1.1.2. Objetivos específicos

- Obter as curvas TG e DTG mediante decomposição térmica;
- Determinar a região e a faixa de temperatura onde ocorre maior perda de massa na TGA e DTG utilizando taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min;
- Estimar a energia de ativação e fator pré-exponencial utilizando os métodos isoconversionais globais, considerando uma única reação, diferencial de Friedman (FD) integral de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e integral não linear de Vyazovkin (VZ);
- Estimar a composição, energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial para modelos de ordem  $n$  de reação (multicomponentes) sendo estas paralelas e independentes;

→ Estimar a composição, energia de ativação, desvio padrão, e fator pré-exponencial para modelos de primeira ordem de reação com energia de ativação distribuída considerando reações paralelas e independentes;

→ Realizar a deconvolução da curva global em curvas individuais com reações paralelas e independentes, e estimar a energia de ativação e fator pré-exponenciais utilizando um método isoconversional;

→ Avaliar a consistência dos parâmetros obtidos, o ajuste dos dados empíricos aos modelos cinéticos analisados, a consistência das hipóteses dos modelos e suas consequências nos modelos cinéticos obtidos.

## Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

### 2.1. Biomassa

A biomassa pode ser definida como todo o tipo de matéria orgânica existente (WHITE; PLASKETT, 1981), ou num conceito mais restrito apenas como a matéria vegetal ou lignocelulósica (MANIATIS, 2001). Um conceito ligado à comparação com o petróleo aborda a biomassa como derivada da matéria orgânica natural não fossilizada (DEMIRBAS, 2010).

A biomassa em geral pode ser considerada como produto do armazenamento da energia solar na forma de ligações químicas (MCKENDRY, 2002). A energia solar na forma de radiação é convertida em matéria através do processo de fotossíntese pelos vegetais (SAIDUR et al., 2011). A partir do ciclo de cadeia alimentar, essa energia é repassada aos outros tipos de biomassa animal.

O uso da biomassa como combustível foi elevado no século XVIII antes do petróleo, em máquinas a vapor movidas a lenha (KLASS, 1998). Com o avanço do uso do petróleo, a biomassa perdeu participação até o período do choque de preços do petróleo, quando se buscou diversificar alternativas de fonte de energia e reduzir a dependência do mercado em relação às empresas petrolíferas (DEMIRBAS, 2010). Recentemente, estudos sobre biomassa recebem incentivos adicionais motivados por questões ambientais e desenvolvimentos tecnológicos no setor agrícola (DUFOSSÉ; DROUET; GABRIELLE, 2016; LÓPEZ-BELLIDO; WERY; LÓPEZ-BELLIDO, 2014).

A produção de gases de efeito estufa no ciclo de produção de energia a partir da biomassa vem sendo reduzido pela absorção de gás carbônico na fase do cultivo e pela redução na emissão de compostos sulfonados (PARK et al., 2012). Avanços tecnológicos na agricultura promovem aumento da produtividade e redução de custos no cultivo (LÓPEZ-BELLIDO; WERY; LÓPEZ-BELLIDO, 2014; MCKENDRY, 2002; SELEIMAN et al., 2013). Fatores locais como falta de infraestrutura para a transmissão de energia elétrica gera a necessidade da produção, como cidades mais afastadas dos grandes centros urbanos.

O potencial de produção de biomassa já é estudado em escala mundial, prevendo o seu uso como futura fonte de energia. Shahdaz (2016) retrata a importância da política de

investimento na biomassa como fonte de energia nos países do BRICS (acrônimo para o grupo de países emergentes Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) para o desenvolvimento sustentável à curto e longo prazo. Hoogwijk (2009) também apresentou o Brasil como um dos poucos países no mundo com o uso de energia proveniente da biomassa de forma competitiva, devido às políticas fiscais e os incentivos as taxas de carbono.

Apesar do crescimento do uso de biomassa, proveniente de incentivos externos de movimentos ambientalistas e de mudanças climáticas, mundialmente ainda é necessário o desenvolvimento tecnológico da conversão de biomassa para que se torne economicamente competitiva com os combustíveis provenientes do petróleo (SHAHDAZ, 2016).

Fontes de biomassa são resíduos agrícolas e florestais ou o cultivo de biomassa para o uso primário na produção de energia (DUFOSSÉ; DROUET; GABRIELLE, 2016).

O uso da biomassa como fonte de energia enfrenta alguns dilemas sociais, além de fatores técnicos e econômicos. Uma biomassa apropriada deve fazer jus ao bom uso do solo, que compete com atividades como a produção de alimentos, além de que a própria biomassa poderia ter essa finalidade (CARVALHO-NETTO et al., 2014). Dentre as necessidades, podem-se listar as mais relevantes (CARVALHO-NETTO et al., 2014; MATSUOKA et al., 2014):

- A alta capacidade de transformação de energia solar em biomassa, com a menor necessidade de uso de água e outros suplementos;
- Crescimento rápido e com cobertura estável para permitir colheitas ao longo de todo o ano;
- Ter um processo de conversão em energia confiável e eficiente;
- Possível aplicação de tecnologias de produção em larga escala;
- Balanço favorável do ciclo de energia e de emissão de gases do efeito estufa;
- Ser adaptável em climas mais áridos ou menos férteis.

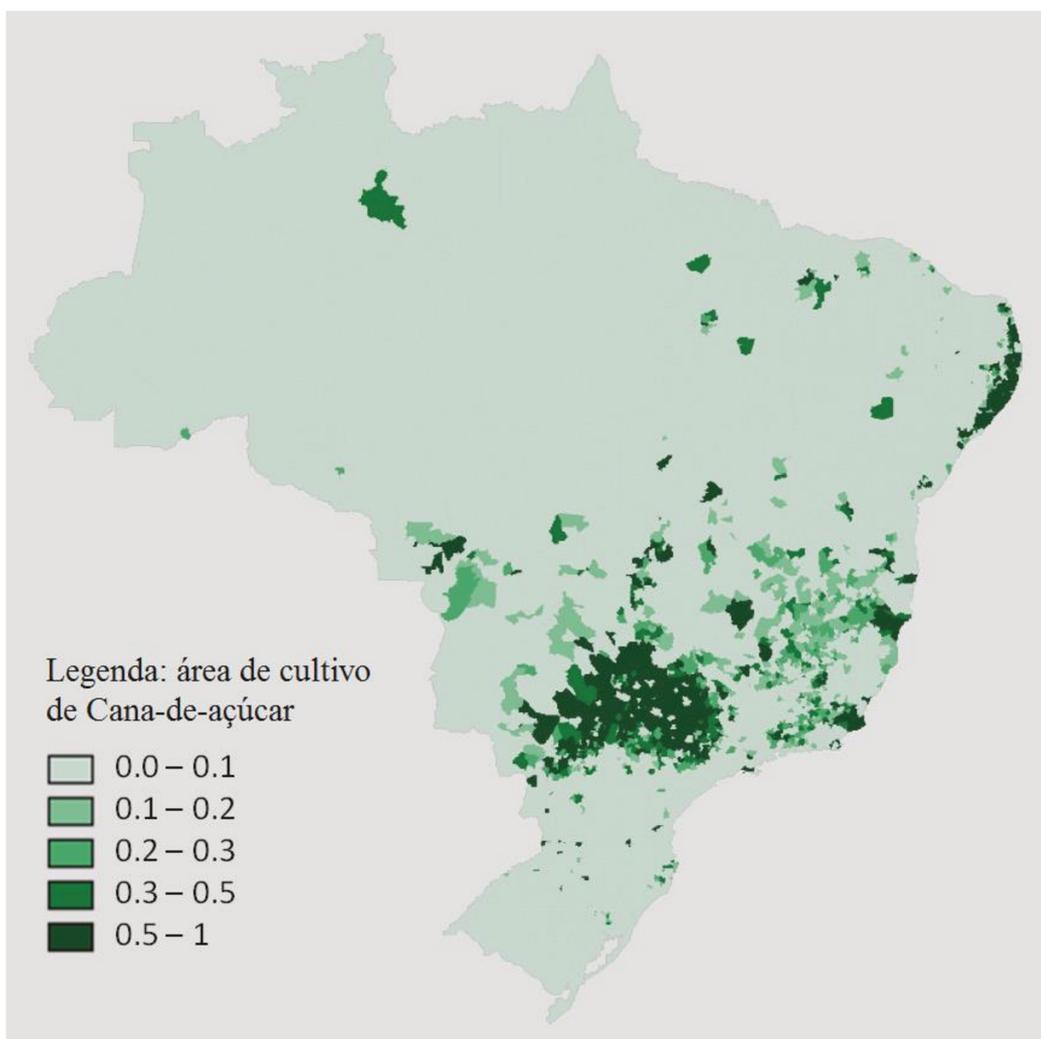
Este último tem como objetivo não permitir a competição de solo com cultura voltada a produção alimentar, sendo os solos mais adequados usados na produção de alimentos e os solos menos propícios para produção de energia.

Poucas biomassas se adequam a estas necessidades, e dentre estas está a cana-de-açúcar, que também possui um histórico bastante favorável no Brasil. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (GILIO; MORAES, 2016; HOANG et al., 2015),

direcionada principalmente para a produção de açúcar e para a produção de etanol. São produzidas mais 665 milhões de toneladas de cana de açúcar em 8,6 milhões de hectares, sendo aproximadamente 60% (396.5 milhões de toneladas) usadas na produção de combustível (Conab, 2016). Sua produção concentra-se principalmente nas regiões Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste, observado na Figura 1.

Figura 1 - Mapa da produção de cana-de-açúcar no Brasil (2011)

Fonte: *Adaptado de Gilio e Moraes (2016).*



A cana-de-açúcar é uma das culturas mais eficientes na conversão de energia solar em energia química que pode ser usada para a produção de combustíveis (TEW; COBILL, 2008). A cana-de-açúcar contém um suco, rico em sacarose, que é usado na produção de açúcar ou para a produção de etanol por vias fermentativas. O resíduo da extração de suco, ou bagaço, é composto de material lignocelulósico, que pode ser transformado em energia

por métodos de termoconversão (GONÇALVES; PEREIRA; VEIT, 2016). Este uso apresenta grande viés ambiental e ainda utiliza como matéria-prima um material que é produzido em maior escala do que utilizado, tendo um fim nobre quando comparado a disposição em aterros ou compostagens.

O uso de resíduos na produção de energia enfrenta obstáculos para a produção estável, sendo produto secundário de vários processos. Para uma produção estável, o cultivo de biomassa para a produção de energia deve ser considerado.

Dependendo da espécie da cana avaliada, o percentual de sacarose é maior ou menor. A espécie *Saccharum Officinarum*, também chamada de cana nobre, é a que mais produz sacarose, sendo, portanto, a espécie mais desejada para uma extração do suco da cana (MOORE; PATERSON; TEW, 2014). Também apresenta menores resíduos de material lignocelulósico para a produção de energia. A Tabela 1 compara os teores de sacarose, fibra e o diâmetro do colmo para várias espécies nativas de cana-de-açúcar.

Tabela 1 - Conteúdo de fibra e sacarose das espécies de cana-de-açúcar

Fonte: *adaptado de Moore, Paterson e Tew (2014)*

Espécie	Sacarose (% massa)	Fibra (% massa)	Diâmetro do Colmo (cm)
<i>Saccharum officinarum</i>	18-25	5-15	2,5-3,1
<i>Saccharum sinense</i>	12-15	10-15	1,4-2,2
<i>Saccharum barberi</i>	13-17	10-15	1,7-2,1
<i>Saccharum spontaneum</i>	1-4	24-40	0,5-0,9
<i>Saccharum robustum</i>	3-7	20-35	1,1-1,7
<i>Saccharum edule</i>	3-8	?	1,1-1,8

As medidas de sacarose, fibra e diâmetro são o *range* medido pelo *Sugarcane Breeding Institute*, Coimbatore, Índia, reportado no *The germoplasm catalogs: Sugarcane Genetic Resources I* (1983): *S. spontaneum L.*; *The germoplasm catalogs: Sugarcane Genetic Resources II* (1985): *S. barberi* (Jeswiet); *S. sinense* (Roxb. amend Jeswiet); *S. robustum*, (Brandes et Jeswiet ex Grassl); *S. edule*, (Hassk); *The germoplasm catalogs: Sugarcane Genetic Resources III* (1991). *S. officinarum L.*

As espécies com menor conteúdo de sacarose possuem maior quantidade de fibra na sua composição, sendo assim mais adequadas para a produção de energia e chamadas de

cana-energia (VIATOR; RICHARD JUNIOR, 2012). Dentre as espécies nativas, se destacam a *Saccharum spontaneum* e a *Saccharum robustum*, como pode ser observado na Tabela 1.

Ambas apresentam vigor elevado, que significa elevado crescimento em relação ao tempo o que pode ser traduzido em elevada produtividade por área de plantio (CARVALHO-NETTO et al., 2014; VIATOR; RICHARD JUNIOR, 2012). Ainda apresentam resistência à pragas (apesar da *S. robustum* ser suscetível ao vírus do mosaico) (MOORE; PATERSON; TEW, 2014).

A *Saccharum robustum* é tida como uma primitiva da *Saccharum officinarum*, sob o confinamento da ilha de Nova Guiné. O uso da *S. robustum* é mais frequente em estudos de hibridações, para fornecer genes com maior vigor ou com maior conteúdo de fibra. Seus caules tem um diâmetro maior que a *S. spontaneum*, como pode ser observado na Tabela 1, e ainda apresenta altura máxima mais elevada, chegando aos 10 m enquanto a *Saccharum spontaneum* apenas aos 5 m (CARVALHO-NETTO et al., 2014; GRASSL, 1946).

A *Saccharum spontaneum* é amplamente estudada para a produção de energia pelo seu maior conteúdo de fibra entre todas as espécies. Já para a *Saccharum robustum* até o momento não foram encontrados estudos acerca do seu uso.

## 2.2. Termoconversão

Há várias maneiras de usar a biomassa para a geração de energia, sendo os processos caracterizados como bioquímicos, físico-químicos e termoquímicos (BABU, 2008; PARK et al., 2012; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015). Cada método contém aspectos positivos e negativos, que variam com fatores regionais, culturais, climáticos e econômicos (CARVALHO-NETTO et al., 2014). Alguns exemplos de processos de conversão em energia e combustíveis são apresentados na Figura 2.

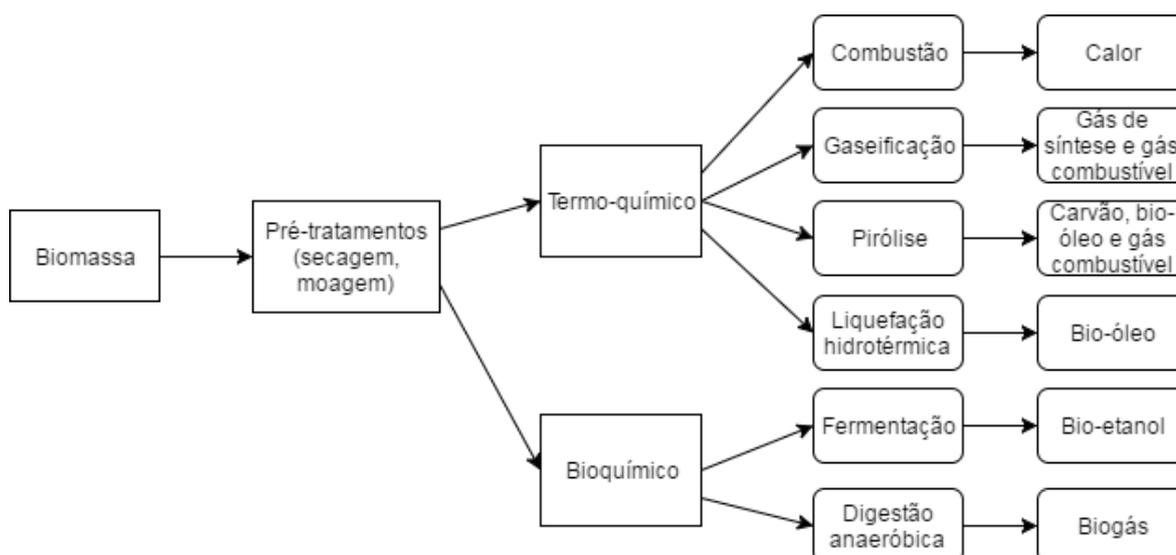
Os processos bioquímicos usam bactérias ou enzimas para a conversão da biomassa, com baixos custos energéticos e longos tempos de conversão (ANCA-COUCÉ, 2016). Os processos físico-químicos geram óleos vegetais a partir de tratamentos mecânicos, como a compressão. Os processos termoquímicos ou de termoconversão envolvem o uso de altas temperaturas para a conversão da biomassa em energia (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

No Brasil todos os tipos de conversão podem ser observados (HERBERT; KRISHNAN, 2016), com a grande produção de álcool a partir da cana-de-açúcar, a produção de biodiesel a partir do óleo de soja, a queima de resíduos de produção agrícola para a cogeração de energia, e a utilização de termoconversão para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos.

Processos de conversão termoquímicos têm recebido atenção especial pela conversão direta em combustíveis (BALAT et al., 2009; SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015), enquanto nos outros tipos de processos são necessárias várias operações e condições para a transformação. A exemplo da produção de etanol, que necessita da separação dos componentes da biomassa para posterior fermentação (ANCA-COUCÉ, 2016).

Figura 2 - Processos de conversão de biomassa em energia

Fonte: adaptado de Sharma, Pareek e Zhang (2015)



A termoconversão cresceu como nova proposta para a produção de combustíveis alternativos frente à alta de preços durante os choques do petróleo (BALAT et al., 2009; KLASS, 1987). Seguindo o curso da história, com a eventual queda dos preços, os interesses por novas alternativas aquiesceram, até o surgimento de questões de sustentabilidade e de esgotamento das fontes de petróleo (KLASS, 1998).

O objetivo da termoconversão é de transformar matéria orgânica em materiais com maior poder calorífico a partir da decomposição de componentes complexos em produtos mais simples (RAVEENDRAN; GANESH, 1996).

Os processos de termoconversão incluem gaseificação, pirólise, torrefação, combustão, dentre outros (ANCA-COUCÉ, 2016; BABU, 2008; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Cada processo envolve condições de operações específicas, como temperatura e tempo de reação, além de resultarem em produtos com características diferentes. Os produtos do processo termoquímicos são bastante complexos, geralmente classificados de acordo com a fase em que se encontram na temperatura ambiente em líquidos, sólidos e gases.

A gaseificação tem como principal objetivo a produção de hidrocarbonetos gasosos combustíveis, como metano, reagindo a temperaturas extremamente altas (BABU, 2008; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Para isso, geralmente é alimentado ar de maneira controlada no reator para promover uma oxidação controlada e maximizar a produção de gases.

A combustão tem como conceito a oxidação da matéria orgânica total, com a formação de dióxido de carbono, ou parcial, com a formação de monóxido de carbono, e água (ANCA-COUCÉ, 2016). Este processo não tem como produto um combustível, sendo a biomassa o próprio combustível. A combustão e a gaseificação são processos exotérmicos, enquanto a torrefação e a pirólise são majoritariamente endotérmicos (BRODIE; JACOB, MOHAN; FARREL, 2016).

A torrefação é um processo de tratamento prévio da biomassa para posterior uso em processos termoquímicos, com temperaturas baixas (200-300°C) e tempo de residência longo (MATALI et al., 2016). Produtos sólidos são obtidos em maior parte, com cerca de 70% da massa inicial e 90% da energia (CHRISTOFOROU; FOKAIDES, 2016). Este processo tem sua importância no condicionamento da biomassa, que consegue enriquecer a matéria-prima em carbono e aumentar o poder calorífico com a remoção incompleta dos voláteis (MATALI et al., 2016). Ainda, este método melhora a resistência da biomassa à decomposição biológica, prolongando a vida útil em estoque e favorecendo condições de transporte (ANCA-COUCÉ, 2016; CHRISTOFOROU; FOKAIDES, 2016).

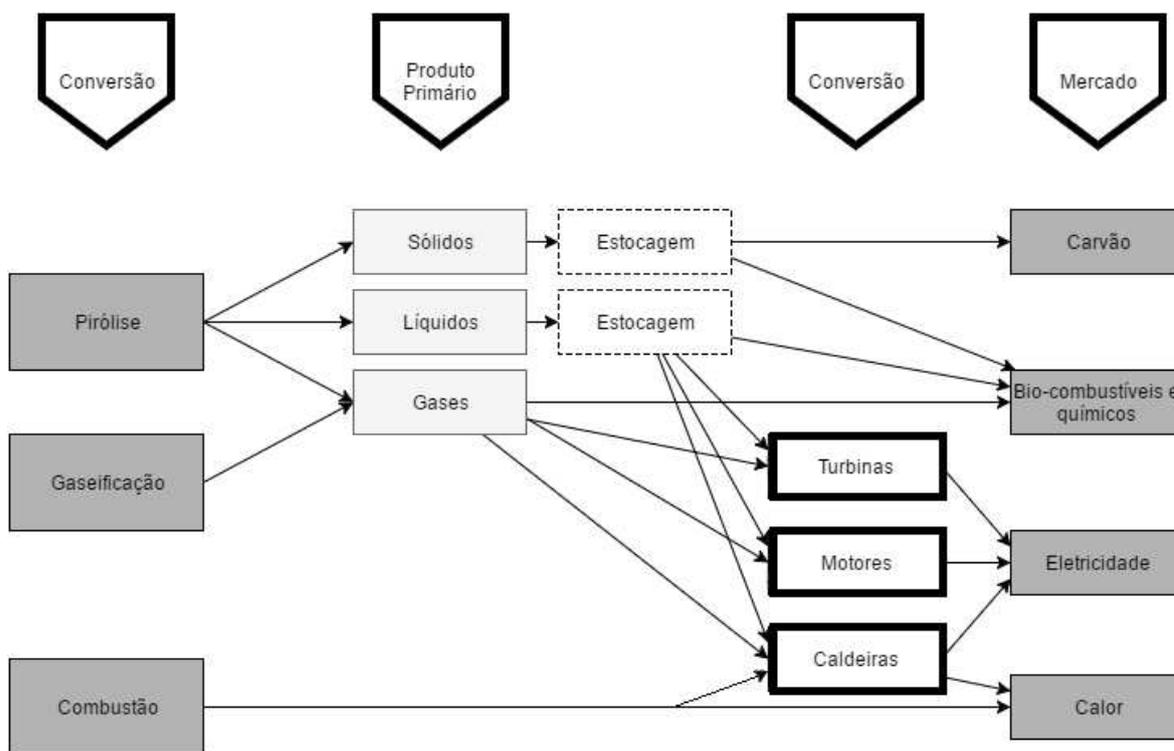
A pirólise ocorre em meio pobre ou ausente de oxigênio (ZAAFOURI et al., 2016). Acontece em torno de 250 a 500 °C e tem como foco a produção de componentes voláteis, que posteriormente são liquefeitos e compõem a porção líquida do produto ou bio-óleo (BABU, 2008; DI BLASI, 2008). A pirólise se subdivide em rápida ou lenta, apesar de não haver regra quanto ao tempo ou taxa de aquecimento usada (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A pirólise rápida utiliza taxas de aquecimento mais elevadas, menor tempo

de residência e produzem uma quantidade maior de líquidos, enquanto processos com baixas taxas de aquecimento caracterizam a pirólise lenta (BRIDGWATER, 2012). A pirólise rápida é um processo com baixos custos de investimento, pouco *input* de combustíveis fósseis e elevada eficiência térmica (BALAT et al., 2009; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

Cada processo de conversão termoquímica pode ser considerado mais adequado de acordo com o produto desejado. A Figura 3 ilustra a destinação dos produtos dos principais processos de termoconversão.

Figura 3 - Principais produtos de termoconversão

Fonte: adaptado de Bridgewater (2012)



Grande atenção da comunidade científica está voltada para o produto líquido, pela maior facilidade na substituição do petróleo no maquinário adaptado à utilização de líquidos, que pode ser utilizado diretamente para combustão em certas máquinas a diesel (CZERNIK; BRIDGWATER, 2004) e a facilidade no transporte. Assim, estudos são realizados para otimizar o processo de pirólise e aumentar a fração líquida obtida.

O bio-óleo pode ser classificado como uma microemulsão, com uma fase contínua aquosa, que estabiliza uma fase descontinuada de macromoléculas orgânicas (VESES et al., 2016). A sua composição varia com o tipo de biomassa utilizada e com as condições do processo, que favorecem a reações em cadeia e craqueamentos adicionais dos produtos intermediários (KANAUJIA et al., 2014; MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Cheng et al. (2016) identificaram a presença de mais de 200 picos num cromatograma do bio-óleo de madeira de pinho vermelho, sendo identificados componentes apenas para 132 picos. Estes compostos variam entre hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e açúcares anidros, ácidos carboxílicos e compostos fenólicos.

O rendimento estimado *para* a produção de bio-óleo a partir da pirólise está estimado entre 50-70% dependendo das condições de processo e do tipo de biomassa (PAPARI; HAWBOLDT, 2015). Para estudar a cinética de decomposição térmica da biomassa normalmente é utilizada a termogravimetria (TG) ou a calorimetria diferencial de varredura (DSC) (VYAZOVKIN et al., 2014).

#### 2.2.1. Cinética da termoconversão

A cinética de termoconversão aplicada à biomassa apresenta como desafio a caracterização precisa, apesar dos inúmeros componentes encontrados nos produtos formados, principalmente no bio-óleo. A cinética de conversão pode ser dividida em três processos principais e em reações secundárias aos principais. Esses processos são a formação de carvão, despolimerização e a fragmentação (COLLARD; BLIN, 2014).

A formação de carvão prevalece em temperaturas mais baixas, nas quais ligações com menores energias são quebradas e ocorre um rearranjo na estrutura do sólido e a formação de um arranjo mais estável. Isso resulta em alto grau de reticulação e a formação de gases (COLLARD; BLIN, 2014; PISUPATI; TCHAPDA, 2015; VELDEN et al., 2010).

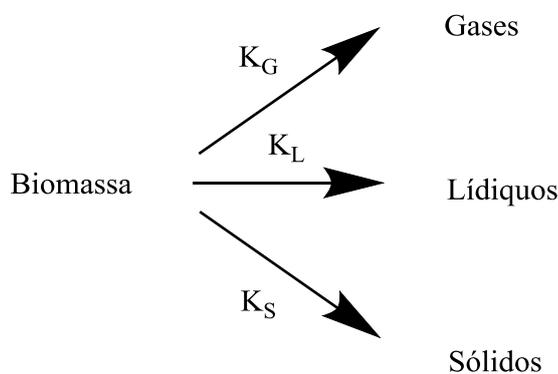
O processo de despolimerização envolve a quebra de cadeias poliméricas entre os monômeros, promovendo a redução no grau de polimerização da biomassa (COLLARD; BLIN, 2014). Este processo se sucede até que o produto seja um composto volátil. A fragmentação ocorre pela quebra de ligações covalentes interiores aos monômeros com a formação de compostos voláteis e gases (COLLARD; BLIN, 2014).

As reações secundárias às principais são devido a recombinações ou craqueamento dos compostos formados. No primeiro caso formam-se compostos sólidos a partir do contato dos

vapores com os elementos ainda no estado sólido, e no segundo caso, têm-se gases mais elementares, como por exemplo, o dióxido de carbono, metano, hidrogênio (ANCA-COUCÉ, 2016; VELDEN et al., 2010).

Alguns modelos cinéticos relacionam a conversão direta da biomassa com cada uma das fases dos produtos, decompondo em reações concorrentes para a formação de gases, voláteis e de sólidos, como demonstrado na Figura 4 (CABALLERO; FONT; MARCILLA, 1996; DI BLASI, 2008).

Figura 4 - Mecanismo de conversão direta da biomassa nos produtos por fase



Com um coeficiente cinético diferente para cada reação, a velocidade de reação varia com a temperatura diferentemente para cada uma e permite que cada processo seja dominante dependendo das condições de reação. O processo de formação de sólidos é predominante a baixas temperaturas (abaixo de 280 °C) e com taxas de aquecimento lentas, enquanto para taxas de aquecimento rápidas e altas temperaturas (acima de 280 °C) ocorre a maior formação de líquidos (CAPART; KHEZAMI; BURNHAM, 2004; DI BLASI, 2008). Nos processos mais rápidos, ligações com amplas faixas de energia são quebradas simultaneamente, formando componentes voláteis e não permitindo a reestruturação e formação da fase sólida (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Componentes gasosos e sólidos são formados com o sucessivo craqueamento dos vapores obtidos (FAGBEMI; KHEZAMI; CAPART, 2001).

Essas reações ainda podem ser unidas com a formação de um processo global, com o coeficiente cinético sendo composto pela soma das constantes individuais ( $K_{Global} = K_G + K_L + K_S$ ) e a formação de todos os produtos, como apresentado na Figura 5 (DI BLASI, 2008).

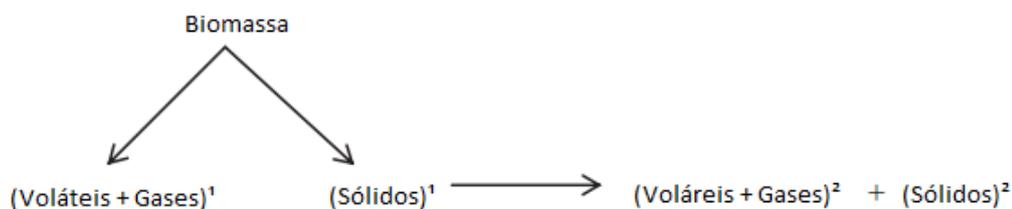
Figura 5 - Modelo de reação global da pirólise da biomassa



Alguns modelos ainda incluem as reações secundárias de craqueamento dos voláteis, porém modelos globais geralmente não apresentam bom ajuste ou predição dos produtos e rendimento (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015). Um exemplo deste tipo de mecanismo é apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Cinética global de termoconversão com reações secundárias

Fonte: *adaptado de* Sharma, Pareek e Zhang (2015)



Dada a complexidade da biomassa, modelos com a abordagem separada para cada pseudocomponente são mais adequados, a biomassa representada através dos seus componentes majoritários: a hemicelulose, celulose e lignina, conforme a Figura 7 (ANCA-COUCÉ, 2016). Cada um dos componentes dá origem aos seus produtos, que podem ser classificados em sólido, líquido ou vapor. Uma estimativa quantitativa é apresentada por Collard e Blin (2014) na Tabela 2 realizada a partir de vários trabalhos da literatura com diferentes taxas de aquecimento, reatores e temperaturas de operação de 773-1073 K.

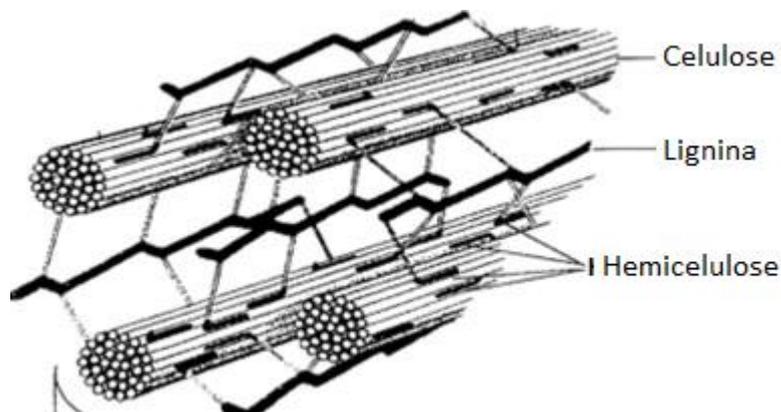
Tabela 2 - Valores de rendimento num processo de pirólise rápida (>100 K/min) com temperaturas entre 773-1073 K (500-800°C)

Fonte: *adaptado de* Collard e Blin (2014)

	Sólido (%)	Líquido (%)	Água (%)	Gás (%)
<b>Celulose</b>	<15	45-70	5-15	12-30
<b>Hemicelulose</b>	20-30	20-35	20-30	22-35
<b>Lignina</b>	30-45	15-35	8-15	12-35

Figura 7 - Estrutura da biomassa com seus componentes

Fonte : *adaptado de olivier-Bourbigou, Magna e Morvan (2010).*

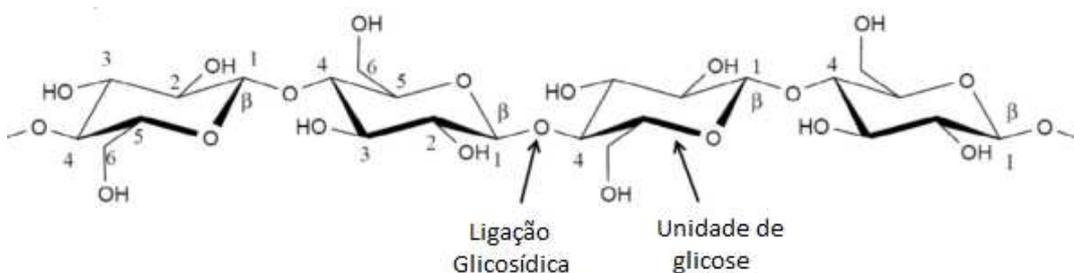


### 2.2.2. Termoconversão da celulose

A celulose é o componente majoritário da biomassa (FAGBEMI; KHEZAMI; CAPART, 2001). É composta de um polímero de monômeros  $\beta$ -d-glucopiranosose com ligações linear de (1 $\rightarrow$ 4), que possui estrutura cristalina altamente ordenada (OH et al., 2005). Seu monômero pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura da celulose

Fonte: *adaptado de Anca-Counce (2016)*



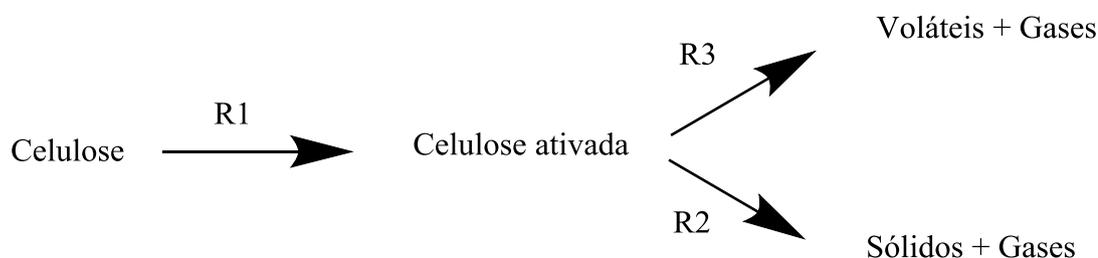
Estudos sobre a degradação da celulose datam desde a década de 50, e existem vários modelos que propõem a degradação da celulose através de diferentes mecanismos (COLLARD; BLIN, 2014).

Os modelos de Bradbury (1979) e Broido-Shafizadeh (1979) forneceram a base para o estudo cinético da celulose, e atualmente modelos mais completos são sugeridos para melhor representação, como o de Piskorz et al. (1998) e Banyasz et al. (2001).

Os modelos citados apresentam múltiplas etapas de decomposição da celulose em função da temperatura e da composição, apresentando-as como etapas dominantes no processo cinético.

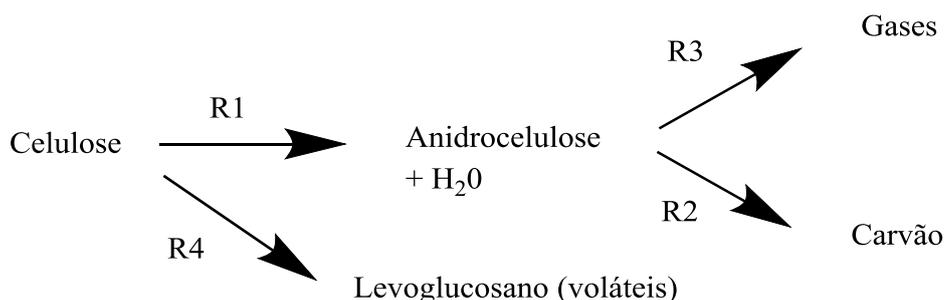
O modelo de Bradbury apresenta a decomposição da celulose em duas etapas, sendo reações concorrentes para a formação de carvão e de gases e outra etapa para a formação de voláteis (BRADBURY; SAKAI; SHAFIZADEH, 1979). Este modelo é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Modelo de Bradbury



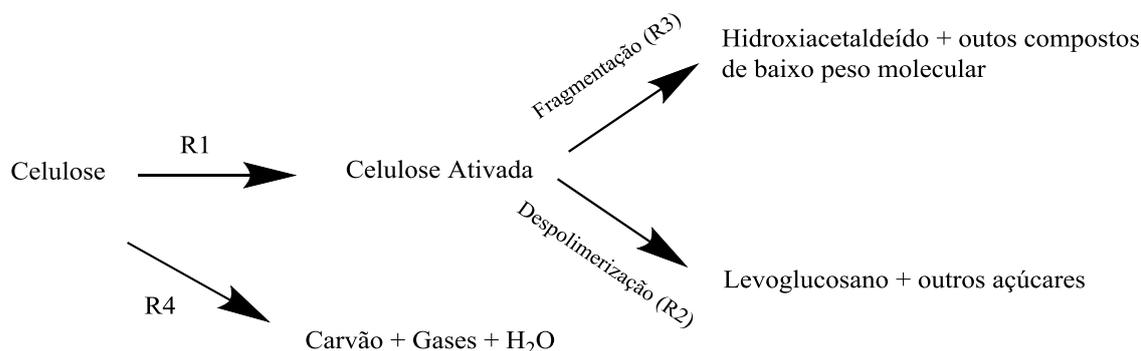
Shafizadeh, Furneaux e Stevenson (1979) apresentaram um novo modelo, com três etapas na decomposição da celulose, apresentado na Figura 10. A desidratação a uma temperatura mais baixa (200-280°C) e decomposição inicial da celulose em temperatura mais elevada (280°C-340°C) ocorrem em duas reações paralelas (CAPART; KHEZAMI; BURNHAM, 2004). A primeira resulta em levoglucosano, que forma os voláteis, e a outra em celulose anidra e água. Posteriormente, a celulose anidra se decompõe para carvão e gases leves, formando as partes sólida e gasosa. A sua decomposição ocorre por várias quebras de ligações C-O e C-C e reações radiculares (CABALLERO et al., 1997).

Figura 10 - Modelo de Shafizadeh



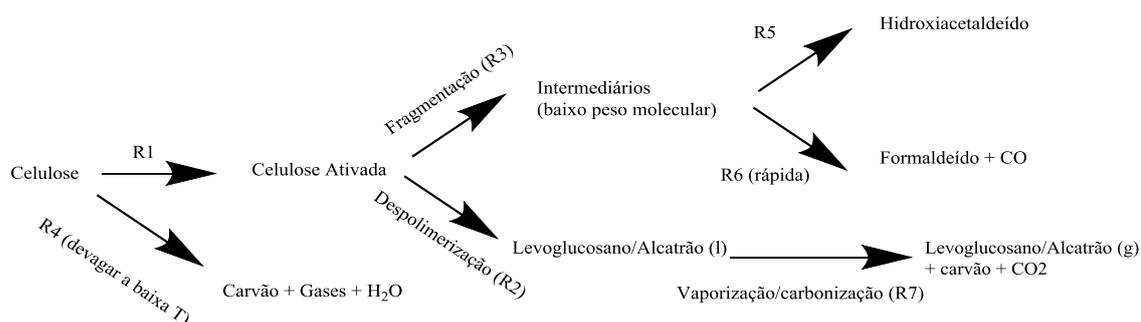
Piskorz et al. (1989) e Banyasz et al. (2001) caracterizam a degradação da celulose com a formação da celulose ativada e dos processos de formação de sólidos na biomassa, na fragmentação com a formação principalmente de hidróxi-acetaldeído e a despolimerização com a formação de levoglucosano. O mecanismo de Piskorz et al. (1989) é apresentado na Figura 11 e o de Banyasz et al. (2001) na Figura 12.

Figura 11 - Mecanismo de pirólise da celulose segundo Piskorz et al. (1989)



Banyasz et al. (2001) especificaram detalhadamente o mecanismo, estudando a curva de formação de monóxido, dióxido de carbono e formaldeído, propondo mudanças ao modelo proposto por Piskorz et al. (1989). Este mecanismo é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Mecanismo de pirólise da celulose segundo Banyasz et al. (2001)



### 2.2.3. Termoconversão da hemicelulose

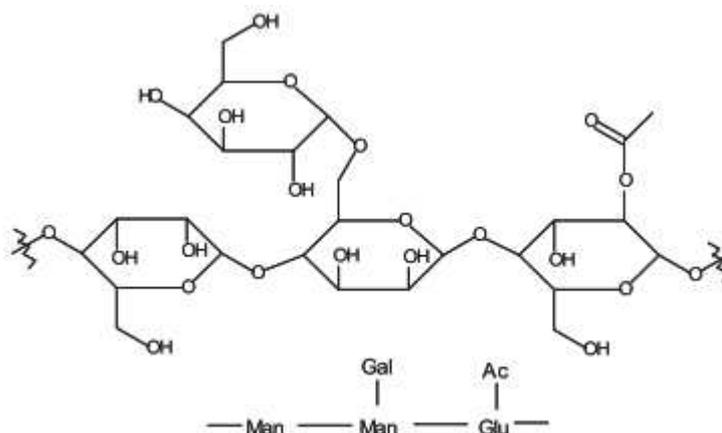
A hemicelulose é o componente mais reativo da biomassa. A composição da hemicelulose nos vegetais decorre da sua classificação como angiosperma (*softwoods*) ou gimnosperma (*hardwoods*) (ANCA-COUCÉ, 2016). As angiospermas são mais

desenvolvidas e possuem flores e frutos além da raiz, caule e folhas. As gimnospermas são espécies mais primitivas, nas quais as sementes não possuem fruto envolvendo-as. Assim, a planta pode ser apenas dividida em raiz, caule e folhas.

Para as gimnospermas, a hemicelulose contém em sua maioria (4-O-metil-D-glucurono)-D-xilano ou também chamado simplesmente de xilana e para as plantas angiospermas o glucomanana (ANCA-COUCÉ, 2016; SHEN et al., 2015), que é apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Estrutura parcial da glucomanana

Fonte: Collard e Blin (2014)



A glucomanana é mais complexa, composta de  $\beta$ -D-glucopiranosose,  $\beta$ -D-manopiranosose e ramos de  $\alpha$ -D-galactopiranosose (COLLARD; BLIN, 2014). Como a cana-energia é uma angiosperma, sua hemicelulose é representada pela decomposição da glucomanana. A decomposição da glucomanana gera açúcares como levoglucosano, levogalactosano e levomanosano (COLLARD; BLIN, 2014).

Há um grande número de estudos caracterizando a termod decomposição da xilana, no entanto não foi encontrado estudo sobre o mecanismo de decomposição térmico da glucomanana (MORIANA et al., 2014).

#### 2.2.4. Termoconversão da lignina

A lignina é um polímero tridimensional complexo, formado por copolimerização de p-hidroxicinamil, álcool coniferílico e sinapil, que geram ligações aromáticas com uma grande variedade de ligações de éter e entre carbonos (GHAFFAR; FAN, 2013). A Figura 14 apresenta algumas ligações presentes na estrutura da lignina para angiospermas.

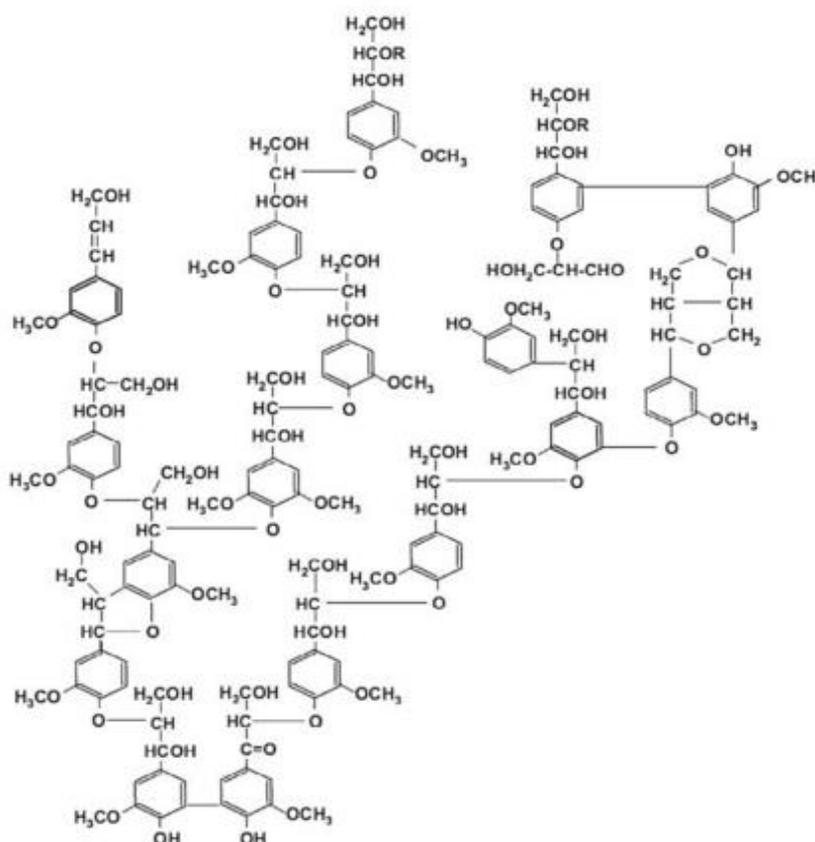
Depois da celulose, a lignina é o componente mais abundante da biomassa lignocelulósica (MURUGAN et al., 2008). Sua decomposição apresenta primeiramente a liberação de voláteis, com a quebra de ligações de cadeia propila e substituintes metóxi dos anéis aromáticos, que são ligações mais frágeis (COLLARD; BLIN, 2014). Posteriormente, os processos de formação de sólidos e de liberação de gases são predominantes.

A conversão da lignina pode ser observada desde 180°C com a quebra das ligações mais frágeis, até 800°C com a formação de sólidos a partir de compostos aromáticos e liberação de gases (COLLARD; BLIN, 2014).

Apesar do grande número de modelos, Varhegyi et al. (1994) analisaram aplicação dos métodos de múltiplas etapas para a cinética da celulose. Sua conclusão foi que apenas uma etapa seria necessária para a adequada simulação da decomposição da celulose, sendo que modelos com várias etapas não são eficientes: aumentam a complexidade da simulação e não fornecem um resultado muito diferente. Recomenda-se a utilização de modelos de reação de primeira ordem com a energia de ativação bastante elevada.

Figura 14 - Estrutura da lignina para angiospermas

Fonte: *adaptado de* Anca-Counce (2016)



Para a representação do processo global de conversão da biomassa, métodos sugerem formas diferentes de interação dos componentes. O método das reações independentes paralelas propõe um modelo no qual as decomposições de cada componente ocorrem de forma independente uma das outras (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS; OLIVARES-GÓMEZ, 2015). Associado a essa hipótese, pode se estabelecer uma função de reação específica para cada um dos componentes e proceder a modelagem cinética a partir de ajuste de curvas.

Modelos de dois passos consecutivos sugerem que os componentes primeiramente se decompõem em compostos intermediários e no segundo passo em sólidos, gases e voláteis (WEERACHANCHAI; TANGSATHITKULCHAI; TANSATHITKULCHAI, 2010). Modelos de reações concorrentes, mostrado na Figura 3, também configura um modelo multi-etapas, competindo entre a formação dos produtos sólidos, líquidos e gasosos (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Vantagens dos mecanismos globais são a fácil predição de tempos de conversão e a predição do rendimento dos produtos. Porém as predições geralmente não são corretas pelo não ajuste adequado à biomassa como um todo (DI BLASI, 2008). Os modelos multicomponentes promovem melhores ajustes aos processos de volatilização, conseguindo boas representações para dados de conversão em função do tempo. Porém, dados de rendimento são necessários como complemento do modelo, e a distribuição dos produtos ainda não pode ser descrita. (DI BLASI, 2008). A caracterização da conversão com o tempo é realizada separadamente para cada componente, não conseguindo demonstrar quantitativamente a formação de sólidos ou voláteis (SALIM, 2012).

O comitê de cinética do *ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)* faz recomendações quanto à escolha apropriada dos modelos a serem usados, baseados na análise dos dados experimentais, e indícios de múltiplas reações (VYAZOVKIN et al., 2011), que serão abordadas na seção seguinte.

### **2.3. Cinética de Decomposição da Biomassa**

A cinética de decomposição da biomassa é bastante complexa, sendo sua modelagem realizada a partir da cinética de reações sólidas. A principal função do modelo cinético é representar, por meios de parâmetros, a velocidade do processo reacional (VYAZOVKIN et al., 2011). Esses parâmetros são, principalmente, a energia de ativação, fator pré-exponencial

e ordem de reação, também referidos como o “trio cinético” (JANKOVIC et al., 2014; VYAZOVKIN et al., 2011). Os modelos podem ser simples, visando aplicações rápidas, com menores precisões e menos robustos. Outros modelos mais complexos visam melhor representação a partir de uma maior fundamentação matemática e esforço computacional. Alguns tipos de modelos contêm outros parâmetros cinéticos além dos três mencionados. Modelos com mais parâmetros tem como consequências melhor adequação, maior dificuldade na utilização de métodos numéricos e a pluralidade de parâmetros que conseguem representar o mesmo processo.

Os métodos de modelagem utilizados na atualidade podem ser subdivididos em dois segmentos, sendo por ajuste de curvas ou por modelos isoconversionais (HUIDOBRO et al., 2016). Para os ajustes de curvas, mecanismos de reação devem ser assumidos primariamente para representar o fenômeno físico, enquanto para os modelos isoconversionais essa hipótese não é necessária (SIMON, 2004).

Os modelos cinéticos podem ser utilizados para a simulação de processos e a otimização de equipamentos industriais (DI BLASI, 2008). Uma das maiores aplicabilidades está em técnicas de modelagem com softwares de fluidodinâmica computacional (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Os dados modelados provêm de análises de decomposição térmica, sendo principalmente a análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) (MISHRA; KUMAR; BHASKAR, 2015; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Após a obtenção dos dados experimentais, estes são interpretados e colocados em variáveis que permitem uma comparação mais confiável entre os experimentos. O último passo configura-se no ajuste de curvas ou na estimativa direta dos parâmetros.

Esta seção será subdividida para melhor apresentação da teoria encontrada na literatura. A primeira subseção abordará a termogravimetria, com algumas condições para reduzir erros nos dados obtidos. A segunda introduzirá os cálculos básicos de cinética do estado sólido e a definição das variáveis principais dos modelos. A terceira terá como foco os modelos isoconversionais. As subseções seguintes tratarão dos modelos de ajuste de curva multicomponentes com reações independentes paralelas, sendo abordado em subseções isoladas o modelo de reações de ordem  $n$ , o modelo de energia distribuída, e por último, o modelo de deconvolução utilizando a função de Fraser-Suzuki.

### 2.3.1. Termogravimetria e tratamento experimental

O equipamento para a análise do TGA consiste em medidores da temperatura da amostra e do ambiente, além de medidores da massa da amostra (COMESAÑA et al., 2012). Valores são registrados em função do tempo, podendo ser definido o intervalo de medição, os pontos iniciais e finais da análise e a taxa de aquecimento desejada para a análise. A Figura 15 apresenta um exemplo de balança termogravimétrica. Em função da taxa de aquecimento, a quantidade de pontos experimentais pode variar. Experimentos com menores taxas de aquecimento têm mais pontos registrados do que experimentos com taxas maiores.

Figura 15 - Balança termogravimétrica Shimadzu TGA-50

Fonte: Baroni (2015)



A termogravimetria é definida como uma técnica que analisa a massa de uma amostra enquanto sujeita a alterações na temperatura (HEMMINGER; SARGE, 1998; HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015). A medição por termogravimetria por ocorrer de duas maneiras: (i) pela medição da massa da amostra em função da temperatura a uma programação de variação de temperatura com o tempo; (ii) medição da massa da amostra em função do tempo a uma temperatura constante (isotérmico)(KHAN et al., 2016; JAIN; MEHRA; RANADE, 2016).

Experimentos de temperatura constante são limitados em relação à faixa de temperatura. Isso faz com que seja necessária uma grande quantidade de experimentos para análise de amplas faixas de temperatura, transformando o estudo cinético num processo bastante trabalhoso (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). A análise

termogravimétrica com temperatura variável consegue cobrir uma ampla faixa de valores com um só experimento (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Porém estes experimentos podem sofrer mudanças nos mecanismos de decomposição provenientes da variação da temperatura (BENOIT; FERRILLO; GRANZOW, 1985). Para contornar este problema, é consensual o uso de mais análises com diferentes curvas de aquecimento (VYAZOVKIN et al., 2011).

### 2.3.2. Efeito de parâmetros sobre a decomposição térmica

Além do uso de várias curvas, é necessária alta qualidade nos dados experimentais para uma análise cinética apropriada. Fontes de erro envolvendo as curvas de TGA podem ocorrer devido às diferenças entre a temperatura da amostra e a temperatura medida no forno, condições experimentais que alterem a uniformidade do sistema da amostra ou transporte de calor significativo no sistema (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015).

A análise termogravimétrica deve levar em conta uma série de variáveis para a sua correta aplicação, a saber: a massa da amostra, o tipo do gás, a vazão do gás e a taxa de aquecimento (VYAZOVKIN et al., 2014). Valores adequados dessas variáveis visam impedir que fenômenos adversos causem interferência na cinética da reação.

Soria-Verdugo, Goos e García-Hernando (2015) avaliaram o efeito do número de análises termogravimétricas na incerteza dos parâmetros cinéticos, recomendando o uso de no mínimo três (3) curvas, com erro de até 5% nos valores médios obtidos. Este mesmo número de curvas é recomendado pela ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011) para a realização de um experimento adequado. Ainda, alguns métodos apenas são aplicáveis com o uso de múltiplas curvas com diferentes taxas de aquecimento (VYAZOVKIN, 2008).

A massa inicial da amostra elevada pode causar gradiente de temperatura no interior da amostra ou diferenças significativas entre a temperatura real da amostra e a temperatura medida (DI BLASI, 2008). A massa da amostra usada deve ser menor que 10 mg (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS; OLIVARES-GÓMEZ, 2015). Tal resistência poderia causar um gradiente de temperatura na amostra, que tem por consequência uma distorção no perfil de perda de massa no início da reação em momentos diferentes, na superfície e no interior da amostra (VYAZOVKIN et al., 2014).

A vazão do gás tem como objetivo remover voláteis provenientes da decomposição da amostra, reduzindo pressões parciais e a formação de reações secundárias ( DI BLASI; LANZETTA, 1997; ABOYADE et al., 2012).

O tipo de gás deve ser escolhido também cuidadosamente, devendo ser inerte durante a faixa de temperatura da análise. Os gases mais utilizados são o N<sub>2</sub>, He e Ar, sendo que o uso do N<sub>2</sub> deve ser usado com cautela, pois pode sofrer reações de oxidação em condições de altas temperaturas (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015).

A taxa de aquecimento deve ser baixa, de forma que as reações de decomposição ocorram sequencialmente. Para taxas de aquecimento elevadas, as curvas de decomposição se deslocam para temperaturas mais elevadas, ou seja, a degradação da biomassa ocorre a uma temperatura medida maior (HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015). O uso de baixas taxas de aquecimento também proporciona um maior equilíbrio térmico entre o forno e a amostra, evitando a ocorrência de gradientes de temperatura (DI BLASI; LANZETTA, 1997). É recomendado o uso de taxas de aquecimento de até 20 K/min (VYAZOVKIN et al., 2011).

Uma das grandes fontes de erro em modelos cinéticos baseados em dados de termogravimetria se refere ao atraso térmico (do inglês *thermal lag*) que decorre de variações entre a temperatura da amostra e a temperatura medida pelo termopar do equipamento (CAI et al., 2013; COMESAÑA et al., 2012).

Dependendo da taxa de aquecimento e da massa da amostra, esta possui calor específico significativo e assim demora mais a aquecer do que o medidor de temperatura da amostra (ANCA-COUCÉ, 2016). Também algumas reações que decorrem do processo de pirólise são endotérmicas e exotérmicas, absorvendo ou recebendo calor do ambiente e alterando a temperatura, principalmente para a celulose podem não ser percebidas pelo termopar (COMESAÑA et al., 2012; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Um exemplo de curvas de TGA e DTG de uma biomassa pode ser vista na Figura 16. O TGA apresenta as curvas em decaimento, pontilhadas e tracejadas, que apresentam a quantidade de massa da amostra em relação à sua temperatura. A curva DTG apresenta a derivada da massa em relação ao tempo, com a presença de elevações nas temperaturas que têm maior perda de massa.

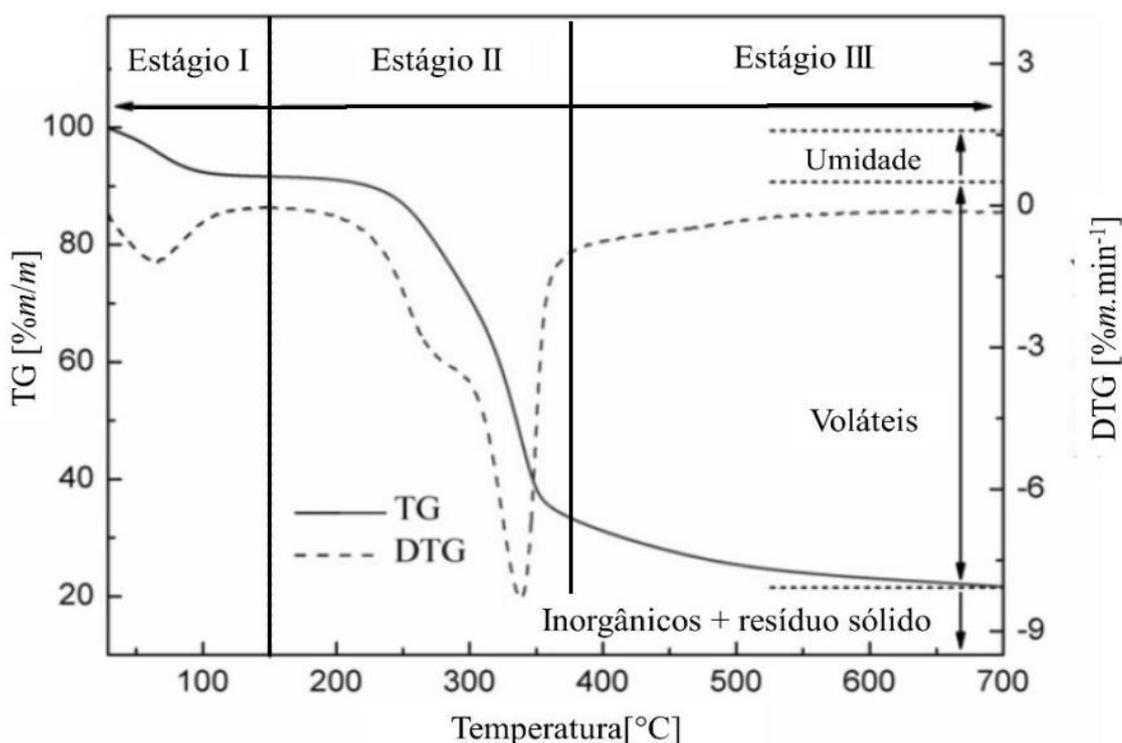
A partir das curvas de termogravimetria e sua derivada consegue-se separar a pirólise em três estágios, que são a evaporação de umidade (I), a decomposição principal (II) e por

final uma decomposição lenta e contínua (III) (MISHRA; BHASKAR, 2014), como demonstrado na Figura 16.

A evaporação da umidade configura-se como processo inicial, com a formação de um pico a baixas temperaturas, aproximadamente a 100°C. A decomposição dos componentes da biomassa está concentrada no estágio intermediário, sendo a sua faixa de temperatura de 150°C até 450°C. A decomposição lenta e contínua no final atribui-se principalmente a decomposição da lignina, que ocorre em uma larga faixa de temperatura, com a presença de reações secundárias, de 450°C até aproximadamente de 900°C (MISHRA; BHASKAR, 2014; PAPARI; HAWBOLDT, 2015).

Figura 16 - Curva DTG de biomassa (casca de oliva)

Fonte: *adaptado de* Chen, Zheng e Zhu (2013)



As curvas de decomposição da biomassa podem ser decompostas nas curvas dos seus componentes majoritários. Curvas termogravimétricas desses componentes são realizadas em separados para comparar com a curva da biomassa.

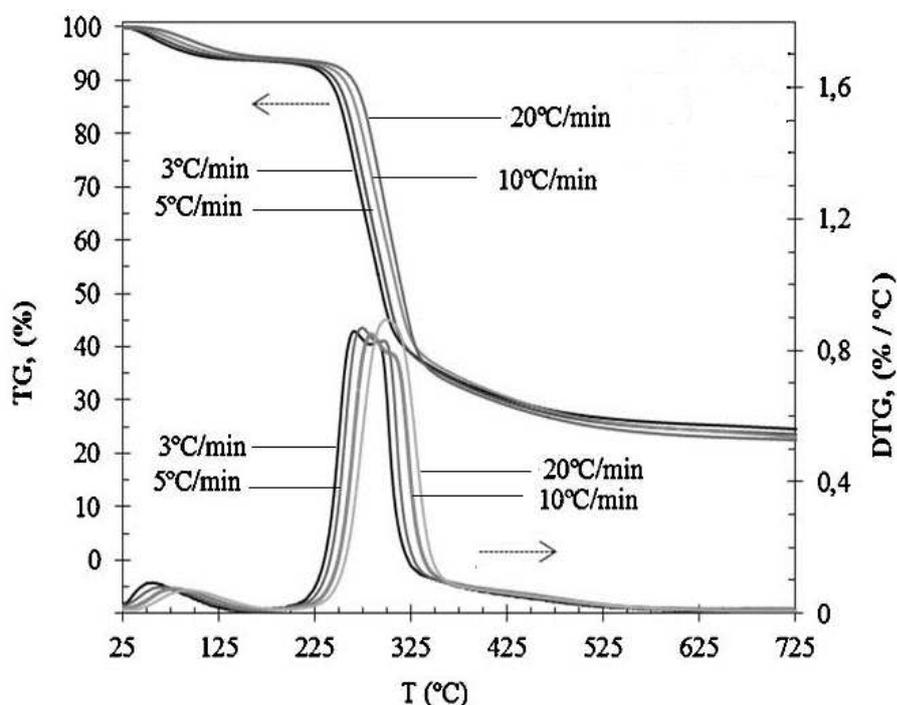
A decomposição da glucomanana (hemicelulose) é descrita por um pico com uma leve ondulação na sua subida, ocorrendo entre as temperaturas de 150 até 500°C (COLLARD; BLIN, 2014). Moriana et al. (2014) realizam análises termogravimétricas de amostras de

glucomanana de konjac encontrando valores de energia de ativação na faixa de 185 a 230 °C e as curvas de decomposição estão demonstradas na Figura 17.

A glucomanana foi obtida a partir de métodos de extração da conífera *Picea Abies*. A decomposição da celulose comercial medida por Cai et al. (2013) se inicia em torno dos 500 K (227°C) e termina em 660 K (387°C). A celulose utilizada foi microcristalina produzida pela companhia Across Organics. A Figura 18 apresenta a taxa de decomposição ( $da/dT$ ) para a taxa de 5K/min.

Figura 17 – Análise termogravimétrica de glucomanana de konjac

Fonte: *adaptado de* Moriana et al. (2014)



Brebu, Tamminen e Spiridon (2013) estudaram a decomposição térmica da lignina (Figura 19) obtida da palha de trigo, quercus e bétula. Os métodos de extração adotados foram: Klason, Organosolv, Lignoboost®. As curvas termogravimétricas são apresentadas para 10 mg e 10 K/min.

Figura 18 – Taxa de conversão para a decomposição da celulose  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $d_p = 50 \mu\text{m}$ )  
 (a) e desvio da predição do modelo em relação aos dados experimentais (b)

Fonte: *adaptado de* Cai et al. (2013)

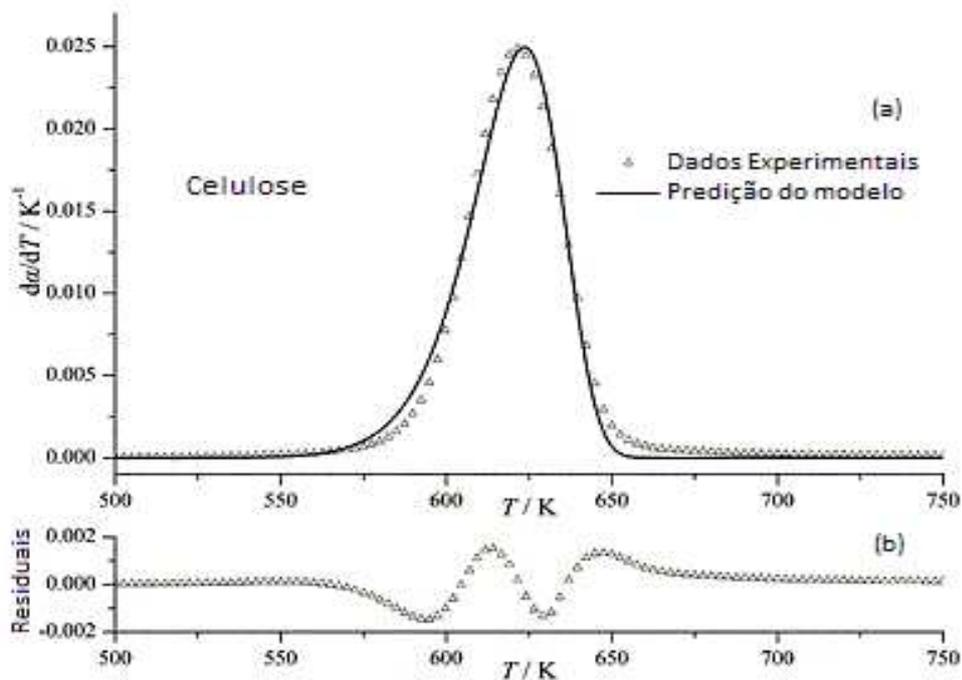
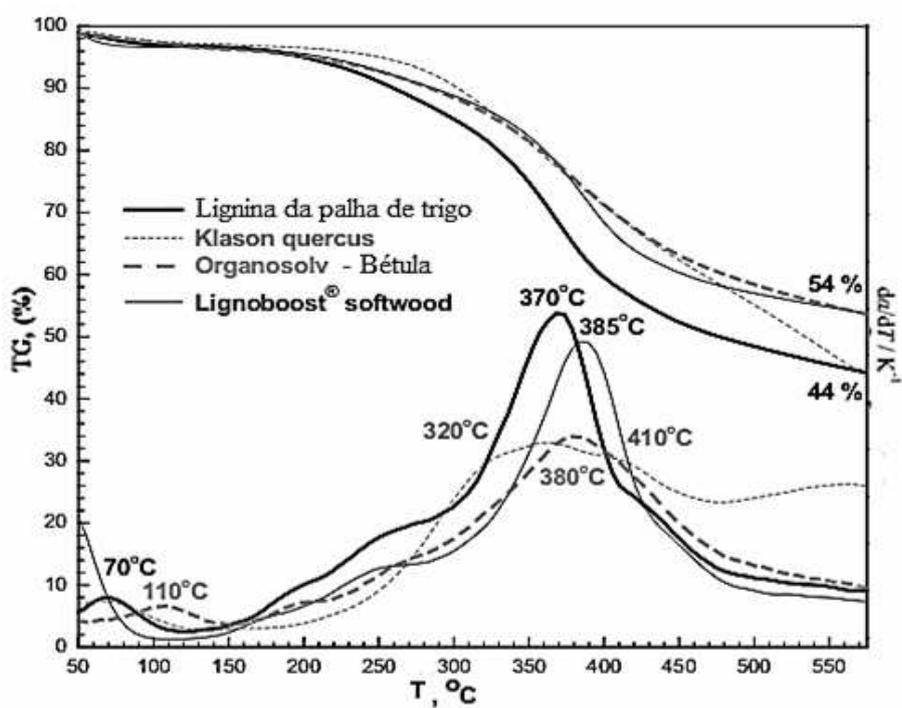


Figura 19 – Análise termogravimétrica de lignina

Fonte: *adaptado de* Brebu, Tamminen e Spiridon (2013)



### 2.3.3. Base matemática aplicada aos modelos cinéticos

Nesta seção serão abordadas as variáveis básicas para tratamento da cinética de reação de decomposição. Alguns modelos apresentaram abordagens diferentes para o processo de decomposição, sendo possíveis divergências em relação às variáveis utilizadas e seu significado físico. O foco desta seção é tratar conceitos gerais envolvendo as variáveis comuns para todos os modelos, a partir da abordagem de cada um introduzindo suas variáveis particulares.

O primeiro conceito abordado será o de massa normalizada, que é expresso pela variável  $W$ . Esta variável representa a fração da massa total da amostra que ainda não foi convertida ou remanescente. Seu cálculo é feito através da simples razão entre a massa ( $m$ ) no tempo ( $t$ ) e na temperatura ( $T$ ) pela massa inicial,  $m_i$ , obtida na TG na temperatura ambiente (Equação 1). Esta massa normalizada é fundamental, pois para cada ensaio/taxa de aquecimento, a massa inicial poderá influir na decomposição da biomassa.

$$W(t, T) = \frac{m_t}{m_i} \quad (1)$$

Outra variável amplamente utilizada é a conversão ( $\alpha$ ) representada pela Equação 2 (JANKOVIĆ, 2008). Seu conceito envolve a perda de massa,  $m(t, T)$ , em relação à faixa de tempo ou temperatura considerada na etapa de pirólise (maior decomposição térmica na TG). Esta conversão irá variar entre 0 e 1.

$$\alpha(t, T) = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

sendo que  $m_0$  e  $m_f$  são as massas inicial final na faixa considerada na etapa de pirólise, e  $m_t$  representada pela massa da amostra no tempo  $t$  e temperatura  $T$ . A conversão também pode ser representada em função da massa normalizada como disposto na Equação 3 (GUIMARÃES, 2016).

$$\alpha(t, T) = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (3)$$

na qual  $W_t$  é a massa normalizada da amostra no tempo  $t$  e temperatura  $T$ ,  $W_0$  e  $W_f$  as massas normalizada inicial e final na faixa de decomposição considerada.

A taxa de reação, representa a velocidade com que a transformação ocorre, sendo esta obtida através da primeira derivada em relação à conversão em relação ao tempo ( $d\alpha/dt$ ) ou à temperatura ( $d\alpha/dT$ ). Pode ser obtida diretamente a partir da conversão, através de métodos numéricos, ou a partir da derivada da massa normalizada em relação ao tempo ou à temperatura, representada na Equação 4. Como a taxa de aquecimento ( $dT/dt$ ) utilizada para a análise é constante, facilmente pode-se obter a relação entre a derivada com tempo e com a temperatura na Equação 5.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{-1}{(W_0 - W_f)} \frac{dW}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

A taxa de reação em um modelo cinético no estado sólido é geralmente representada através da Equação 6 (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; LIU et al., 2013; VYAZOVKIN; DOLLIMORE, 1996). Essa equação estabelece que a taxa de conversão é função da temperatura e da conversão de forma independente (SIMON, 2004).

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

A Equação 6 é então rearranjada deixando o lado esquerdo apenas como função da conversão,  $\alpha$ , e no lado direito, a expressão fica dependente da temperatura e da sua relação com tempo

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \quad (7)$$

Para ensaios isotérmicos, no qual a taxa de aquecimento é nula ( $da/dt$ ), a expressão da função da temperatura é independente do tempo, e assim pode ser integrada separadamente dando origem à Equação 8.

$$g(\alpha) = k(T)\Delta t \quad (8)$$

sendo  $g(\alpha)$  a expressão da função de conversão na forma integral.

Para expressar a relação entre a taxa de reação e a temperatura, a forma mais utilizada é a equação de Arrhenius, na qual a temperatura é função exponencial da conversão. A equação em sua forma geral é representada pela Equação 9 (BARONI, 2015; RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2015).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (9)$$

Deve-se esclarecer que cada parâmetro do trio cinético contém determinado conceito teórico fundamental. Os conceitos das variáveis são fundamentados na teoria da colisão molecular. A energia de ativação ( $E_A$ ) representa a quantidade de energia necessária ao início da reação, a barreira na qual as moléculas devem superar para iniciar a reação (KHAWAM, 2007).

Outro conceito de energia de ativação foi obtido da teoria do estado transitório, que configura a energia de ativação como a diferença entre a energia média das moléculas que estão sofrendo reação e a energia média de todas as moléculas reagentes (FOGLER, 2009; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). O fator pré-exponencial ( $A$ ) ou constante de Arrhenius ou fator de frequência, descreve a frequência de colisões de todas as moléculas, independente do seu nível de energia (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Assim, a taxa de reação ( $d\alpha/dt$ ), sendo o produto da frequência de colisões com a relação de energia necessária fornece a quantidade de colisões bem-sucedidas na formação da reação.

Porém para a cinética do estado sólido, esses conceitos perdem significado, pois os mecanismos não são os mesmos que para reações no estado gasoso ou líquido. Os modelos não podem ser representados pela estatística de choques de partículas energéticas, pois a sua mobilidade está comprometida (GALWEY, 2015). Apesar disso, as variáveis utilizadas são as mesmas para a cinética no estado gasoso.

A equação de Arrhenius é considerada uma das equações mais apropriadas na aplicação de modelos cinéticos, sendo recomendada no uso das normas ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011).

Para casos de ensaios não isotérmicos, a temperatura normalmente é atribuída como uma função do tempo, e assim a integração direta não é resolvida. A expressão geral para a taxa de conversão é encontrada substituindo a equação de Arrhenius (Equação 9) na Equação 6, encontrando-se a Equação 10.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(\alpha) \quad (10)$$

A função de  $\alpha$  é encontrada integrando-se a Equação 10, seguindo os passos das Equações 11.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{t_0}^t A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dt \quad (11)$$

Para o caso de taxa de aquecimento constante, esta pode ser colocada de forma explícita e permite a substituição da integração do tempo por aquela em relação à temperatura (Equação 5), conforme mostrado na Equação 12.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad (12)$$

Após o tratamento inicial dos dados, segue-se a análise cinética dos modelos da literatura. A escolha apropriada tem como fundamentos a análise dos modelos mais utilizados na literatura, o estudo do comportamento da decomposição da biomassa, no grau de complexidade do modelo e sua exatidão.

#### 2.3.4. Modelos isoconversionais

Os modelos isoconversionais se baseiam no princípio de que, para um valor constante de conversão, a taxa de reação é função apenas da temperatura e da conversão, de forma que sejam independentes uma da outra, conforme a Equação 6 (MISHRA; BHASKAR, 2014).

Estes modelos apresentam vantagens, pois tem capacidade de prever parâmetros para reações com mecanismos bastante complicados e em grandes faixas de temperatura (MOINE

et al., 2016). Outra seria não assumir nenhum modelo predefinido para estimação dos parâmetros (KHAWAM, 2007). Normalmente utilizam-se dados de curvas termogravimétricas para estimar os parâmetros cinéticos (JAIN; MEHRA; RANADE, 2016). Assim, os modelos isoconversionais partem da resolução da Equação 10.

A integral em relação à temperatura não possui solução analítica (LOPES; TANNOUS; RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016). Assim, métodos isoconversionais divergem na abordagem para a solução. Alguns métodos preferem estabelecer relações de aproximação para a integral, variando no grau de complexidade e erro de aproximação. Esses métodos são chamados de métodos integrais. Outros métodos são desenvolvidos na forma derivada da equação, evitando realizar a aproximação da integral, compondo o grupo dos métodos derivativos (VYAZOVKIN, 2008).

As aproximações dos métodos integrais seguem as etapas ilustradas nas Equações 13 e 14 (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS; OLIVARES-GÓMEZ, 2015):

$$x = \frac{E_A}{RT} \quad (13)$$

$$g(\alpha) = \frac{AE_A}{\beta R} \left[ \frac{-\exp(x)}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp(x)}{x^2} dx \right] = \frac{AE_A}{\beta R} p(x) \quad (14)$$

Os métodos integrais desenvolvem relações para a aproximação  $p(x)$  diferentes, alguns apresentando uma formulação mais simples e com maior erro, e outras aproximações mais precisas, porém matematicamente mais complexas (VYAZOVKIN, 2008).

A preferência entre o uso de método derivativo ou integral deve partir da qualidade da análise experimental e das características dos dados obtidos. Modelos derivativos estão sujeitos a erros provenientes de ruído experimental (JANKOVIC, 2013). Esses ruídos podem ser provenientes de diferenças na medida da temperatura ou da taxa de aquecimento, especialmente quando são realizadas análises para poucas taxas de aquecimento (VYAZOVKIN et al., 2011). Os modelos integrais ainda são susceptíveis a erros numéricos, pois para a obtenção dos dados da taxa de reação é necessária a realização de derivada numérica (HUIDOBRO et al., 2016). Para atenuar o ruído proveniente da derivação, métodos de suavização devem ser aplicados com cautela, pois podem alterar o formato da curva original ou reduzir o valor máximo dos picos das distribuições (JANKOVIC, 2013)

Os métodos integrais apresentam desvantagens nas aproximações no cálculo da derivada da temperatura, visto que essa não possui resolução analítica. Além disso, esse tipo de método é apenas aplicável a experimentos que utilizam taxas de aquecimento constantes, ou seja, com a variação linear da temperatura (HUIDOBRO et al., 2016).

Assim, não se pode afirmar a preferência do uso de um método em relação ao outro, sendo que os dois processos estão sujeitos a diferentes fontes de erros. Além disso, Vyazovkin et al. (2011) não indica o uso de vários métodos isoconversionais derivativos e integrais para uma mesma análise. Valores diferentes obtidos de energia de ativação podem ser provenientes dos erros dos métodos, não sendo possível determinar qual o valor que mais se aproxima do verdadeiro. A escolha de dois ou três métodos deve ser suficiente para obtenção de um valor adequado.

A escolha do método apropriado deve levar em conta algumas considerações, sendo elas principalmente em relações a erros ou variações que estão presentes nos dados experimentais. Modelos mais complexos são sugeridos quando são observadas grandes variações na energia de ativação em relação à conversão (VYAZOVKIN et al., 2011).

O comportamento da energia de ativação em função da conversão proveniente dos métodos isoconversionais também pode ser utilizado de forma a complementar outros modelos. Um exemplo é a modificação de Miura e Maki (1998) para o DAEM (que será tratado a seguir), que utiliza a derivada numérica da distribuição da energia de ativação em relação à conversão como dados experimentais para a modelagem do comportamento da energia de ativação.

#### 2.3.4.1. Método de Ozawa-Flynn-Wall

O método do Ozawa-Flynn-Wall (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) é tido como o método mais simples, porém o menos preciso dentre os métodos atualmente utilizados nos modelos isoconversionais (JANKOVIĆ, 2008; VYAZOVKIN, 2008). Este método usa a aproximação de Doyle para a integral da temperatura, descrita na Equação 15, configurando-se como um método integral.

$$\ln[p(x)] = -5,331 - 1,052 \frac{E_A}{RT} \quad (15)$$

A metodologia pode ser resumida na linearização da Equação 14 e posterior substituição da aproximação de Doyle. A relação linearizada apresenta fácil obtenção do valor da energia de ativação a partir do seu coeficiente angular. O desenvolvimento é demonstrado nas Equações 16, 17 e 18.

$$\ln[g(\alpha)] = \ln\left[\frac{AE_A}{R\beta_i} p(x)_{\alpha,i}\right] \quad (16)$$

$$\ln[\beta_i] = \ln\left[\frac{AE_A}{Rg(\alpha)}\right] - \ln[p(x)_{\alpha,i}] \quad (17)$$

$$\ln[\beta_i] = \ln\left[\frac{AE_A}{Rg(\alpha)}\right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_A}{RT_{\alpha,i}} \quad (18)$$

Assim, a partir da Equação 18 construindo-se uma reta com valores de  $1/T \times \ln\beta$  para diferentes valores de conversão, se obtém o coeficiente angular. Denominando este coeficiente como “a”, a energia de ativação pode ser calculada a partir da Equação 19.

$$E_A = \frac{a R}{1,052} \quad (19)$$

#### 2.3.4.2. Método de Friedman

O método de Friedman (1964) configura-se entre um dos mais utilizados métodos derivativos, sendo um dos procedimentos mais simples para a obtenção da energia de ativação (HUIDOBRO et al., 2016; MISHRA; BHASKAR, 2014). Assim como o método de Ozawa-Flynn-Wall, utiliza recurso gráfico para a obtenção da energia de ativação. Porém o seu desenvolvimento parte da linearização da Equação 10 que diretamente resulta numa expressão com a direta obtenção da energia de ativação a partir do coeficiente angular.

$$\ln\left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_A}{RT_{\alpha,i}} \quad (20)$$

Assim, o termo da energia de ativação pode ser obtido a partir da inclinação da reta da função  $\ln[\beta_i(d\alpha/dT)_{\alpha,i}]$  em relação a  $1/T_{\alpha,i}$  para cada conversão  $\alpha$  e taxa de aquecimento  $i$ .

#### 2.3.4.3. Método de Vyazovkin

O modelo de Vyazovkin (1997) possui uma abordagem bastante avançada, fornecendo parâmetros com níveis de erro extremamente baixos para a energia de ativação (JANKOVIĆ, 2008). O modelo usa uma função não linear para aumentar a precisão dos valores de energia de ativação encontrados por métodos isoconversionais (MISHRA; BHASKAR, 2014). O modelo usa a aproximação de Senum-Yang para o cálculo da integral da temperatura (Equação 21), que fornece erros bem pequenos. Os valores ótimos da energia de ativação são encontrados minimizando a função objetivo descrita na Equação 22, que conjuntamente minimiza os erros sistemáticos do modelo (JANKOVIC et al., 2014).

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \left( \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (21)$$

$$\varphi = \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} \right| \quad (22)$$

A função  $I(E_A, T)$  é calculada a partir da aproximação  $\frac{E_A p(x)}{R}$ . Outros modelos são abordados na literatura, tendo características um pouco diferentes dos modelos abordados até agora. O modelo de Coats e Redfern (1965) apresenta a integração da temperatura como uma função complexa dependente. Braun et al. (1991) apresenta uma modificação ao modelo original de Coats-Redfern, também chamado de modelo de Coats-Redfern Modificado (CRM), ao qual o modelo fica independente do termo  $g(\alpha)$ .

O modelo de Kissinger (1957), apesar da proximidade com a abordagem do método de Friedman, não é considerado modelo isoconversional, pois apenas fornece um valor de energia de ativação que é função do valor máximo da curva DTG. É bastante usado pela

relação simples, e a não utilização dos dados da derivada na obtenção dos parâmetros, usando apenas relações com a temperatura. Este método usa apenas os dados da temperatura de pico mais elevado da DTG e sendo recomendado em casos de processos de sobreposição complexas (FINDORÁKOVÁ; SVOBODA, 2012). Os modelos isoconversionais mais utilizados estão organizados na Tabela 3.

O modelo apresentado por Braun et al. (1991) também é utilizado como KAS ou Kissinger-Akahira-Sunose. O modelo de Starink (1996) utiliza uma abordagem diferenciada, na qual o valor de energia de ativação obtido pela inclinação da reta de  $\ln[\beta/T^{1,8}] \times 1/Tk_b$ , na qual  $k_b$  é a constante de Boltzman, é utilizado como estimativa inicial para a obtenção de um novo valor de energia de ativação num processo iterativo, pois o valor da inclinação da reta também é função da energia de ativação.

#### 2.3.5. Método das *Master Plots*

Os modelos isoconversionais são geralmente usados para obter uma medida da energia de ativação para cada fração de conversão analisada. Para a definição da função de conversão mais apropriada pode ser utilizada uma técnica de comparação de comportamento de dados chamada de *Master Plots* (MISHRA; KUMAR; BHASKAR, 2015; MOINE et al., 2016). Essa técnica se baseia na similaridade de comportamento dos dados da função da conversão em relação à própria conversão. Esses dados são comparados com funções de conversão de modelos para a cinética do estado sólido, sendo estes bastante utilizados na literatura, e visa reconhecer aquele que mais se aproxima do padrão de comportamento dos dados experimentais (JANKOVIĆ, 2008).

As relações das curvas de *Master Plots* podem ser obtidas a partir da forma integral da função, usando expressões para  $g(\alpha)$  ou para a forma derivativa, utilizando expressões para  $f(\alpha)$  (VYAZOVKIN et al., 2011). A função de conversão mais adequada seria então aquela que apresenta comportamento semelhante ao comportamento da relação obtida com os dados experimentais (GOTOR et al., 2000).

O equacionamento pode ser realizado a partir da Equação 10 utilizando um ponto intermediário. É de senso comum na literatura tomar o valor no ponto médio para a conversão de 0,5, como valor de referência. A própria Equação 10 é então dividida pela equação no ponto de referência, ficando na forma da Equação 23.

Tabela 3 - Modelos isoconversionais obtidos da Literatura

Fonte: *Adaptado de Rueda-Ordoñez et al. (2015)*

Referência	Equação	Representação Gráfica	Parâmetro
Van Krevelen et al. (1951)	$\ln[g(\alpha)] = \ln \left\{ \frac{AR}{\beta E_A} \left( \frac{0,386}{T_{max}} \right)^{\frac{E_A}{RT_{max}}} (1 + T_{max}) \right\} + \left[ \frac{E_A}{R(T_{max} + 1)} \right] \ln T$	$\ln[g(\alpha)] \times \ln T$	$E_A = a R$
Kissinger (1957)	$\ln \left[ \frac{\beta}{T_{m,i}^2} \right] = \ln \left[ \left( \frac{AR}{E_A} \right) f'(\alpha) \right] - \frac{E_A}{RT_{m,i}}$	$\ln \left[ \frac{\beta}{T_{m,i}^2} \right] \times \frac{1}{T_{m,i}}$	$E_A = a R$
Friedman (1964)	$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E_A}{RT}$	$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] \times \frac{1}{T}$	$E_A = a R$
Coats e Redfern (1965)	$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E_A} \right) \right] - \frac{E}{RT}$	$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] \times \frac{1}{T}$	$E_A = a R$
Ozawa(1965) e Flynn e Wall (1966)	$\ln[\beta] = \ln \left[ \frac{AE_A}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_A}{RT}$	$\ln[\beta] \times \frac{1}{T}$	$E_A = \frac{a R}{1,052}$
Phadnis e Deshpande (1983)	$f(\alpha) g(\alpha) = \frac{RT^2 d\alpha}{E_A dT}$	$f(\alpha) g(\alpha) \times T^2 \frac{d\alpha}{dT}$	$E_A = R/a$
Braun et al. (1991)	$\ln \left[ \frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{E_A} \right) - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_A}{RT_{m,i}}$	$\ln \left[ \frac{\beta}{T^2} \right] \times \frac{1}{T}$	$E_A = a R$
Starink (1996)	$\ln \frac{\beta}{T^{1,8}} = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^5 E_A) \frac{E_A}{k_b T} + C$	$\ln \left[ \frac{\beta}{T^{1,8}} \right] \times \frac{1}{T k_b}$	$E_A = a$ (estimativa inicial)

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha}}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{0,5}} = \frac{\left(\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(\alpha)\right)_{\alpha}}{\left(\frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(\alpha)\right)_{0,5}} \quad (23)$$

Podemos simplificar a equação removendo os parâmetros A e  $\beta$ , que são independentes da conversão. Rearranjando a Equação 23, obtém-se a expressão da Equação 24.

$$\frac{f(\alpha)}{f(0,5)} = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)\right)_{\alpha}}{\left(\frac{d\alpha}{dT} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)\right)_{0,5}} \quad (24)$$

Os comportamentos dos modelos propostos são descritos pelo lado esquerdo da Equação 24, enquanto o lado direito é proveniente dos dados experimentais (LOPES; TANNOUS; RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016). Similarmente, o mesmo método pode ser utilizado na forma de integração, porém este necessita da utilização da aproximação para a resolução da integral na temperatura e é apresentado na Equação 25.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{\left(\frac{AE_A}{\beta R} p(x)\right)_{\alpha}}{\left(\frac{AE_A}{\beta R} p(x)\right)_{0,5}} \quad (25)$$

Como os valores de A,  $E_A$ ,  $\beta$  e R são constantes com a variação da conversão, estes podem ser removidos da análise, restando a relação da Equação 26.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{p(x)_{\alpha}}{p(x)_{0,5}} \quad (26)$$

Relembrando, o valor de x é obtido a partir da Equação 13 e a sua dependência com a conversão é relativa a variação da temperatura. Assim como na relação com a forma derivada, o lado direito da Equação 26 representa os dados experimentais e o lado esquerdo representa os valores das funções de conversão sugeridos.

Os modelos teóricos para a representação da função de conversão podem ser provenientes de hipóteses mecanicistas ou empíricas. As funções de conversão normalmente

são classificadas pelo seu formato, sendo agrupadas em sigmoidais, aceleratórias, desaceleratórias ou lineares (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). Suas características são autoexplicativas para curvas isotérmicas: funções aceleratórias apresentam aumento da taxa de conversão com a conversão, desaceleratória apresentam decréscimo, lineares apresentam um valor constante, enquanto as funções sigmoidais apresentam um formato de sino, com acréscimo e posterior decréscimo (KHAWAM, 2007). Quando avaliadas em curvas não isotérmicas, suas definições não podem ser bem percebidas pelo seu formato.

Outra forma de classificação se baseia na teoria da qual deriva o modelo cinético, podendo ser de nucleação, difusão, ordem de reação ou de contração de volume (GOTOR et al., 2000). Apesar da base teórica bem definida os modelos podem ser aplicados para descrever processos cinéticos diversos, como por exemplo o modelo de nucleação pode ser usado para representar processos de cristalização, adsorção, hidratação, decomposição e dessolvatação. O modelo de nucleação envolve a formação de um núcleo sólido em relação a um meio fluido, tendo preferência sobre regiões com menores energias potenciais, como imperfeições nos sólidos ou impurezas. Ainda podem ser divididos em duas etapas, representando separadamente a formação de núcleos novos e o crescimento dos núcleos (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). Exemplos de modelos de nucleação são as leis de potência, equações de Avrami-Erofeev e Prout-Tompkins.

Os modelos de contração de volume levam em conta a reação na superfície do sólido, variando então a taxa de reação de acordo com a área superficial (CARSTENSEN, 1974). Modelos de difusão sugerem a formação de uma camada de produtos revestindo a superfície do material reagente. A taxa de reação então fica limitada pela transferência de massa através desta camada, tendo a difusão como etapa determinante no processo cinético (KHAWAM, 2007). Os modelos de ordem de reação são similares aos usados para os processos homogêneos, com a taxa de conversão como função da concentração dos reagentes no meio (KHAWAM; FLANAGAN, 2006). A Tabela 4 apresenta os modelos utilizados neste trabalho.

Tabela 4 - Modelos cinéticos para reações em sistemas heterogêneos sólidos

Fonte: Adaptado de Mishra et al. (2015) e Baroni (2015)

Símbolo	Modelo	Forma diferencial f( $\alpha$ )	Forma integral g( $\alpha$ )
<b>Modelos de nucleação</b>			
<b>P2</b>	Lei das potências	$(2/3)\alpha^{1/2}$	$\alpha^{3/2}$
<b>P3</b>	Lei das potências	$(2)\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
<b>P4</b>	Lei das potências	$(3)\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
<b>P5</b>	Lei das potências	$(4)\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
<b>Modelos de taxas sigmoidais</b>			
<b>A1</b>	Avarami-Erofeev	$(3/2)(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)^{2/3}]$
<b>A2</b>	Avarami-Erofeev	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)^{1/2}]$
<b>A3</b>	Avarami-Erofeev	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)^{1/3}]$
<b>A4</b>	Avarami-Erofeev	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)^{1/4}]$
<b>R1</b>	Prout-Tompkins	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$
<b>R2</b>	Contração de área	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
<b>R3</b>	Contração de volume	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
<b>R4</b>	Nucleação aleatória (1)	$(1 - \alpha)^2$	$1/(1 - \alpha)$
<b>R5</b>	Nucleação aleatória (2)	$(1/2)(1 - \alpha)^3$	$1/(1 - \alpha)^2$
<b>Modelos de difusão</b>			
<b>D1</b>	Difusão 1D	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
<b>D2</b>	Difusão de Valensi 2D	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
<b>D3</b>	Difusão de Jander 3D	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
<b>D4</b>	Difusão de Ginstling 3D	$(3/2)[(1 - \alpha)^{1/3} - 1]$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$
<b>ZH</b>	Zhuravlev	$\frac{2/3(1 - \alpha)^{5/3}}{[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{-1/3}]^2$
<b>Modelos de ordem de reação</b>			
<b>F1</b>	Ordem 1	$(1 - \alpha)$	$- \ln(1 - \alpha)$
<b>F2</b>	Ordem 2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
<b>F3</b>	Ordem 3	$(1 - \alpha)^3$	$1/2[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
<b>Fn</b>	Ordem n	$(1 - \alpha)^n$	$[(1 - \alpha)^{1-n} - 1]/(n - 1)$

### 2.3.6. Esquema de reações independentes paralelas

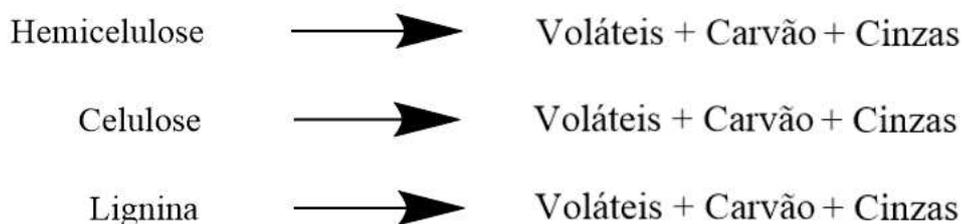
Os métodos isoconversionais, abordados anteriormente, não preveem a separação da biomassa como a contribuição de cada componente, sendo assim aplicado à biomassa como um todo e caracterizado como um método global, conforme mecanismo representado pela Figura 20.

Figura 20 - Representação da cinética de métodos globais de pirólise de biomassa



Os métodos retratados a partir deste ponto tentam descrever a conversão com funções para cada componente, sendo que eles não possuem interações e decompõem independentemente, como pode ser visto na Figura 21.

Figura 21 - Representação da cinética de métodos multicomponentes de reações independentes paralelas para a pirólise de biomassa



A grande maioria dos dados de DTG de biomassa apresentam apenas três picos, sendo normalmente atribuído a cada uma das substâncias mencionadas, e dependendo da biomassa adicionando uma reação para os extrativos (ABOYADE et al., 2012).

A literatura possui vasta diversidade de modelos para representar a conversão dos componentes, sendo abordados aqui dois modelos mais usuais e recomendados, que usam hipótese de modelos de ordem de reação e da distribuição de energia de ativação (VYAZOVKIN et al., 2011), e um modelo que se apresenta bastante promissor e que ainda não existem muitos estudos usando a sua metodologia, que utiliza a deconvolução com funções de Fraser-Suzuki (HU et al., 2016).

### 2.3.7. Método de reação de ordem n

As funções de ordem de reação foram apresentadas na seção 3.3.5 com o método das *Master Plots*, como funções da cinética homogênea aplicadas à cinética de estado sólido. Estes modelos apresentam a taxa de conversão como função direta da quantidade remanescente dos reagentes. A literatura apresenta o ajuste de vários tipos de biomassa a este modelo de conversão (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2016).

As reações de decomposições de cada componente podem ser analisadas como funções de reações de ordem n, formando uma relação com os parâmetros do trio cinético A, E<sub>A</sub> e n. Assim, a equação da taxa de reação toma a forma representada na Equação 27. Os subscritos i indicam os componentes que cada termo representa.

$$\left(\frac{d\alpha_i}{dt}\right) = A_i \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{R.T}} \cdot (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (27)$$

O resultado da taxa de conversão total da biomassa é a soma das taxas de conversão de cada um dos componentes ponderados pela sua composição, sendo N sua quantidade total e c<sub>i</sub> a composição de cada componente i.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \sum_1^N c_i \left(\frac{d\alpha_i}{dt}\right) \quad (28)$$

A principal desvantagem deste método está em não encontrar a representação real da função de conversão mais apropriada, sendo assumida sem estudo prévio (HELSEN; BULCK, 2000), a de reação de ordem n.

Outra desvantagem para a aplicação no esquema de reações paralelas e independentes está na necessidade de procedimentos numéricos. É possível observar na Equação 27, uma correlação entre os parâmetros cinéticos (E<sub>a</sub> e A) avaliados no modelo, sendo que diferentes combinações destes parâmetros conseguem ajustar uma mesma curva (ANCA-COUCÉ, 2016; VYAZOVKIN et al., 2011). Essa correlação é denominada efeito de compensação (do inglês *compensation effect*) (AGRAWAL, 1985). A relação destas duas variáveis pode ser expressa de forma linear, na qual o fator pré-exponencial é analisado na forma logarítmica,

representada pela Equação 29, e os parâmetros  $a$  e  $b$  são constantes. Esta equação é usualmente utilizada para determinar o fator pré-exponencial e validar a energia de ativação determinada a partir dos métodos isoconversionais.

$$\ln(A) = aE_A + b \quad (29)$$

O efeito de compensação pode abranger outros parâmetros além dos dois citados. Como exemplo, o desvio padrão para o modelo de energia de ativação distribuída, abordado na seção 2.3.8 (CZAJKA et al., 2016). O efeito de compensação pode ser reduzido estabelecendo um intervalo de variação do fator pré-exponencial ou fixando em um valor, baseado em dados da literatura (HOLSTEIN et al., 2005). Normalmente é aplicado o uso de no mínimo três taxas de aquecimento diferentes para a modelagem, sendo que um único conjunto de parâmetros cinéticos é capaz de representar todas simultaneamente (ANCA-COUCÉ, 2016; VYAZOVKIN et al., 2011).

A apresentação de boas estimativas iniciais para o ajuste de parâmetros é de extrema importância e pode ser feita com a elaboração de modelos isoconversionais (VYAZOVKIN et al., 2011). A técnica numérica considerada mais adequada é a da busca direta, sugerida por vários autores (BHARGAVA; HEES; ANDERSSON, 2016; CAI et al., 2013; HU et al., 2016; VARHEGYI; ANTAL JÚNIOR, 1989). Método de busca direta é uma técnica de otimização cujo algoritmo avalia deslocamentos em intervalos padronizados a partir da estimativa inicial (CAI; JI, 2007). Maior detalhamento será realizado na seção 3.9.2.

### 2.3.8. Método da energia de ativação distribuída (DAEM)

Os modelos de energia de ativação distribuída (*Distributed Activation Energy Model* - *DAEM*) foram criados por Vand (1966), propondo uma distribuição de energia para representar o comportamento das inúmeras reações. Entretanto é bem aceito as proposições sugeridas por Miura e Maki (1998) e Miura (1995) apresentando formas para obter a função de distribuição da energia de ativação dos dados experimentais. Estes métodos são chamados de derivativos (Miura e Maki, 1998) e integrais (Miura, 1995).

A obtenção da distribuição de energia de ativação pode ser organizada em quatro (4) passos, conforme organizado na Tabela 5.

A função obtida  $f(E_A)$  apresenta a distribuição de frequência de energia de ativação. Entretanto, para vários tipos de biomassa são encontradas curvas de DTG com vários picos durante a decomposição, e o modelo de energia de ativação seguindo distribuições conhecidas e bem usadas apenas conseguem definir apenas um pico (CAI; WU; LIU, 2014).

Tabela 5 - Modelos integral e diferencial para o DAEM

Fonte: *adaptado de* Cai, Wu e Liu (2014)

<b>Método derivativo (Miura e Maki, 1998)</b>	<b>Método integral (Miura, 1995).</b>
Obter dados de $\alpha \times T$ e $\frac{d\alpha}{dT} \times T$ para três taxas de aquecimento	Obter dados de $\alpha \times T$ para três taxas de aquecimento
Calcular $\ln \left[ \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right]$ e construir um gráfico com $\ln \left[ \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right] \times T$	Construir um gráfico com $\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) \times \frac{1}{T}$
Calcular o valor de $E_A = aR$ , sendo $a$ a inclinação das retas $\ln \left[ \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{(1-\alpha)} \right] \times T$	Calcular o valor de $E_A = aR$ , sendo $a$ a inclinação das retas $\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) \times \frac{1}{T}$
Construir um gráfico $E_A \times \alpha$ e calcular $f(E_A) = \frac{d\alpha(E_A)}{dE_A}$	

Principalmente nos casos com vários picos na DTG, o método de Miura e Maki não é bem sucedido devido a mudanças bruscas nos valores de  $f(E_A)$ , não sendo possível definir funções de distribuição. Assim, um método alternativo da utilização do DAEM é dividir a reação baseados no número de picos no DTG, atribuindo aos principais componentes da biomassa reações independentes e paralelas com suas distribuições próprias de energia de ativação. Este método apresenta como desvantagens que é assumida previamente uma distribuição de energia de ativação para cada componente e pela ocorrência do efeito de compensação, com múltiplos valores de energia de ativação possíveis para a modelagem das curvas de decomposição (CAI; WU; LIU, 2014).

A literatura reporta vários estudos com o uso do método DAEM, com a construção de modelos que geram boa precisão e simulação dos dados experimentais. Melhores resultados ainda podem ser obtidos com as considerações de reações de ordem  $n$  em vez de reações de primeira ordem (ABOYADE et al., 2012). Neste trabalho, este método será apenas descrito como DAEM.

A distribuição da energia de ativação pode ser caracterizada por distribuição normal, Weibull, Maxwell-Boltzmann ou Gama, sendo mais comum o uso da distribuição normal (ABOYADE et al., 2012; GOLDFARB; CEYLAN, 2015).

Para determinar o seu equacionamento, será utilizado o mecanismo de reação de ordem 1, na forma integral, na Equação 30. Este é amplamente encontrado na literatura (BHARGAVA; HEES; ANDERSSON, 2016; BHAVANAM; SASTRY, 2015; CHEN et al., 2015; HU et al., 2016).

$$g[\alpha(T, E_A)] = -\ln[1 - \alpha(T, E_A)] \quad (30)$$

A equação pode ser rearranjada para deixar  $\alpha$  em evidência, tornando-se a Equação 31.

$$\alpha(T, E_A) = 1 - \exp\{-g[\alpha(T, E_A)]\} \quad (31)$$

Substituindo a expressão de  $g(\alpha)$  com a definição da integral da temperatura da Equação 12 encontramos a relação para  $\alpha$ , na Equação 32.

$$g[\alpha(T, E_A)] = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT \quad (12)$$

$$\alpha(T, E_A) = 1 - \exp\left(-\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT\right) \quad (32)$$

Ao assumir que a energia de ativação segue a uma distribuição de frequência, reescreve-se a conversão de decomposição da biomassa, conforme a Equação 33. Então, inserindo a Equação 32 na Equação 33, forma-se a relação final da conversão para o modelo DAEM mostrado na Equação 34.

$$\alpha(T) = \int_0^{\infty} \alpha(T, E_A) f(E_A) dE_A \quad (33)$$

$$\alpha(T) = \int_0^{\infty} \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{A}{\beta} \left[ \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) dT \right] \right) \right\} f(E_A) dE_A \quad (34)$$

Admitindo a expressão gaussiana para a distribuição da energia de ativação, podemos substituir o termo  $f(E_A)$  pela Equação 35, sendo  $E_{A0}$  a média da distribuição de energia de ativação e  $\sigma$  o desvio padrão.

$$f(E_A) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{(E_A - E_{A0})^2}{2\sigma^2} \right) \quad (35)$$

Para obter a relação da taxa de reação, basta derivar a Equação 34 em relação à temperatura, chegando na Equação 36.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \frac{A}{\beta} \exp \left( -\frac{E_A}{RT} - \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) dT - \frac{(E_A - E_{A0})^2}{2\sigma^2} \right) dE_A \quad (36)$$

Este método apresenta elevada complexidade pela necessidade de métodos numéricos para a solução das duas integrais da Equação 36. A integral interna pode ser resolvida com as mesmas aproximações utilizadas nos métodos isoconversionais ou ainda métodos numéricos.

Please, McGuinness e McElwain (2003) realizaram um estudo avaliando aproximações para a simplificação da dupla integral do DAEM na Equação 36, aplicadas a certas condições particulares de distribuição gaussiana. Hu et al. (2016) utiliza modelo de integração pela quadratura de Lobatto, utilizando função `quadl` do Matlab®. A resolução desta integral também necessita de grande esforço computacional, sendo este proporcional ao número de pontos utilizados para a iteração do modelo. Várhegyi et al. (2009) encontrou tempos de iterações variando entre 5 minutos até 10 horas, dependendo do número de pontos avaliados, do número de curvas analisadas simultaneamente e da distância da estimativa inicial em relação ao ponto ótimo em um computador com processador intel® core™ 2 quad Q9550 com 2.8h GHz.

Por ter um parâmetro exclusivo, o desvio padrão, o DAEM possui maior complexidade em relação as estimativas iniciais do que o método de reações independentes paralelas. Os

valores iniciais podem ser estimados a partir dos dados termogravimétricos, observando as variações nas energias de ativação obtidas a partir dos métodos isoconversionais (VYAZOVKIN et al., 2011). Caso a estimativa inicial seja ruim, como outra forma de obtenção de ponto inicial, De jong et al. (2007) sugere o método de tentativa e erro quando não se tem referências boas na definição de um valor adequado.

Ainda o DAEM encontra dificuldade na aplicação em utilizações posteriores de simulação com a ferramenta de CFD (*Computational Fluidodynamics*), por introduzir maior complexidade na resolução matemática e conseqüentemente aumentar muito o esforço computacional necessário (HU et al., 2016).

Apesar das dificuldades o DAEM é considerado como o modelo mais adequado à representação cinética da degradação térmica da biomassa na literatura (CHEN et al., 2015). Teoricamente, é o único modelo que leva em conta que cada componente contém inúmeros compostos diferentes e cada um com reatividades diferentes. Assim, é adequada a hipótese de uma faixa de valores de energia de ativação para cada um dos componentes. O modelo cinético ideal deve levar em conta a representação do fenômeno físico, considerando o menor uso de ferramentas matemáticas complexas (TRAN et al., 2014). Seria então de pouca aplicabilidade um modelo com excelente aderência aos dados experimentais, mas sem nenhuma relação com fenômenos que ocorrem ou muito complexos para ser aplicados em simulação e modelagem de equipamentos (ANCA-COUCÉ; BERGER; ZOBEL, 2014; VYAZOVKIN et al., 2011).

Os modelos DAEM apresentam a melhor adequação e é o modelo que mais fornece informações cinéticas sobre o processo reacional, resultando numa faixa de valores de energia de ativação possíveis em vez de um dado único, e permitindo melhores aplicações de otimização de projeto de equipamentos e melhores simulações (BACH; TRAN; SKREIBERG, 2016).

#### 2.3.9. Deconvolução com funções de Fraser-Suzuki

O procedimento de deconvolução é recomendado pelo comitê de cinética ICTAC para processos que apresentam várias etapas cinéticas que se sobrepõem, formando um número com vários picos nas curvas de decomposição térmica (VYAZOVKIN et al., 2011). O processo de deconvolução consiste na separação das curvas globais de conversão em curvas individuais, no qual a soma destas resulte na curva global (MOINE et al., 2016). Assim, após

o processo de separação, pode ser realizada a modelagem cinética dos componentes individualmente.

A aplicação de métodos de deconvolução à análise de cinética de reações no estado sólido por termogravimetria foi inicialmente proposta por Perejón et al. (2011).

Perejón et al. (2011) avaliou as funções de Weibull, Gaussiana, Lorenziana e Fraser-Suzuki quanto à adequação aos dados de termogravimetria de materiais plásticos, sendo a última a que apresentou melhor resultado.

O modelo de Fraser-Suzuki (1966) teve origem a identificação de dados em curvas de métodos analíticos de absorção, como a altura máxima, a área sob a curva e os valores da abscissa no ponto de máximo encontravam empecilhos como a sobreposição de curvas e dificuldades no ajuste. Fraser e Suzuki propuseram o uso da distribuição, que é função explícita dos parâmetros das curvas e é capaz de se adaptar a curvas assimétricas e vários formatos de distribuição. A função proposta é apresentada na Equação 37, sendo as variáveis  $U_0$  a altura da distribuição,  $b$  um coeficiente de assimetria,  $x'_0$  o valor da abscissa no ponto de altura máxima e  $\Delta x'_{1/2}$  o valor da metade da largura da base do pico.

$$y = U_0 \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\ln \left( 1 + \frac{2q(x' - x'_0)}{\Delta x'_{1/2}} \right)}{q} \right)^2 \right] \quad (37)$$

Adaptando a equação de Fraser-Suzuki aos dados de termogravimetria (curva DTG), forma-se a Equação 38, sendo  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{max}$  a altura máxima do pico,  $q$  o fator de assimetria,  $T_p$  a temperatura que atinge  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{max}$ , e  $w_{1/2}$  a metade da largura da base do pico.

$$\frac{d\alpha}{dT} = U_0 \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\ln \left( 1 + \frac{2q(T - T_p)}{w_{1/2}} \right)}{q} \right)^2 \right] \quad (38)$$

Svoboda e Málek (2013) aplicaram o processo de deconvolução com a equação de Fraser-Suzuki para estudar a cinética de cristalização e caracterizou o método como bastante amplo, podendo ser aplicado aos dados de diversas técnicas de termoanálise.

Moine et al. (2016) analisou a aplicabilidade da deconvolução com as curvas de Fraser-Suzuki ao óleo de baleia marroquino, seguindo as condições de recomendadas pela ICTAC. A escolha das distribuições de Fraser-Suzuki foi realizada devido à sua flexibilidade, sendo caracterizada como que melhor representa o comportamento de oxidação do óleo de baleia. Os resultados do modelo encontrado foram considerados como apropriados ao comportamento de material orgânico, com dois processos de decomposição com energia de ativação de 124,6 e 115,9 kJ/mol.

Poucos estudos foram publicados envolvendo o modelo de deconvolução de Fraser-Suzuki no processo de termoconversão de biomassa lignocelulósica. Outras aplicações da deconvolução com a função de Fraser e Suzuki foram encontradas na literatura, porém não aplicadas a pirólise de biomassas (FINDORÁKOVÁ; SVOBODA, 2012).

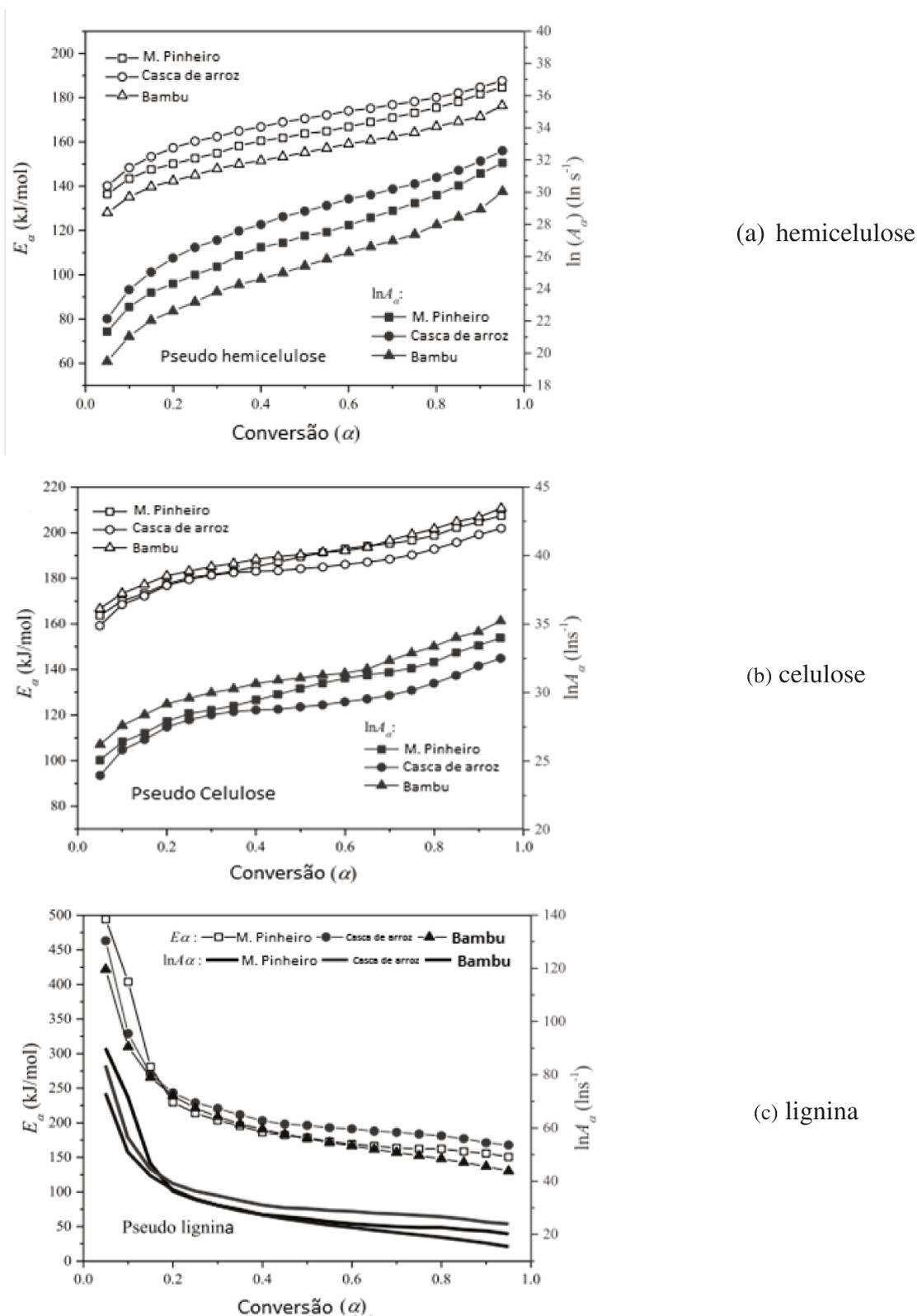
Após o processo de separação das curvas, os parâmetros cinéticos de cada curva individual podem ser analisados por meio de métodos isoconversionais. Moine et al (2016) utiliza os métodos de Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose e o Ozawa-Flynn-Wall. Findoráková e Svoboda (2012) utiliza o método de Kissinger.

Hu et al. (2016) analisou o processo de deconvolução de Fraser-Suzuki aplicado a biomassa lignocelulósica, encontrando melhor adequação aos dados experimentais do que utilizando o modelo DAEM. Dados da deconvolução de Fraser-Suzuki da literatura estão dispostos de forma gráfica (Figura 22) para a energia de ativação e fator de frequência apresentados por HU et al. (2016). Foram avaliadas três biomassas: a madeira de pinho, a casca de arroz e o bambu. As curvas estão subdivididas apresentando a distribuição dos parâmetros obtidos em função da conversão de cada pseudocomponente (pseudo-hemicelulose, pseudocelulose e pseudolignina). O termo pseudocomponente será tratado apenas para este método, pois este serve para lembrar de que as curvas não foram obtidas a partir da Deconvolução da curva global, e não pela termogravimetria de cada componente purificado.

Os parâmetros cinéticos variam bastante de acordo com as condições da termogravimetria e com o tipo de biomassa utilizado. Resultados cinéticos de biomassas provenientes de cana-de-açúcar foram organizados na Tabela 6. Em vista do fator pré-exponencial possuir ampla variação, não é indicado realizar comparações entre os dados da literatura e recomenda-se uma discussão principalmente da energia de ativação (Aboyade et al., 2012).

Figura 22 - Variação da energia de ativação dos pseudocomponentes obtidos através do método de deconvolução de Fraser-Suzuki

Fonte: *adaptado* de Hu et al. (2016)



Analisando os trabalhos para o bagaço de cana, Aboyade et al. (2011) encontraram energias de ativação crescentes (200-225 kJ/mol) para o intervalo de conversão de 0,05 até 0,5 e decrescentes (225-150 kJ/mol) para o intervalo de 0,5 a 0,9 usando o modelo de Friedman (Equação 20). Esta variação foi justificada pelos autores devido ao fato deste modelo representar uma visão geral das múltiplas reações, que ocorrem simultaneamente durante a decomposição da biomassa, mediante as oscilações e espessamento entre as retas do modelo de Friedman.

Já Ounas et al. (2011) encontraram valores apenas crescentes de energia de ativação, associando as faixas de 163-173 kJ/mol e 176-184 kJ/mol para a hemicelulose ( $0.1 < \alpha < 0.4$ ) e 227-235 kJ/mol e 236-244 kJ/mol para a celulose ( $0.5 < \alpha < 0.8$ ) usando modelos de Ozawa-Flynn-Wall e Vyazovkin, respectivamente. Os autores justificaram os resultados entre os métodos isoconversionais, devido às diferentes aproximações utilizadas para o cálculo da função  $p(x)$  nas integrais de temperatura de cada modelo, sendo usada a aproximação de Doyle (Equação 15) para o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966) e de Vyazovkin, VZ (1997). O modelo de VZ usa a aproximação de  $p(x)$  baseado em de Coats-Redfern (Tabela 3).

Aboyade et al. (2012) avaliou o número de reações (1, 3 e 4 reações), aplicando o modelo global (Friedman) e ordem  $n$  (paralela e independente) para a decomposição de 20-50 mg de bagaço de cana. Os autores observaram que a qualidade de ajuste aumentou com o número de reações, porém este aumento foi pequeno quando aumentado de 3 para 4 reações. Modelos com apenas uma única reação resultaram em pouca representatividade do comportamento de decomposição. Manyá, Velo e Puigjaner (2003) também utilizaram um modelo de ordem  $n$  para o bagaço de cana e encontraram diferenças de 3% e 14% em relação aos resultados obtidos por Aboyade et al. (2012) para a hemicelulose e celulose.

Deve-se ressaltar que os valores de composição encontrados por Manyá, Velo e Puigjaner (2003) foram calculados em relação à quantidade de voláteis produzida durante a análise termogravimétrica, descontando 24% de sólidos residuais, totalizando 76% da massa inicial.

As energias de ativação obtidas por Aboyade et al. (2012) para a hemicelulose e celulose usando modelos de reações de ordem  $n$  foram muito similares aos encontrados por Cai et al. (2013), com diferença de 1,5% e 0,05%, mas maiores em 19% e 18% comparados aos parâmetros obtidos por Chen et al. (2015). Em relação as energias de ativação para a

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de reação obtidos da literatura aplicados a biomassas de cana-de-açúcar

Referência	Biomassa	Diâmetro de partícula (µm)	Método	Condições de TG Massa da amostra (mg) Taxa de aquecimento (°C/min) Faixa de temperatura(°C)	Faixa de conversão, $\alpha$	Parâmetros cinéticos				
						Ea (kJ/mol)	n	A (1/s)	c	$\sigma$ (kJ/mol)
Manyá, Velo e Puigjaner (2003)	Bagaço de cana	1200-2500	Ordem n	10 5;10;20 100-900		HC: 194,0 C: 243,3 L: 53,6	HC: 1 C: 1 L: 3	HC: $3,16 \times 10^{15}$ C: $7,94 \times 10^{17}$ L: 100	HC: 0,13 C: 0,41 L: 0,22	
Aboyade et al. (2011)		125-350	FD	20-50 10;20;30;40;50 105-700	0,05-0,5 0,5-0,8	200-225 225-150				
Ounas et al. (2011)		200	OFW VZ	20 2;10;20;50 27	0,1-0,4 0,5-0,8 0,1-0,4 0,5-0,8	163-173 227-235 176-184 236-244				
Aboyade et al. (2012)		< 212	Ordem n	5-25 5;10;20;30;40;50 105-900		C1: 187,6 C2: 212,4 C3: 94,3	C1: 1,4 C2: 1 C3: 4,2	C1: $8,5 \times 10^{16}$ C2: $3,6 \times 10^{17}$ C3: $3,3 \times 10^8$	C1: 0,23 C2: 0,45 C3: 0,32	
Cai et al. (2013)		150	DAEM	8-15 5 110-800		HC: 184,8 C: 212,5 L: 234,8	HC: 1 C: 1 L: 1	HC: $10^{13}$ C: $6,4 \times 10^{13}$ L: $5,9 \times 10^{15}$	HC: 0,22 C: 0,35 L: 0,12	HC: 5,4 C: 1,3 L: 36,3
Chen et al. (2015)		<74	DAEM	5 10 TA-800		HC: 151,7 C: 179,5 L: 189,7	HC: 1 C: 1 L: 1	HC: $1,1 \times 10^{12}$ C: $8,8 \times 10^{12}$ L: $1,8 \times 10^{13}$	HC: 0,20 C: 0,59 L: 0,21	HC: 3,91 C: 0,98 L: 24,12
FD: Método de Friedman ERIP: Esquema de reações independentes e paralelas			KAS: Método de Kissinger–Akahira–Sunose C1, C2, C3: componentes 1, 2 e 3			OFW: Método de Ozawa–Flynn–Wall TA: Temperatura do ambiente		VZ: Método <i>de</i> Vyazovkin		

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de reação obtidos da literatura aplicados a biomassas de cana-de-açúcar (continuação)

Referência	Biomassa	Diâmetro de partícula (µm)	Método	Condições de TG		Parâmetros cinéticos					
				Massa da amostra (mg)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de conversão, $\alpha$	Ea (kJ/mol)	n	A (1/s)	c	$\sigma$ (kJ/mol)
Rueda-ordóñez and Tannous (2015)	Palha de cana	510	FD	3	0,2-0,5	153,9-174,0	-				
				1,25;2,5;5;10 25-900	0,5-0,8	177,5-160,0					
Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivarez-Gómez (2015b)		510	Ordem n	3 1,5;2,5;5;10 25-900		HC: 142 C: 195-212 L: 40	HC: 1 C: 1 L: 1	HC: $1,35 \times 10^{10}$ C: $3,16 \times 10^{13}$ - $8,32 \times 10^{14}$ L: 0,34	HC: 0,27-0,28 C: 0,51-0,54 L: 0,20-0,21		
Zanatta et al. (2016)	Bagaço de cana	80-600	OFW	6-15 5;10;15;20;30 TA – 900	0,2-0,8	126,62-148,80					
Guimarães (2016)	<i>Saccharum spontaneum</i>	510	OFW	10	0,05-0,95	109,05-199,33					
			KAS	5;10;15	0,05-0,95	106,19-199,53					
			VZ		0,05-0,95	106,48-199,76					
			Ordem n		E: 111,26-111,28 HC: 118,63-118,64 C: 196,73-196,78 L: 50,66-50,97	E: 1 HC: 1 C: 1 L: 3	E: $2,19 \times 10^9$ - $2,88 \times 10^9$ HC: $3,24 \times 10^8$ - $3,89 \times 10^8$ C: $1,02 \times 10^{14}$ - $1,17 \times 10^{14}$ L: 2,14-18,2	E: 0,10-0,11 HC: 0,26-0,29 C: 0,31-0,34 L: 0,30			
FD: Método de Friedman ERIP: Esquema de reações independentes e paralelas				KAS: Método de Kissinger–Akahira–Sunose C1, C2, C3: componentes 1, 2 e 3		OFW: Método de Ozawa-Flynn-Wall TA: Temperatura do ambiente		VZ: Método de Vyazovkin			

lignina estas diferenças atingiram 149% e 101% para Cai et al. (2013) e Chen et al. (2015), respectivamente.

Assim, pode-se perceber que há duas abordagens na literatura (Tabela 6), para a modelagem da energia de ativação da lignina. Na primeira abordagem, Cai et al. (2013) e Chen et al. (2015) modelam com energias de ativação maiores do que para a celulose e da hemicelulose, devido à decomposição da cauda da TG ocorrendo à temperaturas mais elevadas que os outros componentes. Em temperaturas mais elevadas, há a necessidade de maior energia para que ocorram as reações de decomposição. Na segunda abordagem, Aboyade et al. (2012) e Manyá, Velo e Puijaner (2003) consideraram que a lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura (em torno de 200°C até 900°C) e curva de baixa amplitude, sendo caracterizada por reações lentas e com energias de ativação mais baixas que a dos outros componentes.

Para a palha de cana, Rueda-Ordóñez e Tannous (2015) encontraram uma faixa de energia de ativação com menor amplitude do que as mencionadas para o bagaço de cana usando modelos isoconversionais, com apenas 20,1 kJ/mol de diferença, variando de 153,9 a 174,0 kJ/mol. Para Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivarez-Gómez (2015), considerando modelo de reações de ordem n para a palha de cana, a diferença foi de 6,4% e 8,6% para a hemicelulose e celulose em relação ao DAEM modelado por Chen et al. (2015), respectivamente.

Os parâmetros cinéticos para a cana energia *S. spontaneum* foram realizadas por Cardona (2015) e Guimarães (2016) utilizando esquema de reações independentes e paralelas com reações de ordem n. Os dados experimentais de massa normalizada e DTG obtidos pelos autores estão apresentados na Figura 23. Nas curvas de DTG (Cardona, 2015) de 138, 246 e 502  $\mu\text{m}$  e taxa de aquecimento de 5K/min houve um pico adicional entre as temperaturas de 200 e 250 °C, sendo designado à decomposição de açúcares. Na Figura 24 apresentam-se as curvas de conversão para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 K/min para o diâmetro médio de 500  $\mu\text{m}$  estudado por Guimarães (2016). Guimarães (2016) encontrou a ampla faixa de energia de ativação, de 106,19 a 199,76 kJ/mol, usando modelos isoconversionais de Friedman, Vyazovkin e Ozawa-Flynn-Wall.

Os extrativos, que não estão presentes nos resíduos de cana (Tabela 6), apresentaram parâmetros mais próximos da hemicelulose (apenas 6,3% menor) que em relação à celulose e a lignina obtidos por Guimarães (2016). Não foram encontrados estudos relacionando o efeito do teor dos extrativos de cana de açúcar, e Di Blasi (2008) relata que para biomassas

em geral com baixo teor de extrativos, geralmente a decomposição deste componente é integrada à da hemicelulose.

Para a lignina, os resultados apresentados na Tabela 6 estão abaixo dos valores de energia de ativação para a hemicelulose e celulose, sendo 3 kJ/mol inferior ao encontrado por Manyá, Velo e Puigjaner (2003) e 10 kJ maior que o encontrado para a palha de cana por Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivarez-Gómez (2015).

As biomassas de cana apresentaram as maiores concentrações da celulose seguidos da lignina e da hemicelulose, exceto para Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivarez-Gómez (2015) e para Cai et al. (2013), nos quais a concentração da hemicelulose foi superior à da lignina. Deve-se ressaltar que a composição representa a contribuição de cada componente para a perda de massa global do processo ou fração da massa volatilizada.

Figura 23 – Massa normalizada e DTG da biomassa *S. spontaneum* com taxa de aquecimento de 5K/min  
Fonte: Cardona (2015)

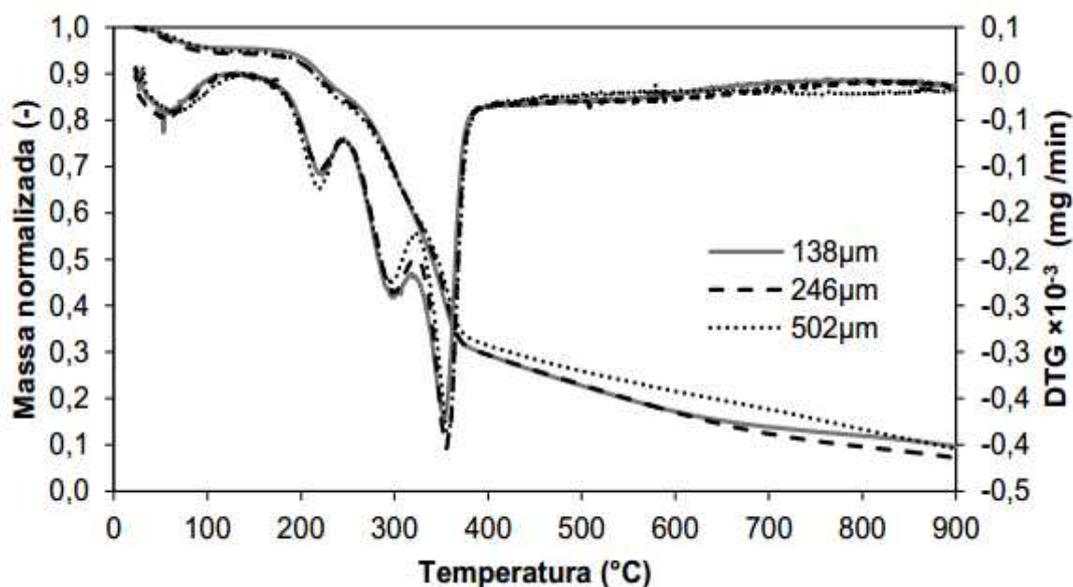
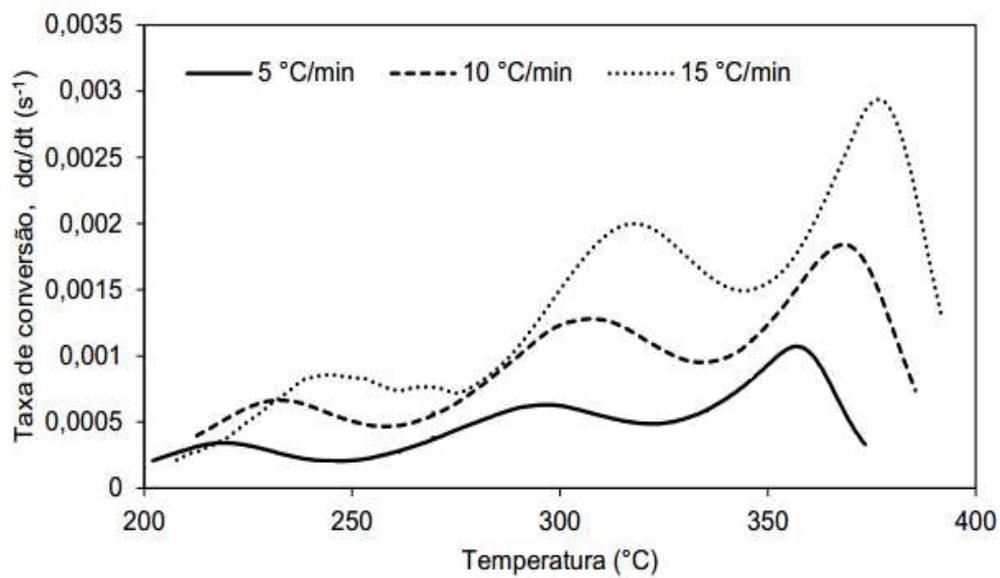


Figura 24 - Taxa de conversão de cana energia da espécie *S. spontaneum* ( $d_p = 501,6 \mu\text{m}$ )  
Fonte: Adaptado de Guimarães (2016)



## Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Esta seção tem como objetivo detalhar os procedimentos utilizados para o estudo cinético e as modelagens matemáticas, abordando equipamentos, condições para a obtenção dos dados experimentais, técnicas numéricas empregadas para a solução dos métodos, a abordagem matemática particular de cada método e as formas de avaliação dos seus desempenhos.

Este trabalho foi fundamentado na utilização de dados provenientes de análise termogravimétrica (TGA), usando como matéria-prima a cana-energia *Saccharum robustum*. Este estudo deriva do projeto de pesquisa Cana-Energia: Influência dos teores de celulose, hemicelulose e lignina na cana-energia em seus coprodutos (carvão vegetal e bio-óleo) combustíveis provenientes de pirólise.

### 3.1. Biomassa *Sacharum robustum*

A biomassa utilizada neste trabalho foram amostras de cana energia da espécie *S. robustum*. A cana foi cultivada em vasos no Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas pelo período de 18 meses, e as amostras foram preparadas a partir do corte em pedaços de 5 cm, sempre contendo um nó em cada pedaço. Procedimento similar foi aplicado por Cardona (2015) e Guimarães (2016). Os quatro primeiros colmos foram desprezados pelo alto teor de fenóis e pela presença de folhas e palha. Após os cortes, os colmos foram lavados e secados em estufa a 103°C e 24 horas, e posteriormente acondicionados em sacos plásticos dentro de um dessecador para posterior moagem.

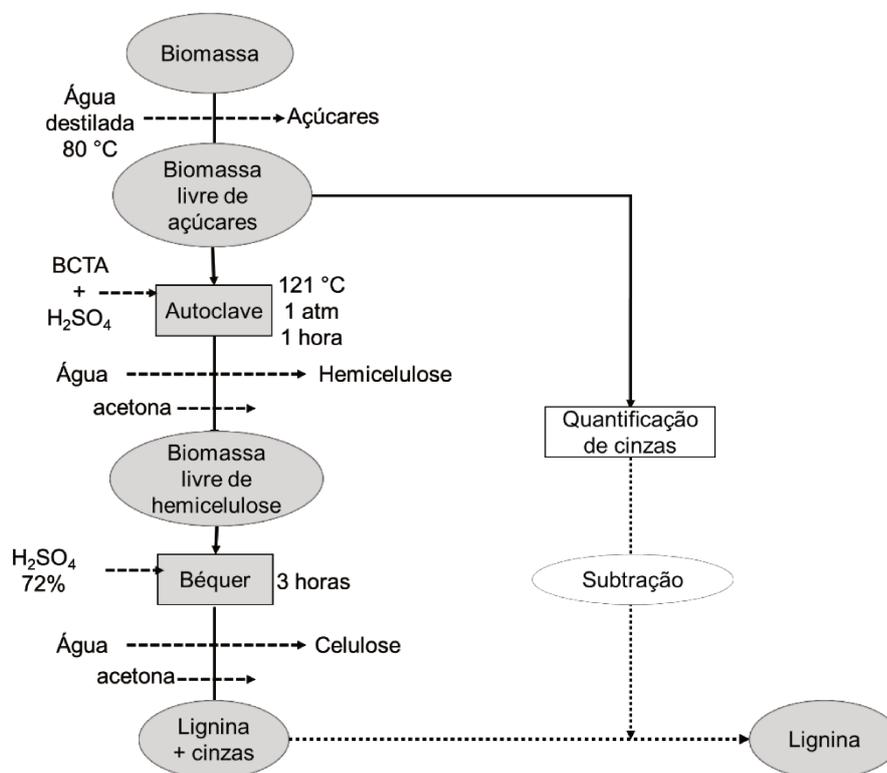
A moagem foi realizada em moinho de facas Willye (SOLAB, modelo SL 31, Brasil), posteriormente separada por peneiramento usando série Tyler (mesh -48+65) e selecionada a porção com diâmetro médio de 253,5 µm para a minimização dos efeitos de transferência de calor e massa entre as partículas. Este material moído foi submetido à análise termogravimétrica.

### 3.1.1. Caracterização química e térmica da biomassa

A biomassa utilizada foi caracterizada pela análise de composição química da biomassa no Laboratório de Química Biológica no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. O procedimento é descrito por quatro principais etapas: remoção de açúcares solúveis em água, extração com detergente catiônico, hidrólise ácida e determinação de cinzas. A sequência de operações pode ser visualizada na Figura 25. Maiores detalhes podem ser visto no trabalho de Guimarães (2016).

Figura 25 - Etapas da análise de composição química

Fonte: Guimarães (2016)



A análise elementar foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo em um analisador Perkin-Elmer, 2400 CHN Series II, Estados Unidos,  $\pm 0,3 \%$ .

A análise imediata da biomassa foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Processos e Sistemas Particulados da Feq/Unicamp. As normas ASTM E1755-01 (2015) - *Standard Test Method for Ash in Biomass* e ASTM E872-82 (2013) - *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood*

*Fuels* foram utilizadas para madeiras por não ser encontrada normas específicas para biomassa.

O poder calorífico superior foi determinado usando a bomba calorimétrica (IKA, C200, Alemanha), usando a norma ASTM D240-09. Maiores detalhes podem ser encontrados em Guimarães (2016). O poder calorífico inferior foi determinado a partir da Equação 39 estabelecida por Bizzo e Sanchez (2010), na qual  $\Delta H_v$  é a entalpia de vaporização da água a 25°C e 1 atm, H é a fração de hidrogênio da análise elementar em base seca e U é a umidade da biomassa. Neste trabalho, todas as amostras foram secas em um forno por 24 horas anteriores à realização das análises, considerando a umidade de equilíbrio (U).

$$PCI (kJ/kg) = (1-U) (PCS - 9H\Delta H_{v25^\circ C}) - (U\Delta H_{v25^\circ C}) \quad (39)$$

### 3.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada no laboratório LRAC-Unicamp usando uma balança termogravimétrica (Shimadzu Corporation, TGA-50, Japão) amostras do colmo da planta, cortadas em diâmetros médio de 250 micrômetros, em atmosfera de nitrogênio e uma vazão de 50 ml/min. Os experimentos foram realizados aplicando a taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min na faixa de análise nas temperaturas ambiente até 1173K (900 ° C).

Também foram realizados experimentos de amostras em branco nas respectivas taxas de aquecimento para remover erros sistemáticos e variações na medida da balança com o aumento da temperatura.

#### 3.2.1. Tratamento dos dados experimentais

Nesta seção serão apresentados os métodos de tratamento inicial dos dados experimentais e sua formatação para a análise da decomposição térmica. Juntamente com as análises de TG da biomassa, foram realizadas análises com o cadinho vazio para observar alterações na medição da balança com a temperatura. Essa análise com o cadinho vazio é denominada de análise do branco, e pode ser vista na Figura 26.

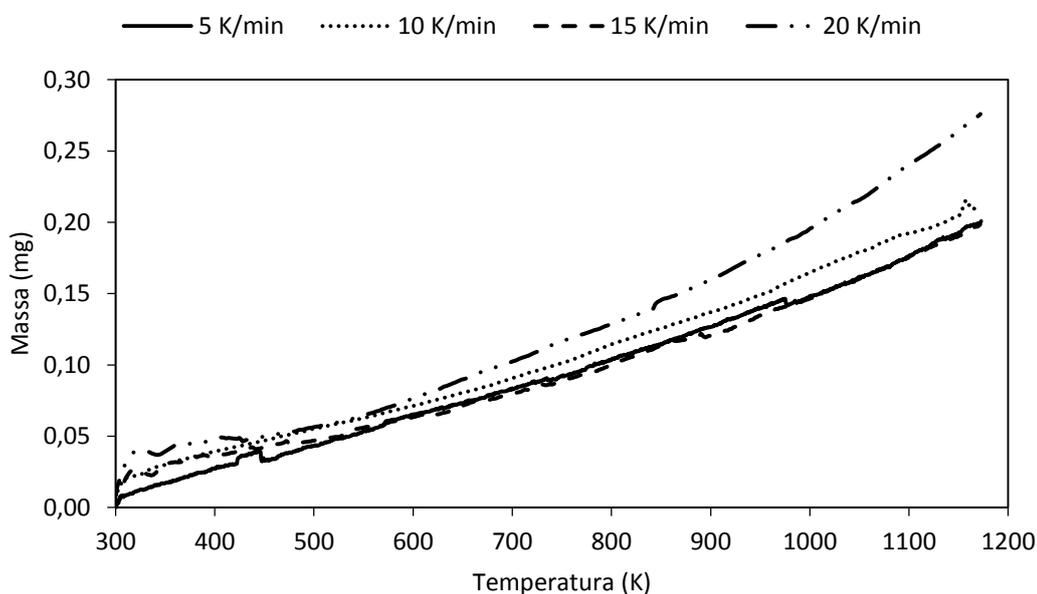
Dos dados experimentais de TG, foram inicialmente subtraídas as quantidades de massa dos dados obtidos pela análise do branco. A subtração foi realizada diretamente, sendo os valores aproximadamente na mesma temperatura, como demonstrado pela Equação 40:

$$m(T) = m_i(T) - m_b(T) \quad (40)$$

considerando  $m_i$  a massa inicial da TG e  $m_b$  a massa do branco.

Figura 26 - Análise do branco

Fonte: *adaptado de Baroni (2015)*



Após a remoção da massa do branco, foi escolhida a faixa de temperatura a ser restringida para a análise cinética, sendo esta função da massa normalizada da amostra, no intervalo de 0,93 até 0,33. Em seguida, esses dados foram transformados em conversão, de acordo com a Equação 3.

Para a aplicação dos métodos isoconversionais as faixas escolhidas foram entre 423 a 773 K (150 a 500°C), enquanto que para os modelos multicomponentes foi utilizada a faixa de temperatura de 423 K a 900 K (150 a 623°C). A faixa estreita de temperatura usada para os isoconversionais focaliza na reação com maior perda de massa, buscando a simplificação desta faixa por um processo global. Esta é a região de maior interesse para o projeto de equipamentos de pirólise. Para os outros modelos, o uso da faixa maior promove melhor

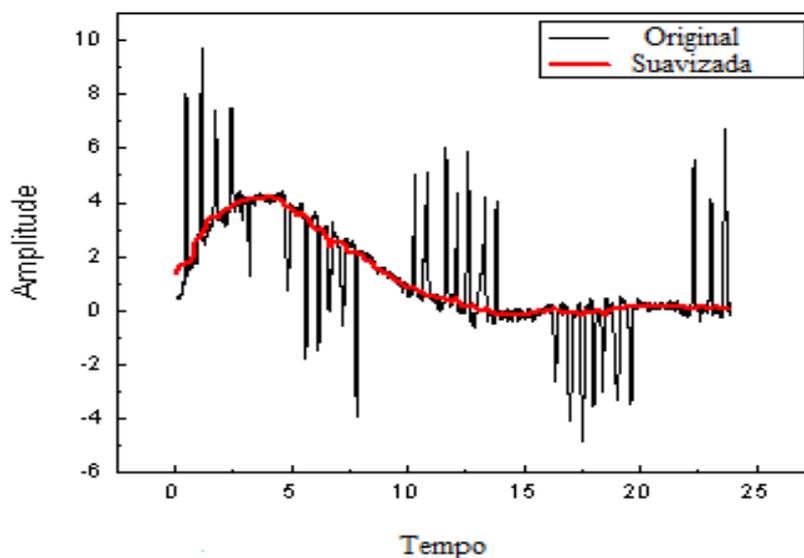
adequação do modelo multicomponente, sendo que cada um se decompõe em faixas de temperaturas diferentes, alcançando temperaturas mais elevadas.

A derivada massa da normalizada em relação ao tempo ( $dW/dt$ ) e à temperatura ( $dW/dT$ ) foram analisadas de acordo com a Equação 4 usando o software Origin®. Após o cálculo das derivadas, foi necessária a remoção dos ruídos das curvas de DTG, sendo realizada para cada taxa de conversão sua suavização em graus diferentes. As funções utilizadas para a suavização foram: o Filtro percentual (*Percentile Filter*) e a FFT (*Fast Fourier Transform*).

A função filtro percentual é melhor aplicada na remoção de picos anormais, de elevada amplitude e bastante finos, que não deveriam existir. A escolha do valor percentual envolve a faixa na qual os valores das funções serão suavizados, sendo percentuais mais altos não removendo toda a amplitude do pico, e valores percentuais mais baixos não aumentando a amplitude dos vales. O valor em 50% remove os vales e os picos da função como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 - Suavização pela função filtro percentual em 50%

Fonte: adaptado de <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Smoothing>

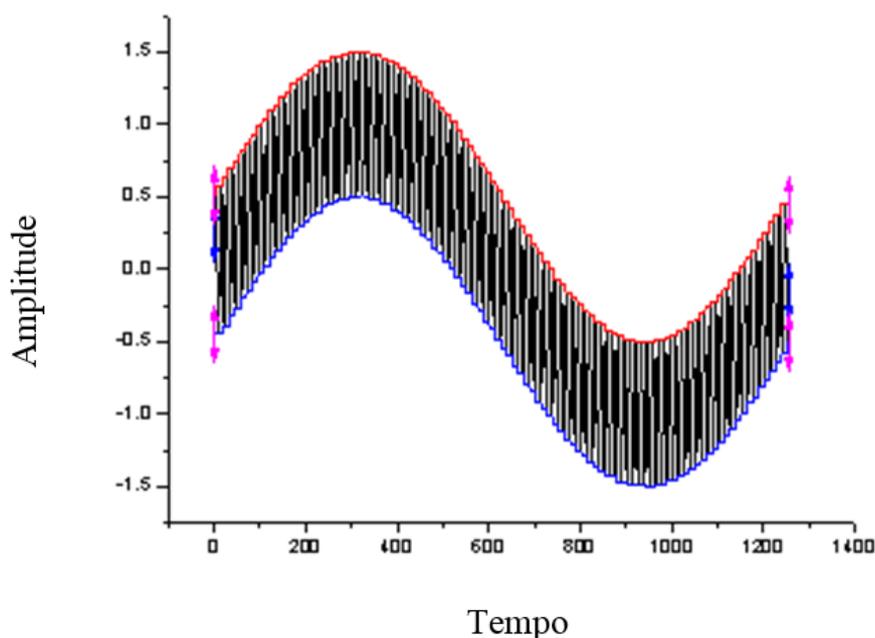


Já a função *Fast Fourier Transform* (FFT) remove ruídos de alta frequência, sendo estes formados por picos com elevadas amplitudes e finos, assim como os valores similares, formando ondulações como uma função senoidal de elevada frequência. Um exemplo de aplicação pode ser visto na Figura 28.

A escolha no número de pontos das funções FFT e filtro percentual envolve a quantidade de pontos usados para estimar a curva tendenciosa. Maior quantidade de pontos tende a formar uma curva mais suave e maior variação com os dados da derivada originais. Menor quantidade de pontos mantém pequenas variações, às custas de uma curva mais suave. Muito cuidado deve ser tomado na escolha dos pontos na função FFT, pois este reduz as amplitudes dos picos largos, que não deveriam ser alterados. Apesar da suavização ser necessária para a remoção dos ruídos, é essencial manter original a forma dos picos de decomposição.

Figura 28 - Suavização pela função Fast Fourier Transform (FFT)

Fonte: adaptado de <<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Smoothing>>



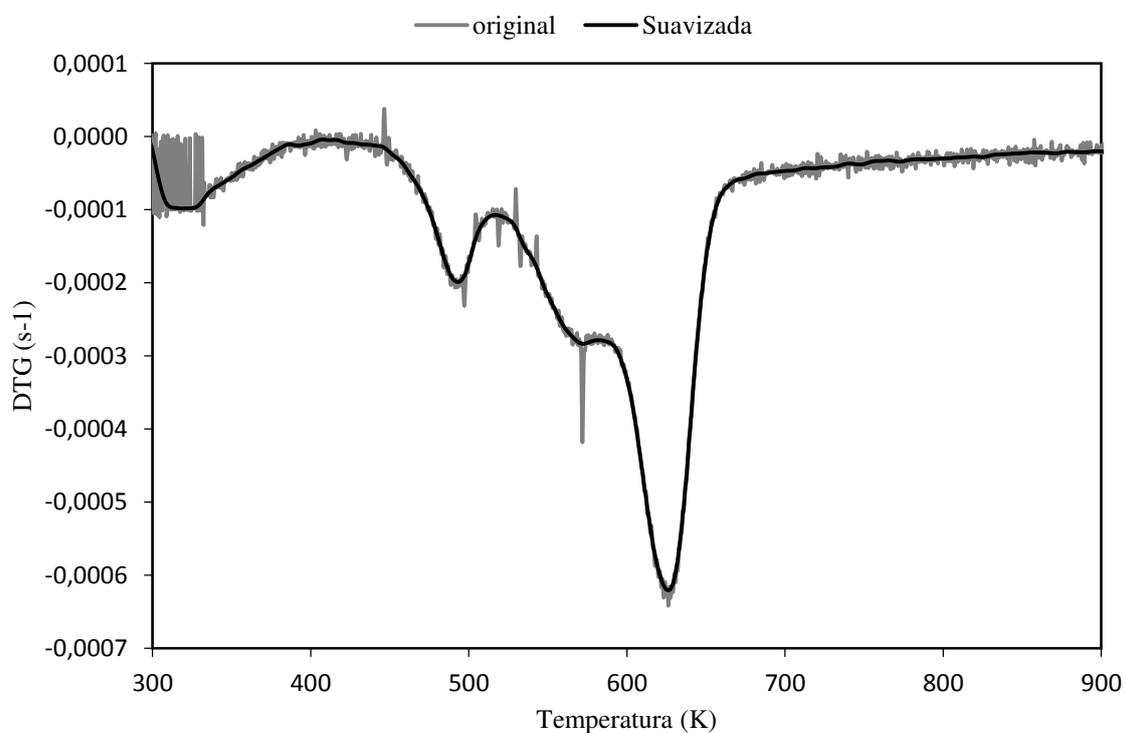
A quantidade de pontos a ser utilizados nas funções foi analisada de acordo com a quantidade de ruído e com a alteração do formato das funções. A curva de 5 K/min apresentou maior quantidade de ruído de todas e necessitou da aplicação dos dois métodos com uma maior quantidade de pontos, enquanto as curvas para as outras taxas de aquecimento apenas precisaram da função FFT e com uma menor quantidade de pontos. Na Tabela 7 se encontram as quantidades de pontos utilizadas para a suavização em cada taxa de aquecimento.

Tabela 8 - Dados da suavização

Taxa de aquecimento	Filtro percentual	FFT
5	50% com 15 pontos	10
10	-	7
15	-	3
20	-	4

Podem-se observar na Figura 29 os efeitos da suavização na DTG da biomassa *Saccharum robustum* para a taxa de aquecimento de 5 K/min obtida neste trabalho. A suavização melhora a apresentação da curva, reduzindo efeitos de oscilação. A função filtro percentual remove os picos e vales presentes na curva principalmente entre as faixas de temperatura de 450 a 650 K e a função FFT remove as oscilações de elevada frequência para os intervalos abaixo de 450 K e acima de 650 K.

Figura 29 - Suavização da curva DTG da *Saccharum spontaneum* para a taxa de aquecimento de 5 K/min

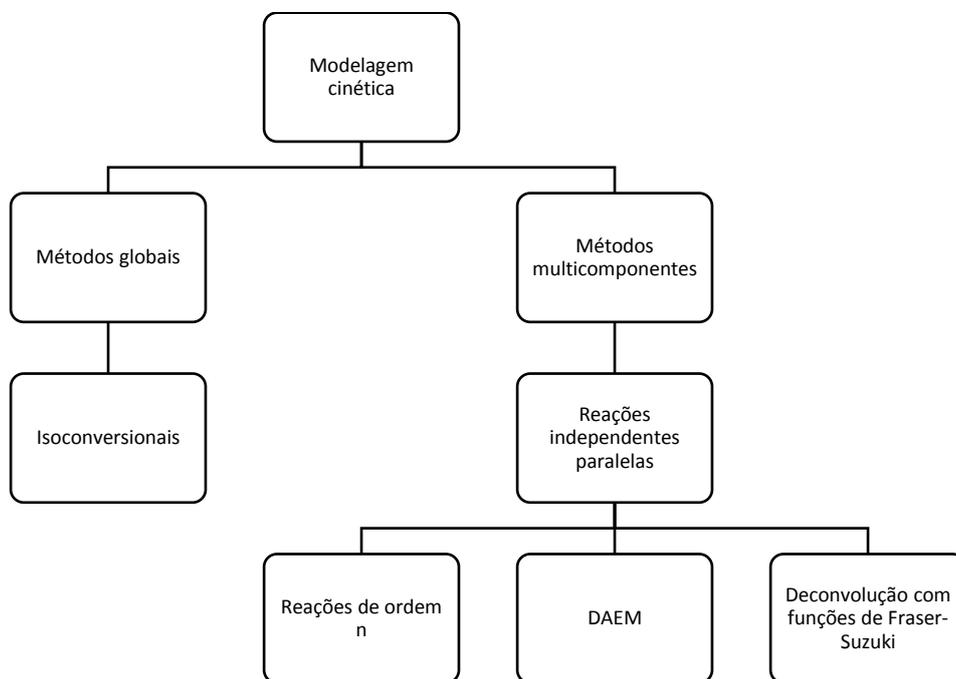


### 3.3. Metodologia e organização aplicada aos modelos cinéticos

Os métodos e esquemas de reações utilizados neste trabalho foram organizados seguindo o esquema da Figura 30, separando em modelos multicomponentes e globais. Para os modelos globais, apenas foram analisados os isoconversionais, seguido da análise de Master Plots. Para os modelos multicomponentes, três propostas diferentes foram analisadas, todos seguindo o esquema das reações independentes e paralelas.

O diâmetro médio de 253,5 microns é pequeno para criar gradientes de temperatura na amostra, juntamente com a massa de 10 mg e taxas de aquecimento de até 20 K/min permitem o lento aquecimento da amostra, não criando grandes diferenças de temperatura entre o ambiente medido e a amostra (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015; VYAZOVKIN et al., 2011). Assim, é adequado simplificar o problema desprezando os efeitos de transferência de massa e calor (VYAZOVKIN, 2008).

Figura 30 - Métodos e esquemas de reações utilizados neste trabalho



O diâmetro médio de 253,5 microns é pequeno para criar gradientes de temperatura na amostra, juntamente com a massa de 10 mg e taxas de aquecimento de até 20 K/min permitem o lento aquecimento da amostra, não criando grandes diferenças de temperatura

entre o ambiente e a amostra (RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015; VYAZOVKIN et al., 2011). Assim, desprezaram-se os efeitos de transferência de massa e calor neste estudo (VYAZOVKIN, 2008).

### 3.4. Métodos Isoconversionais – Modelos de uma Única Reação

Os métodos isoconversionais utilizados neste trabalho foram: Ozawa-Flynn-Wall (OZAWA, 1965; FLYNN e WALL, 1966), Friedman (Friedman, 1964) e Vyazovkin (Vyazovkin, 1997). Assim, podem-se analisar os modelos de acordo com um método integral, um derivativo, e o método de Vyazovkin, que pode também ser caracterizado como método isoconversional avançado.

Os cálculos da energia de ativação por estes métodos foram realizados utilizando o software Excel® (versão 15.0.4875.1000). Apenas o método de Vyazovkin necessitou da utilização da ferramenta numérica do Solver®, que utiliza a função GRG para os cálculos numéricos. Para a implementação dos métodos isoconversionais foram utilizados 100 pontos de conversão equidistantes, sendo a variação da conversão de 0.01 entre cada ponto. Com essa quantidade de pontos foi possível observar bem o comportamento da energia de ativação na distribuição e o perfil das curvas dos isoconversionais. A utilização de cada método é bastante similar, sendo representadas as suas particularidades por meio das Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Fluxograma de aplicação do método de Ozawa-Flynn-Wall

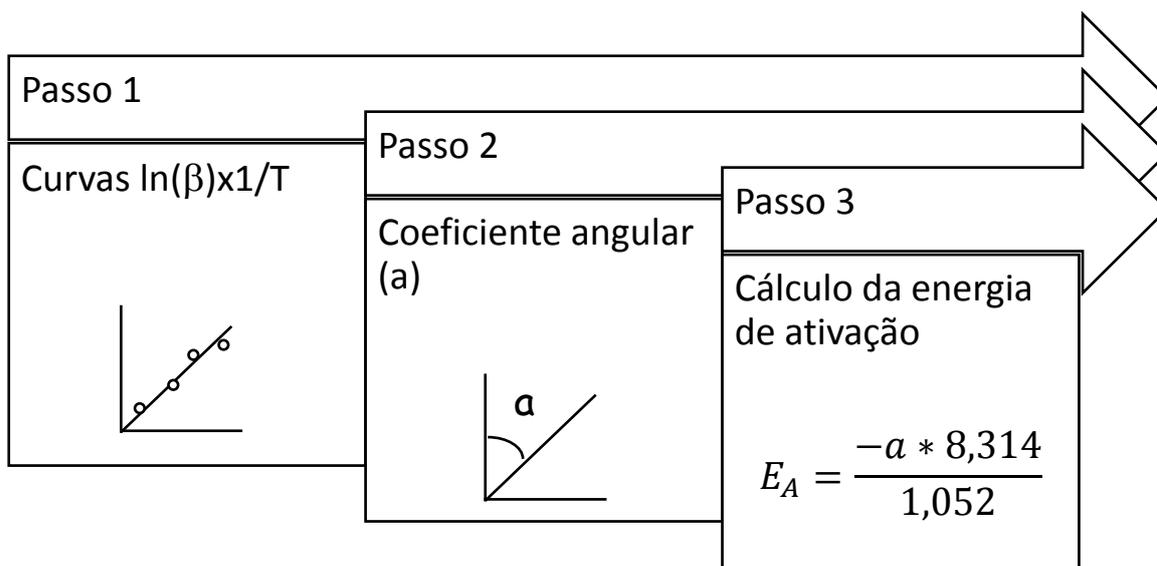
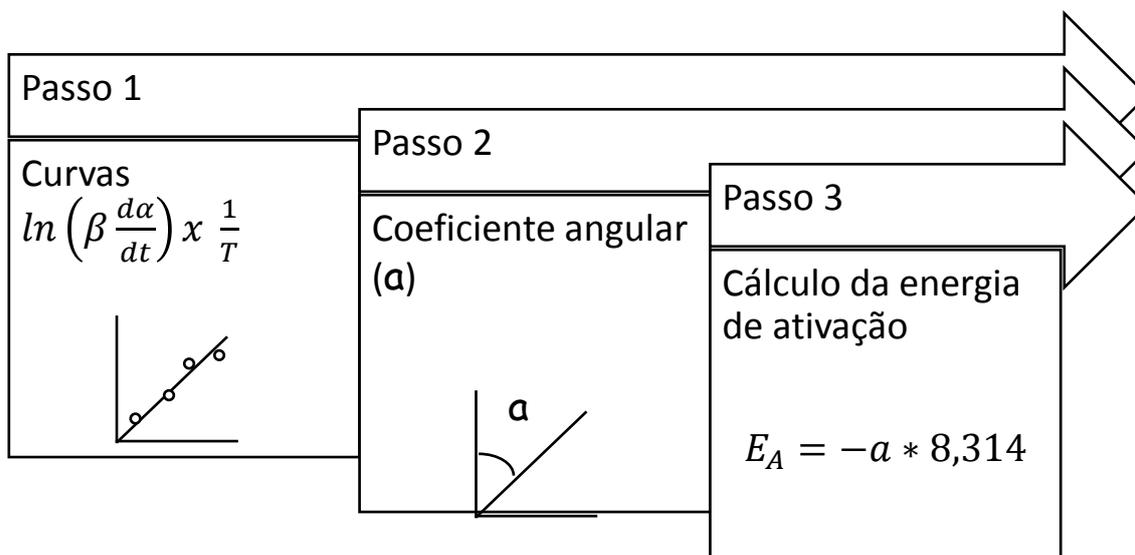


Figura 32 - Fluxograma de aplicação do método de Friedman

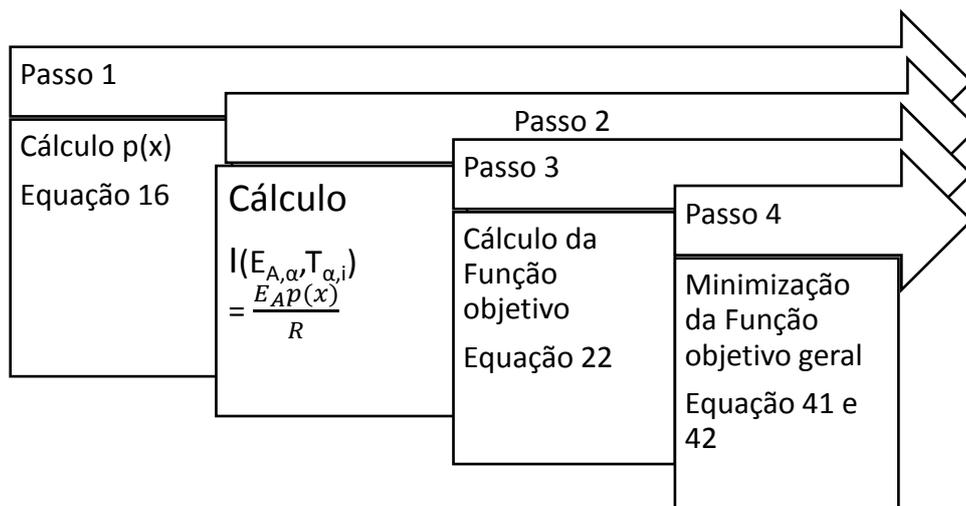


O método de Vyazovkin não utiliza procedimentos gráficos, ajustando os valores de energia de ativação para cada conversão a partir da minimização de uma função objetivo. Os valores iniciais empregados foram os obtidos a partir do método OFW. Para cada valor de conversão avaliado, se utiliza a Equação 22 para estabelecer a função objetivo a ser minimizada, para ajustar o valor da energia de ativação. Os cálculos podem ser simplificados somando todas as “funções objetivas”, para as diferentes conversões. Assim, a função objetivo final do método de Vyazovkin é expressa na Equação 41. A Equação 42 apresenta explicitando todos os termos da Equação 41 para as taxas de aquecimento usadas nos experimentos. Obtém-se como resultados os valores de  $E_{A,\alpha}$  ótimos. A Figura 33 apresenta um esquema da aplicação do modelo de Vyazovkin

$$\min \sum_{\alpha=0,05}^1 \varphi_{\alpha} = \min \sum_{\alpha=0,05}^1 \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} \right| \quad (41)$$

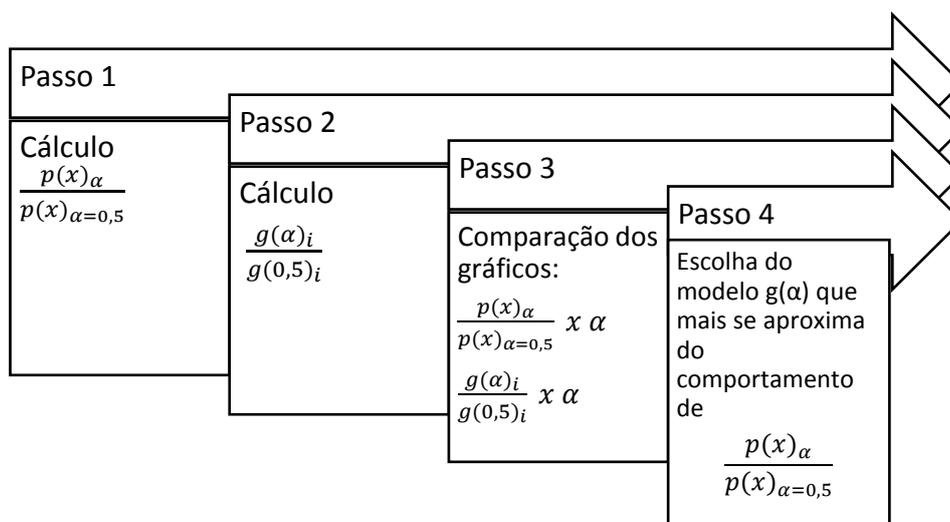
$$\begin{aligned} \min \sum_{\alpha=0,05}^1 & \left| \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_5} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{10}} \right. \\ & + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_{10}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_{10}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{15}} \\ & + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_{15}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_{20}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_{15}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_5}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,5}) \beta_{20}} \\ & \left. + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_{10}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,10}) \beta_{20}} + \frac{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,20}) \beta_{15}}{I(E_{A,\alpha}, T_{\alpha,15}) \beta_{20}} \right| \quad (42) \end{aligned}$$

Figura 33 - Fluxograma de aplicação do método de Vyazovkin



### 3.5. Método das Master Plots

O método das *Master Plots* sucede à aplicação dos isoconversionais, pois é necessário um valor estimado para a energia de ativação no cálculo de  $p(x)$ . A partir deste método se consegue estimar uma função de conversão mais adequada para descrever os dados experimentais. Inicialmente, foi utilizada a forma integral da relação. Para a aproximação de  $p(x)$  foi usada a função Senum-Yang, que fornece erros reduzidos (PÉREZ-MAQUEDA; CRIADO, 2000). O procedimento de aplicação das *Master Plots* pode ser vista na Figura 34.

Figura 34 - Fluxograma de aplicação das *Master Plots*

### 3.6.ERPI - Método de Reações de Ordem n

Para as reações de ordem n foram utilizadas quatro reações, correspondendo a quatro picos observados nas curvas de TGA. Cada pico foi representado por um dos componentes (hemicelulose, celulose e lignina) e mais os extrativos por mecanismos de reação de ordem n.

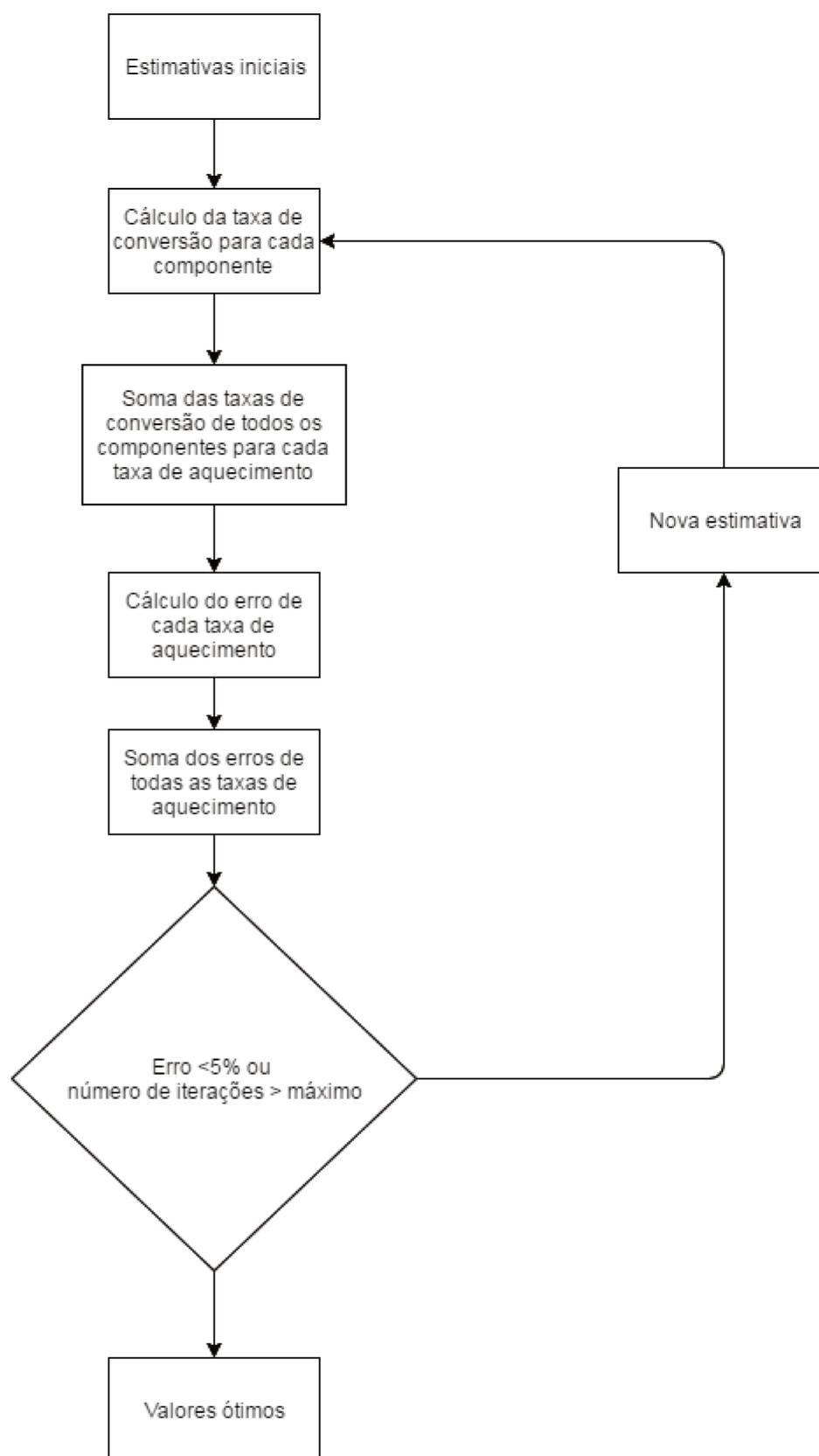
O ajuste de parâmetros foi realizado com a função objetivo dos mínimos quadrados, que é calculada pelo quadrado da diferença dos valores experimentais e dos valores do modelo para cada componente (i) do modelo (m) e o valor experimental (e), em cada temperatura (T) e cada taxa de aquecimento (j), como representado pela Equação 43. Os parâmetros foram ajustados em relação a todas as taxas de aquecimento conjuntamente. O ajuste separado apresenta grandes diferenças nos valores ótimos obtidos para cada curva, sendo que, quando aplicados a taxas de aquecimento diferentes apresentam variações significativas. As variáveis cinéticas também não são funções da taxa de aquecimento, e assim não devem apresentar variações com esta variável.

$$\min \left\{ \sum_{j=1}^4 \sum_{T=1}^N \left[ \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T,j,e} - \sum_{i=1}^4 \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T,j,i,m} \right]^2 \right\} \quad (43)$$

Os valores iniciais deste modelo foram escolhidos com referência no estudo de Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivares-Gómez (2015), com valores de 100-200 kJ/mol para a hemicelulose, 150-250 kJ/mol para a celulose e 30-80 kJ/mol para a lignina. Os valores para a energia de ativação e fator pré-exponencial ainda levaram em consideração os modelos isoconversionais e *Master Plots*, analisando as faixas temperatura de decomposição de cada componente.

Levando em conta os valores do efeito de compensação, a variação livre dos parâmetros não deve ser permitida (CAI; JI, 2007; TRNINIĆ et al., 2012). A escolha da faixa de variação foi de 30% acima e abaixo do valor obtido pelos métodos isoconversionais, escolhido para manter coerência com os valores obtidos nos isoconversionais e dentro da faixa de valores encontrada na literatura. Para a manutenção da proporção das frações molares, que devem resultar em 1, foi estabelecida a Equação 44 como restrição.

Figura 35 - Fluxograma de implementação do método de reações de ordem n



$$\sum_{i=1}^n c_{i,j} = 1 \quad (44)$$

Sendo  $i$  o componente e  $n$  o número total de componentes. O cálculo do erro utilizado foi de acordo com a Equação 45, e é medido para cada taxa de aquecimento separadamente.

$$\text{Erro de ajuste (\%)} = \frac{\sqrt{\left\{ \frac{\sum_{t=1}^N \left[ \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{t,e} - \sum_{i=1}^4 \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{t,i,m} \right]^2}{N} \right\}}}{\max \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{t,e}} \times 100 \quad (45)$$

Todos os cálculos para este e os outros métodos foram realizados no software Matlab® (versão 2013b). Para a resolução das equações diferenciais ordinárias foi usada a função do matlab ode45, ao qual é implementada a resolução pelo método de Adams-Bashforth-Moulton. Shampine e Reichelt (1997) detalham a implementação da função no Matlab®. O ajuste dos parâmetros foi realizado utilizando como método a busca padrão, que não utiliza gradientes para definir a direção de busca e é mais adequada para problemas com regiões não convexas. O algoritmo para a solução do método é descrito na Figura 35.

### 3.7.ERPI - Método da Energia de Ativação Distribuída

A resolução do DAEM envolve a construção de um algoritmo computacional para a realização de cálculos numéricos para a solução das integrações, além da função de ajuste de parâmetros e definição das restrições.

Os valores das estimativas iniciais das variáveis comuns foram os valores obtidos como resultado do método dos mínimos quadrados. Os valores iniciais para o desvio padrão, que é exclusivo do modelo DAEM, foram obtidos por tentativa e erro, além da fundamentação da literatura. Foi observado que valores maiores de desvio padrão tende a diminuir a amplitude e alargar os picos, então foi estabelecido um valor que oferecesse formatação aproximada dos dados experimentais, realizando testes com variados valores.

O modelo utiliza a mesma função objetivo que o esquema de reações de ordem n, os mínimos quadrados (Equação 43).

A função para o cálculo do  $(d\alpha/dT)_{i,j}$  (Equação 37) que diferencia os dois modelos, foi realizada a partir da integração numérica utilizando o método de quadratura de lobatto (HU et al., 2016). No Matlab®, essa função é definida como *integI*. A integral interna foi resolvida utilizando a expressão para a aproximação de Senum-Yang de oitava ordem. Este processo é repetido em loop para cada iteração da do ajuste de parâmetros, sendo loop de 100 pontos de temperatura e para os 4 componentes e para as 4 taxas de aquecimento, totalizando 1600 pontos analisados por iteração e 1600 integrações numéricas. Junto a este fato, se inclui a análise de 16 variáveis durante o processo de ajuste, que necessita de um elevado número de iterações para convergir a uma solução. Assim, o programa demanda elevado esforço computacional e longos tempos de iterações.

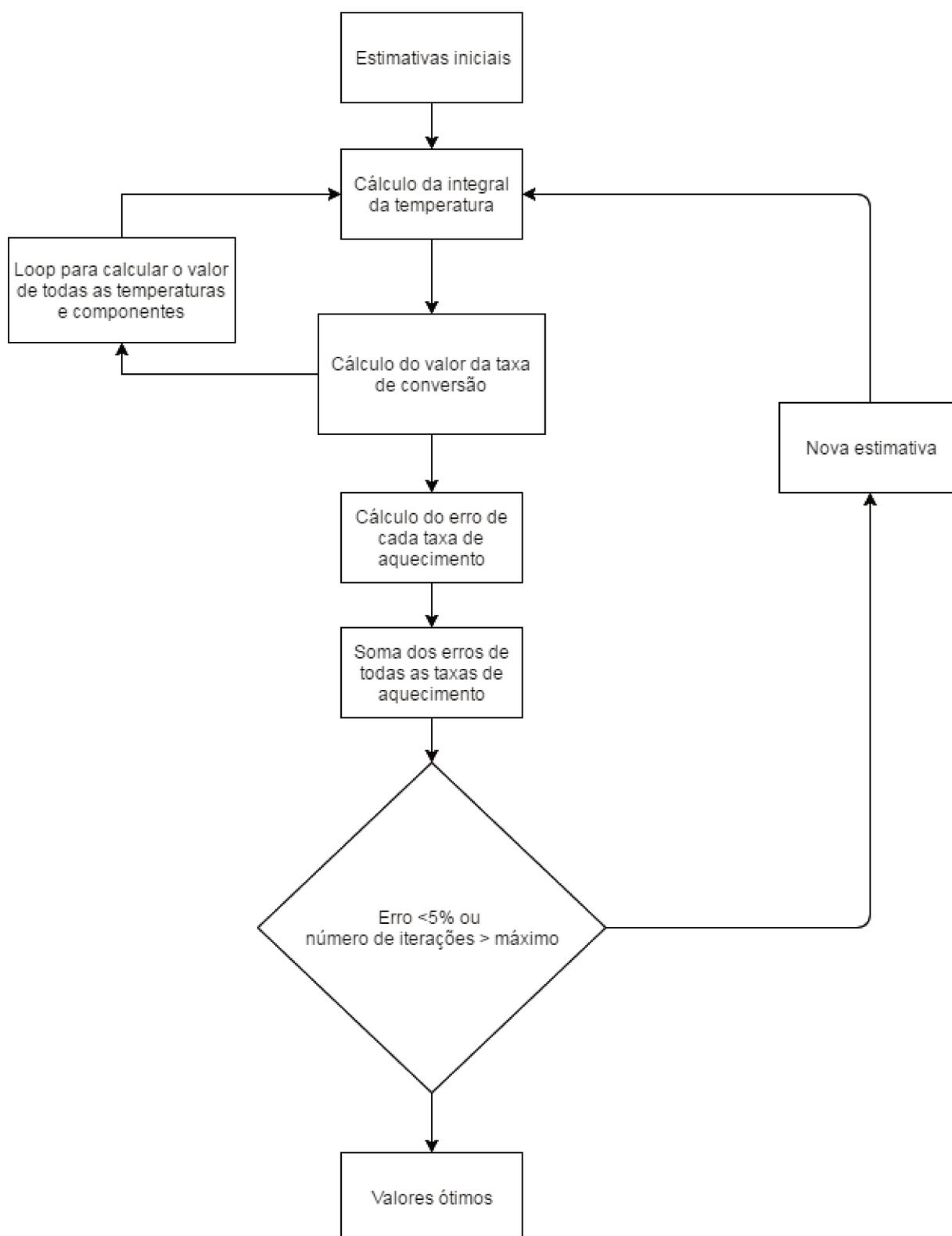
A função utilizada para o cálculo do erro de ajuste foi a mesma que o método dos mínimos quadrados. As restrições para a variação dos valores do DAEM foi a mesma estabelecida para os valores do método das reações independentes paralelas, e foi dada uma variação razoável de de 0 a 70 kJ/mol para o desvio padrão (CAI; JI, 2007). Também foi colocada como restrição a Equação 45. O tempo computacional foi estimado em torno de 40 horas para a conversão em um computador com processador Intel® Core™ i7-3770 com 3,4 GHz e 12 GB de RAM.

A Figura 36 apresenta o fluxograma que ilustra o algoritmo usado para a estimativa dos parâmetros. Esta figura apresenta as etapas de cálculo da integral da temperatura (Equação 46) e da taxa de conversão (Equação 36) para cada componente (extrativo, hemicelulose, celulose e lignina) em cada temperatura e taxa de aquecimento.

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357129}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 1794240x^3 + 1572480x^2 + 1572480x + 403200} \quad (46)$$

Em seguida, soma-se a taxa de conversão individual de cada componente e compara-se aquela experimental global. Sequencialmente, avaliam-se os critérios de convergência com o erro mínimo ou máximo número de iterações. Não atingindo os critérios modificam-se as estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos.

Figura 36 - Fluxograma de implementação do DAEM

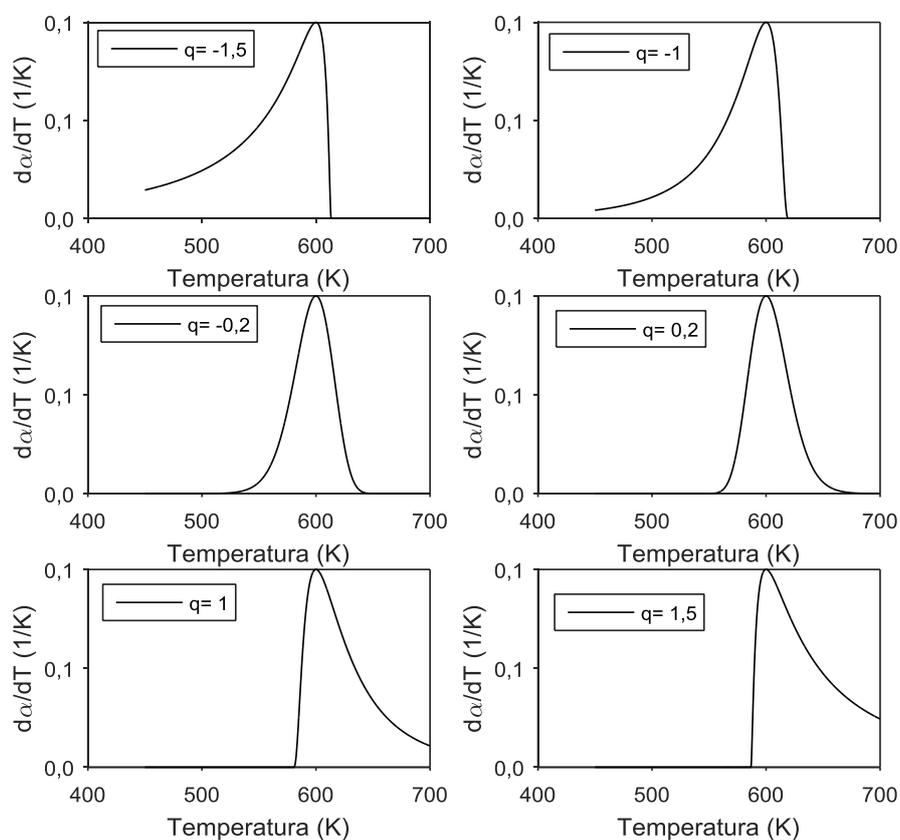


### 3.8.ERPI - Método da Deconvolução com Funções Fraser-Suzuki

Apesar de demandar maior quantidade de operações, o ajuste de parâmetros não conta com integrações numéricas, sendo muito mais rápido o seu cálculo do que o DAEM. Para evitar divergências em relação à ferramenta numérica e o software utilizados para os cálculos dos modelos, todos foram realizados com o Matlab® (versão 2013b).

Os valores iniciais foram obtidos pelos dados experimentais e do modelo com reações de ordem  $n$ , de acordo com o formato das curvas decompostas para cada componente. As funções de Fraser-Suzuki são bastante versáteis e podem assumir formatos bastante alterados para um bom ajuste. A Figura 37 demonstra o efeito do fator de assimetria ( $q$ ) através do formato da curva entre -1,5 e 1,5. Valores negativos do fator de assimetria aumentam ( $q=-1,5$  e  $q=-1$ ) a cauda do lado esquerdo, e à medida que esse valor se aproxima do 0, o gráfico da função de Fraser-Suzuki se aproxima do comportamento de uma curva Gaussiana. Quando o valor do fator de assimetria se torna positivo ( $q=1,5$  e  $q=1$ ), o efeito contrário é observado, com o aumento da cauda do lado direito.

Figura 37 - Influência do fator de assimetria no formato da curva



Para evitar que as curvas não se tornem muito assimétricas ( $q$ ), foi adicionado a restrição de  $-1,7 \leq q \leq 1,7$  para todos os componentes.

Após a decomposição, as taxas de conversão devem ser integradas, de modo a obter os valores de conversão de cada um dos componentes. As integrações foram realizadas utilizando a regra dos trapézios, já implementada no Matlab® na função `cumtrapz`. Os valores das integrais, se representados graficamente em função da temperatura, fornecem um gráfico semelhante ao da TG para as curvas decompostas de cada pseudocomponente.

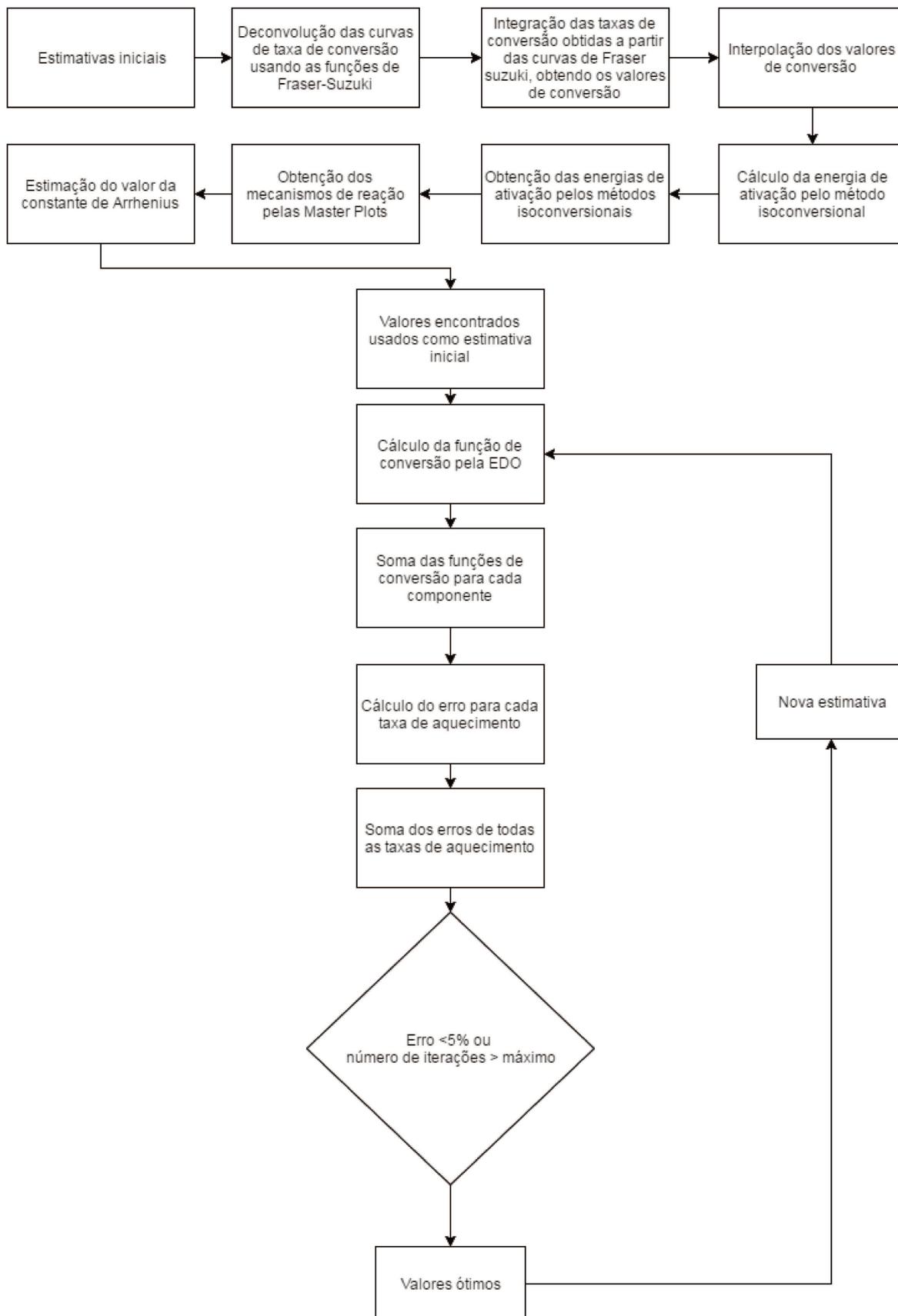
Para o uso dos métodos isoconversionais, são necessários dados com a mesma composição para diferentes taxas de aquecimento. Os procedimentos seguidos até este momento foram realizados separadamente para cada taxa de aquecimento, obtendo conjunto de distribuições de conversão em função da temperatura. Esses dados foram interpolados em 100 valores de conversão entre 0 e 1, com distâncias equivalentes de 0.01, utilizando a ferramenta `interp1` implementada no Matlab®, para cada curva decomposta e cada taxa de aquecimento. Assim, o método Ozawa-Flynn-Wall pode ser facilmente empregado aos dados decompostos e se obtém a energia de ativação para cada pseudocomponente individualmente.

Em seguida, esses dados foram colocados no formato da Equação 24 e comparados com o comportamento gráfico dos mecanismos cinéticos estabelecidos na Tabela 2, para definir o mecanismo mais adequado pelo método do *Master Plots*. Para evitar aproximações da integral numérica, foi utilizada a forma derivativa (Equação 24). Após a definição da função  $f(\alpha)$ , foi realizado o cálculo do fator pré-exponencial usando o modelo de Ozawa-Flynn-Wall (Equação 47), juntamente com as energias de ativação obtidas pelo mesmo método. Um fluxograma demonstrando as etapas para a resolução do deconvolução é demonstrado na Figura 38.

$$A_i = \frac{8,314 \exp[b] f(\alpha_i)}{0,00484 E_{A,i}} \quad (47)$$

sendo  $b$  o valor da constante linear da reta isoconversional das curvas do modelo.

Figura 38 - Fluxograma de implementação da deconvolução com função de Fraser-Suzuki



### 3.9.Métodos Numéricos

Para os ajustes de parâmetros realizados durante os modelos, são utilizados vários métodos numéricos, que variam de acordo com o programa e a necessidade de maior robustez. Esta seção contém uma breve discussão sobre os métodos utilizados.

#### 3.9.1. Métodos para o ajuste de parâmetros

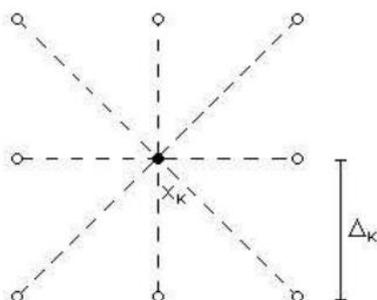
A resolução da função objetivo do método de Vyazovkin (Equação 41) foi realizada mediante o método do GRG ou Gradiente Geral reduzido (*Generalized Reduced Gradient*) e a ferramenta Solver do Excel® (MS Office Excel 2007 versão 12.0.6683.5 002). O método do GRG foi inicialmente desenvolvido em 1960 por Jean Abadie, mas durante o passar do tempo recebeu diversas modificações. O algoritmo básico é baseado em buscas por uma distância em uma direção, sendo esta definida pelo gradiente da função no ponto avaliado. Neste caso em particular, a direção caracteriza o aumento ou redução da energia de ativação e a distância é o módulo da sua variação. Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001) estabelecem os passos básicos na definição do algoritmo:

- 1- Estimativa-se inicialmente a  $E_A$ ;
- 2- Calcula-se o gradiente, pelo método das diferenças finitas com ponto central, no ponto  $E_A$  analisado;
- 3- Se o ponto  $E_A$  está perto o suficiente do  $E_A$  ótimo, pare;
- 4- Calcula-se a direção usando o gradiente de  $E_A$  e outras informações como as direções anteriores;
- 5- Determine a distância para percorrer na direção de busca, iniciando no ponto  $E_A$ ;
- 6- Substitua o ponto  $E_A$  pelo próximo ponto  $E_A'$  e retorna ao passo 1;

O método da busca padrão (*Pattern Search*) é um método de busca direta, que não se baseia no cálculo de gradientes para a definição da direção de busca e foi utilizado para a minimização da função objetivo de somatório quadrático dos erros (Equação 43). Além de não calcular derivadas, os métodos diretos fazem uso do valor da função explícita na busca. O método analisa um padrão de pontos da função objetivo em torno do ponto atual e define a nova direção de busca. A direção é baseada nos valores das coordenadas e de um passo  $k$

definido. A Figura 39 retrata a forma do método de buscar o ponto ótimo com o passo e a direção.

Figura 39 - Método da busca padrão



Se não houver direção definida, o tamanho do passo  $k$  é redefinido e uma nova busca é realizada em todas as direções. Se houver direção definida, um novo ponto nesta direção e na distância  $k$  é tomado como ponto central e é analisada nova direção.

Para a solução das equações diferenciais ordinárias (EDOs) foi utilizado o método de ordem variável de Adams-Bashforth-Moulton, também conhecido como método de passo múltiplo, é usado para a solução numérica de equações diferenciais ordinárias, sendo considerados mais robusto do que métodos mais utilizados como de Runge-Kutta e de Euler. Os métodos de passos múltiplos calculam a derivada com base em informações de pontos anteriores e sua ordem leva em conta o número de pontos anteriores considerados, podendo esta ser alterada durante a solução da equação para melhor desempenho do método. A ferramenta *ode113* do Matlab cobre ordem de 2 até 12, sendo a relação geral para o método apresentada na Equação 48, sendo  $y$  o valor da variável no ponto  $k$  e  $f$  a função da variável  $y$  e do tempo e  $w$  o passo de tempo definido.

$$\mathbf{y}^{(k+1)} = \mathbf{y}^{(k)} + \sum_{l=m}^k w_l f(\mathbf{t}^{(k-1)}, \mathbf{y}^{(k-1)}) \quad (48)$$

### 3.9.2. Integração trapezoidal

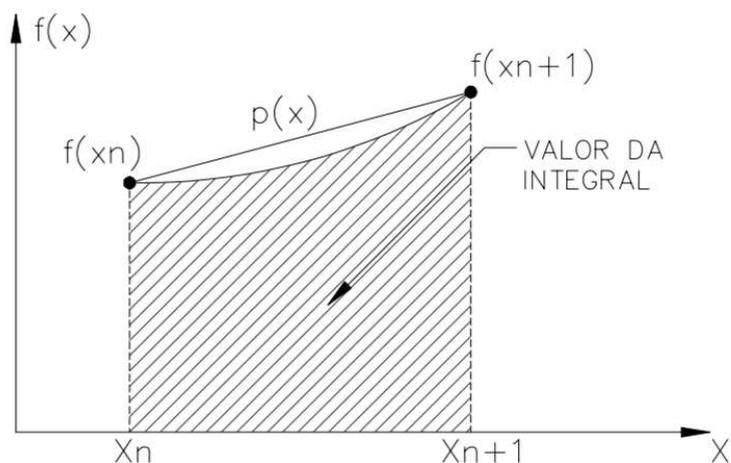
A integração trapezoidal considera uma interpolação linear nas funções, de forma que a área “embaixo” da função tem a forma de um trapézio, e assim sua área é facilmente calculada. A precisão do modelo depende da precisão da interpolação linear, sendo melhor aplicada a pontos próximos. A integração é representada na Figura 40, sendo a área

hachurada o valor verdadeiro da integral e a área embaixo da reta  $p(x)$  o valor obtido pelo método dos trapézios. O erro é visível na área branca entre a reta e a área hachurada.

A função de Fraser-Suzuki utilizada para a deconvolução apresenta alguns valores imaginários como solução, e para a sua resolução apenas é considerada a parte real. Métodos de integral quadráticos, baseados na integração da função não se adequaram bem quando encontraram soluções imaginárias, assim o método do trapézio foi utilizado.

Figura 40 – Esquema da determinação da integração da Equação 38 pelo método do trapézio

Fonte: *adaptado de* Cogo e Oliveira (1983)



## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os dados obtidos a partir das análises termogravimétricas, assim como os resultados obtidos pelos modelos cinéticos avaliados. A sequência dos modelos apresentados segue a sequência apresentada na fundamentação teórica e nos materiais e métodos, em função da complexidade de aplicação dos modelos obtidos.

### 4.1. Caracterização das Propriedades da Biomassa

A caracterização das propriedades da biomassa estão dispostos na Tabela 8, referente as análises química, elementar, imediata e térmica, assim como a comparação com outras biomassas de cana encontradas na literatura.

A composição química determinou a celulose como componente majoritário da biomassa, seguido da hemicelulose, extrativos e por último a lignina. Com relação aos dados da literatura apresentados na Tabela 8 (Aboyade et al., 2012; Mesa-Pérez et al., 2013; Pattiya et al., 2012; Rueda-Ordóñez e Tannous, 2015; Zanatta et al., 2016), observa-se que: baixos teores de extrativos (<10%), teores de hemicelulose entre 23 e 33%, teores de celulose variando de 40 a 44% e teores de lignina de 21 a 26%. Relacionando com os resultados obtidos neste trabalho, a maior diferença foi obtida para a lignina, de 12,6% em comparação com a massa da média de 23,5% apresentada pelos trabalhos com bagaço e palha de cana. Os valores para a hemicelulose e celulose foram similares, com diferenças de 3,3% e 1,7% em massa, respectivamente em relação à média de 28,22% e 41,64% em massa para os resíduos. O conteúdo de extrativos foi bem próximo ao obtido para a cana energia *S. spontaneum* (Guimarães, 2016), menor que 0,6% em massa em relação aos resultados da *S. robustum*.

Os teores de C, H, N, S e O (Tabela 9) foram apresentados pelos autores sem a base da fração de cinzas. À título de comparação e visto que a soma apresentada por estes autores não totalizarem 100%, recalculou-se os teores dos elementos respectivos. No caso dos trabalhos de Zanatta et al (2016) e Pattiya et al. (2012), o teor de cinzas proveniente da

Tabela 9 - Resultados Experimentais e da literatura das propriedades da biomassa

	Este trabalho	Guimarães (2016)	Aboyade et al. (2012)	Zanatta et al. (2016)	Pattiya et al. (2012)		Mesa-Pérez et al. (2013)	Rueda-Ordóñez e Tannous (2015)
	Cana energia		Bagaço de cana		Palha de cana			
					Folhas	Topos		
<i>Composição química<sup>a</sup></i>								
Extrativos	23,22±0,01	23,83±0,43	9,7±0,5	-	-	-	-	5,28
Hemicelulose	29,18±0,02	32,43±1,32	23,8±0,4	27,6	-	-	-	33,28
Celulose	41,64±0,03	33,49±1,43	44,2±0,6	42,8	-	-	-	39,81
Lignina	10,81±0,01	9,07±3,62	22,4±0,3	26,4	-	-	-	21,63
<i>Análise elementar<sup>a</sup></i>								
C	42,90±0,65	43,53±0,16 <sup>d</sup>	43,5±0,5	35,73 <sup>b</sup> (32,8) <sup>c</sup>	48,9 <sup>b</sup> (46,1) <sup>c</sup>	49,0 <sup>b</sup> (46,2) <sup>c</sup>	43,2	42,9±0,25
H	5,94±0,25	6,33±0,00 <sup>d</sup>	5,7±0,1	7,05 <sup>b</sup> (6,5) <sup>c</sup>	6,5 <sup>b</sup> (6,1) <sup>c</sup>	6,6 <sup>b</sup> (6,2) <sup>c</sup>	6,7	6,26±0,16
N	0,18±0,04	0,08±0,00 <sup>d</sup>	0,3±0,1	0,41 <sup>b</sup> (0,4) <sup>c</sup>	0,2 <sup>b</sup> (0,2) <sup>c</sup>	0,6 <sup>b</sup> (0,6) <sup>c</sup>	0,3	0,31±0,05
S	-	-	0,3±0,1	-	-	-	0,2	-
O	48,54±0,3	48,62±0,16 <sup>d</sup>	40,3±0,4	56,81 <sup>b</sup> (52,1) <sup>c</sup>	44,4 <sup>b</sup> (41,9) <sup>c</sup>	43,8 <sup>b</sup> (41,3) <sup>c</sup>	33,2	46,65±0,18
Cinzas	2,44	1,44	9,9	-	-	-	16,4	3,88
<i>Análise imediata</i>								
Umidade	-		6,7±0,1	7,23	6,7	6,6	10,4	8,42±0,30
Voláteis <sup>a</sup>	83,40±0,004	84,72±0,09	91,7±0,3 <sup>b</sup>	82,50	79,0	74,9	74,0	86,64±0,53
Carbono fixo <sup>a</sup>	14,00±0,002 <sup>c</sup>	13,66±0,11	8,3±0,1 <sup>b</sup>	9,34	8,6	12,5	13,0	9,51±0,53
Cinzas <sup>a</sup>	2,60±0,002	1,62±0,02	10,3±0,1	8,3	5,7	5,7	16,4	3,85±0,21
<i>Poder calorífico (MJ/kg)</i>								
Superior	18,29±0,01	19,8±0,1	16,6±0,2		18,4	18,3	18,0	18,61
Inferior	16,98±0,01	-	-		17,0	17,0	17,0	15,2

a % em massa em base seca

b % em massa em base livre de cinzas

c % em massa contabilizando cinzas

d Cardona (2015)

e Calculado por diferença

análise imediata foi utilizado a fim de converter os teores da análise elementar para a mesma base.

Neste trabalho, os teores de carbono e o oxigênio foram majoritários compondo 91,44%. Comparando com os resultados da literatura (Tabela 9), a diferença de 15,34% em massa ocorreu em relação ao obtidos por Mesa-Pérez et al. (2013), atribuído principalmente ao elevado teor de minerais, segundo os autores. Além disso, observaram-se diferenças nos teores dos elementos de até 10,1% em massa comparando com Aboyade et al. (2012), Zanatta et al. (2016), Pattiya et al. (2012) e Rueda-Ordoñez e Tannous (2015), para o bagaço e palha de cana. Deve-se ressaltar a similaridade observada entre as espécies de cana-energia, com diferenças de até 0,7% em massa para todos os elementos (Guimarães, 2016).

A biomassa apresentou aproximadamente seis vezes mais teor de voláteis em comparação à quantidade de carbono fixo. O conteúdo de voláteis foi de 83,4%, próximos aos dos resíduos de bagaço e palha, que tiveram média de  $83,7 \pm 2,02\%$ , desconsiderando os valores obtidos por Mesa-Pérez et al. (2013), que apresentaram valores diferenciados no teor de cinzas das amostras. O teor de cinzas obtido neste trabalho foi inferior aos obtidos pela média da literatura (Tabela 8) sendo de  $11,67 \pm 2,12\%$  em massa para os resíduos da cana, com diferença de 9,07% em relação à *S. robustum*. Segundo Dermibas (2010), estes resultados poderiam traduzir em vantagens para a produção de bio-óleo. O teor de carbono fixo variou bastante entre os trabalhos da literatura, não sendo observada nenhuma tendência. Comparando as canas energias, pequenas diferenças foram observadas, a saber: 1,3% em massa para os voláteis, 0,34% para o carbono fixo e 0,98% para o conteúdo de cinzas.

Com relação ao poder calorífico superior, a variação entre a *S. robustum* e os resíduos foram de 0,03 kJ/mol em relação à média de  $18,32 \pm 0,22$  MJ/kg, podendo ser considerada desprezível, com exceção aos valores apresentados por Aboyade et al. (2012) para o bagaço de cana (16,6 MJ/kg). Segundo Demirbas (2010), a presença de extrativos aumenta o poder calorífico superior da biomassa, no entanto nenhuma diferença foi observada nos resultados deste trabalho.

Resumindo, a composição química e as propriedades térmicas obtidas para a *S. robustum* não diferem significativamente das reportadas na literatura (Tabela 8) para os resíduos de cana e para a *S. spontaneum*, possibilitando aplicações com condições similares em reatores de pirólise.

## 4.2. Análise da Decomposição Térmica por Termogravimetria

Nesta seção serão apresentados os resultados de TGA e de DTG das amostras de cana energia, desconsiderando os dados do branco. Na Figura 41 apresenta-se a massa normalizada em função da temperatura.

Pode-se perceber na Figura 41 que a conversão não atinge 100% da massa inicial, sendo que parte da biomassa não reage no intervalo analisado e também há a formação de produto no estado sólido ou carvão e cinzas. Este resíduo é menor conforme o aumento da taxa de aquecimento, pois este aumento desfavorece o equilíbrio cinético da reação. Este resultado está de acordo com a maior quantidade de líquido produzido na pirólise rápida, que usa taxas de aquecimento maiores, tal como referido na seção 3.2.

Observa-se que a decomposição se concentra na faixa de temperatura entre 460 a 660 K, com a perda de aproximadamente 63% da massa inicial. Desconsiderando os resíduos sólidos que resultam em torno de 20% da massa inicial, pode-se estimar que 73% da produção de voláteis e gases ocorrem nesta faixa de temperatura.

A variação da massa é mais facilmente visualizada na DTG (Figura 42), com a presença de picos de perda de massa. É possível distinguir 4 picos bem destacados, sendo o primeiro designado à secagem da biomassa, e os três picos seguintes refere-se à decomposição dos componentes.

O pico dos extrativos (de 480 a 530 K) não está frequentemente presente nas biomassas, sendo que estes materiais são normalmente removidos nos processos de tratamento inicial, juntamente com a secagem da biomassa. O estudo da biomassa tratada, como sua torrefação é menos complexa, reduzindo-se os teores de extrativos e de hemicelulose, conforme demonstrado por Guimarães (2016). Porém, dependendo do processo, este tratamento inicial pode não ser realizado e a conversão da biomassa *in natura* é a que de fato ocorre, como no caso da cana energia. Como esta tem baixo conteúdo de extrativos, etapas de remoção seriam de baixo aproveitamento.

O processo de secagem ocorre na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente 423 K. Este processo apresenta apenas a volatilização de água e alguns compostos orgânicos, não configurando nenhuma etapa reacional. Assim, esta etapa não será avaliada em nenhum dos modelos estudados neste trabalho. A secagem representa aproximadamente 7% do total da perda de massa, como pode ser visto na curva da TGA, não impactando no restante da análise.

Figura 41 – Massa normalizada em função da temperatura proveniente da TG

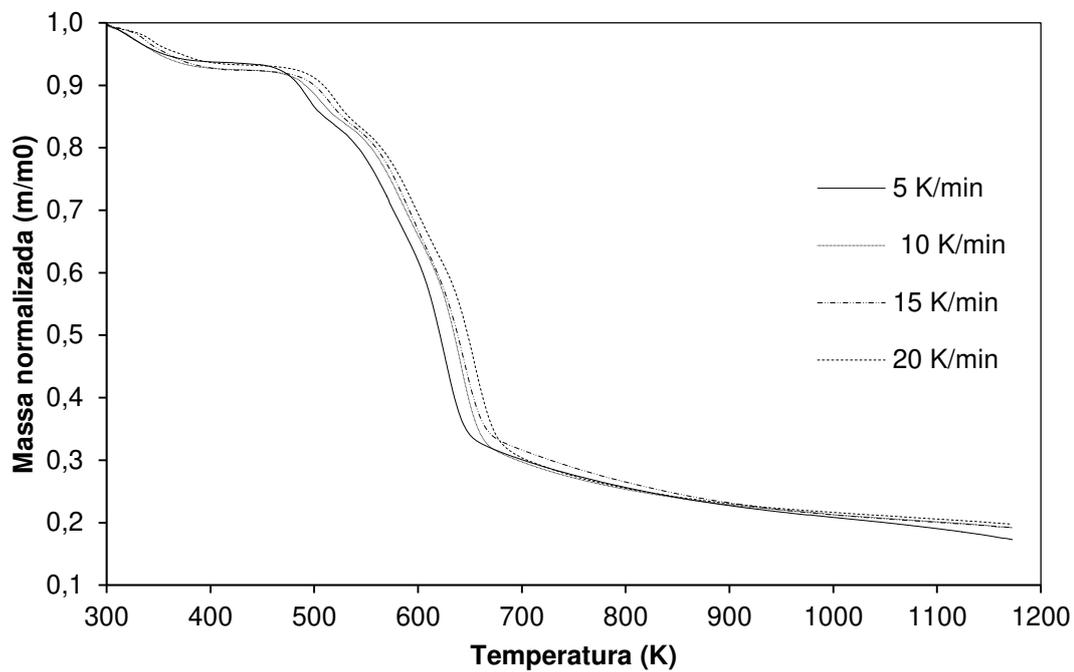
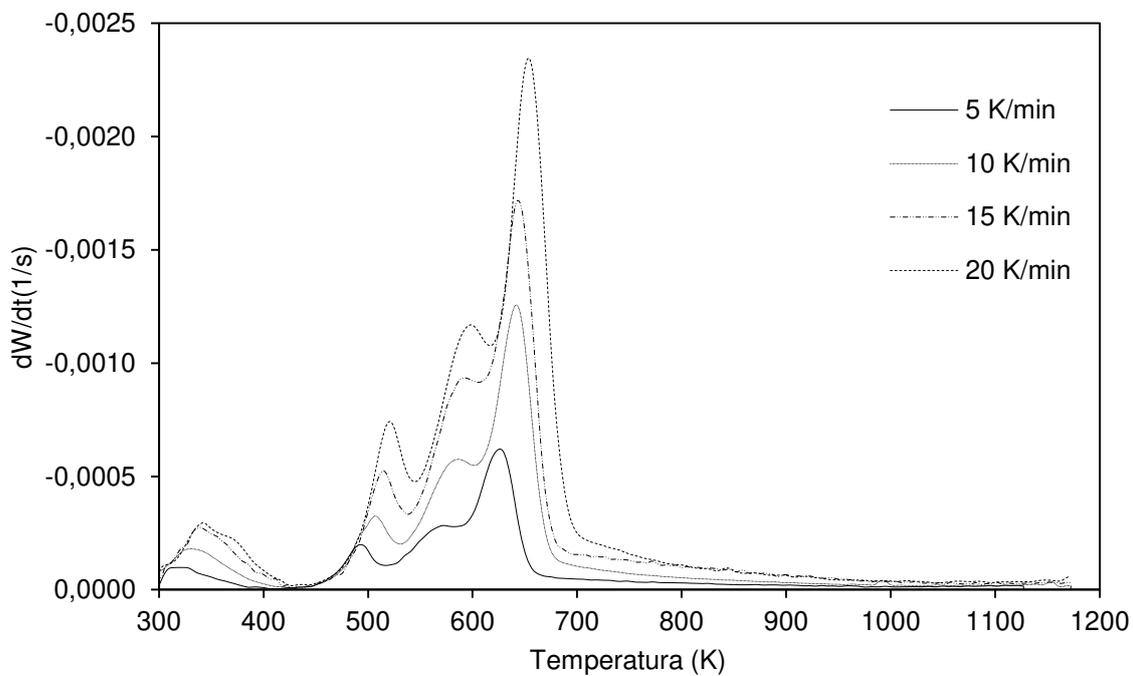


Figura 42 - DTG dos dados experimentais



O segundo pico da curva da DTG (temperatura de pico entre 570 e 600 K) corresponde à decomposição dos extrativos, que geralmente possui composição menor em relação à hemicelulose, celulose e lignina. Apresenta início da conversão após o término da secagem, que foi estabelecido em 150°C e também como ponto de início dos modelos seguintes.

Uma das grandes dificuldades na avaliação cinética está no fato de haver múltiplos picos conjugados. Assim, não se define com clareza o início e o final da decomposição de um pico e seu formato pode assumir diversas configurações a partir da região de conjugação. Apesar de presente em toda a faixa de conversão da biomassa, é mais crítico para o terceiro pico, que possui interseções no início e no fim da faixa de temperatura. Este pico é designado à conversão da hemicelulose, que na literatura é encontrado como um “ombro” no pico seguinte, da celulose.

A celulose configura-se como o quarto e maior pico na DTG (temperatura de pico entre 615 e 655 K), sendo o que possui a maior taxa de reação ou o que se decompõe mais rapidamente. Este fato pode ser atribuído à maior composição da celulose na biomassa em relação aos outros componentes. As faixas de decomposição de cada componente foram organizadas na Tabela 9.

Tabela 10 - Faixa de decomposição dos componentes pela DTG

<b>Componente</b>	<b>Faixa de decomposição (K)</b>
Extrativos	420 - 550
Hemicelulose	550 - 610
Celulose	610 - 700

A faixa larga que apresenta lento decréscimo é atribuída predominantemente à decomposição da lignina. A definição da sua faixa é difícil, sendo normalmente atribuída a toda a faixa de análise, como um pico muito largo e de baixa amplitude. A literatura caracteriza a decomposição da lignina como de difícil mecanismo, sendo propostas várias reações em cadeia, concorrentes e paralelas.

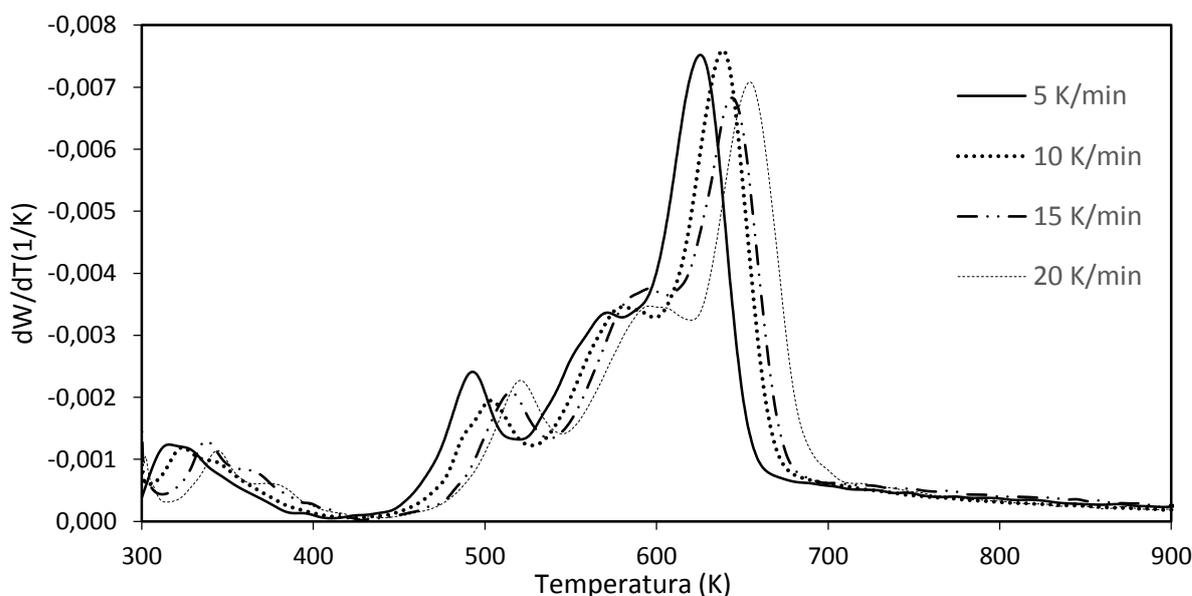
Em relação à variação das faixas de temperatura, observa-se o aumento da amplitude dos picos e no deslocamento da curva para a direita com o aumento da taxa de aquecimento, conforme descrito por Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivares-Gómez (2015). Com o aumento da taxa de aquecimento os picos tornam-se mais bem definidos, com uma menor largura, e se diferenciam mais um dos outros. Essa mudança também é percebida no aumento da cauda

final, conforme elevação da base do pico da celulose. Isso ocorre devido às reações de decomposição da biomassa, que para taxas pequenas podem ser vistas de forma mais isolada, de acordo com a temperatura de decomposição dos inúmeros componentes (Ounas et al, 2011). Com o aumento da taxa de aquecimento, estes picos se tornam mais altos e finos à medida que os componentes passam a se decompor simultaneamente (Di Blasi, 2008).

O deslocamento das curvas para a direita é melhor visualizado na Figura 43, que caracteriza a decomposição da biomassa a uma temperatura mais elevada, conforme o aquecimento é mais rápido (maior taxa de aquecimento) e permite um menor equilíbrio cinético da reação.

A maioria dos métodos aqui abordados utiliza a derivada em relação à temperatura para a modelagem, apresentadas na Figura 43. Nesta figura consegue-se visualizar melhor o deslocamento para a direita com o aumento da taxa de aquecimento, e pequenas variações na altura dos picos. Essas variações podem ser causadas por diversos mecanismos, como fenômenos de transporte no experimento, pela obtenção dos parâmetros a partir das curvas experimentais de forma direta e bastante simplificada e *thermal lag* (DI BLASI, 2008; HEYDARI; RAHMAN; GUPTA, 2015). Variações são inevitáveis, mas não prejudicam o resultado contanto que não sejam significativas no experimento.

Figura 43 - DTG em relação a temperatura



O estudo do TGA realizado em massa normalizada atenua o efeito da variação da massa inicial para as diferentes taxas de aquecimento, apresentando os componentes como

fração. Para remover o efeito da massa residual, usa-se também a variável conversão, e que também possibilita o foco da análise em uma faixa de temperatura definida. O primeiro método a ser abordado, os isoconversionais globais, tem como objetivo representar a pirólise como uma reação única. Assim, busca-se aproximar os picos dos extrativos, hemicelulose e celulose em um pico único. A faixa de temperatura analisada inicia a aproximadamente 423K (150 °C) e termina na base do pico da celulose, em torno de 823K (550°C) (Figura 43).

### 4.3.Determinação da Energia de Ativação Aplicando os Métodos Isoconversionais

Os métodos isoconversionais foram utilizados na faixa de massa normalizada entre 0,93 e 0,33 (entre as temperaturas de 460 e 660K), baseados na massa normalizada obtida pela TG (Figura 41). Na definição da função conversão, os dados de massa normalizada de 0,33 foram considerados como o final da reação e tem valor igual a 1 e de 0,93 como início da reação com valor igual a 0. Os dados para a análise foram interpolados em intervalos de 0.05 e são demonstrados nas Figuras 44 e 45, para os métodos Ozawa-Flynn-Wall e Friedman, respectivamente.

Figura 44 - Aplicação do Método de OFW para obtenção da Energia de Ativação

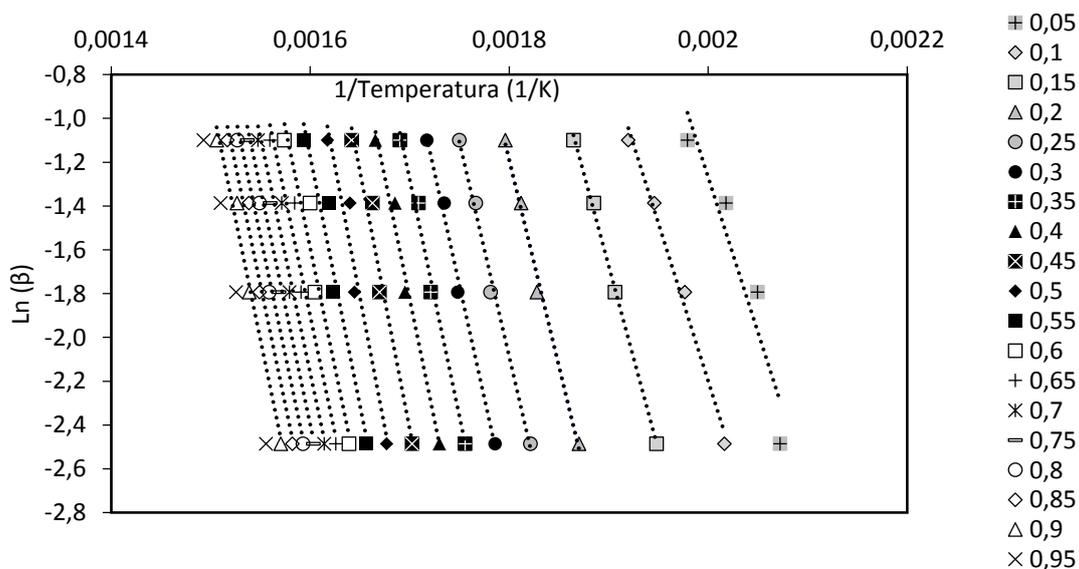
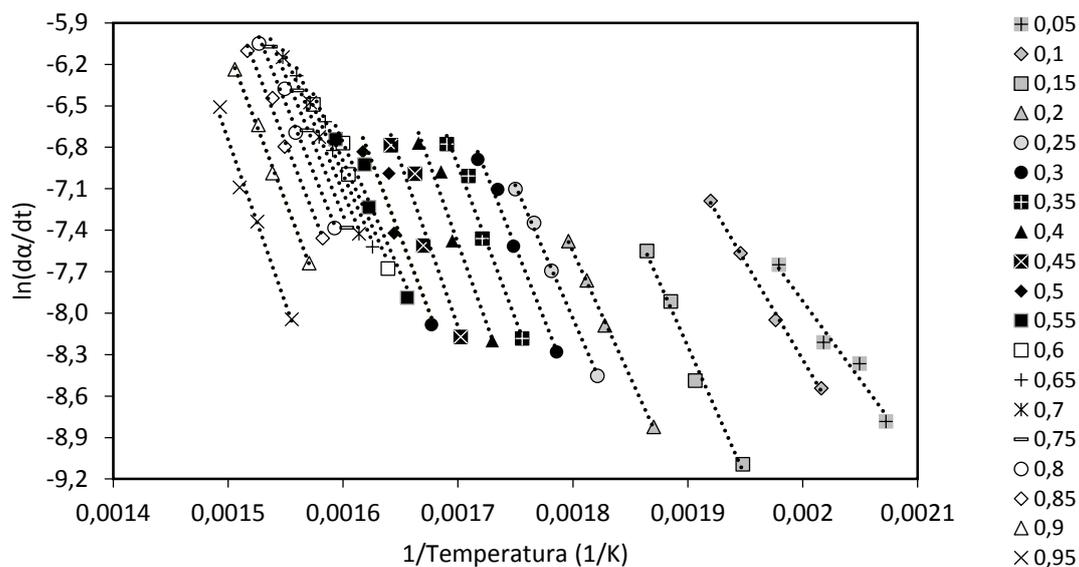
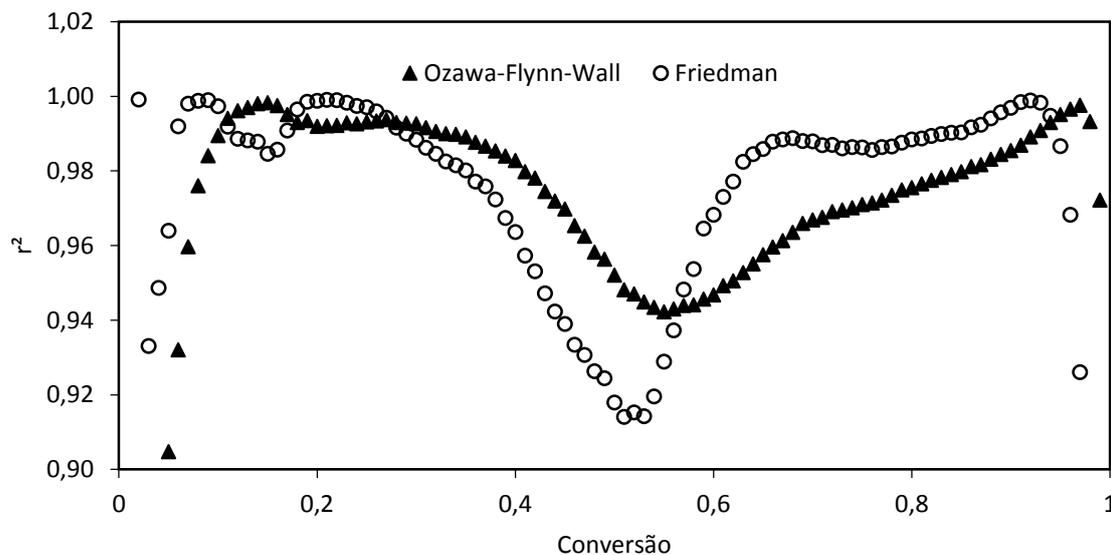


Figura 45 - Aplicação do Método de Friedman para obtenção da Energia de Ativação



Visualmente, as retas isoconversionais das Figuras 44 e 45 tem boa apresentação, e pode se observar nas curvas de Friedman as oscilações das retas em formato “S”, características do método. Percebe-se um ajuste aceitável nas retas isoconversionais, obtendo valores do coeficiente de determinação,  $r^2$ , com mínimo de 0,914 para as curvas de Friedman e 0,94 para as de Ozawa-Flynn-Wall, conforme Figura 46. Apesar disso, os valores de  $r^2$  de Friedman se apresentaram baixos para uma faixa mais restrita que a do Ozawa-Flynn-Wall, o do primeiro apenas entre 0,35 e 0,63 e a do segundo entre 0,4 e 0,8.

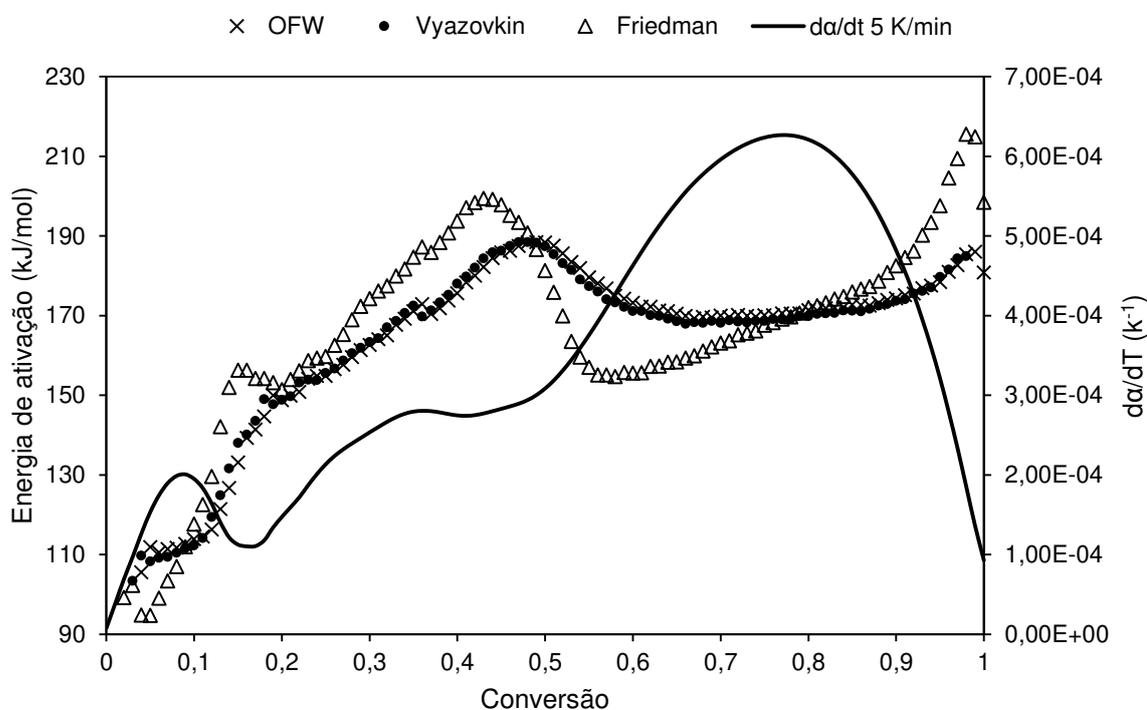
Figura 46 - Valores de  $r^2$  para os métodos isoconversionais globais



As energias de ativação foram calculadas para todos os três métodos escolhidos, sendo representados na Figura 47. A curva de Friedman apresenta maior oscilação no valor da energia de ativação aparente, como indicado pela literatura por ser um método derivativo (VYAZOVKIN et al., 2011). Abaixo de 0,18, apresenta valores em torno de 110 kJ/mol e após 0,2 oscila bastante entre 150 até um máximo de 215 kJ/mol a conversões de 0,99.

O modelo de Ozawa-Flynn-Wall também apresenta valores de energia de ativação inferiores para conversões menores que 0,18, em torno de 110 kJ/mol. Acima de 0,18, a energia de ativação se mantém entre 147 e 190 kJ/mol.

Figura 47 - Valores de energia de ativação para os métodos isoconversionais



Para representar o processo globalmente, o modelo de Ozawa-Flynn-Wall apresenta-se mais adequado, com uma energia de ativação aparente com menos oscilações, o que se pode perceber pelo menor valor de desvio padrão do modelo. A Tabela 10 organiza os valores de média e desvio padrão da energia de ativação aparente para cada um dos métodos usados.

Tabela 11 - Valores de Energia de ativação aparente dos modelos isoconversionais globais

<b>Método</b>	<b>Energia de ativação aparente média (kJ/mol)</b>	<b>Desvio Padrão (kJ/mol)</b>
<b>Ozawa-Flynn-Wall</b>	172,03	9,04
<b>Friedman</b>	173,11	13,88
<b>Vyazovkin</b>	170,95	9,55

Outra visão que se pode ter dos dados isoconversionais são como representativos de um sistema de reação multicomponente. Assim, esses dados podem ser interpretados como faixas de valores de energia de ativação representativas para cada pico na curva de DTG. A curva de DTG de 20 K/min foi colocada na Figura 47 a fim de comparação dos valores de energia de ativação com os picos de perda de massa. Pode-se dividir a curva em três faixas principais de variação de energia de ativação conforme os três componentes avaliados, respectivamente para os extrativos, hemicelulose e celulose.

- Conversões de 0 até 0,15 em torno de 110 kJ/mol,
- Conversões entre 0,2 e 0,55 de 150 a 190 kJ/mol e,
- Conversões acima de 0,55 em torno de 170 kJ/mol

Valores de energia de ativação em de 109-111 kJ/mol foram percebidos por Guimarães (2016) para a cana energia *S.spontaneum* até valores de conversão de 0,1 e também associados à decomposição de extrativos. A segunda faixa de conversão de 0,2 a 0,55 atribuiu-se à decomposição da hemicelulose, que possui estrutura parcialmente amorfa e assim menor energia de ativação que a celulose (Rueda-Ordóñez and Tannous, 2015), que teve sua decomposição para valores de conversão acima de 0,55.

A decomposição da celulose pode ser classificada pelo mecanismo desenvolvido por Piskors et al. (1989) com reações de formação de celulose ativada e de despolimerização por transglicosilação para a formação de levoglucosano, juntamente com a fragmentação e formação de hidriacetaldeído e compostos de menor peso molecular. A faixa de energia de ativação da celulose é aproximadamente constante, com desvio padrão de 2,36 kJ/mol para o modelo de Vyazovkin, que está de acordo com a maior cristalinidade da estrutura do componente.

Comparando os resultados dos modelos isoconversionais e as energias de ativação da literatura na Tabela 6 (seção 3.3.10), podem-se observar várias diferenças, sendo agrupadas em relação aos tipos de biomassas e métodos. Usando o método de Friedman, os valores encontrados para a *S. robustum* foram 0,6 a 18,4% menores do que o bagaço (Aboyade et al., 2011) e 2,7-6,4% maiores do que a palha (Rueda-Ordóñez and Tannous, 2015), considerando os extremos da faixa de energia de ativação. O modelo de OFW para a *S. robustum* apresentou energias de ativação menores de 8,7 a 23,7% que o bagaço em relação ao trabalho de Ounas et al. (2011) e 15,6-21,7% maiores por Zanatta et al. (2016). Pelo modelo de Vyazovkin, obtiveram-se energias menores entre 17,3 a 28,4% do que o bagaço reportado por Ounas et al. (2011). Menores Valores de energia de ativação são desejáveis pela redução na energia necessária para a formação do complexo ativado e ocorrência das reações relacionado a maior facilidade na decomposição da matéria-prima. Para a palha de cana (Rueda-Ordóñez e Tannous, 2015) a máxima energia de ativação encontrada foi de 6,8% menor que a obtida neste estudo (*S.robustum*). Com relação as energias de ativação da *S. robustum* e *S. spontaneum* obtido por Guimarães (2016), diferenças foram encontradas de 4,9-7,7% para o modelo de OFW e 5,1-8,8% para o modelo de Vyazovkin, considerando assim pouca variação entre as espécies.

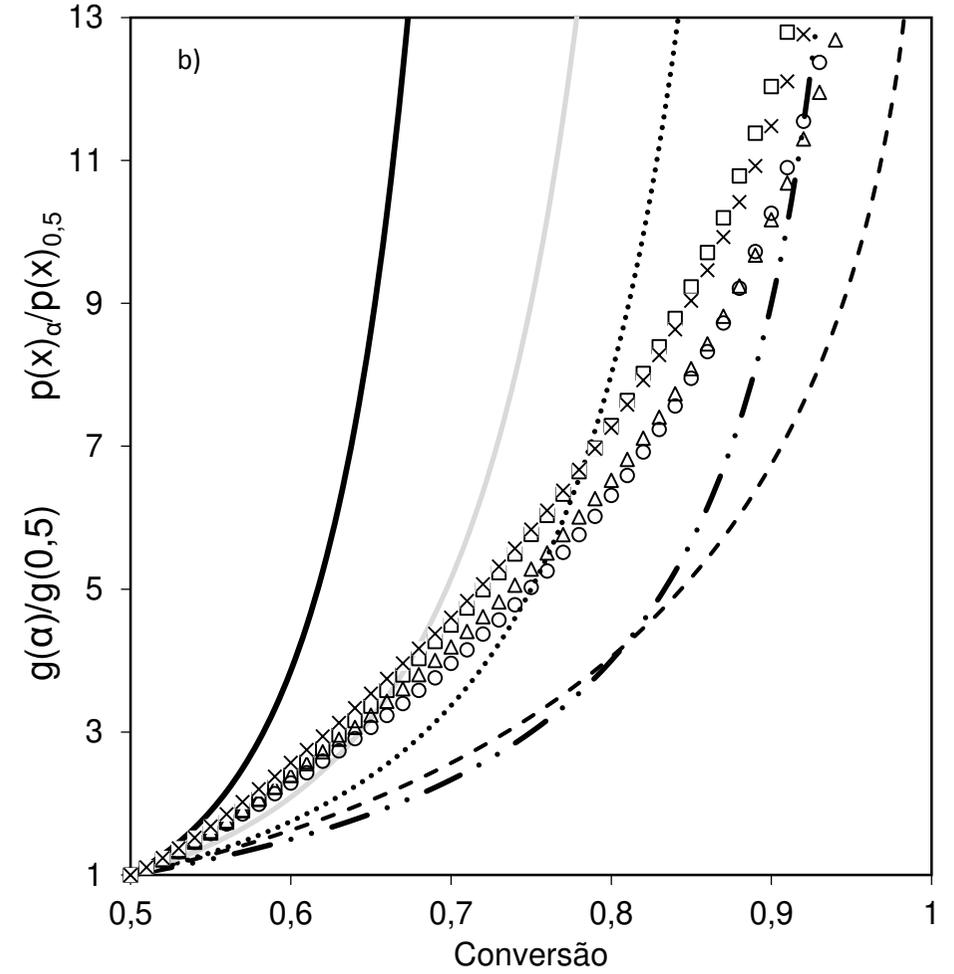
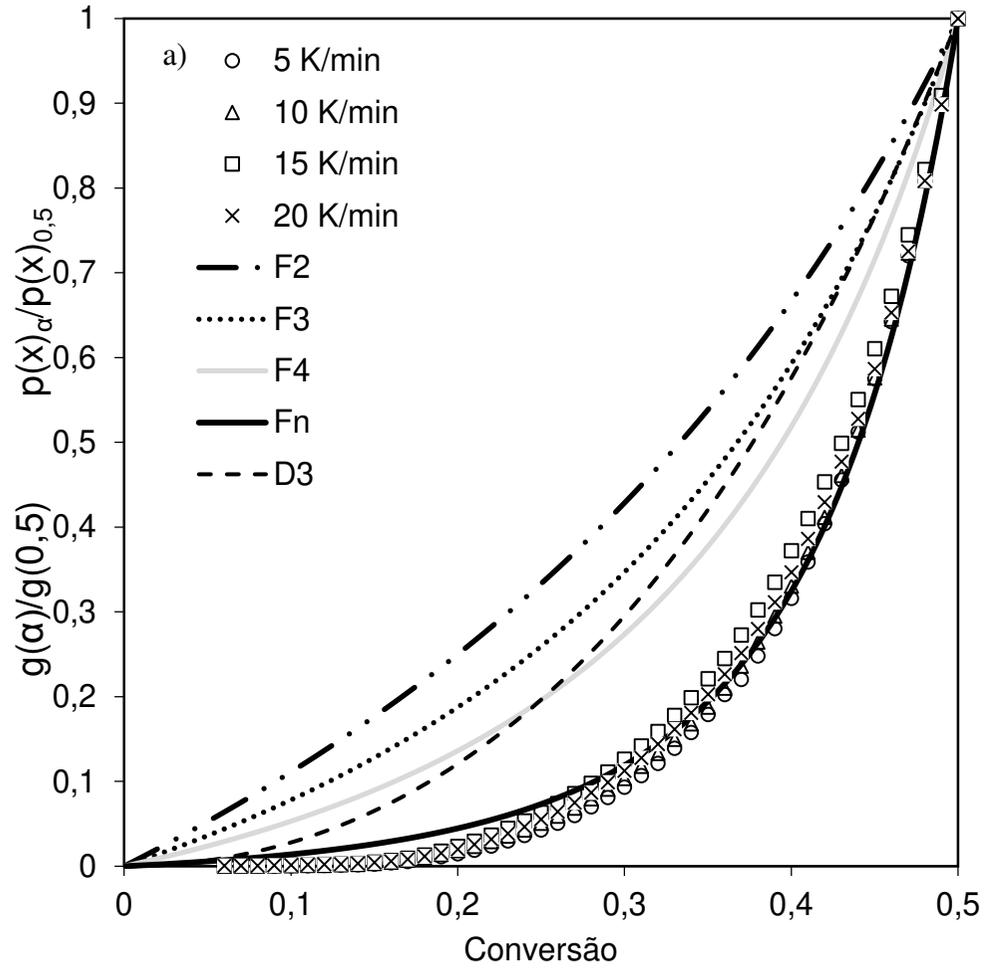
#### **4.4.Determinação dos Mecanismos de Reação Usando *Master Plots***

A definição do mecanismo de reação global depende do valor da energia de ativação, definido pelos métodos isoconversionais apresentados no item 4.3. Para a análise do mecanismo mais adequado, foram testadas todas as equações teóricas definidas na Tabela 4.

Este método configura-se como uma sequência dos procedimentos isoconversionais na definição dos outros parâmetros cinéticos, através da determinação de qual função de conversão da Tabela 4 é mais apropriada ao comportamento dos dados. Assim, a faixa de temperatura analisada e os valores de conversão são os mesmos definidos para os métodos isoconversionais.

Pelo grande número de funções analisadas neste trabalho, o gráfico do *Master Plots* foi dividido em duas partes, uma antes da conversão de 0,5 e outra após. Estes gráficos estão representados na Figura 48. Apenas as funções que apresentam maior proximidade dos dados experimentais foram mantidas.

Figura 48 - Curvas *Master Plots* para os métodos globais para conversão de 0 a 0,5 (a) e de 0,5 a 1 (b)



A Figura 48 (a) apresenta a primeira parte do gráfico, até a conversão de 0,5. As curvas experimentais não variam muito com a taxa de aquecimento, e todas foram representadas por traçados descontínuos. Neste primeiro gráfico, elas se concentram na parte inferior, acompanhando a curva de ordem  $n$  de reação ( $F_n$ ), no caso utilizado  $n=7$ . Nenhuma das outras curvas apresenta proximidade ao comportamento dos dados experimentais.

A Figura 48 (b) apresenta a segunda parte do gráfico, da conversão de 0,5 até 1. Nesta parte do gráfico observa-se que os dados experimentais, também representados por traçados descontínuos, não seguem o comportamento de nenhum dos modelos durante toda a faixa. No início do gráfico até a conversão de 0,65 o modelo apresenta comportamento próximo da curva de modelo de reação de ordem 4, e depois se afasta desta curva cruza a curva de ordem 3 ( $0,65 < \alpha < 0,8$ ) e se aproxima da curva de ordem 2 ( $\alpha < 0,8$ ). Então, a partir de 0,5 de conversão não foi observado comportamento similar ao de nenhum modelo utilizado como referência.

A partir deste comportamento, se conclui que não é adequada a representação do processo por um mecanismo global. Visivelmente se observa comportamentos diferentes ao longo da conversão e da temperatura, desde o estabelecimento de diferentes energias de ativação nos métodos isoconversionais.

#### **4.5. Determinação dos Parâmetros Cinéticos Mediante o Modelo de Reações de Ordem $n$**

Os parâmetros cinéticos foram obtidos conjuntamente à decomposição térmica para as 4 taxas de aquecimento simultaneamente, como descrito no Capítulo 3 – Materiais e Métodos. O ajuste foi realizado por minimização da função dos mínimos quadrados, sendo a EDO resolvida pelo método de Adams-Bashforth-Moulton.

A minimização foi feita com o mecanismo de reação de ordem  $n$ , sendo variado o fator pré-exponencial, energia de ativação, ordem de reação e composição de cada componente. A faixa de análise na TGA utilizada neste método iniciou-se a 425 K (150°C), desprezando-se a desidratação da biomassa, e prosseguiu até a temperatura final de 1173K (900°C), totalizando a cauda de decomposição da lignina. Os componentes analisados foram os extrativos, a hemicelulose, a celulose e a lignina. O processo de ajuste variou no total de 16 variáveis, sendo 4 para cada componente, com a definição dos limites de 30% de variação

conforme os valores de energia de ativação e composição para cada componente obtido nos métodos isoconversionais.

Conforme a variação da energia de ativação dos métodos isoconversionais integrais, foi atribuída a uma faixa de valores de conversão, de acordo com a composição de cada um dos três componentes no modelo global (extrativos, hemicelulose e celulose). A faixa de composição até 0,15 foi atribuída à decomposição dos extrativos, com energia de ativação em torno de 100 kJ/mol. A segunda faixa de valores, entre 0,15 e 0,55 foi atribuída à decomposição da hemicelulose, com estimativa inicial de 150 kJ/mol. A última faixa foi atribuída à celulose, com estimativa inicial de 170 kJ/mol.

A Tabela 11 resume os valores dos parâmetros obtidos para as quatro taxas de aquecimento. A linha de erro de ajuste (%) representa o valor do desvio do modelo calculado segundo a fórmula definida na Equação 45. Observa-se também que a maioria dos valores flutuou próximo ao valor inicial, exceto para a celulose, que a energia de ativação supera em mais de 50% o valor da estimativa inicial. Assim, os modelos isoconversionais são adequados para fornecer boa estimativa inicial e também um estudo preliminar do comportamento dos parâmetros cinéticos da biomassa. Neste estudo configurou-se essencial, pois é pioneiro na modelagem cinética desta espécie de biomassa e não há referência de parâmetros ou mecanismos de reação na literatura.

Tabela 12 - Resultados do ajuste pelo método de reações de ordem n

<b>Componente</b>	<b>A (1/s)</b>	<b>E<sub>A</sub> (kJ/mol)</b>	<b>C</b>	<b>n</b>
<b>Extrativos</b>	5,13×10 <sup>8</sup>	104,70	0,13	1,05
<b>Hemicelulose</b>	7,60×10 <sup>11</sup>	153,16	0,20	1,31
<b>Celulose</b>	5,81×10 <sup>12</sup>	181,08	0,43	1,02
<b>Lignina</b>	64,7	57,62	0,24	3,00
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min
<b>Erro de ajuste (%)</b>	3,95	3,98	4,81	6,62

Os valores obtidos estão de acordo com a curva do modelo isoconversional global, tendo bastante proximidade nos valores de energia de ativação aparente ao longo da curva de decomposição. Valores progressivos de energia de ativação aparente representam maiores barreiras energéticas para as reações de termoconversão dos componentes. Isto está de

acordo com a sequência de conversão dos componentes levando em conta a estabilidade térmica sendo do menos para o mais estável: extrativos, hemicelulose, celulose e lignina.

Os valores de  $n$  baixos encontrados condizem com modelos simples utilizados na literatura, nos quais foram admitidas reações de ordem 1 para os compostos exceto para a lignina, que foi encontrado valor bastante elevado. As curvas de DTG ajustadas são retratadas nas Figuras 49 a 52.

Pode se observar variações do ajuste em cada curva, justamente pelas variações nos dados experimentais. As curvas de 10 e 20 K/min apresentam menor amplitude no pico da celulose, enquanto as outras curvas apresentam bom ajuste. Para a hemicelulose, apenas a curva de 10 K/min apresenta bom ajuste, enquanto a curva de 5 K/min apresenta maior amplitude e as de 15 e 20 K/min apresentam menor amplitude. Todas as curvas apresentam maior amplitude que as curvas experimentais de extrativos, exceto a de 20 K/min. Todas conseguem boas representações da cauda final de conversão da lignina. Desvios locais são derivados de condições particulares do experimento e de falta de ajuste do modelo. As composições dos componentes correspondem à ordem da literatura de maior para a menor: celulose, lignina, hemicelulose e extrativos. Porém sabe-se que a contribuição de cada componente para a cinética é diferente da composição de cada um na biomassa (ABOYADE et al., 2012).

Apesar dos desvios locais, as funções de reação de ordem  $n$  apresentaram-se como boa solução, prática e mais simples para a modelagem de dados de termogravimetria, apresentando valores representativos. Baseando-se nos dados de erro de ajuste, pode-se dizer que este método foi mais adequado para representar a decomposição a taxas de aquecimento mais lentas, conforme o erro de ajuste foi crescente com o aumento da taxa dos dados experimentais.

Figura 49 - Ajuste da curva para 5 K/min usando reações de ordem n

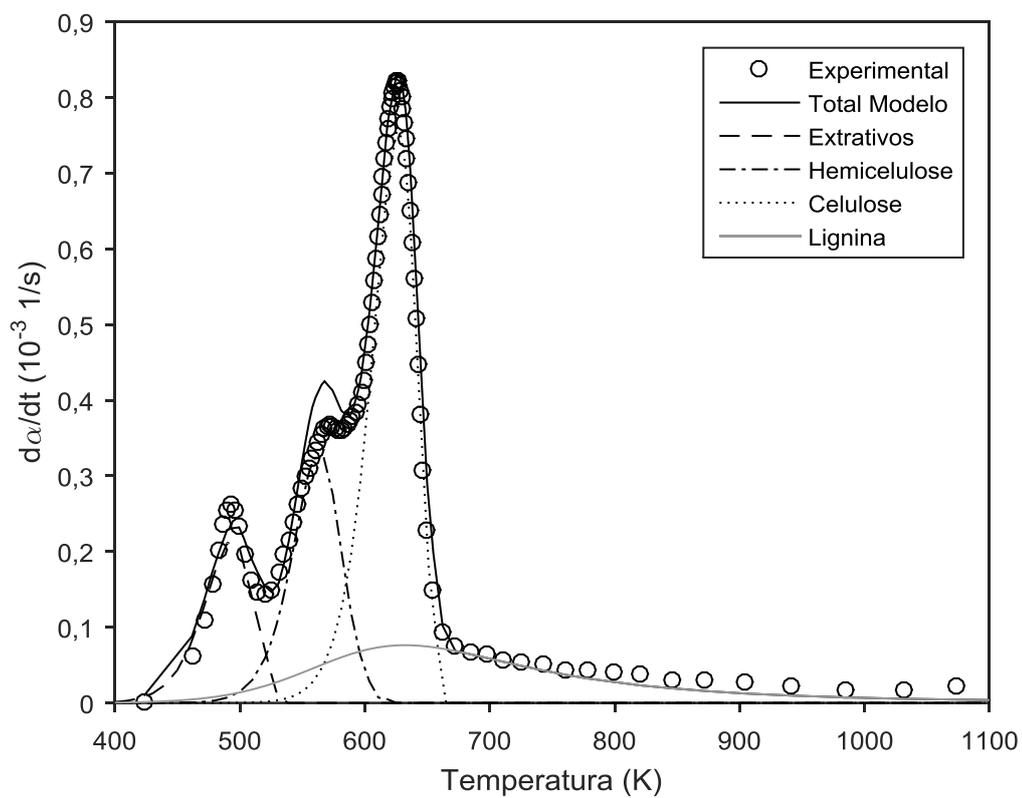


Figura 50 - Ajuste da curva para 10 K/min usando reações de ordem n

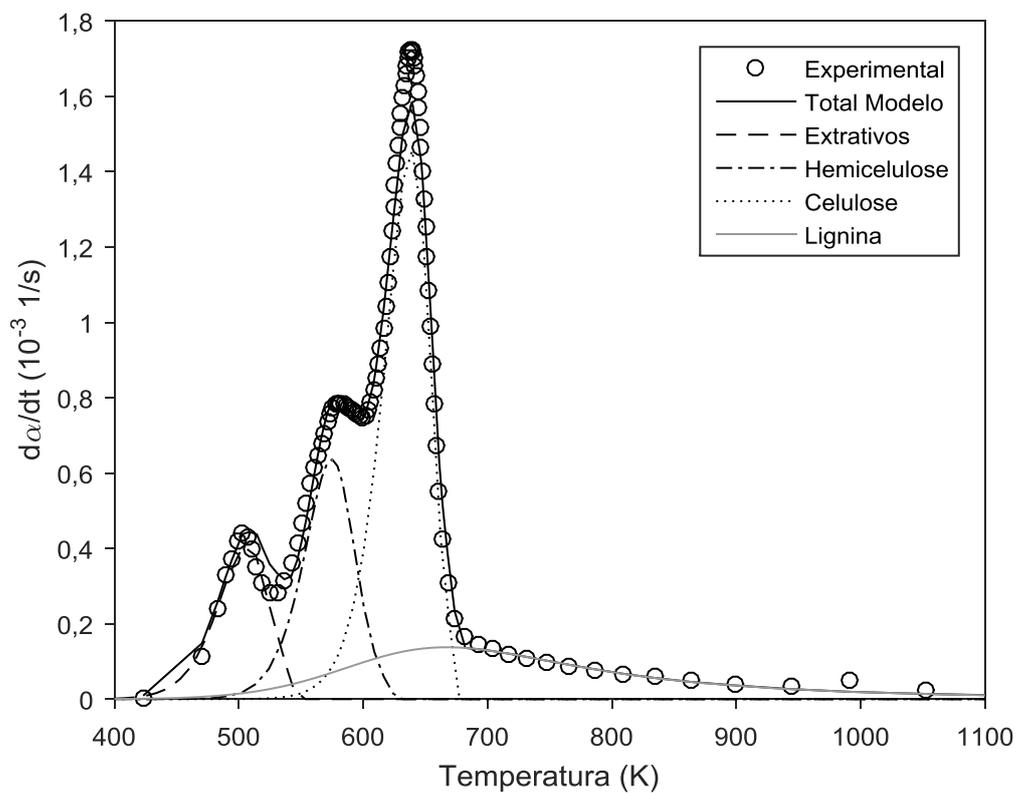
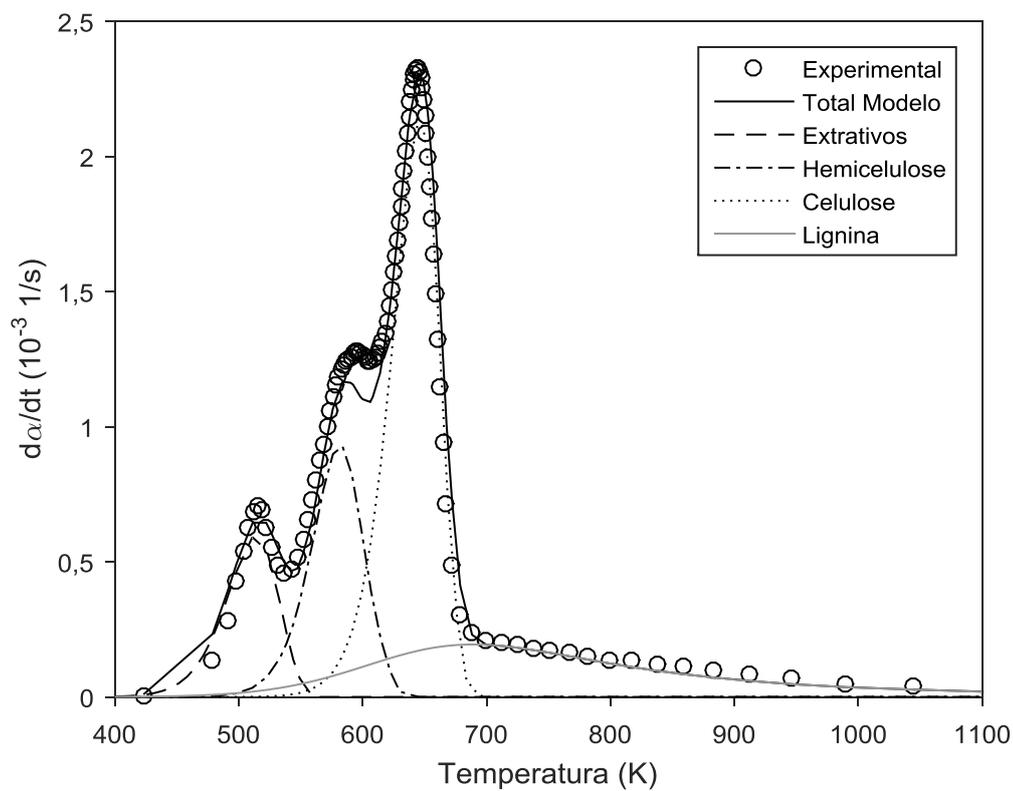
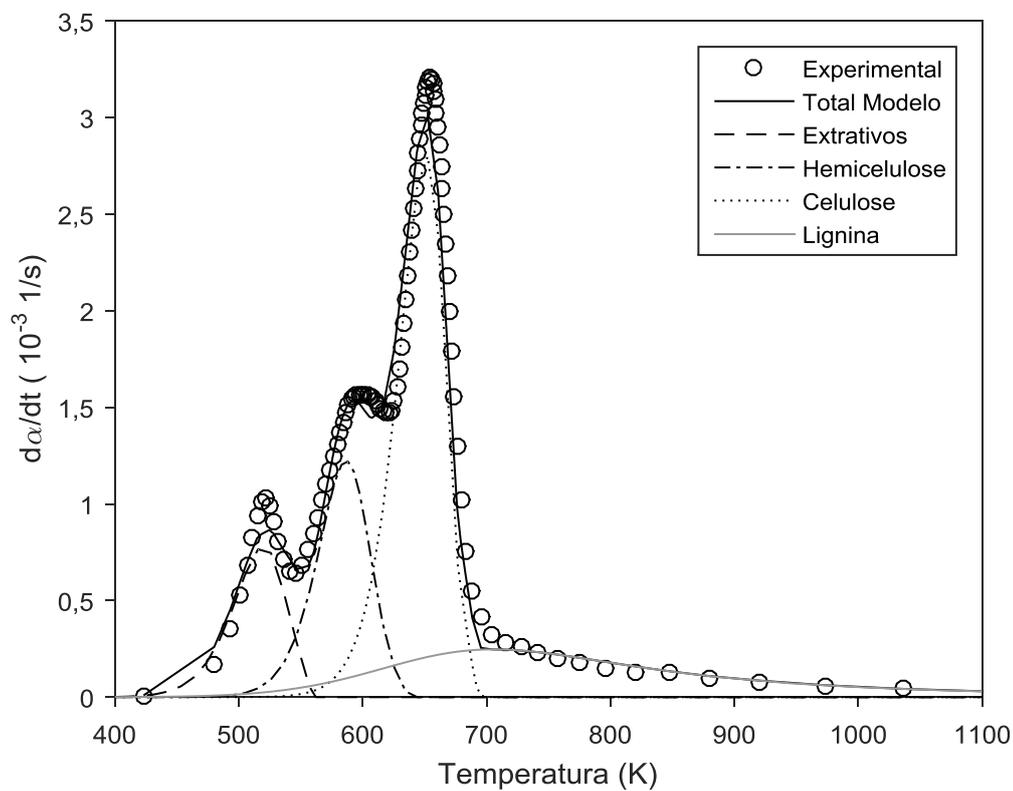


Figura 51 - Ajuste da curva para 15 K/min usando reações de ordem n



a)

Figura 52 - Ajuste da curva para 20 K/min usando reações de ordem n

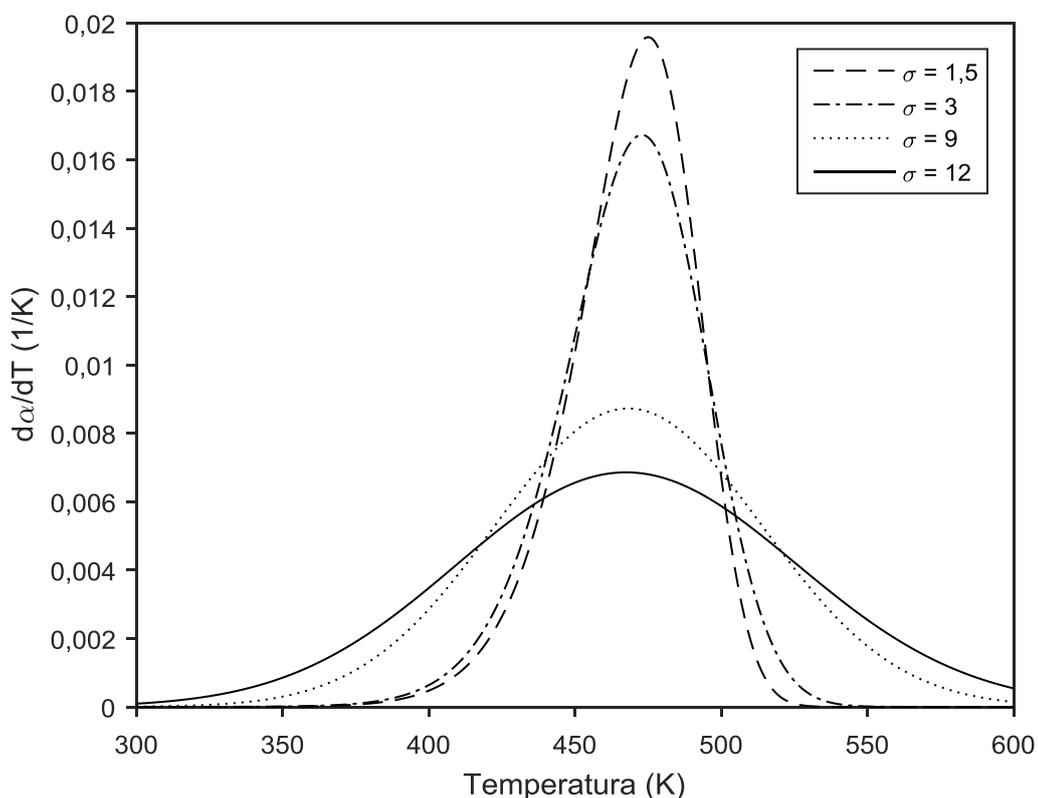


#### 4.6. Determinação dos Parâmetros Cinéticos mediante o Método da Energia de Ativação Distribuída

O modelo DAEM apresenta configuração mais robusta. Os dados de estimativa inicial usados foram os resultados do método de reações independentes paralelas, com a ordem de reação igual a um.

Os valores do desvio padrão foram tomados por tentativa e erro. Verificou-se que o aumento deste parâmetro aumenta a largura do pico e reduz a sua amplitude, e reduzindo-o apresenta o efeito contrário. A Figura 53 apresenta o efeito do desvio padrão no formato das curvas simuladas. Conforme o maior valor do desvio padrão, há uma maior variação na energia de ativação e as reações de decomposições se distribuem em uma maior faixa de temperatura. Para menores valores de desvio padrão o efeito contrário é observado, as reações se concentram em uma menor faixa de energia de ativação e que se decompõem simultaneamente em menor intervalo de temperatura, por consequência aumentando os picos de perda de massa.

Figura 53 - Efeito do desvio padrão no formato das curvas de derivada



A Tabela 12 apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo. O modelo DAEM consegue apresentar as curvas de degradação com erros de ajuste pequenos e com valores compatíveis com os previstos nos modelos anteriores. O desvio padrão, representativo da variabilidade da energia de ativação, não foi elevado para os extrativos e para a celulose. Pode-se dizer que a variação da energia de ativação é pouca e, portanto, seria adequada a simplificação para uma constante. Com isso, a complexidade para a aplicação do DAEM para adequar os dados desses componentes é desnecessária (ANCA-COUCÉ, 2016).

Tabela 13 - Resultados do ajuste pelo método da energia de ativação distribuída

<b>Componentes</b>	<b>E<sub>A</sub> (kJ/mol)</b>	<b>σ (kJ/mol)</b>	<b>A (1/s)</b>	<b>C</b>
<b>Extrativos</b>	103,77	1,35	4,12×10 <sup>8</sup>	0,13
<b>Hemicelulose</b>	154,06	2,89	7,6×10 <sup>11</sup>	0,20
<b>Celulose</b>	187,14	1,32	1,8×10 <sup>13</sup>	0,43
<b>Lignina</b>	60,00	11,26	45,77	0,24
	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min
<b>Erro de ajuste (%)</b>	3,73	3,11	4,20	6,08

O desvio padrão para a lignina apresenta valor mais elevado que os outros componentes, característicos de uma curva mais achatada, com menor amplitude e que cobre maior faixa de temperatura ao longo da decomposição. Os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial são coerentes com o modelo com reações de ordem n.

O comportamento do modelo graficamente apresentou resultado semelhante ao modelo com reações de ordem n. Diferenças podem ser observadas entre os dados experimentais e os simulados principalmente nos extremos dos picos dos extrativos, hemicelulose e lignina, e no decaimento da celulose para a cauda da lignina. Os extrativos apresentam picos mais largos que os dados experimentais para as taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 K/min, assim como nos modelos de reação de ordem n. Os picos da celulose também apresentam comportamento bastante similar com o modelo de reações de ordem n, sendo bem ajustado para as taxas de 5 e 15 K/min e mais baixo para as outras. Cabe destacar

para o DAEM a melhor representação da hemicelulose nas taxas de 20 K/min. Apesar do valor do desvio padrão encontrado ser pequeno, é mais que o dobro encontrado

Figura 54 - Ajuste da curva de 5K/min usando o DAEM

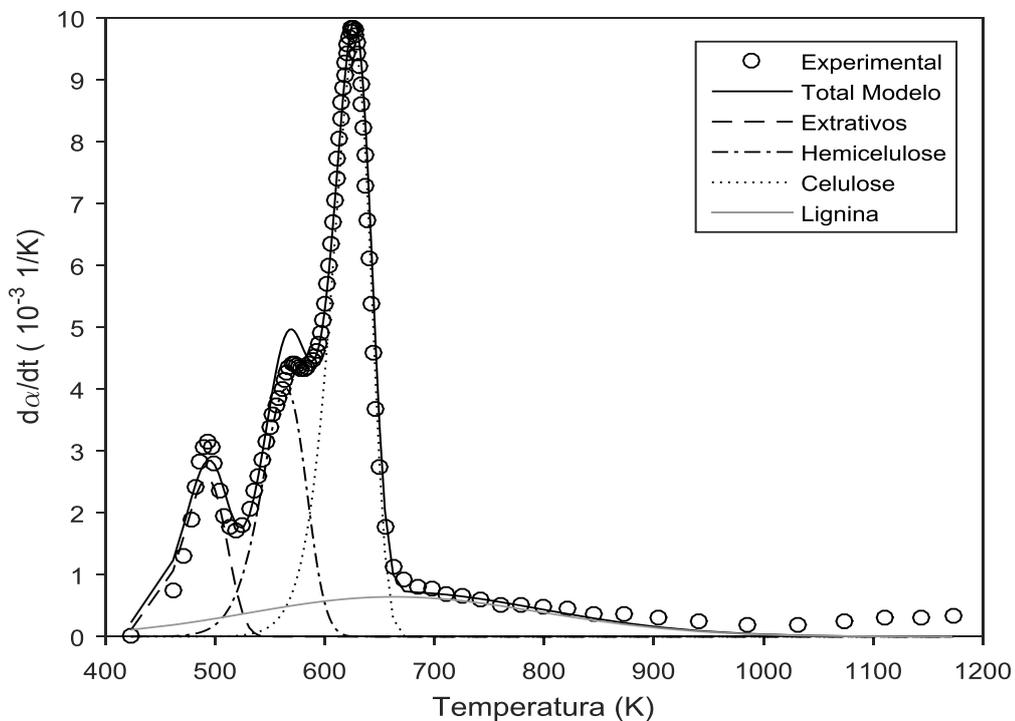


Figura 55 - Ajuste da curva de 10K/min usando o DAEM

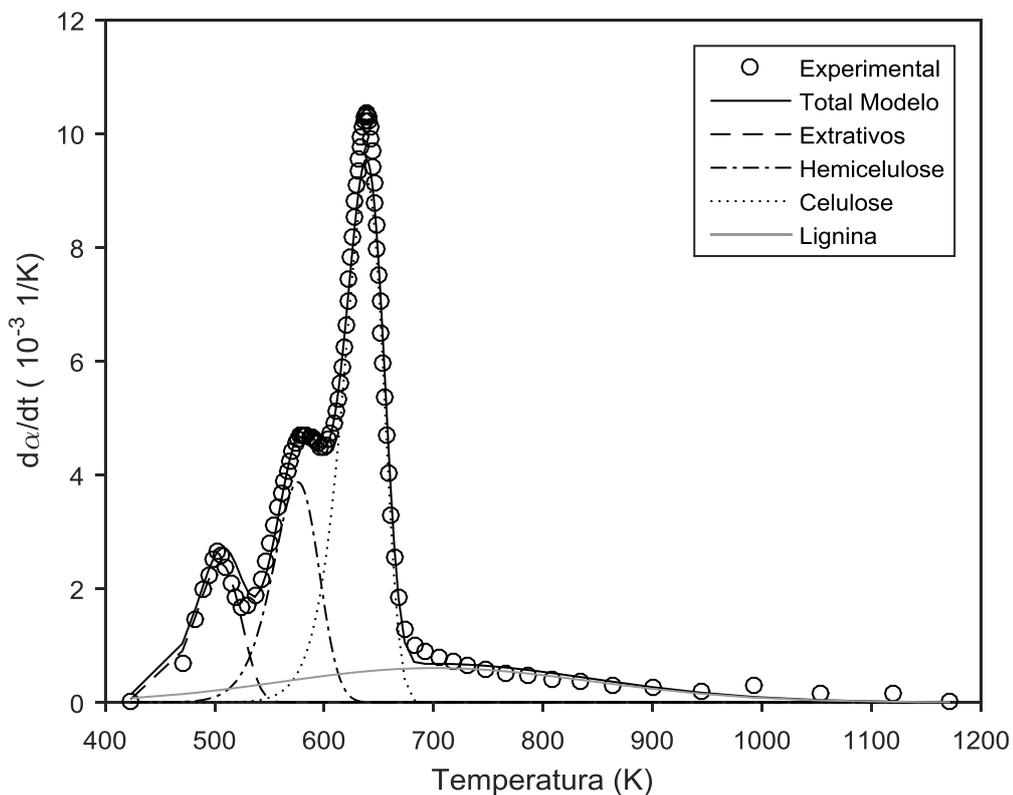


Figura 56 - Ajuste da curva de 15K/min usando o DAEM

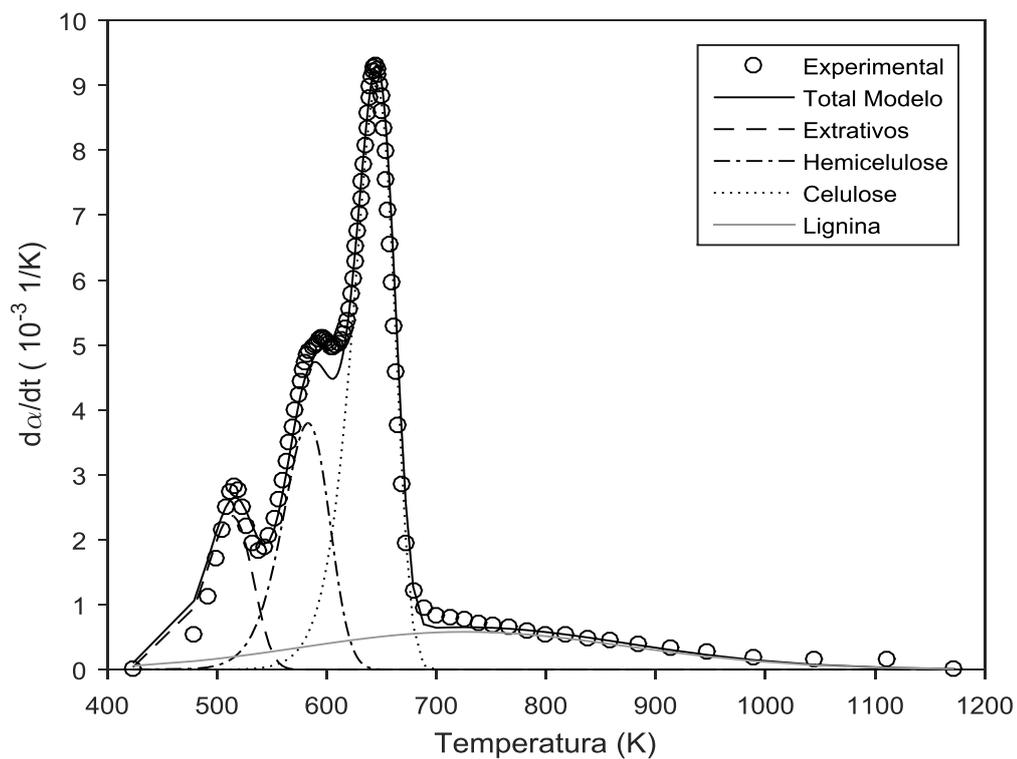
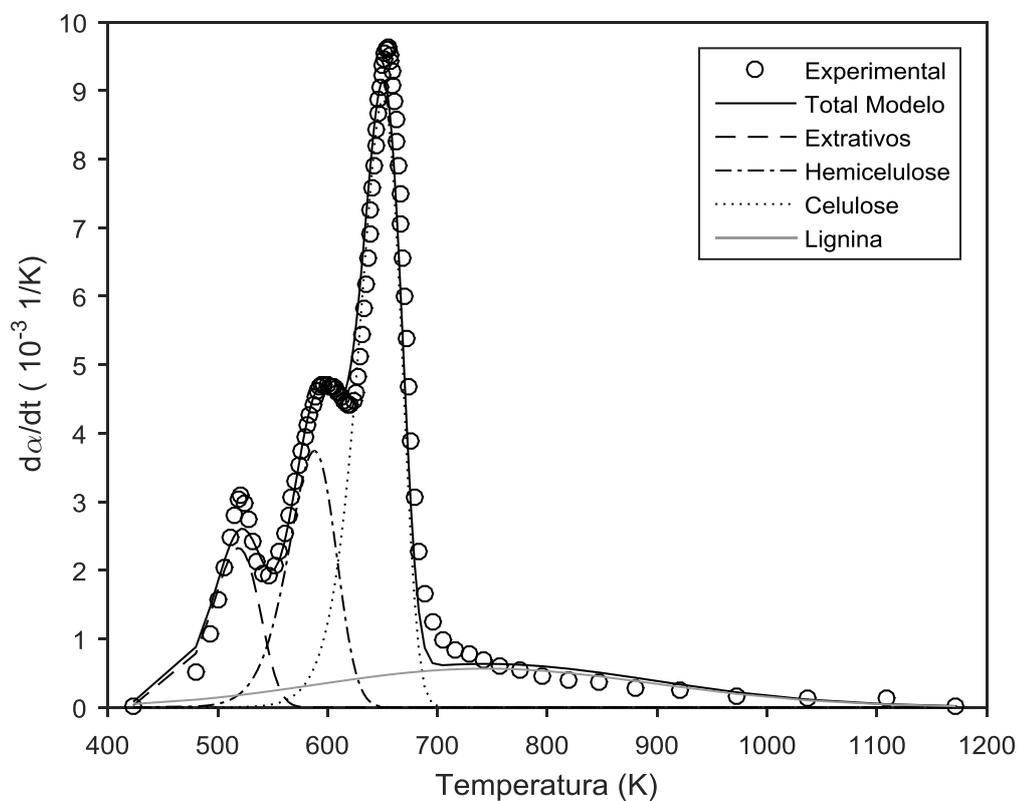


Figura 57 - Ajuste da curva de 20K/min usando o DAEM



para os extrativos e para a celulose. As características da hemicelulose se aproximam mais da lignina por seu um material complexo e amorfo (HU et al., 2016), justificando um valor maior para o desvio padrão. As curvas podem ser observadas nas Figuras 54 a 57.

Comparando os métodos DAEM e o das reações de ordem n, não se pode determinar um modelo mais adequado do que o outro. O DAEM apresentou uma fundamentação teórica mais condizente, que busca representar a complexidade da constituição da biomassa e das inúmeras reações que ocorrem durante o processo. O modelo das reações independentes paralelas busca construir um modelo mais simples, e que pode ser usado com ferramentas numéricas mais acessíveis e de menor complexidade.

#### **4.7. Determinação dos Parâmetros Cinéticos Mediante a Deconvolução com Funções de Fraser-Suzuki**

A equação de Fraser-Suzuki ajustou bem os dados da TGA de todas as taxas de aquecimento. A utilização das configurações da própria curva como parâmetros permite uma fácil estimativa inicial a partir dos dados experimentais. O esforço computacional é significativamente inferior ao método do DAEM e permite conversões rápidas com tempo total em torno de um minuto. Os erros de ajuste obtidos na deconvolução das funções são pequenos. Como pode ser observado nas Figuras 58 a 61, as curvas apresentam pequenos desvios para todas as taxas de aquecimento, com adequação melhor que os outros métodos. Esse resultado melhor é devido ao ajuste individual de cada curva, enquanto nos outros modelos foi realizado um ajuste simultâneo de todas as curvas. Erros podem ser percebidos no final da cauda da lignina e na interseção entre as curvas de extrativos e de hemicelulose para a curva de 5 K/min, com erro de ajuste de 0,76%.

A curva de 10 K/min apresentou maior erro de ajuste, com 1,27%. A adequação foi bem-feita durante a parte principal da conversão, apresentando valor mais elevado pelos desvios maiores na cauda da lignina. A curva de 15 K/min apresenta-se com erros pouco perceptíveis na cauda da lignina e com o menor valor de erro dentre todas as curvas, com 0,67%. A curva de 20 K/min apresenta o maior valor de erro de ajuste com 2,72%, com falta de ajuste no fim do pico da celulose com transição para a cauda da lignina.

As curvas decompostas nas Figuras 58 a 61 representam possíveis distribuições de conversão de quatro componentes da biomassa. Essas distribuições não estão associadas a nenhum mecanismo de reação nem nenhum parâmetro cinético

Figura 58 - Ajuste da deconvolução da curva 5 K/min

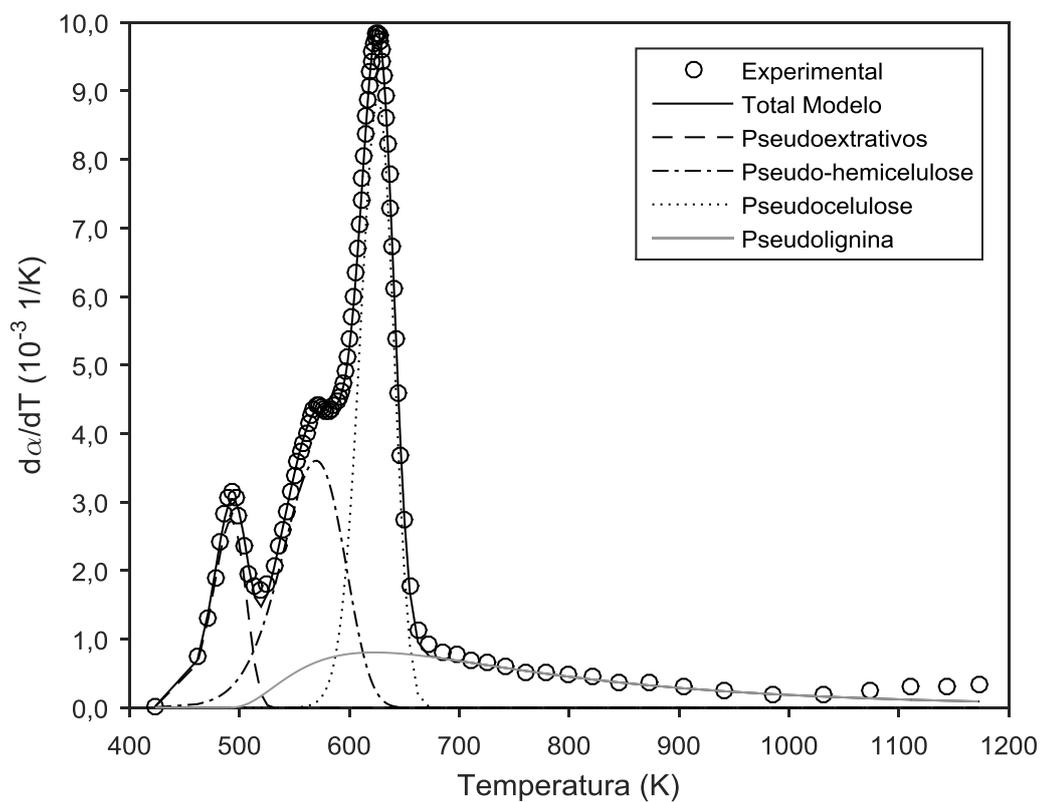


Figura 59 - Ajuste de deconvolução da curva de 10 K/min

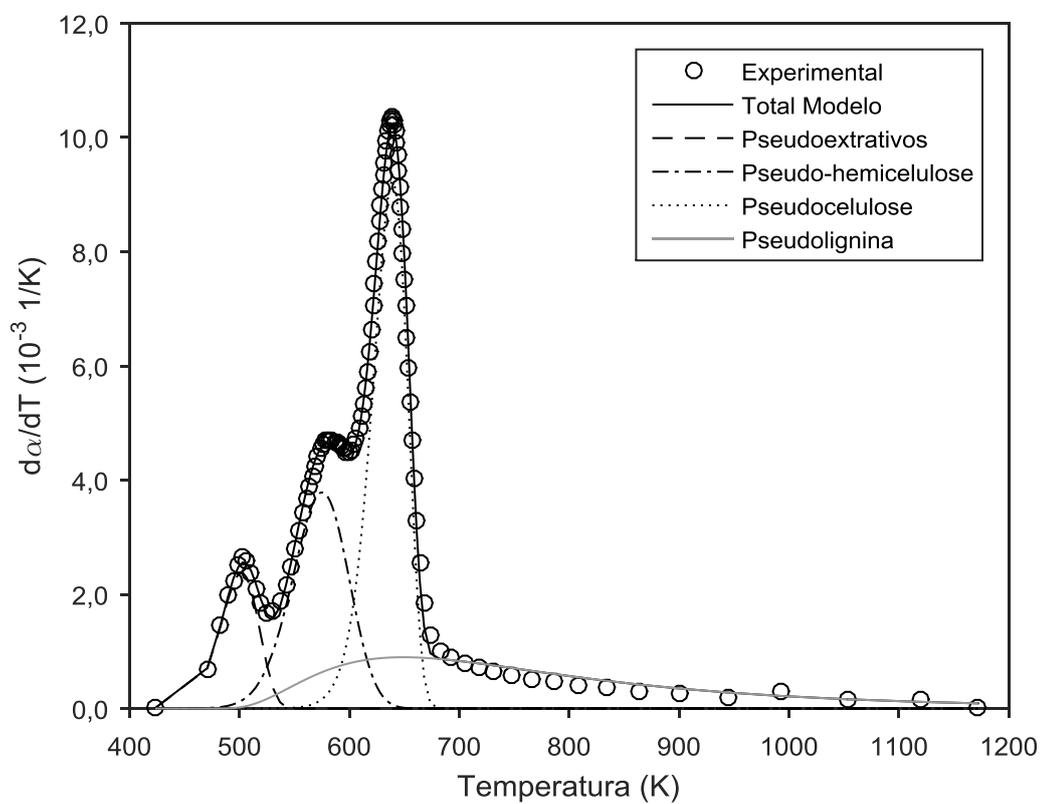


Figura 60 - Ajuste de deconvolução das curvas de 15 K/min

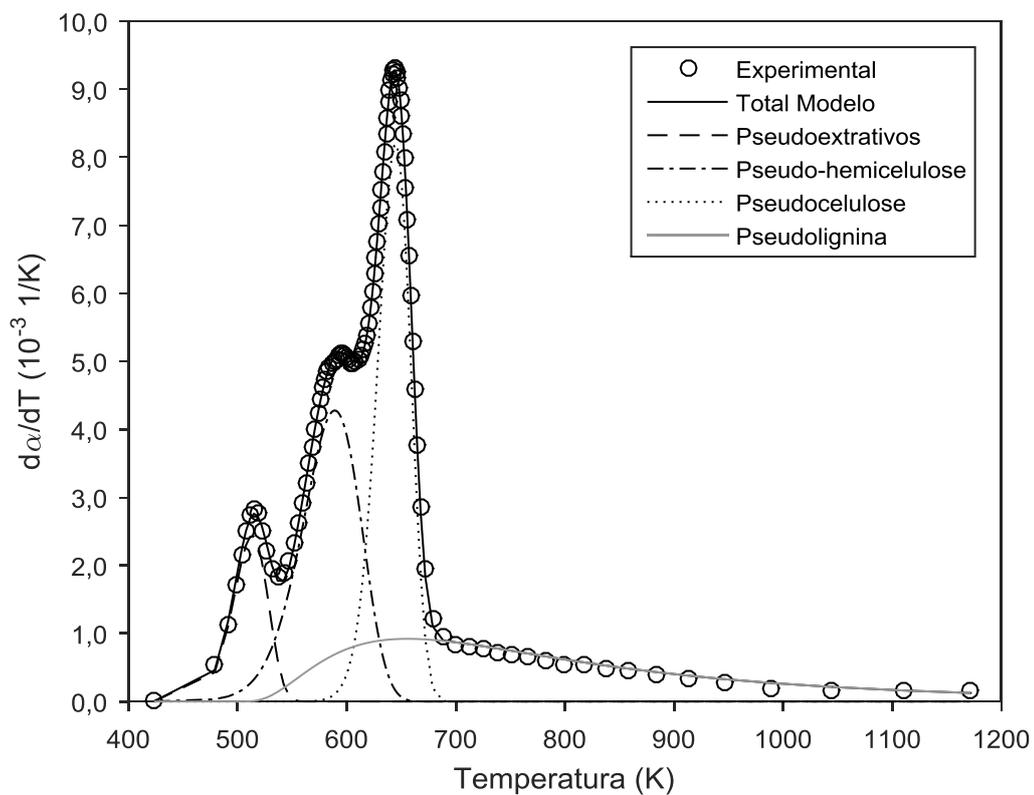
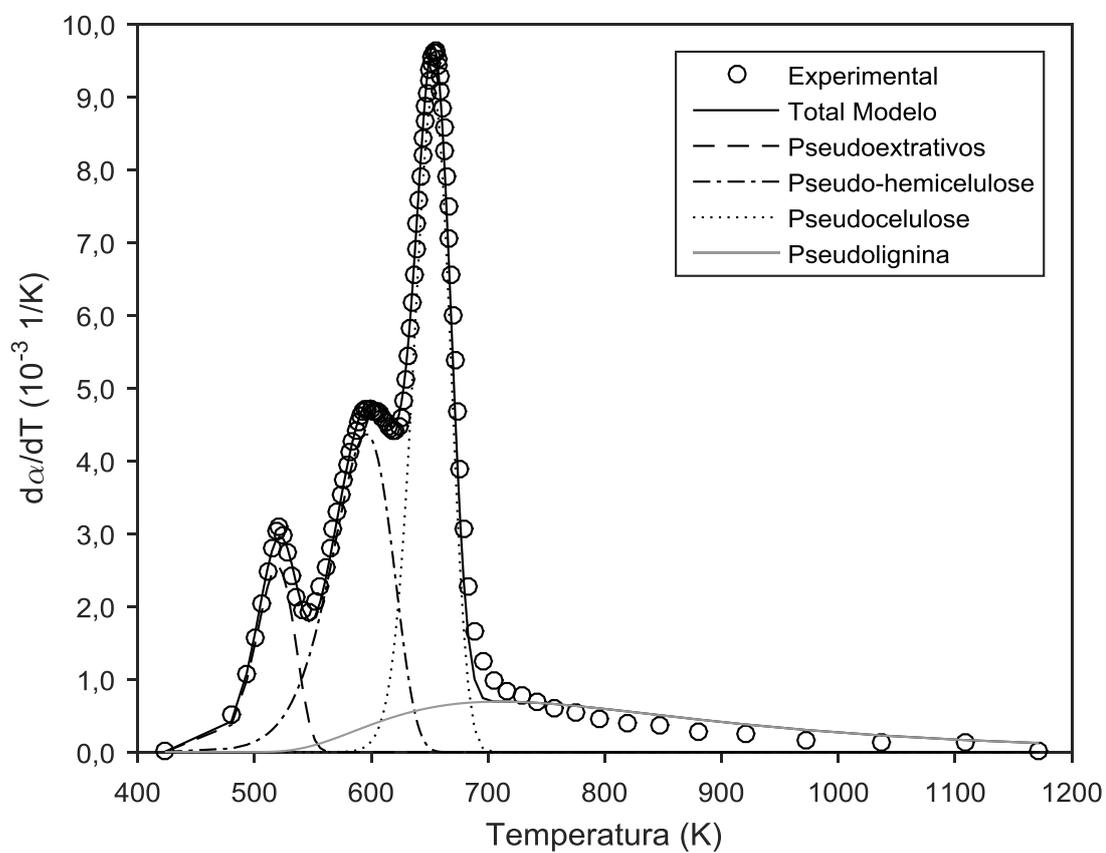


Figura 61 - Ajuste de deconvolução das curvas de 20 K/min



. Os parâmetros das curvas podem ser observados na Tabela 13. Foram mantidos os dados da temperatura dos picos. Como pode ser visto, a lignina não apresentou comportamento semelhante a uma curva gaussiana, com fator de assimetria (q) com valores superiores a 0,7 para todas as taxas de aquecimento. Isso faz com que a cauda na parte da direita seja muito mais cumprida do que a parte da esquerda—e a curva fica bastante discrepante da gaussiana. Erros de ajuste pequenos na deconvolução são importantes para evitar a propagação de erro, e manter a configuração original dos dados experimentais para as etapas posteriores para a estimativa dos parâmetros cinéticos.

Tabela 14 - Variáveis da deconvolução de Fraser-Suzuki

		<b>5 K/min</b>	<b>10 K/min</b>	<b>15 K/min</b>	<b>20 K/min</b>
<b>Pseudoextrativos</b>	U <sub>o</sub> (1/s)	0,025	0,022	0,022	0,032
	q	-0,25	-0,20	-0,18	-0,21
	w <sub>1/2</sub> (K)	492,29	501,63	513,24	519,50
	T <sub>p</sub> (K)	35,31	40,89	37,45	39,53
	c	0,11	0,11	0,11	0,08
<b>Pseudo-Hemicelulose</b>	U <sub>o</sub> (1/s)	0,016	0,017	0,020	0,019
	q	-0,20	-0,10	-0,20	-0,29
	w <sub>1/2</sub> (K)	569,54	575,00	589,00	595,74
	T <sub>p</sub> (K)	67,00	60,00	63,00	61,00
	c	0,227	0,218	0,210	0,229
<b>Pseudocelulose</b>	U <sub>o</sub> (1/s)	0,025	0,028	0,025	0,028
	q	-0,13	-0,28	-0,17	-0,13
	w <sub>1/2</sub> (K)	625,78	639,00	644,67	653,00
	T <sub>p</sub> (K)	36,04	37,33	35,70	37,00
	c	0,35	0,33	0,33	0,33
<b>Pseudolignina</b>	U <sub>o</sub> (1/s)	0,0026	0,0026	0,0026	0,0019
	q	0,900	0,748	0,857	0,701
	w <sub>1/2</sub> (K)	622,43	648,84	655,66	710,00
	T <sub>p</sub> (K)	250,00	270,00	270,00	320,00
	c	0,31	0,35	0,35	0,36
<b>Erro de ajuste (%)</b>		0,76	1,27	0,63	2,72

As curvas decompostas de cada pseudocomponente para cada taxa de aquecimento foi separada e organizada nas Figuras 62 a 65. Observa-se a variação das curvas para a direita com o aumento da taxa de aquecimento para todos os pseudocomponentes. A altura das curvas não apresenta um padrão de crescimento, assim como visto nos dados de DTG experimentais na Figura 43, com a derivada em relação a temperatura, e as diferenças são atribuídas aos mesmos efeitos de fenômenos de transporte e *thermal lag*.

Em seguida ao processo de deconvolução, foram aplicados os métodos isoconversionais aos dados decompostos para todas as taxas de aquecimento para a estimação da energia de ativação. Foram interpolados 100 pontos para a conversão de cada componente, tomando como intervalo entre os pontos de 0,01, mas para melhor apresentar as retas isoconversionais foram apenas selecionados 19 valores de conversão com intervalo de 0,05. O procedimento aplicado foi então similar ao primeiro método, deste trabalho, e o modelo escolhido para a aplicação foi o de OFW, que possui menor complexidade que o modelo de Vyazovkin e que apresentou um resultado adequado para grande faixa de valores no método global. As Figuras 66 a 69 apresentam as Master-Plots para os pseudoextrativos, pseudo-hemicelulose, pseudocelulose e pseudolignina, respectivamente.

A Figura 70 apresenta os valores de  $r^2$  das retas isoconversionais. As curvas da pseudolignina apresentam ajuste ruim ao formato das retas isoconversionais, como pode ser observado pelos valores de  $r^2$ . Esses erros derivam dos dados experimentais, de acordo com o comportamento dos gráficos de TG. Na parte final do gráfico da Figura 41, pode se observar que as caudas das curvas cruzam, em torno da região de 0,3 de massa normalizada. A faixa de conversão dos métodos globais limita-se a temperaturas inferiores às quais ocorre esse processo. Os mesmos cruzamentos podem ser observados na Figura 65. Estes cruzamentos proporcionam piores adequações das curvas aos modelos isoconversionais. Os pseudoextrativos, a pseudocelulose e a pseudolignina apresentaram boa adequação às curvas isoconversionais.

As retas dos Pseudoextrativos, pseudocelulose e pseudo-hemicelulose apresentam ajustes ruins nas frações molares iniciais até 0,2. O mesmo comportamento foi observado no modelo global. Percebe-se também uma redução no valor de  $r^2$  com a conversão da faixa da pseudo-hemicelulose.

Figura 62 - Curvas decompostas dos Pseudoextrativos

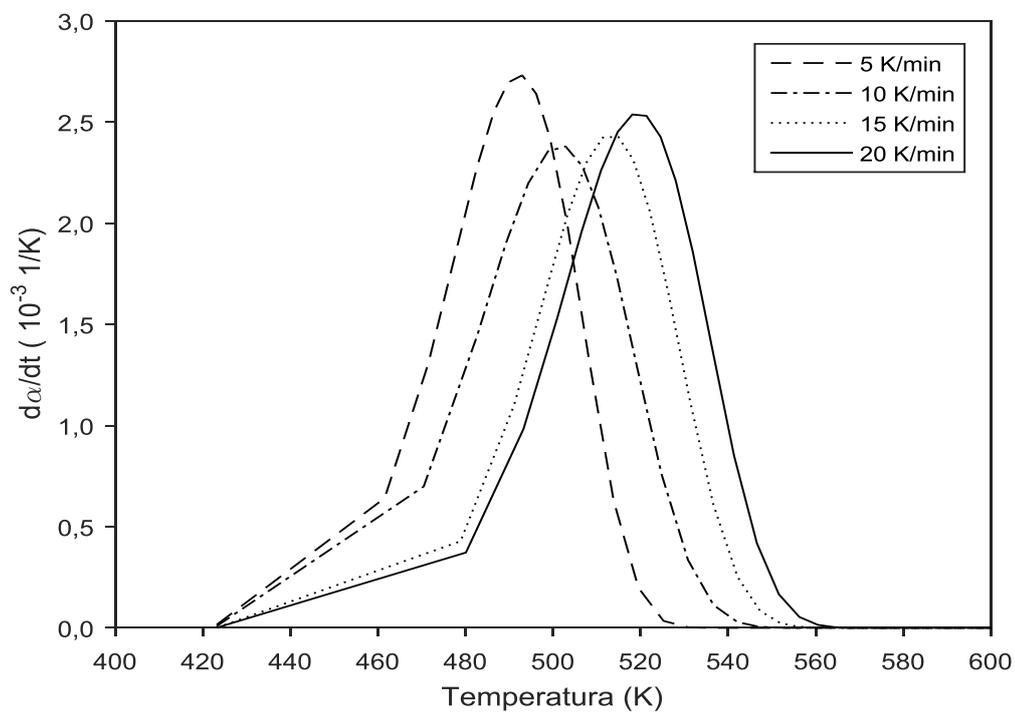


Figura 63 - Curvas decompostas da Pseudo-Hemicelulose

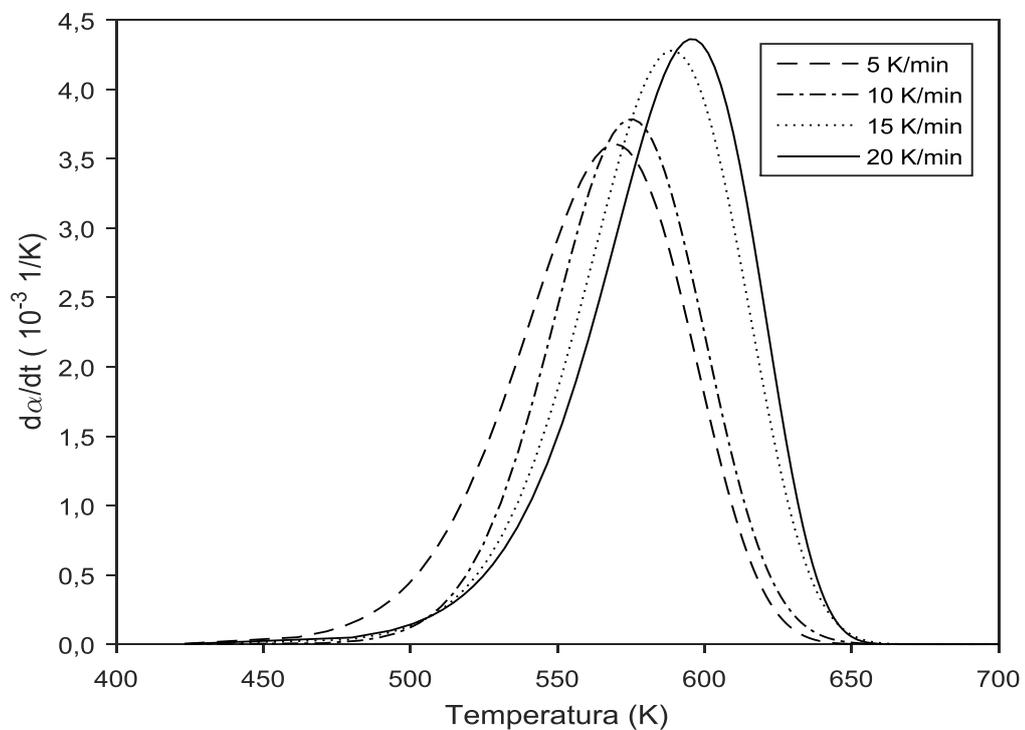


Figura 64 - Curvas decompostas da Pseudocelulose

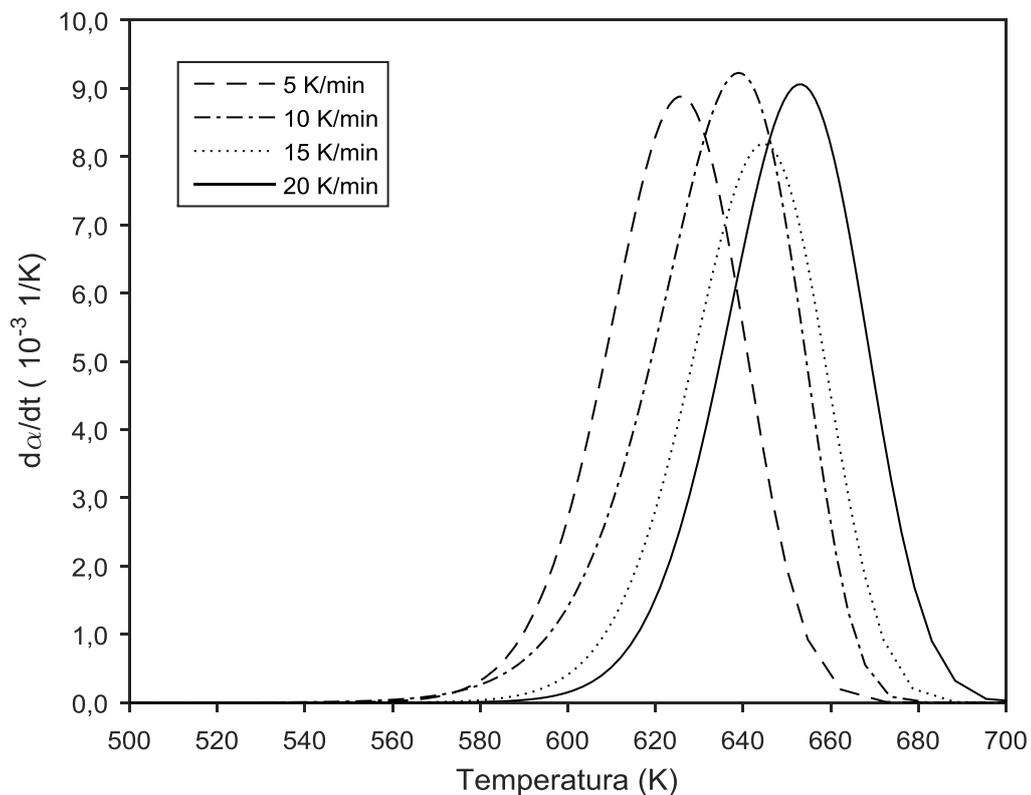


Figura 65 - Curvas decompostas da Pseudolignina

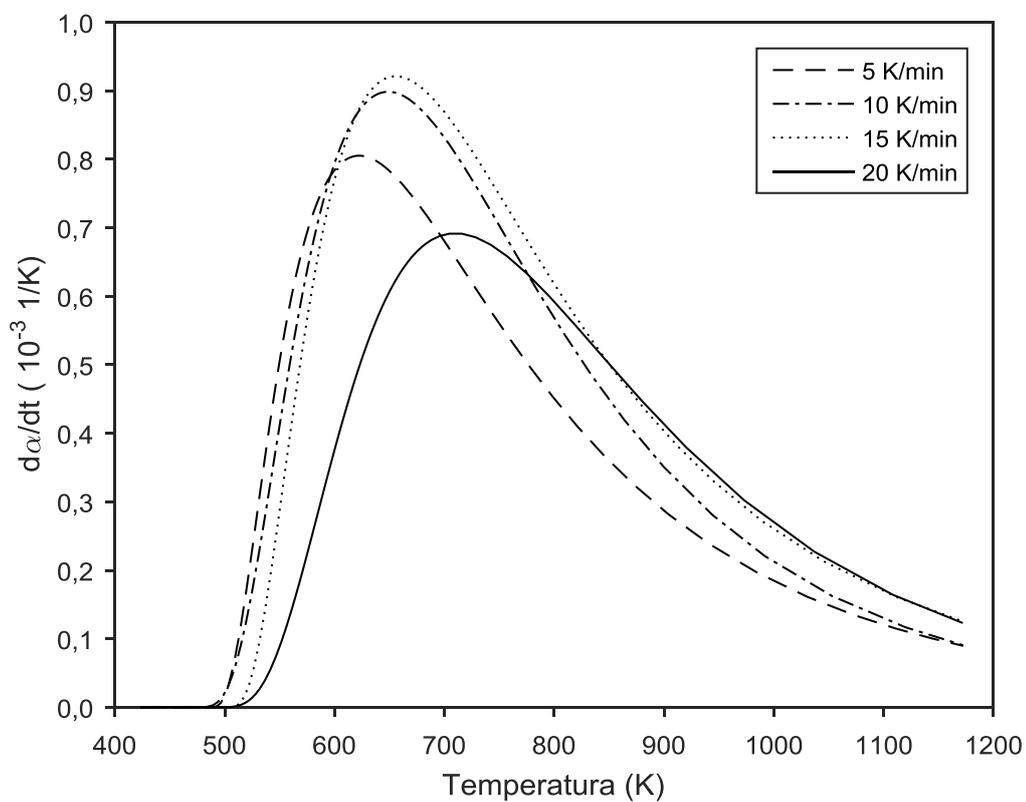


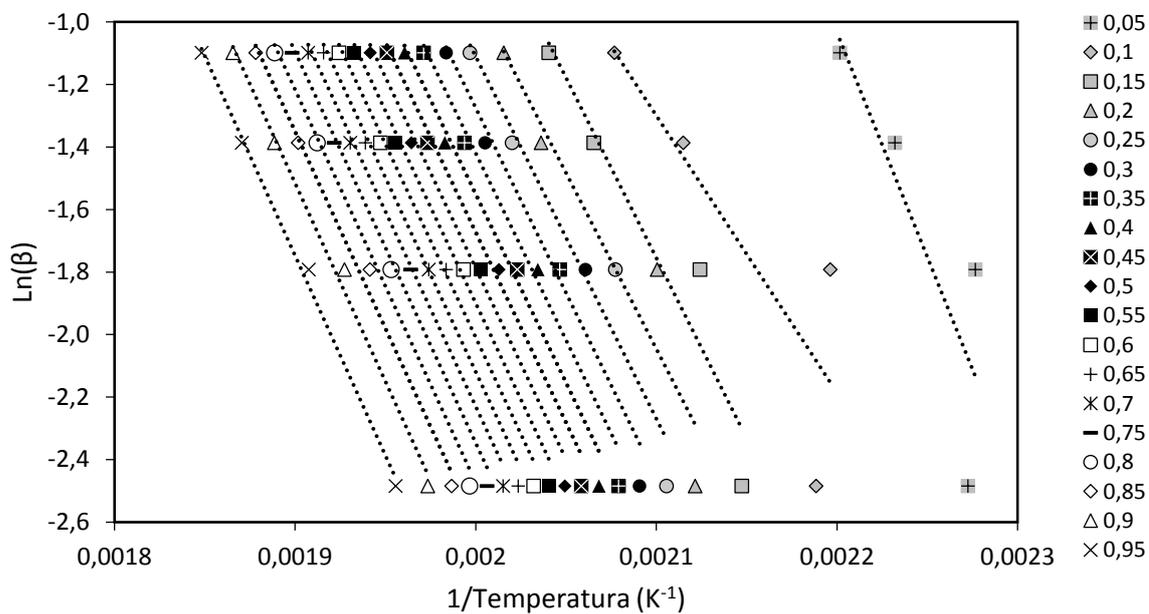
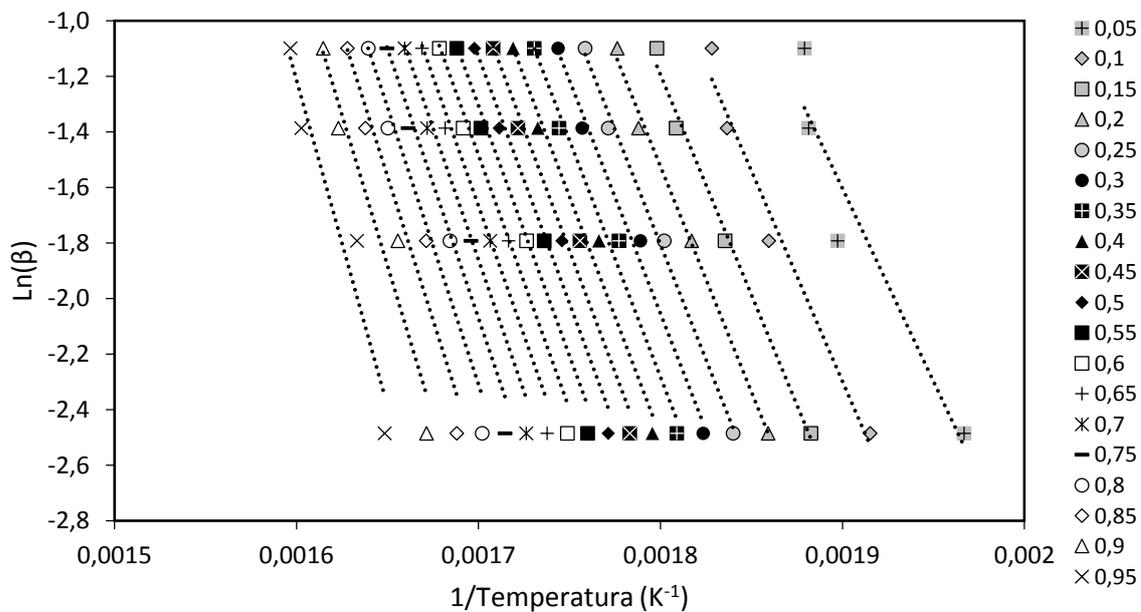
Figura 66 - *Master Plots* para os pseudoextrativosFigura 67 - *Master Plots* para pseudo-hemicelulose

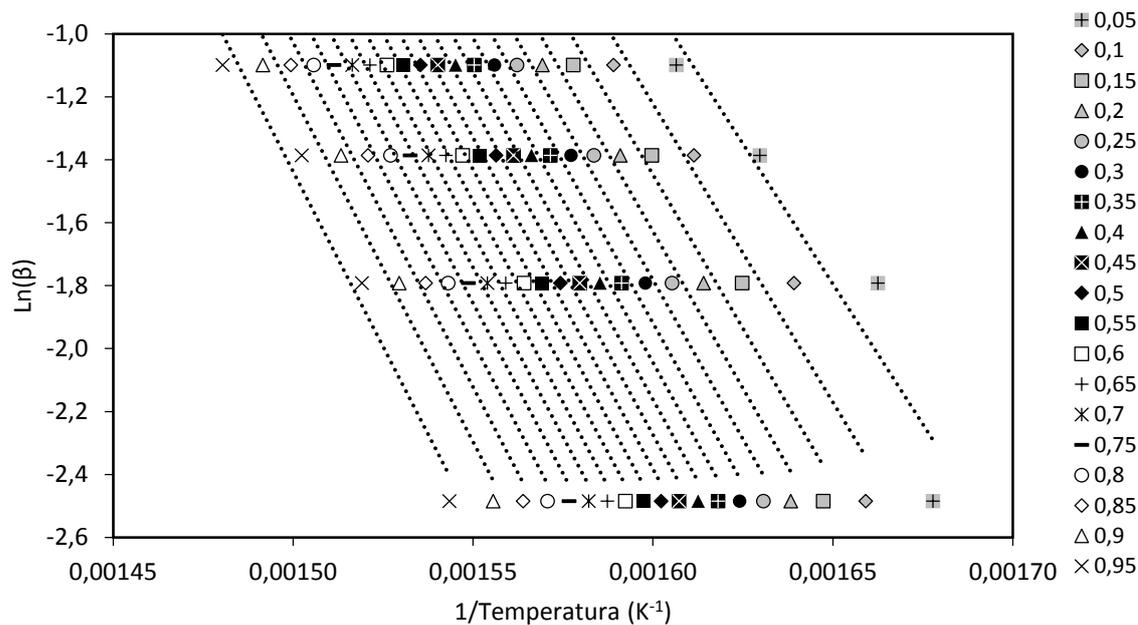
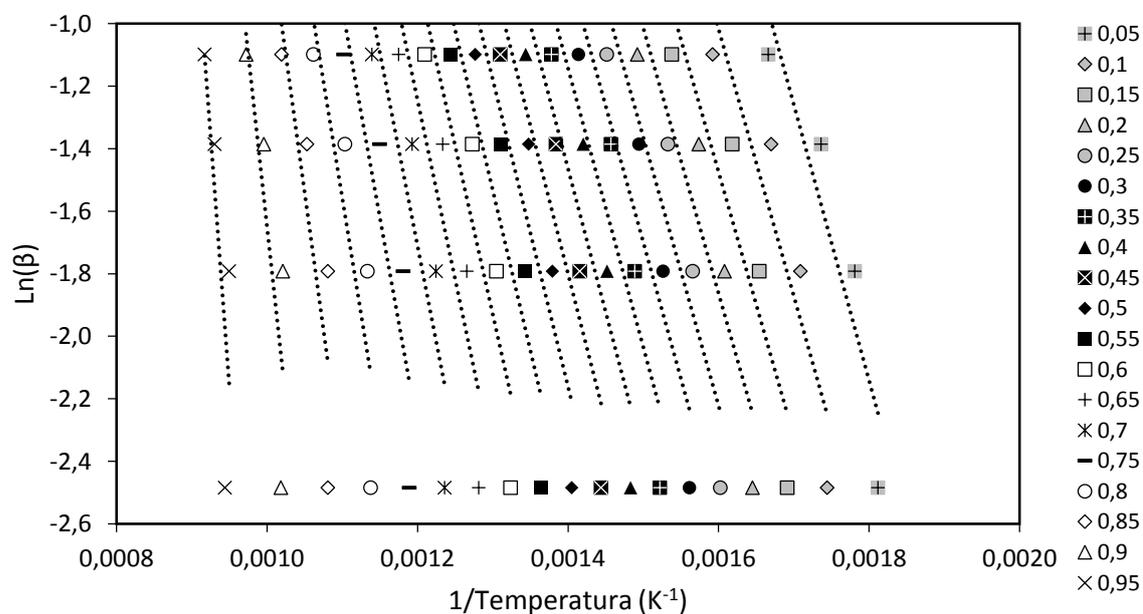
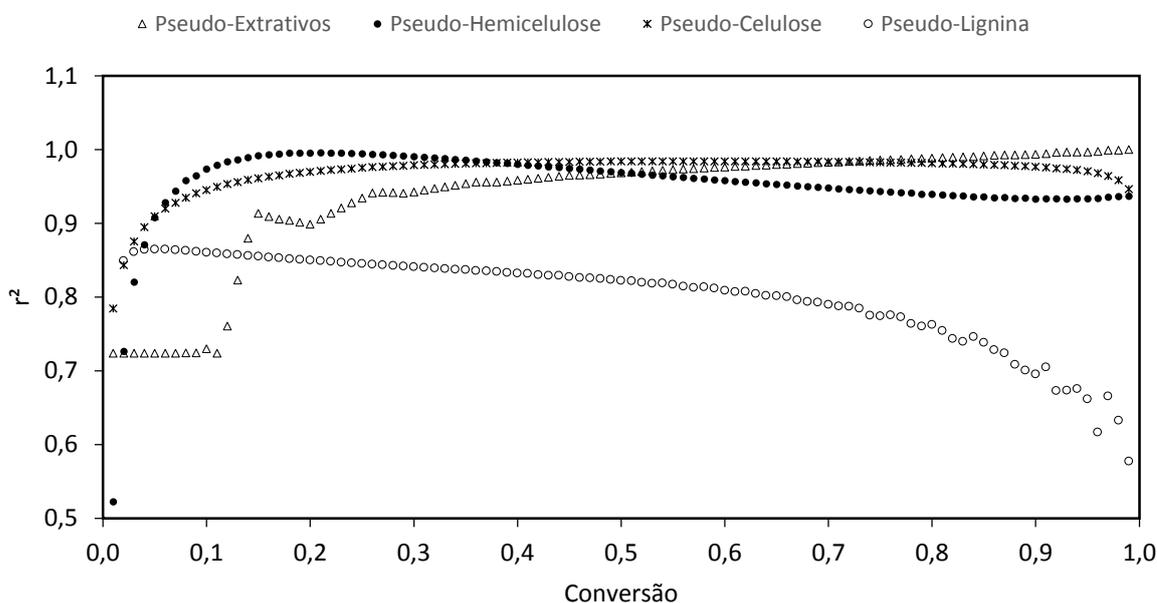
Figura 68 - *Master Plots* para a pseudoceluloseFigura 69 - *Master Plots* para a pseudolignina

Figura 70 - Curvas de  $r^2$  do método de Ozawa-Flynn-Wall para as curvas decompostas dos pseudocomponentes



As curvas de energia de ativação resultantes do modelo de Ozawa-Flynn-Wall para cada pseudocomponente são apresentadas nas Figuras 71 a 74.

A curva de energia de ativação dos pseudoextrativos (Figura 71) apresentou uma oscilação até a composição de aproximadamente 0,15, demonstrado pelos baixos valores de  $r^2$  (Figura 70). Para valores de conversão maiores que 0,15 (Figura 71), a energia de ativação variou de aproximadamente entre 90 e 100 kJ/mol (média de 96,7 kJ/mol).

A curva da pseudo-hemicelulose (Figura 72) apresenta grande variação nos valores, com uma curva suave variando de 110 a 190 kJ/mol. Esta apresenta a maior concentração dos valores, na faixa de conversão entre 0,2 e 0,8, com energia de ativação entre 130 e 150 kJ/mol. A média da energia de ativação para esta faixa foi de 141,1 kJ/mol. Os valores elevados encontrados no fim da curva podem ser explicados pela superposição de diferentes de reações que são simplificadas pela representação de um só componente, a hemicelulose. Resultados similares foram encontrados em Aboyade et al. (2011) para o bagaço de cana.

A pseudocelulose (Figura 73) apresentou energia de ativação entre 145 e 175 kJ/mol. Assim como na curva dos pseudoextrativos, os dados para valores pequenos de conversão

Figura 71 - Curvas de energia de ativação dos Pseudoextrativos

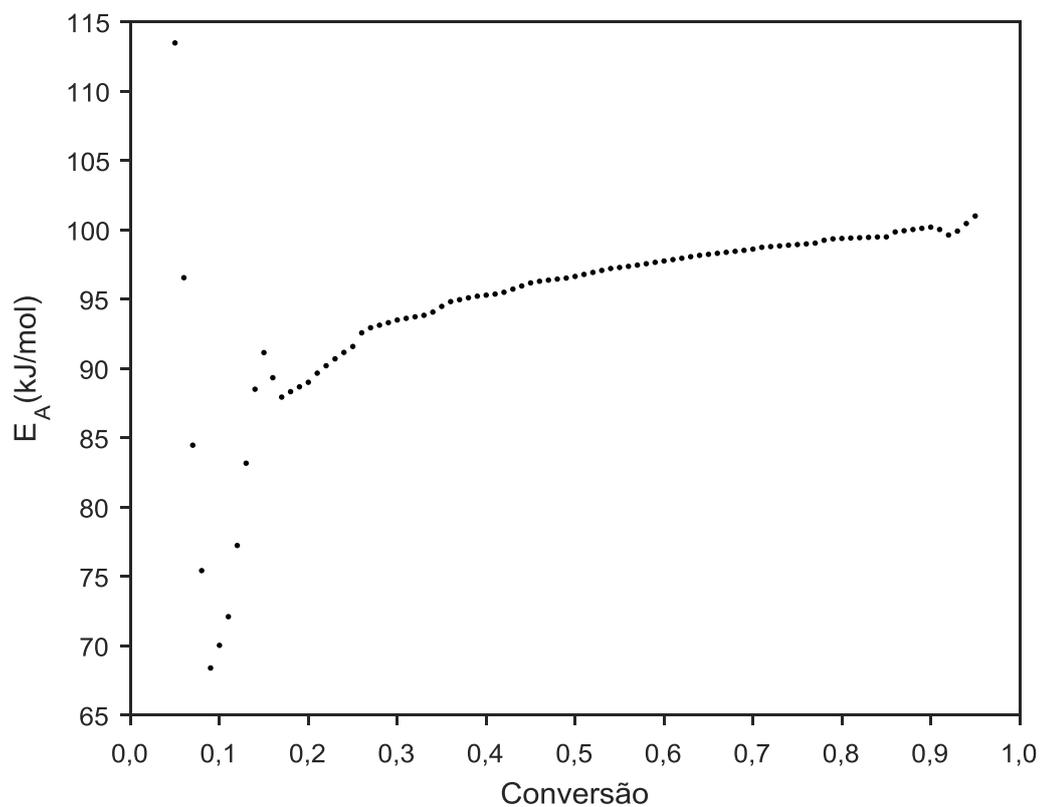


Figura 72 - Energia de Ativação da Pseudo-Hemicelulose

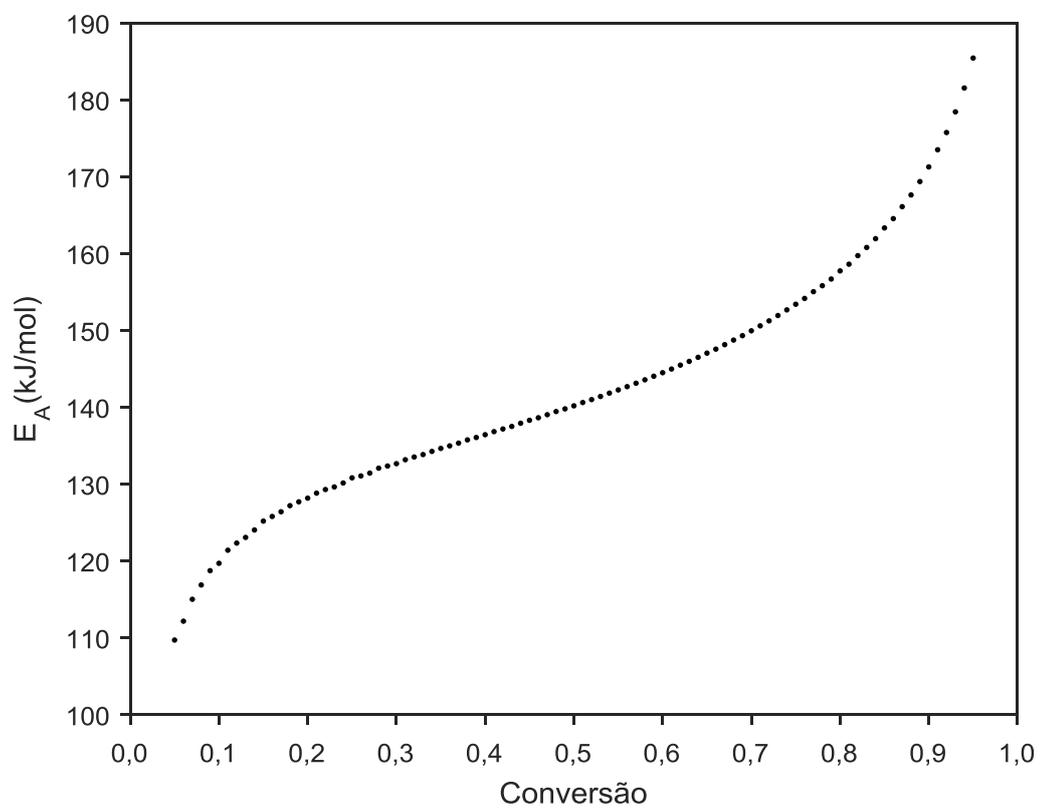


Figura 73 - Energia de ativação da Pseudocelulose

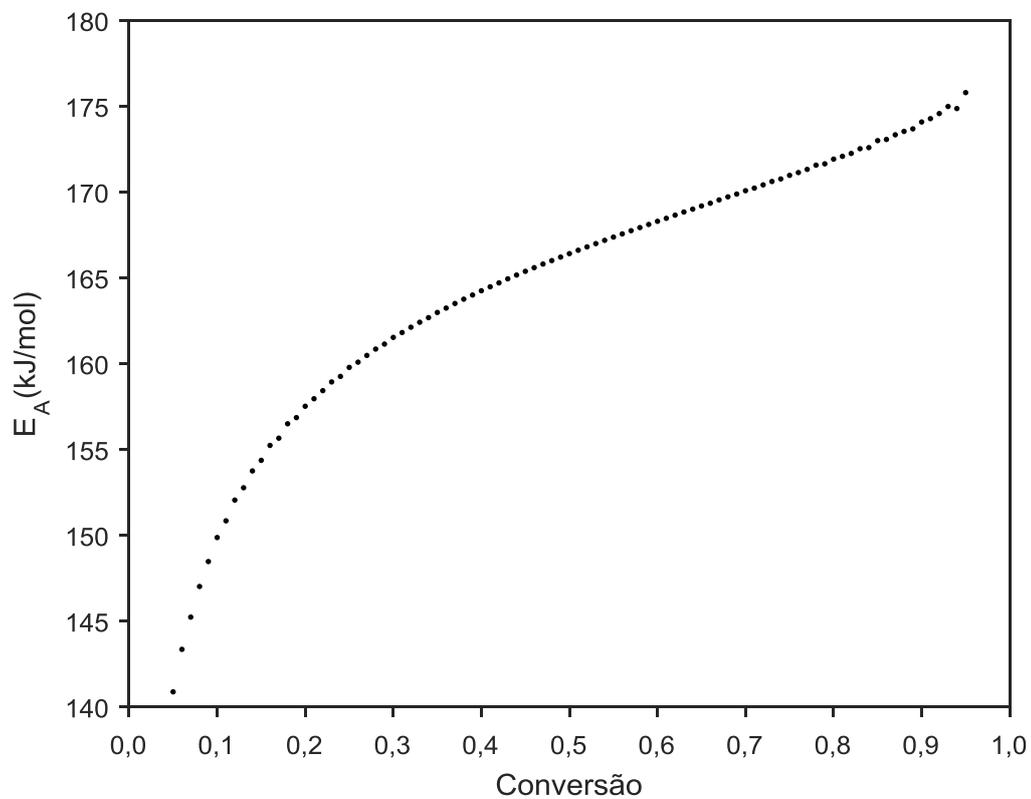
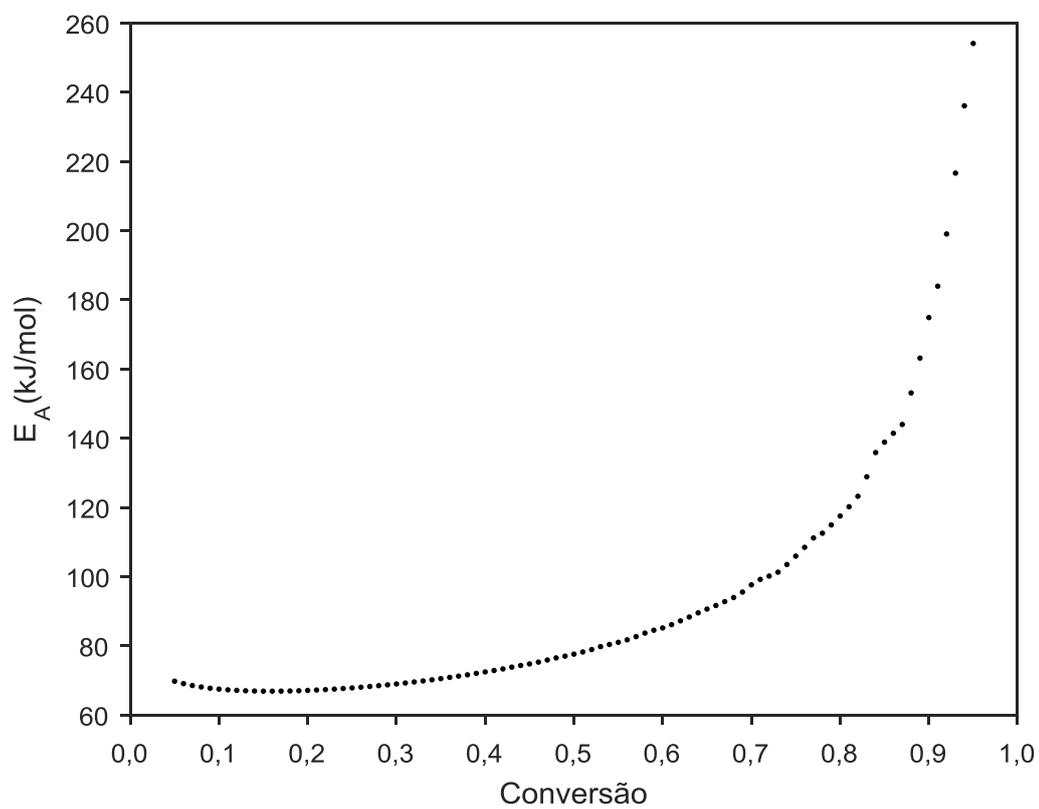


Figura 74 - Energia de Ativação da Pseudolignina



apresentou pior ajuste para as retas isoconversionais e assim passíveis de maiores erros que o restante da faixa de conversão. Os dados concentram-se acima de 0,2 de conversão e a faixa de energia de ativação restringe-se entre 155 e 175 kJ/mol. A média de energia de ativação para este intervalo é de 167,92 kJ/mol.

A pseudolignina (Figura 74) apresentou a maior faixa de variação entre todos os pseudocomponentes, em concordância com o resultado encontrado pelo método DAEM. Os valores de energia de ativação variam entre 66 kJ/mol até 260 kJ/mol. Este fato se deve à composição amorfa da lignina com um número muito grande de possibilidade de ligações entre os compostos majoritários (p-cumaril, coniferina e sinaptil) (MOHAN, PITTMAN E STEELE, 2006)

Estimada a energia de ativação, o próximo passo foi a aplicação dos *Master Plots* para a definição da função de conversão. Comparando os dados experimentais com os modelos da Tabela 4, encontra-se melhor adequação que usando os métodos globais, porém os mecanismos são diferentes dos assumidos nos métodos das reações independentes paralelas e do DAEM. Para permitir melhor visualização, somente foram colocadas as funções dos mecanismos com comportamentos próximos dos dados experimentais.

Para os pseudoextrativos, foi assumido como mecanismo mais adequado de nucleação usando a função de Avrami-Erofeev de ordem 3, de acordo com a Figura 75. A literatura não consta muitos dados sobre cinética dos extrativos, sendo majoritariamente identificados apenas 3 componentes. Os extrativos normalmente compõem os picos de hemicelulose (DI BLASI, 2008). O modelo de nucleação aplicado para a decomposição da biomassa explica a formação de núcleos de degradação, que agem como ponto central para a propagação da reação de degradação (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012). As funções de primeira ordem de reação obtidos na modelagem com ordem de reação  $n$  apenas apresentaram bom ajuste para valores maiores que 0,5 de conversão, não sendo os mais adequados matematicamente perante deconvolução durante toda a faixa de conversão.

Para a pseudo-hemicelulose foi identificado o mecanismo de ordem de reação de 1,5, pela Figura 76. Nestes modelos a decomposição dos reagentes é proporcional à fração de reagentes restantes. Observa-se uma mudança mais significativa com a variação da taxa de aquecimento. A curva de 5 K/min sugere modelos de reação de ordem mais elevada, enquanto a curva de 10 K/min tem um comportamento diferenciado, iniciando de 0 enquanto as outras funções iniciam de valores elevados. Esses desvios podem ser provenientes de

propagações de erros de adequações ruins nos pontos iniciais experimentais, também percebidos no método isoconversional.

Figura 75 - Masterplots para as curvas de pseudoextrativos

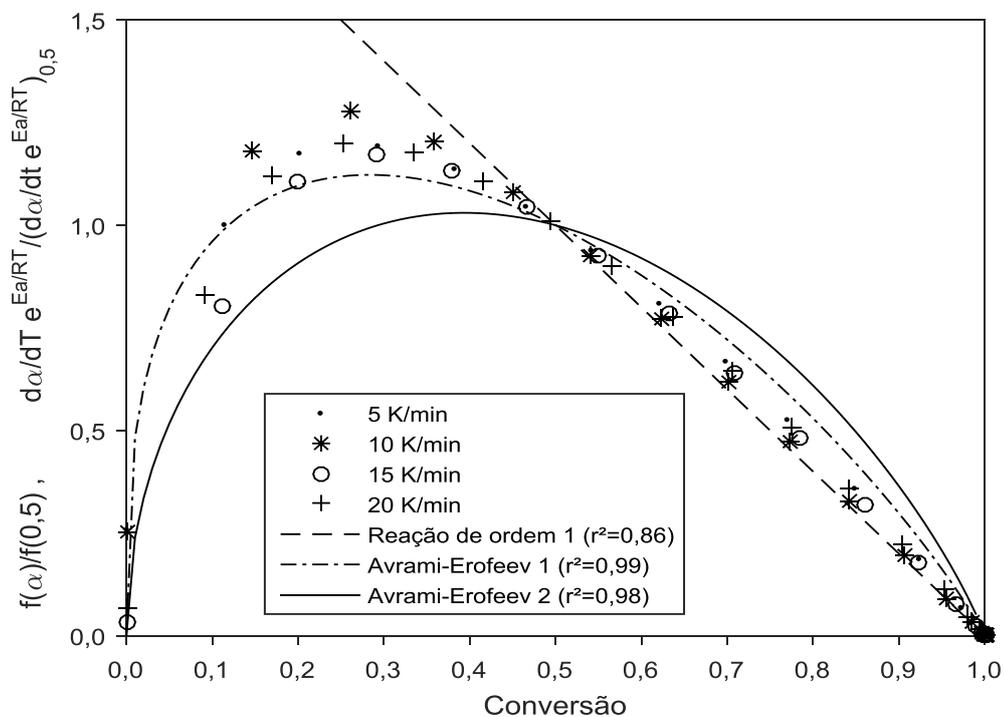
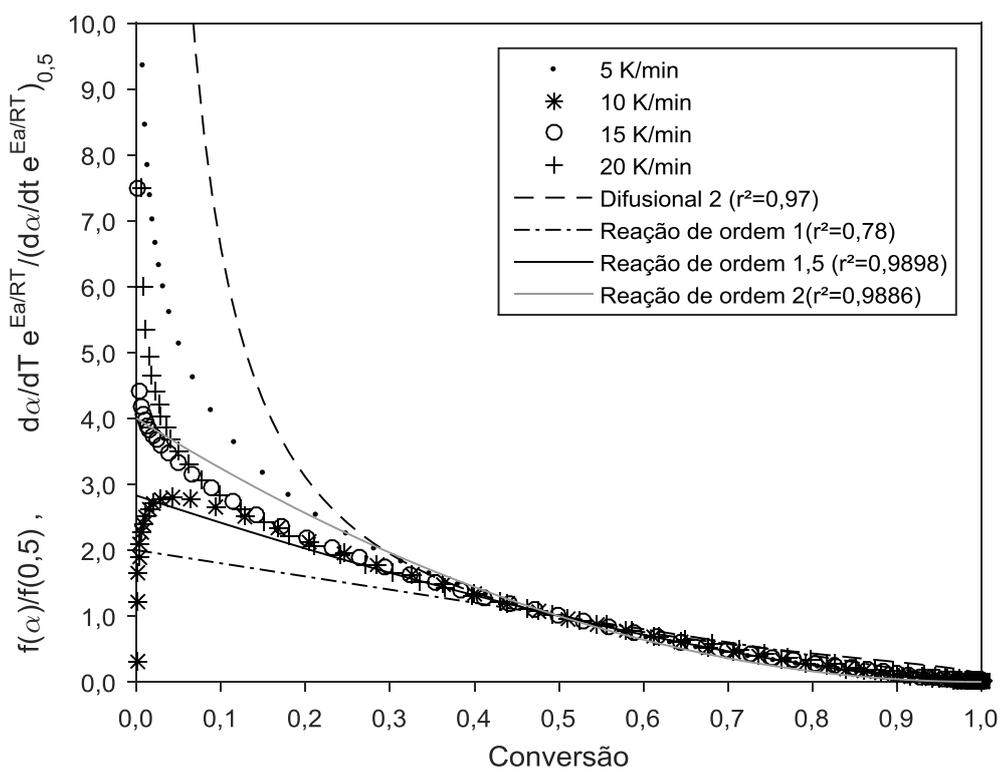


Figura 76 - *Master Plots* para as curvas de pseudo-hemicelulose



Para a pseudocelulose também foi mais adequado o mecanismo de nucleação com funções de Avrami-Erofeev, assim como para os extrativos, como pode ser observado na Figura 77. Neste mecanismo, as cadeias ordenadas de celulose dão origem a cadeias com menores massas moleculares, e assim agem como centro de propagação da reação de degradação (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012). Comparando com o modelo de ordem 1, podemos perceber bom ajuste para os pontos acima da metade da curva, porém apresentando divergência principalmente na parte inicial. A literatura apresenta estudos de decomposição de celulose, nos quais foram encontrados comportamentos descritos pelas funções de Avrami-Erofeev (CAPART; KHEZAMI; BURNHAM, 2004; KIM; EOM, 2006).

A partir da Figura 78, para a pseudolignina foi identificado um mecanismo de reação de ordem  $n$ , com valor para o coeficiente de 5. O modelo de reações de ordem  $n$  foi limitado a valores utilizados na literatura. Este tem base nas teorias cinéticas de estado homogêneo, e limitam a ordem de reação a 3 pela baixa probabilidade de choques de maior número de moléculas com condições de ocasionar a reação. Para a cinética do estado sólido, esta hipótese não apresenta grande fundamento, devido a não ocorrência de choques tal como no estado gasoso. Assim, modelos com ordem superiores foram considerados dados a maior similaridade do comportamento do modelo.

Para a obtenção dos valores do fator pré-exponencial ( $A$ ), foram estudados os comportamentos desta variável em função da energia de ativação. Estes foram escolhidos de acordo com a energia de ativação, usando as Figuras 79 a 82. Para os pseudoextrativos, foi estimado o fator pré-exponencial como  $10^{7,8} \text{ s}^{-1}$  para a energia de ativação aparente de 95 kJ/mol; para a pseudo-hemicelulose foi estimado o valor de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  para 141 kJ/mol; para a pseudocelulose  $10^{11} \text{ s}^{-1}$  com 170 kJ/mol e por último a lignina com valor de  $20 \text{ s}^{-1}$  para 75 kJ/mol.

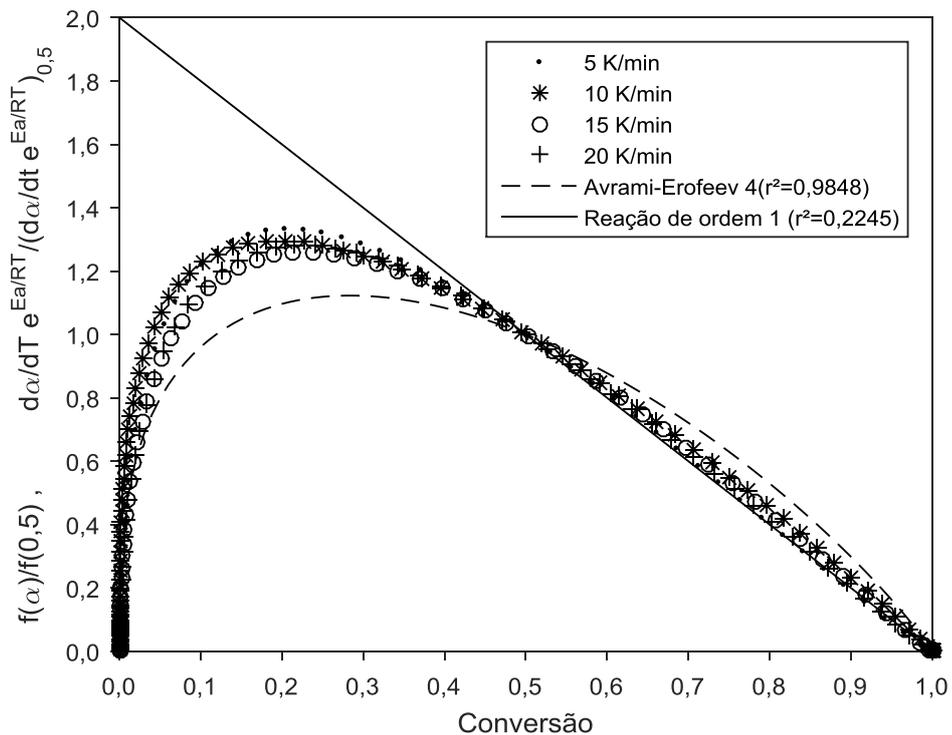
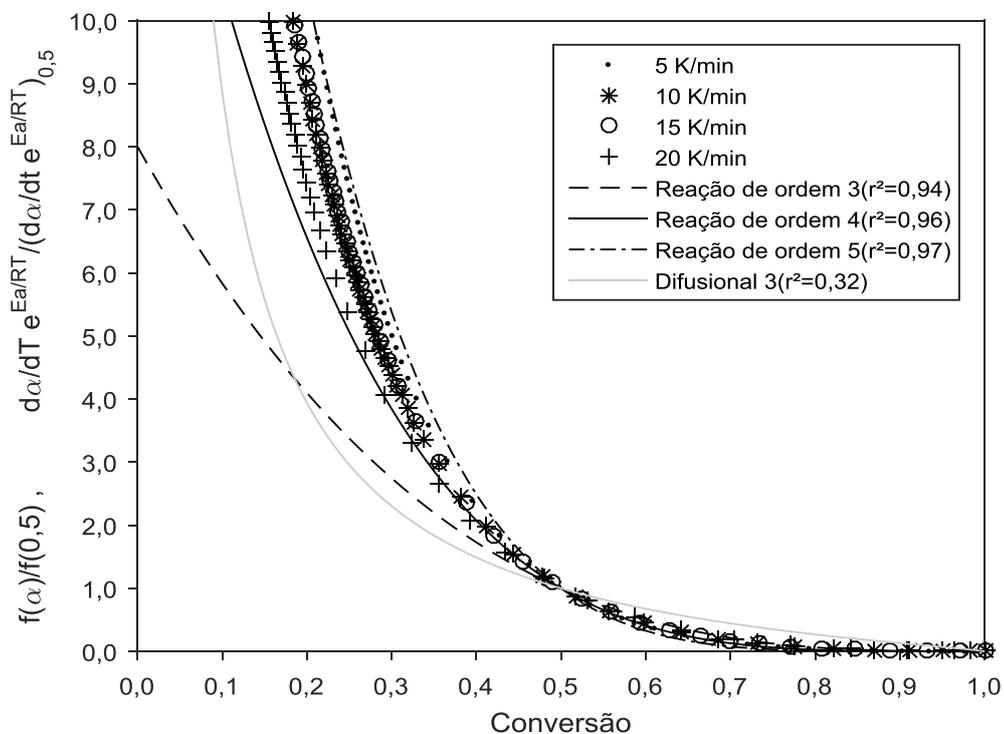
Figura 77 - *Master Plots* para as curvas de pseudoceluloseFigura 78 - *Master Plots* para as curvas de pseudolignina

Figura 79 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudoextrativos

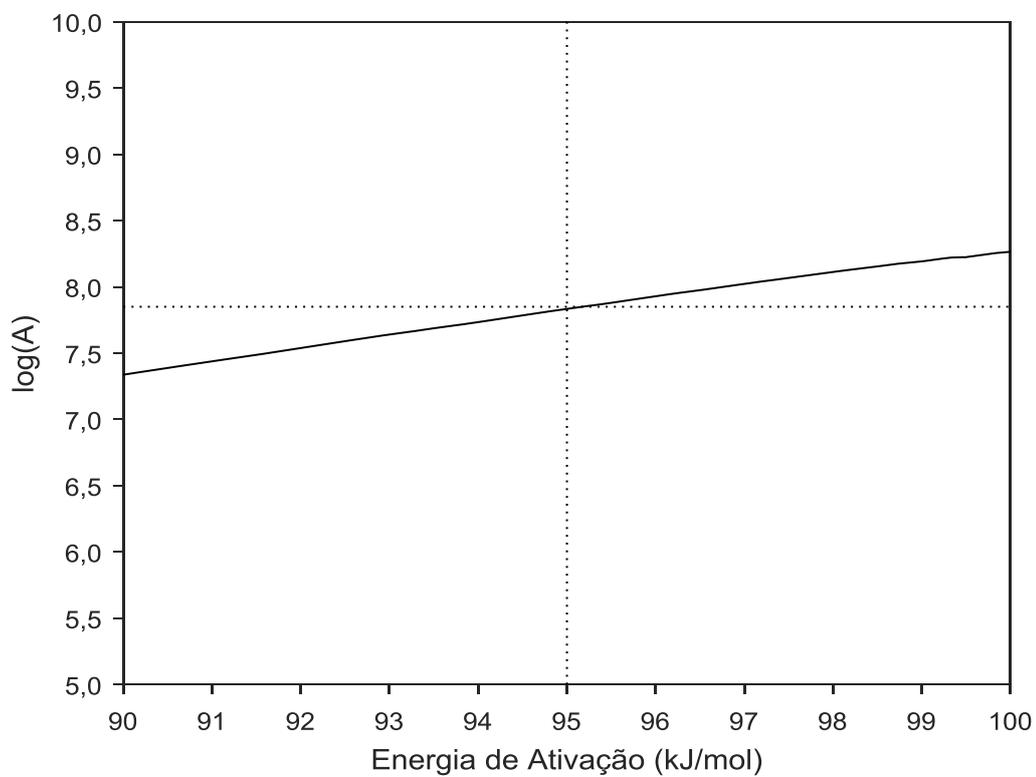


Figura 80 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudo-hemicelulose

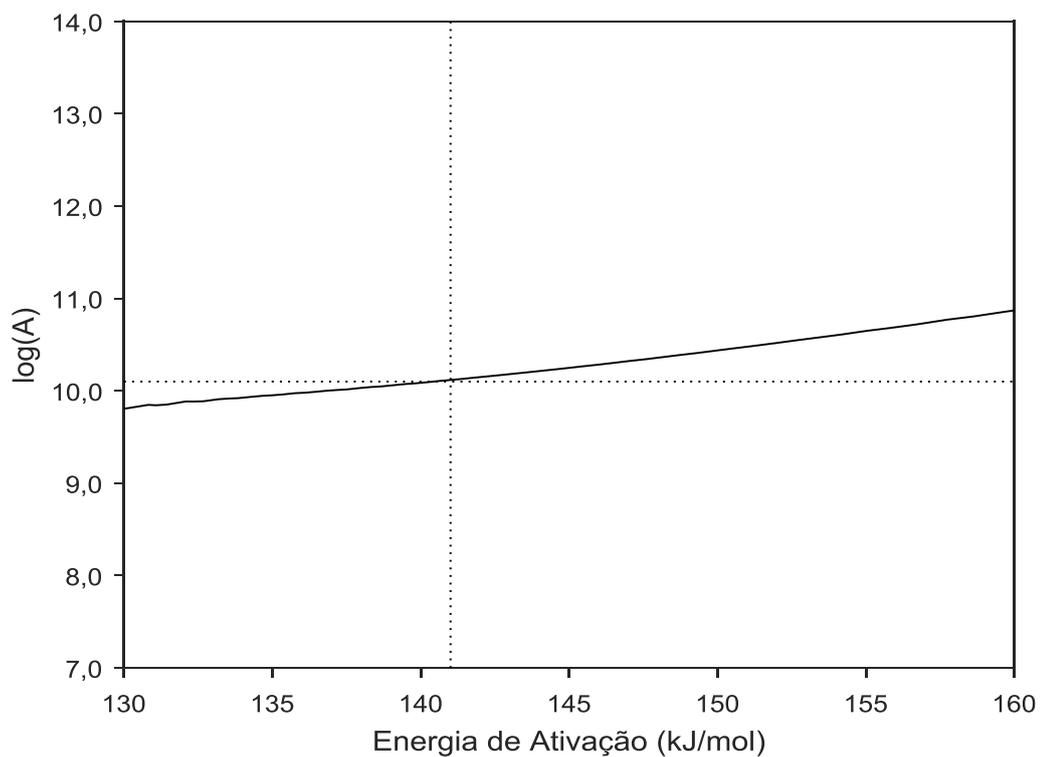


Figura 81 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudocelulose

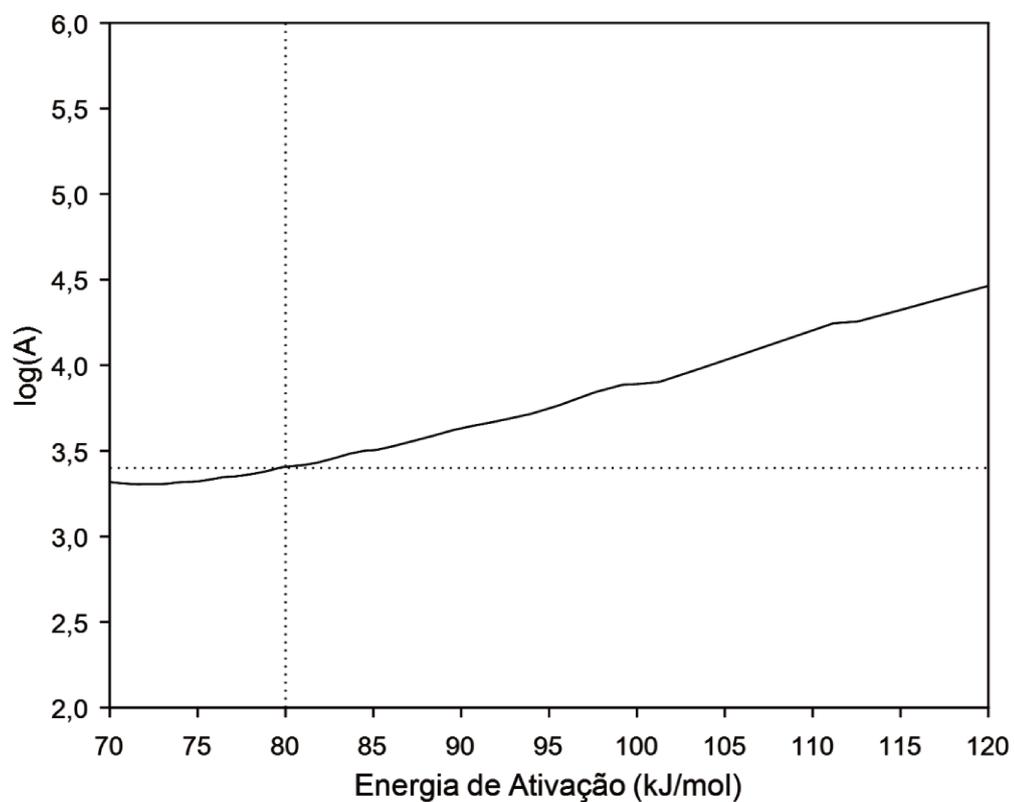
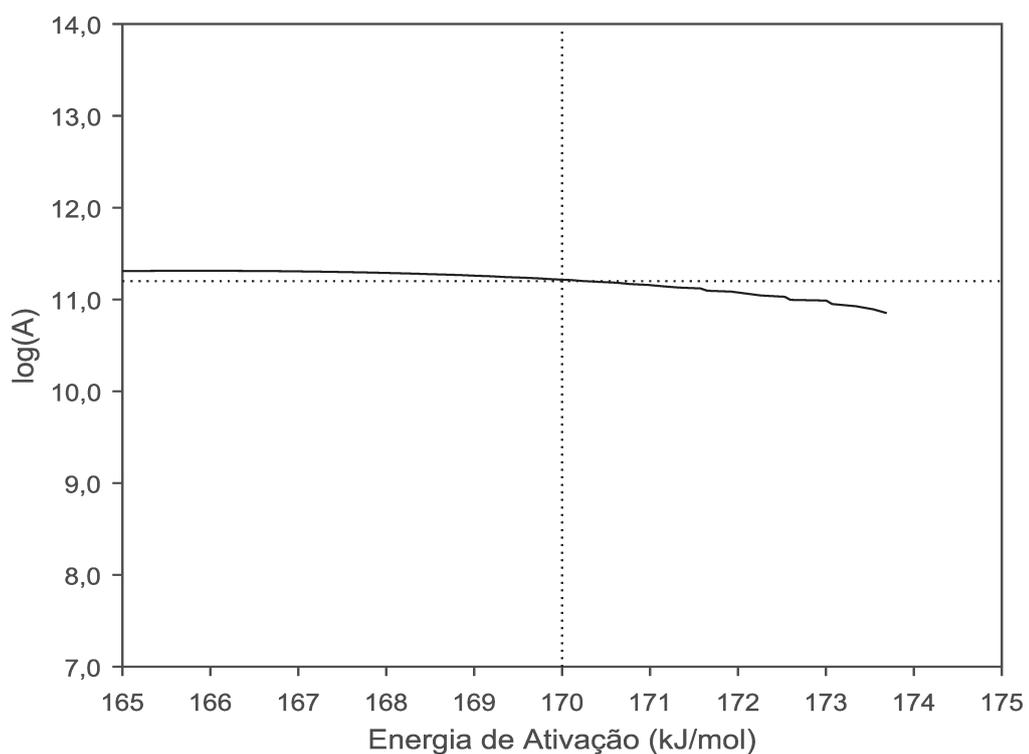


Figura 82 - Comportamento do fator pré-exponencial x Energia de ativação para os pseudolignina



Os dados obtidos pelos modelos isoconversionais serviram como estimativa inicial para o ajuste de curvas usando as funções de conversão obtidas nas *Master plot* das curvas decompostas. As curvas ajustadas encontraram-se representadas nas Figuras 83 a 86. As curvas apresentaram melhor ajuste nos picos dos extrativos, e desvios comparáveis aos outros modelos. A hemicelulose apresentou maior desvio em relação às curvas de 5 e 10 K/min. Este fato pode ser correlacionado com o maior desvio das curvas da função de conversão para as mesmas taxas de aquecimento, propagando o erro para o ajuste de modelo. A celulose apresenta bons ajustes para as curvas de 10 e 20 K/min e valores maiores para as curvas de 5 e 15 K/min, em contraste com os resultados obtidos pelos outros modelos. A lignina consegue representar a cauda da distribuição a elevadas temperaturas com bastante proximidade em relação aos dados experimentais para todas as taxas de aquecimento.

Maiores discrepâncias são percebidas nas interações entre as curvas. Isto pode ser proveniente de erros da hipótese de reações independentes e paralelas, ou pelo uso de energia de ativação constante, enquanto foi obtida uma faixa de energia de ativação para cada componente com variações significativas. Pela localização dos desvios entre as curvas, pode-se supor que o modelo representa bem os componentes separados, mas tem mais dificuldade em representar a interação entre os componentes.

Percebe-se que houve uma variação pequena entre os valores da estimativa inicial e os valores ajustados, apresentados na Tabela 14. Erros podem ser provenientes de propagação da deconvolução ou da aplicação das ferramentas numéricas utilizadas, como o método do trapézio ou interpolações.

Tabela 15 - Valores ajustados das variáveis para o método de deconvolução

Pseudocomponentes	$E_{Ai}$ (kJ/mol)	$A_i$			
		(1/s)			
<b>Pseudoextrativos</b>	94,18	$1,91 \times 10^{07}$			
<b>Pseudo-hemicelulose</b>	143,93	$6,87 \times 10^{10}$			
<b>Pseudocelulose</b>	170,61	$3,53 \times 10^{11}$			
<b>Pseudolignina</b>	72,22	$1,63 \times 10^3$			
		5K/min	10K/min	15K/min	20K/min
<b>Erro de ajuste (%)</b>	5,32	4,85	4,71	6,42	

Figura 83 - Ajuste das curvas de 5 K/min pelo método de deconvolução

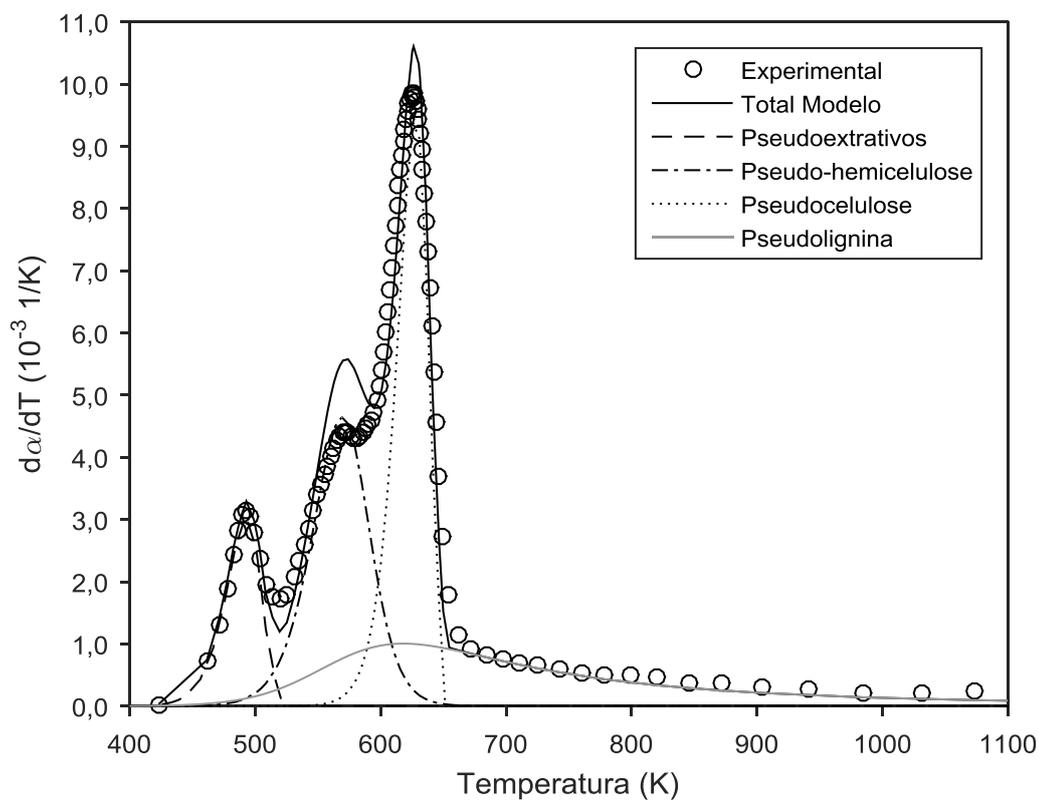


Figura 84 - Ajuste das curvas de 10 K/min pelo método da deconvolução

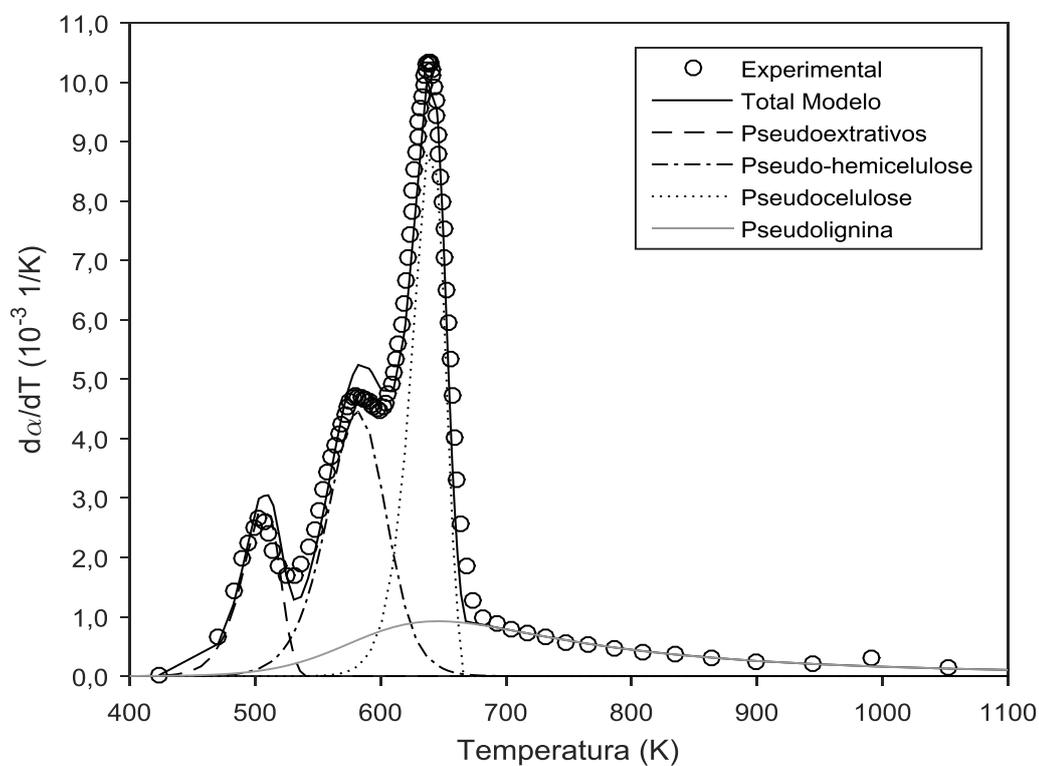


Figura 85 - Ajuste das curvas de 15 K/min pelo método da deconvolução

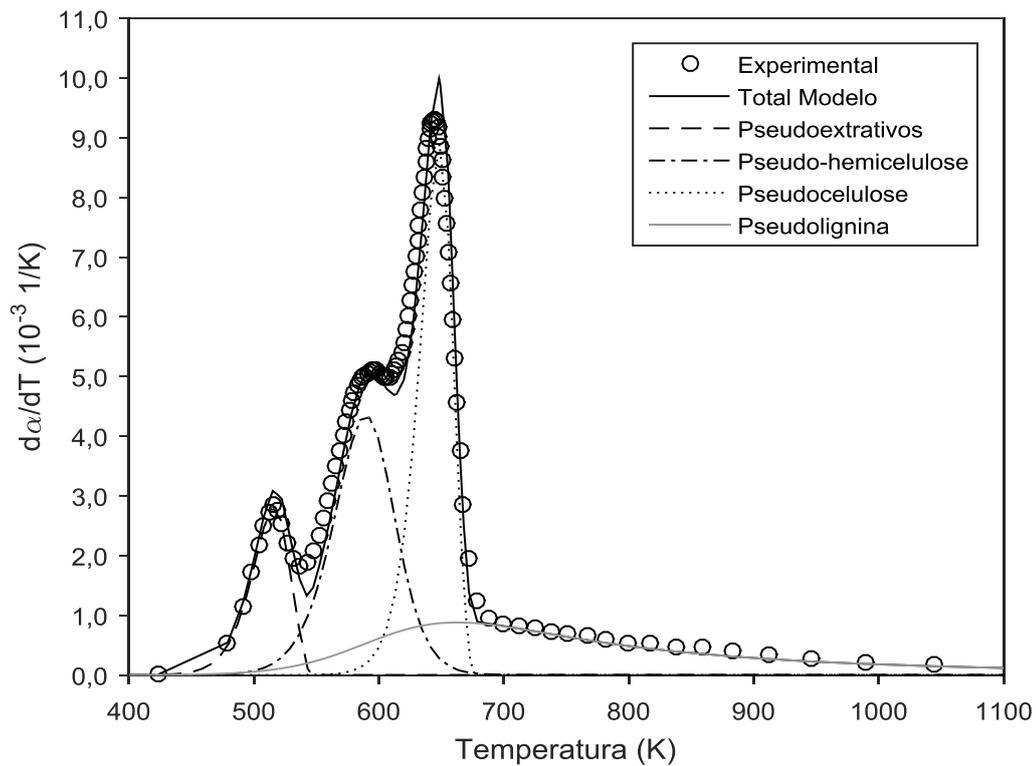
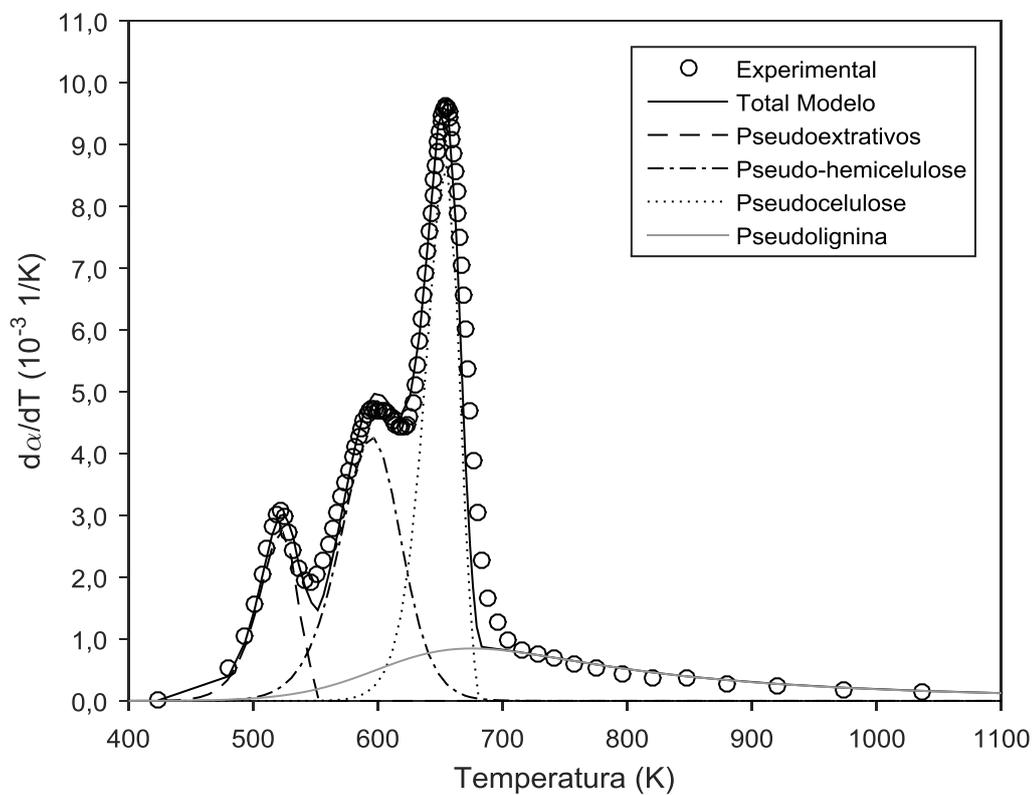


Figura 86 - Ajuste das curvas de 20 K/min pelo método da deconvolução



#### 4.8. Comparação dos Modelos Multicomponentes

Os resultados dos modelos usados neste trabalho foram organizados na Tabela 16. Pode-se perceber que o modelo de Deconvolução apresentou os menores valores de energia de ativação para os extrativos, hemicelulose, celulose e maiores para a lignina, comportamento que também pode ser observado para o fator pré-exponencial. Com relação as composições da hemicelulose, celulose e lignina obtidas por este método, foram próximas (0,28; 0,31; 0,30, respectivamente). No entanto, as composições destes 3 componentes foram diferentes e compensatórios entre os modelos de ordem n e DAEM.

Estas diferenças entre as composições podem ser explicadas pelo menor número de variáveis (n=12) no modelo da Deconvolução, enquanto que para o DAEM e o modelo de reações de ordem n usam 16 variáveis. O menor número das variáveis resultou em maior dificuldade no ajuste das curvas, observado por um aumento do erro relativo de 4,85 a 6,42%. Além disso, as estimativas iniciais das energias de ativação obtidas a partir das retas isoconversionais do modelo global (seção 4.3) foram maiores do que para o modelo de deconvolução (seção 4.7), com exceção da lignina.

Tabela 16 - Comparativo dos parâmetros obtidos entre os modelos multicomponentes

Modelo	Variável	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina
Ordem n	$E_A$	104,7	153,16	181,08	57,62
DAEM	(kJ/mol)	103,77	154,06	187,14	60,00
Deconvolução		94,18	143,93	170,61	72,22
Ordem n	A (1/s)	$5,13 \times 10^8$	$7,6 \times 10^{11}$	$5,81 \times 10^{12}$	64,70
DAEM		$4,12 \times 10^8$	$7,6 \times 10^{11}$	$1,84 \times 10^{13}$	45,77
Deconvolução		$1,91 \times 10^7$	$6,87 \times 10^{10}$	$3,53 \times 10^{11}$	$1,63 \times 10^3$
Ordem n	c (-)	0,13	0,20	0,43	0,24
DAEM		0,13	0,20	0,43	0,24
Deconvolução		0,11	0,28	0,31	0,30
Ordem n	n	1,05	1,31	1,02	3
DAEM		1	1	1	1
Deconvolução		-	1,5	-	5

Apesar disso, a redução no número de variáveis de 16 para 12 não prejudicou significativamente a capacidade de ajuste do modelo da deconvolução, pois resultou Erro de ajuste (Equação 45) de 0,34% maior do que DAEM e 0,2% menor que o modelo de ordem  $n$ , em relação a máxima taxa de aquecimento (20 K/min). Como ponto positivo, o menor número de variáveis resultou na redução do número de combinações dos parâmetros cinéticos para ajuste de uma mesma curva de decomposição.

Apesar de possuir mais etapas, o modelo de deconvolução tem como vantagem não admitir inicialmente funções que representam o comportamento da conversão, permitindo um melhor estudo do mecanismo cinético da decomposição da biomassa. Este método ainda pode ser mesclado com modelos de energia distribuída usando métodos de Miura e Maki (1998), encontrando as distribuições de energia de ativação após a aplicação dos modelos isoconversionais.

Comparando os resultados do modelo de ordem  $n$  organizados na Tabela 15 com dados do bagaço de cana na Tabela 6 de Aboyade et al. (2012) e Manyá, Velo e Puigjaner (2003), a energia de ativação foi inferior a 26,7 % e 22,5% para a hemicelulose, 34,2 % e 17,1% para a celulose e 10,26% e 28,3% para a lignina, respectivamente. Para a palha de cana estudada por Rueda-Ordóñez, Tannous e Olivarez-Gómez (2015) foram observadas energias de ativação maiores que 13,92 kJ/mol para a celulose, menores que 11,2 kJ/mol e 17,62 kJ/mol para hemicelulose e lignina, respectivamente. Comparando a energia de ativação da cana energia deste trabalho com a *S spontaneum* (Guimarães, 2016), diferenças de 6,3%, 8,6% e 15% (ou 10kJ/mol) foram encontradas, respectivamente, para os extrativos, celulose e lignina.

Os resultados das energias de ativação encontrados para o modelo de reações de ordem  $n$  condizem com os resultados dos modelos isoconversionais, no entanto foram menores que os relatados para o bagaço (Tabela 6), representando menor barreira energética para o acontecimento da reação, e maiores que os encontrados para a palha de cana.

Analisando os resultados encontrados para o método do DAEM, Chen et al. (2015) apresentou grande semelhança entre as energias de ativação obtidas para o bagaço de cana, com diferença para a hemicelulose de 1,5% e para a celulose de 4,1%. Cai et al. (2013) apresentou desvios maiores que 20% e 13,6% para a hemicelulose e celulose, respectivamente. Ambos os trabalhos apresentaram energias de ativação muito elevadas para a lignina, de 234,8 (Cai et al., 2013) e 189,7 kJ/mol (Chen et al., 2015), o que não permitiu comparação significativa com os valores de 60 kJ/mol observados neste trabalho. Conforme

discutido no item 2.3.9, os autores adotaram abordagem diferenciada em comparação a este trabalho para a lignina. Valores elevados encontrados por estes autores foram devido a considerarem a decomposição deste componente somente à temperaturas mais elevadas.

Os desvios padrão determinados pelo modelo DAEM estão de acordo com os obtidos por Cai et al. (2013) e Chen et al. (2015) com diferenças de 2,51 e 0,02 kJ/mol, e 1,02 e 0,34 kJ/mol para a hemicelulose e para a celulose, respectivamente. Pode-se dizer que o método pela energia de ativação com funções gaussianas apresentou valores com baixo desvio padrão, e a substituição por um valor constante pode ser considerada como adequada.

O modelo de deconvolução com funções de Fraser-Suzuki são recentes, tendo poucas aplicações em decomposição térmica de biomassa. Visto não ter encontrado trabalhos aplicados à decomposição de biomassas de cana-de-açúcar utilizando este método, comparações serão feitas em relação a outros tipos de biomassa, a saber: pinho, casca de arroz e bambu (Hu et al. (2016)). A diferença entre as energias de ativação para a hemicelulose da *S. robustium* (Figura 72) em relação a estas biomassas (Figura 22) foi inicialmente menor e aproximadamente 20 kJ/mol. Ao final da máxima conversão, esta energia foram próximas em torno de 190 kJ/mol. Para a celulose (Figura 22b e Figura 73), inicialmente esta diferença se manteve, e posteriormente esta foi crescente até aproximadamente 35 kJ/mol.

Os resultados para a lignina observados neste trabalho (Figura 74) apresentaram valores crescentes de energia de ativação para toda a faixa de conversão, de 67 até 254 kJ/mol. Valores crescentes para a lignina foram explicados por Chen et al. (2017) como consequência do rompimento das ramificações dos anéis benzênicos, que contribuem para a formação de compostos mais estáveis, os quais se decompõem mais lentamente em temperaturas mais elevadas.

Em comparação ao trabalho de Hu et al. (2016) para outras biomassas, as energias de ativação da lignina foram decrescentes partindo de 425-500 kJ/mol até 125- 200 kJ/mol. Valores não usuais encontrados por estes autores podem ser explicados pela curva deconvoluída para a lignina, pelo fato de englobar regiões de conversão da hemicelulose e celulose. Para valores de conversão acima de 0,3 (Figura 22c), o perfil da curva caracteriza a decomposição da lignina pura, e assim a energia de ativação atingiu valores mais coerentes com os encontrados neste trabalho (67-254 kJ/mol).

Após a comparação com os resultados vistos na literatura, conclui-se que a decomposição da cana energia *S. robustum* pode ser bem representada pelos modelos

multicomponentes com reações de ordem  $n$ , energia distribuída e de deconvolução com função de Fraser-Suzuki utilizada, com esquema de reações paralelas e independentes.

## Conclusão

Mediante o estudo cinético de decomposição da cana energia da espécie *Saccharum robustum* mediante o uso da técnica de termogravimetria, pode-se concluir que:

- A decomposição térmica (TG e DTG) da cana energia na etapa da pirólise concentrou-se na faixa de 420-700K (150-430°C), indicando a presença de quatro componentes principais, extrativos, a hemicelulose, celulose e lignina, representada por picos (DTG) de perda de massa;
- Através dos modelos globais mediante os métodos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin e Friedman, obteve-se energias de ativação médias de 172,03±9,04 kJ/mol, 170,95±9,55 kJ/mol e 173,11±13,88 kJ/mol, respectivamente. Com isso, conclui-se que os modelos integrais são equivalentes e destaca-se a aplicação do método de Ozawa-Flynn-Wall por ter uma metodologia mais simples;
- Não foi possível obter uma única função de conversão para toda a faixa de decomposição mediante o método das *Master Plots*. No entanto, verificou-se que para a função de decomposição pode estar relacionada a reação de ordem do tipo:  $F_7$  ( $\alpha < 0,5$ ),  $F_4$  ( $0,5 < \alpha < 0,65$ ),  $F_3$  ( $0,65 < \alpha < 0,8$ ) e  $F_2$  ( $\alpha < 0,8$ );
- As energias de ativação obtidas para os modelos multicomponentes foram: 104,7, 103,8 e 94,2 kJ/mol para os extrativos; 153,2, 154,1 e 143,9 kJ/mol para a hemicelulose; 181,1, 187,1 e 170,6 kJ/mol para a celulose; 57,6, 60,0 e 72,2 kJ/mol e para a lignina a partir dos modelos de reações de ordem n, DAEM e deconvolução, respectivamente.
- O modelo multicomponente de ordem n mostrou-se ser de aplicação mais simples fornecendo resultados adequados com erros de ajuste 4,0%, 4,0%, 4,8% e 6,6%, para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min, respectivamente. Este modelo não necessita de um grande esforço computacional e sua implementação pode também ser realizada em software mais simples, como o Excel®.
- O modelo de energia distribuída (DAEM) apresentou erros de ajuste de 3,7%, 3,1%, 4,2% e 6,1%, para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min, respectivamente, sendo o melhor ajuste dentre todos os modelos. O modelo possui uma base teórica mais fundamentada com a complexidade da biomassa representada pelas reações usando

distribuições de energia de ativação. Como ponto negativo, maior esforço computacional e também dependente dos recursos disponíveis, podendo comprometer o uso do modelo.

- A deconvolução apresentou funções de Avrami-Erofeev para os pseudoextrativos e pseudocelulose, e modelos de reação de ordem 1,5 e 4,5 para a pseudo-hemicelulose e pseudolignina, respectivamente. Apesar disso, os dados da deconvolução demonstraram comportamento similar ao modelo de ordem 1 para os pseudoextrativos e pseudocelulose para conversões maiores que 0,5.
- O modelo de deconvolução apresentou qualidade de ajuste inferior ao DAEM e de reações de ordem  $n$ , com erros de ajuste de 4,7%, 4,9%, 5,3% e 6,4% para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 K/min, respectivamente, que podem ser provenientes das integrações e interpolações até a obtenção dos parâmetros finais ou de erros na separação das curvas de cada componente.
- Finalmente, a escolha do modelo de análise dependerá de uma avaliação, quanto aos recursos disponíveis e ao nível de detalhamento necessário para a representação do comportamento cinético.

## Trabalhos Futuros

- Modelagem cinética da termoconversão associada a caracterização dos produtos formados.
- Modelagem e simulação de reatores de pirólise aplicando Fluidodinâmica Computacional (CFD) com modelos cinéticos de termoconversão de biomassa considerando.
- Modelagem de transporte de calor e massa intrapartícula considerando diversos diâmetros de partículas e seus limites para obtenção dos parâmetros cinéticos.
- Investigação do comportamento cinético de misturas de resíduos de biomassa de cana utilizando termogravimetria e comparação com o comportamento individual de conversão das biomassas.

## Referências

ABOYADE, A. O., Hugoa T. J., Carriera M., Meyerb, E. L., Stahlc, R., Knoetzea 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.

AGRAWAL, R. K. Compensation effect in the pyrolysis of cellulosic materials. **Thermochimica Acta**, v. 90, p. 347–351, 1985.

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.

ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. **Fuel**, v. 123, p. 230–240, 2014.

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 31, p. 393–414, 2008.

BACH, Q.; TRAN, K.; SKREIBERG, Ø. Combustion kinetics of wet-torrefied forest residues using the distributed activation energy model ( DAEM ). **Applied Energy**, 2016.

BALAT, M. BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.

BANYASZ, J. L. LI, S.; LYONS-HART, J.; SHAFER, K. H. Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1757–1763, 2001.

BARONI, E. de G. **Estudo Cinético da Pirólise do Endocarpo de Tucumã (*Astrocaryum Aculeatum* G. Meyer) para Obtenção de Biocombustíveis**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2015.

BENOIT, P. M. D.; FERRILLO, R. G.; GRANZOW, A. H. Kinetic Applications Of Thermal Analysis A Comparison of Dynamic and Isothermal Methods. **Journal of Thermal Analysis**, n. September 1984, p. 869–877, 1985.

BHARGAVA, A.; HEES, P. VAN; ANDERSSON, B. Pyrolysis modeling of PVC and PMMA using a distributed reactivity model. **Polymer Degradation and Stability**, v. 129, 2016.

BHAVANAM, A.; SASTRY, R. C. Kinetic study of solid waste pyrolysis using distributed activation energy model. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 126–131, 2015.

BRADBURY, A. G. W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, p. 3271–3280, 1979.

BRAUN, R. L. BURNHAM, A. K.; REYNOLDS, J. G.; CLARKSON, J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 1, p. 192–204, 1991.

BREBU, M.; TAMMINEN, T.; SPIRIDON, I. Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 531–539, 2013.

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

BRODIE, G.; JACOB, MOHAN, V.; FARREL, P. Microwave and Radio-Frequency Technologies in Agriculture: An Introduction for Agriculturalists and Engineers. **De Gruyter Open**, 2016.

CABALLERO, J. A.; CONESA, J. A.; FONT, R. MARCILLA, A. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 2370, n. 97, 1997.

CABALLERO, J. A.; FONT, R.; MARCILLA, A. Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignina: Product yields and kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 276, p. 57–77, 1996.

CAI, J. WU, W.; LIU, R.; HUBERT, G. W. A Distributed Activation Energy Model for the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1331–1340, 2013.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R. An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 236–246, 2014.

CAI, J.; JI, L. Pattern search method for determination of DAEM kinetic parameters from nonisothermal TGA data of biomass. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 547–553, 2007.

CAPART, R.; KHEZAMI, L.; BURNHAM, A. K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 417, p. 79–89, 2004.

CARDONA, L. M. G. **Estudo da Cinética e Entalpia de Reação de Decomposição Térmica da Cana-Energia Saccharum spontaneum Linnaeus**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química - Unicamp, 2015.

CARSTENSEN, J. T. Stability of Solids and Solid Dosage Forms. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 63, n. 1, p. 1–14, 1974.

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**, p. 1–8, 2014.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40–6, mar. 2013

CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441–450, 2015.

CHEN, C.; MIAOA, W.; ZHOUA, C.; WU, H. Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 48–57, 2017.

CHENG, T. HAN, Y.; ZHANG, Y.; XU, C. Molecular composition of oxygenated compounds in fast pyrolysis bio-oil and its supercritical fluid extracts. **FUEL**, v. 172, p. 49–57, 2016.

CHENG, Z.; WU, W.; JI, P.; ZHOU, X.; LIU, R.; CAI, J. Applicability of Fraser – Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1429–1438, 2015.

CHRISTOFOROU, E. A.; FOKAIDES, P. A. Life cycle assessment ( LCA ) of olive husk torrefaction. **Renewable Energy**, v. 90, p. 257–266, 2016.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. II. **Polymer Letters**, v. 3, p. 917–920, 1965.

COGO, J. R.; OLIVEIRA, A. R. C. DE. Aplicação do método de integração trapezoidal em sistemas elétricos. **Seminário de Pesquisa EFEI**, 1983.

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.

COMESAÑA, R.; GÓMEZ, M. A.; ÁLVAREZ, M. A.; EGUÍA, P. Thermal lag analysis on a simulated TGA-DSC device. **Thermochimica Acta**, v. 547, p. 13–21, 2012.

CZAJKA, K.; KISIELA, A.; MORO, W.; FERENS, W.; RYBAK, W. Pyrolysis of solid fuels: Thermochemical behaviour, kinetics and compensation effect. **Fuel Processing Technologies**, v. 142, p. 42–53, 2016.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, n. 12, p. 590–598, 2004.

DE JONG, W.; DI NOLA, G.; VENNEKER, B. C. H.; SPLIETHOFF, H.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR pyrolysis of coal and secondary biomass fuels: Determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and NO<sub>x</sub> precursors. **Fuel**, v. 86, p. 2367–2376, 2007.

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.

DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 41, p. 287–303, 1997.

DUFOSSÉ, K.; DROUET, J.-L.; GABRIELLE, B. Agro-ecosystem modeling can aid in the optimization of biomass feedstock supply. **Environmental Modelling & Software**, v. 85, p. 139–155, 2016.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill, 2001.

FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, v. 69, p. 293–306, 2001.

FINDORÁKOVÁ, L.; SVOBODA, R. Kinetic analysis of the thermal decomposition of Zn ( II ) 2-chlorobenzoate complex with caffeine. **Thermochemica Acta**, v. 543, p. 113–117, 2012.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487, 1966.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2009.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.

GALWEY, A. K. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114, n. 1, p. 1–29, 2015.

GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 264–279, 2013.

GILIO, L.; MORAES, M. A. F. D. DE. Sugarcane industry ' s socioeconomic impact in São Paulo , Brazil : A spatial dynamic panel approach. **Energy Economics**, v. 58, p. 27–37, 2016.

GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Second-generation sustainability : Application of the distributed activation energy model to the pyrolysis of locally sourced biomass – coal blends for use in co-firing scenarios. **Fuel**, v. 160, p. 297–308, 2015.

GONÇALVES, G. DA 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.

GOTOR, F. J. CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of *Master Plots* for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 46, p. 10777–10782, 2000.

GRASSL, C. O. Saccharum robustum and other wild relatives of noble sugarcane. **Journal of the Arnold Arboretum**, v. 27, p. 234-252, 1946.

GUIMARÃES, H. R. **Estudo da Torrefação da Cana Energia e seu Efeito Sobre a Cinética de Decomposição Térmica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

HELSEN, L.; BULCK, E. VAN DEN. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 53, p. 51–79, 2000.

HEMMINGER, W.; SARGE, S. M. **Definitions, Nomenclature, Terms and Literature**, Chapter 1, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier Masson SAS, 1998. v. 1

HERBERT, G. M. J.; KRISHNAN, A. U. Quantifying environmental performance of biomass energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 292–308, 2016.

HEYDARI, M.; RAHMAN, M.; GUPTA, R. Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2015, 2015.

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. November, p. 1–15, 2015.

HOLSTEIN, A. BASSILAKIS, R.; WÓJTOWICZ, M. A.; SERIO, M. A. Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 30, p. 2177–2185, 2005.

HU, M.; CHEN, Z.; WANG, S.; GUO, D.; MA, C.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; LAGHARI, M.; FAZAL, S.; XIAO, B.; ZHANG, B.; MA, S. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model , Fraser – Suzuki deconvolution , and iso-conversional method. **Energy Conversion And Management**, v. 118, p. 1–11, 2016.

HUIDOBRO, J. A.; IGLESIAS, I.; ALFONSO, B. F.; ESPINA, A.; TROBAJO, C.; GARCIA, J. R. Reducing the effects of noise in the calculation of activation energy by the Friedman method. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 151, p. 146–152, 2016.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, 2016.

JANKOVIC, B. The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of Brazilian oil shale : Application of the Weibull probability mixture model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 111, p. 25–36, 2013.

JANKOVIC, B.; STOPIC, S.; BOGOVIC, J.; FRIEDRICH, B. Kinetic and thermodynamic investigations of non-isothermal decomposition process of a commercial silver nitrate in an argon atmosphere used as the precursors for ultrasonic spray pyrolysis ( USP): The mechanistic approach. **Chemical Engineering and Processing : Process Intensification**, v. 82, p. 71–87, 2014.

JANKOVIĆ, B. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 1, p. 128–135, 2008.

KANAUJIA, P. K.; SHARMA, Y. K.; GARG, M. O.; TRIPATHI, D.; SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 55–74, 2014.

KHAN, A. S.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; KAIT, C. F.; ULLAH, Z.; SARWONO, A.; WILFRED, C. D. Pyrolysis Kinetics of 1-Propyronitrile Imidazolium Trifluoroacetate Ionic Liquid using Thermogravimetric Analysis. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 1332–1339, 2016.

KHAWAM, A. **Application of solid-state kinetics to desolvation reactions**. Phd Thesis, University of Iowa, 2007.

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

KIM, S.; EOM, Y. Estimation of kinetic triplet of cellulose pyrolysis reaction from isothermal kinetic results. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 409–414, 2006.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KLASS, D. L. Energy from Biomass and Wastes : 1985 Update and Review. **Resources and Conservation**, v. 15, n. April 1986, p. 7–84, 1987.

KLASS, D. L. **Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals**, Elsevier Inc, 1998.

KREVELEN, D. V., HEERDEN, C. V., & HUNTJENS, F. (1951). Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**, 30, 253–259

LIU, Z.; HU, J.; ZHANG, H.; XIAO, R. Thermal Decomposition Characteristics of Chinese Fir. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 5014–5024, 2013.

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.

LÓPEZ-BELLIDO, L.; WERY, J.; LÓPEZ-BELLIDO, R. J. Energy crops: Prospects in the context of sustainable agriculture. **European Journal of Agronomy**, v. 60, p. 1–12, 2014.

MANYÁ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 434–441, 2003.

MANIATIS, K. **Progress in Biomass Gasification: An Overview**. In: BRIDGWATER, A. V. Progress in Thermochemical Biomass Conversion. Blackwell Science Ltd, 2001.

MATALI, S.; RAHMAN, N. A.; IDRIS, S. S.; YAACOB, N.; ALIAS, A. B. Lignocellulosic Biomass solid Fuel Properties Enhancement via Torrefaction. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 671–678, 2016.

MATSUOKA, S.; KENNEDY, A. J.; GUSTAVO, E.; SANTOS, D.; TOMAZELA, A. L.; RUBIO, L. C. S. Energy Cane : Its Concept, Development, Characteristics, and Prospects. **Advances in Botany**, v. 2014, 2014.

MESA-PÉREZ, J. M. Rocha, J. D; Barbosa-Cortez, L. A.; Penedo-Medina, M.; Luengoe, C. A.; Cascarosa, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, 2013.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. July 2001, p. 37–46, 2002.

MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 614–621, 2014.

MISHRA, G.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 282–288, 2015.

MIURA, K.; MAKI, T. A Simple Method for Estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the Distributed Activation Energy Model. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 11, p. 864–869, 1998.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 848–889, 2006.

MOINE, E. C.; TANGARFA, M.; KHACHANI, M.; HAMIDI, A. E.; HALIM, M.; ARSALANE, S. Thermal oxidation study of Moroccan oil shale : A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure. **Fuel**, v. 180, p. 529–537, 2016.

MOORE, P. H.; PATERSON, A. H.; TEW, T. **Sugarcane : The Crop , the Plant , and Domestication**. In: Sugarcane: Physiology, Biochemistry, and Functional Biology. John Wiley & Sons, INC., 2014.

MORIANA, R.; ZHANG, Y.; MISCHNICK, P.; LI, J.; EK, M. Thermal degradation behavior and kinetic analysis of spruce glucomannan and its methylated derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 60–70, 2014.

MURUGAN, P. MAHINPEY, N.; JOHNSON, K. E.; WILSON, M. Kinetics of the Pyrolysis of Lignin Using Thermogravimetric and Differential Scanning Calorimetry Methods. **Energy & Fuels**, v. 1, n. 8, p. 2720–2724, 2008.

OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN, Y.; KIM, C. H.; KIM, Y. H.; CHUNG, T. S.; WON, H. P.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 15, p. 2376–2391, 2005.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1–2, p. 1–56, 2010.

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

OUNAS, A.; Aboulkas, A.; El harfi; K, Bacaoui, 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.

PAPARI, S.; HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil : Focus on kinetic models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1580–1595, 2015.

PARK, Y.; YOO, MYUNG 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.

PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**, v. 44, n. 1, p. 1067–1077, 2012.

PEREJÓN, A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions . A New Deconvolution Procedure. **The journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 1780–1791, 2011.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. 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.

PISKORZ, J. A. N.; RADLEIN, D. ST. A. G.; SCOTT, D. S.; CZERNIK, S. Pretreatment of wood and cellulose of sugars by fast pyrolysis for production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 16, p. 127–142, 1989.

PISUPATI, S. V; TCHAPDA, A. H. **Termochemical Processing of Biomass**. In: RAVINDRA, P. (Ed.). *Advances in Bioprocess Technology*. Ed. Springer, 2015.

PLEASE, C. P.; MCGUINNESS, M. J.; MCELWAIN, D. L. S. Approximations to the distributed activation energy model for the pyrolysis of coal. **Combustion and Flame**, v. 133, p. 107–117, 2003.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 15, p. 1715–1720, 1996.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; BARONI, E. DE G.; TINOCO-NAVARRO, L. K.; TANNOUS, K. **Modeling the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis**. In: Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management, TANNOUS, K. ed IGI Global 2015.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Thermal decomposition of sugarcane straw , kinetics and heat of reaction in synthetic air. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 231–239, 2016.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, 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.

SAIDUR, R.; ABDELAZIZ, E. A.; DEMIRBAS, A.; HOSSAIN, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262–2289, 2011.

SALIM, S. M. **Thermochemical Conversion of Biomass: Acid Catalysed Pathways and Kinetics of Cellulose Pyrolysis**. National University of Singapore, 2012.

SELEIMAN, M. F.; SANTANEN, A.; JAAKKOLA, S.; EKHOLM, P.; HARTIKAINEN, H.; STODDARD, F. L.; MÄKELÄ, P. S. A. Biomass yield and quality of bioenergy crops grown with synthetic and organic fertilizers. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 477–485, 2013.

SENNECA, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 1, p. 87–97, 2007.

SHAFIZADEH, F.; FURNEAX, R. H.; STEVENSON, T. T. Some reactions of levoglucosenone. **Carbohydrate Research**, v. 71, p. 169–191, 1979.

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.

SHAMPINE, L. F.; REICHELT, M. W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.

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

SHEN, D.; ZHANG, L.; XUE, J.; GUAN, S.; LIU, Q.; XIAO, R. Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 363–371, 2015.

SIMON, P. Isoconversional Methods: Fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123–132, 2004.

SORIA-VERDUGO, A.; GOOS, E.; GARCÍA-HERNANDO, N. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 360–371, 2015.

SVOBODA, R.; MÁLEK, J. Applicability of Fraser – Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. January, 2013.

TEW, T. L.; COBILL, R. M. Genetic Improvement of Sugarcane (*Saccharum* spp.) as an Energy Crop. **Genetic Improvement of Bioenergy Crops**. p273-294, 2008

TRAN, K.; BACH, Q.-V.; TRINH, T. T.; SEISENBAEVA, G. Non-isothermal pyrolysis of torrefied stump – A comparative kinetic evaluation. **Applied Energy**, v. 136, p. 759–766, 2014.

TRNINIĆ, M.; WANG, L.; VÁRHEGYI, G.; GRØNLI, M.; SKREIBERG, Ø. Kinetics of corncob pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 4, p. 2005–2013, 2012.

VÁRHEGYI, G.; JAKAB, E.; MCADAM, K.; LIU, C.; CZÉGÉNY, Z. Tobacco pyrolysis . Kinetic evaluation of thermogravimetric – mass spectrometric experiments. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 310–322, 2009.

VARHEGYI, G.; ANTAL JÚNIOR, M. J. Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose , Hemicellulose , and Sugar Cane Bagasse. **Energy & Fuels**, n. 11, p. 329–335, 1989.

VELDEN, M. V. DE; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals , kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, 2010.

VESES, A.; AZNAR, M.; LOPEZ, J. M.; GARCIA, T.; CALLÉN, M.; MURILLO, R. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**, n. February 2015, 2016.

VIATOR, R. P.; RICHARD JUNIOR, E. P. Sugar and energy cane date of planting effects on cane , sucrose , and fiber yields. **Biomass and Bioenergy**, v. 40, p. 82–85, 2012.

VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 49, n. 3, p. 1493–1499, 1997.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics**, Chapter 13, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Ed Elsevier, v. 5, 2008.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, 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, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S.; CHRISSE, K.; DI LORENZO, M. L.; KOGA, N.; PIJOLAT, M.; RODUIT, B.; SBIRRAZZUOLI, N.; SUÑOL, J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v. 590, p. 1–23, 2014.

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 Modeling**, v. 36, n. 1, p. 42–45, 1996.

WEERACHANCHAI, P.; TANGSATHITKULCHAI, C.; TANSATHITKULCHAI, M. Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass. **Suranaree Journal of Science Technologies**, v. 17, n. 4, p. 387–400, 2010.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.

WHITE, L. P.; PLASKETT, L. G. **Biomass as Fuel**. Academic Press, London, 1981.

ZAAFOURI, K.; BEN, A.; TRABELSI, H.; KRICHAH, S.; OUERGHI, A.; AYDI, A.; ALBERTO, C.; ANDRÉ, Z.; NAOUI, S.; BERGAOUI, L. Enhancement of biofuels

production by means of co-pyrolysis of *Posidonia oceanica* ( L .) and frying oil wastes: Experimental study and process modeling. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 387–398, 2016.

ZANATTA, E. R.; REINEHR, T. O.; AWADALLAK, J. A.; KLEINÜBING, S. R.;SANTOS, J. B. O.;BARICCATTI, R. A.;ARROYO, P. A.; SILVA, E. A., DA. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–9, 2016.