DANIELA ANDRESA MORTARI

Emprego de análise térmica e forno tubular de queda livre (DTF) para estudar a eficiência térmica de carvões minerais, bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas.

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: **Térmicas e Fluidos**

Orientador: **Profa. Dra. Paula Manoel Crnkovic**

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA VERSÃO CORRIGIDA. A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-SE JUNTO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA EESC-USP

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M887e

Mortari, Daniela Andresa
Emprego de análise térmica e forno tubular de queda livre (DTF) para estudar a eficiência térmica de carvões minerais, bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas / Daniela Andresa Mortari; orientadora Paula Manoel Crnkovic. São Carlos, 2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluídos -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Análise térmica. 2. Bagaço de cana. 3. Carvão mineral. 4. Emissões. 5. DTF. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **DANIELA ANDRESA MORTARI.**

Título da tese: "Emprego de análise térmica e forno tubular de queda livre (DTF) para estudar a eficiência térmica de carvões minerais, bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas".

Data da defesa: 03/06/2015

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Profa. Dra. **Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic (Orientadora)** (Centro Universitário de Araraquara/UNIARA)	Aprovada
Prof. Dr. **Josmar Davilson Pagliuso** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovada
Profa. Dra. **Ivonete Ávila** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Guaratinguetá)	Aprovada
Profa. Dra. **Arai Augusta Bérnardez Pécora** (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)	APROVADA
Dr. **Salvdor Claro Neto** (Instituto de Química de São Carlos/IQSC)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenheira Mecânica:
Prof. Associado **Gherhardt Ribatski**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho aos meus pais Eulália e Laercio.

O desenvolvimento desta pesquisa foi financiado pela FAPESP (Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo).

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço à minha orientadora Dra. Paula M. Crnkovic pelas ideias relacionadas ao projeto e por todos os ensinamentos.

Em especial, também agradeço os técnicos Hélio Donizete Trebi e Jorge Nicolau dos Santos por toda ajuda direta no desenvolvimento desta pesquisa (suporte técnico), pela dedicação, paciência, prontidão, ensinamentos e amizade.

À FAPESP (Fundação de apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os professores, funcionários e amigos do NETeF, incluindo os professores Antônio Moreira dos Santos, Josmar Davilson Pagliuso, Geraldo Lombardi, Fernando Milioli, Oscar Hernandez, Gherhardt Ribatisk e Ivonete Ávila. Os técnicos Jose Bogni, Roberto Pratavieira, Roberto Lourenço e Luchesi. Os colegas de grupo Marina Britto, Carlos E. Mendes Braz, Glauber Cruz, Lilian, Márcia, Larissa, Diana, Patrícia e Lucas. Obrigada por tantos ensinamentos.

Agradeço à minha família por toda base e amor e, aos meus amigos externos à USP, incluindo a Trupe Uaah por todos os bons momentos que me proporcionaram durante o desenvolvimento desta tese.

Resumo

MORTARI, D. A. **Emprego de análise térmica e forno tubular de queda livre (DTF) para estudar a eficiência térmica de carvões minerais, bagaço de cana-de-açúcar e suas misturas.** 2015, 263p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

No desenvolvimento deste estudo avaliou-se o comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar, dois carvões minerais (CE4500 e PSOC1451), e suas misturas (75%carvão/25%bagaço) nas seguintes atmosferas: 80%N_2/20%O_2 (combustão convencional), 80%CO_2/20%O_2 (simulando oxi-combustão), 100% CO_2, 100% N_2 e 100% O_2. Por meio da caracterização físico-química dos materiais e da análise térmica foram avaliados os perfis de decomposição térmica dos materiais, eventos entálpicos, determinação da energia de ativação, a influência da atmosfera na decomposição, emissões de SO_2, CO_2, NO e CO, a capacidade de queima, os resíduos e o efeito de sinergismo. As principais técnicas empregadas neste estudo foram análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e um reator tubular de queda livre (DTF - Drop Tube Furnace), desenvolvido no decorrer deste estudo. Os resultados termogravimétricos mostraram que a decomposição térmica do bagaço ocorre com maiores taxas de reação e picos exotérmicos mais intensos comparados aos carvões. Tal comportamento é atribuído ao alto teor de material volátil presente no bagaço. Esta característica do bagaço também promove a obtenção de menores valores de energia de ativação (E_α) na etapa inicial da decomposição térmica (30 kJ mol^{-1} comparados a 126 kJ mol^{-1} para o CE 4500 e 100 kJ mol^{-1} para o PSOC 1451), que confirmam a maior facilidade no processo de ignição do bagaço em relação aos carvões. Em relação ao efeito da atmosfera, quando N_2 é substituído por CO_2 observa-se aumento de 6 vezes nos valores iniciais de energia de ativação para o bagaço de cana (E_α inicial passa de 30 kJmol^{-1} para 170 kJ mol^{-1}). Contudo, efeito contrário é observado para os carvões (E_α inicial diminui de 200 para 130 kJ mol^{-1} para o CE 4500 e de 100 para 75 kJ mol^{-1} para o PSOC 1451). A diferença de comportamento do bagaço em relação aos

carvões é atribuída ao mecanismo de difusão do material volátil durante a decomposição térmica considerando a escala de análise aplicada. Os resultados obtidos em DTF mostraram que, quando o processo ocorre sob atmosfera contendo CO_2 (típica de oxi-combustão), para todos os materiais as emissões de NO são até 34% inferiores àquelas feitas sob atmosfera de ar. Entretanto, efeito contrário é observado para as emissões de CO. Em relação às emissões de SO_2, nenhuma tendência pode ser observada. O rendimento da queima do bagaço foi 50% superior em atmosfera de ar devido à facilidade da ignição nesta atmosfera. Para o carvão CE 4500, os maiores rendimentos de queima foram obtidos em atmosferas contendo CO_2 (8% a menos de material não queimado comparado aos resíduos obtidos em ar sintético). Em relação ao estudo de sinergismo, as técnicas de análise utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa não apresentaram embasamento suficiente para comprovar positivamente a interação entre os materiais. Para ambas as misturas também não se evidenciaram alterações de comportamento em função da atmosfera utilizada.

Palavras-chave: decomposição térmica, bagaço de cana-de-açúcar, carvão mineral, emissões, DTF.

Abstract

MORTARI, D. A. **Use of thermal analysis and Drop Tube Furnace (DTF) to evaluate the thermal efficiency of mineral coal, sugarcane bagasse and their mixtures.** 2015, 261p. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

This study evaluates the thermal behavior of sugar cane bagasse, two bituminous coals (CE 4500 and PSOC 1451) and blends composed of 75%coal/25%bagasse under 80%N_2/20%O_2 (conventional combustion), 80%CO_2/20%O_2 (oxy-fuel combustion simulation), 100% CO_2, 100% N_2 and 100% O_2 atmospheres. The evaluations were conducted by means of ultimate analysis, Thermogravimetric analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA) and DTF (developed in this study) – which includes thermal decomposition profiles, determination of activation energy, evaluation of atmosphere and interaction effects on the blends, evaluation of SO_2, CO_2, NO e CO emissions, burning yield and residues analysis. The results show the high content of volatile matter in the bagasse leads to a high rate reaction during the thermal decomposition of the material in comparison to coals, hence, a higher intensity of exothermic events. Such a characteristic of the bagasse also influences the first step of the thermal decomposition and leads to a lower activation energy (E_α) (30 kJ mol^{-1}) in comparison with the values obtained for coals (126 kJ mol^{-1} for CE 4500 and 100 kJ mol^{-1} for PSOC 1451). When N_2 was replaced by CO_2, the activation values obtained in the first step of the bagasse decomposition increased from 30 kJmol^{-1} to 170 kJ mol^{-1}. However, an opposite effect was observed for both coals (E_α decreased from 200 to 130 kJ mol^{-1} for CE 4500 and from 100 to 75 kJ mol^{-1} for PSOC 1451). The difference was attributed to the volatile mechanism of the matter diffusivity during the thermal decomposition. The atmospheres applied did not affect the thermal decomposition behavior of the blends. Regarding the DTF results, under CO_2 atmosphere, all materials showed lower NO emissions in comparison to air atmosphere - NO emissions were up to 34% lower than those in air atmosphere. However, the CO emissions were lower in the CO_2 environment. No trend could be observed regarding SO_2 emissions. The bagasse burning efficiency was 50% higher in air environment due to the easy ignition under such atmosphere. For coals, higher burning efficiency and lower activation values were achieved under CO_2 atmosphere (8% higher).

Regarding the study of synergism, the analytical techniques applied did not confirm the interaction between the materials.

Keywords: thermal decomposition, sugar cane bagasse, coal, emissions, DTF.

Lista de Figuras

Figura 1: Formatos dos alimentadores apresentados por Kim *et al* 2008. 52

Figura 2: Curva de Arrhenius. 65

Figura 3: Forno tubular. (a) vista frontal do forno, (b) esquema do interior do forno com detalhes do sistema de termopares. 72

Figura 4: Módulo superior com sistema de alimentação acoplado (I), tomadas dos termopares (II), suporte de alumina com termopares (III) e sistema de alimentação de gases (IV). 72

Figura 5: Suporte de alumina utilizado para ajustar os termopares em diferentes alturas do forno. (a) suporte superior completo, (b) tubo de alumina acoplado com as tomadas dos termopares e (c) distribuição dos furos. 73

Figura 6: (a) e (b) forno tubular sem modificações e (c) forno após modificações com flange de aço inoxidável com coletor de particulados e saída dos gases para análise. 73

Figura 7: Filtro com a amostra de carvão colhida após teste. 74

Figura 8: Disposição das resistências elétricas no forno tubular. 75

Figura 9: Distribuição dos termopares utilizando um tubo de alumina para cada um dos três termopares. 75

Figura 10: Reator DTF. 76

Figura 11: Esquema DTF – disposição dos termopares internos. 77

Figura 12: Saída dos gases de exaustão do reator DTF – procedimento de limpeza. 79

Figura 13: Suporte de filtro e filtro utilizados nos experimentos. 79

Figura 14: Segundo filtro do sistema de limpeza de gases. 79

Figura 15: Filtro de lã de vidro e suporte do filtro 3 do sistema de limpeza de gases. 80

Figura 16: Variação da concentração de O_2 e CO_2 de três diferentes experimentos no DTF.. 81

Figura 17: Primeiro alimentador testado: mecanismo – parafuso de Arquimedes, transporte por rosca. 83

Figura 18: Segundo alimentador desenvolvido: mecanismo – Parafuso de Arquimedes, transportador por rosca contendo um recipiente tubular para armazenamento de amostra. 84

Figura 19: Terceiro alimentador testado: mecanismo – dosador vibratório (a) primeira fase de desenvolvimento (material PVC), (b) alimentador final (material: aço-inox) e (c) interior do alimentador. 85

Figura 20: Calibração do alimentador 3 com bagaço de cana. 86

Figura 21: Teste de alimentação com o bagaço de cana no alimentador 3 86

Figura 22: Calibração do alimentador 3 com carvão. 87

Figura 23: Teste de alimentação com o carvão no alimentador 3. 88

Figura 24: Roscas testadas no alimentador 2 para alimentação de carvões. 88

Figura 25: Agitador acoplado ao alimentador 2. 89

Figura 26: Curva de calibração do alimentador 2 com vazão de carvão de 800mg/min. 90

Figura 27: Carvão CE 4500 após ser queimado no forno tubular – teste 1. 91

Figura 28: Carvão CE 4500 após ser queimado no forno tubular, com vazão mássica de 500mg min^{-1} – teste 2. 91

Figura 29: (a) Carvão CE4500 queimado no forno tubular a 950°C, em atmosfera de ar. (b) Comparação entre o material queimado e natural. 92

Figura 30: Alimentador 4 – mecanismo – parafuso de Arquimedes, transportador por rosca. 93

Figura 31: Curvas de verificação da vazão mássica obtidas com o alimentador 4 utilizando-se carvão mineral CE4500. 94

Figura 32: Curva TG das cinzas produzidas no processo de combustão sob as atmosferas de N_2/O_2 e CO_2/O_2. 95

Figura 33: Imagens das cinzas captadas no DTF após (a) oxi-combustão e (b) combustão do bagaço de cana-de-açúcar obtidas em um microscópio. 95

Figura 34: Esquema da organização das três etapas do sistema experimental. 97

Figura 35: Etapas da trituração do bagaço de cana-de-açúcar. (I) material natural, (II) material triturado (Ø > 105 µm) e (III) material final após trituração (74 < Ø <105 µm). ..100

Figura 36: Esquema do forno DTF em escala. 104

Figura 37: Sistema experimental do DTF composto por (I) DTF, (II) filtros, (III) condensador, (IV) bomba, (V) rotâmetro, (VI) analisador, (VII) sensor de umidade, (VIII) medidor de temperatura e (IX) sistema para aquisição de dados. 106

Figura 38: Isoterma de adsorção e dessorção do (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) PSOC 1451 e (c) CE 4500. 110

Figura 39: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE 4500 e (c) carvão PSOC 1451. 111

Figura 40: Imagem obtida por MEV das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.....112

Figura 41: Curvas TG e DTG da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. 113

Figura 42: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE 4500, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. 114

Figura 43: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC 1451, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C min^{-1}. 115

Figura 44: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do (a) mistura CE 4500/Bag com definição dos eventos e (b) mistura PSOC 1451/Bag, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C min^{-1}.....116

Figura 45: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1}.....119

Figura 46: Curvas DTA da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar a 20°C min^{-1}, em cinco diferentes atmosferas. 120

Figura 47: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do carvão CE 4500 nas seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°C min^{-1}. 121

Figura 48: Curvas DTA da decomposição térmica do carvão CE 4500 a 20°C min^{-1}, em seis diferentes atmosferas. 122

Figura 49: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 nas seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°C min^{-1}. 123

Figura 50: Curvas DTA da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 a 20°C min^{-1}, em seis diferentes atmosferas. 124

Figura 51: (a) curvas TG obtidas nas razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 ^{o}C min^{-1} e (b) curva de conversão α *versus* T. 126

Figura 52: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 127

Figura 53: Curvas TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição. 128

Figura 54:(a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento. 129

Figura 55: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento. 129

Figura 56: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento. 130

Figura 57: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético – 3 razões de aquecimento. 130

Figura 58: Curvas E_{α} versus α em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2 considerando todos os eventos durante a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar. 132

Figura 59: Curvas E_{α} *versus* α em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2 da decomposição térmica do bagaço de cana. (a) primeiro evento; (b) Segundo evento e (c) terceiro evento. 132

Figura 60:Curvas E_{α} versus α em atmosfera de (a) 60%CO_2/40%O_2, (b) 100%O_2, (c) 100% CO_2 e (d) 100N_2 da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar. 134

Figura 61: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição – 25°C min^{-1}, atmosfera de ar. 135

Figura 62: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e três razões de aquecimento. 136

Figura 63: Curvas de Eα versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com três razões de aquecimento. 136

Figura 64: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – 3 razões de aquecimento..... 137

Figura 65: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão CE4500 em atmosfera de (a) Ar, (b) 80%CO_2, (c) 60%CO_2, (d) 100%O_2, (e) 100%CO_2 e (f) 100%N_2..... 138

Figura 66: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão PSOC1451 em atmosfera de (a) Ar, (b) 80%CO_2, (c) 60%CO_2, (d) 100%O_2, (e) 100%CO_2 e (f) 100%N_2..... 139

Figura 67: Emissões de (a) O_2, (b) CO_2, (c) NO, (d) SO_2 e (e) de CO obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 141

Figura 68: Divisão dos perfis das curvas de emissão. 142

Figura 69: Perfis de temperatura obtidos durante os experimentos em DTF do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE4500, (c) carvão PSOC1451, (d) mistura CE4500/Bag e (e) mistura PSOC1451/Bag em cinco diferentes atmosferas. 146

Figura 70: Emissões médias de O_2 e CO_2 obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag e atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2..... 149

Figura 71: Emissões médias de NO geradas na decomposição térmica do bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag em cinco diferentes atmosferas em 950°C no DTF. 150

Figura 72: Emissões médias de CO geradas na decomposição térmica do bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag em cinco diferentes atmosferas em 950°C no DTF. 152

Figura 73: Emissões médias de SO_2 obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag e atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2.154

Figura 74: Resíduos coletados após cada experimento no DTF obtidos para o bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC1451, mistura CE4500/Bag e mistura PSOC1451/Bag em atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2. 156

Figura 75: Curvas TG/DTG dos resíduos gerados durante os experimentos em DTF do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE 4500, (c) carvão PSOC 1451, (b) mistura PSOC 1451/Bag e (e) mistura CE 4500/Bag em cinco diferentes atmosferas e os materiais *in natura* para comparação..... 160

Figura 76: Curva TG (a) e DTG (b) do bagaço de cana, carvão CE 4500 e da mistura (25% bagaço/75% carvão), em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. 163

Figura 77: Curva TG (a) e DTG (b) do bagaço de cana, carvão PSOC 1451 e da mistura (25% bagaço/75% carvão), em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. 163

Figura 78: Curvas TG (a) e DTG (b) teórica e experimental da mistura de bagaço de cana com o carvão PSOC 1451, em atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. 165

Figura 79: Curvas TG (a) e DTG (b) teórica e experimental da mistura de bagaço de cana com o carvão CE4500, em atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}. ... 165

Figura 80: Curvas E_{α} versus α de (a) CE 4500, bagaço de cana e mistura (25% bagaço/75% CE 4500) e (b) PSOC 1451, bagaço de cana e mistura (25% bagaço/75% PSOC 1451), em atmosfera de ar sintético. 167

Figura 81: Perfis de temperatura das misturas CE/Bag e PSOC/Bag em atmosfera de ar sintético, medidos nos termopares superiores e inferiores do DTF. 169

Figura 82: Emissões de (a) CO e (NO) das misturas dos materiais durante os experimentos no DTF em atmosfera de ar sintético. 170

Figura 83: Curvas TG/DTG dos resíduos gerados durante a combustão das misturas CE/Bag e PSOC/Bag no DTF em atmosfera de ar sintético. 170

Figura 84: Analisadores de gases Horibas. 189

Figura 85: Analisadores de gases – exemplo para calibração. 190

Figura 86: Horibas- entrada e saída dos gases para análise e calibração. 191

Figura 87: Esquema do sistema de limpeza de gases antigo. 192

Figura 88: Sistema de limpeza de gases. 192

Figura 89: Bancada experimental do sistema de limpeza de gases. Em destaque, válvula utilizada para calibração. 193

Figura 90: Janela de comandos do programa SOPAS utilizado para calibração do analisador SICK. 194

Figura 91: Esquema do sistema de aquisição de dados implementado. 196

Figura 92: Sistema de aquisição. 196

Figura 93: Interface e o diagrama do software. 197

Figura 94: Painel frontal do software desenvolvido para o estudo do comportamento térmico e das emissões de gases. 198

Figura 95: Curvas (a) TG e (b) DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de ar sintético (80% N2), nas cinco razões de aquecimento: 10, 15, 20, 25 e 30 oC min-1. 199

Figura 96: Curvas (a) TG e (b) DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 80% CO2/20% O2 nas cinco razões de aquecimento..... 199

Figura 97: Curvas (a) TG e (b) DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 100% CO_2, nas cinco razões de aquecimento: 10, 15, 20, 25 e 30 $^{o}C\ min^{-1}$. 200

Figura 98: Curvas (a) TG e (b) DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana, em atmosfera de nitrogênio (100% N_2) nas cinco razões de aquecimento..... 200

Figura 99: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 60% CO_2/40% O_2 nas cinco razões de aquecimento. 200

Figura 100: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana, em atmosfera de oxigênio em cinco razões de aquecimento..... 201

Figura 101: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento. 201

Figura 102: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 80% CO_2/ 20% O_2 nas cinco razões de aquecimento..... 202

Figura 103: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 202

Figura 104: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 60% CO_2/ 40% O_2 nas cinco razões de aquecimento..... 202

Figura 105: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 100% O_2 nas cinco razões de aquecimento. 203

Figura 106: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento. 203

Figura 107: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 204

Figura 108: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 80% CO_2/20%O_2nas cinco razões de aquecimento..... 204

Figura 109: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 60% CO_2/40% O_2 nas cinco razões de aquecimento..... 204

Figura 110: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento. 205

Figura 111: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento. 205

Figura 112: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 205

Figura 113: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 80% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 206

Figura 114: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 60% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 206

Figura 115: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento. 206

Figura 116: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento. 207

Figura 117: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 207

Figura 118: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 80% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 208

Figura 119: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 60% CO_2 nas cinco razões de aquecimento. 208

Figura 120: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento. 208

Figura 121: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% O_2 nas cinco razões de aquecimento. 209

Figura 122: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento. 209

Figura 123: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 211

Figura 124: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 211

Figura 125:(a) Energia de ativação versus conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. 212

Figura 126: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%O_2. 212

Figura 127: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%CO_2. 212

Figura 128: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%N_2. 213

Figura 129: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de ar sintético. 213

Figura 130: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 213

Figura 131: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. 214

Figura 132: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%O_2..... 214

Figura 133: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%O_2..... 214

Figura 134: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%N_2..... 215

Figura 135: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético. 215

Figura 136: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento

(logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 215

Figura 137: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. 216

Figura 138: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%O_2. 216

Figura 139: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%CO_2. 216

Figura 140: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%N_2. 217

Figura 141: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de ar sintético. 217

Figura 142: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 217

Figura 143: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. 218

Figura 144: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 100%CO_2. 218

Figura 145: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do blend de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 100%N_2. 218

Figura 146: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de

carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de ar sintético. 219

Figura 147: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 219

Figura 148: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. 219

Figura 149: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 100%CO_2. 220

Figura 150: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 100%N_2..... 220

Figura 151: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 221

Figura 152: Curvas TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição. 221

Figura 153:(a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento. 222

Figura 154: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento. 222

Figura 155: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento. 223

Figura 156: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 60%CO_2 e cinco razões de aquecimento. 224

Figura 157: Curvas TG e DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 80%CO_2/20% com as divisões dos eventos de decomposição térmica tomados para o estudo cinético. 224

Figura 158: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 80%CO_2 e cinco razões de aquecimento. 225

Figura 159: Curvas de Eα versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 e (c) etapa 3 da decomposição do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2. 225

Figura 160: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 80%CO_2 e três razões de aquecimento. 226

Figura 161: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 e (c) etapa 3 da decomposição do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2 com três razões de aquecimento. 226

Figura 162: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição – 25°C min^{-1}, atmosfera de ar. 227

Figura 163: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento. 228

Figura 164: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com cinco razões de aquecimento. 228

Figura 165: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e três razões de aquecimento. 229

Figura 166: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com três razões de aquecimento. 229

Figura 167: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500, em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 com as divisões dos eventos de decomposição térmica tomados para o estudo cinético. ..230

Figura 168: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500 e (b) segundo evento– atmosfera de 80%CO_2 e cinco razões de aquecimento. 230

Figura 169: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2. 231

Figura 170: Curvas de conversão (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500 e (b) segundo evento– atmosfera de 80%CO_2 e três razões de aquecimento. 232

Figura 171: Curvas Eα versus α relacionas a (a) primeiro evento de decomposição e (b) segundo evento de decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 após a substituição de novos experimentos termogravimétricos. 233

Figura 172: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C. 235

Figura 173: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C. 236

Figura 174: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C. 236

Figura 175: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C. 236

Figura 176: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C. 237

Figura 177: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C. 237

Figura 178: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C. 238

Figura 179: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C. 238

Figura 180: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C. 239

Figura 181: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C. 239

Figura 182: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C. 239

Figura 183: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C. 240

Figura 184: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C. 240

Figura 185: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950^oC. 241

Figura 186: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950^oC. 241

Figura 187: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de ar sintético em DTF a 950^oC. 241

Figura 188: Emissões provenientes da combustão do blend CE4500/Bag em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950^oC. 242

Figura 189: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950^oC. 242

Figura 190: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950^oC. 243

Figura 191: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de N_2 em DTF a 950^oC. 243

Figura 192: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera de ar sintético em DTF a 950^oC. 244

Figura 193: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950^oC. 244

Figura 194: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950^oC. 245

Figura 195: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 100%CO_2 em DTF a 950^oC. 245

Figura 196: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera de N_2 em DTF a 950^oC. 245

Figura 197: Emissões de NO geradas na decomposição térmica do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE4500, (c) carvão PSOC 1451, (d) mistura CE4500/Bag e (e) mistura PSOC1451/Bag e cinco diferentes atmosferas e 950^oC no DTF. 246

Figura 198: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o bagaço de cana. 247

Figura 199: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o carvão CE4500. 247

Figura 200: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o carvão PSOC1451. 247

Figura 201: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para a mistura CE4500/Bag. 247

Figura 202: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para a mistura PSOC1451/Bag. 248

Lista de Tabelas

Tabela 1: Levantamento de alimentadores desenvolvidos por pesquisadores. Dados levantados por Suri e Horio, 2009. 49

Tabela 2: Formatos dos alimentadores apresentados por Suri e Horio, 2009. (complemento da Tabela 1). 51

Tabela 3: Resultados cinéticos obtidos por Wang *et al.*, (2012) para o segundo e terceiro estágio da combustão da palha e casca de arroz, palha de milho e serragem. 62

Tabela 4: Análise elementar e massa atômica de cada elemento do carvão CE 4500. 67

Tabela 5: Dimensões das roscas testadas no alimentador 2 usado no sistema de alimentação de carvões em forno tubular. 89

Tabela 6: Vazões mássicas obtidas na verificação do alimentador 4. 93

Tabela 7: Valores físicos médios referentes aos processos de dessorção do bagaço de cana-de-açúcar, carvão CE 4500 e carvão PSOC 1451. 109

Tabela 8: Composição química do carvão PSOC 1451, do carvão CE 4500 e do bagaço de cana-de-açúcar. 111

Tabela 9: Composição química do carvão PSOC 1451, do carvão CE 4500 e do bagaço de cana-de-açúcar obtida pela Central Analítica. 111

Tabela 10: Valores de taxa máxima de reação e temperatura de inicio, final e de pico de cada evento da decomposição térmica das misturas a $20^{o}C\ min^{-1}$. 117

Tabela 11: Valores de E_{α} mínimo, máximo, médio e desvio padrão referentes á decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de ar sintético. 127

Tabela 12: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 130

Tabela 13:Valores mínimos, máximo, médios e os desvios de E_α para ambos os estudos: considerando uma única etapa e considerando três etapas, em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2. 132

Tabela 14: Valores mínimo, máximo, médio e o desvio padrão de E_α para ambos os estudos: considerando uma única etapa e considerando três etapas, em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2..... 133

Tabela 15: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – três razões de aquecimento. 137

Tabela 16: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando etapa única de decomposição térmica do carvão CE 4500 nas 6 atmosferas de estudo – três razões de aquecimento. 138

Tabela 17: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando etapa única de decomposição térmica do carvão PSOC1451 nas 6 atmosferas de estudo – três razões de aquecimento. 139

Tabela 18: Valores médios e desvios das emissões de O_2, CO_2, CO, NO e SO_2 obtidos nos experimentos de combustão do bagaço de cana. 143

Tabela 19: Emissões teóricas de CO_2, NO e SO_2 do bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451 e misturas CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag, simulando atmosfera de ar sintético. 155

Tabela 20: Emissões obtidas experimentalmente de CO_2, O_2, CO, NO e SO_2 do bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451 e mistura CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag, em atmosfera de ar sintético. 155

Tabela 21: Quantidade de resíduos e análise de material volátil remanescente, carbono fixo remanescente e cinzas geradas (em gramas e porcentagem) durante os processos térmicos no DTF. 157

Tabela 22: E_α médios e desvios padrão referentes à decomposição térmica do CE 4500, PSOC 1451, bagaço de cana e as misturas PSOC 1451/Bag e CE 4500/Bag. 168

Tabela 23: Emissões de NO e CO esperadas e obtidas levando em consideração as proporções de cada componente na mistura para ambas as misturas. 171

Tabela 24: Modelos e fundos de escala dos analisadores de gases..... 189

Tabela 25: Faixa de análise do analisador SICK para cada gás. 192

Tabela 26: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. 223

Tabela 27: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2. 225

Tabela 28: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2 - três razões de aquecimento. 226

Tabela 29: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – cinco razões de aquecimento. 228

Tabela 30: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – três razões de aquecimento. 229

Tabela 31: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – cinco razões de aquecimento. 231

Tabela 32: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – três razoes de aquecimento. 231

Tabela 33: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – três razoes de aquecimento após a substituição de novos experimentos termogravimétricos. 232

Tabela 34: Resumo dos valores de Eα calculados para o bagaço de cana, carvão CE 4500 e PSOC 1451. 233

Tabela 35: Cálculo da integral da curva obtida para as emissões em DTF. 246

Nomenclatura

A - Fator pré-exponencial

ASAP2020 – Acelerated Surface Area ADN Porosimetry System – Micromeritics

ASU - Air Separation Unit

BEM - Balanço Energético Nacional

BET – Método de adsorção e dessorção de Brunauer, Emmett e Teller

CE4500/Bag – Mistura de carvão e bagaço de cana-de-açúcar

CF - Carbono Fixo

CH_4- Metano

CO - Monóxido de carbono

CO_2 - Dióxido de carbono

CZ - Cinzas

$d\alpha/dt$ - Taxa de reação

$D_{P.\ ds}$ - Diâmetro de poros no processo de dessorção

$D_{P.ads}$ - Diâmetro de poros no processo de adsorção

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA - Análise Térmica Diferencial

DTF - Drop Tube Furnace / Reator Tubular de Queda Livre

DTG - Derivada da curva termogravimétrica

E_α - Energia de ativação

GB – Grânulos de vidro

H - Hidrogênio

H/C - Razão hidrogênio carbono

H/N - Razão hidrogênio nitrogênio

H_2O - Formula da água

JV - Válvula tipo J

k - Taxa de reação

LS - Loop-seal

LV - Válvula tipo L

m - massa

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MV - material volátil

N_2 - Gás nitrogênio

NETeF - Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos

NO - Óxido de nitrogênio

NOx - Óxidos de nitrogênio (NO, NO_2)

O/C - Razão oxigênio carbono

O_2 - Gás oxigênio

OH - Hidróxido

p_{med} - Pressão média

p_{ref} - Pressão referência

PSOC 1451 -

PSOC 1451/Bag - Mistura de carvão PSOC 1451 e bagaço de cana-de-açúcar

R - Constante universal dos gases

SO_2 - Dióxido de enxofre

T med - Temperatura média

T ref - Temperatura de referência

T - Temperatura

t - Tempo

T1 - termopar superior

T2 - termopar inferior

TG - Curva termogravimétrica

TGA - Análise termogravimétrica

U_1 - Velocidade do gás primário

U_2 - Velocidade do gás secundário

$U_{2,b}$ - Velocidade do gás secundário

$U_{2,v}$ - Velocidade do gás na seção vertical

UNICA - União da Indústria de cana-de-açúcar

$V_{P.Ads}$ - Volume de poros no processo de adsorção do nitrogênio

$V_{P.Ds}$ - volume de poros no processo de dessorção do nitrogênio

α - Função da conversão

β - razão de aquecimento

Lista de Apêndices

Apêndice 1: Sistema de análise de gases 189

Apêndice 2: Sistema de aquisição de dados 195

Apêndice 3: Resultados Termogravimétricos – Curvas TG e DTG da decomposição térmica dos materiais. 199

Apêndice 4: Curvas E_α *versus* α e $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ versus $1/T\alpha$ do bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC 1451 e misturas. 211

Apêndice 5: Resultados das emissões de SO_2, CO, NO, CO_2 e O_2 dos experimentos feitos em triplicata no DTF. 235

Sumário

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 43

1.1. INTRODUÇÃO 43

1.2. OBJETIVOS 45

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 47

2.1 OXI-COMBUSTÃO 47

2.1. SISTEMAS DE ALIMENTAÇÃO 48

2.2 EMPREGO DE BIOMASSA, CARVÃO E MISTURAS 53

2.3 ANÁLISE TÉRMICA E ESTUDO CINÉTICO 57

2.1.1 Model Free Kinetics 59

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 63

3.1. MODEL FREE KINETICS 63

3.2. CÁLCULOS RELACIONADOS À COMBUSTÃO 65

4 DESENVOLVIMENTO E OPERAÇÃO DO REATOR TUBULAR DE QUEDA LIVRE (DTF – DROP TUBE FURNACE) 71

4.1. DESENVOLVIMENTO DO DTF 71

4.2. EXPERIMENTOS PRELIMINARES NO DTF. 78

5 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO 83

6 SISTEMA EXPERIMENTAL 97

6.1. MATERIAIS 97

6.1.1 Amostras 97

6.1.2 Gases 98

6.1.3 Equipamentos 98

6.2. METODOLOGIA 99

6.2.1 Caracterização dos materiais 100

Porosimetria 100

Microscopia Eletrônica de Varredura 101

6.2.2 Análise térmica – TGA e DTA 101

Aplicação do modelo cinético 102

Efeito de sinergismo em TG *103*
6.2.3 Reator DTF *103*

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO 109

7.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS 109
7.1.1 Porosimetria *109*
7.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura *111*
7.2. ANÁLISE TÉRMICA – TGA E DTA 113
7.2.1 Decomposição Térmica *113*
7.2.2 Efeito das diferentes atmosferas por TGA e DTA *119*
7.2.3 Determinação da energia de ativação (E_α) do processo de decomposição térmica nas diferentes atmosferas *125*
7.3. DTF 141
7.4. EFEITO DE SINERGISMO 163

8 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 173

8.1. CONCLUSÕES 173
8.2. TRABALHOS FUTUROS 176

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 178

APÊNDICES 187

Apresentação da tese

O desenvolvimento deste trabalho de doutoramento é apresentado em 8 capítulos.

O primeiro capítulo descreve a introdução com as justificativas deste estudo e os objetivos, gerais e específicos.

O segundo capítulo refere-se á revisão bibliográfica, com os principais trabalhos utilizados como base nesta pesquisa. Em seguida, o capitulo três apresenta a fundamentação teórica do método matemático aplicado na determinação da energia de ativação (E_α) e os cálculos empregados no estudo da combustão.

Nos capítulos quatro e cinco são descritos detalhadamente todos os passos envolvidos no desenvolvimento do reator usado nesta pesquisa e os alimentadores de carvões e biomassas.

Durante a realização deste estudo, foram feitos 280 experimentos úteis. A metodologia é descrita no capítulo seis. Este capítulo está dividido em três grandes partes: 1. caracterização físico-química dos materiais, 2. Análise termogravimétrica – que envolve perfil de decomposição térmica dos materiais; determinação da energia de ativação, avaliação da influencia da atmosfera na decomposição e estudo de sinergismo e, 3. Análise térmica em DTF – que envolve avaliação das emissões, eficiência de queima, análise dos resíduos e estudo de sinergismo.

A apresentação dos resultados também é dividida como descrito na metodologia. No capítulo sete são expostos todos os resultados obtidos experimentalmente, as discussões e correlações.

Por fim, o capítulo oito mostra as conclusões finais deste estudo e sugere o desenvolvimento de novas pesquisas relacionadas a este tema como continuidade.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Com o objetivo de reduzir o uso de combustíveis fósseis e satisfazer a necessidade do aumento da demanda energética global, o desenvolvimento de tecnologias para a utilização da biomassa vem ganhando grande destaque.

Depois do carvão, petróleo e gás natural, a biomassa é a quarta fonte de energia mais abundante constituída por carbono (Dong *et al.*, 2010). O uso de biomassas é de grande interesse em processos térmicos, pois além de ser um material renovável, sustentável e economicamente viável, ainda contribui na redução de emissões de poluentes. É uma fonte de carbono neutro, uma vez que o dióxido de carbono liberado é reintegrado no ciclo geoquímico do carbono.

O Brasil é um país com uma área agricultável de 350 milhões de hectares (Relatório da Empresa de Pesquisas Energéticas, 2014), portanto com um grande potencial de produção de resíduos agrícolas para serem aplicados na geração de energia. Visando esta finalidade, a cana-de-açúcar ocupa uma posição de destaque, pois, em processos de produção de álcool e açúcar, 25% da matéria prima utilizada correspondem aos resíduos. No Brasil, com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), em 1975, houve incentivo da diversificação da atuação da indústria açucareira, ampliando a área plantada com cana-de-açúcar e implantando destilarias de etanol. Com isso, diminuiu a vulnerabilidade energética do país em relação à crise mundial do petróleo (União da Indústria de cana-de-açúcar - UNICA). Hoje o país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a produção de cana-de-açúcar em 2010 alcançou 627,3 milhões de toneladas (Relatório final BEN 2011). A safra de 2013/2014 alcançou 596,936 milhões de toneladas na região Centro-Sul (UNICA). No processo de moagem da cana, cada

tonelada gera, aproximadamente, 260 quilogramas de bagaço. Portanto, em 2010 estimou-se a geração de, aproximadamente, 1,6 x 10^{11} kg desta biomassa. Todas as 440 usinas produtoras de etanol já utilizam o recurso para suprir a demanda energética das próprias unidades, evitando comprar eletricidade de concessionárias (UNICA). Sendo assim, o Brasil apresenta um cenário promissor para o desenvolvimento deste estudo como maior produtor de cana-de-açúcar e, consequentemente, bagaço de cana.

Embora o Brasil seja um país eminentemente agrícola devido suas condições geográficas e climáticas, possui grandes reservas de carvão mineral – 32,294 x 10^6 toneladas, localizadas principalmente na região sul do país (Relatório BEN 2013). O co-processamento utilizando biomassa e carvão mineral também é de grande interesse principalmente porque possibilita a redução das emissões de gases como gás carbônico (CO_2), óxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x)*, comparado à combustão de carvões puro (Kazanç *et al*. 2011). Em alguns processos industriais, a combustão de biomassa pura não se mostra muito atrativa para ser utilizado como único combustível devido à suas características de baixa densidade, alto conteúdo de umidade e baixo poder calorífico (Kazanç *et al*., 2011, Gao *et al.*, 2010, Rasul *et al.*, 2000).

Assim, a utilização de misturas de biomassa e carvão mineral é uma opção atrativa sob o ponto de vista energético, por possibilitar o uso de biomassa em plantas já existentes e ainda sem modificações significativas, o que viabiliza o uso destes materiais em processamentos térmicos a curto prazo e com baixos investimentos financeiros. Tratando-se de tecnologias avançadas, a oxi-combustão representa atualmente uma opção promissora por possibilitar a captura e estocagem de CO_2 (Wall *et al*. 2009), ou seja, pertence ao conjunto de tecnologias de CCS (Carbon Capture and Storage) (Toftegaard *et al.* , 2010).

Em processos de oxi-combustão, o meio reacional possui concentrações de CO_2 mais elevadas do que a combustão convencional, onde há a presença de N_2 (proveniente do ar que alimenta o processo). O aumento da concentração ocorre devido à recirculação dos gases provenientes da combustão e, portanto, possibilita a captura do CO_2 para ser estocado, evitando que seja emitido para a atmosfera.

No entanto, para ser possível a implantação tanto de novas tecnologias quanto o co-processamento de biomassa e carvão mineral, muitos aspectos técnicos precisam ainda ser esclarecidos. Neste contexto, conhecimentos fundamentais como as características físico-

*Não levando em consideração o transporte dos materiais.

químicas dos combustíveis e comportamento de decomposição térmica são inerentes ao desenvolvimento destas tecnologias eficientes.

A interação entre a biomassa e o carvão em diferentes atmosferas e os mecanismos de tais reações não são ainda bem compreendidos. Há na literatura estudos que utilizam técnicas em diferentes escalas para avaliar tais interações (Riaza *et al.* 2012; Krerkkainwan *et al.* 2014; Wu, *et al.* 2014; Duan *et al.* 2015). Dentre as técnicas em pequena escala, a análise térmica tem sido amplamente aplicada para avaliar o comportamento destes materiais.

Neste estudo, a decomposição térmica dos materiais foi avaliada em escala laboratorial – por meio de testes termogravimétricos que possibilitaram a avaliação do comportamento térmico, interação entre os materiais e cinética aparente; e, escala de bancada – por meio de um reator DTF (Drop Tube Furnace) que possibilitou a avaliação da queima de cada material e análise de emissões provenientes deste processo.

1.2. Objetivos

Objetivo geral:

Este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento térmico de biomassas, carvões minerais, e suas misturas em diferentes atmosferas, ou seja, atmosferas típicas do processo da oxi-combustão (CO_2/O_2), combustão convencional (N_2/O_2), pirólise (100% N_2) e em outras atmosferas contendo 100% CO_2 e 100% O_2.

Objetivos específicos:

- Determinar as características físico-químicas de 2 carvões betuminosos diferentes (1 carvão proveniente dos Estados Unidos e outro do Brasil) e uma biomassa (bagaço de cana-de-açúcar).

-Empregar a análise termogravimétrica (TGA) e o método “Model Free Kinetics” para determinar as energias de ativação dos carvões minerais puros, da biomassa pura e suas misturas quando submetidos aos processos térmicos em seis atmosferas diferentes.

- Verificar a existência de efeitos sinergéticos entre os carvões e o bagaço em atmosfera de ar sintético.

- Estudos empíricos de combustão dos diferentes materiais no reator DTF visando a determinação das emissões (SO_2, NO, CO_2 e CO).

- Avaliar o desempenho de alimentadores de biomassa com diferentes mecanismos.

- Relacionar os perfis das curvas de energia de ativação obtidas nas diferentes condições com a estrutura física dos materiais e as emissões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Oxi-combustão

A oxi-combustão é um processo na qual o combustível é queimado em uma atmosfera rica em O_2. Neste processo, o oxigênio, antes de entrar no queimador, é separado do ar por uma unidade de separação (ASU – air separation unit), assim o nitrogênio molecular é eliminado do meio da combustão e, portanto o fluxo de gases consistirá principalmente de CO_2 (concentrações de até 95%) e água. O CO_2 gerado vai se acumulando ao ponto de poder ser extraído e estocado.

A diferença da combustão em ar e oxi-combustão está relacionada principalmente às propriedades do CO_2 e N_2 (Wall *et al.*, 2009). A presença de CO_2 em altas concentrações afeta a transferência de calor, ignição da chama, processos de queima do combustível, emissões e propriedades da cinza (Buhre *et al*., 2005).

O conceito de oxi-combustão foi proposto em 1982 por Abraham (Wall *et al*., 2009). Desde então sua popularidade tem crescido consideravelmente (Hu *et al.*, 2000). Pelo fato do combustível ser queimado em uma atmosfera rica em CO_2/O_2, há alterações em propriedades do meio como densidade, capacidade calorífica, emissividade, difusividade térmica e molecular dos gases em relação ao processo de combustão convencional onde o gás diluente é, principalmente, o nitrogênio (N_2/O_2).

A substituição do N_2 pelo CO_2 pode afetar outras propriedades do meio, tais como: temperatura de ignição, estabilidade do queimador, propagação da chama, temperatura do gás, transferência de calor, evolução de poluentes entre outros (Buhre *et al.*, 2005). Tais características devem ser parcialmente atribuídas às temperaturas mais baixas da combustão

causadas pela mudança do nitrogênio pelo gás carbônico, que tem capacidade calorífica específica mais alta e, como consequência, há um decréscimo na temperatura das partículas durante a combustão (Arias *et al.*, 2008).

De acordo com descrições de Hu *et al*. (2003) e Liu *et al*. (2000), à medida que a combustão ocorre em atmosfera contendo O_2/CO_2 com recirculação dos gases efluentes, há benefícios adicionais, pois promove uma melhora da eficiência da combustão, reduz as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) até a um quarto daquelas emitidas em combustão de carvão em ar, possibilita a recuperação de CO_2 e aumenta a eficiência de sulfatação.

Rathnam *et al*., (2009) realizaram um estudo mais abrangente sobre a influência de atmosfera de O_2/N_2 e O_2/CO_2, com várias concentrações de O_2, na queima de carvões usando termogravimetria, MEV e Drop Tube Furnace (DTF). De acordo com os autores a reatividade do char aumenta com o aumento da concentração de O_2 em ambas as atmosferas, de forma que a temperatura final diminui. O rendimento da volatilidade aparente medido no DTF foi maior em atmosfera CO_2 quando comparado com os resultados em atmosfera de N_2 para todos os carvões estudados. Os autores observaram, por meio de MEV que o CO_2 possivelmente reagiu com o char, modificando a estrutura externa do carvão.

Wall *et al*., (2009) estudaram três carvões australianos em escalas laboratoriais e escala piloto e usaram modelo matemático para comparar as diferenças entre combustão convencional e oxi-combustão. Foram encontradas várias diferenças em diversos fatores, como, por exemplo, na oxi-combustão ocorre redução na temperatura de chama, atraso na ignição, redução de emissão de NO_x e SO_2. Esses efeitos foram explicados pelas diferenças das propriedades dos gases

2.1. Sistemas de alimentação

A precisão e a alimentação constante de partículas sólidas são essenciais para o desenvolvimento de qualquer aplicação industrial ou em outras escalas de estudo. Vários tipos de alimentadores são desenvolvidos para a alimentação de partículas sólidas, entre eles estão alimentadores mecânicos, alimentadores pneumáticos e alimentadores de leito fluidizado.

Suri e Horio, (2009) fizeram um levantamento dos vários projetos de alimentadores que foram inventados por pesquisadores – em geral aplicados em leito fluidizado - e mostram

os tipos de aparato, materiais de aplicação, vantagens e desvantagens de cada projeto. A Tabela 1 descreve os diversos alimentadores apresentados pelos autores e é mostrada traduzida como segue. No trabalho original os autores apresentam as dimensões de cada aparato.

Tabela 1: Levantamento de alimentadores desenvolvidos por pesquisadores. Dados levantados por Suri e Horio, 2009.

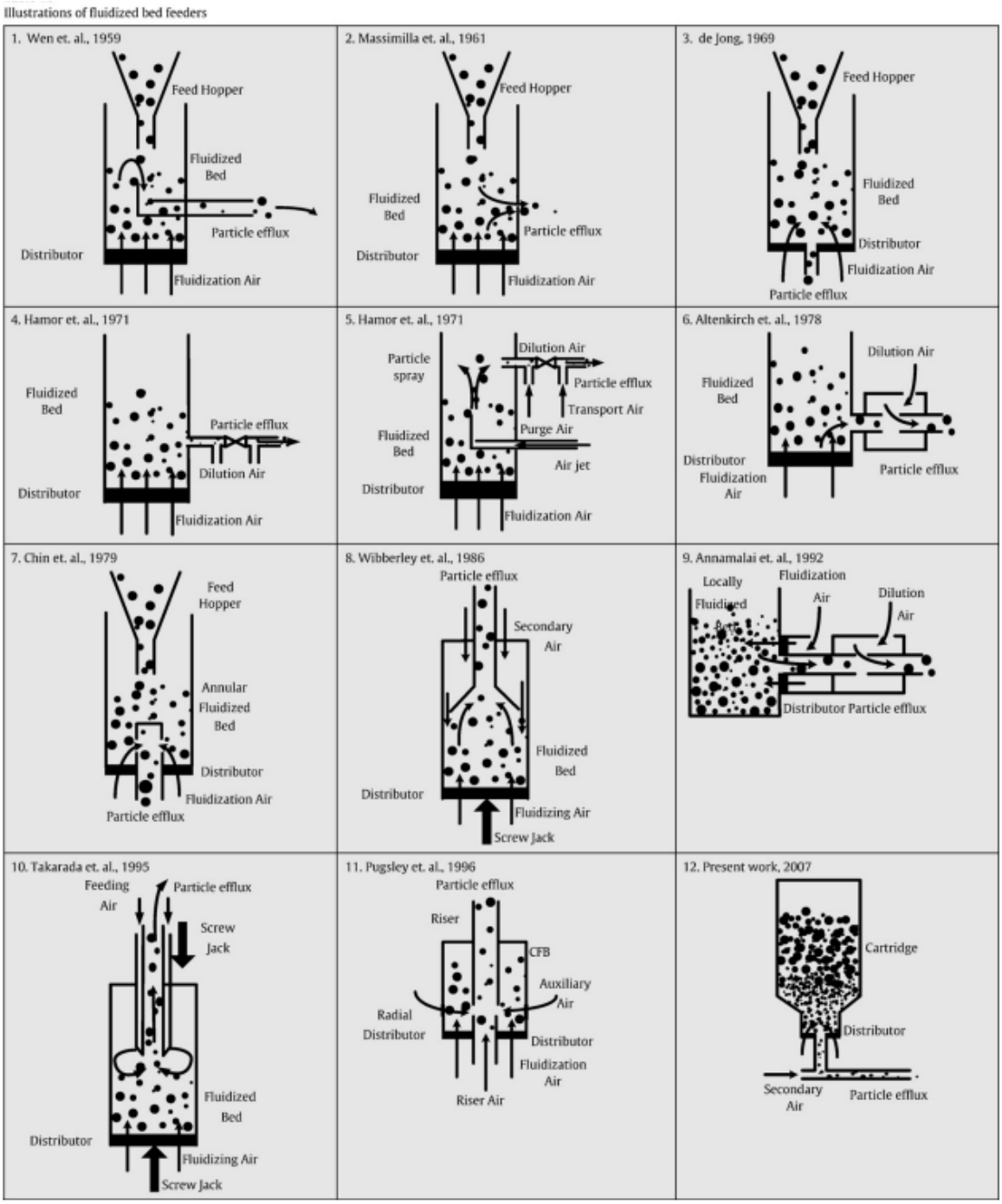
Ano	Autor	Material	Φ (μm)	ρ (kg/m^3)	Vantagens	Desvantagens
1959	Wen et al	carvão	375	1297	1. Simples construção; 2. Alto carregamento de gas-sólido	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação.
			250			
		grânulos de vidro (GB)	55	2498		
			140			
			75			
			35			
1961	Massimilla et al.	areia	220	2600	1. Simples construção; 2. Alto carregamento de gas-sólido	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação. 3. O escoamento das partículas depende da altura do leito.
		serragem	270	700		
		Coque	330	1500		
		Calcário	320	2700		
		GB A	470	2600		
		GB B	800	2600		
		magnetita	260	5200		
1969	de Jong	areia	150	1500	1. Leito aerado; 2. Simples construção	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Escoamento das partículas depende da altura do leito.
		Ballotini A	212	1750		
		Ballotini B	96	1750		
		Rabasan	180	530		
1971	Hamor et al.	coque	45	1500	1. Taxa de fluxo de partículas uniforme 2. Testado com diferentes materiais e diferentes arranjos de saída do alimentador	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação. 3. Difícil construção
		SIC 1	10	-		
		SIC 2	27	-		
		SIC 3	54	-		
		Alumina	16	1280		
		carvão	50	1297		
1971	Hamor et. al.	coque	45	1500	1. Leito aberto exposto ao ambiente 2. Possíveis taxas de fluxo diluído e baixa	1. Difícil construção; 2. Testado apenas com um tipo de partícula.
1978	Altenkirch et al.	carvão A	9,9	1290	1. Simples construção	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a
		carvão B	10,3	1290		

						alimentação. 3. Necessário a utilização de um vibrador para fluidização uniforme.
1979	Chin et al.	Pó de cobre	64 90 158	4010	1. Simples construção	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação. 3. Escoamento das partículas depende da altura do leito.
1986	Wibberley et al.	carvão	-	1290	1. Leito não é exposto ao ambiente; 2. Controle da taxa de fluxo de partículas finas	1. Utiliza-se um motor para acionar o parafuso; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação. 3. Difícil construção.
1992	Annamalai et al.	carvão areia Carvão vegetal	- 150 39	1300 1515 780	1. Simples construção; 2. Baixa taxa de fluxo de ar; 3. Scale up possível e testados	1. Leito aberto exposto ao ambiente; 2. Leito necessita ser alterado para a alimentação. 3. Escoamento das partículas depende da altura do leito.
1995	Takarada et al.	carvão	60	1300	1. Leito não exposto ao ambiente	1. Utiliza-se um motor para acionar o parafuso; 2. Difícil construção.
1996	Pugsley et al.	areia	208	1650 2580	1. Aplicação de fluidização auxiliar 2. Alto escoamento de massa	1. O alimentador só foi testado em CFD.
2007	Suri e Horio	carvão vegetal Grânulos de vidro	120 190 220 290 430 265 535 930	1384 2496	1. Leito não é exposto ao ambiente; 2. Vazão uniforme; 3. Leito não precisa ser alterado para a alimentação, construção simples; 4. Scale up possível	1. Utiliza ar secundário; 2. Testado apenas com dois tamanhos de orifícios.

		Granulos de *Neo*	145 545	1281		

Φ é a granulometria; ρ a densidade.

Tabela 2: Formatos dos alimentadores apresentados por Suri e Horio, 2009. (complemento da Tabela 1).



Kim *et al.*, (2008) estudaram os processos da alimentação de materiais sólidos e a interferência do configuração da saída dos alimentadores na estabilidade da vazão em leito fluidizado circulante. Foram testados três sistemas de alimentação: LS (Loop-seal), JV

(válvula tipo J) e LV (válvula tipo L) e três diferentes formas de saída vertical (formato C, G e T) foram empregadas para avaliar os efeitos de configuração. A Figura 1 ilustra os formatos utilizados pelos autores.

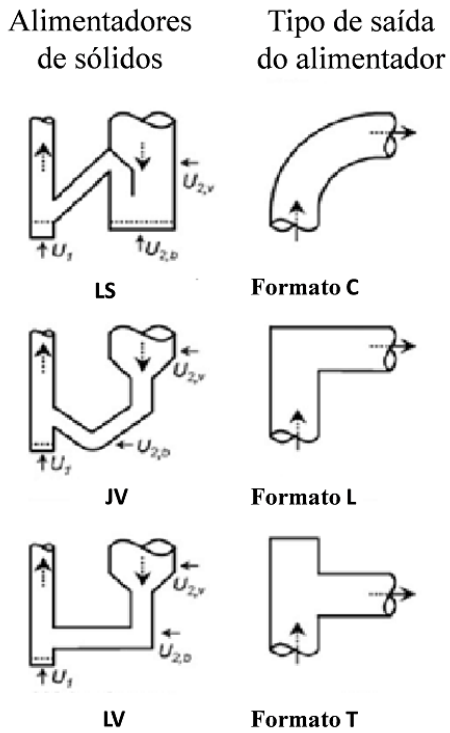


Figura 1: Formatos dos alimentadores apresentados por Kim *et al* 2008.

sendo U_1 a velocidade do gás primário; U_2 velocidade do gás secundário, $U_{2,b}$ a velocidade do gás secundário na seção inferior e $U_{2,v}$ na seção vertical.

De acordo com os autores, o alimentador do tipo LS apresenta as seguintes características principais: baixo nível de fluxo de massa; operação estável e operada bem com grupo B de partículas em processos de combustão e gaseificação de carvão (o autor não especifica o grupo B). Ao contrário, os alimentadores do tipo L e J apresentam influência significativa sobre a concentração de sólidos no tubo ascendente com nível relativamente alto de fluxo de massa. Os autores concluíram que o fluxo de massa aumentou com o aumento da velocidade do gás primário (U_1). O fluxo de massa na válvula L foi muito mais elevado do que os outros alimentadores.

A partir de nossas pesquisas, observamos que há escassez de trabalhos na literatura reportando sobre sistemas de alimentação em reatores utilizados para combustão, gaseificação, torrefação e outros sistemas térmicos utilizando biomassa.

De acordo com alguns autores (Svoboda *et al.* 2009), os principais problemas na alimentação de madeira e outras biomassas em sistemas pressurizados são causados pelas exigências de desintegração da biomassa e separação das condições pressurizadas no gaseificador das condições atmosféricas na linha de alimentação.

Em princípio, as três formas básicas de tratamento são aplicadas para auxiliar na alimentação desses materiais: trituração ou torrefação; dissolução parcial em glicerol, etileno-glicol, óleo de fenólico, ou um biolíquido; ou ainda biomassa totalmente dissolvida em solventes líquidos.

O alimentador mais comumente encontrado na literatura aplica o mecanismo parafuso de Arquimedes. No entanto, esse tipo de alimentador é mais eficiente para materiais na forma de pó.

Dai e Grace (2011) estudaram as limitações dos processos de alimentação de biomassa por meio do mecanismo parafuso de Arquimedes. Este trabalho teve como objetivo entender o mecanismo de bloqueio do alimentador e determinar o efeito da granulometria (variando de 0,5 a 15 mm), distribuição do tamanho da partícula, formato, umidade (10 - 60%), densidade e compressibilidade da partícula de biomassa à temperatura ambiente. Os materiais estudados foram pelets de madeira, serragem, dejetos suíno e aparas de madeira. Os resultados mostraram que para partículas grandes, a distribuição irregular do tamanho das partículas, alta densidade e alto teor de umidade (maior que 20%) interferem na ocorrência de bloqueio e exige do sistema maior torque durante a alimentação. Os materiais com maior compressibilidade passam mais facilmente pela seção cônica do sistema. A configuração do equipamento também tem grande interferência nos resultados.

Rastogi e colaboradores (1993) fizeram um levantamento de técnicas de caracterização de carvões ultrafinos secos e suas relações com o transporte, manuseio e armazenamento. Durante os estudos, os autores descreveram brevemente sobre sistema de alimentação. De acordo com os autores, o alimentador rotativo geralmente não é recomendado para materiais finos. A razão para isto é a natureza coesiva dos materiais finos que inibe o esvaziamento de um dos compartimentos do alimentador. Os testes foram realizados com carvão ultrafino (150 a 38 µm) e seco, a fim de avaliar a alimentação em uma ampla taxa de vazão.

2.2 Emprego de biomassa, carvão e misturas

Yang *et al*., (2007) estudaram as características da pirólise das três componentes principais da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) usando análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). A partir dos testes termogravimétricos, observaram que a pirólise da hemicelulose ocorre rapidamente e a perda de massa ocorre na faixa de temperatura entre 220 e 315 ^{o}C, sendo que o pico de maior taxa de reação ocorre a 268 ^{o}C. A pirólise da celulose ocorre entre 315 e 400 ^{o}C e o pico de maior taxa de reação ocorre a 355 ^{o}C. A lignina apresenta maior dificuldade de decomposição, a perda de massa ocorre entre as temperaturas de 160 e 900 ^{o}C , além disso, apresenta também maior resíduo solido (40 %). As diferenças na estrutura e natureza química dos três componentes explicam as diferenças de comportamento dos seus componentes. Hemicelulose consiste de vários sacarídeos (xilose, manose, glucose, galactose, etc), que são estruturas amorfas, ricas em ramos e fáceis de remover e degradar a baixas temperaturas. Celulose consiste de longos polímeros de glucose sem ramificações, que possui uma estrutura ordenada e forte, com alta estabilidade térmica. Lignina é constituída por anéis aromáticos com várias ramificações, que faz com que a degradação ocorra em uma faixa extensa de temperatura (100 a 900°C). Os resultados obtidos por DSC mostraram que a pirólise da celulose é um processo endotérmico, enquanto que a pirólise da hemicelulose e da lignina são processos exotérmicos. Os produtos gasosos da pirólise dos três componentes são similares, incluindo CO_2, CO, CH_4 e alguns orgânicos.

Gao *et al*., (2010) investigaram a co-gaseificação de biomassa com carvão. Chars foram obtidos de combustíveis individuais e misturas (misturas com diferentes proporções) com biomassa, carvão e *óleo* em um DTF à 700, 1100, 1250 e 1400 ^{o}C. Para determinar a reatividade foram feitos experimentos TGA em atmosfera de CO_2. Os efeitos na reatividade das misturas com biomassa é mais pronunciado em char preparados a menor temperatura (700 ^{o}C). Os autores observaram aumento da reatividade em misturas com biomassa e esse resultado foi explicado pela presença de sinergismo originado da interação dos dois combustíveis. As imagens de MEV mostraram diferenças na forma e distribuição de tamanho de poros das partículas de char de biomassa e carvão. Na análise de porosidade dessas partículas observaram aumento na área superficial BET com o aumento da temperatura. Para char de biomassa, com o aumento de temperatura de co-pirólise (de 700 para 1400 ^{o}C), houve um aumento na área superficial BET (de 33 para 81 m^2/g) devido a remoção de voláteis contidos na amostra.

Kastanaki e Vamvuka (2006) avaliaram a reatividade de quatro tipos de biomassa e dois tipos de carvão mineral. Neste estudo, os autores apresentaram parâmetros cinéticos no processo de combustão tanto para os materiais separados quanto misturados, isto é, biomassa-carvão. Por meio de experimentos termogravimétricos não isotérmicos observaram que ao se misturar a biomassa com o carvão, algumas interações ocorreram entre estes dois componentes durante a combustão. A partir de estudos cinéticos, os autores observaram que estas interações têm influência nos valores do fator pré-exponencial e notaram que este parâmetro aumentava à medida que aumentava a porcentagem de biomassa na mistura. Os autores concluíram que o aumento do valor do fator pré-exponencial implica no aumento da reatividade do combustível.

Chen *et al.* (2009) utilizaram TGA e reator em gotas (DTF) para entender o efeito de sinergismo em misturas de 25 a 75% de carvão e biomassa. Neste estudo os autores avaliaram o efeito da biomassa (casca de arroz) misturado a um carvão antracítico, com baixos teores de material volátil, durante o processo de combustão. Os estudos em TGA apontaram perdas de massa em três etapas, sendo que a primeira corresponde à umidade e voláteis, a segunda hemicelulose e a terceira, lignina. Os resultados mostraram uma relação linear entre a primeira etapa de perda de massa e a porcentagem de biomassa ao carvão, caracterizando, portanto que não há efeito de sinergismo ou interação química entre ambos os materiais na etapa de pirólise. Pelos testes feitos no DTF, as cinzas não queimadas foram coletadas e a análise em TG mostrou que não houve uma correlação linear, indicando o efeito de sinergismo entre as cinzas não queimadas e a biomassa. Os autores concluíram que a biomassa pode ser adicionada ao carvão de acordo com que a quantidade de voláteis seja requerida.

Estudos feitos por Arias *et al*. (2008) apontaram a possibilidade de utilizar a tecnologia da oxi-combustão empregando misturas de biomassa (eucalipto) e carvão mineral. Neste estudo, avaliaram diferentes misturas de CO_2/O_2 e observaram que à medida que se aumenta a porcentagem de O_2 na mistura, de 30% ou mais, há diminuição da temperatura de ignição tanto para carvão quanto para as misturas carvão/biomassa. Os autores observaram também que misturas de biomassa ao carvão mineral também promoveram redução da temperatura de ignição. Segundo estes autores, este decréscimo foi devido à alta reatividade e alto conteúdo de materiais voláteis presentes na biomassa.

De acordo com Riaza *et al*., (2012), o co-processamento de bagaço de cana-de-açúcar e carvão é vantajoso, pois é fácil de aplicar e exige baixo custo já que as instalações existentes para queima de carvão requer apenas algumas modificações para adaptar o uso de misturas.

O conhecimento das características de biomassa e suas misturas com outros combustíveis, incluindo carvão, são essenciais para o projeto e operação de sistemas de conversão e modelagem da combustão em fornos em escala industrial (Munir *et al.,* 2009). O conhecimento da decomposição térmica da biomassa - puro ou misturado com carvão - é importante para o desenvolvimento de um processo tecnológico eficiente (Shen *et al.,* 2009.).

A alta reatividade de algumas biomassas, devido ao seu alto conteúdo de material volátil e maior razão molar de hidrogênio/carbono (H/C) do que o carvão sugere que os efeitos sinérgicos possivelmente ocorrem quando misturado com carvão (Fermoso *et al.,* 2010, Edreis *et al.,* 2013) . No entanto, estes efeitos podem depender dos parâmetros operacionais utilizados (Krerkkaiwan *et al.,* 2013). Em um reator com alta taxa de aquecimento, a decomposição térmica ocorre rapidamente e, consequentemente, ocorre a redução do tempo de contato entre a biomassa e carvão. Por outro lado, numa termobalança, que normalmente opera em baixa taxa de aquecimento (10-50 ^{o}C min^{-1}), o processo de desvolatilização ocorre em tempos diferentes para biomassa e carvão.

A variedade das condições experimentais resulta em dados conflitantes. Por exemplo, Bragato *et al.* (2012) conduziram experimentos em escala laboratorial utilizando um forno elétrico horizontal pré-aquecido e relatou redução de emissões quando o bagaço é misturado com carvão. Krerkkainwan *et al.* (2013) também observaram efeitos de sinergismo entre o carvão e biomassa em experiências realizadas em um reator de leito fixo, especialmente para a mistura de razão de 1:1 (w/w).

No entanto, Idris *et al.* (2010) concluíram que, em experimentos termogravimétricos realizados utilizando-se misturas de carvão/biomassa, a degradação térmica ocorre de forma independente sem qualquer tipo de interação.

Embora vários estudos tenham relatado que as misturas de carvão/biomassa em processos térmicos podem ou não apresentar efeito sinérgico, a partir dessas investigações, é evidente que os parâmetros experimentais, tais como, tipos de combustível, índices de mistura, taxa de aquecimento, pressão, temperatura, são condições críticas a levar em consideração. Além disso, várias explicações, com base no transporte e/ou limitação de

transferência de calor, podem auxiliar na explicação dessa aparente discrepância (Demirbas 2002). Por exemplo, a melhoria da decomposição do carvão foi atribuída à transferência de OH e H formado a partir da pirólise de biomassa (Krerkkaiwan *et al.* 2013). O potássio, presente na biomassa, apareceu para promover efeito catalisador significativo durante a co-incineração de carvão e biomassa.

Duan *et al.* (2105) estudaram o co-processamento de biomassa e carvão em um leito fluidizado circulante em atmosfera convencional e típica de oxi-combustão. Os resultados mostraram que a queima da biomassa pura produziu maior emissão de NO e maior conversão do nitrogênio contido na amostra do que a queima do carvão devido ao alto conteúdo de material volátil da biomassa. A taxa de conversão do nitrogênio presente no combustível está de acordo com a razão H/N do material para ambas as atmosferas avaliadas. Na atmosfera de oxi-combustão, as emissões de NO foram menores do que em atmosfera de ar. Observaram também que as emissões de NO aumentam com o aumento da temperatura, a concentração de oxigênio e a fração do oxidante primário aumentam em atmosfera de oxi-combustão.

2.3 Análise térmica e estudo cinético

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional, tais como o fator pré-exponencial (A) que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e k, a constante da taxa a uma determinada temperatura.

A energia de ativação (E_α), fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (k) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais e a análise térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações.

Para tal, necessita-se definir modelos descritivos destes processos. Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos e isto gera muita controvérsia (Brown, 1988). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius (Equação 1) mantém-se largamente utilizada.

$$k = A\exp\left(-E/RT\right) \tag{1}$$

Burnham e Braun (1999) relataram que há grande discussão na literatura relativa à qual modelo cinético é mais adequado para diferentes processos reativos de materiais complexos.

Consequentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, frequentemente denominadas por análise cinética global foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético desse tipo de reação. A análise cinética deve capturar a essência nas séries complexas de reações e tratá-las de maneira matemática.

Há os denominados modelos convencionais, e aqueles assumindo reatividade distribuída. Nos primeiros buscam-se energias de ativação constantes, representativas de todo um dado processo em ampla faixa de temperatura. Nos modelos distribuídos, propõem-se distribuições pré-estabelecidas de energias de ativação em função da temperatura.

Há dois tipos básicos de estudos cinético-químicos aplicando técnicas de análise térmica, os isotérmicos e os não isotérmicos. Existe uma considerável literatura argumentando a favor de cada um dos procedimentos, tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais (Prasad *et al*., 1992). Os ensaios isotérmicos são desejáveis posto que em muitos sistemas de combustão o combustível é rapidamente aquecido e o processo reativo ocorre, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Há, contudo, um aspecto dos ensaios isotérmicos, quando aplicados a materiais complexos, que prejudica a validade dos resultados ou mesmo invalida-os de acordo com Draper (1970). O fato é que, em muitos casos, durante a fase de aquecimento da amostra até que o desejado patamar isotérmico seja alcançado, desenvolvem-se processos reativos descaracterizando o material inicial. No caso de carvões minerais e biomassa, por exemplo, ocorre a etapa da devolatilização das frações mais leves, e o material sujeito à análise isotérmica não é mais o material inicial.

Embora os ensaios isotérmicos pareçam representativos em condições de rápido aquecimento dos combustíveis, é fato que em qualquer sistema de combustão o combustível desenvolve um histórico de aquecimento sob reação, desde sua temperatura inicial até a temperatura de processo. Esse histórico aparenta-se mais compatível com estudos não isotérmicos.

Dentre estes métodos, os mais comumente citados na literatura empregando-se a análise térmica são: Coats e Redfern (1964), Flynn e Wall (1966), Ozawa (1965).

A norma ASTM E 1641 para determinação de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria utiliza como base o método proposto por Flynn e Wall (1966).

Os métodos de Flynn e Wall (1966) e Ozawa (1965) são chamados de métodos isoconversionais. Flynn (1983) salienta que os métodos isoconversionais têm sido extensivamente usados para calcular energias de ativação provenientes de experimentos termoanáliticos em uma razão de aquecimento constante. Sua popularidade é devida principalmente à potencialidade de render energias de ativação independentemente do modelo cinético. Assim, um modelo incorreto para a relação entre a taxa e a conversão deverá proporcionar valores grosseiros para energia de ativação desde que, a temperatura e a fração de conversão estejam mudando simultaneamente em experimentos não-isotérmicos.

O método denominado *Model free Kinetics*, baseado em técnicas isoconversionais, tem sido expressivamente utilizado *(*Vyazovkin, 1996; Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1997 e Vyazovkin, 1999). Este método será utilizado no presente trabalho e a seguir serão apresentados detalhes de sua formulação.

2.1.1 Model Free Kinetics

Este método é utilizado para o cálculo da energia de ativação. Na literatura há vários autores que aplicam esse método para obter parâmetros cinéticos.

Ramajo-Escalera *et al*., (2006) aplicaram o "model free kinetic" para determinar conversão e energia de ativação aparente do processo de combustão e pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Após a perda de umidade, para atmosfera de N_2 (desidratação) a amostra começa a perder massa à 210 ^oC e a taxa máxima de perda ocorre em 350^oC. Para atmosfera de O_2 (combustão), a perda de massa se inicia à 200 ^oC e a taxa máxima ocorre à 320 ^oC, seguido de um segundo evento de máximo taxa de reação à 350 ^oC. Os autores observaram três diferentes eventos de decomposição com valores de energia de ativação aparente de 76.1±1.7, 333.3±15.0 e 220.1±4.0 kJ mol^{-1} nas faixas de conversão de 2–5%, 15–60% e 70–90%, respectivamente. O primeiro evento é associado ao processo endotérmico de liberação de água. Os outros eventos correspondem à combustão do material orgânico, principalmente celulose, hemicelulose e lignina, e produtos da pirólise. Na atmosfera reativa, a 600 ^oC, os resíduos (15%) são menores do que na atmosfera inerte.

Kök (2002) investigou o comportamento térmico de 4 carvões usando termogravimetria e análise térmica diferencial, simultaneamente. Após o aquecimento dos carvões em atmosfera inerte, acima de 800 ^{o}C, ocorreu perda de massa variando de 31,44 a 43,82 % e a temperatura final de queima variou de 591 a 605 ^{o}C. O autor observou por meio das curvas DTG três eventos de maior taxa de reação: o primeiro a 100 ^{o}C relacionado à umidade, o segundo entre 200 e 450 ^{o}C relacionado a desvolatilização primária e o terceiro entre 450 e 600 ^{o}C, relacionado a segunda desvolatilização.

Crnkovic *et al*. (2007) determinaram a energia de ativação de três óleos (combustíveis) brasileiros denominados A, B e C, e relacionaram os valores encontrados com o atraso de ignição, que é diretamente proporcional com o valor de energia de ativação. Os autores usaram o modelo *model free kinetics* para determinar a energia de ativação em função da conversão e temperatura. A caracterização das amostras foi feita aplicando-se termogravimetria (TG) e analise térmica diferencial (DTA) em atmosfera oxidante de ar sintético. Para determinar os parâmetros cinéticos, os testes termogravimétricos foram feitos com cinco razões de aquecimento, 2,5, 5, 10, 15 e 20 ^{o}C min^{-1}. Para fins comparativos, foram apresentadas as médias dos valores de energia de ativação, sendo 43,8 kJ mol^{-1} para a amostra A, 57.2 kJ mol^{-1} para a amostra B e 61,8 kJ mol^{-1} para a amostra C. Os autores concluíram que a amostra A é a melhor opção entre todas as estudadas para o processo de combustão por apresentar menor valor de energia de ativação e consequentemente, menor atraso de ignição.

Aboyade *et al*. (2011) estudaram a devolatilização térmica do bagaço de cana-de-açúcar e da espiga de milho. Os autores fizeram testes termogravimétricos não-isotérmicos, com razões de aquecimento variando de 10 a 50 ^{o}C min^{-1} em atmosfera inerte. Para determinar a dependência da energia de ativação em função da conversão e análise cinética dos pseudo componentes lignocelulósicos, foi empregado o modelo isoconversional de Friedman. Os resultados mostraram que a energia de ativação aparente na conversão de 0,1 a 0,8 variaram de 75 a 130 kJ mol^{-1} para o bagaço e 170 a 225 kJ mol^{-1} para a espiga de milho. Os valores de energia de ativação aparente para hemicelulose, celulose e lignina, separadamente, variaram de 200 a 300 kJ mol^{-1}, 163 a 245 kJ mol^{-1} e 80 a 180 kJ mol^{-1}, respectivamente, enquanto que para a espiga de milho variaram de 85 a 110 kJ mol^{-1}, 80 a 140 kJ mol^{-1} e 10 a 60 kJ mol^{-1}, respectivamente.

Ounas *et al*. (2011) estudaram a degradação térmica e cinética de decomposição de biomassa proveniente de oliveira e bagaço de cana-de-açúcar. Neste estudo foram

empregados métodos termogravimétricos (TG) não–isotérmicos, com razões de aquecimento variando de 2 a 50 ^{o}C min^{-1} em atmosfera inerte de nitrogênio. Para determinação da energia de ativação aparente foi aplicado o método de Ozawa-Flynn-Wall, utilizado por Vyazovkin. As curvas DTG mostraram claramente que as biomassas começam a se degradar a 200 ^{o}C e apresentam dois principais picos. A perda de massa inicial foi associada à pirólise da hemicelulose, responsável pela ocorrência do primeiro pico (entre 265 e 270 ^{o}C), enquanto que a pirólise da celulose se iniciou a temperaturas mais altas, responsável pelo segundo pico na curva DTG (327 a 334 ^{o}C). Para as duas biomassas a devolatilização ocorreu entre 200 e 600 ^{o}C, com quantidade total de voláteis próximo a 70 -75%. O resíduo final de carbono fixo variou entre 19 e 26%. Os autores concluíram que a perda de massa e a taxa de perda de massa são fortemente afetadas pela razão de aquecimento. Nos resultados do estudo cinético foram detectados dois diferentes eventos. Um dos eventos foi detectado na faixa de conversão entre 10 a 40%, referente à degradação da hemicelulose, com valores de energia de ativação variando de 153 a 162 kJ mol^{-1} e 168 a 180 kJ mol^{-1} para a biomassa de oliveira e bagaço de cana, respectivamente. O segundo evento, referente à degradação da celulose foi detectado na faixa de conversão entre 50 e 80 %, com valores de energia de ativação de 204-215 kJ mol^{-1} para biomassa de oliveira e 231-240 kJ mol^{-1} para o bagaço de cana-de-açúcar.

Fang *et al.* (2013) estudaram a cinética de combustão de quatro biomassas, pinus, palha de milho, grama e bambu, usando termogravimetria. Durante o processo, os autores identificaram três estágios de perda de massa relacionados à evaporação da água, remoção e combustão do material volátil e combustão do biochar. Os parâmetros cinéticos foram calculados usando o método de primeira ordem de Coast-Redfern. Os valores de energia de ativação (E_{α}) global variaram de 53,636 a 65,165 kJ mol^{-1}. Ao avaliar E_{α} para cada estágio separadamente, os resultados para o segundo estágio, correspondente ao material volátil, variaram entre 123,5 e 140,5 kJ mol^{-1}. No terceiro estágio, referente à combustão do biochar os valores variaram entre 59,4 e 93,4 kJ mol^{-1}.

Wang *et al.* (2012) estudaram a cinética de combustão de quatro biomassas diferentes – palha de milho, palha de arroz, casca de arroz e serragem – aplicando termogravimetria. O estudo cinético foi baseado no modelo de Coast-Redfern aplicando-se três razões de aquecimento. Por meio dos resultados termogravimétricos, os autores separaram o processo de combustão em três estágios, sendo o primeiro referente à umidade, o segundo liberação e combustão dos voláteis e o terceiro, combustão do carbono fixo. De acordo com os autores, a

biomassa apresenta vantagens como, por exemplo, baixa temperatura de ignição e de final de queima (burnout), além de apresentar elevada taxa de combustão. Os resultados cinéticos são apresentados para o segundo e terceiro estágio da combustão de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3:Resultados cinéticos obtidos por Wang *et al.*, (2012) para o segundo e terceiro estágio da combustão da palha e casca de arroz, palha de milho e serragem.

	2º estágio			3º estágio		
	T (ºC)	E_α (kJ mol^{-1})	A (min $^{-1}$)	T (ºC)	E_α (kJ mol^{-1})	A (min $^{-1}$)
Palha de milho	130 e 383	62,39	1,42x10^5	383 e 555	124,02	2,36x10^8
Palha de arroz	142 e 390	62,20	1,44x10^5	390 e 586	102,06	3,49x10^6
Casca de arroz	154 e 388	78,09	2,97x10^6	388 e 586	98,61	2,19x10^6
Serragem	150 e 400	75,07	1,08x10^6	400 e 597	108,40	7,62x10^6

Capítulo 3

Fundamentos teóricos

3.1. Model Free Kinetics

Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E) como uma função da conversão (α) da reação química, E=$f(\alpha)$.

Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. A teoria é baseada assumindo-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \qquad (2)$$

sendo t o tempo, T a temperatura e α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação e k(T) o coeficiente taxa de reação de Arrhenius, então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \qquad (3)$$

sendo R a constante universal dos gases.

As taxas globais de um processo de múltiplos estágios podem ser representadas por meio da combinação de uma equação de uma única etapa, portanto, a Equação (2) é representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação de poucas (normalmente de duas a três) taxas de reação e, cada uma delas influencia toda a região de temperatura (região T) e a extensão de reação (Vyazovkin, 2002).

Tomando como base a Equação (2) e dividindo pela razão de aquecimento β=dT/dt obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \tag{4}$$

sendo dα/dt a taxa de reação (s^{-1}), k a constante de velocidade (s^{-1}). Substituindo a Equação (4) na Equação (3), têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \tag{5}$$

Integrando até a conversão, α (na temperatura T),

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \tag{6}$$

Desde que E/2RT >>1, a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} \cdot T^2 \cdot e^{-E/RT} \tag{7}$$

Substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \frac{1}{T_\alpha} \tag{8}$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função g(α) do coeficiente linear. A determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada (Vyazovkin e Wight, 1999).

A Equação (7) é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A Equação (8) permite obter a energia de ativação E_α, e o fator pré-exponencial A. A Figura 2 ilustra a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial a partir da curva de Arrhenius (regressão linear). Sendo a equação da reta $y=a_0 + a_1 * x$, temos que,

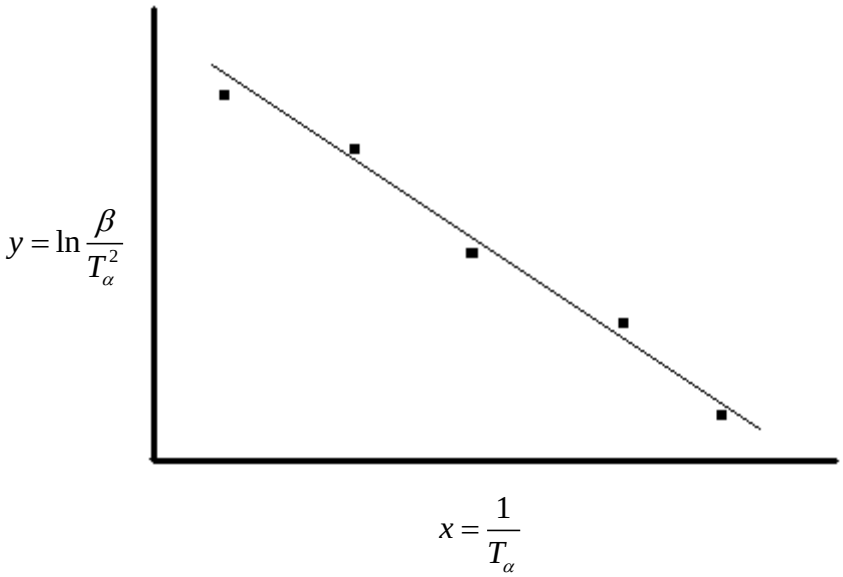


Figura 2: Curva de Arrhenius.

Por regressão linear ajusta-se a melhor reta $y = a_0 + a_1 \cdot x$. Tem-se que $a_0 = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right]$ e $a_1 = \frac{-E_\alpha}{R}$. Da Equação (7) obtém-se que $E = -R \cdot a_1$.

Aplicando-se termogravimetria para obter os parâmetros cinéticos, é necessária a realização de, pelo menos, experimentos com três diferentes razões de aquecimento (β) e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TG. Para cada conversão (α), plotando-se $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha{}^2}\right)$ versus $1/T_\alpha$ obtém-se uma reta cuja inclinação é -E/R (coeficiente angular) e o fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem da intercepção da reta no eixo da ordenada y (coeficiente linear). Assim, tanto E quanto A são obtidos em função da conversão.

3.2. Cálculos relacionados à combustão

Um dos principais objetivos deste projeto de doutorado foi o desenvolvimento de um reator DTF e, em sequência, a realização de experimentos que envolviam processos de combustão, oxi-combustão e pirólise. Durante a análise dos resultados provenientes desses processos, informações sobre as razões ar/combustível são de extrema importância. A partir desses valores é possível fazer previsões das emissões e os resíduos que serão gerados e, desta forma, detectar possíveis problemas no sistema experimental.

A razão ar-combustível é um parâmetro usado para expressar a quantidade de combustível e ar em processos de combustão. (razão entre a quantidade de ar e a quantidade de combustível na reação – exemplo: 5,06:1)

Sendo assim, a seguir são apresentados alguns fundamentos básicos utilizados nos cálculos da razão ar/combustível para o processo de combustão.

As reações básicas da combustão são:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{9}$$

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \tag{10}$$

$$CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2 \tag{11}$$

$$H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O \tag{12}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \tag{13}$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \tag{14}$$

Diz-se que a combustão é completa quando todo carbono presente no combustível se oxida e forma CO_2; todo hidrogênio forma H_2O e todo enxofre forma SO_2. Os outros elementos são completamente oxidados. Quando estas condições não são atendidas e surgem nos produtos elementos intermediários (exemplo: CO, NO) diz-se que a combustão é incompleta.

Pela conservação de massa temos que a massa dos produtos é igual à massa dos reagentes. O que difere é o número de mols.

Na maior parte dos processos de combustão, O_2 é proveniente do ar (21%O_2 e 79%N_2 em base molar). A razão molar do nitrogênio em reação ao oxigênio é 0,79/0,21. Portanto, nos cálculos se aplica a razão 3,76.

O N_2 não participa da reação, mas é problemático a altas temperaturas devido a formação de NO_x.

A partir da análise elementar é possível determinar a quantidade de ar necessária para que ocorra a combustão completa de cada material. Neste estudo, esses cálculos foram feitos considerando-se cinco diferentes materiais (bagaço de cana-de-açúcar, 2 carvões e duas misturas – bagaço+ carvão) em atmosfera de ar sintético.

Considerando um carvão como exemplo, os resultados da análise elementar e a massa atômica de cada elemento são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Análise elementar e massa atômica de cada elemento do carvão CE 4500.

Elementos	**Analise elementar (%)**	**Massa atômica**	**Mol do elemento/grama de combustível**
Carbono	49,4	12,01	4,11
Hidrogênio	3,7	1,00	3,70
Oxigênio	7,9	15,99	0,49
Nitrogênio	1,06	14,00	0,076
Enxofre	2,35	32,00	0,073
Cinza	35,59		

Para obter a quantidade de mol de cada elemento por grama de combustível, divide-se a porcentagem do elemento na composição química de cada amostra (obtido na análise elementar) pela massa atômica do elemento. Por exemplo, para o carbono presente no carvão CE 4500, divide-se 49,4 por 12,01. Portanto, obtém-se 4,1 mols de carbono por grama de combustível.

A composição química varia entre os diferentes combustíveis sólidos. Os coeficientes estequiométricos são normalmente números fracionados que são obtidos com base na análise elementar destes materiais. Assim, a equação química balanceada para o referido exemplo (carvão CE 4500) pode ser escrita como apresentada a seguir:

$$4{,}11C + 3{,}70H + 0{,}076N + 0{,}49O + 0{,}073S + \mathbf{x}(O_2 + 3{,}76\ N_2) \rightarrow 4{,}11CO_2 + 1{,}85H_2O + 0{,}076NO + 0{,}073SO_2 + \mathbf{y}N_2 \quad (15)$$

Fazendo o balanço de massa para o oxigênio tem-se que:

$$2x + 0{,}49 = 4{,}11*2 + 1{,}85 + 0{,}076 + 0{,}073*2 \quad (16)$$

Portanto, x é igual a 4,9.

O cálculo de y é dado por:

$$y = x*3,76 = 18,42 \quad (17)$$

A partir do valor de x, calcula-se a massa de ar necessária:

$$\mathbf{x}(O_2 + 3,76\ N_2) \rightarrow 4,9*(15,99*2) + 4,9*3,76*(14*2) = 672,70kg \quad (18)$$

A relação de ar/combustível em massa é dada por:

$$\frac{672,70}{100} = 6,727 \quad (19)$$

A proporção estequiométrica de ar/combustível (massa/massa) em base de peso é 6,73:1.

Adotando 20% de excesso de ar, a proporção de ar/combustível é 1,20 vezes a proporção estequiométrica. Portanto, 8,076:1.

Considerando alimentação de 0,3 gramas/min, a massa de ar necessária é de 2,42 g/min, que é igual a 0,00242 kg min^{-1}.

A densidade do ar é 1,2 kg m^{-3}. Portanto, a vazão necessária de ar é de 0,00202m^3min^{-1} ou então, 2,02 L min^{-1}.

Portanto, para o carvão CE4500, sendo alimentado a 0,3 g min^{-1}, a vazão necessária de ar inserida no sistema será de 2 L min^{-1}. Esta vazão é utilizada para o carvão CE4500 durante os testes de combustão e oxi-combustão. Os resultados para os demais materiais estão escritos no capítulo “Sistema experimental”.

Por meio da equação química, é possível calcular a concentração teórica das emissões.

Considerando que a somatória dos coeficientes do lado direito da equação química seja 100% dos produtos, determina-se a % de cada coeficiente em particular. Por exemplo: sendo a somatória dos coeficientes igual a 24,529, a porcentagem de CO_2, que apresenta coeficiente estequiométrico igual a 4,11, será no máximo 16,75%. Desta maneira, calcula-se a porcentagem de emissão para todos os produtos.

Com essas equações e cálculos, é possível montar uma planilha interativa, na qual, ao os valores da análise elementar de cada material, esses valores são obtidos instantaneamente.

O caminho inverso também é possível, ou seja, ao obter os valores de emissão, calcula-se qual a porcentagem de excesso de ar que foi utilizado.

Esses cálculos são muito importantes porque, além de estimar os valores máximos de emissões que podem ser obtidos, indica o funcionamento do processo geral de combustão ou oxi-combustão (se está ocorrendo ou não a queima dos materiais de forma adequada), a coerência dos resultados e possíveis falhas de vazamento ou infiltração no sistema.

Capítulo 4

Desenvolvimento e operação do Reator Tubular de Queda Livre (DTF – Drop Tube Furnace)

Para avaliar empiricamente a combustão dos diferentes materiais em reator DTF visando a determinação das emissões (SO_2, NO, CO_2 e CO), foi necessária a montagem de toda parte experimental relacionada ao Reator Tubular de Queda Livre (DTF – Drop Tube Furnace).

Neste capítulo são descritos todos os passos envolvidos no desenvolvimento deste reator.

4.1. Desenvolvimento do DTF

A etapa preliminar da montagem do DTF consistiu em uma adaptação no forno tubular aquecido eletricamente (Flyever FE50 RP – 3kW), manufaturado pela MAITEC – Materiais Industriais Técnicos LTDA. A Figura 3 apresenta o forno antes da adaptação.

Inicialmente o acompanhamento da temperatura foi feito utilizando-se três termopares do tipo K, localizados em diferentes pontos do forno (Figura 3). Um deles encontrava-se na parede do forno, o segundo abaixo do suporte do porta amostra de alumina e o terceiro localizado acima do porta amostra, como é mostrado na Figura 3 b.

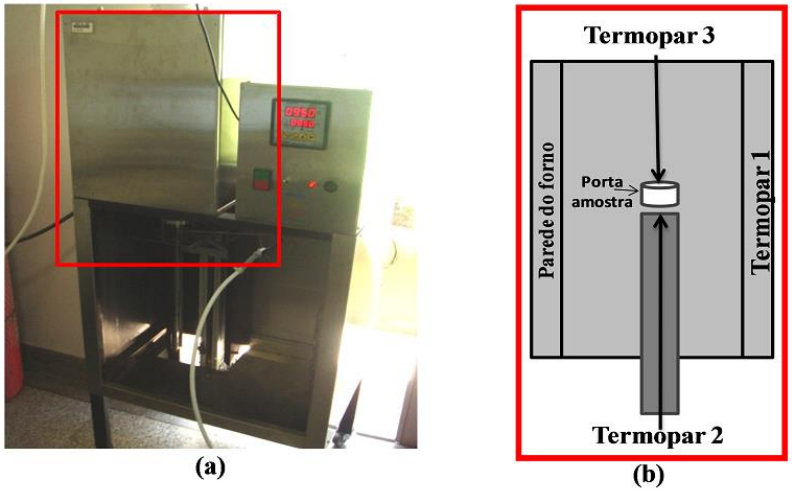


Figura 3: Forno tubular. (a) vista frontal do forno, (b) esquema do interior do forno com detalhes do sistema de termopares.

Na primeira etapa, a parte superior onde se encontrava a entrada de gases e a entrada do termopar 3 (do forno original), foi substituída por um módulo de alimentação e mistura de gases com três entradas. Ainda no módulo, foi adaptado um tubo de alumina medindo 5,7 mm de diâmetro com quatro furos de 0,7 mm por onde foram ajustados três termopares em diferentes alturas da região aquecida do forno. A Figura 4 apresenta a parte externa do módulo.

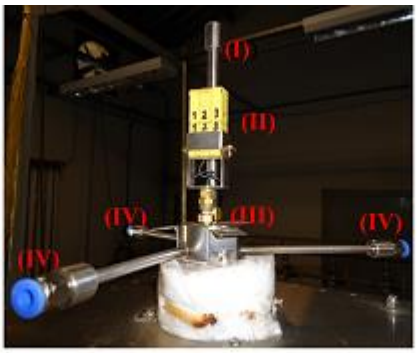


Figura 4: Módulo superior com sistema de alimentação acoplado (I), tomadas dos termopares (II), suporte de alumina com termopares (III) e sistema de alimentação de gases (IV).

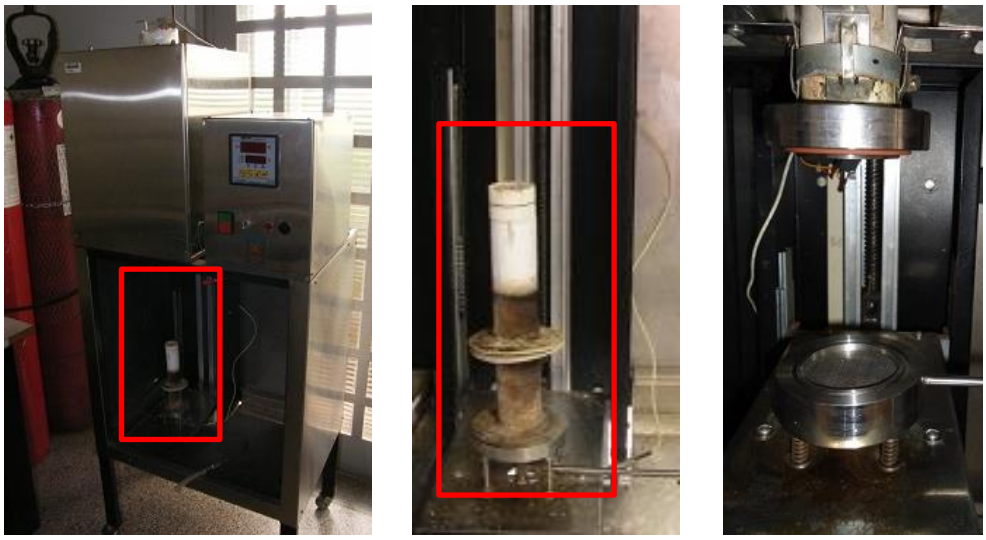
Como não se conhecia exatamente a distribuição da resistência elétrica que envolvia o tubo de alumina dentro do sistema, ou seja, a área de radiação e a altura da camada isolante do sistema, optou-se em alocar os termopares nas alturas de 90 mm, 325 mm e 590 mm a partir do topo, de forma a distribuir os termopares no início, meio e final do comprimento do tudo de alumina.

O suporte com os quatro furos por onde foram alocados os termopares é mostrado na Figura 5.

(a) (b) (c)

Figura 5: Suporte de alumina utilizado para ajustar os termopares em diferentes alturas do forno. (a) suporte superior completo, (b) tubo de alumina acoplado com as tomadas dos termopares e (c) distribuição dos furos.

Na parte inferior havia um suporte que elevava o porta amostra até o interior do forno. Esse suporte foi retirado e substituído por um flange de aço inoxidável com coletor de particulado e saída para os gases efluentes. A Figura 6 apresenta a parte inferior do forno antes e após as modificações.



(a) (b) (c)

Figura 6: (a) e (b) forno tubular sem modificações e (c) forno após modificações com flange de aço inoxidável com coletor de particulados e saída dos gases para análise.

Após as adaptações do forno, desenvolvimento do sistema de alimentação (descrito no Capítulo 5) e montagem do sistema de controle e de aquisição de dados, foi realizado um experimento com carvão CE 4500 para observar o comportamento do material em relação à

queima, o funcionamento do sistema de aquecimento do forno, a aferição dos termopares e a resistência do filtro à alta temperatura. Este filtro foi posicionado na parte inferior do forno, imediatamente antes da saída dos gases.

Inicialmente, observou-se que apenas o termopar do centro do forno estava aferindo altas temperaturas (acima de 900°C). Os outros dois aferiam temperaturas menores a 500°C, o que era um indicativo de que pudessem estar localizados na altura da camada de isolação do forno. O aquecimento do forno funcionou normalmente. No entanto, os termopares foram danificados no primeiro momento pela alta temperatura e robustez do processo.

Quanto à eficiência da queima, observou-se pelas cinzas que a maior parte da amostra não foi queimada. A Figura 7 mostra o filtro com a amostra dos resíduos coletados após o teste.

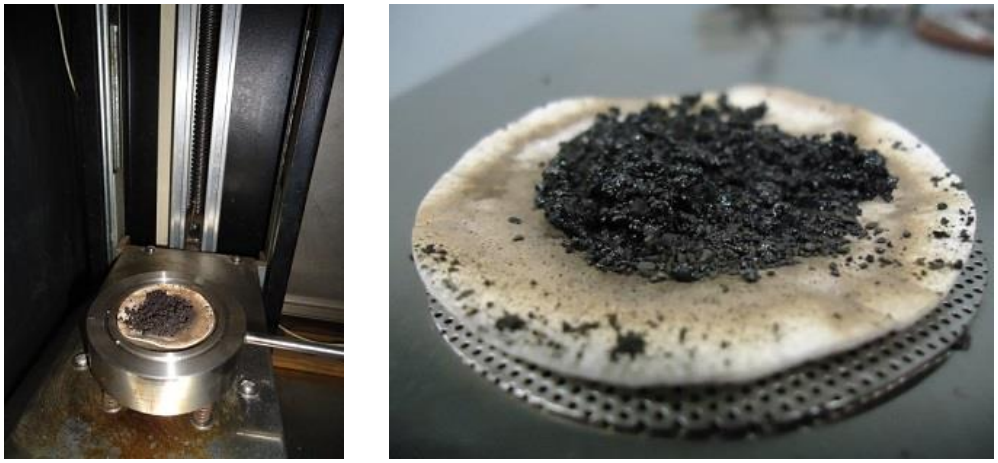


Figura 7: Filtro com a amostra de carvão colhida após teste.

Observou-se também que a amostra passou muito rápida pela região aquecida.

Durante este teste de queima com o carvão CE 4500, notou-se que o filtro foi incendiado e permaneceu em chamas por algum tempo (aproximadamente 5 segundos). No entanto, como o material (lã de vidro) do filtro é resistente ao fogo, não ocorreram maiores danos com o forno e também com as demais instalações.

A partir destes testes preliminares, pôde-se verificar que o sistema necessitava de outras adaptações para a continuidade dos testes propostos. Assim, o forno foi aberto para verificar a altura da camada de isolamento e também a disposição das resistências elétricas. A parte interior do forno é mostrada na Figura 8.

Figura 8: Disposição das resistências elétricas no forno tubular.

Ao verificar a distribuição das resistências e considerando que os termopares se danificaram facilmente, optou-se em adaptar outros três termopares internamente ao forno. Entretanto, estes termopares foram encapsulados por um tubo de alumina sendo que cada um ficou posicionado em alturas diferentes em relação à entrada (região superior): o primeiro localizado a 250 mm o segundo a 350 mm e o terceiro a 450 mm.

A Figura 9 mostra a nova distribuição dos termopares, com um tubo de alumina para cada termopar e as diferentes alturas.

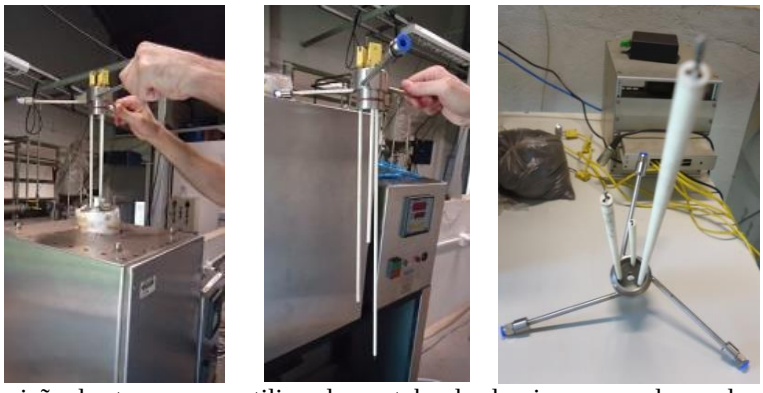


Figura 9: Distribuição dos termopares utilizando um tubo de alumina para cada um dos três termopares.

Devido ao curto tempo de residência da amostra observado no primeiro experimento, optou-se em proceder a alimentação de gases pela parte inferior do forno e inverter a saída de gases de exaustão. Ou seja, nesta nova configuração, optou-se por promover a saída dos gases pela parte superior do forno.

Todas as adaptações físicas do forno tubular foram feitas com o auxílio do técnico Hélio José Donisete Trebi.

No entanto, durante o desenvolvimento desta pesquisa foi aprovado o projeto 2012/00369-9, coordenado pela orientadora deste trabalho de doutoramento e um novo reator foi projetado e construído para melhor atender às necessidades dos testes de combustão.

Para projetar o novo reator, todas as observações feitas durante as adaptações do primeiro sistema foram levadas em consideração.

O novo reator é mostrado na Figura 10 e o desenho interno do DTF (em escala) é mostrado no corpo na tese (Figura 36).

Figura 10: Reator DTF.

O novo equipamento, após ser entregue, passou por algumas adaptações para melhor atender as necessidades deste grupo de pesquisa. As adaptações foram feitas no topo do equipamento a na parte inferior, próximo ao coletor de resíduos. Na parte superior, foram instalados termopares internos, uma entrada para acoplar o sistema de alimentação de combustíveis e uma saída para os gases de exaustão. Na parte inferior, foi adaptado um orifício para a alimentação de gases no sistema.

O reator DTF mostrado na Figura 10 também é aquecido eletricamente (potência máxima de 3.5 kVA) por 12 resistências posicionadas ao redor de um tubo de alumina com diâmetro interno de 6 cm e zona de radiação com 40 cm de comprimento. A alimentação dos

gases é feita na parte inferior do tubo e é controlada por um rotâmetro acoplado ao sistema. A coleta de cinzas também é feita na parte inferior do reator. A alimentação dos combustíveis e a saída dos gases provenientes da combustão localizam-se na parte superior deste DTF.

A temperatura pode ser programada diretamente pelos comandos localizados no display do forno, podendo variar a temperatura desde a temperatura ambiente até 999°C. A razão de aquecimento também pode ser ajustada de 1 até 30 ^{o}C.min^{-1}.

No projeto de construção deste forno, foi inserido somente um termopar localizado na altura média do DTF e posicionado entre as resistências e o tubo alumina. No entanto, para um melhor acompanhamento dos processos térmicos foram adaptados mais dois termopares encapsulados do tipo K nas alturas de 10 e 30 cm a partir da parte superior do forno (Figura 11). Estas alturas foram escolhidas considerando os 40 cm da região aquecida, no interior do tubo de alumina.

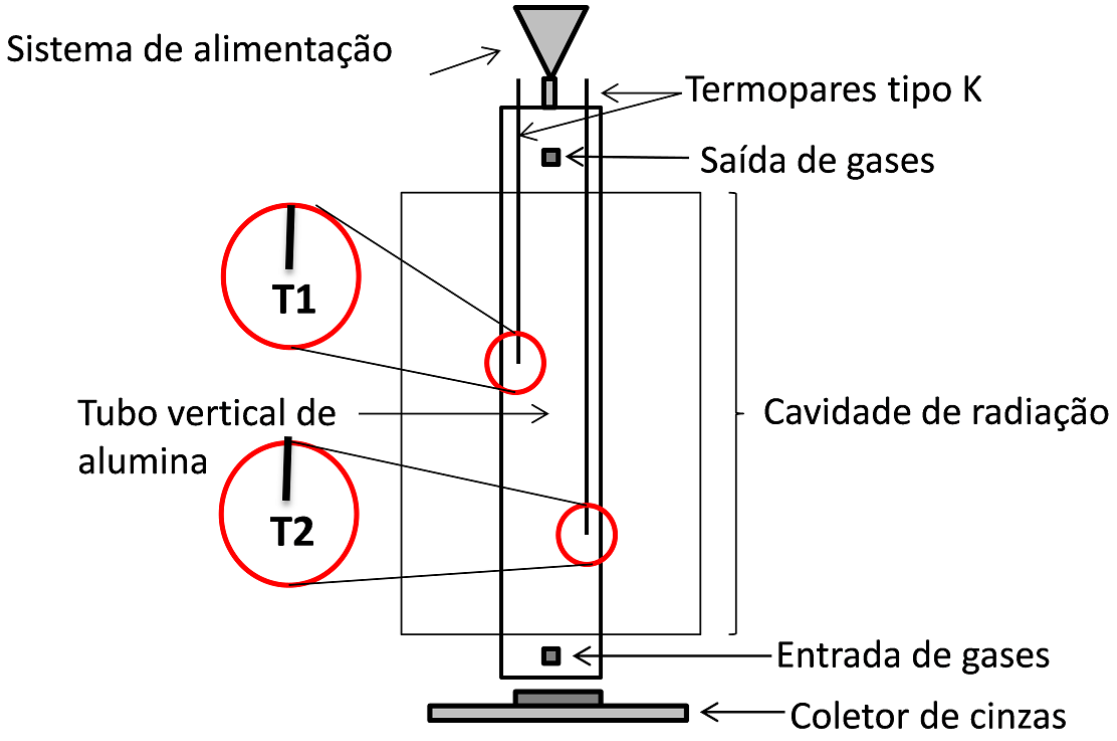


Figura 11: Esquema DTF – disposição dos termopares internos.

Os primeiros testes foram feitos após o desenvolvimento dos sistemas de alimentação.

4.2. Experimentos preliminares no DTF.

Após a montagem e ajuste de alguns parâmetros tais como vazão mássica, temperatura do forno, sistema de limpeza de gases, entre outros, foram feitos experimentos com carvão e biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) utilizando vazão do gás oxidante de 5L min^{-1}. Nesse experimento observaram-se resultados satisfatórios relacionados aos resíduos e às concentrações dos gases de exaustão O_2 e CO_2.

No entanto, a vazão de 5L min^{-1} não estava de acordo com a proporção estequiométrica ar/combustível, tanto para o carvão quanto para o bagaço. De acordo com a literatura (Coelho e Costa, 2012), normalmente o excesso de ar utilizado em processos de combustão varia de 30 a 60%. Sendo assim, optou-se em empregar 30% de excesso de ar, resultando em uma vazão de, aproximadamente 2L min^{-1} de gás oxidante no sistema (os cálculos são apresentados no capítulo 3).

Ao realizar os primeiros experimentos nestas condições, notou-se a ocorrência de resultados inesperados como, por exemplo, alta concentração de O_2 e baixa concentração de CO_2 no gás de exaustão, (o que poderia ser um indicativo de que a queima do material não estava satisfatória); o rotâmetro, posicionado imediatamente antes do analisador de gases, não registrava vazão de gás suficiente; ou ainda, ocorrência de picos e quedas de temperatura (aferidas pelos termopares posicionados dentro do DTF) fora do previsto entre outros problemas.

À medida que todo o sistema foi manipulado e, assim, adquirindo-se experiências de operação, passou-se a entender as possíveis causas para cada problema detectado. O primeiro a se discutir é em relação à vazão aferida pelo rotâmetro. De acordo com o fabricante dos analisadores de gases, a vazão de 60L h^{-1} é a mais adequada para ser utilizada. Portanto, esta vazão foi regulada e fixada no rotâmetro de forma a mantê-la constante, sem picos e quedas de vazão de modo a para preservar o analisador. Em alguns momentos de teste notou-se a diminuição abrupta da vazão aferida no rotâmetro e, após várias verificações, notou-se que este fato poderia ser consequência das seguintes causas: O entupimento na saída dos gases de exaustão do DTF, causado pelo acúmulo de material particulado ou ainda material não queimado que é arrastado pelos gases alimentados para esta saída durante o experimento. A solução para este problema é desconectar a saída para o sistema de limpeza de gases (Figura

12) e desobstruir o orifício (este procedimento pode ser feito com uma chave de fenda pequena ou uma agulha).

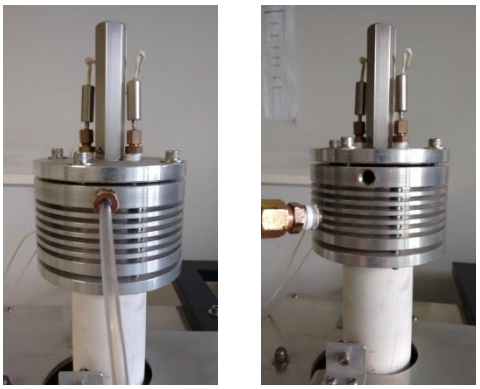


Figura 12: Saída dos gases de exaustão do reator DTF – procedimento de limpeza.

1. Entupimento no primeiro filtro (filtro de papel), localizado imediatamente após a saída de gases do DTF, causado pelo material particulado. A solução para este problema é abrir o suporte e trocar o filtro de papel (Figura 13).

Figura 13: Suporte de filtro e filtro utilizados nos experimentos.

2. Entupimento no segundo filtro (filtro de combustíveis, o mesmo utilizado em automóveis - Figura 14). Neste caso, troca-se o filtro inteiro, pois este é descartável e de custo relativamente baixo (R$ 9,00 em março de 2015).

Figura 14: Segundo filtro do sistema de limpeza de gases.

3. Entupimento do terceiro filtro (lã de vidro), posicionado após o condensador (Figura 15). Neste caso, o entupimento ocorre nos poros do refil de lã de vidro. A solução para este problema é trocar o refil, ou então, tentar desobstruir a primeira camada interna deste material utilizando-se uma lixa. É importante ressaltar que o custo deste filtro é elevado (R$ 800,00 – em dezembro de 2014), assim, este deve ser preservado e evitar trocá-lo. Este é o motivo de se utilizar o segundo filtro (como apresentado na Figura 14).

Figura 15: Filtro de lã de vidro e suporte do filtro 3 do sistema de limpeza de gases.

Quando ocorrem entupimentos, principalmente na saída do DTF e do filtro 1, há a ocorrência de vácuo no sistema. O baixo fluxo de gás faz com que a vazão de aspiração da bomba localizada entre o condensador e rotâmetro seja menor do que a quantidade de gás disponível no sistema e, consequentemente, há infiltrações de gás ambiente no meio reacional, consequentemente alterando a veracidade da análise dos gases de emissão.

4. Outra possível causa para a baixa vazão no rotâmetro se deve à falta de alimentação de combustível no sistema. Em alguns casos, a alimentador parou de funcionar no meio do experimento. A solução para este problema é parar o experimento e fazer manutenção no alimentador.

Em relação às concentrações dos gases aferidas pelo analisador, as concentrações de O_2 e de CO_2 (por estarem diretamente relacionadas á eficiência do processo de combustão) foram tomadas como referência na análise da eficiência da queima e bom funcionamento do sistema. Observou-se que quando não havia diminuição na concentração de O_2 de acordo com o esperado (essa variável depende da atmosfera usada para cada experimento) era um indicativo de problemas na alimentação ou então excesso de ar inserido ao sistema.

A Figura 16 mostra a variação da concentração de O_2 e CO_2 de três diferentes experimentos. Desconsiderando que os experimentos foram realizados com vazões de ar diferentes, o que se destaca é que a curva em vermelho apresenta um resultado satisfatório, em que o experimento foi concluído de acordo com as condições esperadas (alimentação contínua, leitura contínua com consumo de O_2 e liberação de CO_2). A curva em preto apresenta apenas um pico de liberação de CO_2 e consumo de O_2 – sem patamar, ou seja, este comportamento é indicativo de que não está havendo continuidade de alimentação e sim que há apenas uma batelada de material alimentado e não uma continuidade. A curva em azul apresenta um experimento que, inicialmente apresentava-se dentro das condições desejadas porém, tanto a emissão de CO_2 quanto o consumo de O_2 permaneceram por longo tempo, não indicando o final da alimentação . Este comportamento também é um indicativo de alguma falha no processo. Assim, verificou-se que também era um caso de entupimento no sistema e de formação de vácuo. Neste experimento, após 400s a vazão no rotâmetro permaneceu em 0 L h^{-1}.

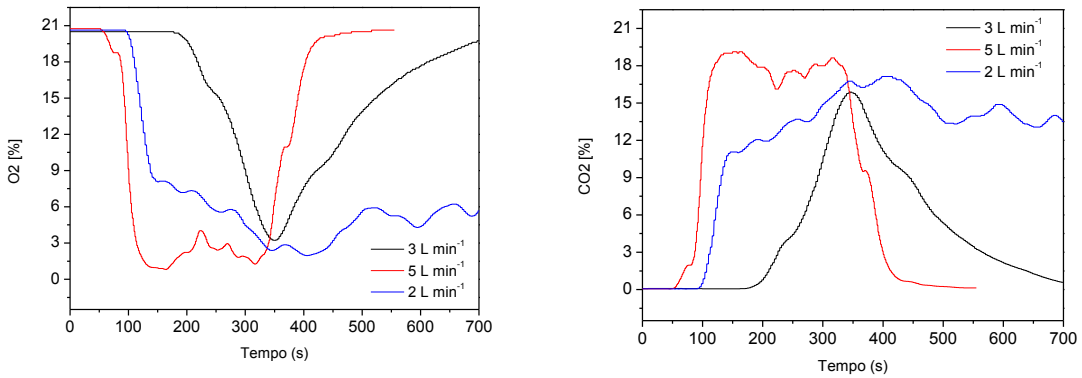


Figura 16: Variação da concentração de O_2 e CO_2 de três diferentes experimentos no DTF.

Durante os experimentos a temperatura dentro do DTF é aferida por dois termopares, como apresentado na Figura 11. Quando os experimentos estão em condições adequadas tanto de fluxo de gases quanto de amostra, o termopar T2 sempre afere temperaturas inferiores àquelas aferidas pelo termopar T1. No entanto, há casos em que a temperatura do termopar T2 é maior que a do T1. Esse resultado ocorre devido a três motivos: caso 1: devido à densidade da amostra, caso 2: devido à facilidade de ignição do material e caso 3 devido à ocorrência de entupimentos.

Caso 1: Quando o material alimentado for denso, por apresentar um tempo de residência menor, a queima se inicia na altura do termopar 2, o que acarreta em picos de temperatura causados pela combustão detectados por este termopar. Já no caso de materiais

com baixa densidade (como é o caso do bagaço de cana), a combustão se inicia mais próximo à entrada da região aquecida – altura do termopar T1. Portanto, os picos de temperatura são detectados na região mais superior do reator.

Caso 2: Para os materiais que apresentam maior facilidade de ignição, como é o caso das biomassas, a queima se inicia imediatamente ao entrar na região aquecida do reator. Dessa forma, os picos de temperatura causados pela liberação de energia do processo de combustão são detectados no termopar 1 (T1), que se localiza mais próximo à entrada. No caso de materiais que demandam mais energia para que a queima se inicie, como é o caso dos carvões, a combustão demandará um tempo maior para se iniciar. Com isso, o material já estará mais distribuído na zona aquecida e, provavelmente mais próximo á saída do reator. Sendo assim, o aumento de temperatura será detectado pelo termopar 2 (T2).

Caso 3, quando ocorrem entupimentos há aumento da pressurização do sistema e a alimentação, tanto de combustível quanto dos gases é cessada. Nesta condição, não há mais corrente do gás alimentado (que entra frio no sistema e percorre toda a região de combustão até sair na exaustão – região aquecida) e nem os movimentos causados pelos gases formados na combustão.

Capítulo 5

Desenvolvimento do sistema de alimentação

Durante as adaptações do forno tubular foram testados quatro sistemas de alimentação. Os alimentadores são mostrados na Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 30.

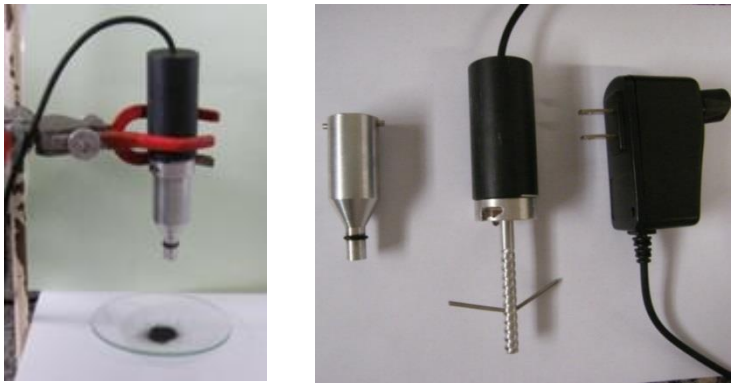


Figura 17: Primeiro alimentador testado: mecanismo – parafuso de Arquimedes, transporte por rosca.

O alimentador 1, que consiste em um sistema de parafuso de Arquimedes e transporte por rosca era acionado por uma fonte elétrica que conferia uma rotação variável.

Após os primeiros testes notou-se que a alimentação ocorria de forma descontínua devido às dificuldades de acrescentar massa no dispositivo durante o teste. Sendo assim, foi desenvolvido um segundo alimentador, constituído pelo mesmo mecanismo de acionamento elétrico, porém, acoplado a um reservatório de amostra. A Figura 18 apresenta tal dispositivo.

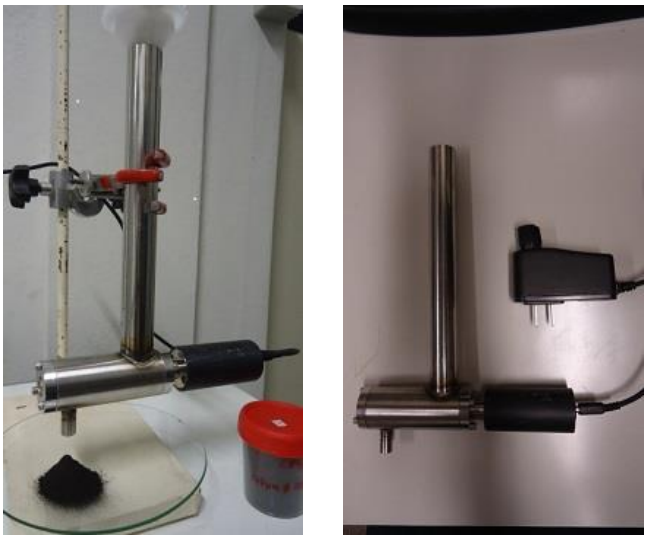
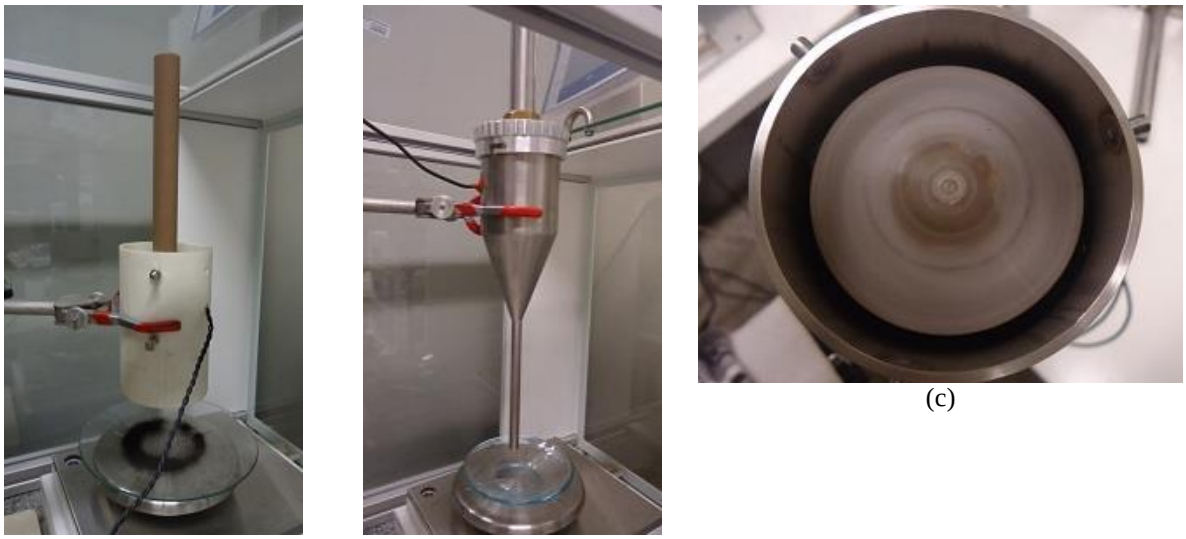


Figura 18: Segundo alimentador desenvolvido: mecanismo – Parafuso de Arquimedes, transportador por rosca contendo um recipiente tubular para armazenamento de amostra.

Com este segundo alimentador foi possível abastecê-lo durante seu funcionamento. No entanto, como a proposta dos trabalhos de pesquisa é para que se utilizem diferentes materiais e, portanto, com características físicas diferentes, pode-se observar que para algumas biomassas testadas ocorreu compactação neste reservatório tubular, o que dificultou o escoamento e, consequentemente, causando impossibilidade de alimentação para dentro do forno.

Embora o alimentador 2 permita o contínuo abastecimento, para o caso do bagaço, suas características fibrosas causam entupimentos na saída. Este alimentador também é acionado por uma fonte elétrica, porém com pouca precisão na escala da frequência de rotação, o que dificulta a obtenção de uma condição adequada de alimentação. Por exemplo, quando se utilizava carvão mineral nos testes de calibração, o escoamento da amostra ocorria de forma contínua, porém com dificuldade de controle de vazões, ou seja, era possível utilizar este material somente com vazões de aproximadamente 6 g min^{-1}, o que era considerado muito alto de acordo com as dimensões de todo o sistema.

Diante destas dificuldades e limitações, projetou-se um outro alimentador com mecanismo diferente dos anteriores, ou seja, este terceiro alimentador é acionado com sistema vibratório.



(a) (b) (c)

Figura 19: Terceiro alimentador testado: mecanismo – dosador vibratório (a) primeira fase de desenvolvimento (material PVC), (b) alimentador final (material: aço-inox) e (c) interior do alimentador.

O alimentador com sistema vibratório, apresentado na Figura 19, dosa a quantidade de amostra por meio do controle de amplitude e frequência dessa vibração.

No decorrer deste estudo foram feitos vários testes para adaptar a melhor frequência e amplitude para cada material no alimentador 3. O objetivo dos testes era conseguir o máximo de tempo possível com vazão de massa constante.

O alimentador vibratório é baseado no princípio de ressonância dos materiais. Seu funcionamento deve-se a uma placa sensorial de diâmetro 58,3 cm na qual o deslocamento vertical acarreta choque e movimento das partículas ao longo do alimentador de formato cônico. A energia para realização desse trabalho mecânico é originada pela conversão da potência elétrica do amplificador acústico - conectado a placa elétrica - em potência mecânica. A amplitude da oscilação da placa depende diretamente dessa conversão cujo fator de eficiência é próximo de 95%.

No sistema, o amplificador está conectado ao alimentador e ao computador, que transmite os valores da frequência e da amplitude. Ambos os valores são estipulados conforme o material e a vazão de alimentação cuja medição é realizada pelo LabView. A escala de amplitude representa o percentual do valor total de potência do amplificador acústico, no caso, 5 watts.

Desta forma, para cada condição determinamos uma média e os respectivos desvios. A Figura 20 mostra as médias e os desvios padrão de cada experimento feito em condições

diferentes para o bagaço de cana. A melhor condição estabelecida para o bagaço com granulometria de 151 µm foi a vazão média de 0,02 g.min^{-1} que ocorre a 110 Hz e amplitude de 15% do alimentador 3. Para confirmação, este teste foi repetido seis vezes.

Os experimentos com granulometrias maiores a 151 µm resultaram no entupimento do equipamento. Granulometria menores, além de demandar tempo no processo de preparação, aglomeram na saída do alimentador, resultando em alimentação por bateladas e não contínua.

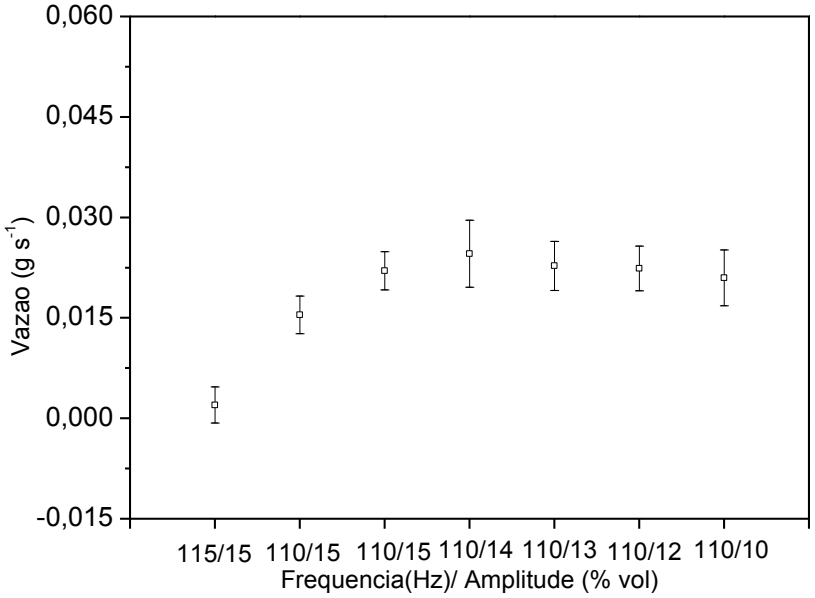


Figura 20: Calibração do alimentador 3 com bagaço de cana.

A Figura 21 mostra a variação da vazão *versus* o tempo do bagaço de cana-de-açúcar no alimentador 3.

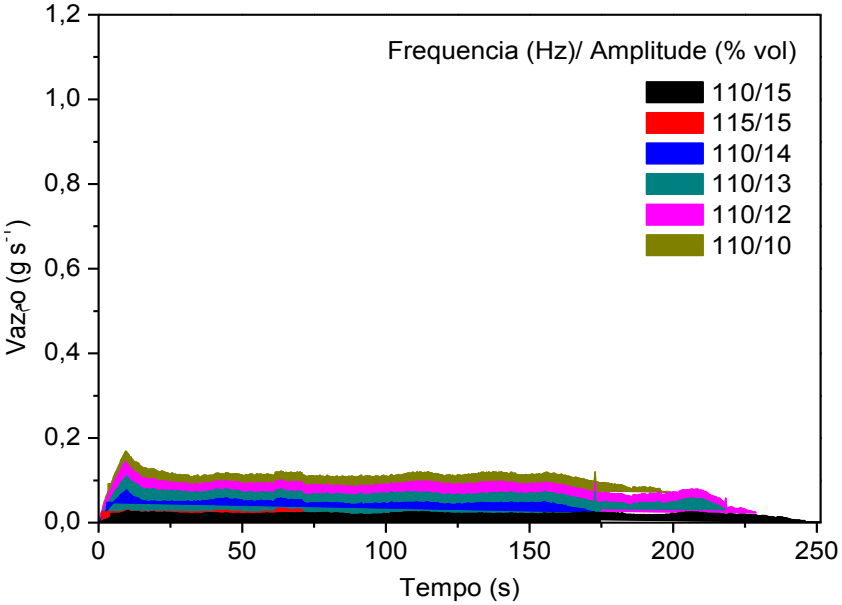


Figura 21: Teste de alimentação com o bagaço de cana no alimentador 3

Observa-se que o maior pico de vazão para o bagaço (Figura 21) ocorre no início dos testes (em torno de 10 segundos), indicando influência da massa de material colocada. Após esse tempo, as vazões mantêm-se contínuas e estáveis ao longo de 2,8 minutos de teste. Observa-se que a escala da Figura 21 está entre 0,0 e 1,2 (vazão g s^{-1}) para poder melhor comparar com a Figura 23, onde os testes não são considerados bons.

Neste novo sistema de alimentação – mecanismo vibratório – também foram testados outros materiais, como o carvão, por exemplo. A maior densidade do carvão dificulta o fluxo uniforme no alimentador 3. A Figura 22 mostra os altos desvios padrão para esse material na granulometria média 193 µm.

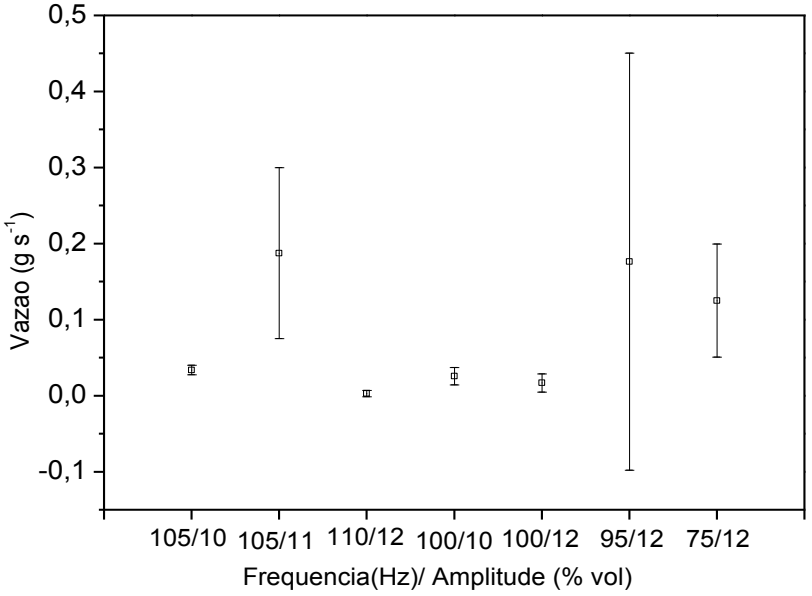


Figura 22: Calibração do alimentador 3 com carvão.

Como pode ser visualizado na Figura 22, o carvão apresenta variações de valores de vazão com desvios entre 0,07 e 0,5 g s^{-1} em tempos aleatórios no alimentador 3. Tal variabilidade do comportamento do carvão não permite a calibração desse material por meio do mecanismo de vibração, baseado em sua frequência de ressonância.

A Figura 23 mostra a variação da vazão do carvão *versus* o tempo de teste no alimentador 3,

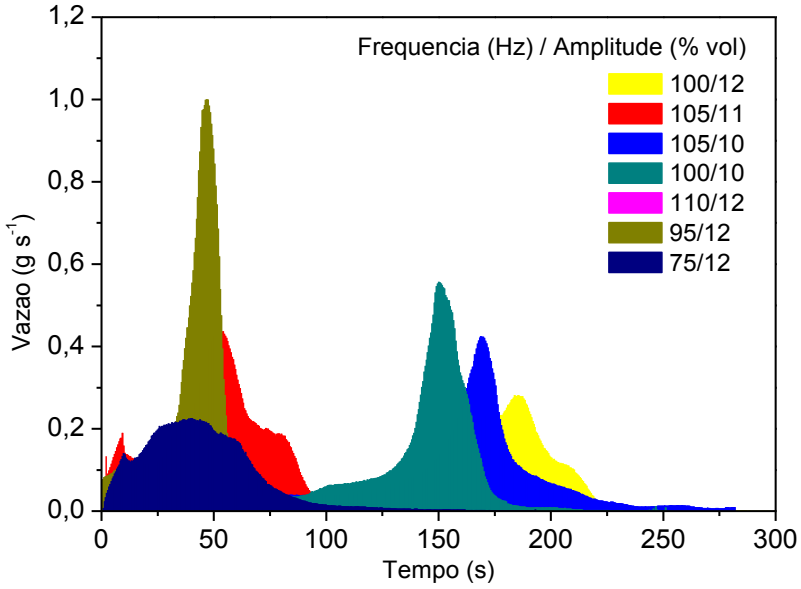


Figura 23: Teste de alimentação com o carvão no alimentador 3.

Dessa forma, conclui-se que para o carvão a melhor opção seria voltar às adaptações no alimentador 2. Como o alimentador 2 apresentou alimentação contínua para este material, porém vazões altas (acima de 1g min^{-1}) , possíveis alterações na rotação do motor ou no diâmetro do tubo de saída resultariam numa alimentação adequada. Sendo assim, considerando que o alimentador 2 foi adequado para o carvão, optou-se por usar dois sistemas de alimentação – um para cada material.

Com o objetivo de ajustar a vazão média de 0,3 g min^{-1} (considerada adequada de acordo com as dimensões do sistema do DTF), várias roscas foram testadas. A Figura 24 mostra três roscas testadas.

Figura 24: Roscas testadas no alimentador 2 para alimentação de carvões.

As dimensões das roscas são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Dimensões das roscas testadas no alimentador 2 usado no sistema de alimentação de carvões em forno tubular.

Rosca	Diâmetro (mm)	Profundidade (mm)	Espaço útil (mm)	Passo (Fios/polegada)
1	19,85	3,90	10,7	2
2	9,9	1,00	2,5	8
3	9,9	1,00	2,5	8
4	9,9	1,00	10,7	2

Devido às características higroscópicas do carvão, observou-se que, durante o teste, o material não era introduzido na rosca devido à aglomeração das partículas. Notou-se a formação de uma “ponte” ao redor do eixo da rosca. Sendo assim, foi desenvolvido um sistema para agitar o material dentro do tubo do alimentador, de forma que o material, ao cair na rosca fosse mais facilmente transportado.

O sistema de agitação utilizava o movimento de rotação da rosca com o objetivo de evitar o uso de outro motor no dispositivo. Um cabo de aço (diâmetro 2,5 mm) com uma das extremidades conectada ao motor e a outra introduzida dentro do alimentador (Figura 25). A extremidade que fica dentro do alimentador contém um descompactador das partículas (Figura 25). O mecanismo deste sistema consiste na seguinte forma: a extremidade do cabo que está conectada ao motor é torcida assim que este entra em funcionamento. Após 3 segundos, o cabo é distorcido abruptamente de modo que a outra extremidade (inserida dentro do silo) promove a descompactação das partículas do material e estas então fluem através da rosca do alimentador.

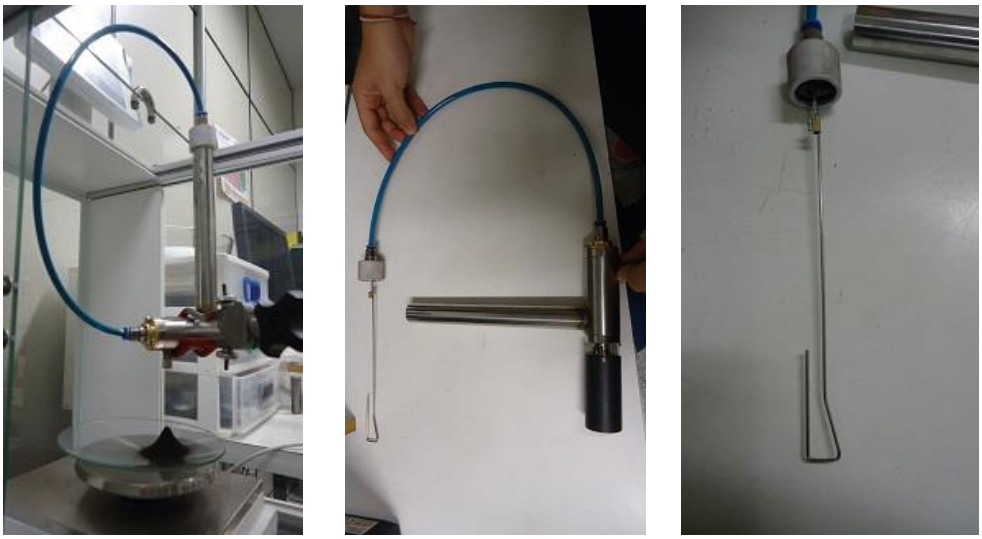


Figura 25: Agitador acoplado ao alimentador 2.

Já no primeiro teste obteve-se alimentação contínua de 0,8 g min^{-1} de carvão. Foram feitos testes por 22 minutos seguidos e a alimentação permaneceu constante durante todo tempo. A curva de verificação é mostrada na Figura 26.

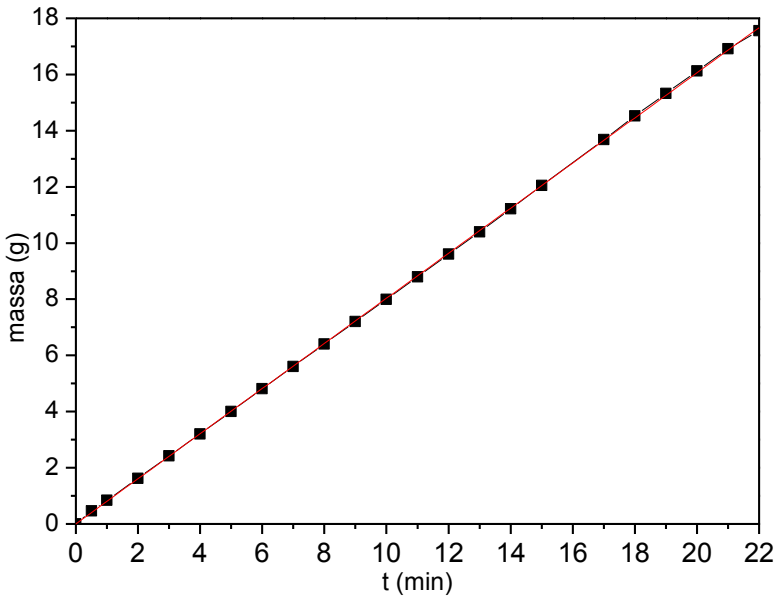


Figura 26: Curva de calibração do alimentador 2 com vazão de carvão de 800mg/min.

Após verificar a vazão contínua no alimentador, foram feitos os primeiros testes no forno utilizando este dispositivo.

Primeiros resultados do DTF

Alimentador 2 – aplicado aos carvões

O primeiro material testado foi o carvão CE 4500 devido à quantidade disponível e facilidade na obtenção da granulometria média de 193 µm. As condições ajustadas para o teste foram: massa de 0,8 g min^{-1}, vazão de ar 6L min^{-1}, temperatura do forno de 950°C e duração de 10 minutos. A Figura 27 mostra o resíduo coletado no filtro após o experimento no forno tubular feito com o carvão CE 4500.

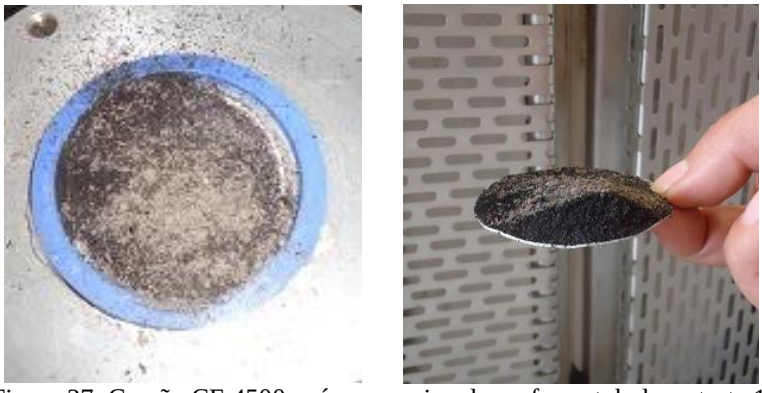


Figura 27: Carvão CE 4500 após ser queimado no forno tubular – teste 1.

Como pode ser observada, apenas a camada superior no filtro, com coloração cinza, foi queimado. Esse resultado se deve, possivelmente, ao excesso de massa inserida no forno durante o processo, ou seja, o tempo de residência foi pequeno para esta quantidade de material alimentado.

Desta forma, foram feitos outros experimentos no alimentador para diminuir a vazão de carvão.

O segundo teste foi feito com vazão média de 0,5 g min^{-1}, 4L min^{-1} de ar e temperatura de 950°C. O teste teve duração de 5 minutos. O resultado da queima é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Carvão CE 4500 após ser queimado no forno tubular, com vazão mássica de 500mg min^{-1} – teste 2.

Diferentemente da Figura 27, a Figura 28 mostra maior quantidade de material queimado.

Foram feitos outros experimentos com as mesmas condições aplicadas para o teste 2 para confirmação dos resultados. A Figura 29 mostra outro filtro contendo o resíduo (material queimado) e, para comparação com o material não queimado apresenta-se na Figura 29b o material *in natura*.

(a) (b)

Figura 29: (a) Carvão CE4500 queimado no forno tubular a 950°C, em atmosfera de ar. (b) Comparação entre o material queimado e natural.

Paralelamente ao desenvolvimento mecânico do alimentador, foram feitas também alterações no sistema eletrônico do equipamento, que antes consistia em um simples controle PWM (Pulse Wide Modulation) que operava em escala logarítmica e foi substituído por um controlador linear com o objetivo de se obter um ajuste mais fino na vazão. Posteriormente, foi desenvolvido um PWM com micro-controlador digital.

Mesmo que o alimentador N.2 apresentasse condições favoráveis de alimentação com o carvão mineral, ainda não estava adequado dentro de nossas perspectivas, pois quando os testes eram feitos com biomassa, havia ainda dificuldade no escoamento das partículas, pois estas apresentavam uma resistência no giro da rosca. Assim, um novo motor foi adquirido (microredutor planetário, com torque igual a 22 $kgf.cm^{-1}$, corrente:12V-600mA, 17 rpm sem carga) e um quarto alimentador foi desenvolvido (descrito a seguir como alimentador 4).

Alimentador 4

Neste novo dispositivo manteve-se o mesmo mecanismo de transporte por rosca, mudando apenas o motor e as dimensões da rosca. Obteve-se um maior controle (ajuste fino) para variar a rotação (sistema PWM) e foi acoplado um silo para armazenamento de material (Figura 30), com motor para agitação do particulado.

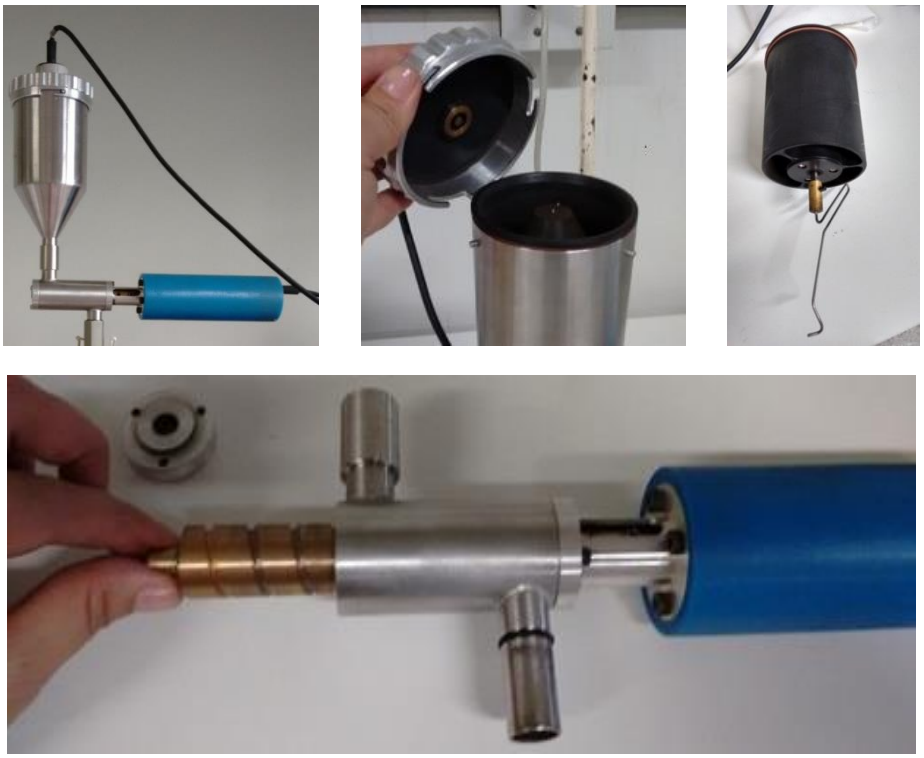


Figura 30: Alimentador 4 – mecanismo – parafuso de Arquimedes, transportador por rosca.

Com esse novo sistema foi possível obter vazão média de, aproximadamente, 0,33 g min^{-1}.

Verificação do alimentador 4

Inicialmente os testes para verificação do alimentador 4 utilizando o carvão mineral CE4500 foram realizados em uma balança para se determinar quais as melhores condições de rotação da rosca e vazão mássica. Após ajustar uma vazão adequada de aproximadamente 0,25 g min^{-1}, que foi obtida com 35% da capacidade do motor, os testes foram feitos em triplicata. A Tabela 6 mostra os valores de massa alimentada para cada minuto do teste.

Tabela 6: Vazões mássicas obtidas na verificação do alimentador 4.

Tempo (min)	Massa (g)		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3
1	0,277	0,095	0,07
2	0,503	0,396	0,115
3	0,795	0,706	0,389
4	1,105	1,109	0,777
5	1,442	1,459	1,174
6	1,789	1,792	1,554
7	2,080	2,091	1,927
8	2,357	2,404	2,270
9	2,636	2,681	2,585
10	2,858	2,921	2,808

As curvas de verificação de cada teste são mostradas na Figura 31.

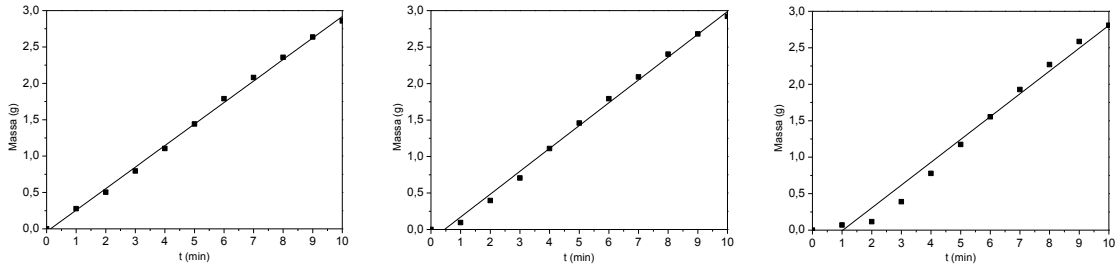


Figura 31: Curvas de verificação da vazão mássica obtidas com o alimentador 4 utilizando-se carvão mineral CE4500.

A verificação da homogeneidade de alimentação foi verificada durante 15 dias, para observar se as variações climáticas (temperatura e umidade) poderiam interferir na dinâmica do processo de alimentação.

Alimentador 3 – aplicado à biomassas

Após ajustar os parâmetros do alimentador três, foram feitos os primeiros experimentos com bagaço de cana no forno DTF. Primeiramente, avaliou-se a queima em atmosfera de ar sintético (80%N_2/20%CO_2) e, em seguida, atmosfera de oxi-combustão (80%CO_2/20%O_2). As cinzas produzidas no DTF em ambos as atmosferas foram coletados e analisadas por meio de experimentos termogravimétricos (TG). Os resultados são apresentados na Figura 32.

Para avaliar o rendimento do processo de queima por meio da análise das cinzas, foram avaliadas as curvas TG tanto do material *in natura* quanto dos resíduos gerados no processo. Na Figura 32, a amostra in natura apresenta perda de massa de aproximadamente 95% entre a temperatura ambiente até 650°C. Nesta mesma faixa de temperatura em atmosfera de CO_2/O_2 o perfil da curva TG não indica nenhum evento de perda de massa, o que significa que não há materiais voláteis e carbono fixo presentes na cinza. Neste caso, considerou-se um alto rendimento de queima. No entanto, a curva TG para a atmosfera de N_2/O_2 mostra uma perda de massa de aproximadamente 20%, o que está relacionada com a quantidade de partículas de biomassa não queimadas presentes no resíduo.

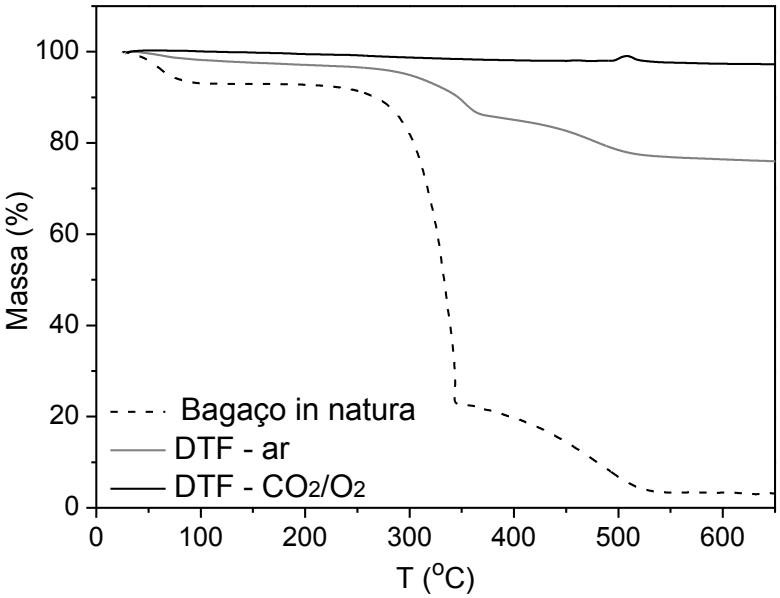


Figura 32: Curva TG das cinzas produzidas no processo de combustão sob as atmosferas de N_2/O_2 e CO_2/O_2.

Os resíduos coletados após o teste de queima feito no DTF também foram observados em um microscópio com amplitude de 50 vezes e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 33.

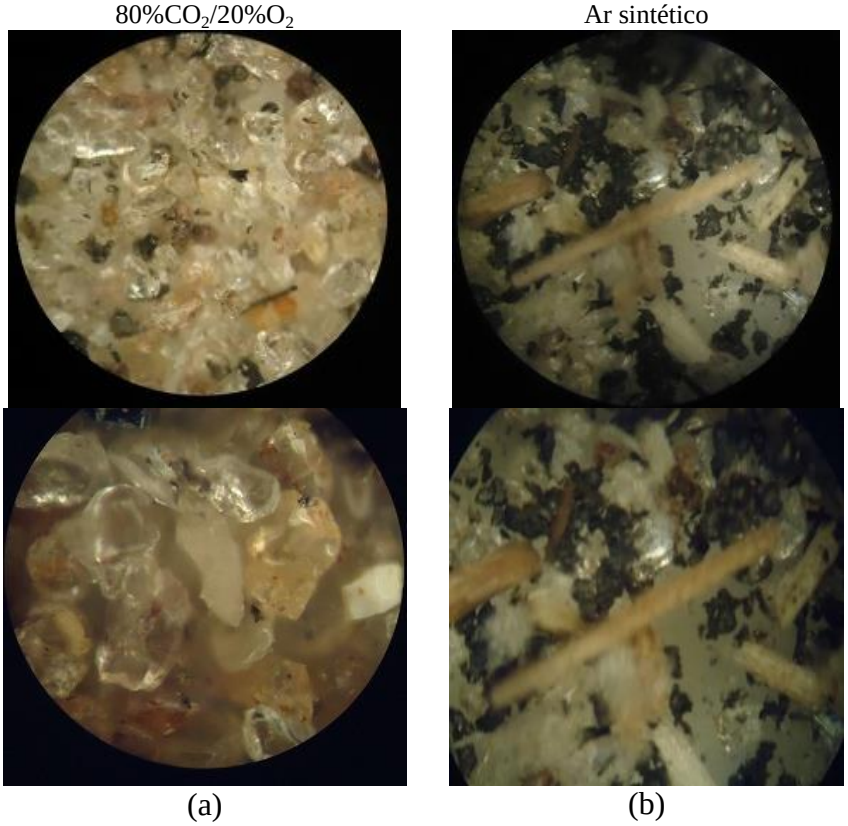


Figura 33: Imagens das cinzas captadas no DTF após (a) oxi-combustão e (b) combustão do bagaço de cana-de-açúcar obtidas em um microscópio.

Observa-se que os experimentos preliminares realizados em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2, apresentaram apenas cinza nos resíduos, enquanto que em atmosfera de ar, observou-se, além de cinzas, algumas partículas não queimadas e fibras de bagaço *in natura* (aproximadamente 35% de material não queimado). No entanto, considerando uma visão geral, essas imagens comprovaram que estava ocorrendo combustão do material e, portanto, o sistema do DTF e de alimentação estavam adequados para os experimentos iniciais.

Capítulo 6

Sistema Experimental

Neste estudo o sistema experimental foi dividido em três etapas: caracterização dos materiais, estudos termogravimétricos e experimentos em um DTF. O esquema da Figura 34 mostra como os experimentos foram organizados. Em seguida são descritos detalhadamente cada etapa de preparo e realização deste estudo.

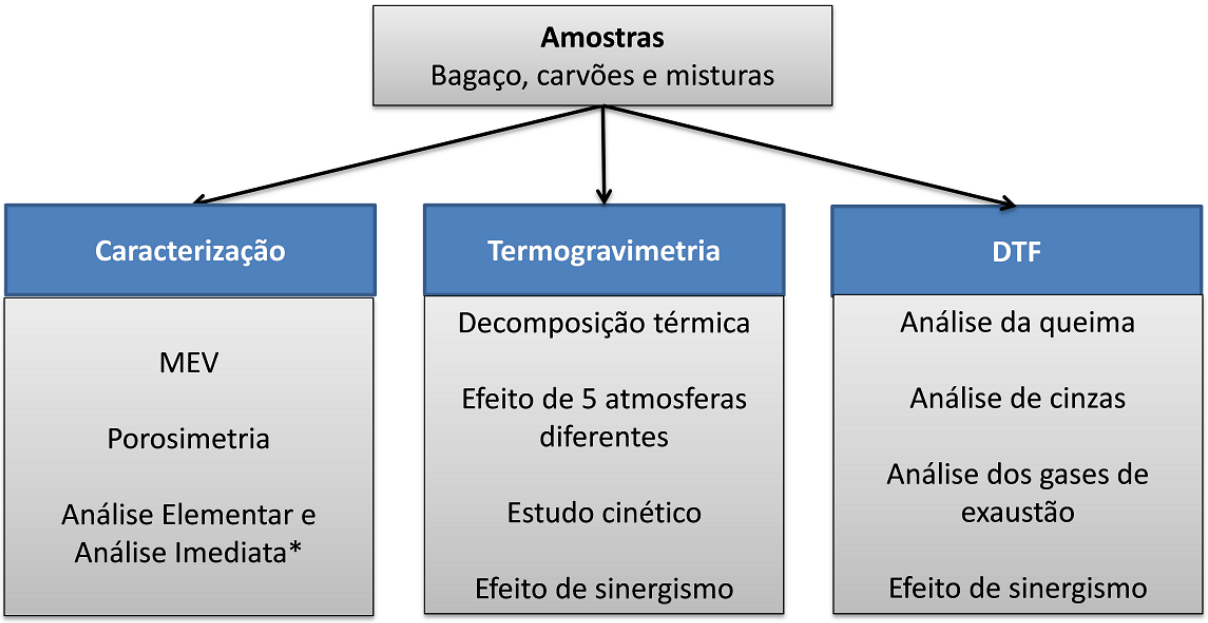


Figura 34: Esquema da organização das três etapas do sistema experimental.

6.1. Materiais

6.1.1 Amostras

Neste trabalho foram estudados dois carvões minerais e uma biomassa. Ambos os carvões são classificados como betuminosos, sendo um brasileiro, denominado CE 4500 e outro proveniente dos Estados Unidos, denominado PSOC 1451. A biomassa estudada foi o

bagaço de cana-de-açúcar por ser de grande interesse para o Brasil como fonte energética renovável e com potencial minimização de emissões poluentes quando utilizada em processos térmicos.

O critério para a seleção dos carvões foi devido ao fato de que há diversos estudos na literatura internacional com o carvão mineral PSOC 1451 e foi cedido pela Northeastern University (USA) juntamente com suas análises, e o CE 4500 é um carvão brasileiro e também previamente estudado pelo grupo de pesquisa do NETeF.

6.1.2 Gases

Nos ensaios térmicos foram utilizados os seguintes gases obtidos de cilindros de gases especiais da White Martins:

Ar sintético, contendo (20 ± 0,5) % de O_2 e (80 ± 0,5)% de N_2.

Mistura especial CO_2/O_2: O_2 20,020 % mol/mol e CO_2 79,980 % mol/mol.

Mistura especial CO_2/O_2: O_2 40,020 % mol/mol e CO_2 59,980 % mol/mol.

Dióxido de Carbono (CO_2) – 100%.

Nitrogênio (N_2) – 100%.

Oxigênio (O_2) – 100%.

6.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

Triturador – Marca Toastmaster.

Estufa para secagem - Estufa para esterilização e secagem da marca TECNAL modelo TE – 397/3.

Balança termogravimétrica – Marca Shimadzu modelo TGA-51.

DTA – **Diferential Thermal Analyzer -** Marca Shimadzu modelo DTA-50.

Porosímetro – ASAP2020 – Acelerated Surface Area ADN Porosimetry System – Micromeritics.

Conjunto de peneiras vibratórias laboratoriais da série TYLER (marca Solotest).

Reator DTF (Drop Tube Furnace) da marca FLYEVER equipamentos – FE50RPN, projetado pelo grupo de pesquisa.

Alimentadores de carvão e biomassa para aplicação no DTF, desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

Controladores de fluxo de gases – marca AALBORG.

Analisadores de gases da marca SICK, modelo GMS810.

Sistema de limpeza de gases, composto por condensador, filtros, bombas e rotâmetro.

6.2. Metodologia

Preparo das amostras

Todos os materiais foram triturados e peneirados para compor a faixa granulométrica necessária para os testes. Em seguida, foram secos em estufa por 12 horas a 80 ^{o}C. Diferentemente dos carvões, o bagaço de cana foi previamente lavado em água corrente.

Para os testes termogravimétricos, a granulometria média selecionada foi de 89,5 µm (peneiras de 74 e 105 µm). A Figura 35 mostra as etapas de trituração do bagaço de cana-de-açúcar. Para os testes no reator DTF, a granulometria média foi de 167,5 µm (peneiras de 125 e 210 µm). A granulometria escolhida para os testes em DTF foi a que apresentou melhor resultado na calibração dos alimentadores.

Figura 35: Etapas da trituração do bagaço de cana-de-açúcar. (I) material natural, (II) material triturado (Ø > 105 µm) e (III) material final após trituração (74 < Ø <105 µm).

A decomposição térmica dos materiais foi analisada em TG e DTF na forma pura e também foram feitos estudos com as misturas de 75% de carvão PSOC 1451 e 25% de bagaço de cana e 75% de carvão CE 4500 e 25% de bagaço.

6.2.1 Caracterização dos materiais

A caracterização dos materiais foi feita por meio das técnicas de Porosimetria, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Elementar e Imediata.

Porosimetria

Para análise de porosidade foi necessário que as amostras passassem por duas etapas de preparação:

1: Secagem em estufa por 12h.

2: Retirada dos gases adsorvidos no interior das partículas - denominada por degaseificação ou DEGAS.

A etapa do DEGAS é feita no próprio porosímetro e utiliza-se o software do equipamento. Faz-se o aquecimento da amostra a uma taxa de 10 ^{o}C min^{-1} até 150 ^{o}C para os carvões e 80°C para o bagaço. Em seguida, inicia-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de 10 mmHg s^{-1} até 1 mmHg; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 12 horas.

Após estas duas etapas, a porosidade do material é analisada por meio da adsorção de

nitrogênio.

Inicia-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de 5 mmHg s^{-1} até 5 mmHg; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até 10 µmHg, ficando nestas condições por 6 min. Aplica-se então uma programação para 37 pontos de P/Po - razão entre pressão aplicada (P) e pressão de vapor de saturação do adsorvido (Po), neste caso o N_2 - sendo 24 pontos na adsorção e 13 pontos na dessorção.

Para a confiabilidade dos resultados, os experimentos foram realizados em triplicata.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Optou-se em utilizar as partículas com granulometria média de 89,5 µm para os três materiais na forma natural.

As partículas de bagaço de cana, carvão CE4500 e PSOC1451 foram fixadas nos "stabs" e levadas ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para serem analisadas.

Análise Elementar e Análise Imediata

Por se tratar de materiais previamente estudados pelo grupo de pesquisa, a análise imediata usada é referenciada nos trabalhos de Ávila, (2008) e Kazanç *et al*., (2011). A análise elementar dos materiais foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo/SP.

6.2.2 Análise térmica – TGA e DTA

A avaliação da decomposição térmica dos materiais, do efeito de diferentes atmosferas, do estudo cinético e do efeito de sinergismo nas misturas foi feita utilizando-se uma balança termogravimétrica.

Para todos os materiais os experimentos foram feitos com amostras de 7,0 ± 0, 5 mg. As amostras foram inseridas em suporte de alumina e introduzidas no forno da balança termogravimétrica (TGA). O suporte escolhido foi o de alumina por ser resistente a altas temperaturas e não influenciar na reação.

A programação foi ajustada para que a temperatura variasse da temperatura ambiente até 650 ^{o}C para o bagaço de cana-de-açúcar e 750 para os carvões e misturas. A vazão utilizada dos gases de arraste para todas as atmosferas de estudo foi de 100 mL min^{-1}.

Em todos os experimentos, para fazer a programação e aquisição de dados, foi utilizado o software *TA-60WS Collection Monitor*. Antes de inserir a amostra, o equipamento foi tarado com o porta amostra.

Avaliação da decomposição térmica e efeito de diferentes atmosferas

Para a análise dos eventos de perda de massa durante a decomposição térmica dos materiais, os experimentos foram feitos com razão de aquecimento de 20 ^{o}C min $^{-1}$ e atmosfera de ar sintético.

Em seguida, para avaliação do efeito da atmosfera, os experimentos também foram feitos com a mesma razão de aquecimento, porém seis atmosferas foram aplicadas: ar sintético (80%N_2/20%O_2), 80%CO_2/20%O_2, 40%O_2/60%CO_2, 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2.

Todas as curvas TG obtidas neste estudo são apresentadas no Apêndice 3.

Em complemento, foram feitos experimentos na DTA utilizando-se as mesmas condições aplicadas nos experimentos termogravimétricos.

Aplicação do modelo cinético

O estudo cinético foi feito utilizando-se duas abordagens: inicialmente aplicaram-se cinco razões de aquecimento: 10, 15, 20 25 e 30 ^{o}C min $^{-1}$ e, em seguida, o estudo cinético foi feito usando apenas três razões de aquecimento: 10, 15 e 25 ^{o}C min $^{-1}$. O modelo utilizado nos cálculos foi o “Model Free Kinetics”, baseado na equação de Arrhenius. O cálculo da energia de ativação pelo “Model-free kinetics” é feito de acordo com a Equação (8) e novamente mostrada a seguir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - \left(\frac{E_\alpha}{R}\right)\frac{1}{T_\alpha} \qquad (8)$$

Os cálculos do modelo cinético foram feitos utilizando-se o Excel. As planilhas para os cálculos foram desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do NETeF.

Efeito de sinergismo em TG

O efeito de sinergismo avaliado neste estudo refere-se à interferência do material volátil presente no bagaço de cana sobre a queima do carvão mineral quando misturados. Havendo sinergismo, haverá uma mudança de comportamento durante o processo de queima do carvão, deslocando o início do processo para temperaturas menores.

O efeito das interações sinergéticas foi avaliado comparando-se as curvas TG/DTG teóricas e experimentais realizadas em atmosfera de ar sintético.

As curvas teóricas foram construídas baseadas na taxa de variação de massa das amostras puras das curvas experimentais de acordo com a Equação (20). Estes cálculos foram feitos de acordo com a quantidade de cada material na composição da mistura: 75% carvão + 25% bagaço.

$$\frac{d_m}{d_t}(mistura) = 0{,}75\left(\frac{d_m}{d_t}\right)_{carvão} + 0{,}25\left(\frac{d_m}{d_t}\right)_{bagaço} \tag{20}$$

sendo *m* a massa obtida pela curva TG.

Além desta avaliação, também foram comparados os perfis e os valores médios de E_α dos materiais puros com as misturas.

6.2.3 Reator DTF

Queima dos materiais em diferentes atmosferas

Após o desenvolvimento do reator DTF e dos alimentadores, foram feitos os testes com todos os materiais em diferentes atmosferas.

Um DTF eletricamente aquecido (potência máxima de 3.5 kVA) com diâmetro interno de 6 cm e zona de radiação com 40 cm de comprimento (Figura 36) foi usado para os experimentos de combustão, simulação de oxi-combustão e outros processos de decomposição térmica. Para introduzir as partículas de combustível no reator, foram utilizados dois tipos de alimentadores, um vibratório para bagaço de cana e as misturas e outro com mecanismo de parafuso de Arquimedes para alimentar os carvões, com vazão

mássica de aproximadamente 0,3 g min^{-1} (fluxo descendente). O fluxo de gás usado foi 1,5 L min^{-1} para o bagaço de cana, 2,0 L min^{-1} para o carvão CE 4500, 2,5 L min^{-1} para a mistura de CE 4500/Bag e, 3,0 L min^{-1} para o carvão PSOC 1451 e a mistura PSOC 1451/Bag (fluxo ascendente). O fluxo de gás foi previamente calculado com base na relação estequiométrica (considerando 30% de excesso de ar). Os cálculos são apresentados no capítulo 3. Neste estudo foram avaliadas diferentes atmosferas: 80%N_2/20%O_2 (ar), 80%CO_2/20%O_2, 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2 e 100%N_2.

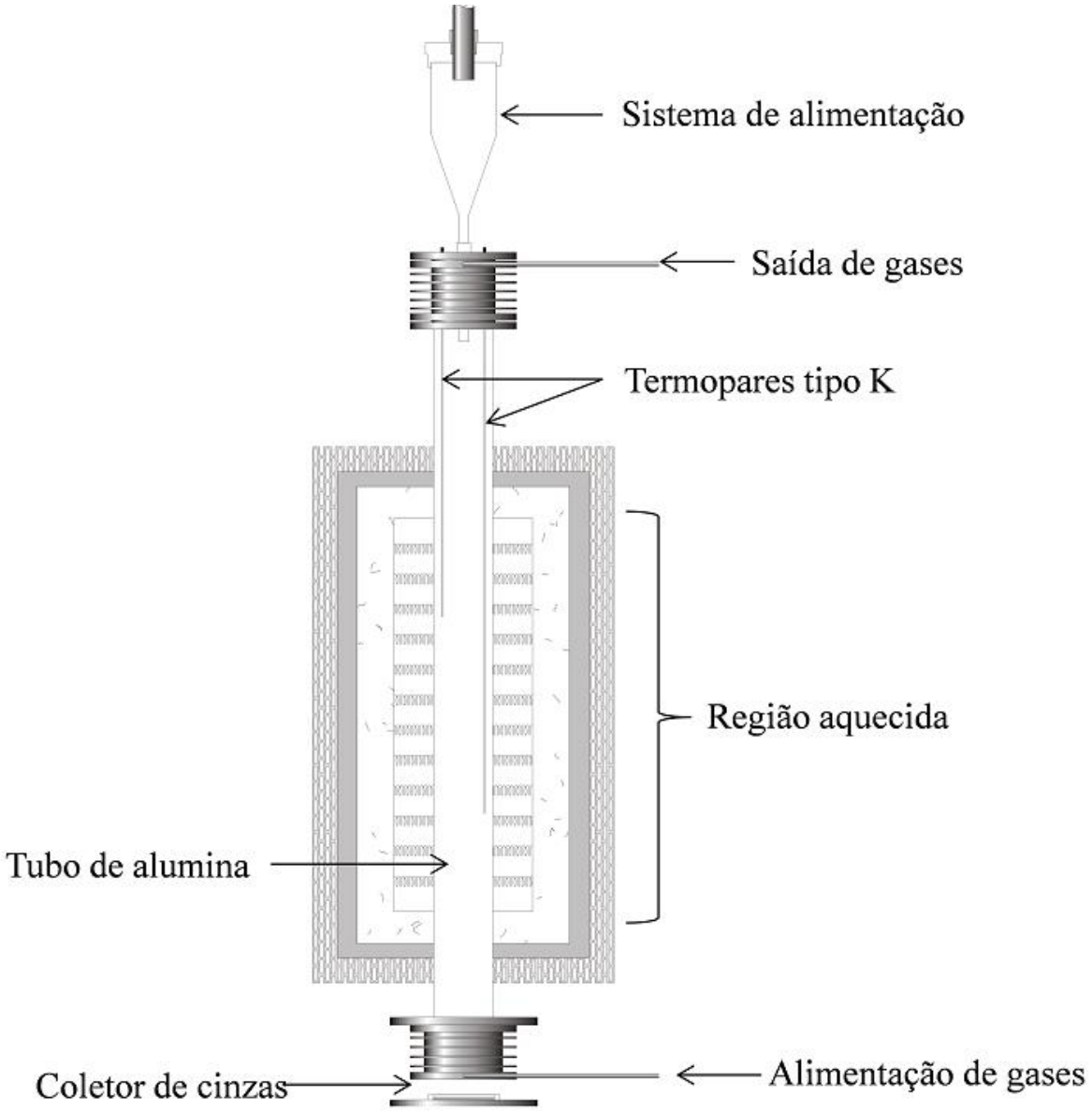


Figura 36: Esquema do forno DTF em escala.

Antes de iniciar cada teste, o reator era aquecido até que atingisse 999 °C (temperatura aferida por um termopar localizado próximo as resistências), permanecendo nesta temperatura por 30 min. A temperatura aferida por outros termopares localizados no centro do tudo de

alumina permaneciam em, aproximadamente, 950 ^{o}C. Após atingir a temperatura interna desejada, o fluxo de gás ascendente era ativado e novamente se esperava o reestabelecimento da temperatura. Em seguida, iniciava-se a alimentação do combustível sólido. Os experimentos duravam, aproximadamente, 15 min. As emissões de gases eram monitoradas on line. O tempo de resposta dos analisadores era de, aproximadamente, 15 segundos.

Após a combustão, as cinzas foram coletadas e analisadas usando termogravimetria para avaliar a desempenho e rendimento da combustão.

Avaliação da queima através das cinzas

As cinzas provenientes do processo de combustão foram analisadas em balança termogravimétrica.

Amostras de 7,0 ± 0, 5 mg foram analisadas em atmosfera de ar com o objetivo de se determinar a porcentagem de material não queimado presente nos resíduos de cada experimento feito em determinadas condições.

Análise de emissões dos gases provenientes da queima das amostras

As análises das emissões de gases foram feitas simultaneamente durante os experimentos realizados em DTF por um analisador de gases da marca SICK. Os gases avaliados por este equipamento são: SO_2, CO, NO, CO_2 e O_2.

Após saírem do reator (saída exemplificada na Figura 36), os gases efluentes passaram por um sistema de limpeza antes de serem analisados no analisador de gases. O sistema de limpeza é mostrado na Figura 37 e consta de filtros para particulados (3- filtro de papel, filtro usados em automóveis e filtro de fibra de vidro com sensor de umidade), condensador, bomba de diafragma e rotâmetro.

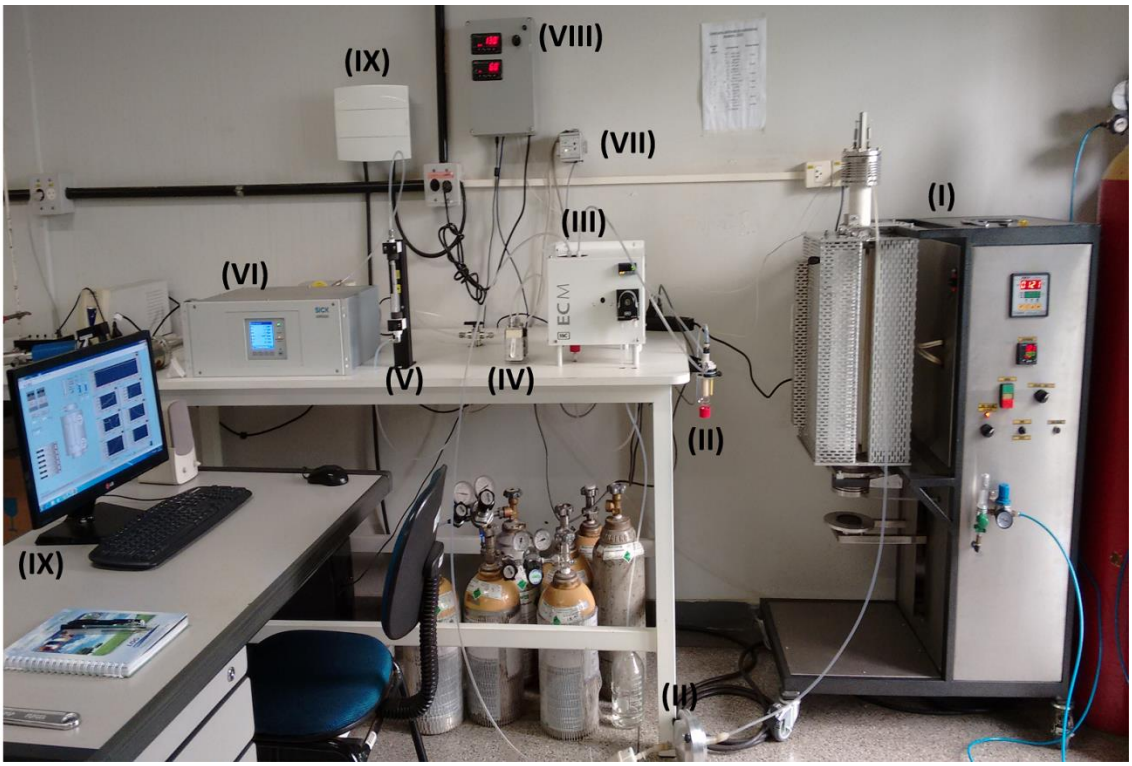


Figura 37: Sistema experimental do DTF composto por (I) DTF, (II) filtros, (III) condensador, (IV) bomba, (V) rotâmetro, (VI) analisador, (VII) sensor de umidade, (VIII) medidor de temperatura e (IX) sistema para aquisição de dados.

Os resultados obtidos de concentração originalmente em ppm e porcentagem foram convertidos para $mg.N^{-1}m^{-3}$ de acordo com a metodologia descrita a seguir, utilizada por Coelho e Costa, 2012.

Inicialmente, os valores foram convertidos para $mg\ m^{-3}$. As conversões foram feitas de acordo com a Equação (21):

$$\rho_{i,med}\left(\frac{mg}{m^3}\right) = x_{i,med}\,(ppm) * 10^{-6} * \frac{Mi\left(\frac{kg}{kmol}\right) * 10^6\left(\frac{mg}{kg}\right)}{V\left(\frac{m^3}{mol}\right) * 10^3\left(\frac{mol}{kmol}\right)} \tag{21}$$

na qual $\rho_{i,med}$ é a concentração mássica real não normalizada, $x_{i,med}$ é a concentração medida em ppm (base seca), M_i é a massa mola de cada produto e V o volume em m^3.

As conversões normalizadas ($mg\ N^{-1}m^{-3}$) foram feitas de acordo com a Equação (22):

$$\rho_{i,ref} = \rho_{i,med} \left(\frac{T_{med}}{T_{ref}}\right)\left(\frac{p_{ref}}{p\ med}\right) \quad (22)$$

sendo T_{med} e T_{ref} as temperaturas medidas e de referência, p_{med} e p_{ref} as pressões medidas e de referência e $\rho_{i,ref}$ a concentração mássica normalizada (mg Nm^{-3}).

O sistema de análise de gases e a metodologia de calibração do analisador de gases são descritos no Apêndice 1.

O sistema de aquisição de dados é descrito no Apêndice 2.

Efeito de sinergismo no DTF

A avaliação de sinergismo no DTF foi feita utilizando os resultados das emissões e dos resíduos. A metodologia utilizada foi similar à descrita no item "efeito de sinergismo por termogravimetria". Compararam-se os resultados de emissões e porcentagem dos resíduos teóricos e experimentais, em atmosfera de ar sintético e N_2, de acordo com a quantidade de cada material na composição da mistura, similar à Equação 20. No entanto, na Equação 20, a massa (*m*) foi substituída pela concentração de CO e NO e pela porcentagem de resíduos.

Capítulo 7

Resultados e Discussão

7.1. Características físicas e químicas das amostras

7.1.1 Porosimetria

Para todos os experimentos de porosidade foram obtidos cinco parâmetros físicos: área superficial BET (S_P), volume de poros no processo de adsorção do nitrogênio ($V_{P.Ads}$), volume de poros no processo de dessorção do nitrogênio ($V_{P.Ds}$), diâmetro de poros no processo de adsorção ($D_{P.ads}$) e diâmetro de poros no processo de dessorção ($D_{P.\ ds}$). Os experimentos foram feitos em triplicada.

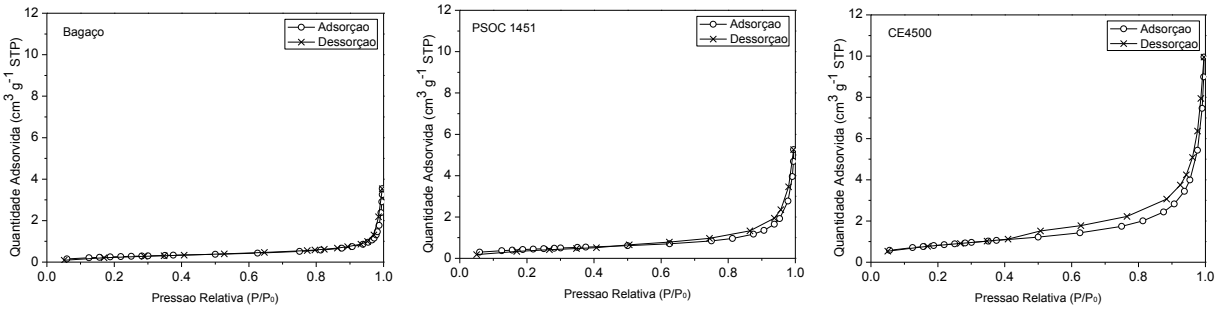
A média dos resultados obtidos para os materiais são apresentados na Tabela 7. Somente os resultados da dessorção são apresentados. De acordo com Allen (1997) os resultados de dessorção correspondem a uma condição termodinamicamente mais estável.

Tabela 7: Valores físicos médios referentes aos processos de dessorção do bagaço de cana-de-açúcar, carvão CE 4500 e carvão PSOC 1451.

Materiais	S_P (m^2/g) - BET	$V_{P.\ ds}$ (cm^3/g) - BJH	$D_{P.\ ds}$ (Å) - BJH
Bagaço de cana	0,981	0,005	201,089
PSOC 1451	1,492	0,007	188,332
CE 4500	2,787	0,014	156,808

Ao comparar os valores para os carvões apresentados na Tabela 7, nota-se que o carvão PSOC 1451 apresenta maior diâmetro de poros. No entanto, o CE 4500 apresenta área superficial BET e volume de poros aproximadamente 50% maior.

As isotermas de adsorção e dessorção do bagaço, PSOC 1451 e CE 4500 são apresentadas na Figura 38, respectivamente.



(a) (b) (c)

Figura 38: Isoterma de adsorção e dessorção do (a) bagaço de cana-de-açúcar, (b) PSOC 1451 e (c) CE 4500.

Para o bagaço de cana observa-se isoterma do tipo III, indicando que as moléculas do adsorbato (N_2) apresentam maior interação entre si do que com o sólido (bagaço) (Gregg, 1982 e Rouquerol, 1999). De acordo com Onésippe *et al*. (2010), o bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico fibroso e cada unidade da fibra de bagaço é composto por celulose cristalina rodeado e cimentada juntamente com hemicelulose e lignina. Possivelmente, este tipo de estrutura dificulte a adsorção de N_2 nas fibras do material. Há poucos trabalhos na literatura sobre a porosidade do bagaço e isotermas de adsorção. A literatura descreve o bagaço como um material lignocelulósico, cuja composição apresenta variações de hemicelulose entre 20 e 30%, de celulose entre 26 e 54% e lignina entre 15 e 25% (Edreis *et al.*, 2013; Andrade e Colodette, 2014; Varhegyi e Antal Jr., 1989).

Os carvões PSOC 1451 e CE 4500 apresentam isoterma do tipo IV. Este tipo de formato indica que o material possui mesoporos com formação de histerese. Ambos apresentam histerese do tipo H4, que é caracterizada por poros em forma de fenda como é o caso de carvão ativo (Gregg, 1982 e Rouquerol, 1999).

Comparando os resultados dos três materiais, observa-se na Figura 38 que os formatos das isotermas são diferentes devido à natureza de cada amostra. Análise elementar e imediata das amostras.

A Tabela 8 apresenta a composição química dos materiais em estudo.

Tabela 8: Composição química do carvão PSOC 1451, do carvão CE 4500 e do bagaço de cana-de-açúcar.

Composição	PSOC 1451**	CE 4500***	Bagaço**
Análise Imediata			
Umidade (%)	2,5	1,2	4,4
Voláteis (%)	33,6	23,1	83,9
Carbono fixo (%)	50,6	24,5	7,7
Cinza (%)	13,3	51,2	4,0
Análise Elementar			
Carbono (%)	71,9	49,4	44,3
Hidrogênio (%)	4,7	3,7	5,7
Oxigênio (%)*	6,9	7,9	45,5
Nitrogênio (%)	1,4	1,1	0,2
Enxofre (%)	1,4	2,4	0,07
Cinza (%)	13,7	35,6	4,2

* Valor obtido por diferença.
** Valores obtidos por Kazanç *et al*., 2011.
*** Valores obtidos por Ávila, 2008.

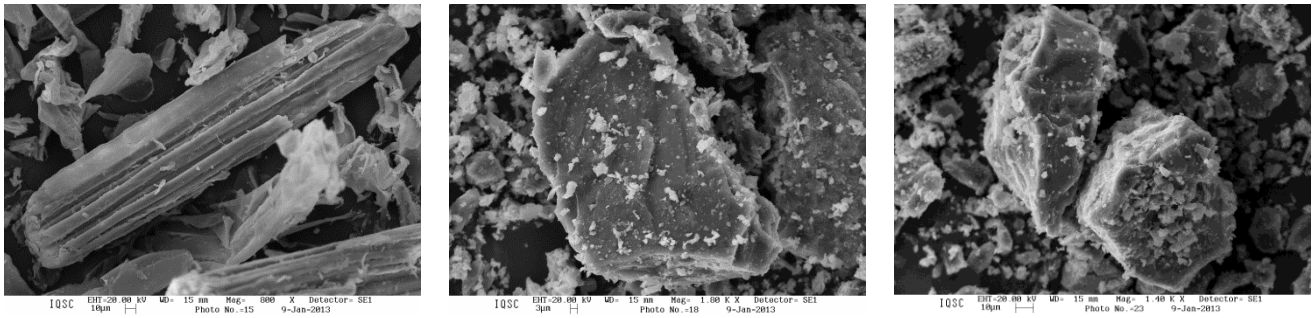
Tabela 9: Composição química do carvão PSOC 1451, do carvão CE 4500 e do bagaço de cana-de-açúcar obtida pela Central Analítica.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
Bagaço	45,03	6,26	0,30	<0,30
CE 4500	49,05	3,13	1,27	0,92
PSOC 1451	63,75	4,36	1,92	1,61

Observa-se que a composição química do carvão PSOC 1451 apresenta, aproximadamente, 20% a mais de carbono do que o carvão CE 4500 e 30% a menos de cinza.

7.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Completando a caracterização física das amostras, a Figura 39 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do bagaço de cana, o carvão CE 4500 e o carvão PSOC 1451, respectivamente.



(a) (b) (c)

Figura 39: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE 4500 e (c) carvão PSOC 1451.

Observa-se que a biomassa apresenta estrutura fibrosa e tubular, muito diferente dos carvões, que apresentam estrutura compactada. As fibras do bagaço podem ser melhor visualizadas na Figura 40.

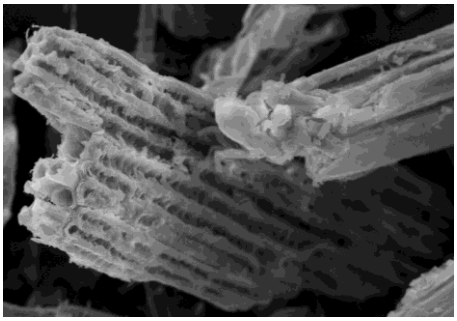


Figura 40: Imagem obtida por MEV das fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

Aparentemente, os dois carvões apresentam estrutura semelhante. No entanto, o carvão CE 4500 apresenta área superficial BET duas vezes maior que o carvão PSOC 1451, ou seja, enquanto que a área superficial do CE 4500 é 2,8 m^2 g^{-1}, a do PSOC 1451 é de 1,5m^2g^{-1}. Outra diferença é em relação à composição química de cada um dos carvões. As características físicas do carvão CE 4500 tais como área superficial BET, volume de poros e diâmetro de poros conduzem a prever que ele seria melhor combustível devido á maior facilidade de reação com os gases de alimentação quando comparado ao PSOC 1451. No entanto, suas características químicas, tais como quantidade de cinza (51,2%), carbono fixo (24,5 %) e teor de enxofre (2,35%), faz com que ele seja menos atraente em relação à eficiência energética e impactos ambientais em relação ao PSOC 1451 que apresenta respectivamente 13,3%, 50,6% e 1,4%.

7.2. Análise térmica – TGA e DTA

7.2.1 Decomposição Térmica

As características da decomposição térmica de biomassas e carvões seja em processos de combustão, pirólise, torrefação, entre outros, tem sido amplamente estudada nos últimos anos aplicando-se técnicas de análise térmica como TG, DTG, DTA e DSC.

A análise termogravimétrica apresenta grande vantagem na análise de combustíveis nos processos térmicos. Por meio dela é possível avaliar o comportamento de cada material no que se refere à temperatura de máxima reação, temperatura na qual se inicia e termina o processo térmico de cada material em diferentes condições de processo, temperatura de ignição, entre outros comportamentos.

A seguir são apresentadas as curvas TG e DTG da decomposição térmica dos materiais estudados neste estudo e também a descrição das etapas de degradação.

A Figura 41 mostra as curvas TG e DTG do bagaço de cana.

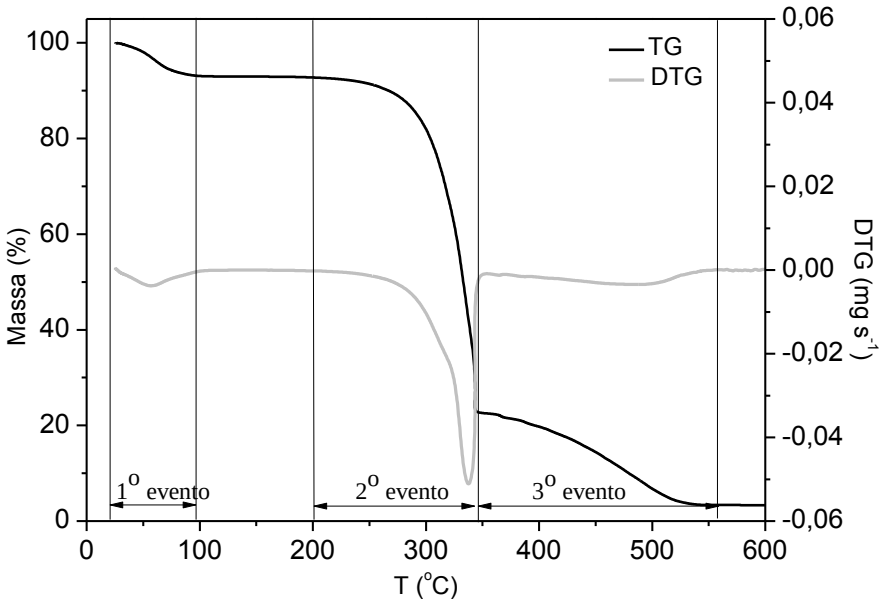


Figura 41: Curvas TG e DTG da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.

De acordo com a Figura 41, durante a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar, observam-se três principais eventos de perda de massa. O primeiro evento (1º), que ocorre entre 30 e 100 ^{o}C, é referente à perda de umidade da amostra. O segundo e terceiro (2º

e 3º) eventos, que ocorrem entre 200 e 550 ^{o}C, são referentes à decomposição dos materiais lignocelulósicos que são, basicamente, hemicelulose, celulose e lignina. De acordo com Yang *et al*., (2007), a perda de massa da hemicelulose ocorre entre 220 e 315 ^{o}C, da celulose entre 315 a 400 ^{o}C, a lignina entre a temperatura de 160 a 900 ^{o}C (dependendo da razão de aquecimento). A hemicelulose se degrada a baixas temperaturas porque consiste de vários sacarídeos, que são estruturas amorfas, ricas em ramificações e fáceis de serem degradadas termicamente. A celulose consiste de longos polímeros de glucose sem ramificações, que possui uma estrutura ordenada e forte, com alta estabilidade térmica. A lignina é constituída por anéis aromáticos com várias ramificações, que faz com que a degradação ocorra em um intervalo extenso de temperatura (Yang *et al*., 2007).

Há vários trabalhos na literatura que reportam resultados semelhantes sobre a combustão de biomassa em atmosfera de ar sintético (20%O_2/80%N_2) (Fang *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2012; Ramajo-Escalera *et al.*, 2006; Munir *et al.*, 2009; Khatami *et al.*, 2012).

As curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE 4500, em atmosfera de ar sintético são apresentadas na Figura 42.

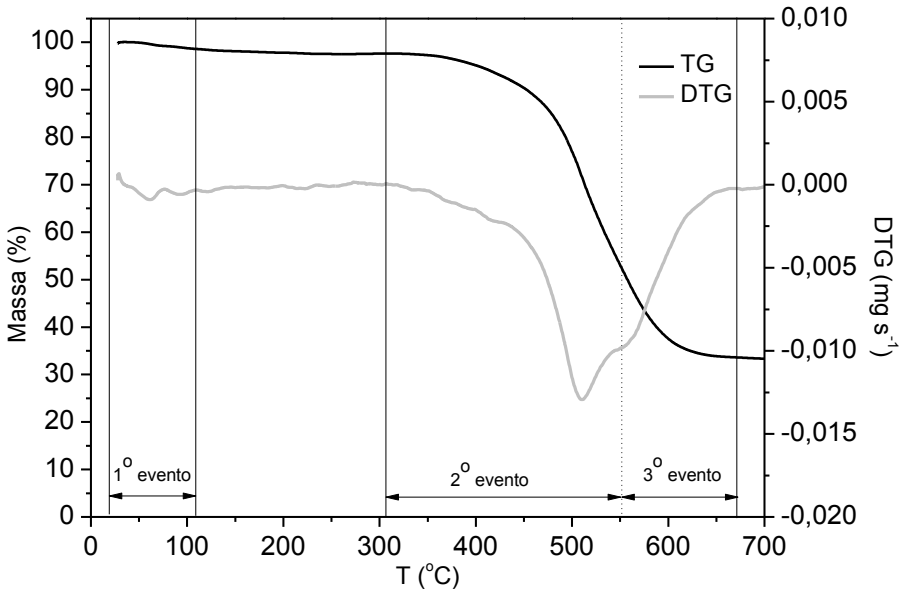


Figura 42: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE 4500, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.

Na decomposição térmica do carvão observam-se três eventos de perda de massa. O primeiro que se inicia em, aproximadamente, 50 ^{o}C e termina em 110 ^{o}C está relacionado à perda de umidade da amostra. O segundo, que se inicia em aproximadamente 300°C, está relacionado à combustão do material volátil (combustão primária). O terceiro evento com

início em 565 ^{o}C está relacionado á combustão do carbono fixo (combustão secundária). Como pode se observar na Figura 42, esse material contém aproximadamente 40% de cinzas, que corresponde à porcentagem do resíduo determinado no final do processo de degradação térmica.

Na literatura há vários trabalhos reportando sobre a decomposição térmica do carvão mineral. (Crelling *et al*., 1992; Silva Filho *et al.*, 2008). Estes trabalhos também mostram que a decomposição térmica do carvão ocorre em três etapas como apresentado neste estudo.

Destaca-se que a linha que divide o segundo e terceiro eventos (Figura 42) foi tracejada para facilitar a visualização do final da segunda etapa e o início da terceira de decomposição térmica que, não são claramente distinguíveis. O critério para estabelecer esta divisão foi feita com base na mudança de inflexão da curva DTG, onde nota-se um "ombro" em torno de 560 ^{o}C, sendo este, portanto, a característica que permite identificar o final de um evento e o início de outro.

As curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC 1451, em atmosfera de ar sintético são apresentadas na Figura 43.

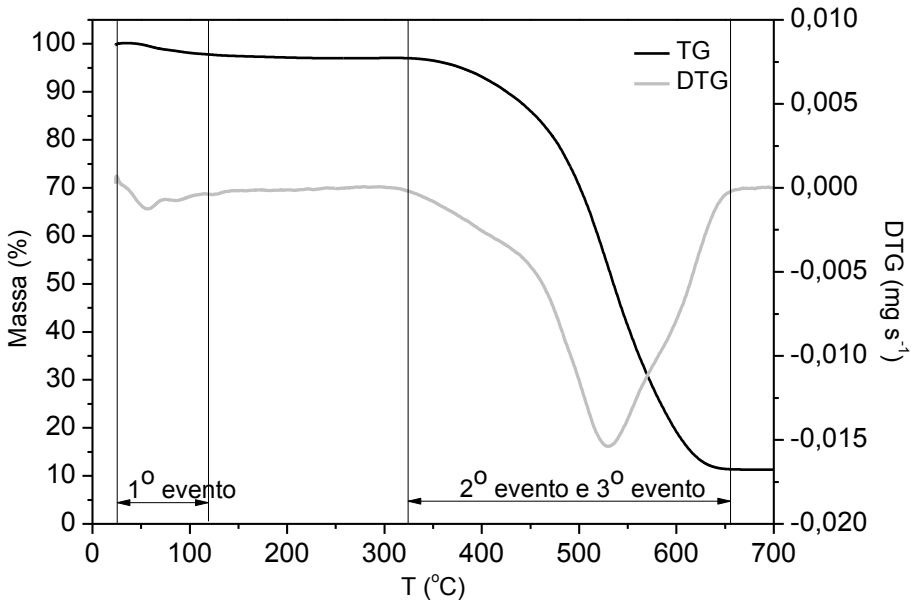


Figura 43: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC 1451, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C min^{-1}.

Assim como para o carvão CE 4500, na decomposição térmica do carvão PSOC 1451 também observam-se três eventos de perda de massa: o primeiro ocorre entre 50 ^{o}C e 110 ^{o}C e está relacionado ao teor de umidade da amostra, o segundo, entre 300 ^{o}C e 560°C e está

relacionado à combustão do material volátil (combustão primária) e o terceiro evento com início em 570 ^{o}C relacionado à combustão do carbono fixo (combustão secundária).

Fang *et al.* (2013) e Crelling *et al.* (1992) descrevem um efeito de ganho de massa que comumente ocorre após a etapa de evaporação da umidade de carvões betuminosos. Tal evento foi descrito como quimissorção. Na decomposição térmica do bagaço de cana esse efeito não é visualizado porque, de acordo com Fang *et al.*(2013), na biomassa há uma grande quantidade de material volátil e a remoção e combustão deste material irá resultar numa intensa perda de massa, excedendo o aumento de massa provocado pela quimissorção de oxigênio. O conteúdo de material volátil dos carvões betuminosos é menor do que o da biomassa, sendo assim, além de o processo de remoção do conteúdo volátil durante a combustão do carvão ser relativamente curto comparado ao do bagaço, a combustão deste material se inicia em temperaturas mais elevadas (aproximadamente 350°C, enquanto que para o bagaço, a combustão se inicia em aproximadamente 250°C).

A Figura 44 apresenta a decomposição térmica de duas misturas de bagaço de cana (25%) e os carvões (75%). A principal diferença observada nas curvas TG/DTG entre e as misturas (CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag) é a taxa de reação dos eventos de degradação (que pode ser observada pela intensidade dos picos das curvas DTG).

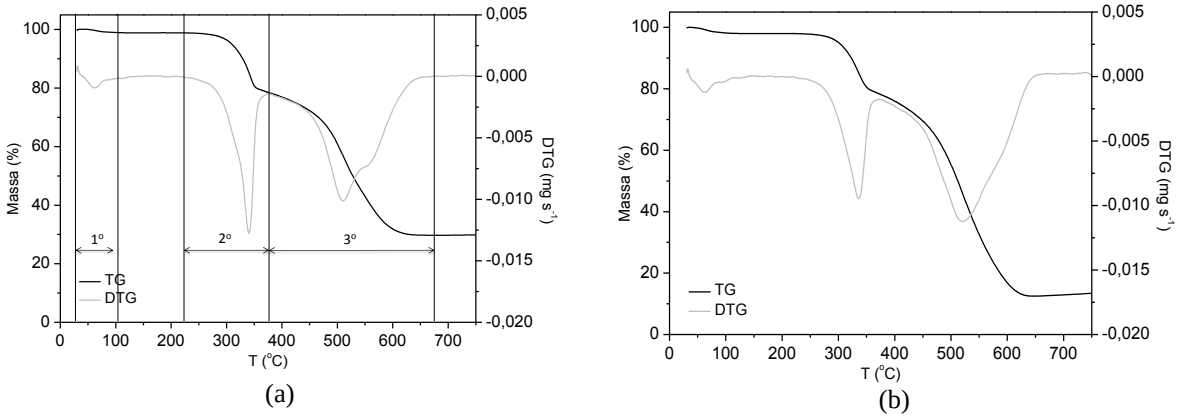


Figura 44: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do (a) mistura CE 4500/Bag com definição dos eventos e (b) mistura PSOC 1451/Bag, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20°C min^{-1}.

Para ambos as misturas de bagaço e carvão, os eventos de perda de massa ocorrem de forma intermediária e proporcional aos componentes puros da mistura. Durante a decomposição térmica são observados três eventos principais, sendo o primeiro relacionado à umidade; o segundo, á decomposição do bagaço (hemicelulose e lignina) e; o terceiro, a decomposição do bagaço (celulose e lignina residual) somado à decomposição dos voláteis e

carbono fixo presentes nos carvões. As temperaturas de início e final dos eventos de decomposição térmica são apresentadas na Tabela 10 e ilustrados na Figura 44.

Tabela 10: Valores de taxa máxima de reação e temperatura de inicio, final e de pico de cada evento da decomposição térmica das misturas a 20°C min^{-1}.

Eventos	$T_{inicial} – T_{final} – T_{pico}$		Taxa máxima de reação ($mg\ s^{-1}$)	
	Mistura CE 4500/Bag	Mistura PSOC 1451/Bag	Mistura CE 4500/Bag	Mistura PSOC 1451/Bag
1º	30 – 110 - 60 °C	30 – 110 – 65 °C	0,0012	0,0011
2º	219 – 373 – 345 °C	227 – 366 – 340 °C	0,013	0,0097
3º	373- 660 – 570 °C	366 – 660 - 525 °C	0,010	0,011

De acordo com a Tabela 8, os teores de material volátil para o carvão CE 4500 é 23,1 e para o carvão PSOC é 33,6. Desconsiderando-se os teores de cinza e umidade (Tabela 8), ou seja, considerando os teores de material volátil e carbono fixo como 100% da amostra, o teor de material volátil passa a ser 51% para o carvão CE 4500 enquanto que para o PSOC 1451, 39%. Esta forma de análise justifica a intensidade do pico da curva DTG para a mistura CE 4500/Bag ser maior (0,013 mg s^{-1}) do que o obtido para a mistura PSOC 1451/Bag (0,0097 mg s^{-1}) no segundo evento, como apresentado na Tabela 10. A decomposição do material volátil seguida pela reação com oxigênio ocorre de forma rápida e é um evento exotérmico.

Em relação à mudança de inflexão mais acentuada no terceiro evento da mistura CE4500/Bag, esse resultado é característico do carvão CE e também é observado na curva DTG do material puro (Figura 42). Em complemento, o terceiro evento de decomposição da mistura PSOC 1451/Bag também é idêntico ao ocorrido na curva DTG do carvão PSOC puro (Figura 43), assim como ocorre para o bagaço de cana – e que também é similar nas curvas DTG das duas misturas e do material puro. Neste caso a intensidade é menor devido ás proporções mássicas.

7.2.2 Efeito das diferentes atmosferas por TGA e DTA

Um dos objetivos deste estudo foi avaliar o comportamento térmico dos materiais em atmosfera típica de oxi-combustão, que foi simulada durante os experimentos TG e também no DTF. Desta forma, a fim de comparar os efeitos da concentração de CO_2 na decomposição térmica dos materiais e compará-los com a atmosfera típica de combustão - O_2/N_2, foram realizados experimentos com atmosferas nas concentrações de 80%CO_2/20%O_2, 80%N_2/20%O_2 (ar sintético), 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2.

A Figura 45 mostra as curvas TG e DTG da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar nas seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°C min^{-1}.

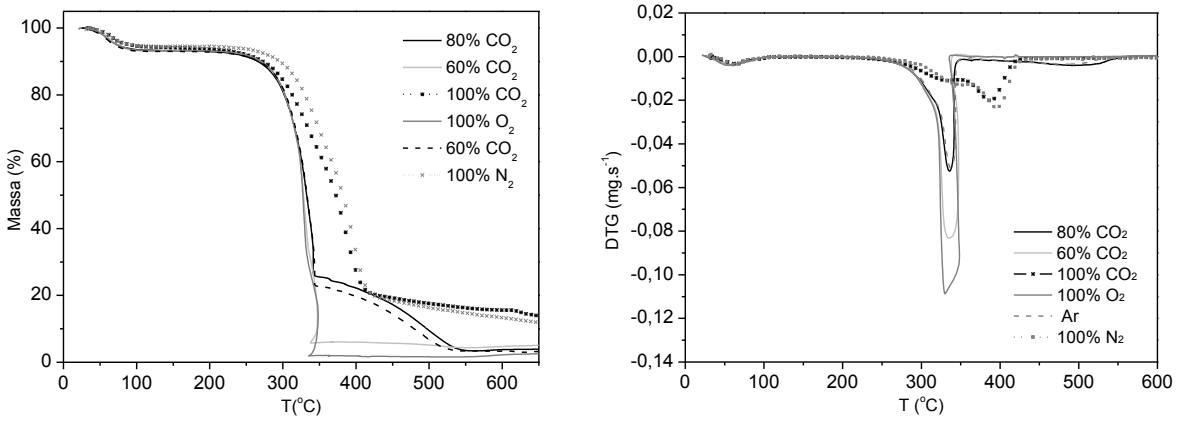


Figura 45: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1}.

Quando se compara os perfis das curvas TG/DTG obtidas em atmosfera de ar sintético com as curvas em 80%CO_2/20%O_2, não se observam diferenças significativas que possam justificar a influência do CO_2 na decomposição térmica do bagaço de cana.

Quando se compara as curvas DTG com 100% N_2 e 100% CO_2, observa-se que os picos referentes ao final do segundo evento possuem taxa de decomposição que diferem em 3%. Para os experimentos feitos a 20°C min^{-1}, o ponto de inflexão para a atmosfera em 100% N_2 ocorre em 400°C com taxa de 0,023 mg s^{-1} e para 100% de CO_2, ocorre em 390°C com taxa de 0,020 mg s^{-1}.

O evento que ocorre entre 350 e 550 ^{o}C nas atmosferas contendo 20%O_2, não ocorre nem em atmosfera de 100%O_2 e nem em 0%O_2. Em 100% de O_2, por se tratar de uma atmosfera muito reativa, a degradação de carbono fixo ocorre intensamente e concomitantemente com o processo de devolatilização, havendo, portanto, uma sobreposição

de eventos entre 250 e 350 ^{o}C. Em atmosferas sem a presença de O_2 (100%CO_2 e 100% O_2), não há o processo da combustão do material remanescente após a liberação dos voláteis, denominado por “char”.

Um ponto que merece ser destacado, é o evento que ocorre entre 330 e 350°C para as atmosferas de 100% O_2 e 60%CO_2/40%O_2. Nas curvas TG obtidas nestas atmosferas nota-se um evento exotérmico intenso observando-se um retrocesso na temperatura. Isto se deve ao fato de que ao liberar grande intensidade de calor, há um ajuste de temperatura do equipamento para que a razão de aquecimento se ajuste dentro da programação inicial, isto é, 20°C min^{-1}.

Até o momento, não temos conhecimento de que há muitos trabalhos na literatura investigando a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de O_2. Quensanga e Picard (1988) fizeram um estudo da decomposição térmica do bagaço em atmosfera de O_2 e concluíram que quanto maior a concentração desse gás, menor a temperatura em que ocorre a “máxima perda” de massa.

Comparando-se todas as curvas DTG (Figura 45b), observa-se que quanto maior a concentração de O_2 na atmosfera, maior a taxa de decomposição da porção combustível dos materiais.

A Figura 46 apresenta a curva DTA do bagaço de cana-de-açúcar nas diferentes atmosferas estudadas.

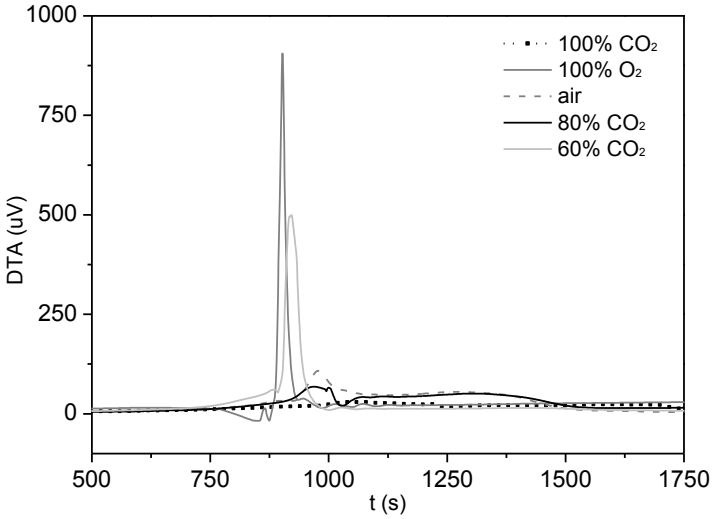
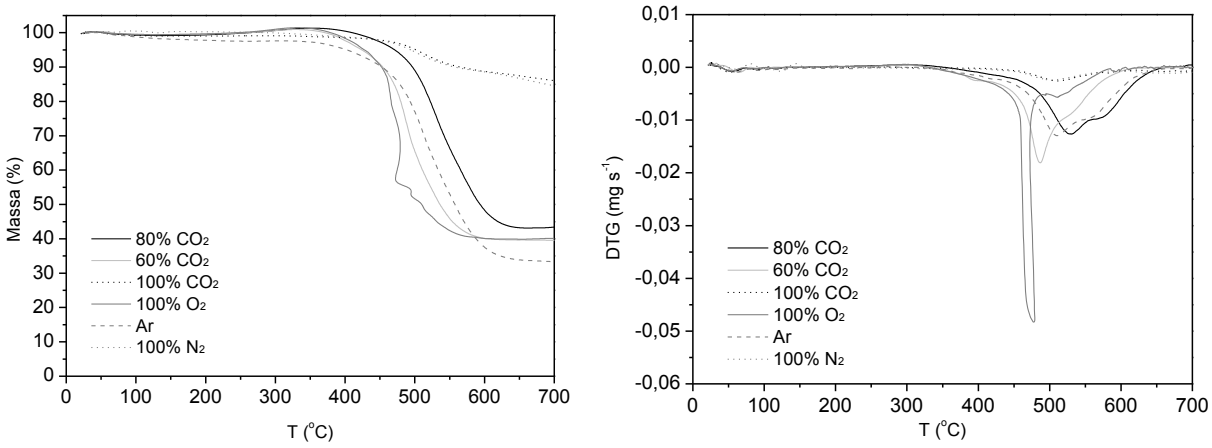


Figura 46: Curvas DTA da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar a 20°C min^{-1}, em cinco diferentes atmosferas.

Observa-se um pico exotérmico intenso que ocorre em aproximadamente 880 s em atmosfera de O_2. Esse pico está relacionado à decomposição do material volátil e coincide com o pico da DTG (Figura 41) de maior taxa de reação que ocorre em, aproximadamente, 310 ^oC. Na sequência observa-se um pico de menor intensidade na atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. Nota-se que à medida que a concentração de O_2 diminui, os picos ocorrem com menor intensidade e em tempo maior de análise (visto que todas as curvas apresentadas na Figura 46 foram executadas na mesma razão de aquecimento).

Comparando-se as atmosferas de 80%N_2/20%O_2 (ar) e 80%CO_2/20%O_2, assim como para os resultados TG e DTG, não há diferenças significativas em relação à curva DTA.

A Figura 47 mostra as curvas TG e DTG da decomposição térmica do carvão CE 4500 nas seis diferentes atmosferas, com razão de aquecimento de 20^oC min^{-1}.



(a) (b)

Figura 47: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do carvão CE 4500 nas seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20^oC min^{-1}.

Comparando-se as curvas TG e DTG em todas as atmosferas observa-se que a taxa de decomposição varia de acordo com a concentração de O_2 das atmosferas estudadas.

Quanto à influência do CO_2, observa-se mudança na decomposição térmica para temperaturas mais elevadas quando a atmosfera contendo N_2 é substituída por atmosfera contendo CO_2, ou seja, há um deslocamento na temperatura dos eventos de perda de massa. No entanto, na Figura 47 nota-se que as curvas referentes à atmosfera de 100% CO_2 e 100% N_2 são idênticas, tanto na TG quanto na DTG. As curvas referentes à atmosfera de 80% CO_2 e 80% N_2 (ar) também apresentam o mesmo perfil de decomposição térmica. Em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 observam-se dois picos exotérmicos que ocorrem em temperaturas de

aproximadamente 450°C e 500°C, como resultado da combustão do material volátil e do carbono fixo, respectivamente.

Destaca-se que as curvas DTG do carvão CE 4500 foram feitas com escala diferente das curvas DTG do bagaço de cana-de-açúcar. Por elas apresentarem taxa de decomposição muito menor, optou-se em fazer as curvas com menor escala para melhor visualização dos eventos de decomposição.

A Figura 48 apresenta a DTA do carvão CE 4500 nas seis atmosferas estudadas.

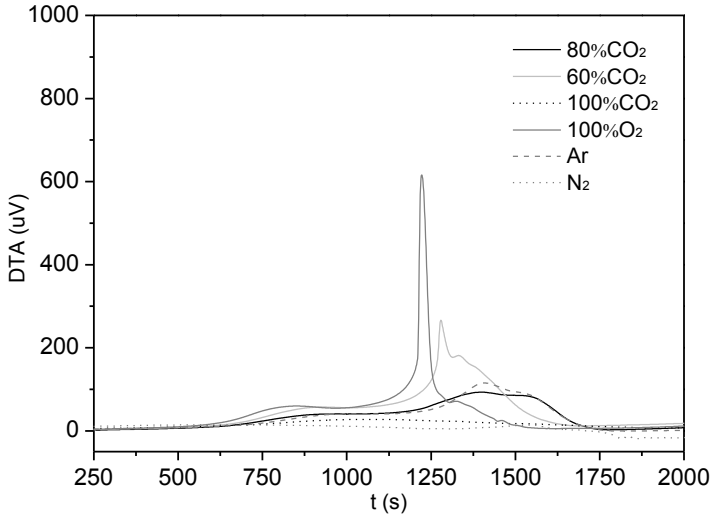


Figura 48: Curvas DTA da decomposição térmica do carvão CE 4500 a 20°C min^{-1}, em seis diferentes atmosferas.

Por meio da Figura 48 observa-se, em atmosfera de 100% O_2, um pico com maior intensidade que ocorre em temperaturas e tempo menores, devido à reatividade do gás. O pico coincide com a taxa de máxima reação da curva DTG apresentada na Figura 47b, que ocorre próximo a 500°C.

No caso da atmosfera de ar e 80%CO_2/20%O_2 observa-se um pico exotérmico que se divide em dois. A separação dos eventos não é claramente distinguível.

Assim como para os resultados TG, nos resultados da DTA os picos exotérmicos aumentam a intensidade à medida que a concentração de O_2 aumenta.

Para o caso da atmosfera de 100% CO_2 e 100% N_2 não se observa picos exotérmicos por se tratarem de processos de pirólise.

Para o carvão PSOC 1451, os resultados TG e DTG são mostrados na Figura 49.

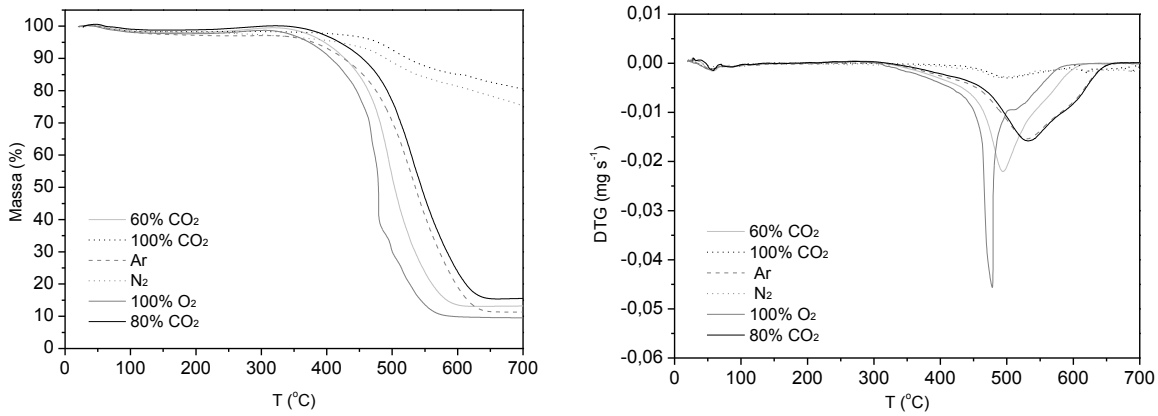


Figura 49: Curvas TG (a) e DTG (b) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 nas seis diferentes atmosferas, feitas na razão de aquecimento de 20°C min^{-1}.

Observa-se que as curvas DTG para ar sintético e 80%CO_2/20%O_2 seguem a mesma tendência observada para o carvão CE, em que há um deslocamento no evento de perda de massa para temperaturas maiores em CO_2. De acordo com Wall *et al*. (2009), a reatividade do carbono fixo aumenta com o aumento da concentração do O_2, tanto em atmosfera de CO_2/O_2 quanto de N_2/O_2. A reatividade do carbono fixo é levemente menor em atmosfera de oxi-combustão comparada à convencional. Várheyi *et al*. (1996) concluíram que não há influências do CO_2 na reatividade quando variou a concentração de O_2 de 5 a 100% na mistura CO_2/O_2.

À medida que o nível de O_2 aumenta, a temperatura de final de queima diminui. Esse resultado pode ser visualizado claramente na curva DTG, quando se compara a curva feita em 100% CO_2 com a de ar sintético ou mesmo 80%CO_2/20%O_2. Observa-se que a queima com 100% de O_2 e 40% de O_2 terminam em aproximadamente 600°C, enquanto que as outras duas com 20% de O_2 terminam em, aproximadamente, 660 °C.

As curvas DTA do carvão PSOC 1451 nas seis atmosferas de estudo são apresentadas na Figura 50.

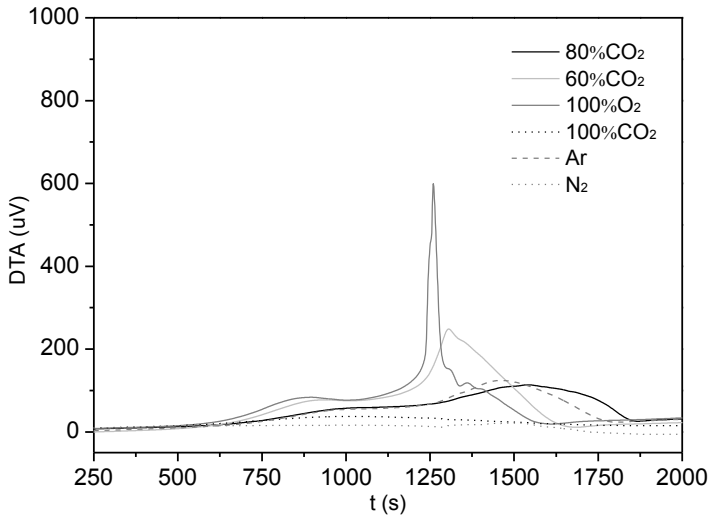


Figura 50: Curvas DTA da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 a 20°C min^{-1}, em seis diferentes atmosferas.

Diferentemente do carvão CE 4500, em que se observaram dois picos exotérmicos, em temperaturas de aproximadamente 450 e 500 °C, em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 para o carvão PSOC 1451 observa-se apenas um na mesma faixa de temperatura (correspondente a 1150s - 1650s).

Para atmosfera de 100% O_2 observam-se dois picos, sendo o segundo com maior intensidade que ocorre em temperaturas e tempo menores que as demais atmosferas, devido á reatividade do gás. O pico coincide com a taxa de máxima reação da curva DTG apresentada na Figura 49, que ocorre próximo a 500°C (1250 s).

Assim como para os resultados TG, nos resultados da DTA os picos exotérmicos aumentam a intensidade conforme a concentração de O_2 aumenta.

No caso da atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 observa-se que o segundo pico é mais prolongado comparado à atmosfera de ar.

Para o caso da atmosfera de 100%CO_2 e 100% N_2 não se observa picos (processo de pirólise).

Comparando-se a decomposição térmica dos dois carvões, os perfis de decomposição térmica dos dois materiais são similares (Figura 47 e Figura 49). Observa-se que a principal diferença em relação às curvas TG está relacionada à quantidade de cinza (resíduos). Enquanto o CE 4500 apresenta aproximadamente 40% de cinza, o carvão PSOC 1451 apresenta apenas 10%.

7.2.3 Determinação da energia de ativação (E_α) do processo de decomposição térmica nas diferentes atmosferas

Na determinação de E_α, para cada etapa considerou-se o intervalo entre 0 e 100% de conversão. Entretanto, para o estudo de avaliação da energia de ativação são considerados os valores entre 10% e 90 % (ou 0,1 e 0,9) de conversão, pois, valores fora deste intervalo podem sofrer influências tanto da etapa que antecipa quanto a etapa subsequente a este intervalo e, assim, levando erros na avaliação do evento.

O primeiro passo para se obter os valores de energia de ativação é fazer os experimentos termogravimétricos com, pelo menos, três diferentes razões de aquecimento. A etapa seguinte é a observação do formato das curvas TG e DTG e a avaliação do número de eventos em que ocorrem os processos de degradação térmica dos materiais que estão sendo analisados. Finalmente, a terceira etapa é a aplicação do modelo matemático "Model Free Kinetics" para determinar os valores de energia de ativação ao longo do processo de degradação térmica para cada material. É importante salientar que para que tais resultados (energia de ativação) sejam confiáveis é importante avaliar o grau do fator de correlação (desejável que $R^2 > 0.90$) e a similaridade dos coeficientes angulares entre as curvas obtidas pela representação gráfica $\ln\beta/T^2$ *versus* 1/T.

Inicialmente neste estudo foram utilizadas 5 razões de aquecimento – 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$ (1ª etapa) e os resultados foram apresentados considerando a decomposição térmica como uma etapa única. Todas as curvas obtidas do estudo cinético são apresentadas no Apêndice 4.

No entanto, após a análise de todos os resultados preliminares observou-se a necessidade de analisar cada etapa de decomposição térmica detalhadamente, tanto do bagaço quanto dos demais materiais (2ª etapa de avaliação) e em seguida, a possibilidade de utilizar 3 razões de aquecimento para o estudo cinético (3ª etapa de avaliação).

Para exemplificação, a seguir será mostrado como foi feito todo o estudo cinético do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético. Será apresentado, passo a passo, desde a primeira etapa em que os resultados obtidos aplicando-se 5 razões de aquecimento se mostraram pouco confiáveis devido á altos devios padrão obtidos, até o estudo realizado com 3 razões de aquecimento; o estudo considerando etapas separadas de degradação e as

conclusões finais de que a somatória dos valores obtidos nas etapas separadas é muito próximo dos valores obtidos no estudo feito em uma única etapa.

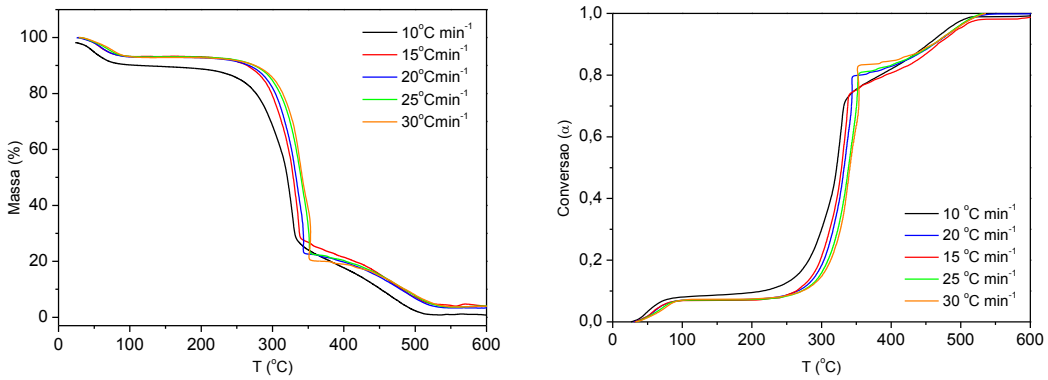
Após esta exemplificação, os resultados obtidos para os outros 2 materiais (carvão CE 4500 e carvão PSOC 1451) + o bagaço nas demais atmosferas de estudo (80%CO_2/20%O_2, 60%CO_2/40%O_2, 100CO_2, 100%N_2 e 100%O_2) serão mostrados diretamente com a bordagem final.

Bagaço de cana

Atmosfera de ar sintético

- 1ª etapa – 5 razões de aquecimento

Nesta etapa, como descrito anteriormente, as análises de E_α foram feitas aplicando-se 5 razões de aquecimento. As curvas TG obtidas nas 5 razões de aquecimento e a curva de conversão α *versus* T são mostradas na Figura 51.



(a) (b)

Figura 51: (a) curvas TG obtidas nas razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$ e (b) curva de conversão α *versus* T.

Observa-se na Figura 51a, em aproximadamente 350^oC, que as curvas obtidas na razão de aquecimento de 10 e 15 $^oC\ min^{-1}$ não apresentam o mesmo perfil das curvas obtidas na razões de 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$. Neste evento, claramente é observado uma mudança no mecanismo de decomposição térmica. Nas curvas em 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$, essa mudança ocorre de forma mais brusca do que nas curvas em 10 e 15 $^oC\ min^{-1}$, ou seja, no primeiro caso observa-se um angulo de quase 90º nas curvas, enquanto que em 10 e 15 $^oC\ min^{-1}$ essa mudança é mais suave. Esse mesmo efeito pode ser visualizado na Figura 51b, em que apresenta as curvas de conversão *versus* temperatura. Observa-se também que as curvas não

mantem a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento, ou seja, as curvas deveriam ser apresentadas na seguinte ordem: 10, 15, 20, 25 e 30 $^{o}C\ min^{-1}$.

O perfil da curva E_α versus conversão (α) e os perfis $\ln\beta/T^2$ *versus* 1/T são mostrados na Figura 52.

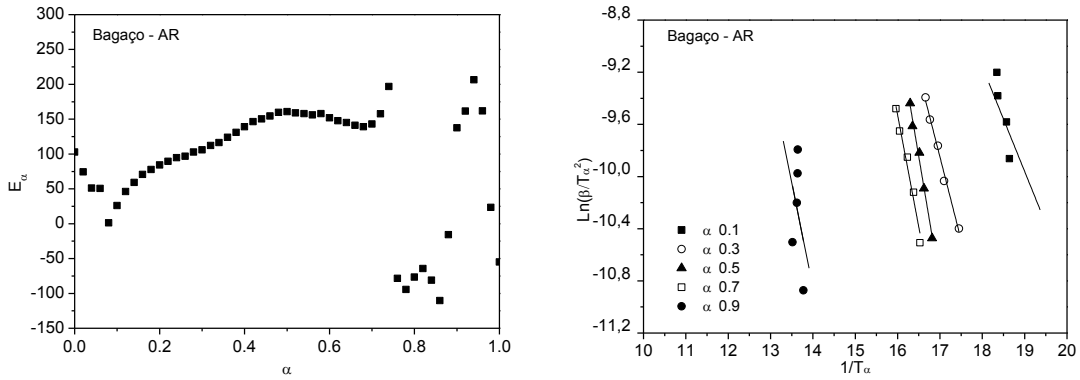


Figura 52: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

A principal mudança que resulta em valores negativos ocorre em aproximadamente 80% de conversão, assim como mostrado na Figura 51b. A Figura 52b mostra que os coeficientes angulares diferem para as conversões de 0,1 e 0,9, ou seja, estes resultados estão coerentes com as curvas de conversão e E_α, no entanto, não são satisfatórios por apresentarem grande desvio de resultados. Os valores mínimo, máximo, médio e o desvio obtidos neste estudo cinético são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11:Valores de E_α mínimo, máximo, médio e desvio padrão referentes á decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de ar sintético.

Atmosfera	Valor Mínimo ($kJ\ mol^{-1}$)	Valor Máximo ($kJ\ mol^{-1}$)	Média ($kJ\ mol^{-1}$)	Desvio Padrão ($kJ\ mol^{-1}$)
Ar sintético	-120,80	200,32	91,68	83,92

O bagaço de cana-de-açúcar é um material heterogêneo na qual mostra alta complexidade em sua decomposição térmica. Essa complexidade é evidenciada por meio do perfil das curvas E_α *versus* α, em que fortes variações podem ser observadas e entendidas em termos de mudanças no mecanismo de reação, resultando em valores negativos de energia de ativação.

Esta tendência não é normalmente esperada uma vez que energia de ativação trata-se de uma barreira energética. Contudo, valor negativo de energia de ativação implica em queda da taxa de velocidade de reação com o aumento de temperatura. A razão para isto é que, embora a constante de velocidade aumente com o aumento da temperatura, o mecanismo é tal

que a constante de equilíbrio para uma das etapas do mecanismo é também envolvido na taxa de reação. Ou seja, quando a reação envolve evento exotérmico, a constante de equilíbrio decresce com o aumento da temperatura. (Vyazovkin, 2011).

- *2ª etapa – determinação de E_α com divisão de eventos*

Nesta etapa, além de se avaliar melhor as curvas geradas nas cinco razões de aquecimento, cada etapa de decomposição térmica foi avaliada individualmente.

Para este material o estudo cinético foi dividido em três etapas relacionadas à decomposição do material lignocelulósico: a primeira, que ocorre entre 180 a 310 ^{o}C, a segunda, que ocorre entre 180 e 350 ^{o}C e a terceira, que ocorre entre 350 a 575 ^{o}C. A divisão das etapas é marcada de acordo com as inflexões das curvas DTG obtidas nos experimentos termogravimétricos (Figura 53). Neste estudo, o evento relacionado á perda de umidade, que ocorre entre 50 e 110 ^{o}C não foi levado em consideração.

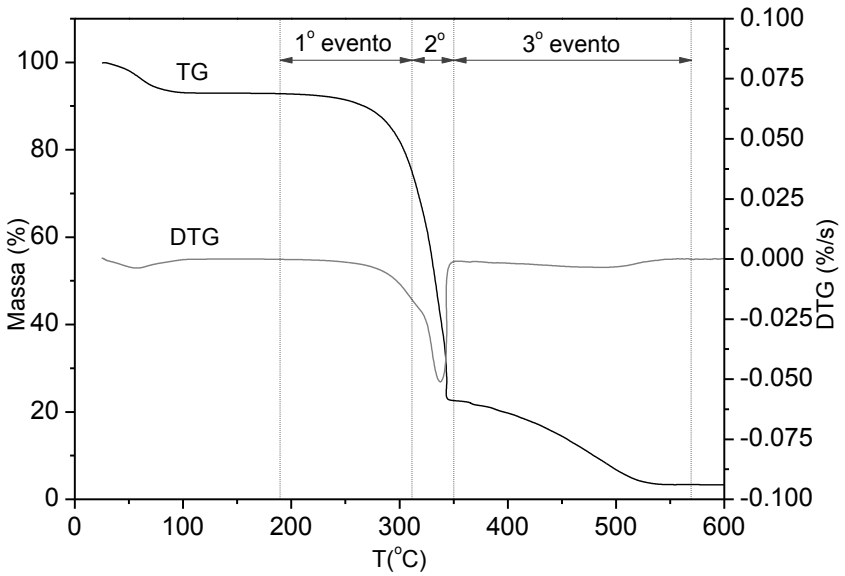
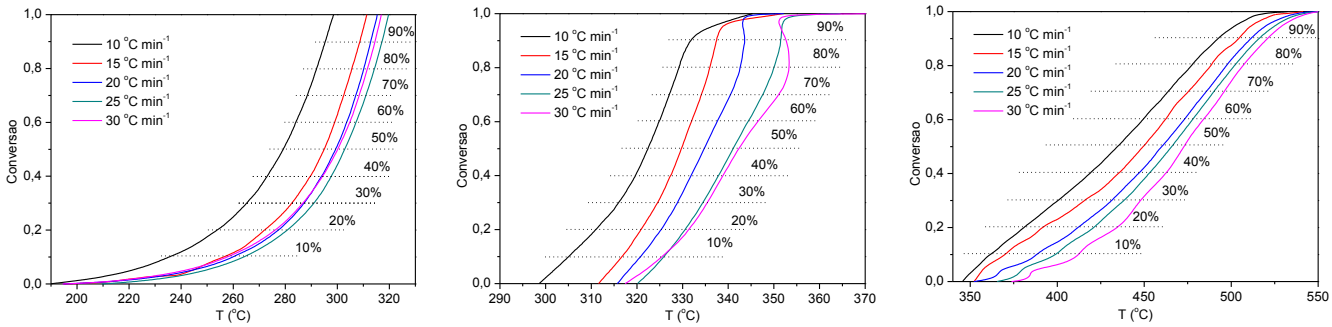


Figura 53: Curvas TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição.

As curvas de conversão nas cinco razões de aquecimento e atmosfera de ar sintético são mostradas na Figura 54 e mostra a separação dos eventos.



(a) (b) (c)

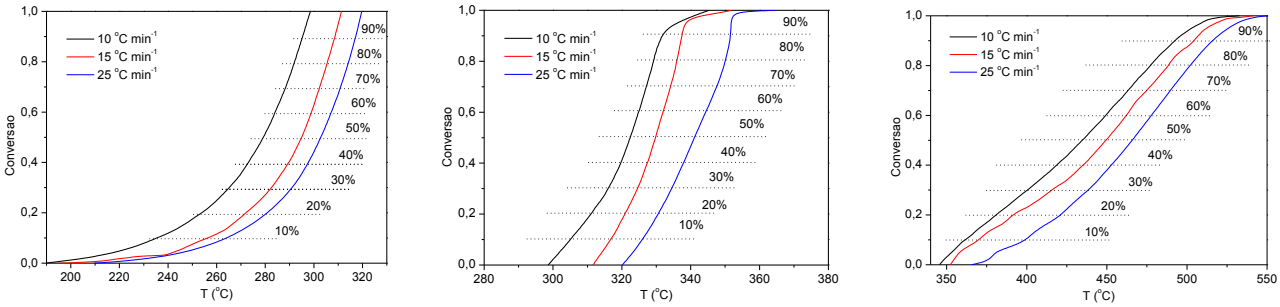
Figura 54:(a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento.

Observa-se que as curvas de conversão *versus* temperatura não mantem a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento, ou seja, as curvas deveriam ser apresentadas na seguinte ordem: 10, 15, 20, 25 e 30 ^{o}C min^{-1}. As curvas que apresentam problemas são em 20 e 30 ^{o}C min^{-1}. Observa-se que na primeira e segunda etapa, principalmente, estas curvas se misturam.

Essas curvas tornam clara a necessidade de fazer um segundo estudo cinético. No entanto, se este resultado fosse observado em todos os materiais e atmosferas, havia duas possibilidades para melhorar: 1- refazer o estudo cinético aplicando apenas três razões de aquecimento ou, 2- refazer os experimentos termogravimétricos.

- *3ª etapa – estudo cinético com divisão de eventos e 3 razões de aquecimento*

Ao refazer o estudo cinético usando apenas três razões de aquecimento, os novos resultados apresentaram desvios padrão menores e curvas de energia de ativação (E_α) estáveis. Os resultados são mostrados na Tabela 12 e Figura 56.



(a) (b) (c)

Figura 55: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento.

Observa-se na Figura 55 que a ordem de ocorrência das curvas de conversão mantem a sequencia de acordo com a razão de aquecimento. Figura 56 mostra as curvas E_α versus α com os perfis de cada evento de decomposição.

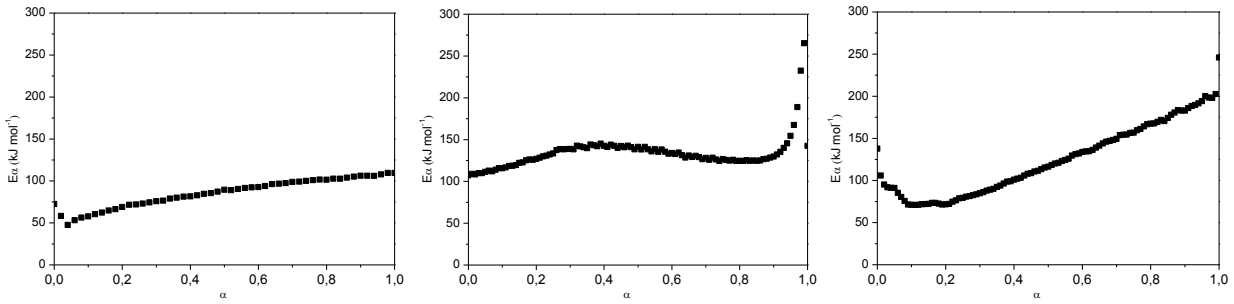


Figura 56: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento.

As curvas de E_α versus α apresentam perfis estáveis, sem a ocorrência de picos causados pelas mudanças de mecanismo das reações.

Tabela 12: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

Ar	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	58	106	**86**	13
Evento 2	116	145	**132**	8
Evento 3	71	183	**119**	36

A Figura 57 mostra a curva de E_α em uma única etapa feita com 3 razões de aquecimento.

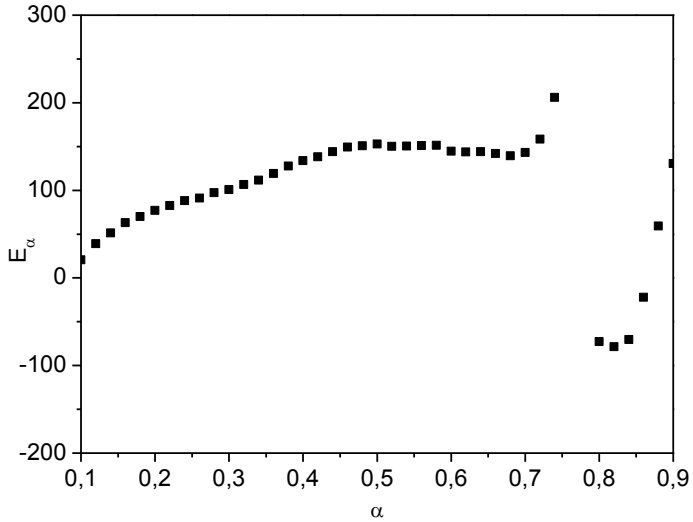


Figura 57: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético – 3 razões de aquecimento.

Comparando os resultados obtidos anteriormente para o bagaço de cana avaliado em uma única etapa com 5 razões e 3 razões (Figura 52 e Figura 57), não há diferenças discrepantes entre os formatos e valores obtidos. Entretanto, ao se avaliar os eventos separadamente observa-se que os valores e os desvios são muito menores (70% menor). Isso ocorre porque quando se avaliam os eventos separadamente, as mudanças de mecanismo não

entram nos cálculos de E_α, ou seja, os eventos são tomados antes e depois que ocorrem essas possíveis mudanças.

Comparando os valores médios de E_α na Tabela 12 e a Figura 56 e Figura 57, nota-se que, se não considerarmos os pontos de mudança de mecanismo, os perfis das curvas para o tratamento considerando um único evento é muito próximo da soma dos três eventos independentes.

A principal diferença entre as duas abordagens está relacionada com a variação dos valores E_α. A abordagem de uma etapa fornece variação maior entre os valores mínimo e máximo, no entanto, apresenta uma visão geral da decomposição térmica do material. Por outro lado, na abordagem em três etapas o desvio padrão é menor.

Desta forma, foram realizados os mesmos estudos para as demais atmosferas e materiais e os resultados são apresentados majoritariamente em uma única etapa (abordagem de única etapa), com algumas exceções. Os resultados da 1ª etapa de estudo e o procedimento usado para a 2ª etapa são mostrados no Apêndice 4.

A seguir são mostrados os resultados de E_α referentes ao bagaço de cana nas demais atmosferas de estudo. Os resultados em ar sintético serão repetidos para fins comparativos.

Simulando atmosfera de oxi-combustão (para comparar as principais diferenças obtidas em substituir N_2 por CO_2), a Figura 58 mostra a curva de E_α versus α para a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de ar sintético (N_2/O_2) e CO_2/O_2 na abordagem de uma etapa. A Figura 59 mostra as curvas nas mesmas condições, mas na abordagem de 3 eventos.

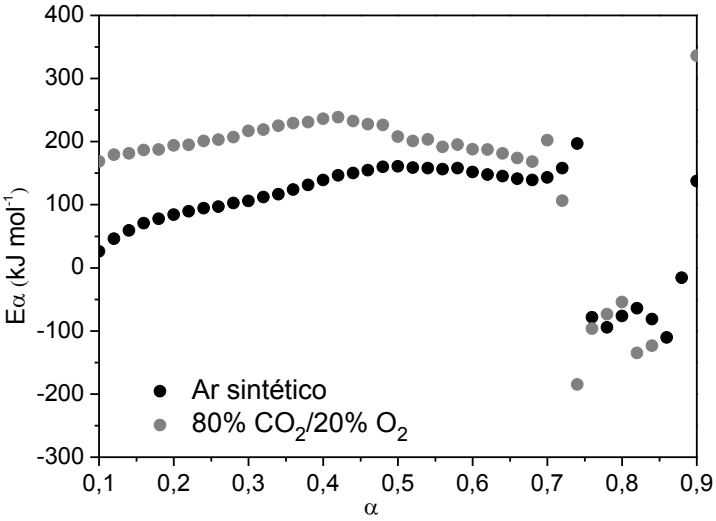
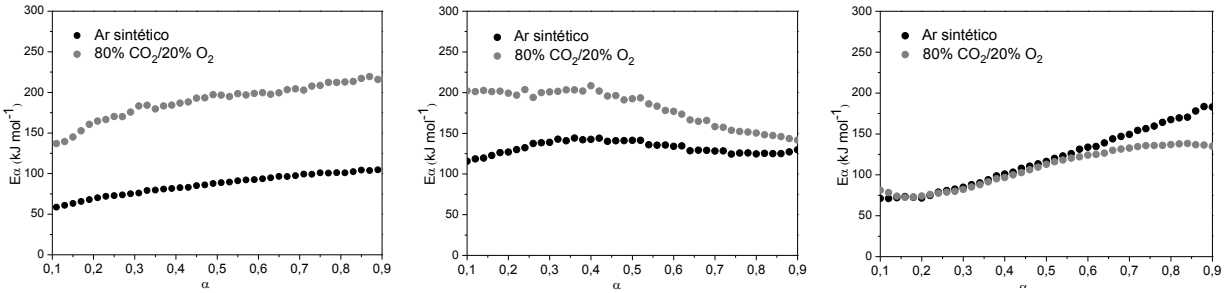


Figura 58: Curvas E_α versus α em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2 considerando todos os eventos durante a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar.

Comparanto os resultados obtidos na abordagem de unica etapa, observa-se que E_α médio e E_α inicial são maiores para a atmosfera de 80%CO_2 do que em ar. Observa-se também que na conversão de 0,2 a 0,6, aproximadamente, que é referente 2º evento de perda de massa (visualizado nas curvas TG) os valores são maiores para a atmosfera de O_2/CO_2.



(a) (b) (c)

Figura 59: Curvas E_α *versus* α em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2 da decomposição térmica do bagaço de cana. (a) primeiro evento; (b) Segundo evento e (c) terceiro evento.

Na Tabela 13 são apresentados os valores de E_α obtidos em ambas as atmosferas, nas duas abordagens.

Tabela 13:Valores mínimos, máximo, médios e os desvios de E_α para ambos os estudos: considerando uma única etapa e considerando três etapas, em atmosfera de ar sintético e 80%CO_2/20%O_2.

Abordagens		**Valores de Energia de Ativação** (kJ mol^{-1})							
		80% N_2/20% O_2				**80% CO_2/20% O_2**			
		Min.	Max	Média	DP	Min	Max.	Média	DP
Três eventos	1ª	58	106	**86**	13	134	220	**189**	22
	2ª	116	145	**132**	8	142	208	**181**	22
	3ª	71	183	**119**	36	79	132	**110**	19
Única etapa		-120	200	**92**	84	-274	576	**171**	145

**DP: Desvio padrão.*

Na abordagem em três fases e comparando as duas atmosferas observa-se um aumento nos valores médios de energia de ativação quando N_2 é substituído por CO_2 (120 % e 37 %, respectivamente), tanto na primeira quanto na segunda etapa. No entanto, na terceira etapa houve uma queda de 8 % no valor de E_α. Esta tendência pode ser observada nos perfis dos E_α contra α curvas (Figura 59) e os valores apresentados na Tabela 13. A primeira etapa da degradação térmica está relacionada com o processo de ignição e os nossos resultados mostram que, sob atmosfera CO_2/O_2, esta biomassa entra em ignição mais facilmente do que sob N_2/O_2.

Os resultados para as atmosferas de 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2 são mostrados na Tabela 14 e Figura 60.

Tabela 14: Valores mínimo, máximo, médio e o desvio padrão de E_α para ambos os estudos: considerando uma única etapa e considerando três etapas, em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2.

Atmosfera	Valor Mínimo (kJ mol^{-1})	Valor Máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio Padrão (kJ mol^{-1})
60%CO_2/40%O_2	62,1	231,2	173,6	40,9
N_2	44,1	281,2	98,7	34,1
100% CO_2	-1,02	117,8	94,9	33,5
100% O_2	36,4	400,1	208,7	110,3

Estas grandes variações dos valores de E_α, mostrados pelos valores de desvio padrão, se deve às mudanças de mecanismo ao longo do processo de decomposição térmica do bagaço. Além disso, pode-se entender este comportamento como processos complexos que devem ser avaliados com mais detalhes. Em relação á atmosfera, quando se substitui N_2 por CO_2 o processo torna-se mais complexo em termos de reação. Possivelmente, este resultado é explicado pela influência da pressão parcial do CO_2 sobre o equilíbrio da reação. De acordo com Wall *et al*. (2009), estes efeitos possivelmente ocorrem devido às diferenças das propriedades dos gases CO_2 e N_2, tais como densidade, capacidade calorífica, difusividade, propriedades radiativas.

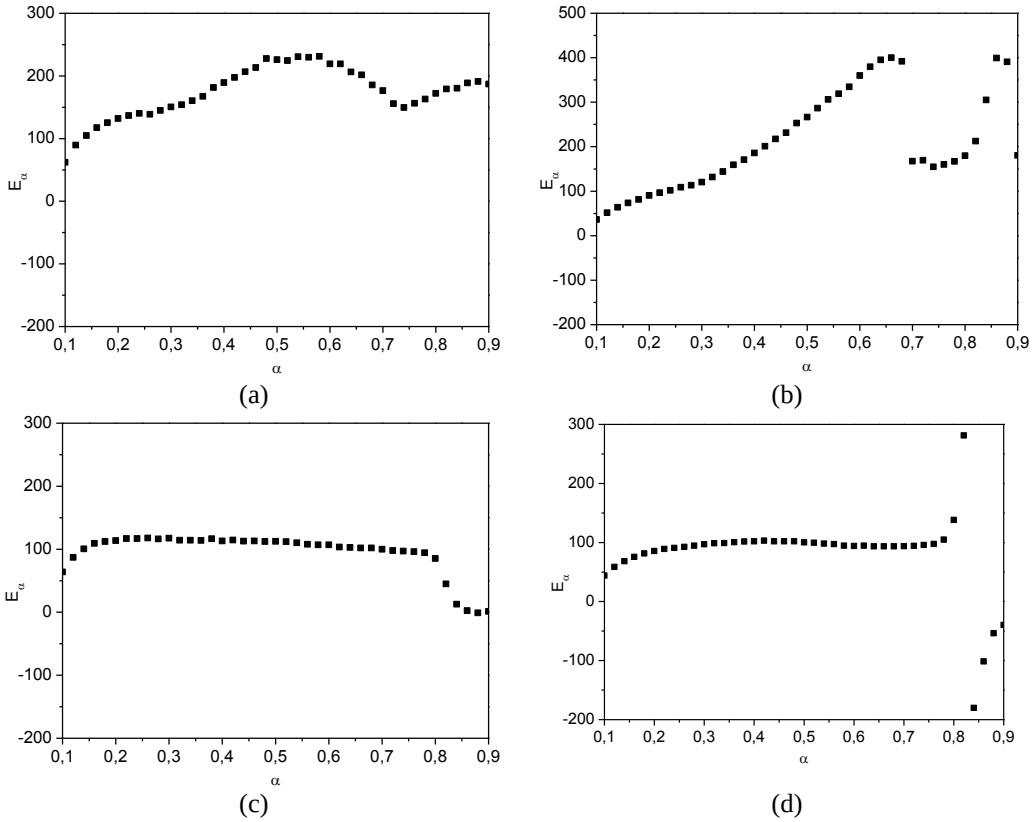


Figura 60:Curvas E_α versus α em atmosfera de (a) 60%CO_2/40%O_2, (b) 100%O_2, (c) 100% CO_2 e (d) 100N_2 da decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar.

Esperava-se que em atmosfera de 100% O_2 E_α fosse menor e o valor fosse aumentando à medida que a concentração de O_2 fosse diminuindo. Entretanto, da forma como os resultados foram tratados, ou seja, considerando-se um único evento do início até o final da decomposição, não se observou esta previsão. As mudanças ocorrem principalmente a partir de α maiores que 0,6. Correlacionando com a estrutura do material, nessa faixa possivelmente se inicia a decomposição da celulose e lignina, que apresentam estrutura química e física mais complexa que a hemicelulose.

Nota-se que quanto maior a concentração de O_2, maior a complexidade das curvas e, em atmosferas inertes (100%CO_2 e 100%N_2) as curvas são estáveis e os desvios são baixos. Na presença de O_2 a velocidade de reação é maior, há a ocorrência de picos exotérmicos, assim como a formação de produtos provenientes da combustão que, combinados, possivelmente acarretam no aumento de pressão na superficie reagente e deslocamento de equilíbrio químico.

Carvão CE 4500

Para manter a sequência das análises, foi feito um segundo estudo cinético para este material considerando três razões de aquecimento.

O estudo cinético foi dividido em duas etapas relacionadas à decomposição do material volátil, que ocorre entre aproximadamente 320 e 560 ^{o}C, e do carbono fixo, que ocorre entre 560 a 690. A divisão das etapas é marcada de acordo com as inflexões das curvas DTG obtidas nos experimentos termogravimétricos. A Figura 61 mostra a curva TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição. Neste estudo, o evento relacionado á perda de umidade, que ocorre entre 50 e 110 ^{o}C não foi levado em consideração.

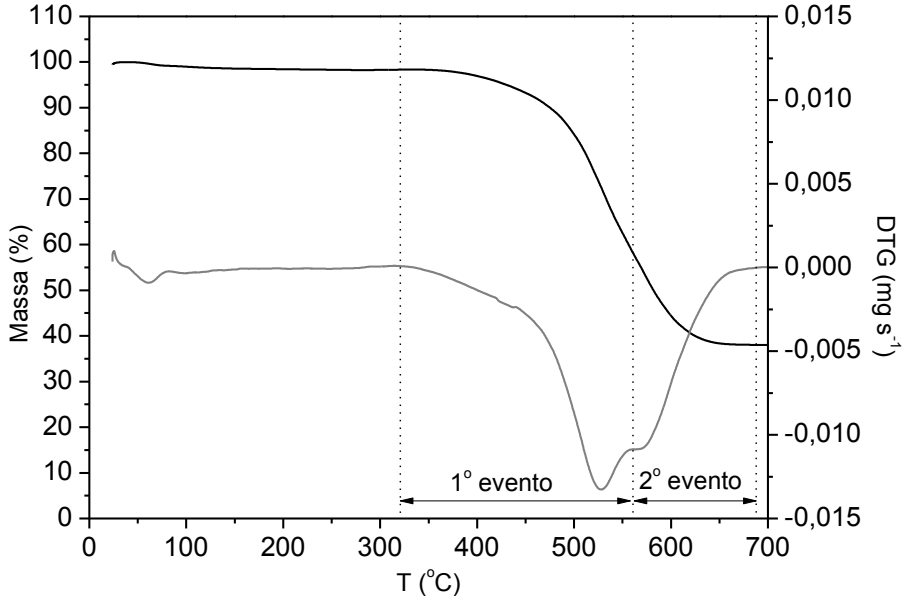


Figura 61: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição – 25°C min^{-1}, atmosfera de ar.

A Figura 62 mostra as curvas de conversão nas três razões de aquecimento 10, 15 e 25 ^{o}C min^{-1} em atmosfera de ar sintético.

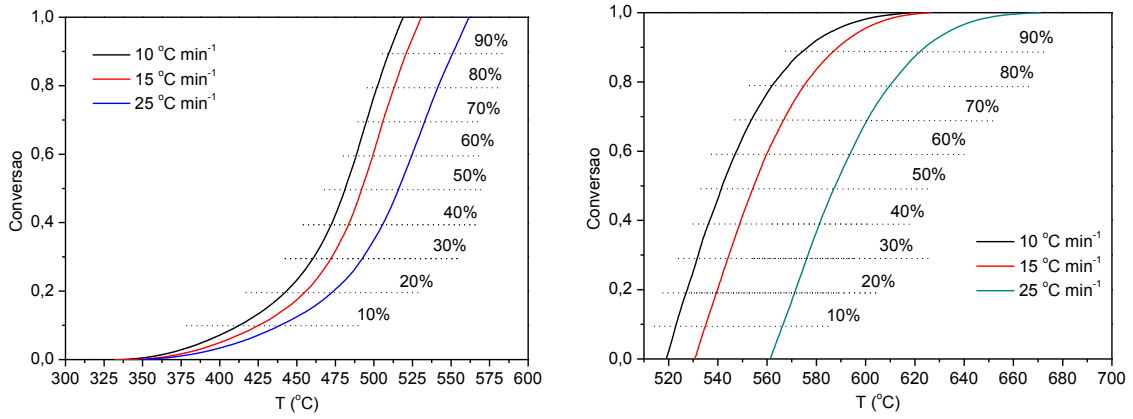


Figura 62: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e três razões de aquecimento.

Observa-se que as curvas de conversão *versus* temperatura mantem a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento.

A Figura 63 apresenta as curvas de E_α versus α das duas etapas separadas da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético, considerando três razões de aquecimento.

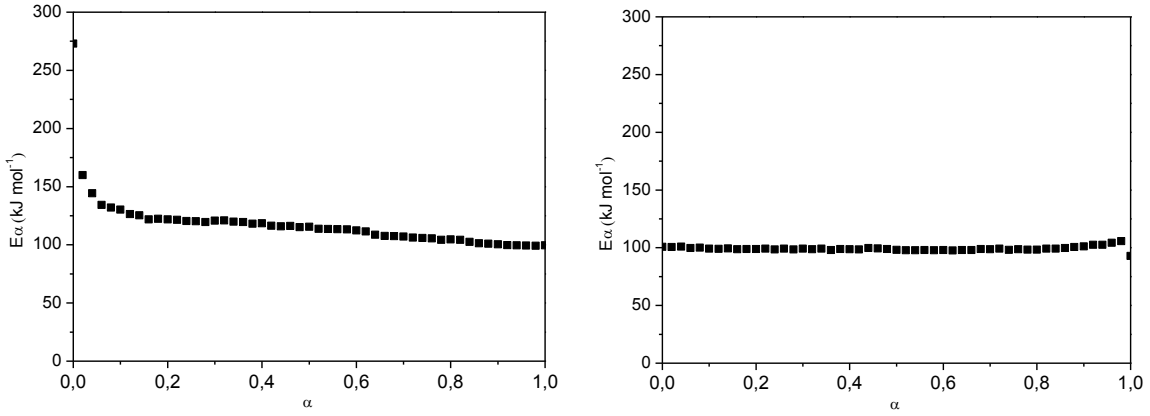


Figura 63: Curvas de Eα versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com três razões de aquecimento.

Também foram avaliados os resultados considerando etapa única. A Figura 64 apresenta a curva de E_α versus conversão da decomposição térmica do carvão CE4500 em atmosfera de ar sintético aplicando-se 3 razões de aquecimento analisada em uma única etapa.

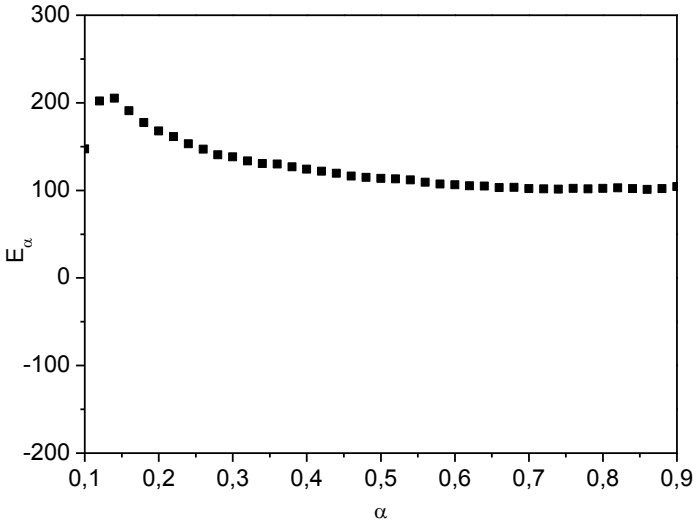


Figura 64: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – 3 razões de aquecimento.

Observa-se que a somatória dos perfis apresentados na Figura 63 é próxima ao perfil apresentado na Figura 64.

A Tabela 15 mostra os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão de E_α em cada etapa de decomposição térmica do carvão CE 4500 em ar sintético, com três razões de aquecimento.

Tabela 15: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – três razões de aquecimento.

Ar	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	99,19	272,98	113,71	15,07
Evento 2	92,83	105,81	99,27	1,59
Etapa única	101,1	205,2	125,6	29,2

Analisando as etapas separadamente, observa-se que os desvios apresentam valores pequenos. Todos os valores apresentados são positivos.

A seguir é apresentada a Tabela 16 com todos os valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando etapa única de decomposição térmica do carvão CE 4500 nas 6 atmosferas de estudo – três razões de aquecimento.

Tabela 16: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando etapa única de decomposição térmica do carvão CE 4500 nas 6 atmosferas de estudo – três razões de aquecimento.

Atmosfera	Valor Mínimo (kJ mol^{-1})	Valor Máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio Padrão (kJ mol^{-1})
60%CO_2/40%O_2	101,4	150,2	123,4	17,1
N_2	-606,5	640,5	-159,5	292,7
100% CO_2	-26,9	531,8	215,7	148,3
100% O_2	-177,8	411,3	162,9	149,1
80% CO_2/20% O_2	101,3	127,9	112,3	8,9
Ar sintético	101,1	205,2	125,6	29,15

A Figura 65 apresenta as curvas de E_α *versus* conversão da decomposição térmica do carvão CE4500 em atmosferas de ar, 80%CO_2, 60% CO_2, 100%CO_2 e N_2, feitas com 3 razões de aquecimento analisada em uma única etapa.

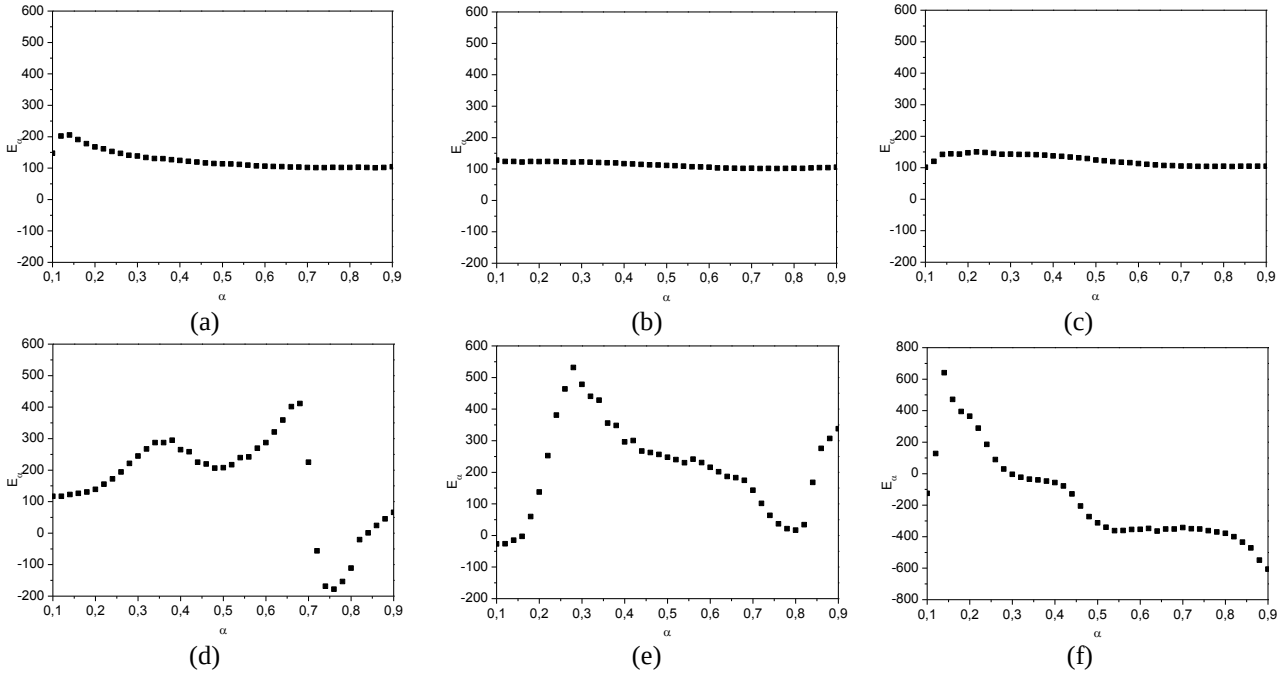


Figura 65: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão CE4500 em atmosfera de (a) Ar, (b) 80%CO_2, (c) 60%CO_2, (d) 100%O_2, (e) 100%CO_2 e (f) 100%N_2.

De acordo com os resultados, nota-se que utilizando esta abordagem de 3 razões de aquecimento os resultados encontrados para as atmosferas de 60%CO_2, 80%CO_2 e ar apresentam desvios médios muito bons (17, 9 e 29 kJ mol^{-1}, respectivamente). No entanto, para as atmosferas de 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2 os desvios médios foram muito altos (148, 149 e 292 kJ mol^{-1}, respectivamente) e no caso da atmosfera de N_2, a média apresentou valor negativo de E_α. Novamente destaca-se que esta tendência não é esperada. No entanto, para o caso da atmosfera de 100%O_2, a ocorrência de reações com velocidade alta e alta liberação de energia (eventos com intensos picos exotérmicos) possivelmente faz com que a constante de equilíbrio decresça com o aumento da temperatura ao invés de aumentar, ou seja,

o mecanismo é tal que a constante de equilíbrio para uma das etapas do mecanismo é também envolvido na taxa de reação (Vyazovkin, 2011).

Quanto os perfis das curvas apresentadas na Figura 65 (e) e (f), em atmosferas inertes, como é o caso de 100%N_2 e 100%CO_2, observa-se que no início do processo de decomposição térmica (0,2% de conversão para o N_2 e 0,3 % para 100%CO_2) há uma alta demanda de energia, que atinge valores próximos a 600 kJ mol^{-1} para ambos os casos.

Os resultados obtidos para o carvão PSOC1451 seguem a mesma linha dos resultados obtidos para o carvão CE4500, com valores de E_α negativos e mesmo padrão nos perfis das curvas. Os resultados para este material são apresentados Tabela 17 e Figura 66.

Tabela 17: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando etapa única de decomposição térmica do carvão PSOC1451 nas 6 atmosferas de estudo – três razões de aquecimento.

Atmosfera	Valor Mínimo (kJ mol^{-1})	Valor Máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio Padrão (kJ mol^{-1})
60%CO_2/40%O_2	73,8	193,2	134,1	33,9
N_2	-289,7	-13,6	-117,2	52,9
100% CO_2	-2013,7	579,6	-31,9	380,0
100% O_2	-85,6	1097,8	299,1	254,9
80% CO_2/20% O_2	70,9	107,7	93,1	9,9
Ar sintético	77,4	116,6	93,7	13,1

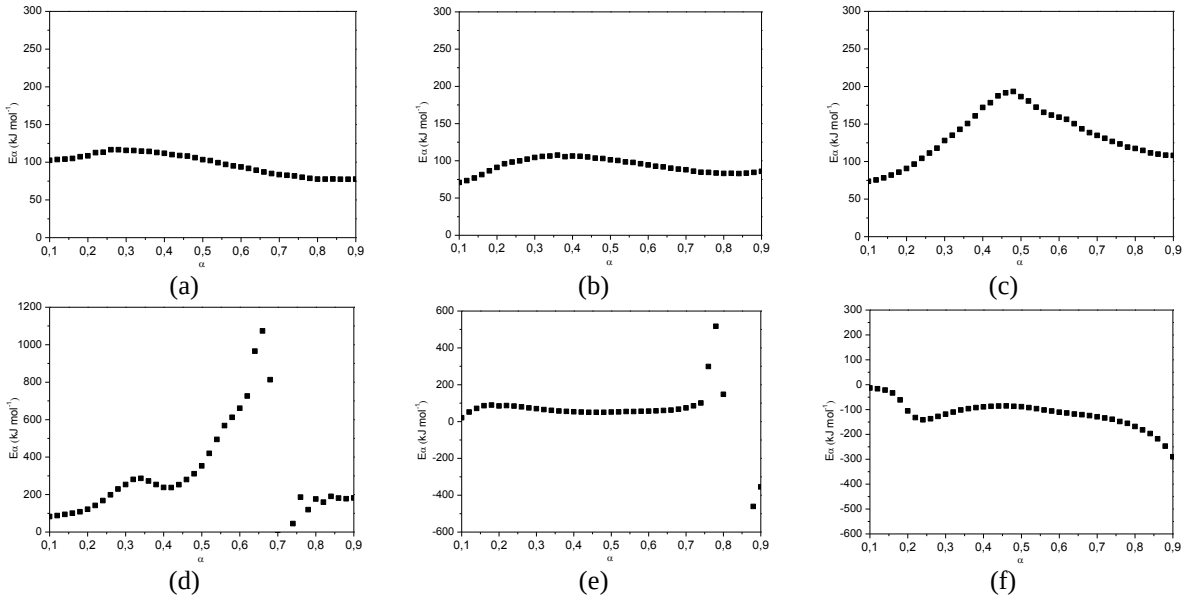


Figura 66: Energia de ativação *versus* conversão da decomposição térmica do carvão PSOC1451 em atmosfera de (a) Ar, (b) 80%CO_2, (c) 60%CO_2, (d) 100%O_2, (e) 100%CO_2 e (f) 100%N_2.

Comparando os resultados obtidos nas atmosferas de ar e 80%CO_2, os valores médios obtidos para as duas atmosferas são os mesmos: 93 kJ mol^{-1} e não há diferenças significativas entre os perfis das curvas de energia de ativação. Os valores mínimos e máximos são muito próximos.

No entanto, diferentemente dos resultados obtidos para o bagaço de cana, a diferença está na energia de ativação inicial, em atmosfera de ar E_α é próximo a 100 kJ mol^{-1}, enquanto que em atmosfera de 80%CO_2 E_α é próximo a 75 kJ mol^{-1}. Esse valor inicial é muito importante, pois pode estar ligado á facilidade de ignição dos combustíveis e indica a energia inicial necessária para que ocorra a decomposição térmica de cada material em diferentes tipos de aplicação (combustão, oxi-combustão, pirólise).

Assim como para o carvão CE4500, os resultados que apresentaram discrepância nos valores médios e desvios foram obtidos nas mesmas condições: atmosfera de 100%CO_2, 100%O_2 e 100%N_2. Destaca-se que os resultados obtidos nestas três diferentes atmosferas são apresentados com escalas diferentes, de forma a melhor avaliar as diferenças nos perfis.

As demais atmosferas apresentam perfis estáveis de E_α e os resultados são apresentados nas mesmas escalas para fins comparativos.

Em conclusão, para o bagaço de cana, quando se substitui N_2 por CO_2, E_α inicial passa de 30 kJmol^{-1} para 170 kJ mol^{-1} e E_α médio aumenta 1,8 vezes (92 ± 84 para 171 ± 145 kJ mol^{-1}). Para os carvões, esses valores diminuem quando se substitui N_2 por CO_2. Para o carvão CE4500, E_α médio passa de 126 ± 29 (atmosfera de ar) para 112 ± 9 kJ mol^{-1} (atmosfera de 80% CO_2) e E_α inicial diminui de 200 para 130 kJ mol^{-1}. Já para o carvão PSOC 1451 os valores de E_α médio são semelhantes em ambas as atmosferas (93 kJ mol^{-1}), porém diferem em relação aos valores de E_α inicial que diminui de 100 para 75 kJ mol^{-1} quando a atmosfera é substituida.

Há outros métodos descritos na literatura para determinar E_α que podem até ser mais adequados do que o utilizado nesta pesquisa. No entanto, o objetivo deste trabalho é fazer um estudo comparativo entre as diferentes atmosferas. Em adição, devido à falta de metodologias padronizadas para a determinação de E_α e da grande variedade de equipamentos e condições operacionais utilizados nesta pesquisa, os resultados obtidos devem ser considerados como tendências de comportamento ao invés de valores absolutos.

7.3. DTF

Preliminar

Os testes referentes às emissões de SO_2, CO, NO, CO_2 e O_2 provenientes dos processos de decomposição térmica dos materiais sob diferentes atmosferas de estudo são mostrados a seguir.

Na Figura 67 são apresentadas as curvas de emissão dos gases *versus* tempo para a combustão do bagaço de cana.

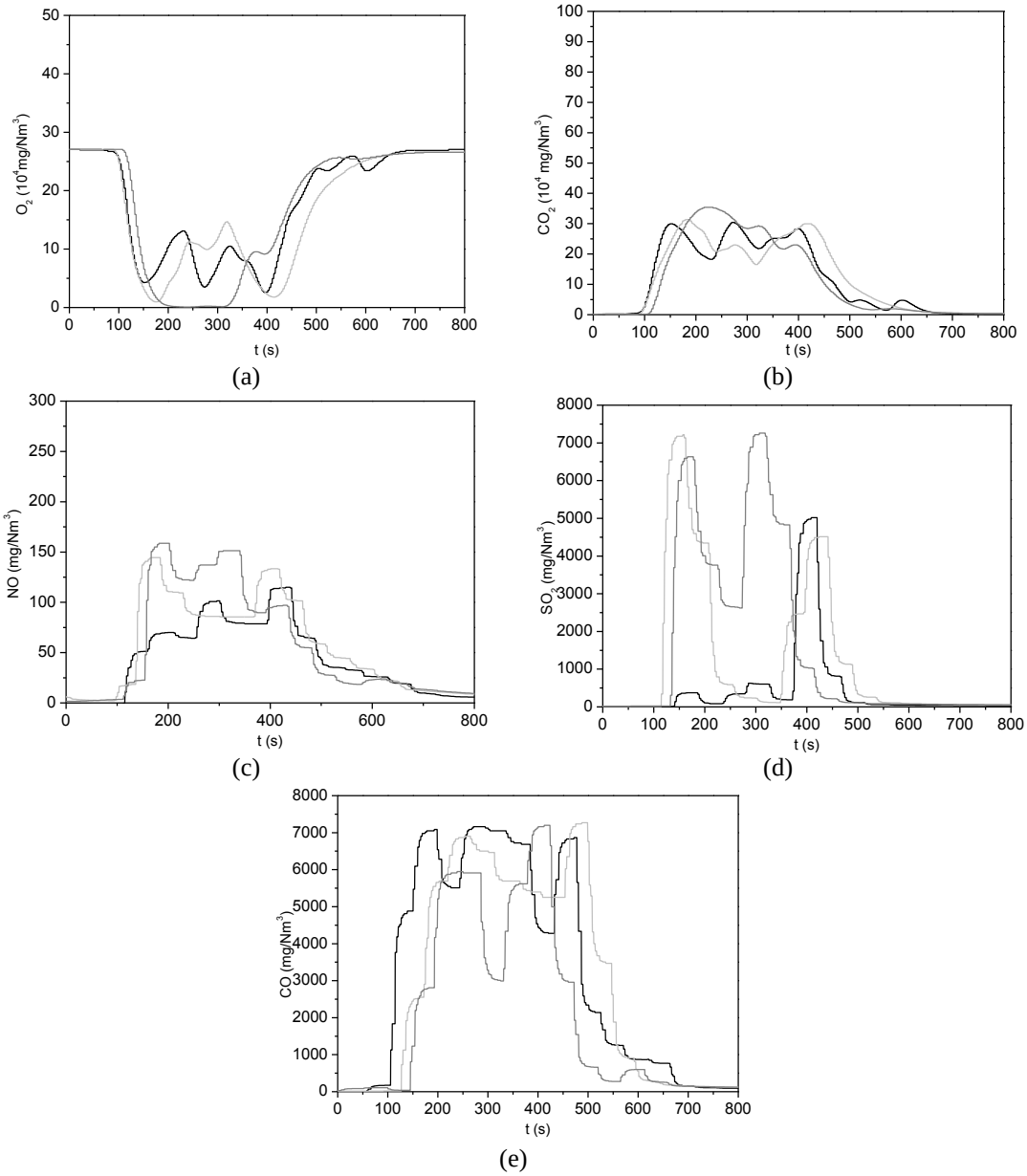


Figura 67: Emissões de (a) O_2, (b) CO_2, (c) NO, (d) SO_2 e (e) de CO obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

Mesmo que as 3 curvas para a mesma condição não estão exatamente sobrepostas, consideramos aceitável por apresentarem perfis compatíveis entre elas, principalmente levando-se em consideração as limitações do sistema de alimentação.

Salienta-se que os perfis destas curvas são exatamente iguais àqueles observados na aquisição de dados durante a execução do experimento. No entanto, a unidade das emissões (eixo Y) são apresentadas na Figura 67 em mg $N^{-1}m^{-3}$ ao invés de % (O_2 e CO_2) e ppm (NO, CO e SO_2) como obtidos diretamente dos analisadores.

Pode-se dividir o perfil da curva em 5 regiões, como descritos a seguir e apresentados na Figura 68:

1. Condição de estabilidade do sistema dentro da programação do teste desejado, ou seja, antes do início da alimentação da amostra.
2. Início da alimentação, indicada por curvas ascendentes para CO, SO_2, NO e descendente para o O_2.
3. Região que indica o processo reacional, ou seja, etapa em que está ocorrendo a alimentação da amostra na condição térmica programada.
4. Término da alimentação da amostra indicada por curvas descendentes para CO, SO_2, NO e ascendente para o O_2.
5. Condição de estabilidade do sistema após a alimentação da amostra.

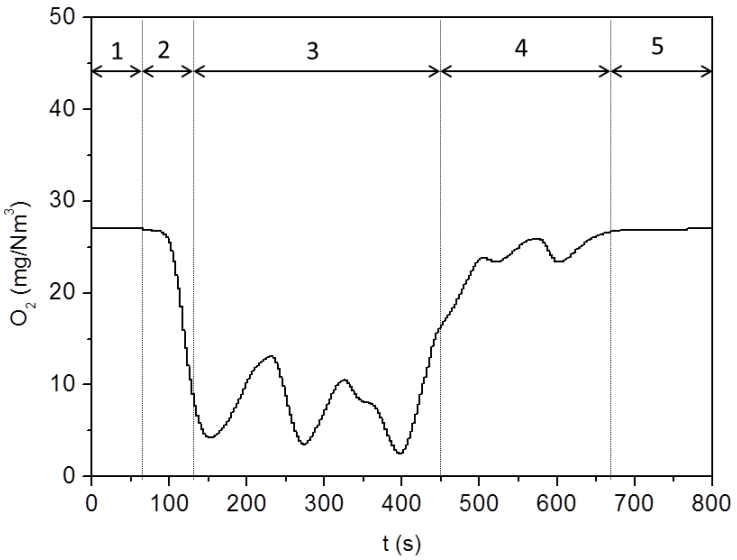


Figura 68: Divisão dos perfis das curvas de emissão.

Os resultados de tais emissões para todos os experimentos realizados com os demais materiais e atmosferas são mostrados no Apêndice 5.

Para facilitar a comparação de comportamento entre as diferentes atmosferas de estudo, são apresentados gráficos utilizando apenas os valores médios de cada gás emitido.

Para se expressarem os valores destas emissões, os cálculos foram feitos com base na região da curva correspondente à etapa 3 - etapa em que se considerou a condição de regime do processo.

Exemplo: Bagaço de cana – Ar sintético

A avaliação de cada experimento foi feita de acordo com a variação da concentração do O_2 durante o tempo de teste. Em atmosfera de ar, por exemplo, o analisador iniciava a leitura com 21% de O_2, se esse valor não diminuísse, era sinal de que não estava havendo alimentação do combustível no DTF ou então havia infiltração de ar atmosférico no sistema. Se esse valor permanecesse próximo a 0% por um tempo maior do que de alimentação, era indicativo de entupimento nos filtros ou na saída de gases do reator. No entanto, nunca houve infiltração no sistema durante os experimentos, o que podia ser verificado nos experimentos realizados nas atmosferas de 100%CO_2 e 100%N_2, em que a concentração de O_2 permanecia em 0 durante todos os testes. Os principais problemas detectados durante a realização dos experimentos são descritos no Capítulo 4 (Experimentos preliminares).

A Tabela 18 mostra os valores médios, obtidos para a região em regime do processo (região 3 na Figura 68), das três curvas e os desvios para cada gás avaliado durante a combustão do bagaço de cana.

Tabela 18: Valores médios e desvios das emissões de O_2, CO_2, CO, NO e SO_2 obtidos nos experimentos de combustão do bagaço de cana.

Atm:ar	O_2 (mg $N^{-1}m^{-3}$)	CO_2 (mg $N^{-1}m^{-3}$)	NO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	CO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	SO_2 (mg $N^{-1}m^{-3}$)
Exp.1	9,6	22	80	6143	975
Exp.2	7,8	24	102	5763	2166
Exp.3	6,8	24	110	4458	3317
Média	8,07	23,33	97,33	5454,67	2152,67
Desvio	1,42	1,15	15,53	883,80	1171,06
Teórico*	–	31,05	1210,02	–	1130,50

**Valores teóricos de emissões, calculados por meio da razão estequiométrica apresentada no item 3.2 – cálculos relacionados á combustão.*

Comparando-se os resultados experimentais com os valores das emissões calculadas teoricamente do bagaço de cana, observa-se que os resultados obtidos para o CO_2 e NO estão abaixo do teórico, principalmente para o NO, em que o valor teórico encontra-se 12 vezes maior do que o experimental. Ressaltando que no cálculo teórico considera-se combustão completa e condições ideais, ou seja, não se considera a presença de O_2 e CO nos produtos. Quanto ao SO_2, o valor médio obtido pelos três experimentos foi aproximadamente o dobro do valor teórico.

A partir destas considerações, entendemos que estas diferenças podem ser tomadas como um diagnóstico da confiabilidade tanto do funcionamento do sistema experimental do DTF quanto em relação à análise elementar.

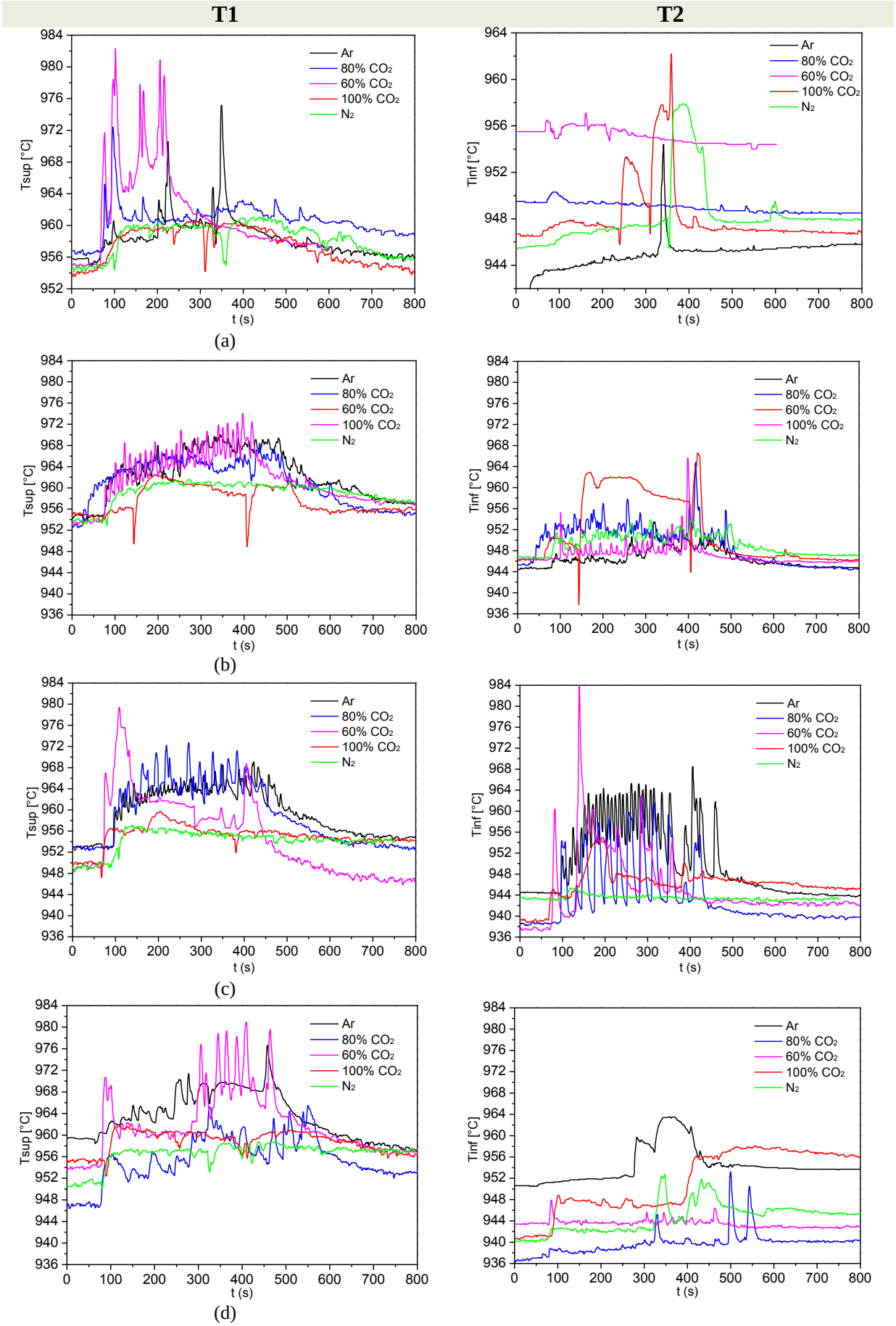
Após uma série de experimentos feitos no DTF constatamos situações imprevistas principalmente em relação à heterogeneidade na vazão mássica dos materiais para dentro do reator, o que pode interferir no tempo de residência e, portanto, refletindo nas variações dos resultados obtidos, tais como, as concentrações das emissões, a formação de resíduo após o teste e a oscilação das temperaturas detectadas pelos termopares posicionados interiormente no DTF.

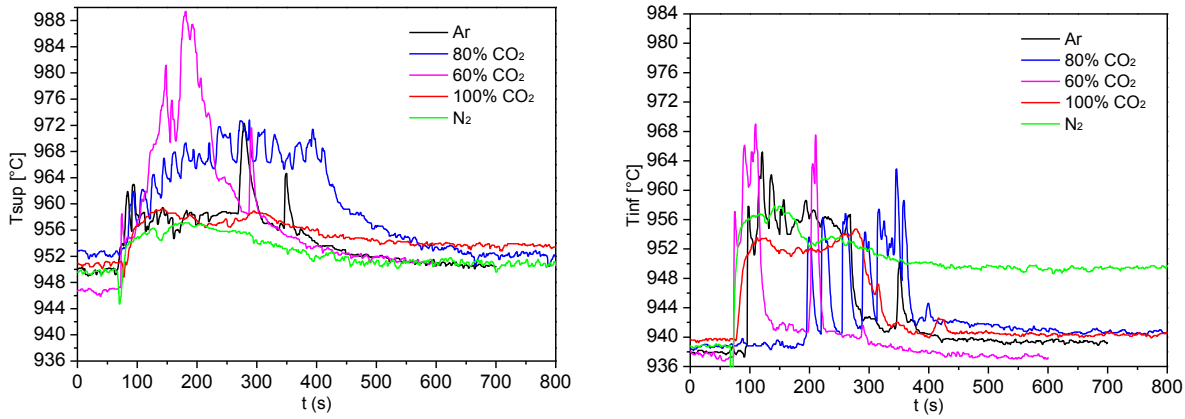
Além disso, os valores teóricos foram feitos com base na análise elementar. Após confrontar os resultados dos cálculos teóricos com os experimentais, principalmente em relação à emissão de SO_2, constatamos controvérsias e, assim, entendemos que os resultados destas análises também devem ser criteriosamente avaliados para serem tomados como confiáveis.

A seguir são apresentados os perfis de temperatura, análise das emissões, de rendimento de queima e de resíduos.

Avaliação dos perfis de temperatura dos experimentos em DTF

A Figura 69 apresenta os perfis de temperatura dos cinco materiais nas cinco diferentes atmosferas.


T1
T2
Tsup [°C]
Tinf [°C]
t (s)
Ar
80% CO2
60% CO2
100% CO2
N2
(a)
(b)
(c)
(d)



(e)

Figura 69: Perfis de temperatura obtidos durante os experimentos em DTF do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE4500, (c) carvão PSOC1451, (d) mistura CE4500/Bag e (e) mistura PSOC1451/Bag em cinco diferentes atmosferas.

Na altura do termopar superior (T1), as maiores temperaturas foram atingidas na atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 para todas as amostras (Figura 69). Nestas condições, as reações de combustão ocorrem mais intensamente devido à alta concentração de O_2. As segundas maiores temperatura forma observadas para a atmosfera de ar sintético, seguida da atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. As temperaturas mais baixas foram obtidas em atmosferas inertes de N_2 e 100%CO_2, pois nestas condições não ocorre combustão dos materiais, portanto, não há reações exotérmicas – também evidenciadas pelas curvas DTA (Figura 46, Figura 48 e Figura 50).

Na altura do termopar inferior (T2) observa-se que, no caso do bagaço de cana, só ocorrem picos com aumento da temperatura nas atmosferas inertes e as atmosferas oxidantes apresentam perfis estáveis. Esse resultado ocorre porque o bagaço, em atmosfera oxidante, é completamente queimado imediatamente ao entrar no reator, por isso os picos ocorrem na região superior. Já no caso das atmosferas inertes, o material entra a temperatura ambiente e só inicia a decomposição depois de alguns segundos, quando já está na altura do termopar inferior. Por o bagaço de cana possuir altos teores de material volátil, ocorre a auto-combustão, esse é o motivo da ocorrência de picos de temperatura mesmo em atmosferas inertes. Já para o caso dos carvões e misturas, principalmente com o carvão PSOC 4151, observa-se grande oscilação de temperatura na altura do termopar inferior em todas as atmosferas aplicadas. Neste caso, este material apresenta maior densidade e a queima ocorre, principalmente, na região inferior do reator. Pode-se afirmar pelos perfis de temperatura que para este material o tempo de residência pode não ter sido suficiente.

É interessante notar que nas atmosferas inertes, quando a amostra é inserida no reator, observa-se o decaimento abrupto da temperatura (observadas nas curvas em vermelho e verde) detectadas no T1 da Figura 69a. Entretanto, quando se observa o T2 nestas atmosferas há um aumento da temperatura que se prolonga por até 100 segundos.

Estes fenômenos podem ser entendidos de acordo com as seguintes etapas:

1. Evaporação da umidade presente na amostra e transferência de calor do ambiente do forno para a amostra.
2. Devolatilização da amostra.
3. Combustão dos voláteis (auto-combustão).

De acordo com a Figura 69 a etapa 1 ocorre na altura do termopar T1, evidenciada pelo decaimento abrupto da temperatura, indicando, portanto, uma alimentação em batelada.

Em seguida, a amostra no ambiente aquecido evolui para a ocorrência das etapas 2 e 3 na altura do termopar T2, evidenciado pelo aumento de temperatura e ainda por um tempo de 100 segundos, diferentemente do perfil aferido em T1, que apresenta picos estreitos.

Outra afirmação importante é que o perfil de temperatura está diretamente relacionado ao mecanismo de alimentação. Observa-se que no caso dos carvões, que são alimentados pelo alimentador 4 (transporte por rosca) as oscilações de temperatura são constantes, pois este alimentador mantém a mesma rotação (aproximadamente 5 rpm) durante todo o experimento. Já os demais materiais que são alimentados pelo alimentador 3 (mecanismo vibratório), a partir de certo tempo de experimento, a alimentação ocorre por bateladas, portanto observam-se picos mais intensos de temperatura.

Comparando os resultados obtidos pelos termopares superiores (T1) e inferiores (T2), nota-se que para o bagaço de cana, carvão CE 4500 e a mistura CE 4500/Bag a combustão ocorre majoritariamente na região do termopar superior, essa afirmação é sustentada pela maior variação de temperatura nesta região. Já para o carvão PSOC1451 e a mistura PSOC 1451/Bag, a combustão ocorre majoritariamente na altura do termopar 2. Essa diferença está relacionada à densidade dos materiais. O carvão PSOC 1451, aparentemente, é menos higroscópico, apresenta maior densidade em relação aos demais materiais e escoa mais facilmente que o carvão CE 4500. No entanto, possivelmente apresenta menor tempo de

residência. Desta forma, a combustão ocorre quando este material já atingiu a região do segundo termopar (T2).

Comparando os resultados obtidos em N_2 com os obtidos em CO_2 (combustão convencional e simulação de oxi-combustão), observou-se que os experimentos feitos sob atmosferas contendo altas concentrações de CO_2 apresentaram temperaturas inferiores aos experimentos feitos sob atmosfera contendo altas concentrações de N_2, como é o caso do carvão PSOC 1451 e das misturas.

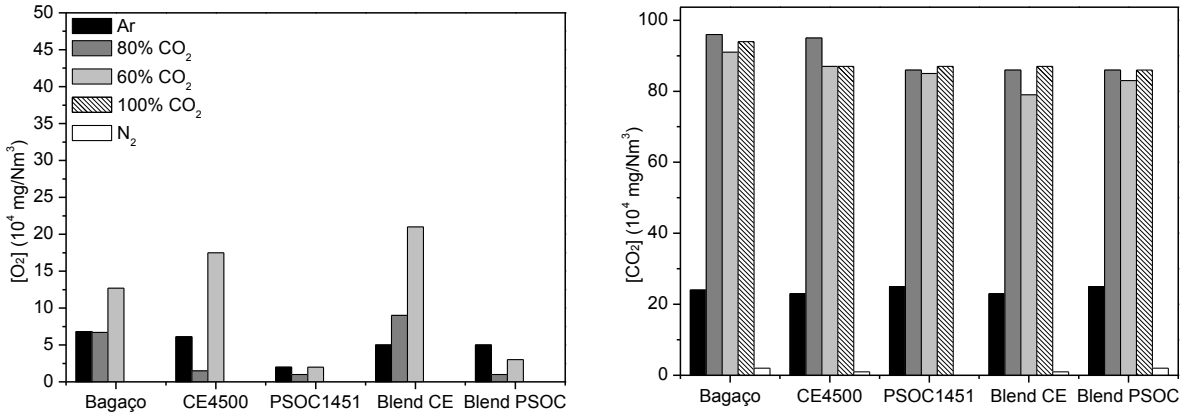
Como observado para o bagaço de cana puro, a mistura PSOC 1451/Bag e a mistura CE 4500/Bag, a temperatura atinge 985°C.

Os altos valores de temperatura obtidos quando o sistema é alimentado com bagaço de cana (tanto puro, quanto misturado com carvão), podem ser entendidos devido ao alto teor de material volátil (80%) na composição do bagaço, que promovem a facilidade da combustão (ignição). Esta afirmação é reforçada com base nos valores de energia de ativação (E_{α}) obtidos para este material, principalmente na etapa inicial do processo (10% de conversão), em que o bagaço puro apresenta o valor de 30 kJ mol^{-1} (comparado a 200 e 100 kJ mol^{-1}para o carvão CE 4500 e PSOC 1451, respectivamente). Além disso, a presença de picos exotérmicos mais intensos apresentados nas curvas DTA (Figura 46) também comprova que o bagaço apresenta maior facilidade de ignição em temperaturas mais baixas do que os carvões.

Emissões

Emissões de O_2 e CO_2 durante a queima dos materiais em diferentes atmosferas

Destacando novamente que a avaliação de cada experimento foi feita de acordo com a variação da concentração do O_2 e CO_2 durante o tempo de teste, a Figura 70 apresenta as emissões de CO_2 e O_2 obtidas para cada material nas cinco diferentes atmosferas aplicadas. Destaca-se que a unidade das emissões é multiplicada por 10^4. Esses produtos foram obtidos em %, diferentemente do CO, NO e SO_2 que foram obtidos em ppm.



(a) (b)

Figura 70: Emissões médias de O_2 e CO_2 obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag e atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2.

A Figura 70a apresenta as emissões de O_2. A escala da figura se aproxima de 50 10^4mg $N^{-1}m^{-3}$ porque se refere a maior concentração de O_2 durante o teste (40% = ± 50 10^4mg $N^{-1}m^{-3}$). Desta forma, facilita a visualização do consumo deste reagente. O maior consumo indica uma melhor combustão. Tomando como base a concentração inicial de cada atmosfera aplicada – 20%, 40% e 0%, nota-se que o carvão PSOC 1451 demanda maior concentração de O_2 devido ao seu alto teor de carbono fixo (50%), ou seja, considerando os cálculos estequiométricos, este material necessita de duas vezes mais O_2 para que ocorra a combustão completa do que o carvão CE 4500 e sete vezes mais que o bagaço de cana. Esse resultado também se reflete na mistura constituída por este material.

A Figura 70b apresenta as emissões de CO_2. A emissão deste produto também é um indicativo da qualidade da combustão, ou seja, altas concentrações indicam combustão completa dos materiais. De acordo com as condições estequiométricas, em atmosfera de ar a concentração máxima possível (cálculo teórico) dos materiais varia entre 17 e 18% - que é equivalente a, aproximadamente, 32 mg $N^{-1}m^{-3}$. Nota-se na Figura 70b que o valor médio se aproxima de 30 mg $N^{-1}m^{-3}$, indicando que o processo de combustão é satisfatório. No entanto, o fundo de escala do equipamento utilizado na medição das concentrações de CO_2 varia apenas de 0 a 55% de CO_2, o que significa aproximadamente 95 mg $N^{-1}m^{-3}$. Portanto, os experimentos que foram realizados em atmosfera contendo concentrações maiores de 55%, como é o caso de 80%CO_2/20%O_2, 60%CO_2/40%O_2 e 100CO_2 não mostram a variação deste produto durante a decomposição térmica dos materiais.

Emissões de NO durante a queima dos materiais em diferentes atmosferas

A Figura 71 apresenta os valores de emissões médias de NO.

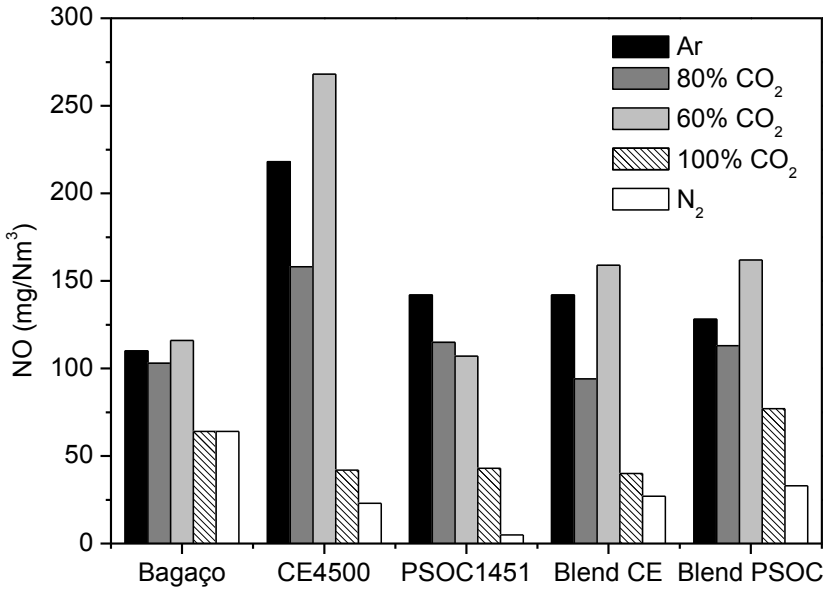


Figura 71: Emissões médias de NO geradas na decomposição térmica do bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag em cinco diferentes atmosferas em 950°C no DTF.

Observa-se que as emissões de NO variam de 5 a 268 mg $N^{-1}m^{-3}$. As maiores emissões foram produzidas na combustão do carvão CE 4500 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 e as menores, foram obtidas para o carvão PSOC 1451 em atmosfera inerte de N_2. Exceto para o carvão PSOC 1451, nota-se que as maiores emissões de NO, avaliada para cada material separadamente, foram obtidas nas condições de maior combustão, que está relacionada às condições que apresentaram maior concentração de O_2 (atmosfera de 60%CO_2/40%O_2). Em contrapartida, as menores emissões foram obtidas, em todos os casos, em atmosfera inerte (N_2), em que não ocorre combustão.

Mesmo o carvão PSOC 1451 contendo maior conteúdo de nitrogênio em sua composição, as emissões de NO foram menores do que as apresentadas pelo carvão CE 4500. Isso ocorre porque possivelmente o carvão PSOC 1451 contém menos quantidade de material volátil em sua estrutura e, possivelmente o nitrogênio presente no carvão CE 4500 está principalmente no material volátil, que é mais fácil de converter em NO. Outro parâmetro que pode estar associado a esse resultado, é o tempo de residência deste material, que possivelmente influencia o rendimento da queima.

Todos os materiais apresentaram menores emissões em atmosfera de oxi-combustão, isto é, quando se compara a substituição de N_2 por CO_2 aplicando as mesmas concentrações

de O_2: 80%N_2/20%O_2 com 80%CO_2/20%O_2 e 100%CO_2 com 100%N_2. Em atmosfera de 80%CO_2 as emissões de NO foram 7% menor para o bagaço de cana, 28% menor para o carvão CE 4500, 19% menor para o carvão PSOC 1451, 34% menor para a mistura CE e 12% menor para a mistura PSOC. De acordo com Duan *et al.*, (2015), isso ocorre porque o CO_2 presente em alta concentração na atmosfera aplicada modifica a rota de transformação do nitrogênio combustível e promove a redução de NO devido ao potencial de alta emissão de CO durante o processo. Portanto, espera-se que as emissões de CO sejam maiores em atmosferas de oxi-combustão. Croiset e Thambimuthu (2001) estudaram as emissões de NO_x e SO_2 em diferentes concentrações de CO_2/O_2 e N_2/O_2. A combustão em atmosfera de ar apresentou as maiores emissões de NO_x. Isso é explicado pela maior formação de NO_x térmico.

Exceto para o carvão PSOC 1451, as emissões foram maiores em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2. Este resultado foi obtido possivelmente devido ao melhor desempenho da queima devido á alta concentração de O_2. Portanto, observa-se que a concentração de O_2 é um parâmetro importante nas emissões por estar diretamente relacionada á eficiência de queima dos materiais. Coerentemente, os resultados das emissões obtidas em atmosferas inertes apresentaram valores muito menores do que os obtidos em atmosferas oxidantes. Portanto, esses resultados estão também fortemente relacionados com a eficiência de queima de cada material.

Outro fator que afeta fortemente a formação de NO é a temperatura. Na literatura há vários trabalhos que mostram que as emissões de NO aumentam com o aumento da temperatura (Kazanç *et al.*, 2011; Duan *et al.*, 2015, Coelho e Costa, 2012). Altas temperaturas abrem mais sítios de nitrogênio na matriz do carvão durante a combustão, o que leva a uma maior conversão do nitrogênio combustível em NO (Duan *et al.*, 2015). Em adição, em altas temperaturas há a formação de NO proveniente do nitrogênio molecular da atmosfera (mecanismo de Zeldovich) (Coelho e Costa, 2012). Neste estudo todos os experimentos foram iniciados numa mesma temperatura – 950 ± 10 ^{o}C. As variações são consequências da energia liberada nas reações durante a combustão. Observou-se que os experimentos que apresentaram maiores emissões de NO, atingiram maiores temperaturas em função tanto pelo tipo do material quanto pela heterogeneidade da vazão mássica durante o experimento (Figura 69). Em contrapartida, os experimentos em atmosfera inerte, que apresentam menor temperatura de teste, produziram menos NO.

Emissões de CO durante a queima dos materiais em diferentes atmosferas

O monóxido de carbono é um indicativo de combustão incompleta. Esse problema pode ocorrer devido a vários fatores, como por exemplo, fluxo de O_2 insuficiente na câmara de combustão, tempo de residência insuficiente do combustível, projeto deficiente da fornalha, na qual a câmara de combustão não mantém a temperatura adequada, alto teor de umidade no combustível, entre outros.

A Figura 72 mostra as emissões médias de CO obtidas nos experimentos realizados em um DTF em diferentes condições de atmosferas.

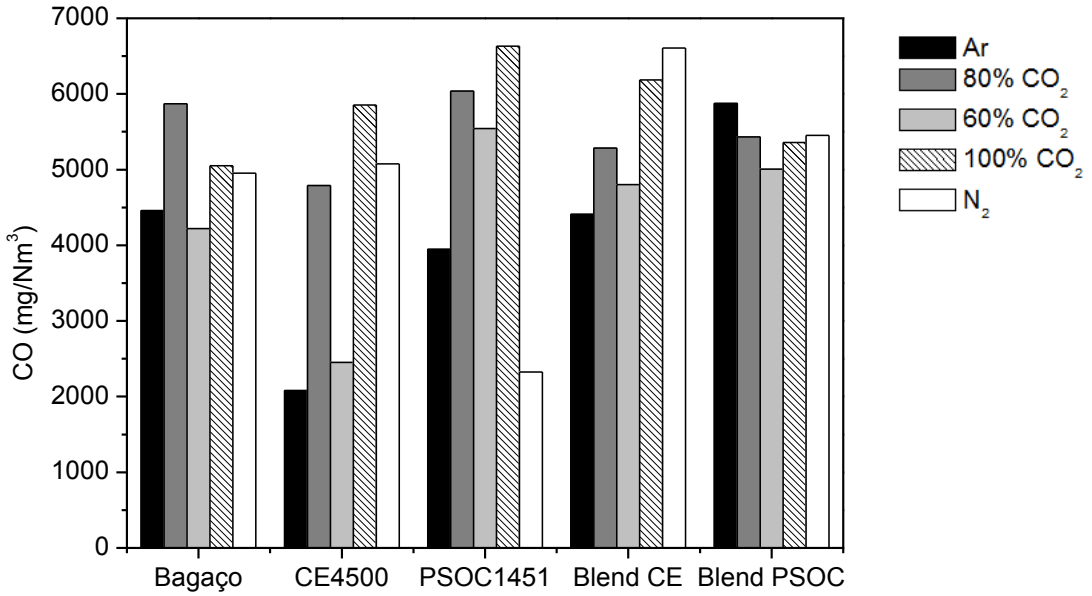


Figura 72: Emissões médias de CO geradas na decomposição térmica do bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag em cinco diferentes atmosferas em 950°C no DTF.

As emissões de CO variaram de 2080 a 6633 mg $N^{-1}m^{-3}$. Ao contrário das emissões de NO, as maiores emissões de CO foram obtidas nas condições de pobre concentração de O_2, ou seja, em atmosfera de 100%CO_2 e 100%N_2. As emissões destes dois produtos da combustão vão a direções opostas, isto é, as maiores emissões de NO indicam uma boa combustão enquanto que a de CO indica a ineficiência do processo e consequentemente, os experimentos que apresentaram maior emissão de NO, apresentaram menor formação de CO.

Exceto para a mistura PSOC 1451/Bag, quando se compara a substituição de N_2 por CO_2 aplicando as mesmas concentrações de O_2 observa-se aumento nas emissões de CO. No

caso da mistura PSOC 1451/Bag a diferença não é relevante levando em consideração que só foi realizado um experimento devido à indisponibilidade de material.

Coerente com as discussões feitas para as emissões de NO, as emissões de CO foram maiores em atmosfera de oxi-combustão. Portanto, fica mais evidente que o CO_2 presente na atmosfera possivelmente modifica as rotas de formação de NO e CO.

Entre os diferentes materiais, o carvão CE 4500 apresentou menor emissão de CO comparado aos demais (e maior emissão de NO). No entanto, não se observa grandes diferenças entre os valores, mesmo se tratando de amostras com características físico-químicas tão diferentes.

Em relação a influencia do fator temperatura, as emissões de CO aumentam conforme a temperatura diminui. Neste estudo, mesmo não sido feita a avaliação deste fator, observou-se que os experimentos feitos sob atmosferas contendo altas concentrações de CO_2 apresentaram temperaturas inferiores aos experimentos feitos sob atmosfera contendo altas concentrações de N_2, como é o caso do carvão PSOC 1451 e das misturas (Figura 69).

Emissões de SO_2 durante a queima dos materiais em diferentes atmosferas

As emissões de SO_2 dependem da quantidade de ligações de S no combustível. Durante a combustão, todo enxofre reage com O_2 para formar SO_2. Portanto, a emissão desse produto também é um indicativo da eficiência do processo. A Figura 73 mostra todas as emissões médias de SO_2 obtidas para cada material nas cinco diferentes atmosferas aplicadas neste estudo.

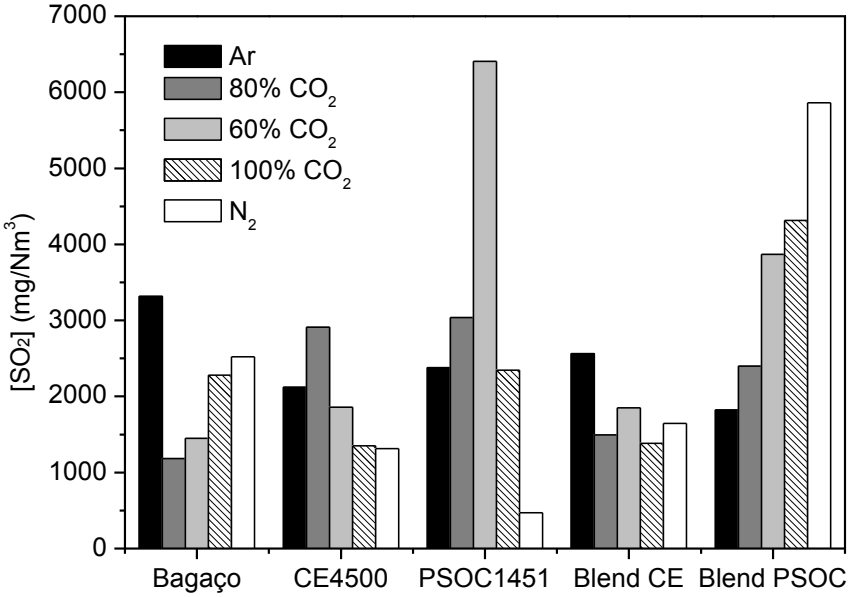


Figura 73: Emissões médias de SO_2 obtidas nos experimentos feitos no DTF para o bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451, mistura CE 4500/Bag e mistura PSOC 1451/Bag e atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2.

O carvão PSOC 1451 é o material que apresenta maior quantidade de enxofre em sua composição (1,61%) e, de acordo com o gráfico apresentado na Figura 73, esse material apresenta as maiores emissões – 6407 mg $N^{-1}m^{-3}$, obtidas em atmosfera e 60%CO_2/40%O_2 e também as menores – 472 mg $N^{-1}m^{-3}$, obtidas em atmosfera de N_2.

Neste caso, não há como avaliar a emissão deste produto sem comparar com o rendimento da queima e quantidade de resíduos gerados.

Observa-se que para o bagaço de cana, incluindo as misturas, que são compostos por este material também, há alta emissão de SO_2 mesmo em atmosferas inertes. Esse resultado ocorre porque este material apresenta alto teor de oxigênio em sua estrutura. Desta forma, o enxofre presente no material reage com o oxigênio liberado durante a decomposição térmica, formando o SO_2.

Em relação ao efeito da atmosfera, não se observa nenhuma tendência nas emissões de SO_2 quando se substitui N_2 por CO_2, aplicando-se as mesmas concentrações de O_2. Esse resultado também está de acordo com os encontrados por Kazanç *et al.*, (2011). Os autores também correlacionam às emissões de NO e SO_2 com a concentração de O_2.

Neste estudo esta tendência de maior emissão de SO_2 em atmosfera reativa é observada para todos os materiais, exceto para a mistura PSOC 1451/Bag.

Quando se compara os valores máximos de emissão de SO_2 atingidos, nota-se que estão muito acima dos valores teóricos previstos (calculados em atmosfera de ar) - Tabela 19. Os cálculos para o bagaço de cana foram feitos considerando o teor de enxofre igual a 0,3%. No entanto, os teores de enxofre nas biomassas variam de 0,15 a 1,48% (García *et al.*, 2012). Essa variação depende tanto do mecanismo de absorção da planta quanto do cultivo. Portanto, pode variar muito entre amostras de diferentes regiões. Além disso, o tipo da análise utilizada para medir esses teores pode não ser adequado considerando as faixas de detecção.

A Tabela 19 mostra as emissões teóricas calculadas para o bagaço, os carvões e as misturas.

Tabela 19: Emissões teóricas de CO_2, NO e SO_2 do bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451 e misturas CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag, simulando atmosfera de ar sintético.

Materiais	CO_2 (10^4 mg $N^{-1}m^{-3}$)	NO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	SO_2 (mg $N^{-1}m^{-3}$)
Bagaço	31,1	1210,02	1130,5
CE 4500	32,0	4848,7	3279,9
PSOC 1451	31,7	5586,8	4374,7
Mistura CE 4500/Bag	31,7	4007,6	4621,3
Mistura PSOC 1451/Bag	31,6	4817,9	3737, 5

A Tabela 20 mostra os valores médios das emissões obtidos experimentalmente em atmosfera de ar sintético.

Tabela 20: Emissões obtidas experimentalmente de CO_2, O_2, CO, NO e SO_2 do bagaço de cana, carvão CE 4500, PSOC 1451 e mistura CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag, em atmosfera de ar sintético.

Materiais	SO_2 (mg $N^{-1}m^{-3}$)	CO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	NO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	CO_2 (10^4 mg $N^{-1}m^{-3}$)	O_2 (10^4 mg $N^{-1}m^{-3}$)
Bagaço	3317	4458	110	24	6,8
CE 4500	2120	2081	218	23	6,1
PSOC 1451	2379	3646	142	25	2
Mistura CE 4500/Bag	2564	4410	142	23	5
Mistura PSOC 1451/Bag	1821	5876	128	25	5

Comparando os resultados das emissões médias obtidos para todos os materiais, nota-se que os valores de CO_2 e NO estão baixo dos teóricos, exceto os resultados de SO_2. Como

discutido anteriormente, esse resultado provavelmente não está de acordo com os esperados devido á analise elementar do enxofre.

Considerando que as emissões também estão diretamente relacionadas á formação de resíduos durante os processos térmicos, para melhor interpretação deste estudo, a seguir são apresentados os resultados referentes aos resíduos gerados durante a decomposição térmica dos materiais.

Análise dos resíduos

A Figura 74 apresenta a porcentagem de resíduos remanescente após cada experimento no DTF com todos os materiais nas diferentes atmosferas de análise.

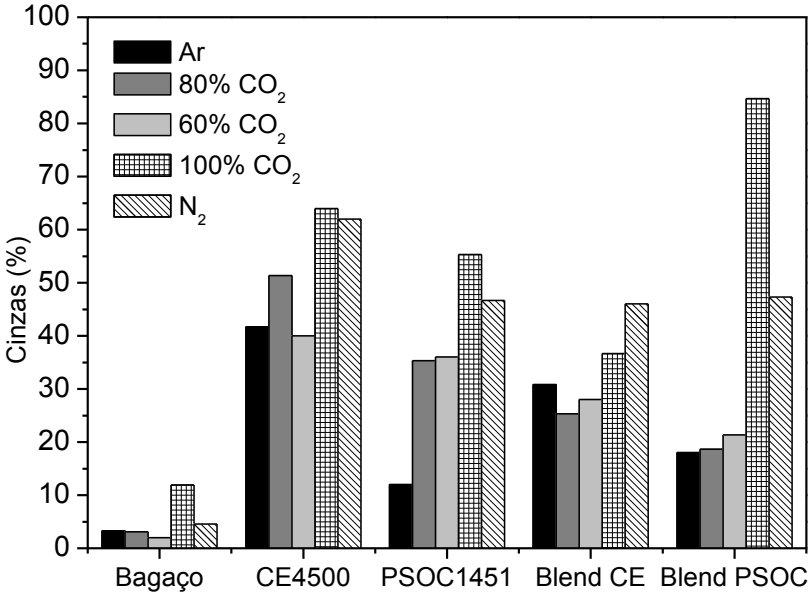


Figura 74: Resíduos coletados após cada experimento no DTF obtidos para o bagaço de cana, carvão CE 4500, carvão PSOC1451, mistura CE4500/Bag e mistura PSOC1451/Bag em atmosferas de ar sintético, 80%CO_2, 60%CO_2, 100%CO_2 e 100%N_2.

Em uma visão geral da Figura 74 observa-se que as menores porcentagens de resíduos foram obtidas em atmosfera oxidante, e que as maiores diferenças de porcentagem ocorrem quando se compara o bagaço de cana com os demais materiais. O bagaço de cana apresenta teor de cinza de aproximadamente 4%, enquanto que o carvão CE 4500 e o carvão PSOC 1451 apresentam teores de 51% e 13%, respectivamente.

As maiores quantidades de resíduo (85%) foram obtidas em atmosfera de 100%CO_2. Nesta condição, obtiveram-se as menores temperaturas no termopar superior (T1) – sem a

presença de picos (Figura 69) e concentrações baixas de NO (77 mg $N^{-1}m^{-3}$) comparada a atmosfera oxidante (ar sintético, aproximadamente 150 mg $N^{-1}m^{-3}$).

As porcentagens de conversão de cada material nas diferentes atmosferas, assim como a porcentagem de material volátil e carbono fixo presente nos resíduos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Quantidade de resíduos e análise de material volátil remanescente, carbono fixo remanescente e cinzas geradas (em gramas e porcentagem) durante os processos térmicos no DTF.

Material	Atmosfera	Massa final Média (g)	% de resíduos gerados	Conteúdo dos resíduos (%)	
Bagaço de cana	Ar	0,049	3,27	3,0	MV
				1,3	CF
				95,7	CZ
	80%CO_2/20%O_2	0,046	3,11	3,5	MV
				4,9	CF
				91,6	CZ
	100% N_2	0,068	4,56	10,0	MV
				26,0	CF
				60,5	CZ
	60%CO_2/40%O_2	0,030	2,00	0,0	MV
				0,0	CF
				100,0	CZ
	100%CO_2	0,199	11,93	40,3	MV
				28,5	CF
				29,0	CZ
Carvão CE 4500	Ar	0,625	41,67	14,4	MV
				11,3	CF
				74,3	CZ
	80%CO_2/20%O_2	0,77	51,33	12,7	MV
				11,1	CF
				76,2	CZ
	100% N_2	0,93	62,00	30,2	MV
				13,5	CF
				56,3	CZ
	60%CO_2/40%O_2	0,601	40,08	12,2	MV
				8,5	CF
				79,3	CZ
	100%CO_2	0,96	64,00	14,6	MV
				10,8	CF
				74,6	CZ
Carvão PSOC 1451	Ar	0,12	8,00	21,5	MV
				22,2	CF
				56,3	CZ
	80%CO_2/20%O_2	0,53	35,33	33,4	MV

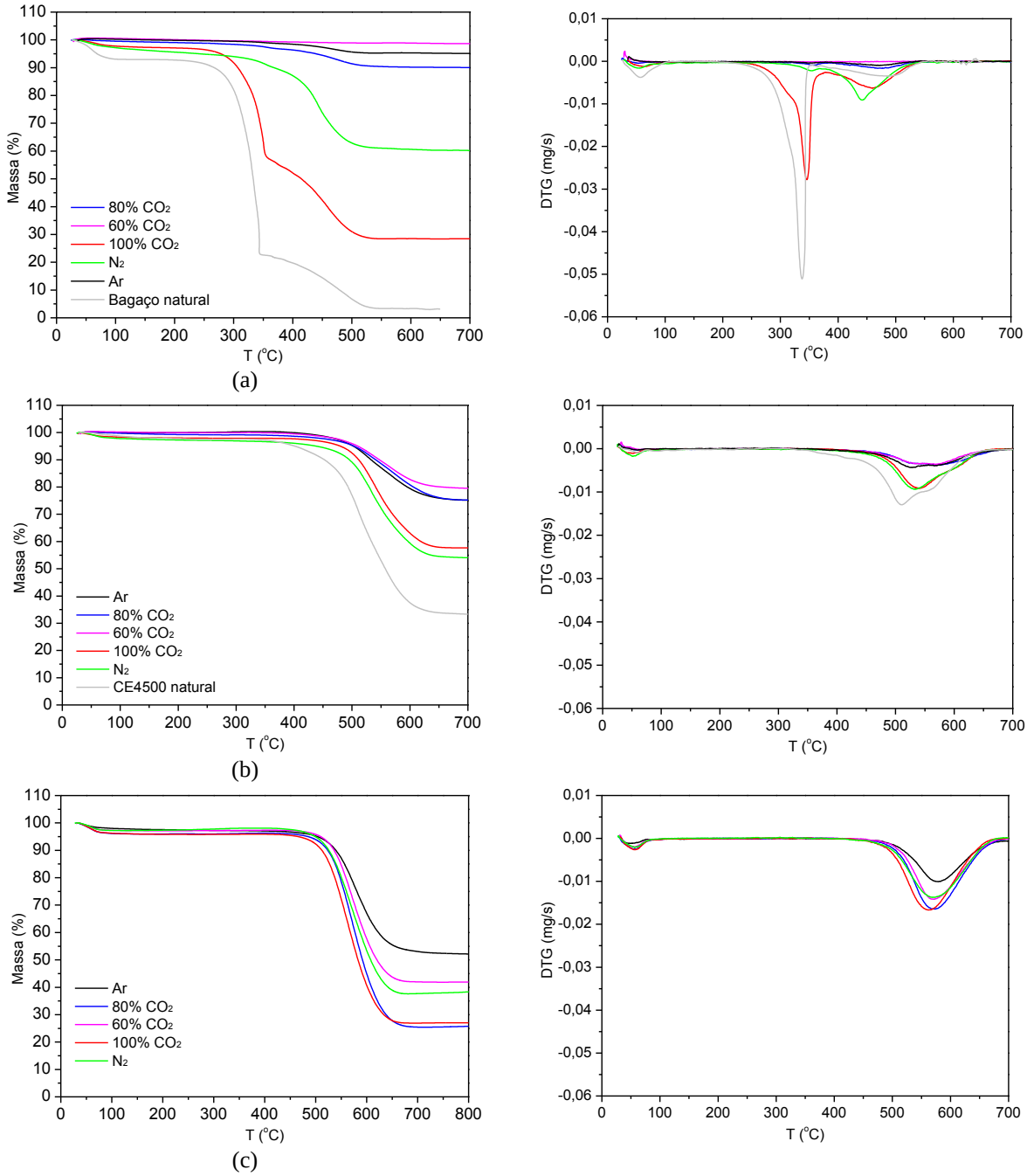
				36,7	CF
				25,8	CZ
	100% N_2	0,28	46,67	29,6	MV
				30,8	CF
				38,5	CZ
	60%CO_2/40%O_2	0,54	36,00	25,2	MV
				29,8	CF
				41,8	CZ
	100%CO_2	0,83	55,33	33,0	MV
				35,9	CF
				27,2	CZ
Mistura 75% CE/25% BAG	Ar	0,462	30,80	14,2	MV
				9,1	CF
				74,2	CZ
	80%CO_2/20%O_2	0,38	25,33	5,2	MV
				3,0	CF
				91,4	CZ
	100% N_2	0,69	46,00	26,3	MV
				9,6	CF
				63,6	CZ
	60%CO_2/40%O_2	0,42	28,00	-	MV
				-	CF
				98,2	CZ
	100%CO_2	0,55	36,67	33,1	MV
				11,5	CF
				50,9	CZ
Mistura 75% PSOC/25% BAG	Ar	0,27	18,00	34,2	MV
				32,7	CF
				28,4	CZ
	80%CO_2/20%O_2	0,28	18,67	30,9	MV
				36,3	CF
				27,1	CZ
	100% N_2	0,71	47,33	33,6	MV
				38,0	CF
				24,2	CZ
	60%CO_2/40%O_2	0,32	21,33	27,5	MV
				27,3	CF
				41,7	CZ
	100%CO_2	1,27	84,67	33,9	MV
				38,4	CF
				22,5	CZ

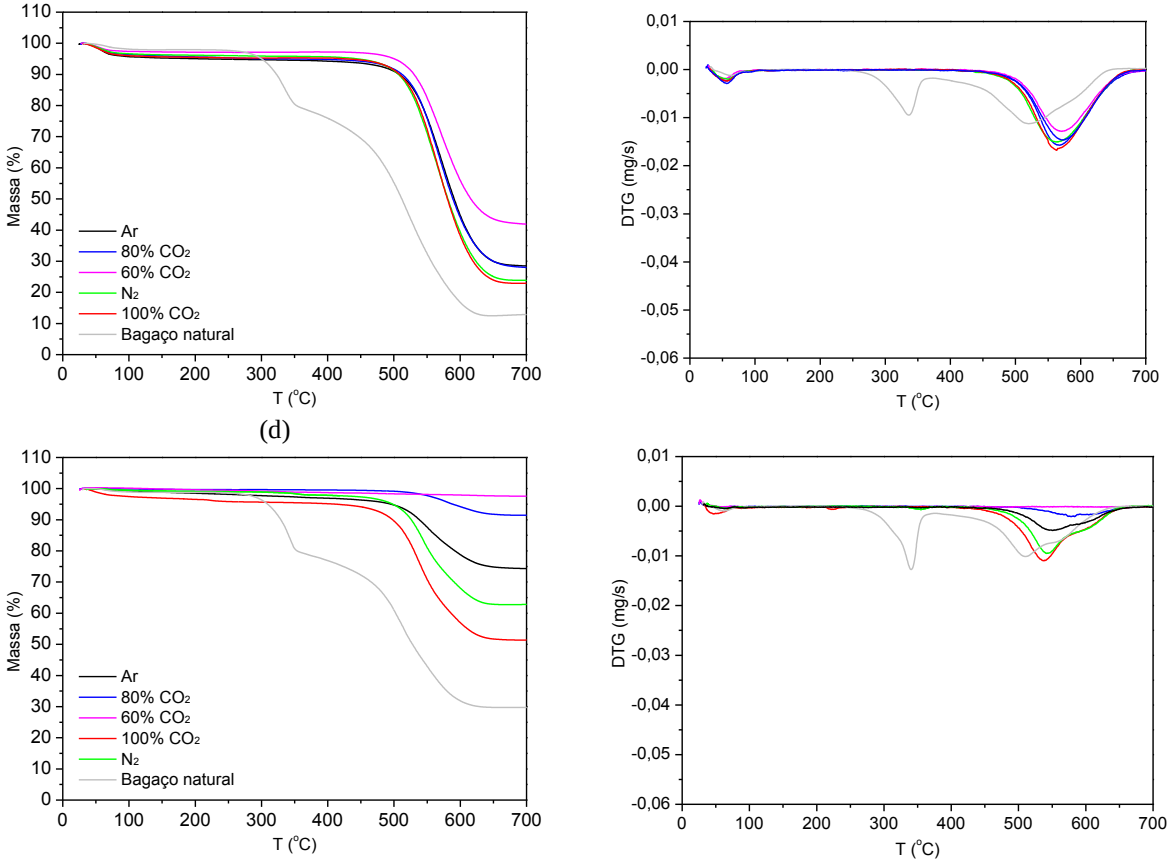
MV – Material volátil
CF – Carbono Fixo
CZ – Cinza

Na Tabela 21, os principais eventos de perda de massa são divididos em teor de material volátil, carbono fixo e cinza. Porém, há casos em que a somatória da porcentagem desses teores não chega a 100%. Isso ocorre porque algumas amostras de resíduo

apresentaram umidade em sua composição, principalmente as que foram geradas em atmosferas inertes no DTF.

As curvas TG/DTG dos resíduos gerados no DTF, nas diferentes atmosferas de estudo são apresentadas na Figura 75. Em complemento, para fins comparativos é apresentada a curva do material *in natura* junto com as curvas dos resíduos.





(d)

(e)

Figura 75: Curvas TG/DTG dos resíduos gerados durante os experimentos em DTF do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE 4500, (c) carvão PSOC 1451, (b) mistura PSOC 1451/Bag e (e) mistura CE 4500/Bag em cinco diferentes atmosferas e os materiais *in natura* para comparação.

Em todos os casos, exceto para o carvão PSOC 1451 as curvas dos resíduos gerados em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 foram as que apresentaram menor quantidade de material não queimado. Esse resultado é em função da maior concentração de O_2 no ambiente reativo.

Para o bagaço de cana, observa-se que os eventos de perda de massa dos resíduos aumentam e tornam-se mais evidentes conforme a concentração de O_2 diminui.

Comparando as atmosferas de N_2 e CO_2, nota-se que para este material, os resíduos gerados em atmosfera de N_2 (considerando as mesmas concentrações de O_2) apresentam menor quantidade de material não queimado, indicando maior rendimento de queima. Outro resultado importante é que a quantidade de material volátil presente nos resíduos é quatro vezes maior em 100%CO_2 comparado a 100%N_2. Esse resultado pode ser visualizado pela curva DTG do bagaço de cana - Figura 75, em que a curva em vermelho (100%CO_2) apresenta um pico a mais em relação à atmosfera de N_2. Lembrando que, coerentemente com o maior rendimento de queima, nestas mesmas condições foram obtidos os menores valores

de E_α inicial, as maiores emissões de SO_2, maiores emissões de NO e menores emissões de CO.

Diferentemente, para o carvão CE 4500, os melhores rendimentos de queima foram obtidos em atmosfera de CO_2. Apesar de ter sido gerado mais resíduo nesta atmosfera, ao analisar por TG/DTG verificou-se que nos resíduos havia menor quantidade de material não queimado comparado ao resíduo gerado sob N_2. Em atmosfera de CO_2 também foram obtidas as maiores emissões de SO_2, CO e NO (comparando as atmosferas de 100%CO_2 e 100%N_2) e, E_α inicial é menor para esta condição, indicando maior facilidade de inicio de queima. Rathman *et al.*, (2009) verificou que o rendimento da volatilidade aparente medido no DTF foi maior em atmosfera CO_2 quando comparado com os resultados em atmosfera de N_2 para todos os carvões estudados. Observa-se também, que as curvas apresentam maior complexidade comparada ao ar sintético.

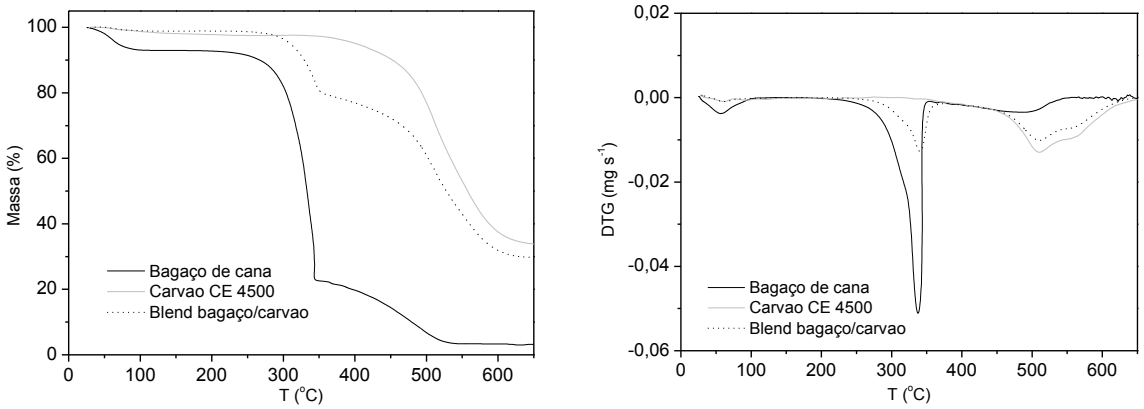
Para as misturas, observa-se que não há conteúdo remanescente de bagaço de cana, somente de carvão. Além disso, as diferenças causadas pela atmosfera não são evidentes como para o bagaço puro e carvão CE puro.

Embora a quantidade de resíduo da mistura CE seja maior em atmosfera de CO_2, há menor quantidade de material não queimado nesta condição.

O carvão PSOC 1451 não apresenta nenhuma tendência a respeito das atmosferas. No entanto, para este material os experimentos devem ser repetidos e melhor avaliados.

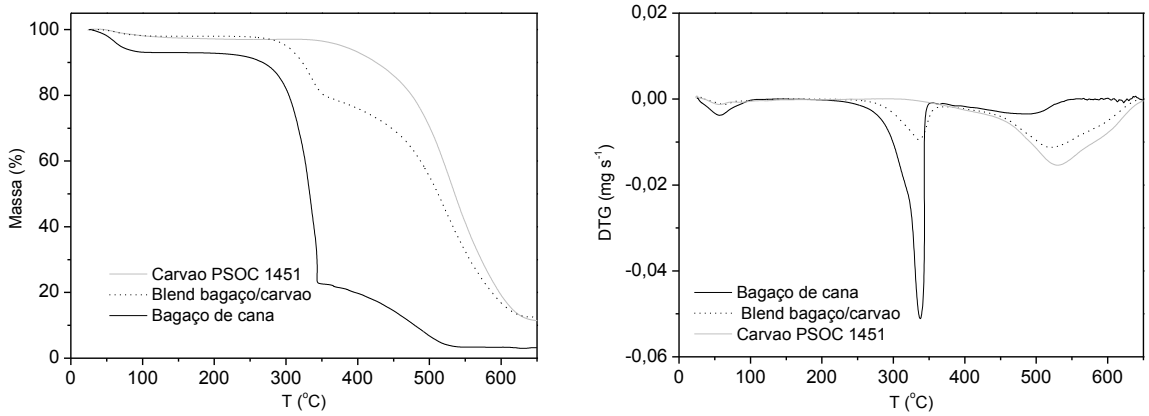
7.4. Efeito de sinergismo

A Figura 76 mostra as curvas TG (a) e DTG (b) do bagaço de cana-de-açúcar puro, carvão CE 4500 puro e a mistura CE 4500/Bag. A Figura 77 mostra os resultados obtidos para o bagaço de cana-de-açúcar puro, carvão PSOC 1451 puro e a mistura PSOC 1451/Bag. Para todos os experimentos, a taxa de aquecimento utilizada foi de 20 °C min^{-1} e atmosfera de ar sintético.



(a) (b)

Figura 76: Curva TG (a) e DTG (b) do bagaço de cana, carvão CE 4500 e da mistura (25% bagaço/75% carvão), em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.



(a) (b)

Figura 77: Curva TG (a) e DTG (b) do bagaço de cana, carvão PSOC 1451 e da mistura (25% bagaço/75% carvão), em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.

Para o bagaço puro, após a perda da umidade que ocorre entre 30 e 100 °C, observam-se dois eventos principais de perda de massa que são característicos de materiais lignocelulósicos como descrito anteriormente (Quensanga e Picard, 1988; Aiman e Stubington, 1993; Byrne e Nagle, 1996; Yang *et al*., 2007, Guimarães *et al*., 2009 e Souza *et al*., 2006).

Na Figura 76(b) observa-se na decomposição do carvão CE 4500 um pico que se inicia em 330 °C, e um duplo pico em seguida, sendo que o primeiro ocorre em aproximadamente 510°C e outro pico em 560°C, enquanto que na Figura 77 (b), este comportamento não é observado na decomposição térmica do PSOC 1451. No caso de PSOC 1451, a degradação começa a 330°C e o pico ocorre a 530°C.

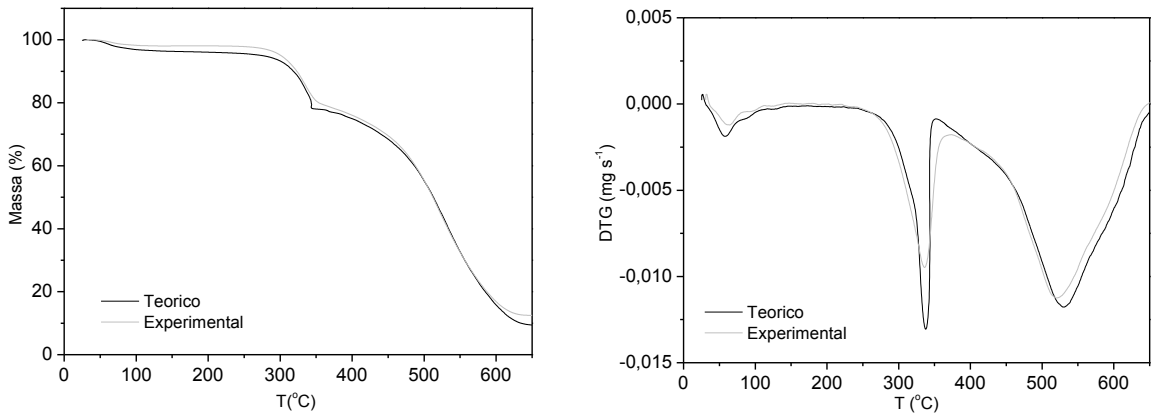
Comparando o comportamento do processo de combustão do carvão com a biomassa, observa-se que as taxas máximas de reação de todas as amostras de biomassa são encontradas no segundo evento (que ocorre entre 250 e 350°C) por conter um alto teor de material volátil e apresentar alta capacidade de liberar calor a baixa temperatura, enquanto que a velocidade máxima de combustão de carvão está na fase de queima do carbono fixo (acima de 450 ^{o}C). Esse efeito é causado devido à elevada temperatura de ignição do carvão que faz com que as maiores taxas de reação concentrem-se principalmente na fase de combustão do carbono fixo (Fang *et al.*, 2013). Portanto, a queima de bagaço de cana é mais intensa comparada a do carvão. O bagaço é mais inclinado à ignição e queimar em temperatura mais baixa em comparação com os dois carvões.

Para ambas as misturas, como descrito anteriormente, os eventos de perda de massa ocorrem de forma intermediária e proporcional aos componentes da mistura. É interessante notar que, entre 200 e 600 ºC há também dois eventos principais de decomposição. O primeiro inicia em torno de 246 ^{o}C, que é próximo temperatura inicial da decomposição do bagaço puro. O segundo evento ocorre em torno de 480 °C, o que possivelmente está relacionada no início da decomposição térmica do carvão.

Considerando a proporção de 25% de bagaço de cana-de-açúcar, não é possível afirmar a ocorrência de interações sinérgicas entre os dois materiais através das curvas TG/DTG experimentais.

A fim de melhor visualizar as possíveis interações entre os materiais estudados, foram comparadas as curvas TG/DTG teóricas e experimentais calculadas com base na quantidade de cada material na composição da mistura como descrito na Equação 19.

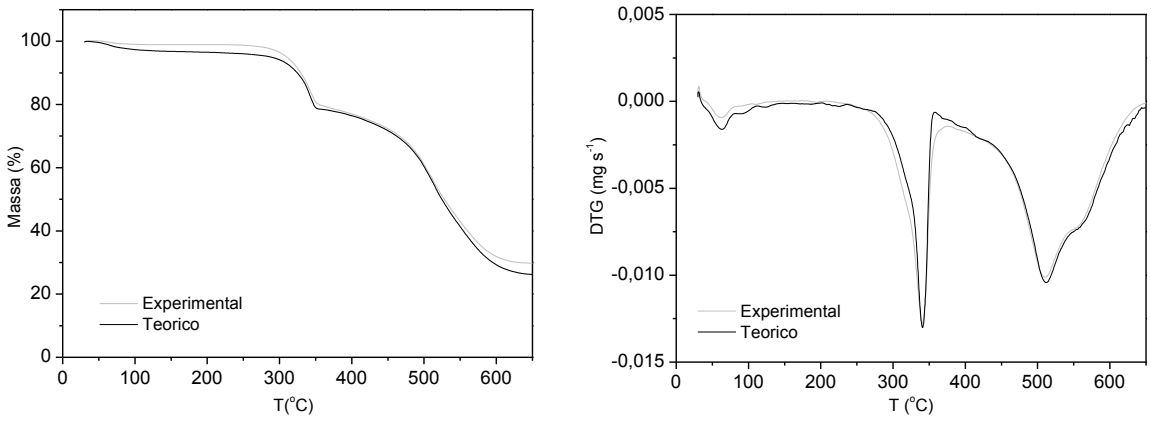
A Figura 78 compara as curvas TG e DTG teóricas e experimentais obtidas para a mistura de bagaço e carvão PSOC 1451.



(a) (b)

Figura 78: Curvas TG (a) e DTG (b) teórica e experimental da mistura de bagaço de cana com o carvão PSOC 1451, em atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.

Como pode ser observado na Figura 78, no caso da mistura de carvão PSOC 1451 e bagaço, em atmosfera de ar é observado alguma interação entre os componentes. A curva DTG experimental exibe taxa de reação menor do que a esperada no primeiro pico, que ocorre em 330 ^{o}C. Em ambas as curvas, TG e DTG, os resultados obtidos para teórico e experimental são muito próximos, mas há diferenças na taxa de reação, ou seja, para a curva DTG experimental, a taxa é de 0.008 mg s^{-1} enquanto que para a teórica é 0.013 mg s^{-1}. Este comportamento também foi observado por Yuzbasi e Selçuk (2011).



(a) (b)

Figura 79: Curvas TG (a) e DTG (b) teórica e experimental da mistura de bagaço de cana com o carvão CE4500, em atmosfera de ar e razão de aquecimento de 20 ^{o}C min^{-1}.

Para o caso da mistura com o carvão CE 4500 não há diferença nenhuma entre as curvas teóricas e experimentais considerando as condições aplicadas. Nem mesmo em relação às taxas de reação.

Yuzbasi e Selçuk (2011) compararam os perfis de combustão experimentais e teóricos do bagaço de azeitona e as misturas de lenhite (50/50 wt.%). Os perfis de combustão teóricos e experimentais (curvas TG) mostraram comportamento semelhante. Assim como observamos

também uma diferença na taxa de reação nas curvas de DTG, os autores afirmam que isso pode ser devido a interações sinérgicas entre oliva resíduo-lenhite. Além disso, os resultados teóricos e experimentais diferem em temperaturas de ignição e de final de queima que refletem o comportamento de interação dos componentes dos combustíveis. No entanto, eles concluíram que não há interação entre os materiais durante a pirólise em atmosfera de N_2 e CO_2.

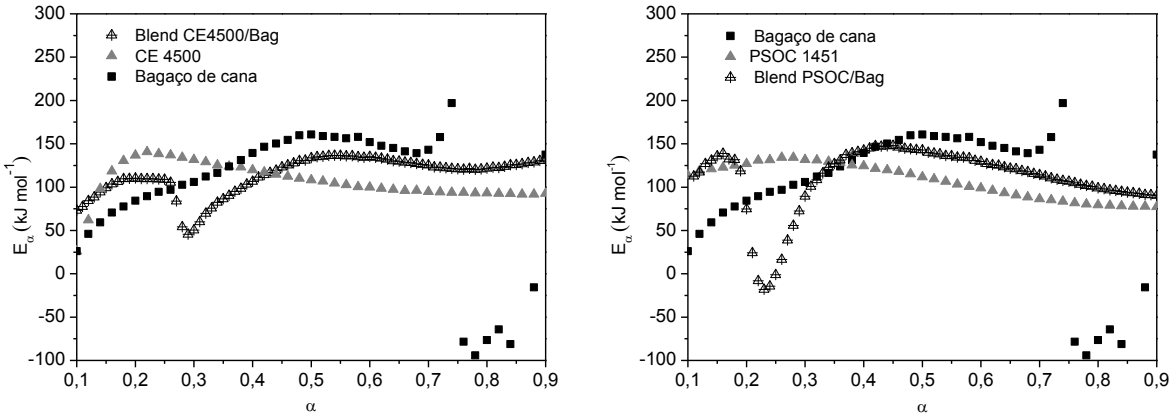
Na literatura alguns autores observaram interações entre carvão e biomassa durante processos térmicos realizados em diferentes tipos de reatores (Vhathvarothai *et al*., 2013; Yuzbasi e Selçuk, 2011; Nimmo *et al*., 2010; Fermoso *et al.*, 2010; Edreis *et al*., 2013; Kazanç *et al*., 2011; Idris *et al*., 2010). Eles afirmaram que os efeitos de sinergismo podem ocorrer devido à elevada quantidade de material volátil presente na biomassa dado pela alta reatividade. Quando a mistura de bagaço e carvão é alimentada a um reator, a decomposição térmica de biomassa ocorre rapidamente. O material volátil libertado possivelmente favorece o avanço da decomposição térmica de carvão (Edreis *et al*., 2013).

Por meio dos nossos resultados, mesmo comparando as curvas TG/DTG teóricas e experimentais, as interações entre os materiais não são claras, pois não foram observadas variações significativas na forma e posição dos picos.

Neste contexto, o estudo cinético é uma ferramenta útil para esta investigação. A fim de melhorar o estudo dos efeitos de sinergismo, foram avaliados os valores de energia de ativação durante o processo de decomposição térmica.

Os valores de energia de ativação e os perfis de E_α *versus* α indicam a sensibilidade da taxa de reação com a temperatura (Fang *et al*., 2013). Além disso, estas curvas mostram o mecanismo ao longo de um processo de degradação. Neste caso, não temos apenas um valor único para todo o processo térmico, mas valores diferentes para cada estágio de degradação.

A Figura 80 (a) e (b) mostra as curvas E_α versus α do bagaço, CE 4500 e da mistura CE 4500/Bag e, do bagaço, carvão PSOC 1451 e mistura PSOC 1451/ Bag, respectivamente.



(a) (b)

Figura 80: Curvas E_α versus α de (a) CE 4500, bagaço de cana e mistura (25% bagaço/75% CE 4500) e (b) PSOC 1451, bagaço de cana e mistura (25% bagaço/75% PSOC 1451), em atmosfera de ar sintético.

Os perfis das curvas E_α *versus* α mostram a complexidade do processo de combustão, principalmente para o bagaço puro e as misturas.

Por meio do perfil da curva E_α *versus* α do bagaço (Figura 80 (a) e (b)), é observado um aumento contínuo da energia de ativação e este comportamento é atribuído à formação de estruturas menos reativas e mais estáveis que levam a energias de ativação mais elevadas (Tran *et al*, 1978). O comportamento dos carvões puros é menos complexo do que o comportamento observado para o bagaço de cana-de-açúcar puro. No entanto, comparando os dois carvões, o comportamento entre eles é similar, exceto para o valor de E_α inicial. A degradação do CE4500 se inicia com cerca de 50 kJ mol^{-1}, enquanto que para o PSOC 1451 se inicia com aproximadamente 100 kJ mol^{-1}.

Para ambas as misturas, os valores iniciais de E_α são muito próximos dos encontrados para o carvão na forma pura (50 kJ mol^{-1} e 110 kJ mol^{-1} para mistura CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag, respectivamente). Este comportamento é devido à predominância da quantidade de carvão contida na mistura (75%).

As curvas E_α *versus* α para ambas as misturas também mostram que a decomposição térmica das misturas ocorre em duas etapas separadas. No início do processo, há um comportamento que é evidenciado por uma diminuição dos valores de energia de ativação, em comparação os materiais puros. Ambas as misturas apresentam uma inflexão acentuada perto de 25% de conversão. Possivelmente, a primeira está relacionada com a queima dos componentes do bagaço e depois de 25% de conversão, o carvão começa a queimar - o que indica que os materiais queimam separadamente. Por outro lado, a redução pode indicar que o material volátil libertado pelo bagaço favorece o início da degradação térmica de carvão. Considerando-se esta hipótese, podemos assumir que há efeito de sinergismo.

A sequência dos valores de energias de ativação mostrou que as reações de combustão de combustíveis sólidos não são homogêneas (e os resultados são sensíveis às condições experimentais). Como resultado, não existe apenas um único, mas vários valores que podem expressar o processo global de combustão.

Apesar de apresentar uma mudança do perfil da curva, o valor de energia de ativação não foi muito mais elevado do que os obtidos para os materiais puros. A Tabela 22 mostra os valores de energia de ativação e desvio padrão relacionados com a decomposição da CE 4500, PSOC 1451, bagaço de cana puro e as duas misturas (CE 4500/Bag e PSOC 1451/Bag).

Tabela 22: E_α médios e desvios padrão referentes à decomposição térmica do CE 4500, PSOC 1451, bagaço de cana e as misturas PSOC 1451/Bag e CE 4500/Bag.

Materiais	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Bagaço de cana	122	36
CE 4500	107	21
PSOC 1451	107	20
Mistura CE 4500/Bag	113	22
Mistura PSOC/Bag	109	38

Os dois carvões puros mostraram o mesmo valor médio de E_α: 107 kJ mol^{-1} e o comportamento estável pode ser confirmada através do desvio padrão (aproximadamente 20 kJ mol^{-1}). Por outro lado, para o bagaço puro o desvio médio apresenta o maior valor (36 kJ mol^{-1}), que sugere que este material apresenta um mecanismo de combustão mais complexo.

Os resultados de E_α para os materiais puros 107 ± 19 e 122 ± 36 kJ mol^{-1} para bagaço e carvão, respectivamente, e os valores para as misturas 109 ± 38 kJmol^{-1} confirmam que apenas os valores médios de energia de ativação para diferentes combustíveis (puro ou misturado) não distinguem as interações entre o carvão e biomassa, especialmente em relação efeito sinérgico.

No entanto, mais importante do que o valor médio de energia de ativação, é interessante a comparação entre os valores e o perfil das curvas de E_α versus α, que indica a complexidade e o mecanismo do processo.

Comparando as duas misturas, a redução que ocorre em cerca de 25% de conversão diferencia um carvão do outro. Para a mistura PSOC 1451/Bag no início da curva há uma diminuição mais acentuada do que a energia de ativação para a mistura CE4500/Bag. Esta diferença pode ser atribuída à composição química dos carvões. Mesmo o PSOC 1451

apresentando uma área superficial menor e menor volume de poros, que desfavorece a reação, ele possui uma quantidade maior de material disponível para reação. O carvão CE 4500 apresenta teores de cinza que chegam a 50% (Tabela 8).

No entanto, quando se avalia a decomposição térmica das misturas por TG (Figura 44) o primeiro evento de decomposição da mistura CE 4500/Bag ocorre com taxa de reação maior do que a da mistura PSOC 1451. Esse resultado é um indicativo de que este material apresenta maior facilidade de reação do que a mistura PSOC1451.

Outra evidência da diferença de reatividade entre as duas misturas está na temperatura atingida durante os experimentos no DTF. De acordo com a Figura 81, a mistura CE 4500/Bag atinge temperaturas maiores do que a mistura PSOC 1451/Bag. Além disso, observa-se que os materiais queimam em alturas diferentes do reator. Enquanto que a mistura CE/Bag apresenta maior reação na região do termopar superior (logo na entrada do reator, com maior ocorrência de picos exotérmicos, visualizados nos picos de temperatura), a mistura PSOC 1451/Bag apresenta maior reação na região do termopar inferior, indicando que este material demora mais para reagir. Possivelmente, o tempo de residência no DTF não é suficiente para este material.

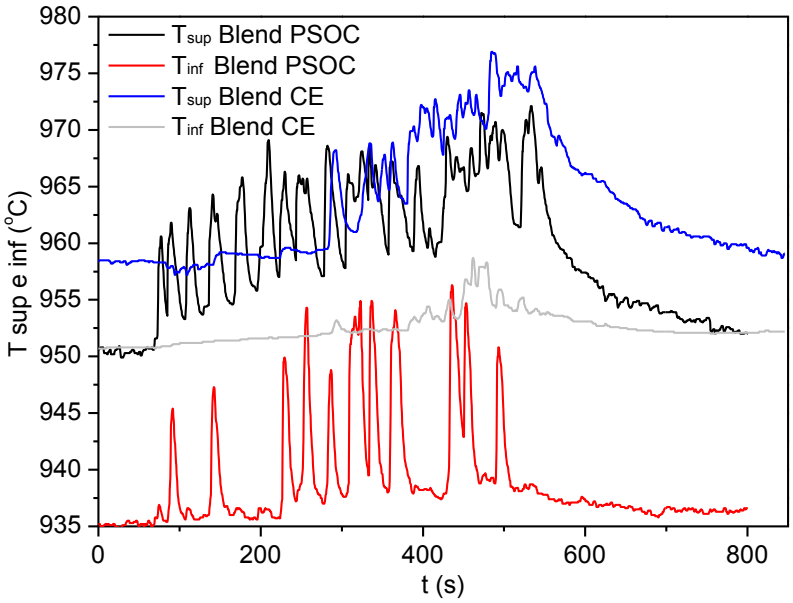


Figura 81: Perfis de temperatura das misturas CE/Bag e PSOC/Bag em atmosfera de ar sintético, medidos nos termopares superiores e inferiores do DTF.

Em consequência das maiores temperaturas atingidas pelas misturas CE 4500, as emissões de NO são maiores e as emissões de CO são menores para este material, como é mostrado na Figura 82.

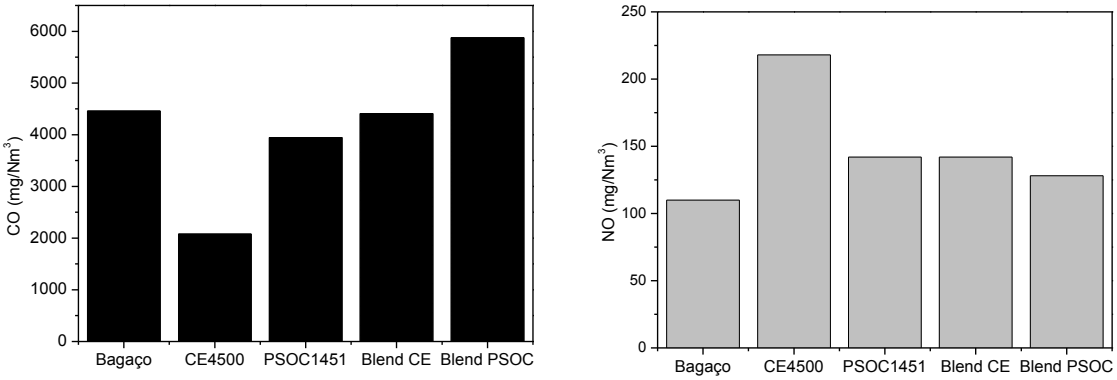


Figura 82: Emissões de (a) CO e (NO) das misturas dos materiais durante os experimentos no DTF em atmosfera de ar sintético.

A quantidade de resíduo gerado foi de 30% e 18% para as misturas CE/Bag e PSOC/Bag, respectivamente. A Figura 83 mostra a análise termogravimétrica dos resíduos destes materiais. Nota-se que, levando em consideração os conteúdos de cinzas de cada material, o resíduo gerado na combustão do PSOC/Bag contém maior quantidade de material não queimado (aproximadamente 70%) do que o CE/Bag (25%).

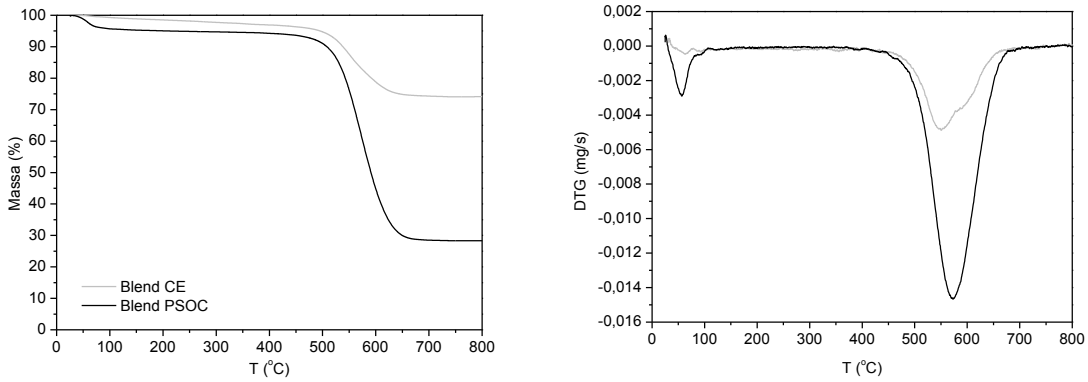


Figura 83: Curvas TG/DTG dos resíduos gerados durante a combustão das misturas CE/Bag e PSOC/Bag no DTF em atmosfera de ar sintético.

Em relação à interação entre os materiais, se levássemos em consideração as porcentagens de cada componente na mistura, os resultados de emissões das misturas seria 0,25 da emissão do bagaço + 0,75 da emissão do carvão. No entanto, esse comportamento só é observado para os resíduos gerados na combustão do carvão CE. Quando se analisa a quantidade de resíduos dos materiais, observa-se que a porcentagem dos resíduos gerados para a mistura CE/Bag é exatamente 75% da porcentagem gerada para o carvão CE puro. Já para a mistura PSOC/Bag, a quantidade de resíduo gerado é o dobro do que para o carvão PSOC puro.

Em relação ás emissões de NO e CO, a Tabela 23 mostra os valores esperados e os obtidos, considerando as proporções de cada componente na mistura.

Tabela 23: Emissões de NO e CO esperadas e obtidas levando em consideração as proporções de cada componente na mistura para ambas as misturas.

Materiais	NO (mg $N^{-1}m^{-3}$)		CO (mg $N^{-1}m^{-3}$)	
	Esperado	Obtido	Esperado	Obtido
Mistura CE	47,5	40	5653,2	6185
Mistura PSOC	48,2	77	6237,5	5358

Comparando os resultados apresentados na Tabela 23, observa-se que para a mistura CE as emissões de NO foram menores do que esperado e as emissões de CO maiores. Em contrapartida, para a mistura PSOC observa-se o oposto, ou seja, emissões de NO acima do esperado e CO abaixo. Esse resultado pode ser um indicativo de que a mistura favorece ou prejudica a combustão dos materiais. No entanto, conclusões definitivas não podem ser extraídas devido às incertezas experimentais.

A complexidade relacionada a este estudo requer outros tipos de análises, que envolvam também outras escalas de estudo.

Mesmo não apresentando embasamento suficiente para comprovar positivamente a interação entre os materiais, a utilização de misturas permanece de grande interesse porque possibilita a redução das emissões CO_2 (uma vez que a biomassa é considerada uma fonte de carbono neutro) e NO_x. Além disso, trata-se de um material renovável, sustentável e economicamente viável devido à sua grande disponibilidade.

Capítulo 8

Conclusões e trabalhos futuros

8.1. Conclusões

Neste estudo, além do desenvolvimento de um DTF, assim como o sistema de alimentação dos combustíveis, foram determinadas as características físico-químicas e o comportamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar, de um carvão brasileiro- denominado CE 4500, outro proveniente dos Estados Unidos – denominado PSOC 1451 e duas misturas de bagaço e carvão nas proporções de 75% carvão e 25% bagaço.

Da análise elementar, conclui-se por meio dos perfis de degradação térmica que a grande quantidade de oxigênio e hidrogênio presente no bagaço de cana promove a auto-combustão quando o processo térmico ocorre sob atmosferas inertes (100% CO_2 e 100% N_2).

Pela análise imediata determinou-se que o alto teor de material volátil presente no bagaço justifica que a decomposição térmica ocorra com maiores taxas de reação e, consequentemente, apresentando picos exotérmicos mais intensos, observados nas curvas DTA. Além destas caracterizações, observou-se também que os menores valores de Energia de Ativação (E_α) na etapa inicial, para o bagaço (30 kJ mol^{-1}) confirmam a maior facilidade no processo de ignição em relação aos carvões, cujos valores de E_α são 126 kJ mol^{-1} para o CE 4500 e 100 kJ mol^{-1} para o PSOC 1451.

Quanto aos valores de energia de ativação, aqueles referentes ao início do processo foram maiores em atmosfera contendo CO_2 em relação àquelas contendo N_2 para o bagaço de cana. Contudo, efeito contrário foi observado para os carvões. A diferença de comportamento do bagaço em relação aos carvões é atribuída ao mecanismo de liberação e posterior combustão do material volátil. O aumento da pressão parcial do CO_2 na atmosfera reacional promove maior impedimento deste processo para o bagaço do que os carvões, o que pode ser

entendido pelo fato de que o bagaço possui maiores teores de material volátil (84%) comparado aos carvões (aproximadamente 30%).

Nos testes termogravimétricos, quando se substitui N_2 por CO_2, nota-se maior efeito para os carvões do que para o bagaço, ou seja, observa-se que a presença de CO_2 na atmosfera faz com que as decomposições da segunda e terceira etapas ocorram em temperaturas mais altas do que aquelas em ambiente contendo N_2. Além disso, observou-se também que quando a atmosfera contém maiores concentrações de O_2, ocorrem elevadas taxas de reação (verificadas pelas intensidades dos picos das curvas DTG) A influência da atmosfera também foi observada por meio dos perfis das curvas E_α *versus* α (conversão), ou seja, em atmosferas contendo maiores teores de O_2, pode-se notar variações nos valores de E_α entre -100 kJ mol^{-1} e 800 kJ mol^{-1} significando mudança de mecanismo nestes processos.

Em complemento, as curvas DTA também mostraram o efeito da atmosfera, uma vez que se notou o aumento da intensidade dos picos exotérmicos com o aumento da concentração de O_2. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas quando se comparam as curvas DTA obtidas para as atmosferas de 80%N_2/20%O_2 (ar) e 80%CO_2/20%O_2.

Para ambas as misturas (bagaço e carvão), observou-se nas curvas termogravimétricas que os eventos de perda de massa ocorrem proporcionalmente aos componentes puros que compõem a mistura. Tais proporções foram evidenciadas nas curvas TG quando se observam os eventos separadamente para o bagaço (entre 220°C e 370°C) e para o carvão entre 370°C e 660°C), o que indica a não existência de efeitos sinergéticos entre os carvões e o bagaço.

Quanto aos testes feitos em DTF, estes mostraram que quando o processo ocorre sob atmosfera contendo 80%CO_2/20%O_2 (típica de oxi-combustão) as emissões de NO foram até 34% inferiores àquelas feitas sob atmosfera de ar. Entretanto, efeito contrário foi observado para as emissões de CO.

Em relação às emissões de SO_2, nenhuma tendência pode ser observada quando se substitui N_2 por CO_2, concluindo que as maiores emissões deste gás estão intrinsecamente relacionadas às eficiências de queima de cada experimento, que por consequência, está relacionada à concentração de O2 presente no reator (atmosfera + material).

A eficiência dos processos feitos no DTF foi verificada por meio da análise dos resíduos gerados e notou-se que quando o bagaço foi submetido à queima em atmosfera de ar,

o conteúdo de material não queimado foi 50% inferior em relação ao conteúdo apresentado em atmosfera contendo CO_2 (80%), concluindo-se que a eficiência da queima do bagaço foi superior em atmosfera de ar devido à facilidade da ignição nesta atmosfera. Os valores de E_α confirmam tal conclusão, pois na etapa inicial, a E_α foi de 30 kJ mol^{-1} em atmosfera de ar, enquanto que em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 foi de 170 kJ mol^{-1}. Além disso, as emissões também são fortes indicativos da eficiência do processo, pois os maiores valores encontrados para SO_2 (3250 mg N^{-1} m^{-3}) e NO (110 mg N^{-1} m^{-3}) e menores de CO (4500 mg N^{-1} m^{-3}) foram obtidos para a atmosfera de ar.

Outro resultado importante que foi observado refere-se aos teores de materiais voláteis presentes nos resíduos, sendo que, para o bagaço de cana, aqueles gerados em 100% CO_2 foram quatro vezes maiores do que aqueles gerados em 100% de N_2. Estes resultados indicam que a presença de CO_2 promove um aumento na pressão parcial e, portanto, dificultando inclusive a liberação dos voláteis presentes na matriz, pois estes em contato com o oxigênio que também faz parte da composição da amostra devem promover a auto-ignição do material.

Diferentemente do comportamento do bagaço, para o carvão CE 4500 foram obtidos os maiores rendimentos de queima em atmosferas contendo CO_2. Mesmo que nesta atmosfera tenham sido gerados maiores quantidades de resíduos, estes apresentaram 8% menos material não queimado em relação àqueles gerados sob ar. Em atmosfera contendo CO_2 (80% e 60%) também foram obtidas os menores valores de E_α inicial, indicando maior facilidade de queima e, complementarmente, determinando-se as maiores emissões de SO_2, CO e NO (comparando-se com as atmosferas de 100%CO_2 e 100%N_2).

Para ambas as misturas observou-se que após os experimentos feitos no DTF não houve conteúdo remanescente de bagaço de cana nos resíduos, somente de carvão. Além disso, não se evidenciaram alterações de comportamento para as misturas em função da atmosfera utilizada.

De acordo com os experimentos realizados para o carvão PSOC 1451, não se observou nenhuma tendência de comportamento quando submetido aos processos térmicos nas diferentes atmosferas. No entanto, deve-se levar em consideração que, devido à escassez de material, não foram obtidas conclusões para este carvão, pois nesta tese a quantidade de experimentos foi considerada baixa e, portanto, inadequados para se alcançarem resultados e conclusões.

Em relação ao estudo de sinergismo, as técnicas de análise utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa não apresentaram embasamento suficiente para comprovar positivamente a interação entre os materiais. No entanto, a utilização de misturas permanece de grande interesse porque possibilita a redução das emissões CO_2 (uma vez que a biomassa é considerada uma fonte de carbono neutro) e NO_x. Além disso, trata-se de um material renovável, sustentável e economicamente viável devido a sua grande disponibilidade.

Os resultados de E_α, avaliação de interações entre os materiais e das emissões são diretamente relacionados às condições e tipos de combustíveis. Portanto, levando em consideração as características dos combustíveis, o tipo de experimento em que são feitas as avaliações e fatores como temperatura, concentração de oxigênio e tempo de residência mostraram-se importantes no comportamento destes materiais. Desta forma, a escolha da metodologia de análise apresenta fundamental importância na obtenção de conclusões.

8.2. Trabalhos futuros

1. Estudo cinético: utilização de outros métodos cinéticos e comparação com os resultados obtidos pelo método “Model Free Kinetics”;

Determinação da energia de ativação utilizando três razões de aquecimento próximas, diferentes das utilizadas nesta pesquisa;

Avaliação dos eventos separados, ou seja, avaliação mais detalhada de cada etapa de decomposição dos materiais.

2. Experimentos no DTF: avaliação dos processos de decomposição térmica em diferentes temperaturas (menores que 950°C);

Cálculo do tempo de residência e melhor avaliação dos sistemas de alimentação;

Avaliação da influencia da temperatura na formação de NO durante a combustão dos materiais;

Caracterização físico-química das cinzas geradas nos processos térmicos, incluindo porosimetria, análise elementar, entre outros;

Avaliação do material particulado retido no primeiro filtro após a exaustão dos gases;

Balanço energético de todo o sistema do DTF.

3. Estudo de sinergismo: Avaliar outras proporções de biomassa na mistura,

Avaliação do efeito de sinergismo em escalas maiores.

Referências Bibliográficas

Aboyade, A. O.; Carrier, M.; Meyer, E. L.; Knoetze, J. H.; Görgens, J. F.. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues. *Thermochimica Acta*, v. 530, p. 95-106, 2012.

Aboyade, A. O.; Görgens, J. F.; Carrier, M.; Meyer, E. L.; Knoetze J. H. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 310-320, 2013.

Aboyade, A. O.; Hugo, T. J.; Carrier, M.; Meyer, E. L.; Stahl, R.; Knoetze, J. H.; Görgens, J. F. Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere. *Thermochimica Acta*, v. 517, p. 81-89, 2011.

Aiman, S; Stubington, J.F. The pyrolysis kinetics of bagasse at low heating rates. *Biomass and Bioenergy*, v. 5, nr. 2, p.113-120, 1993.

Allen, T. (1997). Particle size measurement. 5.ed. Delaware: Chapman & Hall. 1v.

Arias, B.; Pevida, C.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion, *Fuel*, v. 87, p. 2753-2759, 2008.

Ávila, I. Um estudo da sorção de SO_2 por calcário em analisador termogravimétrico e na combustão de carvão em leito fluidizado. 296f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

Bejarano, P. A.; Levendis, Y. A. Single-coal-particle combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments. *Combustion and Flame*, v. 153, p. 270-287, 2008.

Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis*, London, Champan and Hall, 1988, 211 p.

Buhre, B.J.P.; Elliot, L.K.; Sheng, C.D.; Gupta, R.P.; Wall, T.F. Oxy-combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 283-307, 2005.

Burnham, A. K.; Braun, R. L. Global kinetic analysis of complex materials, *Energy&Fuel*, v. 13, p. 1-22, 1999.

Byrne, C.E.; Nagle, D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon*, v. 35, nr. 2, p.259-266, 1996.

Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. *Química Nova*, v. 18, p. 3, 1995.

Chaikalangmuang, S.; Jones, J.M.; Pourkashanian, M.; Williams, A. Conversion of Volatile Nitrogen and Char Nitrogen to NO during Combustion, *Fuel*, v. 81, p. 2363-2369, 2002.

Chen, W-H; Wu, J-S. An evaluation on Rice husks and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyser for application to a blast furnace. *Energy*, v. 34, p. 458-1466, 2009.

Coats, A.W.; Redfern, J.P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, v. 201, p. 68-69, 1964.

Courtemanche, B.; Levendis, Y.A. A Laboratory Study on the NO, NO2, SO2 and CO Emissions from the Combustion of Pulverized Coal, Municipal Waste Plastics and Tires, *Fuel*, v. 77(3), p. 183-196, 1998.

Crelling, J.C. Hippo, E.J.,Woerner, B.A. West, D.P. Jr, Combustion characteristics of selected whole coals and macerals, *Fuel*, v. 71, p.151-158, 1992.

Crnkovic, P. C. G. M. (2003). Análise termogravimétrica para a determinação de fatores que afetam a eficiência de sorção de SO_2 por calcários na combustão de carvões. 127f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2003.

Crnkovic, P.M.; Leiva, C.R.M.; Milioli, F. E.; Santos, A.M. Kinetic Study of the Oxidative

Degradation of Brazilian Fuel Oils. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 3415-3419, 2007.

Crnkovic, P.M.; Polito, W. L.; Silva Filho, C. G. Milioli, F. E.; Pagliuso, J. D. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários de carvão. *Química Nova*, v. 27, p. 58-61, 2004.

Dai, J.; Grace, J. R. Biomass granular screw feeding: An experimental investigation. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 942-955, 2011.

Demirbas, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass, pulverized waste tyres and coal. *Fuel*, v.74, p. 1570-1581, 2005.

Dong, Li, Gao, S.; Xu, G. NO Reduction over Biomass Char in the Combustion Process. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 446-450, 2010.

Draper, A. L., Proc. 3rd Toronto Symp. Therm. Anal., Chemical Institute of Canada, Canada, 1970, p. 73. (apud Prasad *et al*., 1992).

Duan, L.; Duan, Y.; Zhao, C.; Anthony, E. J. NO emission during co-firing coal and biomass in oxy-fuel circulating fluidizes bed combustor. Fuel, v. 150, p. 8-13, 2015.

Edreis, E. M. A.; Luo, G.; Li, A.; Chao, C.; Hu, H.; Zhang, S.; Gui, B.; Xiao, L.; Xu, K.; Zhang, P.; Yao, H. CO_2 Co-gasification of lower Sulphur Petroleum coke and Sugar Cane Bagasse via TG-FTIR Analysis Technique, *Bioresource Technology* (2013),

Fang, X.; Jia, L.; Yin, l. A weighted average global process model based on two-stage kinetic scheme for biomass combustion. *Biomass and Bioenergy*, v. 48, p. 43-45, 2013.

Fermoso, J.; Gil, M.; Pevida, C.; Pis, J.; Rubiera, F. Kinetic models comparison for non-isothermal steam gasification of coal–biomass blend chars. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, p. 276-284, 2010.

Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H. Fundamentals of Air Pollution Engineering. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.

Flynn, J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. *Journal of Themal Analysis*, v. 27, p. 95-102, 1983.

Flynn, J.H.; Wall, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy

from thermogravimetric data. *Pollymer Letters*, v. 4, p. 323-328, 1966.

Gao, C.; Vejahaty, F.; Katalambula, H.; Gupta, Rajender. Co-gasification of Biomass with Coal and Oil Sand Coke in a Drop Tube Furnace. *Energy &Fuels*, v. 24, p. 232-240, 2010.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1997). Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic Press, Boston, 1982, 303p.

Guimarães, J.I.; Frollini, E.; Silva, C.G.; Wypych, F.; Satyanarayana, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, v. 30, p.407-415, 2009.

Hu, Y.; Naito, S.; Kobayashi, N.; Hasatani, M. CO_2, NO_x and SO_2 Emissions from the Combustion of Coal with High Oxygen Concentration Gases. *Fuel*, v. 79, p. 1925-1932, 2000.

Hu, Y.Q., Kobayashi, N.; Hasatani, M. Effects of coal properties on recycled-NOx reduction in coal combustion with O_2/recycled flue gas. *Energy Conversion and Management*, v. 44, p. 2331-2340, 2003.

Idris, S. S.; Rahman, N. A.; Ismail, K.; Alias, A. B.; Rashid, Z. A.; Aris, M. J. Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource technology*, v. 101, p. 4584-4592, 2010.

J. Riaza; M.V. Gil; L. Álvarez; C. Pevida; J.J. Pis; F. Rubiera. Oxy-fuel combustionof coal and biomass blends. *Energy*, v. 41, p. 429-435, 2012.

Kastanaki, E.; Vamvuka, D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends. *Fuel*, v. 85, p. 1186-1193, 2006.

Kazanç, F.; Khatami, R.; Crnkovic, P. M.; Levendis, Y. Emissions of NO_x from coals of various ranks, bagasse, and coal-bagasse blends burning in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments. *Energy & Fuels*, 2011.

Khatami, R.; Stivers, C.; Joshi, K.; Levendis, Y. A.; Sarofim, A. F. Combustion behavior of single particles from three different coal ranks and from sugar cane bagasse in O_2/N_2

and O_2/CO_2 atmospheres. *Combustion and Flame*, v. 159, p. 1253-1271, 2012.

Kim, J-S.; Tachino, R.; Tsutsumi, A. Effects of solids feeder and riser exit configuration on establishing high density circulating fluidized beds. *Powder Technology*, v. 187, p. 37–45, 2008.

Kok, M. V. An investigation into the thermal behavior of coals. *Energy Sources*, v. 24, p. 899-905, 2002.

Krerkkaiwan, S.; Fushimi, C.; Yamamoto, H.; Tsutsumi, A.; Kuchonthara, P. Influences of heating rate during coal char preparation and AAEMs on volatile–char interaction with different sources of biomass volatile. *Fuel Processing Technology*, v. 119, p. 10-18, 2014.

Kühnemuth, D.; Normann, F.; Andersson, K.; Johnsson, F. On the carbon monoxide formation in oxy-fuel combustion—Contribution by homogenous and heterogeneous reactions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 25, p. 33–41, 2014.

Liu, H.; Katagiri, S.; Kaneko, U.; Okazaki, K. Sulfation behavior of limestone under high CO_2 concentration in O_2/CO_2 coal combustion. *Fuel*, v. 29, p. 945-953, 2000.

Mackrory, A.J., 2008. A Mechanistic Investigation of Nitrogen Evolution in Pulverized Coal Oxy-Fuel Combustion. Department of Mechanical Engineering, Brigham Young University.

Munir, S.; Daood, S.S.; Nimmo, W.; Cunliffe, A.M. Gibbs, B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresources Technology*, v. 100, p. 1413-1418, 2009.

Nimmo, W.; Daood, S.S.; Gibbs, B.M. The effect of O_2 enrichment on NO_x formation in biomass co-fired pulverized coal combustion. *Fuel*, 2010.

Ounas, A.; Aboulkas, A.; Harfi, K. El.; Bacaoui, A.; Yaacoubi, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Nn-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 11234-11238, 2011.

Ozawa, T. A New Methods of thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

Pan, Y.G.; Velo, E.; Puigjaner, L. Pyrolysis of blends of biomass with poor coals. *Fuel*, v. 75, p. 412-418, 1996.

Pershing, D.W.; Wendt, J.O.L. Pulverized Coal Combustion: Nitrogen Oxide Formation Under Fuel-Rich Staged Combustion Conditions. Proceedings of the Combustion Institute, v. 16, p. 389, 1977.

Prasad, T. P.; Kanungo, S. B.; RAY, H. S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. *Thermochimica Acta*, v. 203, p. 503-514, 1992.

Quensanga, A.; Picard, C. Thermal degradation of sugar cane bagasse.*Thermochimica Acta*, v. 125, p. 89-87, 1988.

Ramajo-Escalera, B.; Espina, A.; García, J. R.; Sosa-Arnao, J. H.; Nebra, S. A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta*, v. 448, p. 111-116, 2006.

Rastogi, S.; Dhodapkar, S. V.; Cabrejos, F.; Baker, J.; Weintraub, M.; Klinzing, G. E.; Yang, W. C. Survey of characterization techniques of dry ultrafine coals and their relationships to transport, handling and storage. *Powder Technology*, v. 74, p. 47-59, 1993.

Rasul, M.G.; Rudolph, V. (2000). Fluidized bed combustion of Australian bagasse. *Fuel*, v. 79, p. 123-130.

Rathnam, R. K.; Elliott, L. K.; Wall, T. F.; Liu, Y.; Moghtaderi, B. Differences in reactivity of pulverised coal in air (O_2/N_2) and oxy-fuel (O_2/CO_2) conditions**.** *Fuel Processing Technology*. v. 90. p. 797-802, 2009.

Relatório BEN 2013: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/publicacoes/BEN/2_-_BEN_-_Ano_Base/1_-_BEN_Portugues_-_Inglxs_-_Completo.pdf, acesso em 12 de junho de 2013, as 11:15

Relatório final BEN 2011 - https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf

Rouquerol, F. (1999). Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and Applications. Marseille: Academic press.

Safi, M.J.; Mishra, I.M.; Prasad, B.; Global degradation kinetics of pine needles in air. *Thermochimica Acta*, v. 42, p. 155-162, 2004.

Shen, D.K.; Gu, S.; Luo, K.H., Bridgwater, A.V.; Fang, M. X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment, *Fuel*, v. 88, p. 1024-1039, 2009.

Silva Filho, C. G.; Milioli, F. E. A thermogravimetric analysis of the combustion of a Brazilian mineral coal. *Química Nova*, v. 31, p. 98-103 2008.

Souza, E.; Rambo., C.R.; Montedo, O.R.K.; Hotza, D.; Oliveira, A.P.N. Vitrocerâmicas porosas do sistema LZSA utilizando resíduos orgânicos como agentes formadores de poros. *Exacta*, v. 4, nr. 2, p.289-296, 2006.

Suri, A.; Horio, M. A novel cartridge type powder feeder. *Powder Technology*, v. 189, p. 497–507, 2009.

Toftegaard, M.B.; Brix, J.; Jensen, P.A.; Glarborg, P.; Jensen, A.D. "Oxy-Fuel Combustion of Solid Fuels*" Progress in Energy and Combustion Science*, published on the web, 2010.

Única: http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=88, acesso em 09 de junho de 2014, as 15:50.

Varhegyi G., Antal Jr. M. J., 1989, Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse. *Energy&Fuels*,v. 3, p. 329-335, 1989.

Vyazovkin, S. Thermal Analysis, Analytical Chemistry, v. 74, p. 2749-62, 2002.

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, p. 1-19, 2011.

Vyazovkin, S.; Dollimore, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 36, p.42-45, 2006.

Vyazovkin, S.; DollimorE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, v. 36, p. 42-45, 1996.

Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytica Chimica Acta*, v. 355, p. 175-180, 1997.

Vyazovkin, S.; Wight, C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340, p. 53-68, 1999.

Wall, T.; Liu, Y.; Spero, C.; Elliot, L.; Khare, S.; Rathnam, R.; Zeenathal, F.; Moghtaderi, B.; Buhre, B.; Sheng, C.; Gupta, R.; Yamada, T.; Makino, K.; Yu, J. An overview on oxyfuel coal combustion-State of the art research and technology development. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p.1003-1016, 2009.

Wang, Q.; Zhao, W.; Liu, H.; Jia, C.; Xu, H. Reactivity and kinetic analysis of biomass during combustion.*Energy Procedia*, v. 17, p. 869-875, 2012.

Wendlandt, W. (1986). Thermal Analysis. New York, John Wiley, 1986, 814 p

Wu, Z.; Wang, S.; Zhao, J.; Chen, L.; Meng, H. Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal. *Bioresource Technology*, v. 169, p. 220-228, 2014.

Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

Yorulmaz, S. Y.; Atimtay, A.T.; Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 939-946, 2009.

Apêndices

APÊNDICE 1: SISTEMA DE ANÁLISE DE GASES

Inicialmente, durante as adaptações do forno tubular a análise de gases provenientes do processo de combustão era feita por meio dos analisadores de gases Horiba, disponíveis no NETeF.

Os equipamentos presentes no laboratório podem ser utilizados para analisar quantidades de CO, CO_2, SO_2 (modelo VIA- 510), THC (modelo FIA-510) e O_2 (CLA-510). Cada Horiba apresenta quatro fundos de escala. A Tabela 24 mostra os quatro valores e os modelos de cada um.

Tabela 24: Modelos e fundos de escala dos analisadores de gases.

Via-510			**FIA-510**	**CLA-510**
CO	**CO_2**	**SO_2**	**THC**	**O_2**
250 ppm	1%	50 ppm		1%
500 ppm	2%	100 ppm		5%
2500 ppm	10%	500 ppm		25%
5000 ppm	20%	1000 ppm		50%

A disposição dos analisadores é mostrada na Figura 84. Os equipamentos ficam localizados ao lado do forno tubular, facilitando a análise direta dos gases liberados no processo de combustão.

Figura 84: Analisadores de gases Horibas.

Calibração – HORIBAS

A calibração dos equipamentos é feita antes do início dos testes no forno. Cada um é calibrado separadamente e a calibração se mantem por 3 dias.

O equipamento é calibrado numa concentração zero do componente a ser analisado e numa concentração máxima.

Figura 85: Analisadores de gases – exemplo para calibração.

Considerando como exemplo a calibração do Horiba de SO_2, inicia-se o processo com a calibração na concentração zero. Primeiramente liga-se a bomba, que irá sugar os gases para dentro do equipamento. Com o sistema parado e levando em consideração que não há SO_2 no ar, posiciona-se a chave de calibração (denominada como (I) na Figura 85) em “sample”. Em seguida, clica-se em “zero” no display do equipamento. Aguarde alguns segundos até que o equipamento registre zero.

O próximo passo é calibrar na máxima concentração. Ao girar a chave (I) até “cal 2”, verifique a concentração do gás no cilindro (geralmente os dados do componente são apresentados em um papel fixo ao cilindro). Na tecla “set”, informe o valor da concentração. Abra o cilindro de SO_2 até uma pressão aproximadamente de 5psi e clique em “span”.

É muito importante escolher a faixa da concentração que será avaliada.

A entrada e saída dos gases ficam localizadas do lado oposto do display, na parte posterior, mostrada na Figura 86.

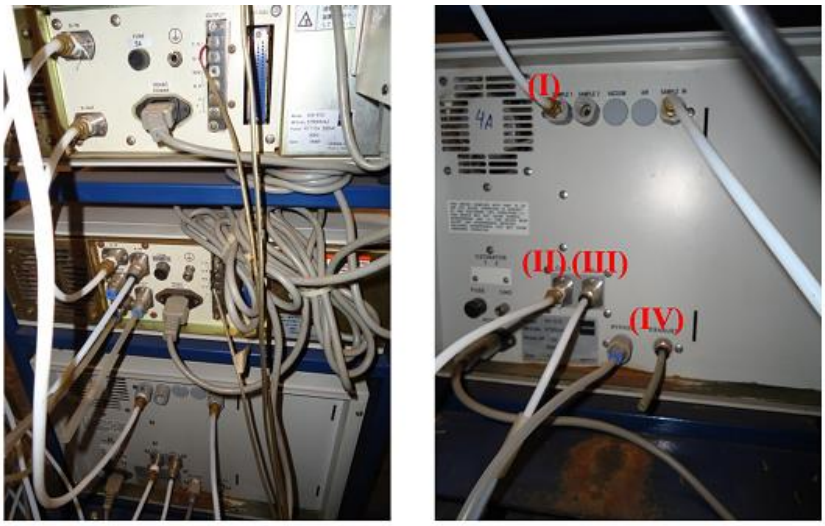


Figura 86: Horibas- entrada e saída dos gases para análise e calibração.

Em (I) encontra a entrada da amostra que sai diretamente do forno tubular, em (II) - “cal 1”é a entrada para o gás com concentração “zero” do gás a ser analisado – usado para calibração do equipamento, em (III) – “cal 2” é a entrada para o gás com concentração máxima (gás a ser analisado) e em (IV) – “exhaust” é a saída dos gases após serem analisados.

Quando se analisa um gás que é presente no ar atmosférico como por exemplo, o CO_2, utiliza-se N_2 para calibrar o “zero”. A entrada desse gás é feita em (II) – “cal 1” e não em “sample”.

Durante o ano de 2013 foram adquiridos equipamentos pelo nosso grupo que forneceram condições ainda mais favoráveis para contribuir positivamente na melhoria na qualidade da pesquisa proposta. Dentre os equipamentos, salientam-se o conjunto de analisadores de gases Sick, projetado de acordo com os trabalhos que foram desenvolvidos.

O novo analisador possui em um único módulo os analisadores de CO_2, SO_2, CO, NO e O_2. As faixas analisadas para cada gás são mostradas na Tabela 25. Após a entrega e instalação dos novos analisadores de gases, observou-se a necessidade de se projetar um sistema de limpeza de gases mais completo a fim de obter uma medida segura e preservar a integridade do equipamento, ou seja, os gases de exaustão (provenientes do DTF) devem ser desumidificados e ainda sem a presença de particulados.

Tabela 25: Faixa de análise do analisador SICK para cada gás.

Gases	Faixa 1	Faixa 2
NO	0 – 1500 ppm	0 – 300 ppm
CO	0 – 2500 ppm	0 – 500 ppm
SO_2	0 – 100 ppm	-
O_2	0 – 50 Vol %	0 – 21 Vol %
CO_2	0 – 25 Vol %	0 – 5 Vol %

Inicialmente, o laboratório dispunha de um sistema de limpeza de gases que era constituído por uma bomba de sucção, filtros, condensador e rotâmetro como ilustrado na Figura 87.

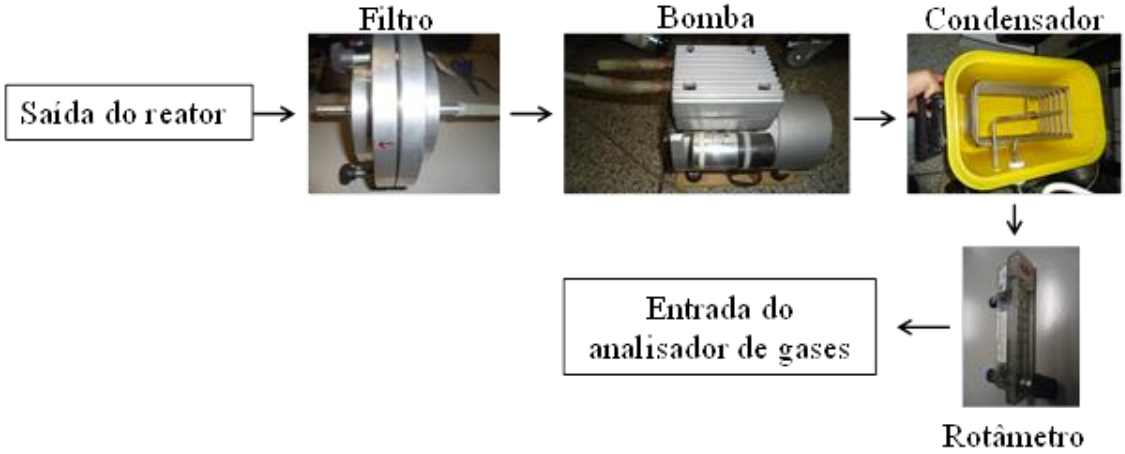


Figura 87: Esquema do sistema de limpeza de gases antigo.

Um projeto de pesquisa foi elaborado (Fapesp 2012/00639-9) para atender essas necessidades e o sistema de acondicionamento da amostra é apresentado na Figura 88.

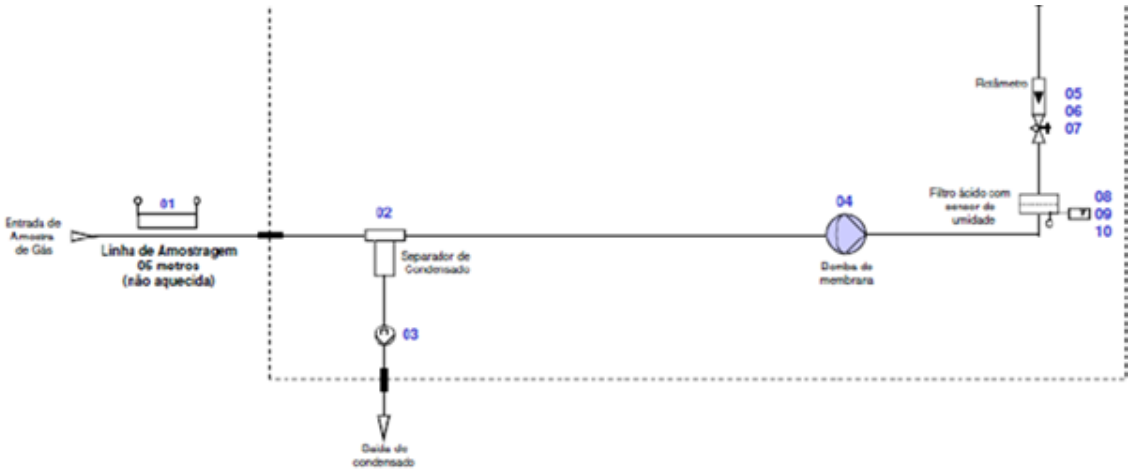


Figura 88: Sistema de limpeza de gases.

Calibração - SICK

A seguir é apresentada a metodologia de calibração, passo a passo, para o equipamento SICK.

Considerando que todos os equipamentos estejam ligados, deligar a bomba, o cooler e o sensor de umidade (todos estes equipamentos estão ligados na mesma régua). Em seguida, inverter a posição da válvula para o modo calibração. A Figura 89 apresenta a foto da válvula, que se localiza na bancada entre o analisador de gases e o condensador, fixada na madeira.

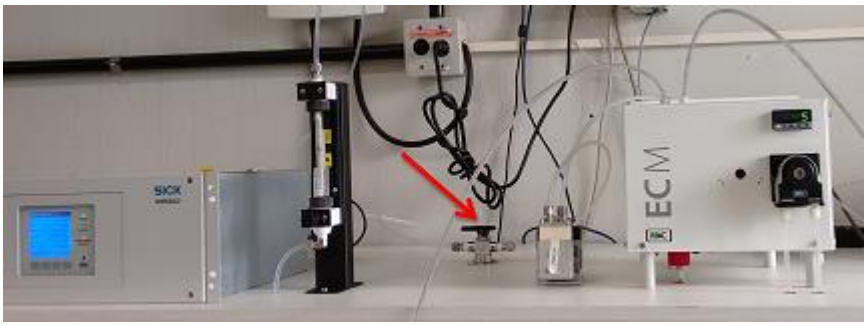


Figura 89: Bancada experimental do sistema de limpeza de gases. Em destaque, válvula utilizada para calibração.

Deixar sempre a saída da mangueira de exaustão dos gases (que saem do analisador) para fora da sala e ligar o sistema de exaustão do laboratório. Esse procedimento é muito importante, pois durante a calibração são utilizados gases nocivos como, por exemplo, SO_2 e CO. Portanto, todo cuidado deve ser tomado para que esses gases não se concentrem na sala de experimentos.

A calibração é feita em duas etapas: 1. Calibração do ponto zero e, 2. Calibração do ponto referência. O ponto zero é calibrado com N_2. Para a calibração do ponto referência, são utilizadas as concentrações previamente definidas de cada gás avaliado neste estudo.

No computador, a calibração é feita pelo SOPAS. Ao abrir o programa, selecione a opção “manutenção” e em seguida, “ajuste manual”. A Figura 90 mostra a janela que se abrirá para realizados os devidos comandos. Ao selecionar a opção de “ajuste manual”, acenderá uma luz laranja no painel do analisador, indicando que o equipamento está em modo de calibração.

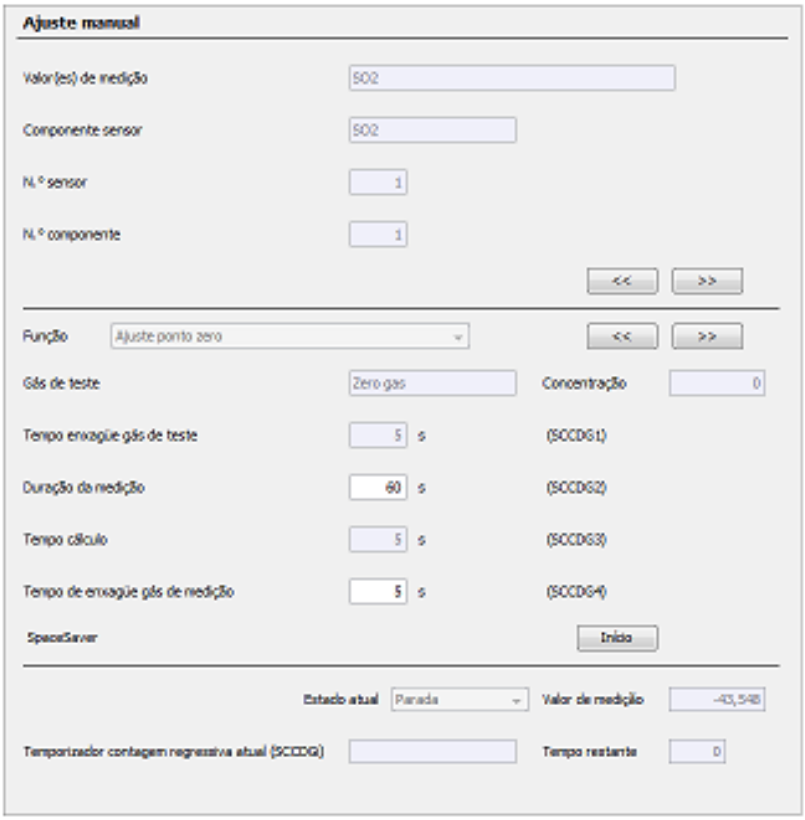


Figura 90: Janela de comandos do programa SOPAS utilizado para calibração do analisador SICK.

Primeiramente, no campo “valores de medição” selecione o gás de interesse. Em “função”, selecione “ajuste do ponto zero”. Em seguida, abra o cilindro de N_2, com vazão de 60L/h e espere 5 minutos para que o gás preencha a câmara do equipamento. Selecione “início”. Aguarde até que o equipamento termine o ajuste.

Para calibrar o ponto de referência, em “função” selecione a opção “ajuste do ponto referência”. Antes de selecionar “Início”, troque o gás N_2 por SO_2. Novamente espere até que a câmara do equipamento seja preenchida e a leitura do analisador esteja estabilizada. Clique em “Inicio”. Repita este procedimento para os demais gases.

Ao finalizar os procedimentos, volte a válvula apresentada na Figura 89 para a posição inicial. Ligue o condensador, a bomba e o sensor de umidade.

Este equipamento se mantém calibrado por 15 dias.

APÊNDICE 2: SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de aquisição de dados para o primeiro forno adaptado é descrito a seguir.

Para medir a concentração dos gases liberados na combustão, as temperaturas do forno e controlar os gases de alimentação montou-se um sistema de aquisição de sinais formado por um computador com processador Intel Pentium 4 de 2.8 GHz, uma placa de aquisição de 16 bits NI PCI-6023E acoplada a um chassis NI SCXI-1000 e conectado ao módulo SCXI-1100 e um bloco conector SCXI-1303, todos da National Instruments, e duas placas de aquisição e controle NI USB-6009.

Os sensores utilizados para monitorar os sinais de temperatura foram termopares tipo K, composto pelo par Cromel-Alumel, conectados via bloco conector SCXI-1303 ao módulo SCXI-1100. Este equipamento possui compensação de junta fria e amplificação suficiente para ler os sinais de temperatura com precisão de décimos de grau centígrado.

Os sinais de tensão dos medidores de concentração de gases da exaustão da queima (CO_2, O_2, CO, THC e SO_2) foram conectados às entradas analógicas de uma das placas de aquisição NI USB-6009. O motivo para não utilizar as entradas ociosas do módulo de aquisição SCXI-1100 foi para não gerarem ruídos no sinal provindo dos termopares.

Os três controladores de vazão Aalborg eram controlados remotamente pelas saídas analógicas de tensão das duas placas de aquisição NI USB-6009 (que possuem duas saídas cada placa).

O alimentador era controlado remotamente pela saída analógica de tensão remanescente da segunda placa de aquisição NI USB-6009, através de interface eletrônica para controle de rotação do eixo do alimentador.

Um esquema de ligação do sistema implementado é ilustrado na Figura 91.

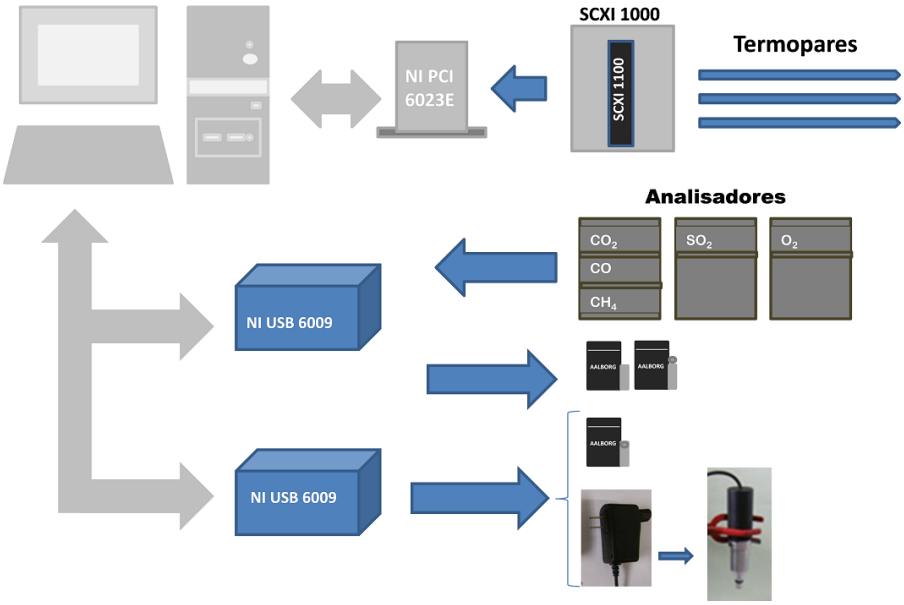


Figura 91: Esquema do sistema de aquisição de dados implementado.

Foi desenvolvido um software de aquisição dos sinais e controle dos equipamentos acima mencionados. O sistema de aquisição implementado pode ser visualizado na Figura 92, e a interface e o diagrama do software desenvolvido podem ser visualizados na Figura 93.

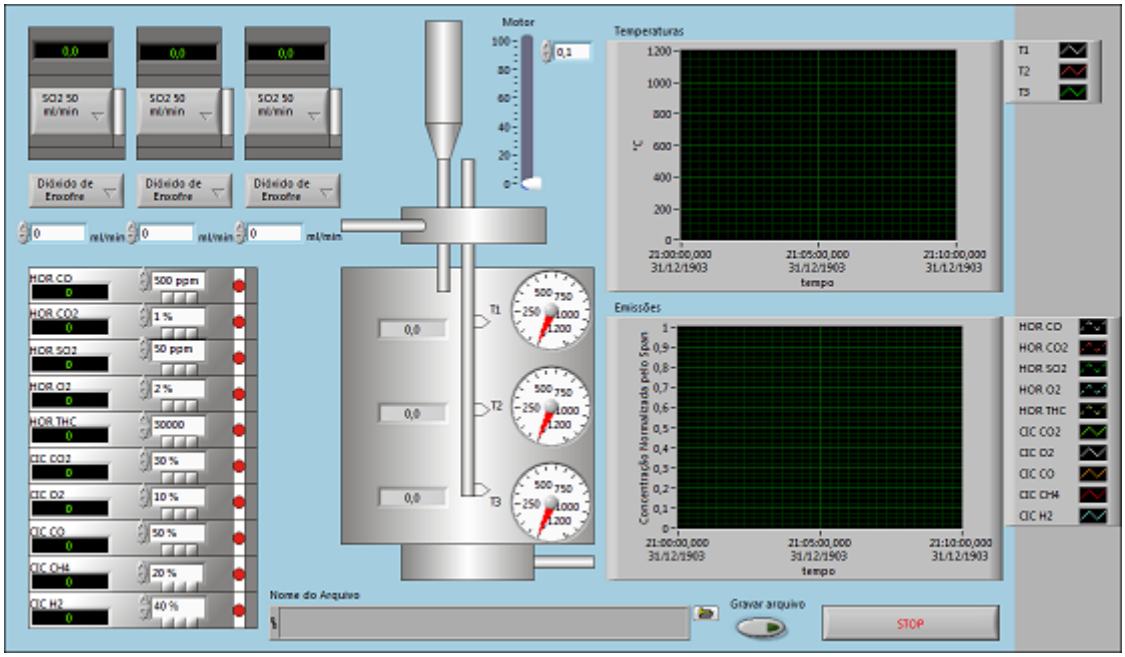


Figura 92: Sistema de aquisição.

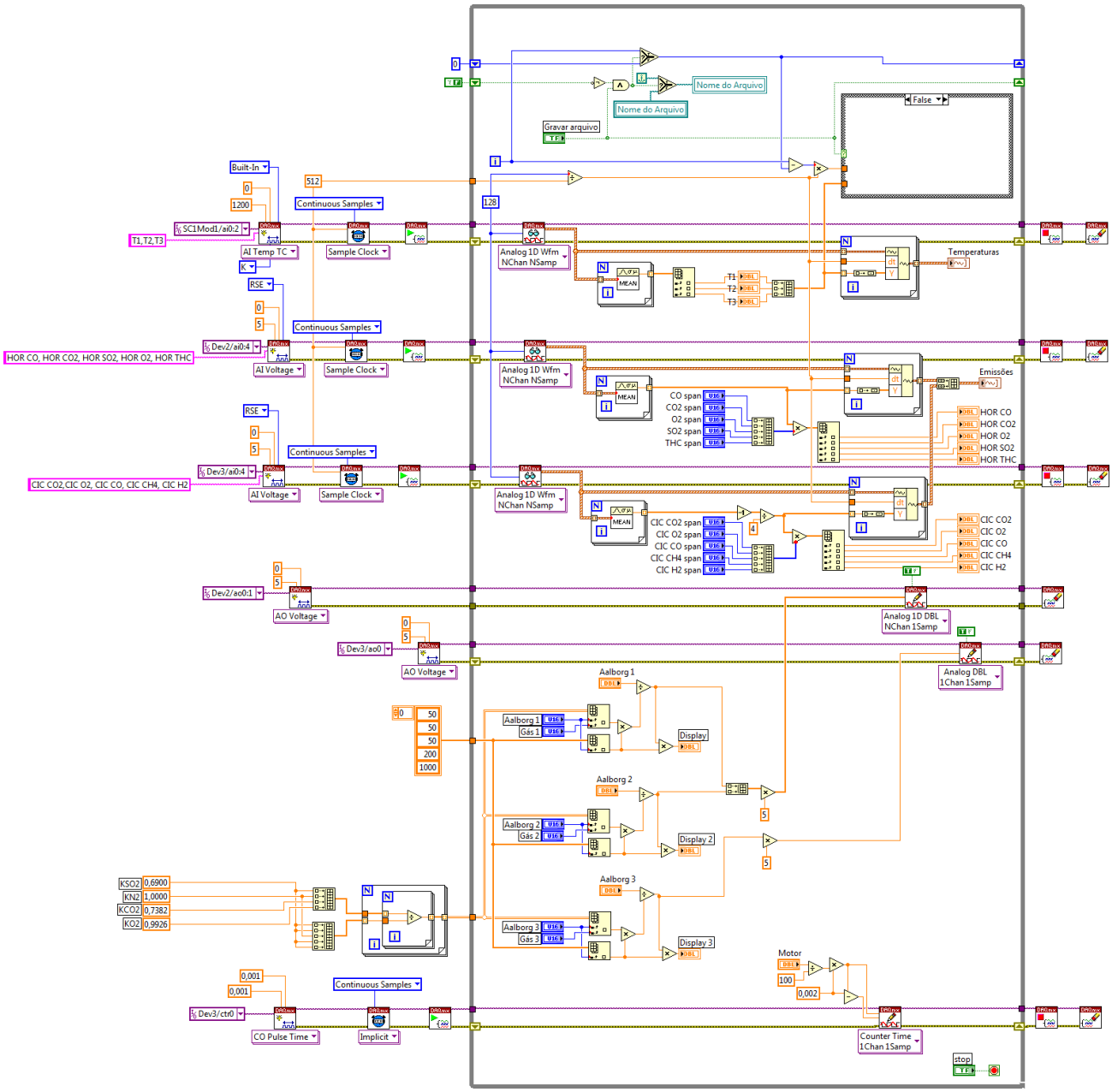


Figura 93: Interface e o diagrama do software.

No entanto, para o novo sistema com DTF e analisador de gases SICK, montado no laboratório, a instrumentação do sistema de aquisição de dados e controle foi modificada.

A nova instrumentação implantada passou a adquirir os sinais de temperatura através de indicadores de processo marca Novus modelo N1540, com comunicação peço protocolo Profibus via barramento RS485, e os sinais das emissões gasosas de SO_2, CO, NO, CO_2 e O_2 apenas através do equipamento marca SICK/MAIHAK modelo S710, com comunicação também pelo protocolo Profibus via barramento RS485, eliminando assim os problemas de ruído da aquisição analógica por tensão 0-1V e por corrente 4-20mA. A conversão final do

protocolo Profibus para o computador era feita por um conversor modelo USB-i485 da marca Novus.

Também foi desenvolvido e implementado um novo controle do alimentador de biomassa, com o controle de rotação do motor de corrente contínua acoplado ao eixo do alimentador, por modulação por largura de pulso (PWM) totalmente controlado pelo microprocessador. Os pulsos de controle eram providos por um microcontrolador Microchip marca PIC18F387A, que eram transferidos ao módulo de potência para prover o torque necessário ao motor de corrente contínua. A visualização e o controle da alimentação de biomassa eram feita no próprio controlador, através de visor LCD integrado.

O controle da atmosfera de combustão não foi modificado, continuando a ser composto por três controladores de vazão de gás da marca AALBORG modelo GFC.

Foi necessário adaptar o software de aquisição dos sinais para habilitar a comunicação via protocolo Profibus. O painel frontal do novo software desenvolvido manteve as características do antigo, e pode ser visualizado no diagrama da Figura 94.

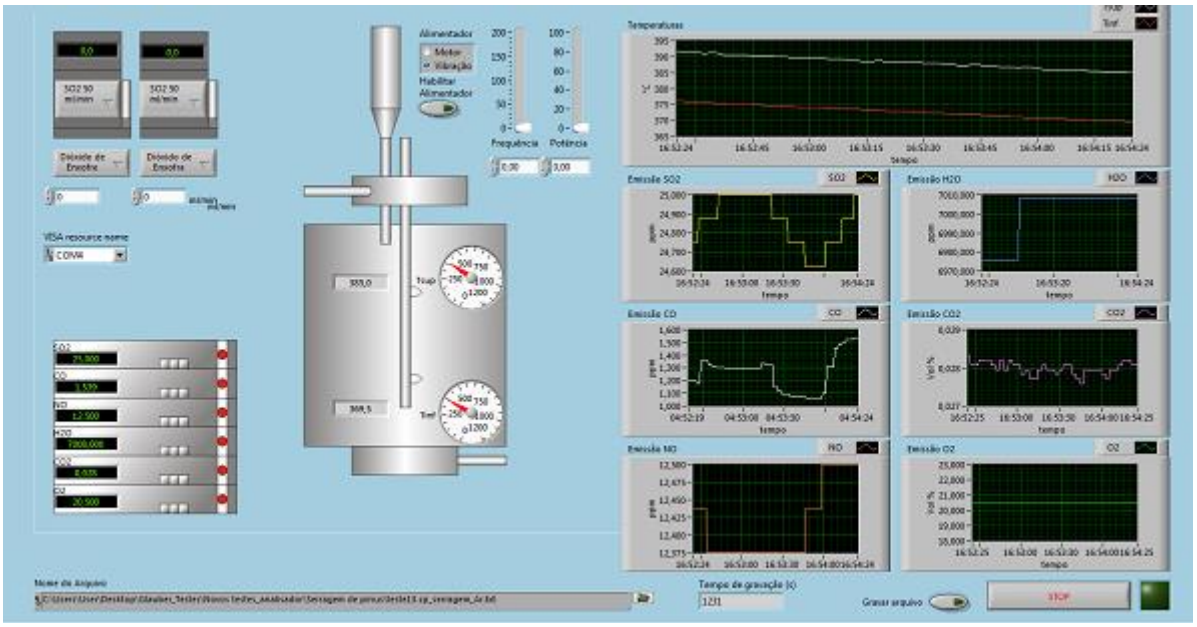


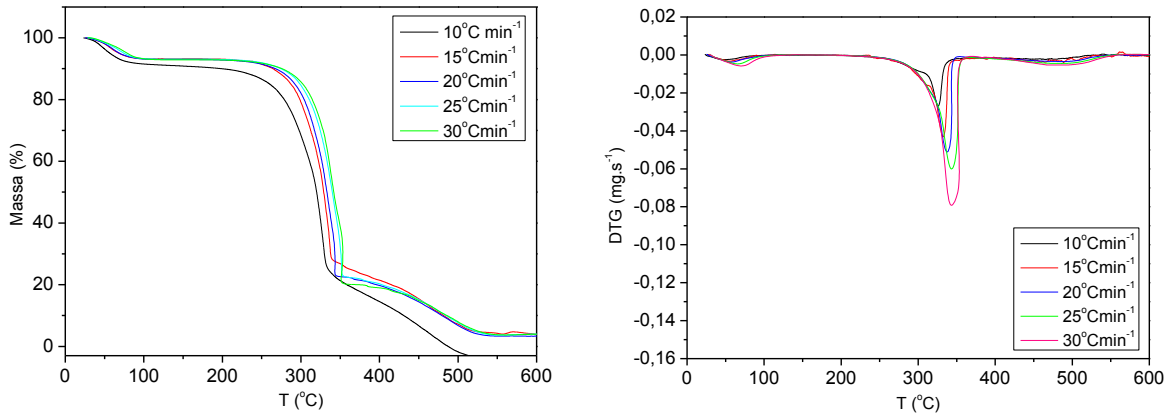
Figura 94: Painel frontal do software desenvolvido para o estudo do comportamento térmico e das emissões de gases.

O sistema de aquisição foi desenvolvido e instalado pelo técnico em eletrônica do LETeF Sr. Jorge Nicolau dos Santos.

APÊNDICE 3: RESULTADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS – CURVAS TG E DTG DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS MATERIAIS.

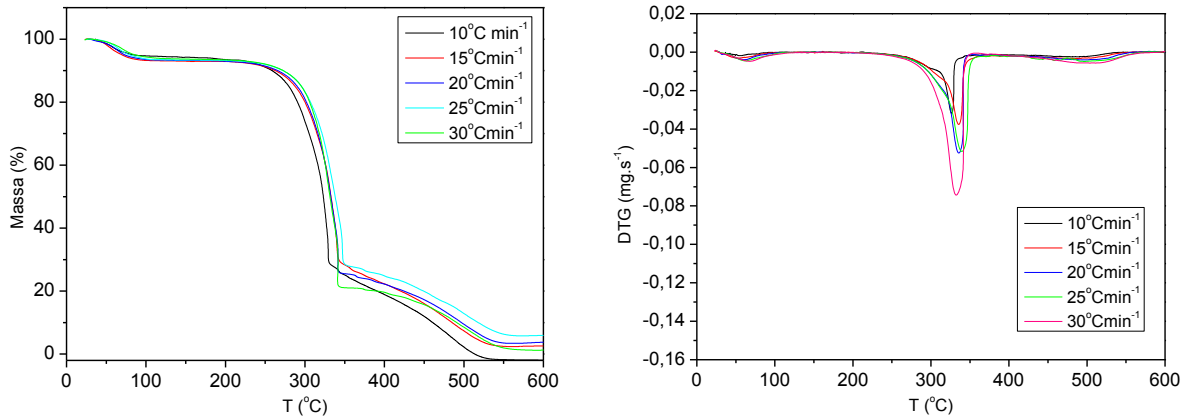
As curvas TG e DTG nas seis atmosferas de estudo (ar sintético, 80%CO_2/20%O_2, 100%CO_2, 100%N_2, 60%CO_2/40%O_2 e 100%O_2) nas razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$ são apresentadas a seguir.

Bagaço de cana-de-açúcar



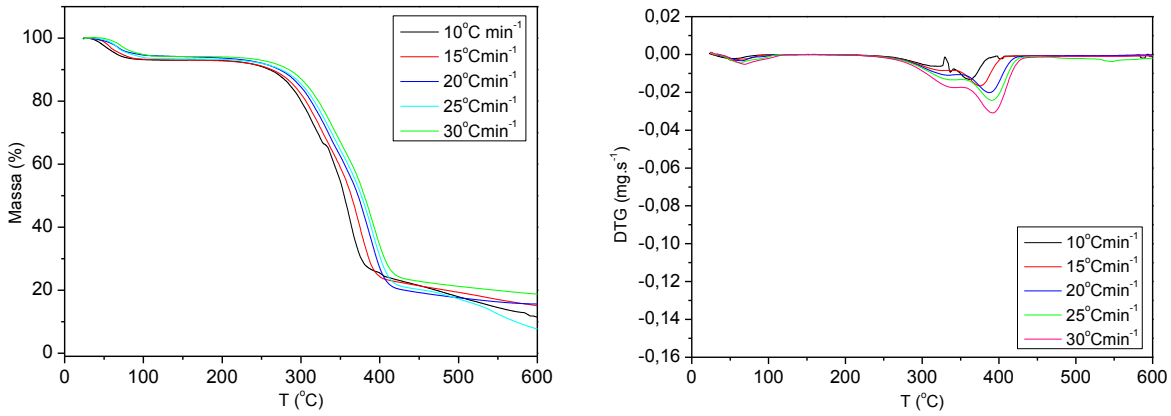
(a) (b)

Figura 95: Curvas (a) TG e (b) DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de ar sintético (80% N2), nas cinco razões de aquecimento: 10, 15, 20, 25 e 30 oC min-1.



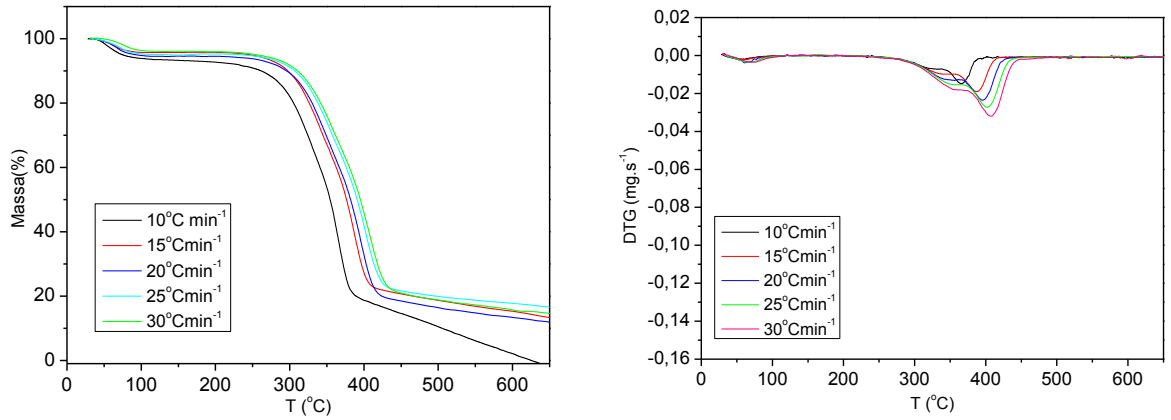
(a) (b)

Figura 96: Curvas (a) TG e (b) DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 80% CO2/20% O2 nas cinco razões de aquecimento.



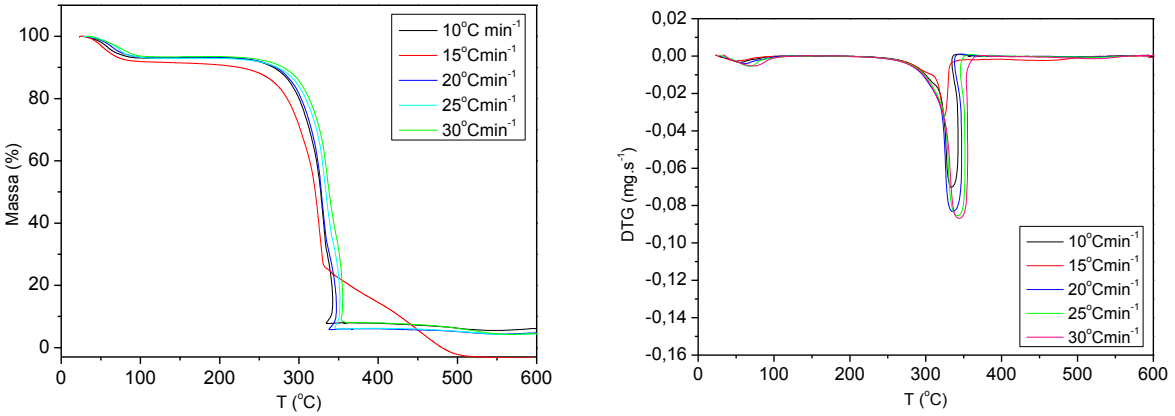
(a) (b)

Figura 97: Curvas (a) TG e (b) DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 100% CO_2, nas cinco razões de aquecimento: 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$.



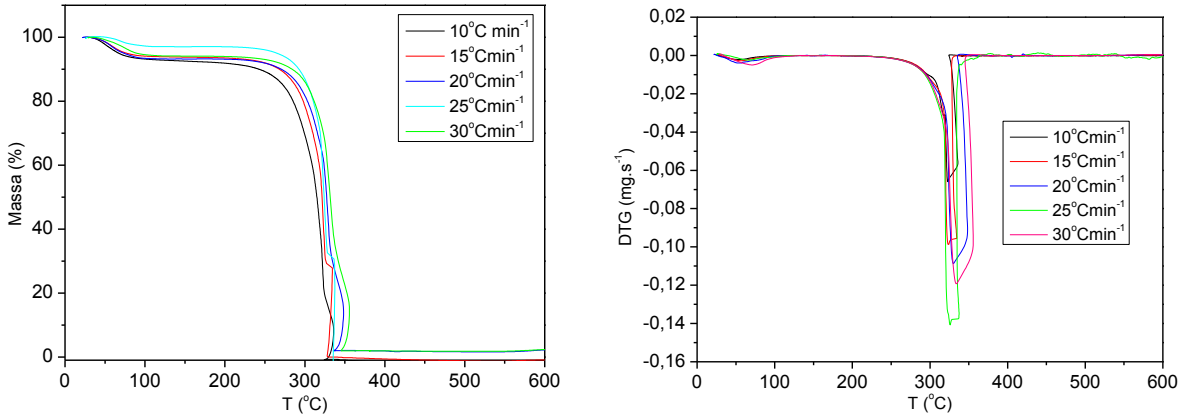
(a) (b)

Figura 98: Curvas (a) TG e (b) DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana, em atmosfera de nitrogênio (100% N_2) nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 99: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 60% CO_2/40% O_2 nas cinco razões de aquecimento.



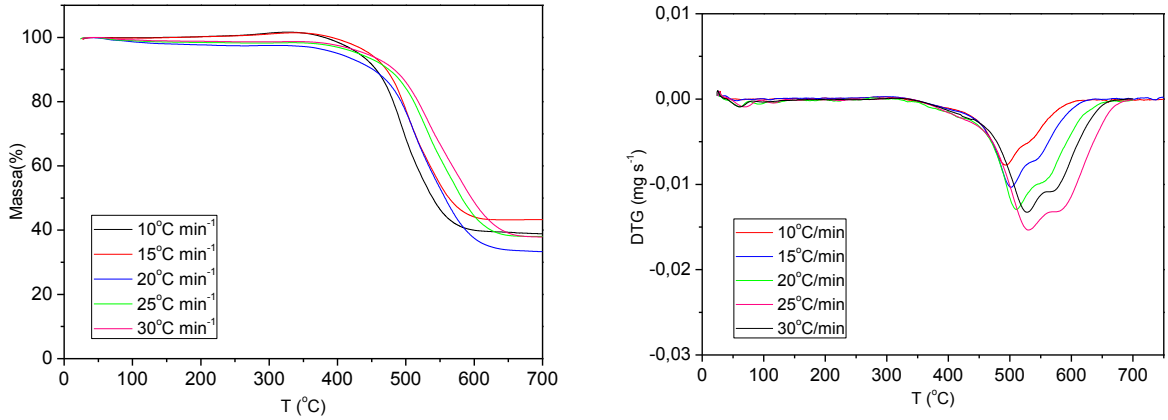
(a) (b)

Figura 100: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do bagaço de cana, em atmosfera de oxigênio em cinco razões de aquecimento.

Carvão CE4500

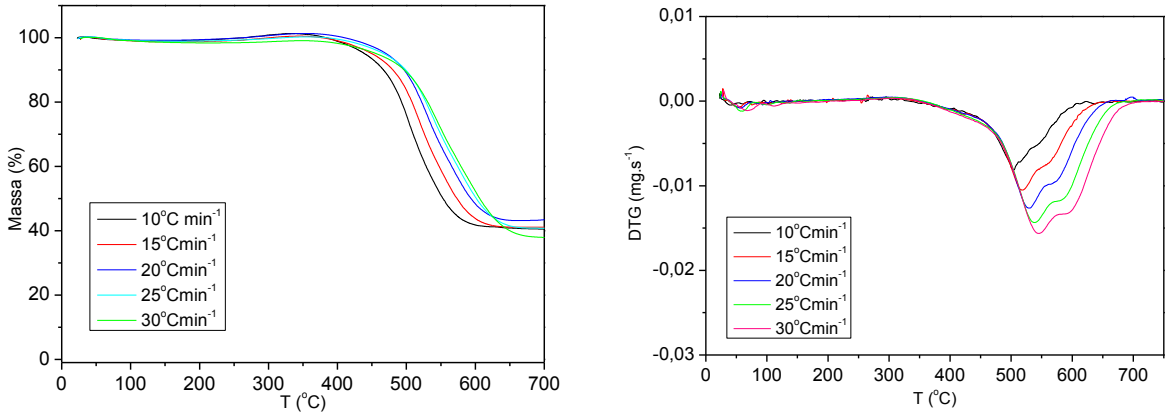
Da Figura 101 a Figura 106 são apresentadas as curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE 4500, em atmosfera de ar sintético (típica de combustão convencional), 80%CO_2/20%O_2, 100%CO_2, 100%N_2, 60%CO_2/40%O_2 e 100%O_2 nas razões de aquecimento de 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$.

Destaca-se que as curvas DTG para este material foram feitas com escala diferente das curvas DTG do bagaço de cana de açúcar. Por elas apresentarem taxa de decomposição muito menor, optou-se em fazer as curvas com menor escala para melhor visualização dos eventos de decomposição.



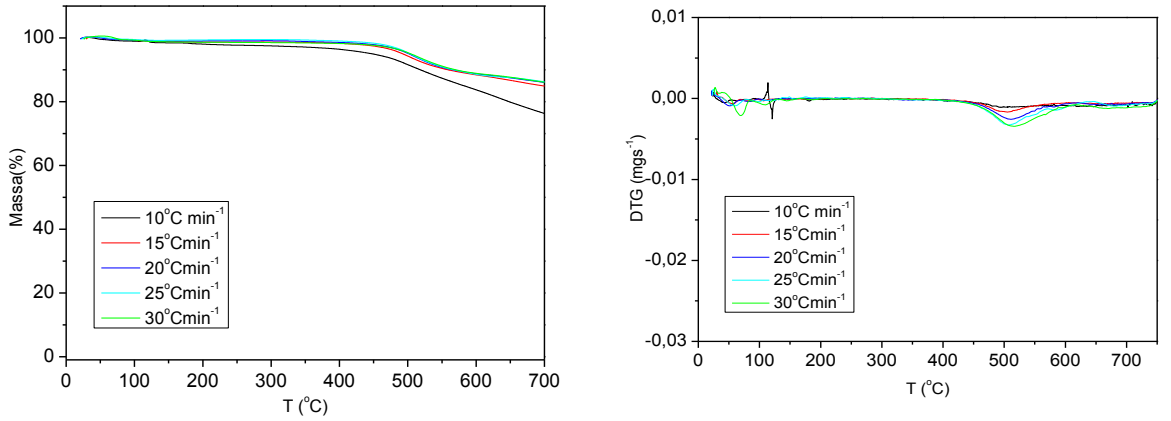
(a) (b)

Figura 101: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento.



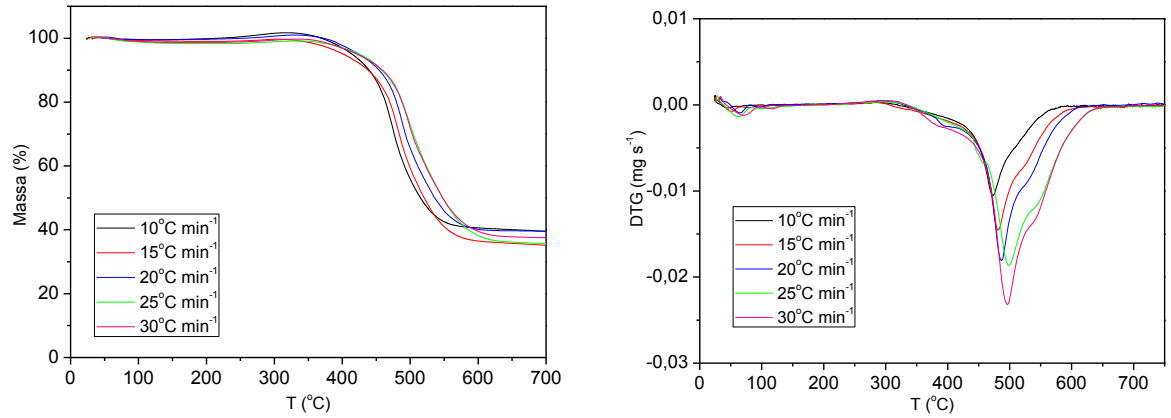
(a) (b)

Figura 102: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 80% CO_2/ 20% O_2 nas cinco razões de aquecimento.



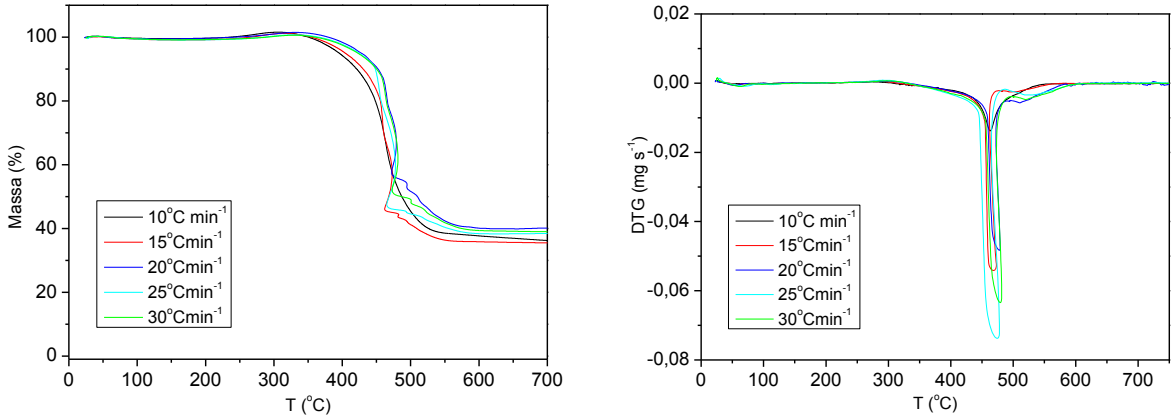
(a) (b)

Figura 103: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



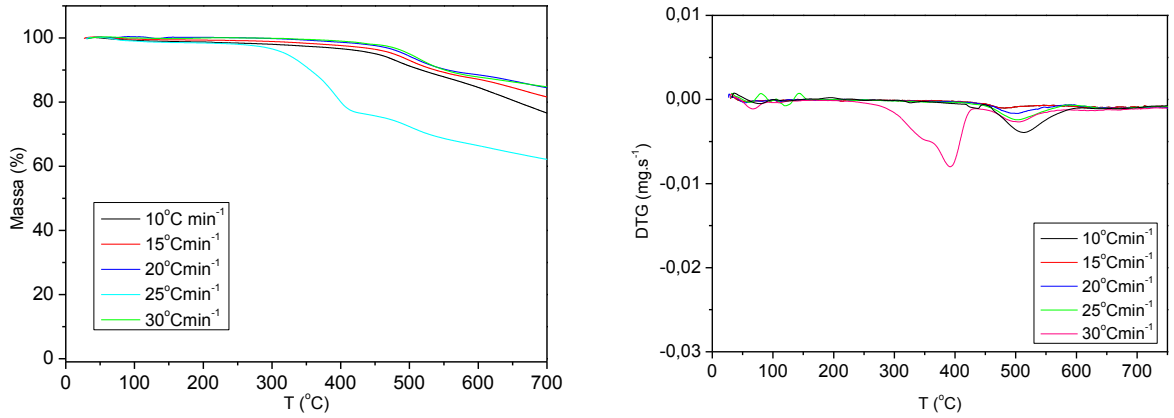
(a) (b)

Figura 104: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 60% CO_2/ 40% O_2 nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 105: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de 100% O_2 nas cinco razões de aquecimento.

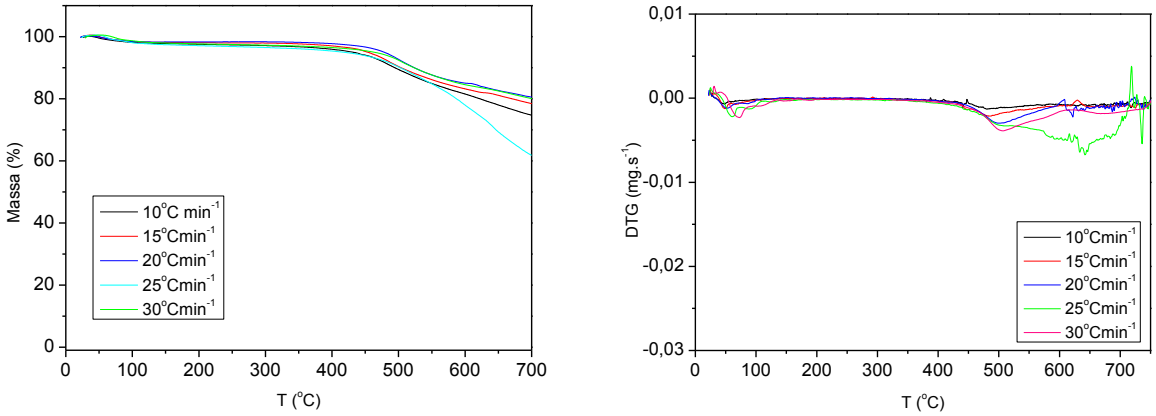


(a) (b)

Figura 106: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento.

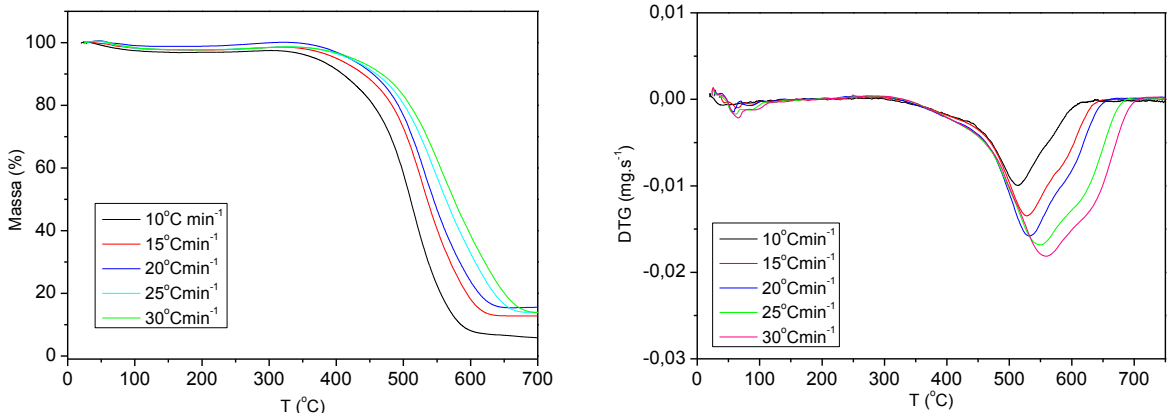
Carvão PSOC1451

As curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento são apresentadas da Figura 107 a Figura 111.



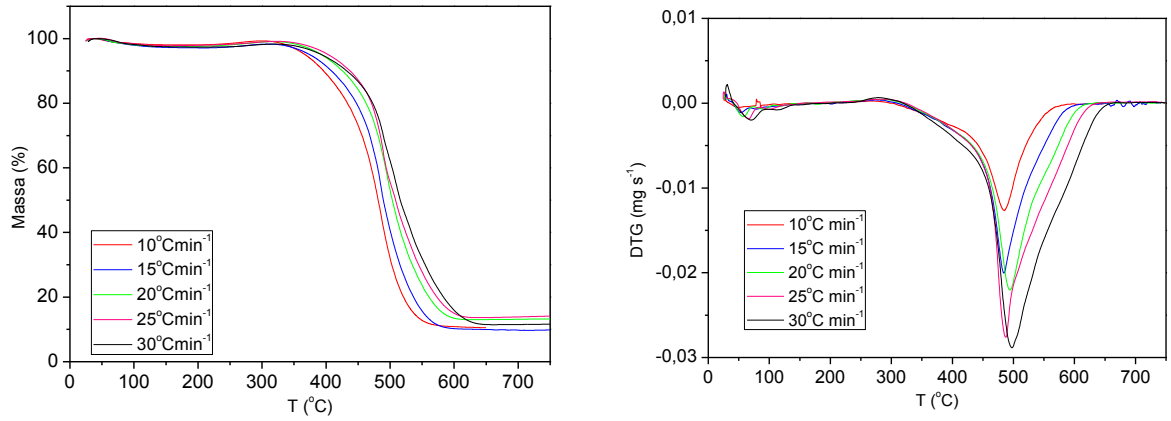
(a) (b)

Figura 107: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



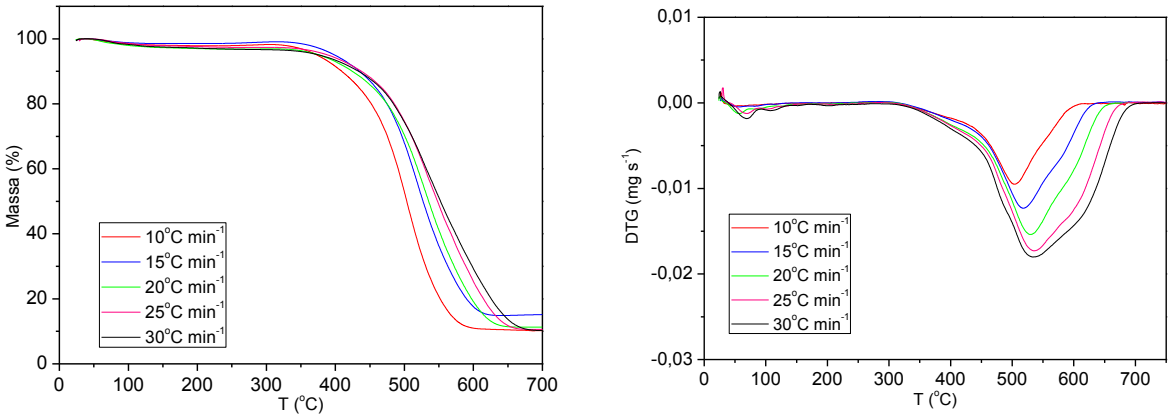
(a) (b)

Figura 108: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 80% CO_2/20%O_2nas cinco razões de aquecimento.



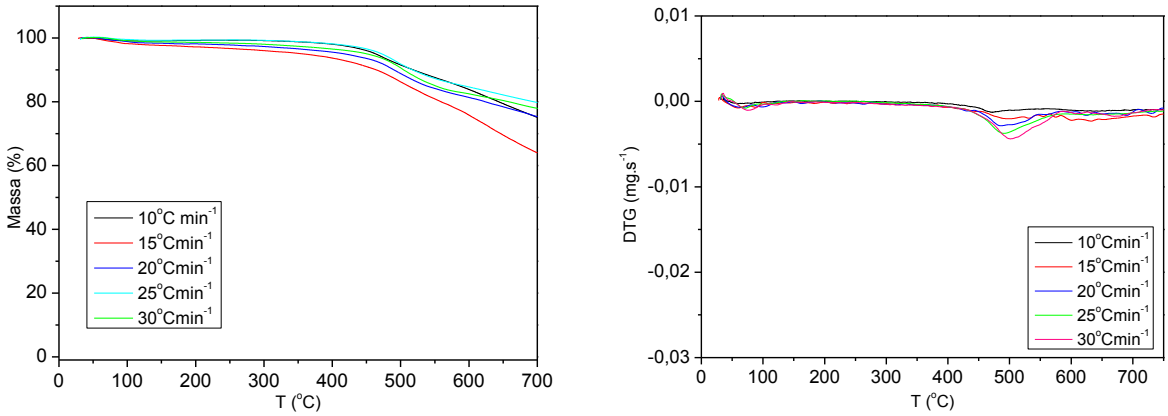
(a) (b)

Figura 109: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de 60% CO_2/40% O_2 nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 110: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento.

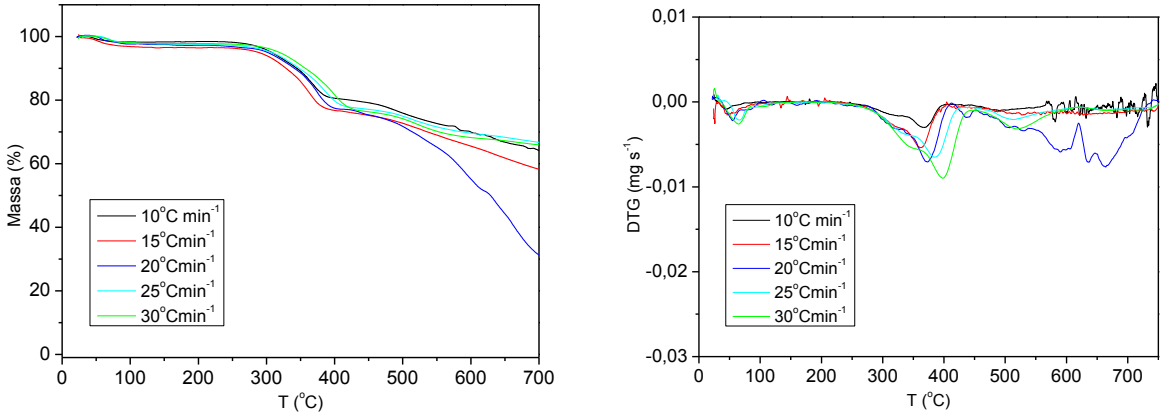


(a) (b)

Figura 111: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica do carvão PSOC1451, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento.

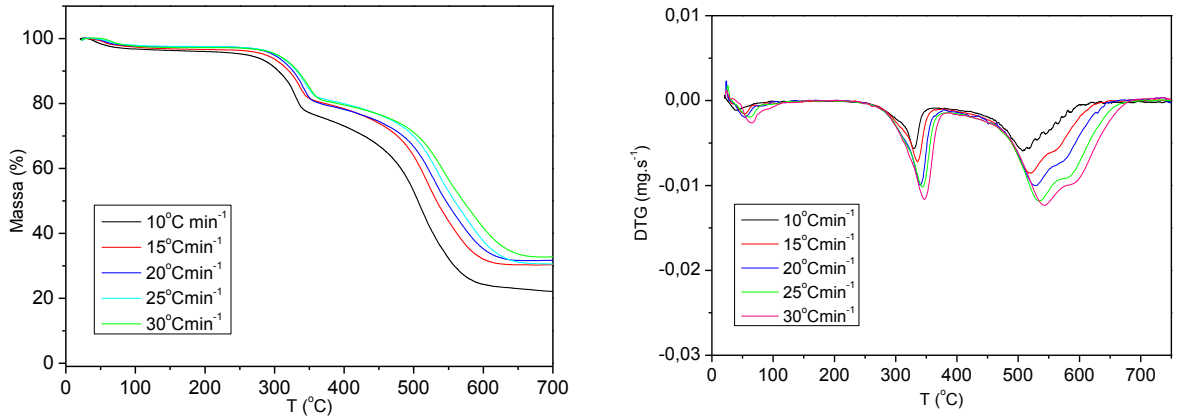
Mistura com CE4500 e bagaço

As curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 100%CO_2, 80%CO_2, 60%CO_2, ar sintético, 100%O_2 e N_2, nas cinco razões de aquecimento são apresentadas, respectivamente, na Figura 112, Figura 113, Figura 114, Figura 115 e Figura 116.



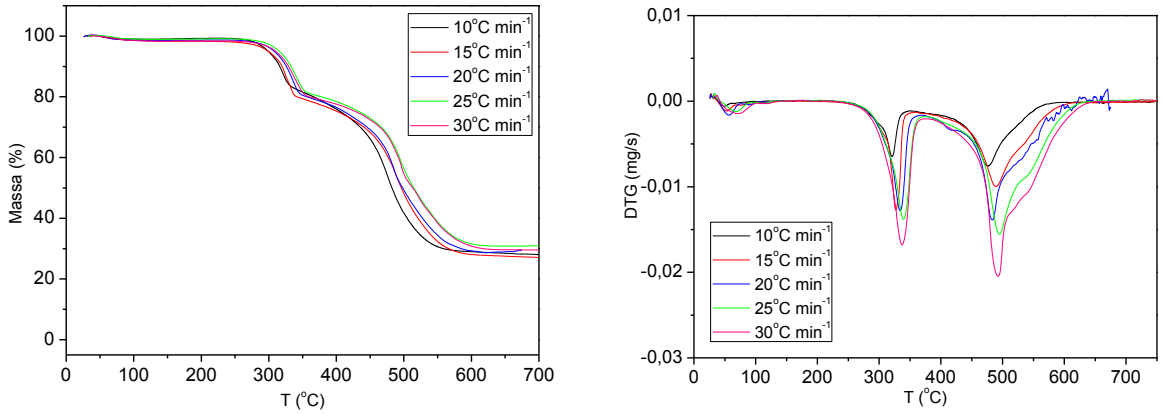
(a) (b)

Figura 112: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



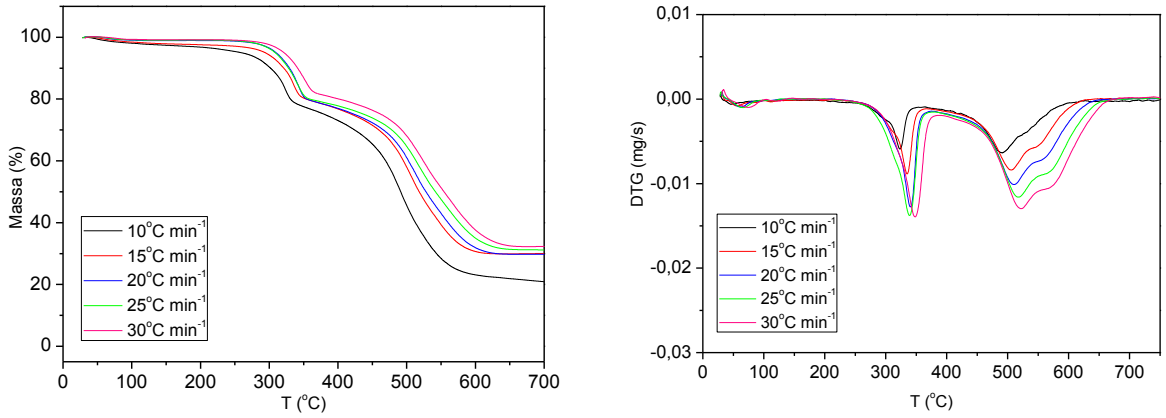
(a) (b)

Figura 113: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 80% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



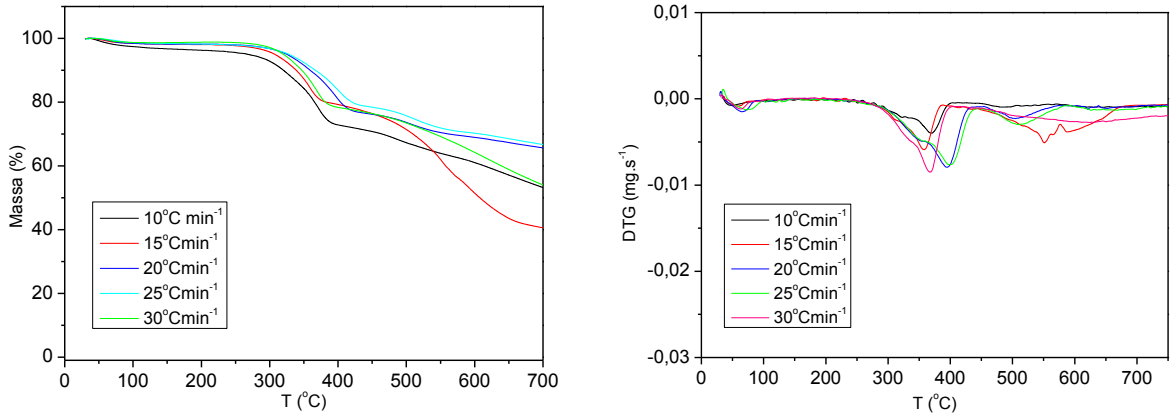
(a) (b)

Figura 114: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de 60% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 115: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento.

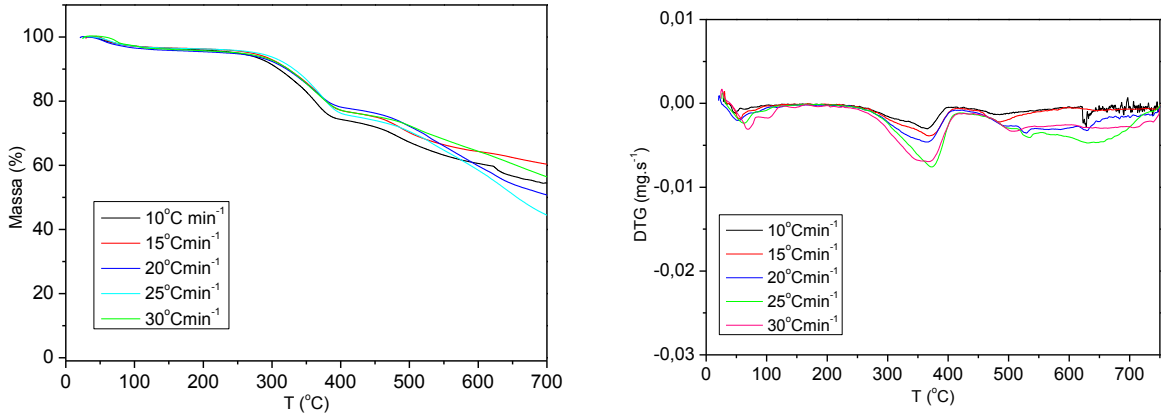


(a) (b)

Figura 116: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento.

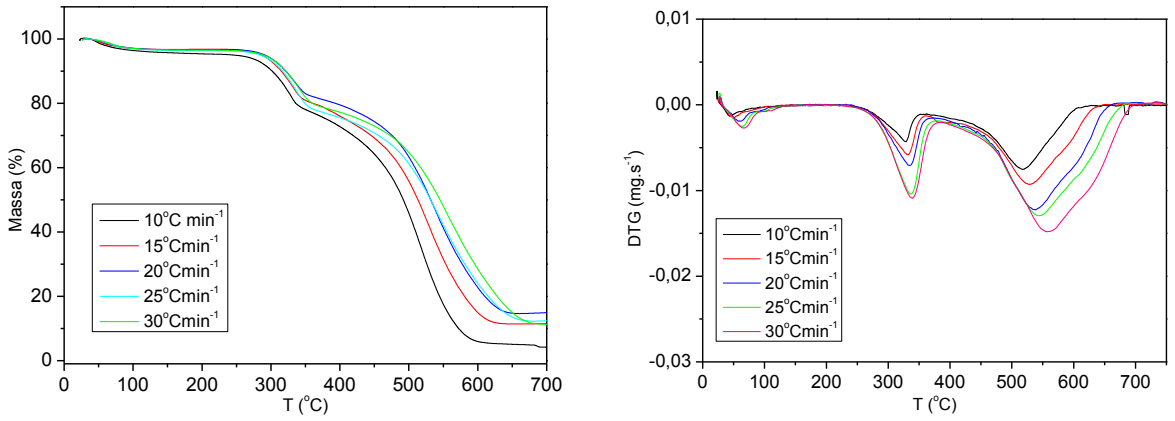
Mistura PSOC1451 com bagaço

As curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 100%CO_2, 80%CO_2, 60%CO_2, ar sintético, 100%O_2 e N_2, nas cinco razões de aquecimento são apresentadas, respectivamente, da Figura 117 a Figura 122.



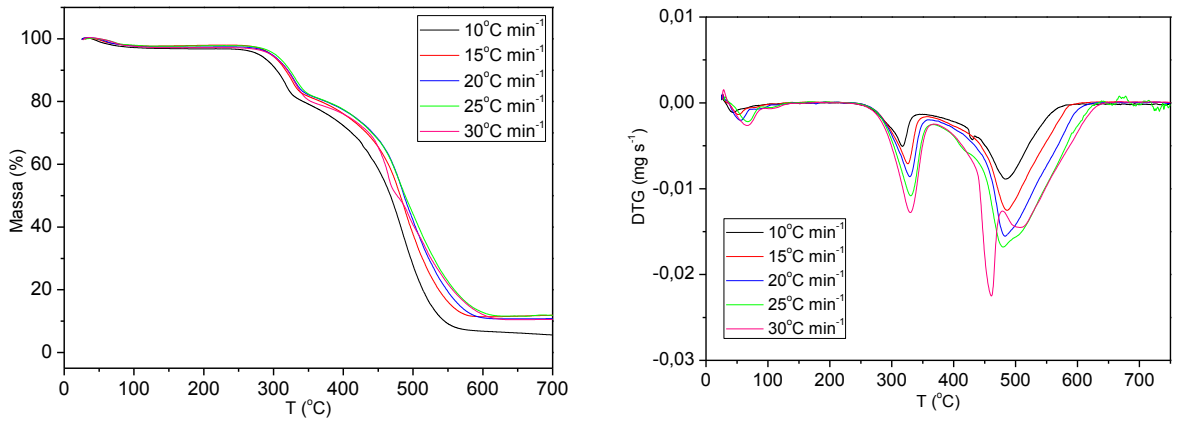
(a) (b)

Figura 117: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



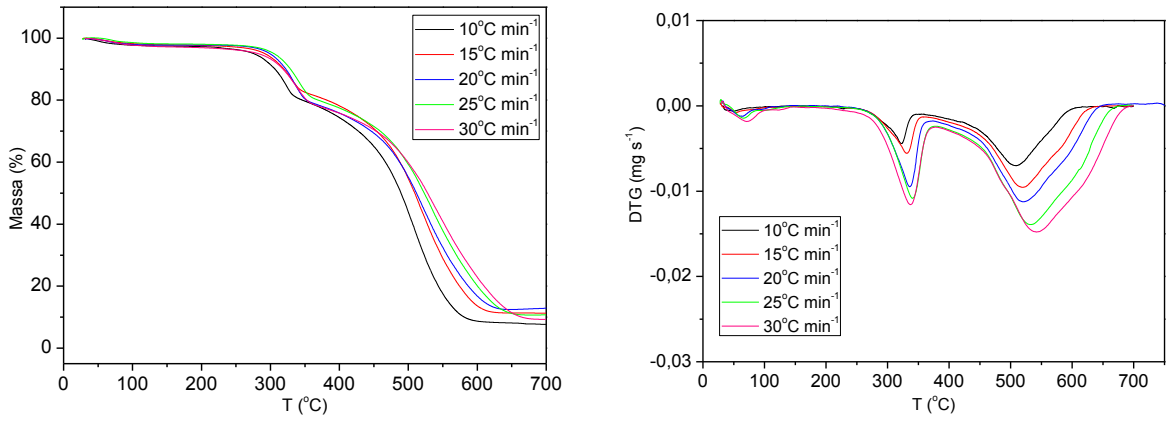
(a) (b)

Figura 118: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 80% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



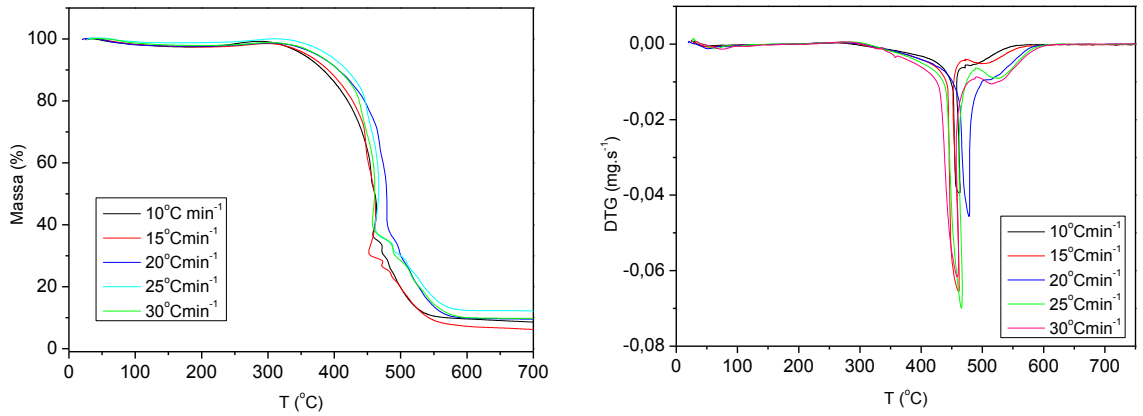
(a) (b)

Figura 119: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 60% CO_2 nas cinco razões de aquecimento.



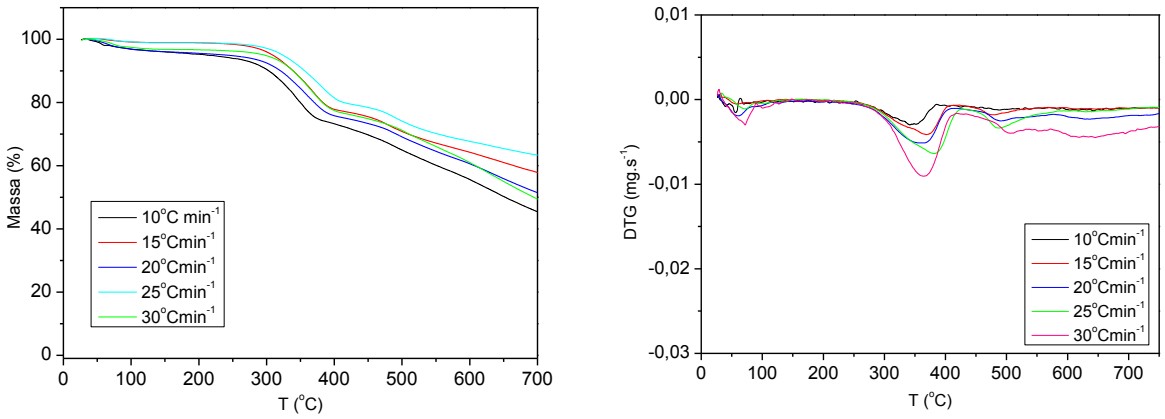
(a) (b)

Figura 120: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de ar sintético nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 121: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451, em atmosfera de 100% O_2 nas cinco razões de aquecimento.



(a) (b)

Figura 122: Curvas TG e DTG referentes à decomposição térmica da mistura de bagaço de cana com carvão CE4500, em atmosfera de N_2 nas cinco razões de aquecimento.

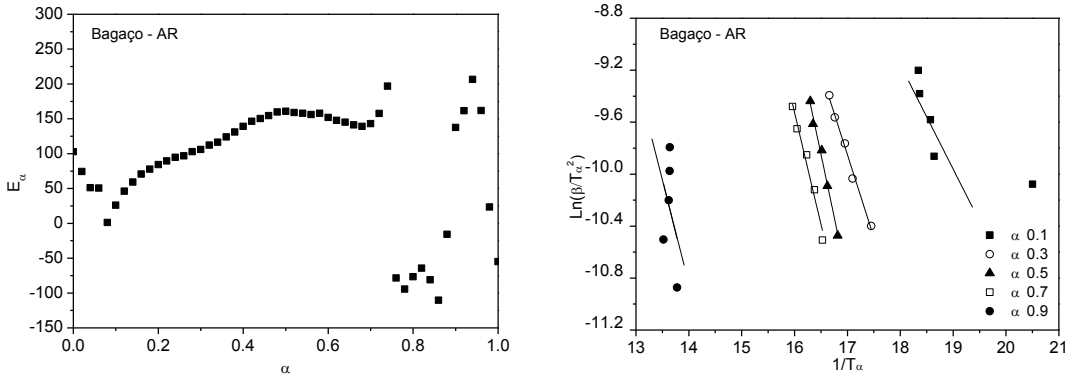
APÊNDICE 4: CURVAS E_A *VERSUS* A E LN(B/T_A^2) VERSUS 1/ TA DO BAGAÇO DE CANA, CARVÃO CE 4500, CARVÃO PSOC 1451 E MISTURAS.

No estudo cinético foram determinados os valores de energia de ativação (E_α) da decomposição térmica dos materiais em seis atmosferas de estudo.

Bagaço de cana de açúcar puro

A seguir são apresentadas as curvas de E_α versus α para conversão variando de 0 a 1 e $Ln(\beta/T\alpha^2)$ versus 1/ Tα para todos os estudos cinéticos de todos os materiais nas seis atmosferas diferentes.

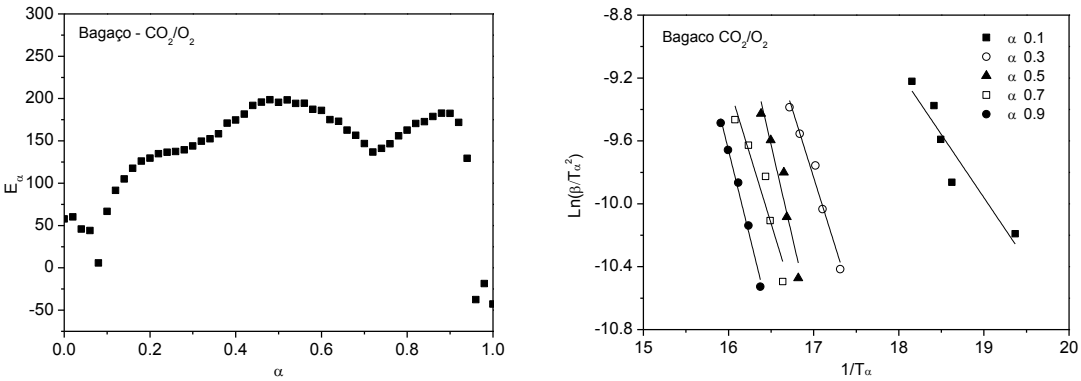
Ar sintético



(a) (b)

Figura 123: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

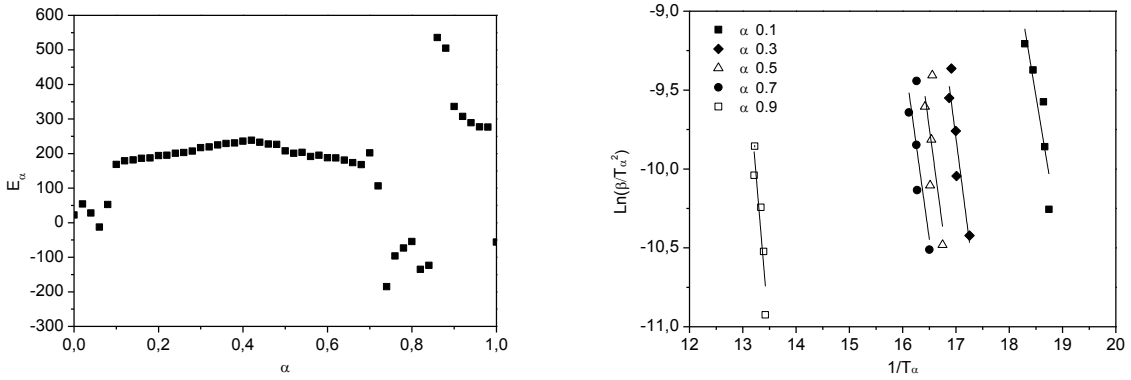
60%CO_2/40%O_2



(a) (b)

Figura 124: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

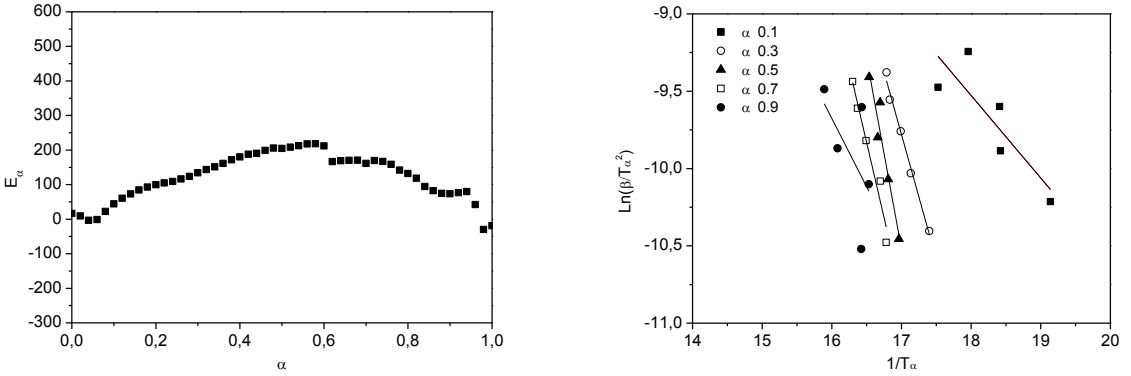
80%CO_2/20%O_2



(a) (b)

Figura 125:(a) Energia de ativação versus conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2.

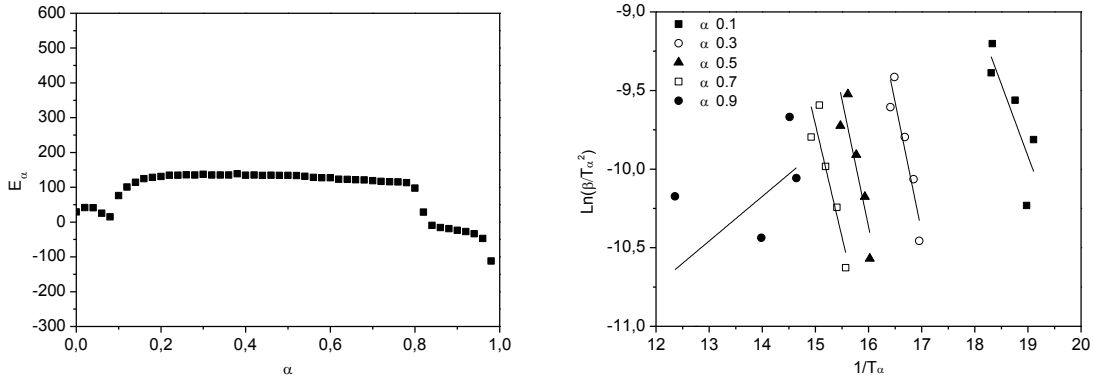
100% O_2



(a) (b)

Figura 126: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%O_2.

100% CO_2



(a) (b)

Figura 127: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%CO_2.

100% N_2

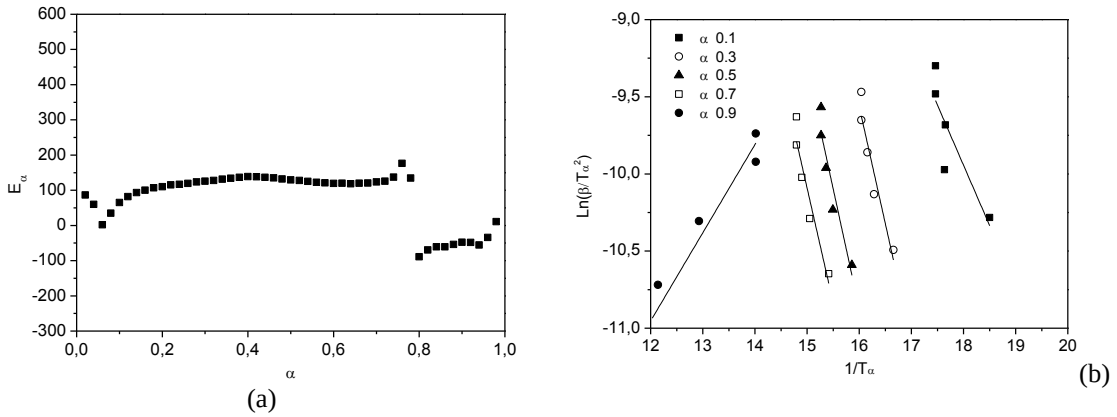


Figura 128: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana de açúcar em atmosfera de 100%N_2.

Carvão PSOC1451

Ar sintético

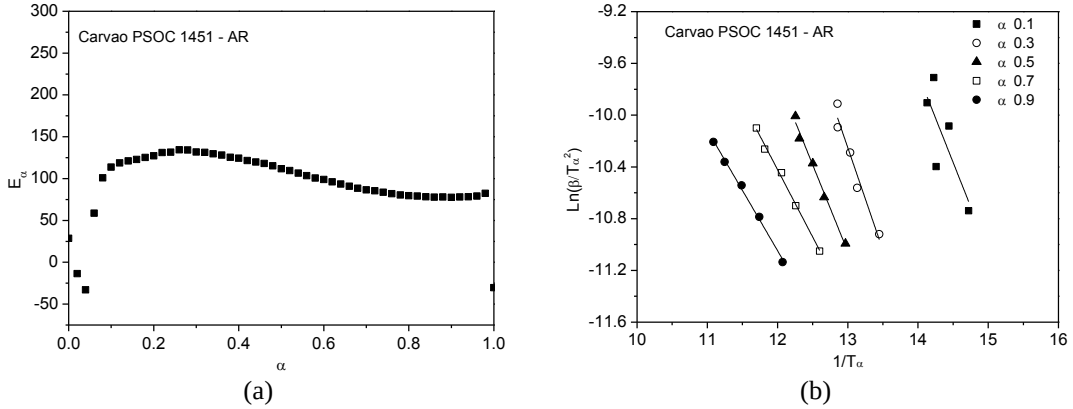


Figura 129: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de ar sintético.

60%CO_2/40%O_2

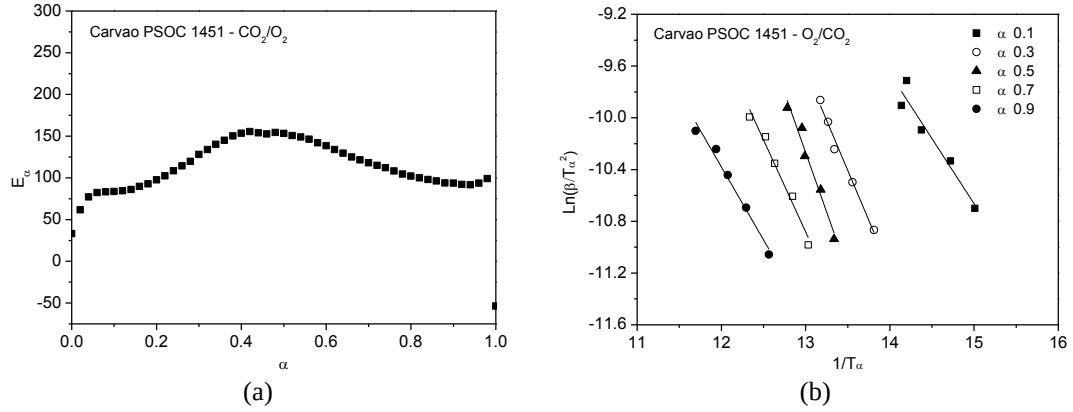
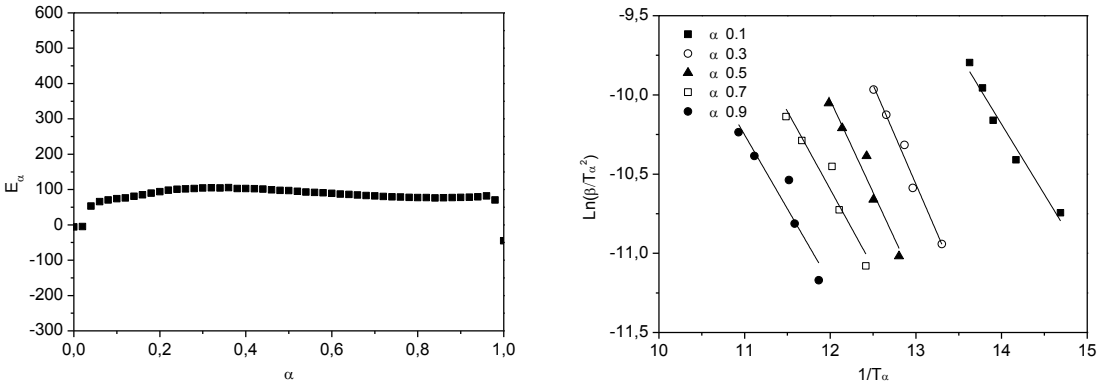


Figura 130: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

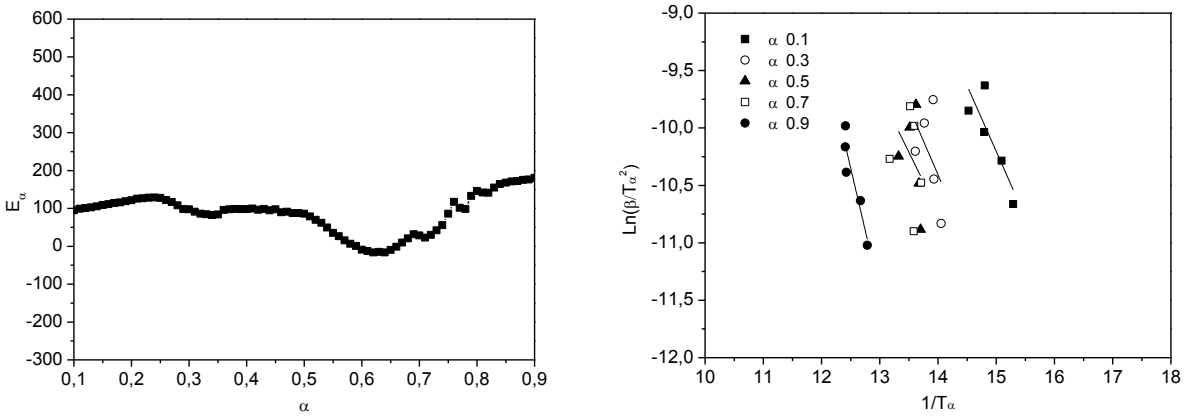
80%CO_2/20%O_2



(a) (b)

Figura 131: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2.

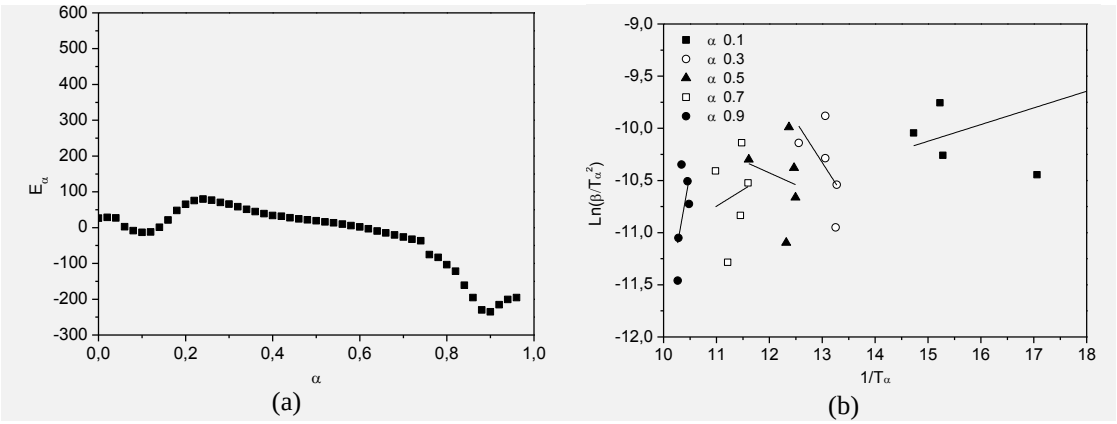
100%O_2



(a) (b)

Figura 132: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%O_2.

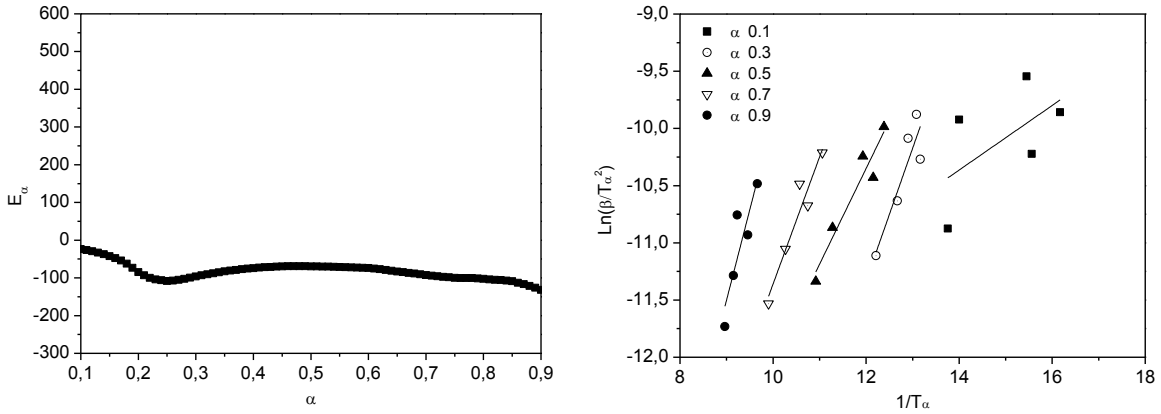
100%CO_2



(a) (b)

Figura 133: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%O_2.

100%N_2

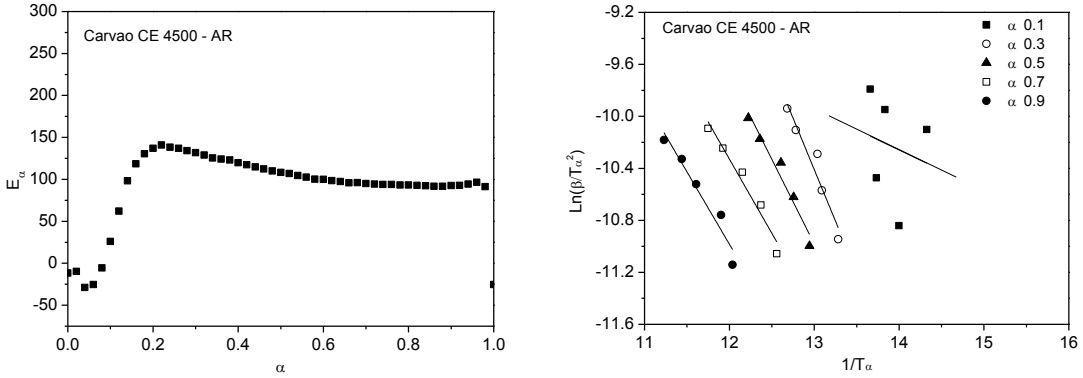


(a) (b)

Figura 134: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão PSOC 1451 em atmosfera de 100%N_2.

Carvão CE4500

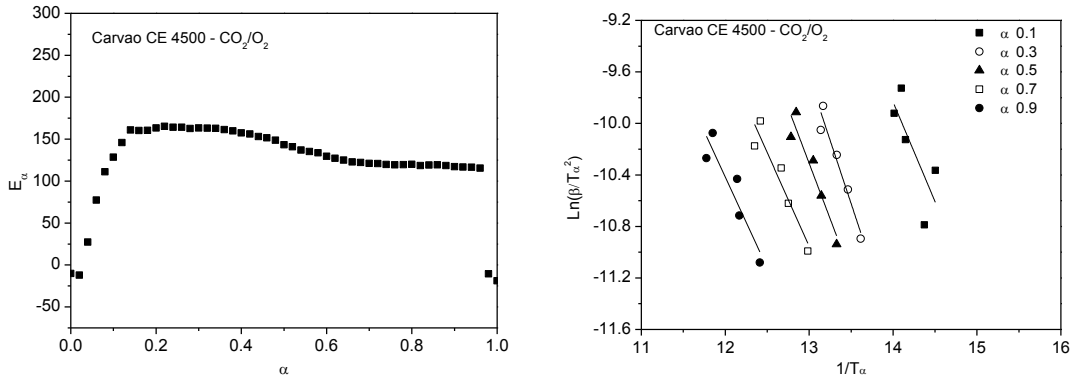
Ar sintético



(a) (b)

Figura 135: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético.

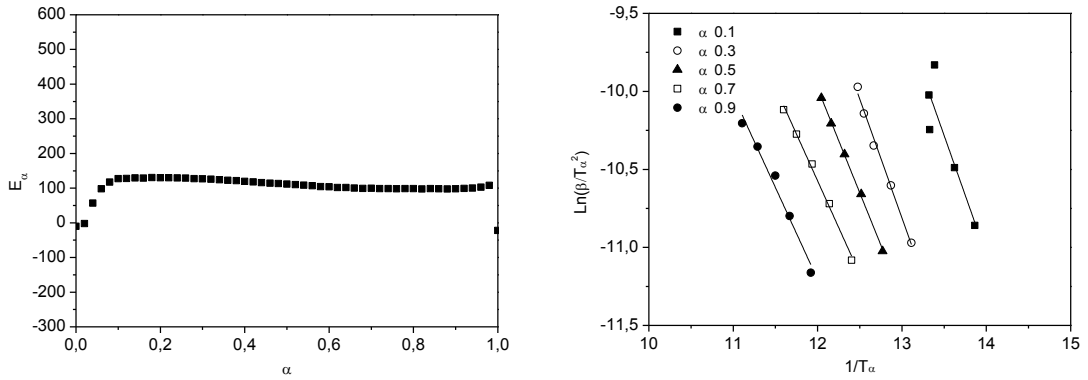
60%CO_2/40%O_2



(a) (b)

Figura 136: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

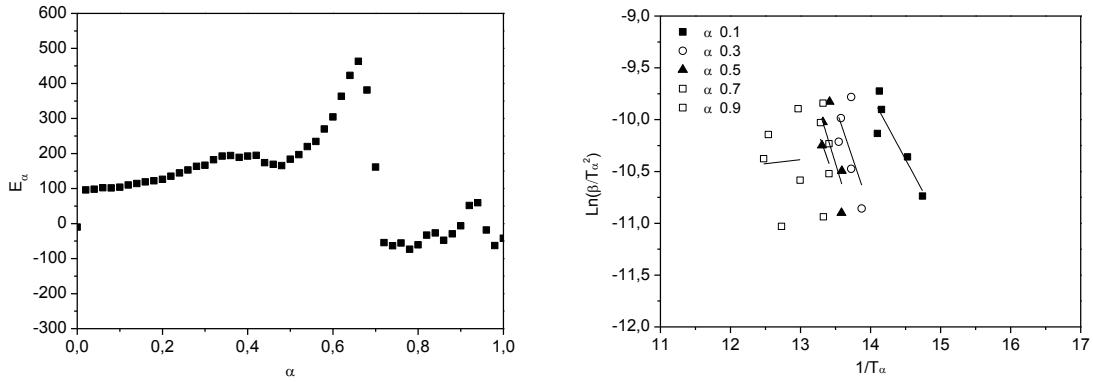
80%CO_2/20%O_2



(a) (b)

Figura 137: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2.

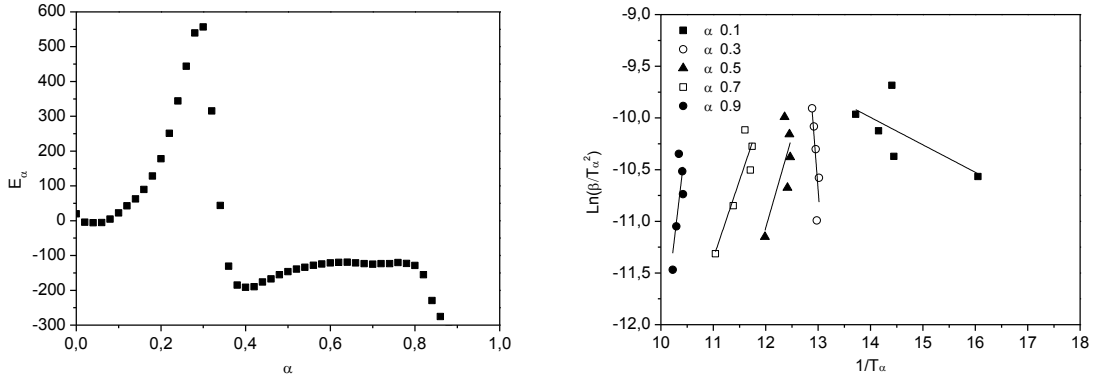
100%O_2



(a) (b)

Figura 138: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%O_2.

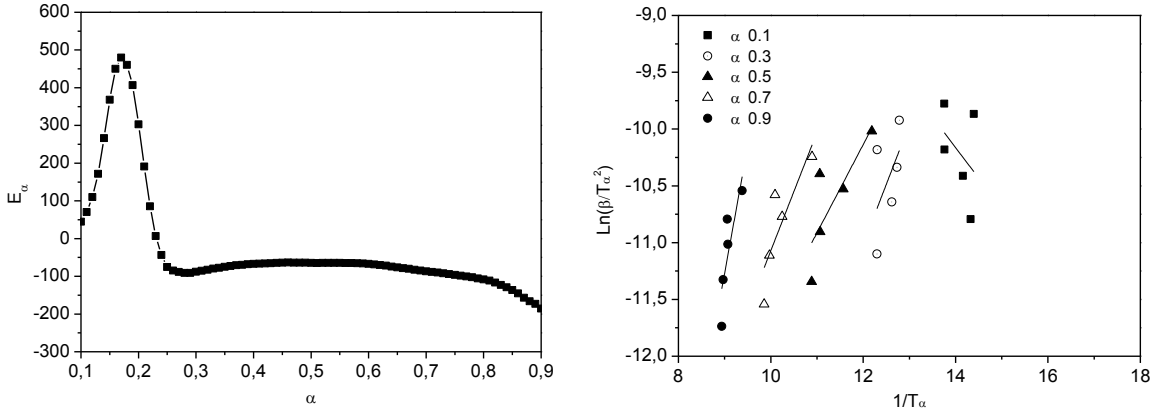
100%CO_2



(a) (b)

Figura 139: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%CO_2.

100%N_2

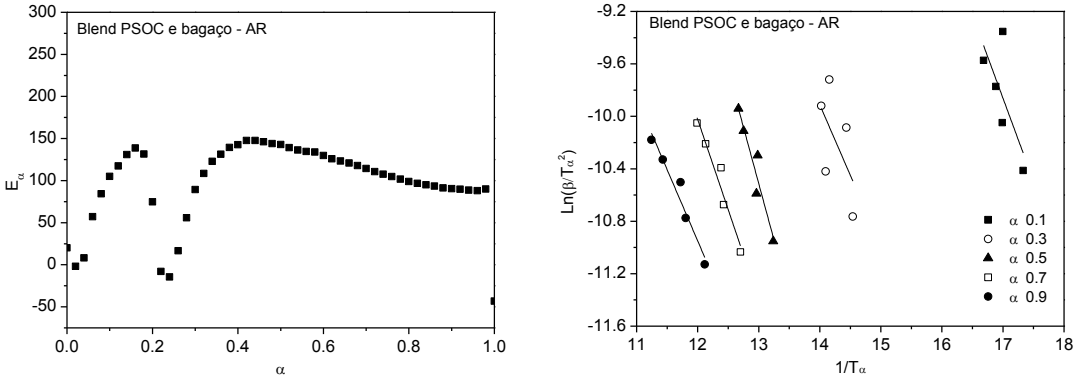


(a) (b)

Figura 140: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 100%N_2.

Mistura de bagaço de cana com carvão PSOC1451

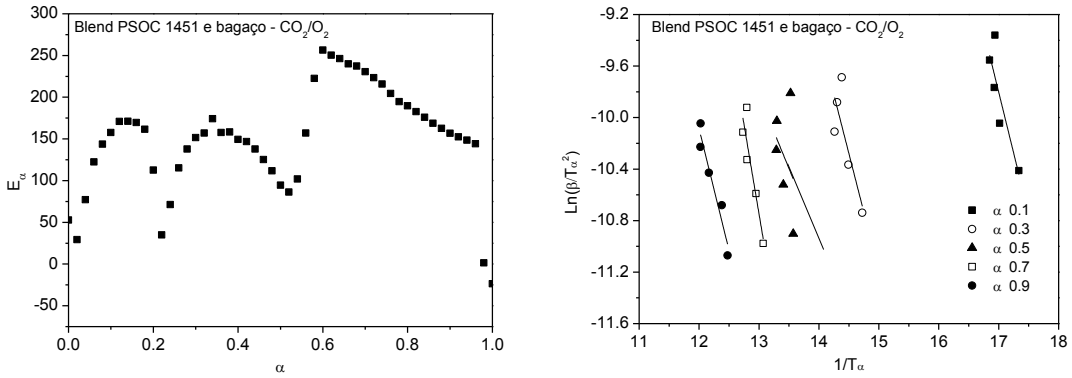
Ar sintético



(a) (b)

Figura 141: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de ar sintético.

60%CO_2/40%O_2



(a) (b)

Figura 142: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

80%CO_2/20%O_2

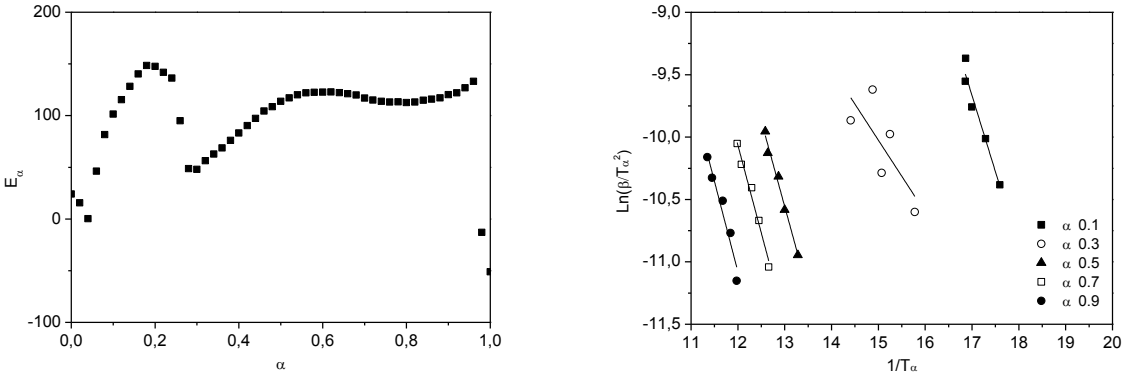
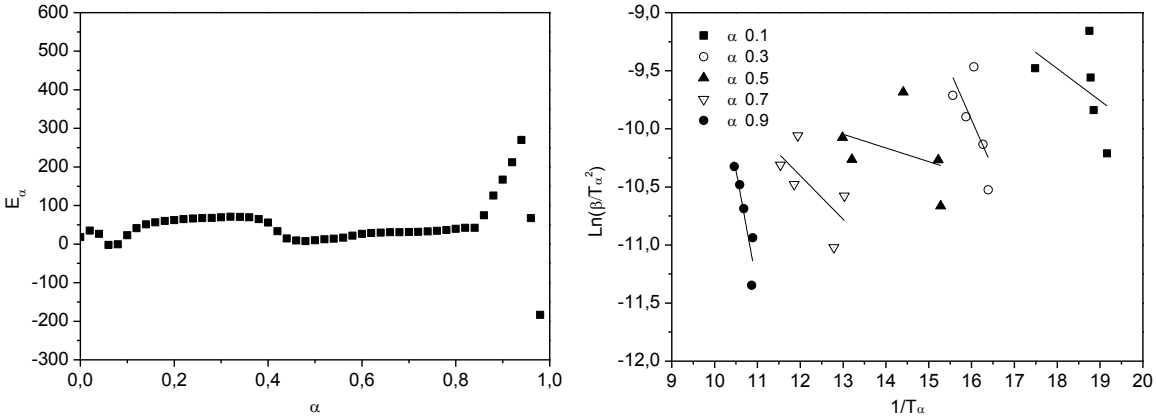


Figura 143: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2.

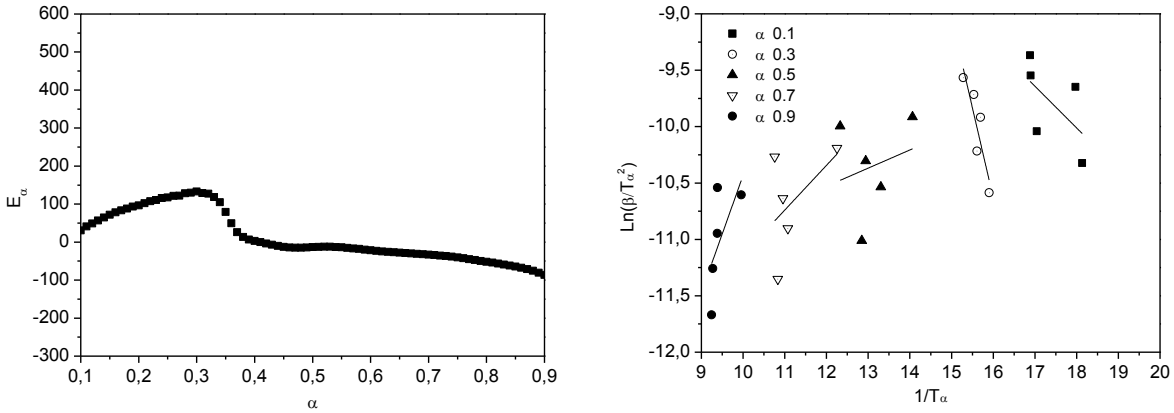
100%CO_2



(a) (b)

Figura 144: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 100%CO_2.

100%N_2

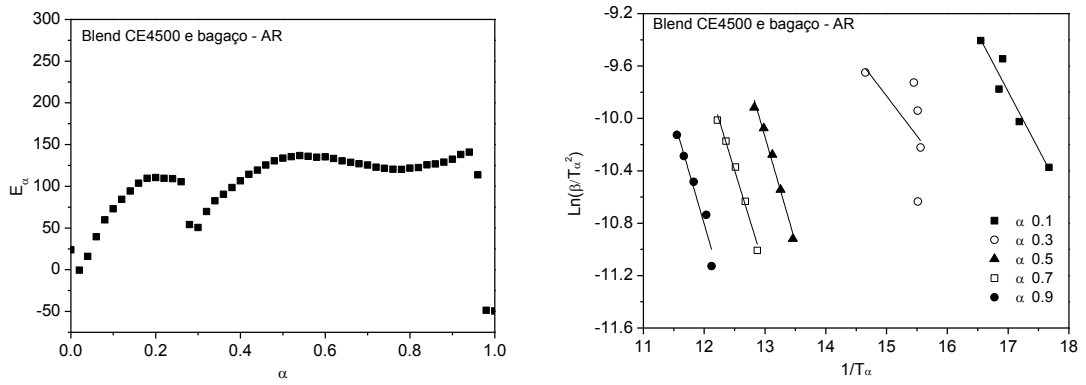


(a) (b)

Figura 145: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do blend de carvão PSOC 1451 com bagaço em atmosfera de 100%N_2.

Mistura de bagaço de cana com carvão CE4500

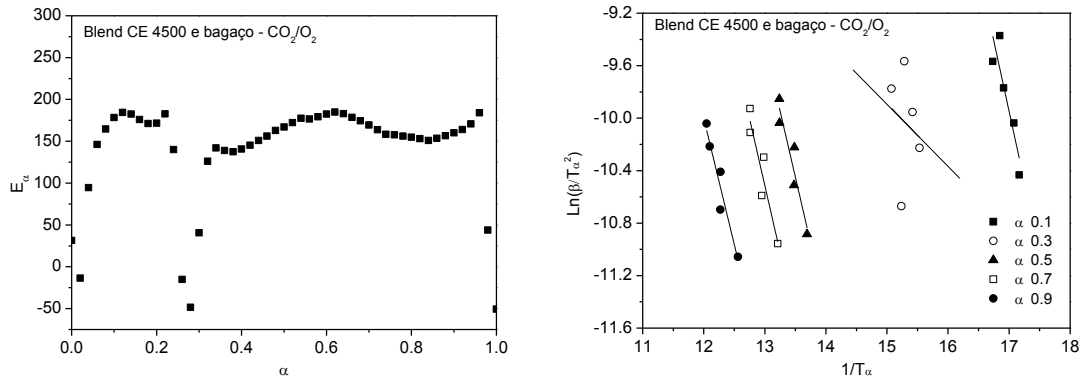
Ar sintético



(a) (b)

Figura 146: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de ar sintético.

60%CO_2/40%O_2



(a) (b)

Figura 147: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

80%CO_2/20%O_2

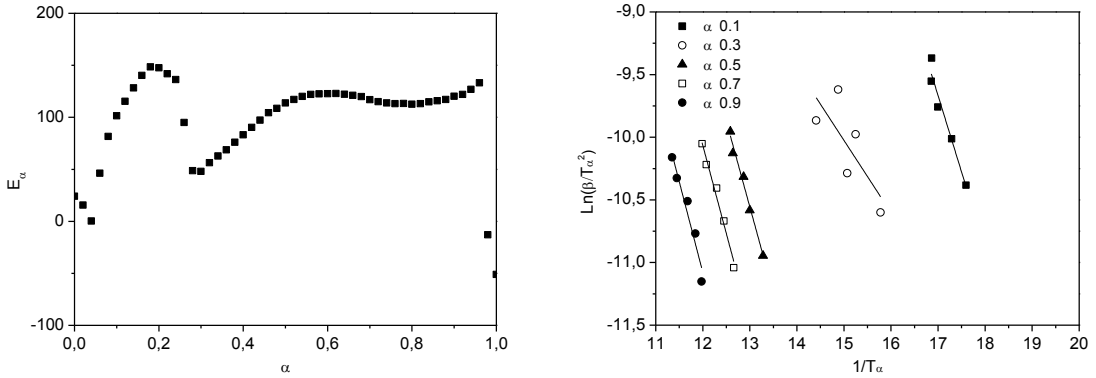


Figura 148: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.

100%CO_2

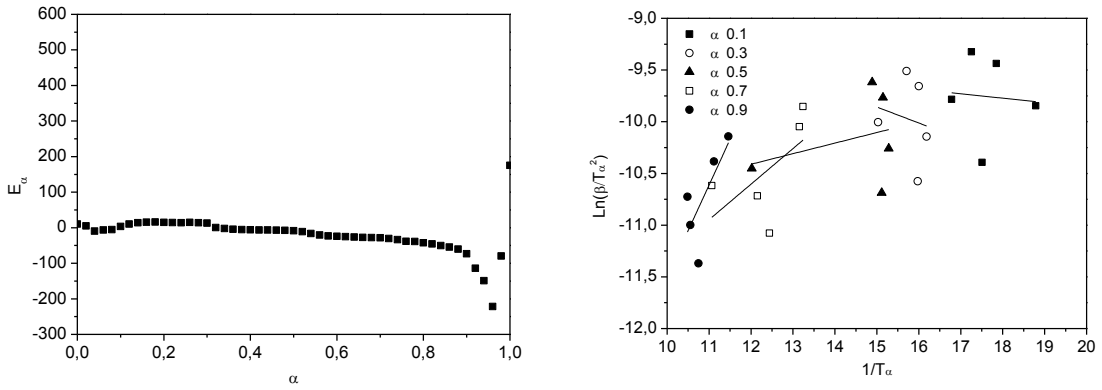
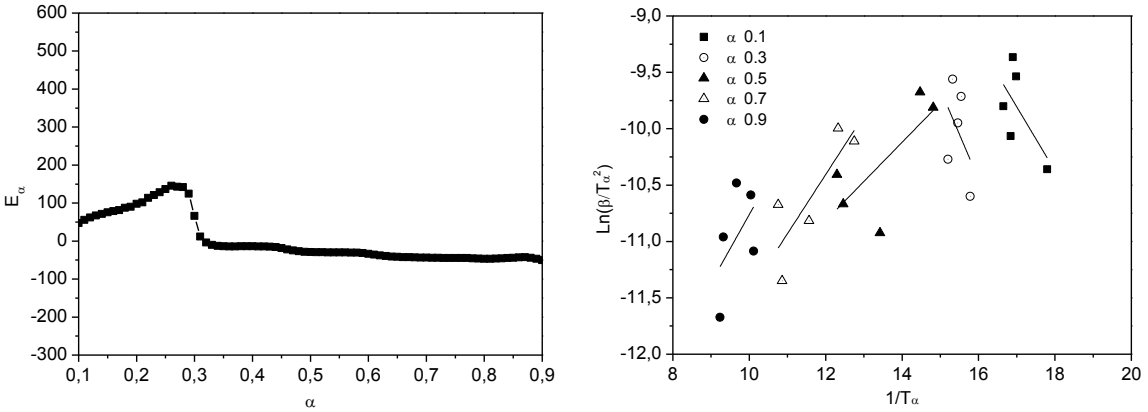


Figura 149: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 100%CO_2.

100%N_2



(a) (b)

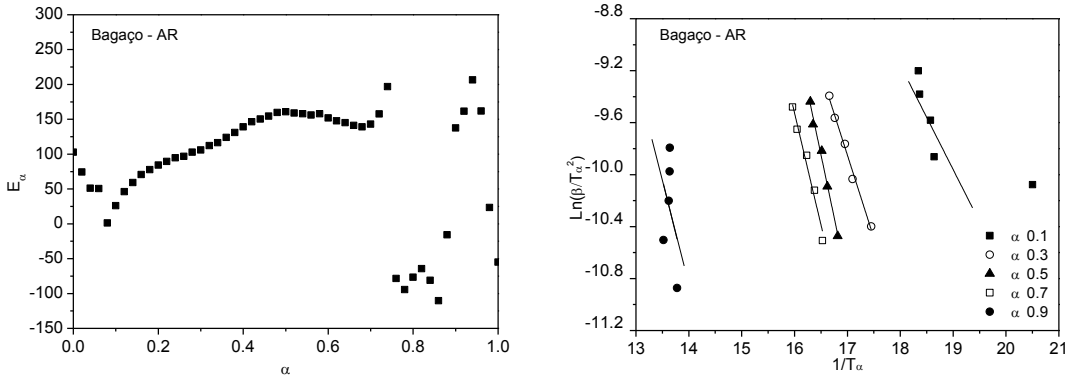
Figura 150: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica da mistura de carvão CE 4500 com bagaço em atmosfera de 100%N_2.

Estudo cinético utilizando três razões de aquecimento e em etapas

No início do desenvolvimento deste projeto todo o estudo cinético de todas as amostras, em todas as atmosferas foi analisado de forma geral, ou seja, uma única curva de energia de ativação para cada atmosfera estudada. Ao analisar dessa forma, em alguns casos, como para os carvões, obtiveram-se resultados negativos de E_α e desvios padrão elevados.

Após a análise de todos os resultados observou-se a necessidade de analisar cada etapa de decomposição térmica detalhadamente, tanto do bagaço quanto dos demais materiais.

O primeiro material a ser analisado separadamente foi o bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de ar sintético. A Figura 151 mostra o estudo da curva realizada numa única etapa.



(a) (b)

Figura 151: (a) Energia de ativação *versus* conversão e (b) logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) da decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

Para este material o estudo cinético foi dividido em três etapas relacionadas à decomposição do material lignocelulósico: a primeira, que ocorre entre 180 a 310 ^oC, a segunda, que ocorre entre 180 e 350 ^oC e a terceira, que ocorre entre 350 a 575 ^oC. A divisão das etapas é marcada de acordo com as inflexões das curvas DTG obtidas nos experimentos termogravimétricos. A Figura 152 mostra a curva TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição. Neste estudo, o evento relacionado á perda de umidade, que ocorre entre 50 e 110 ^oC não foi levado em consideração.

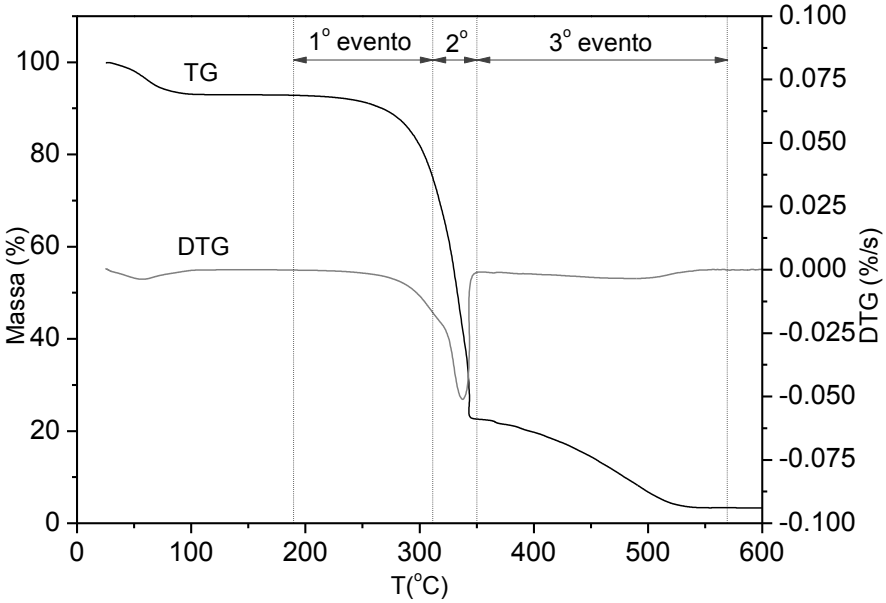
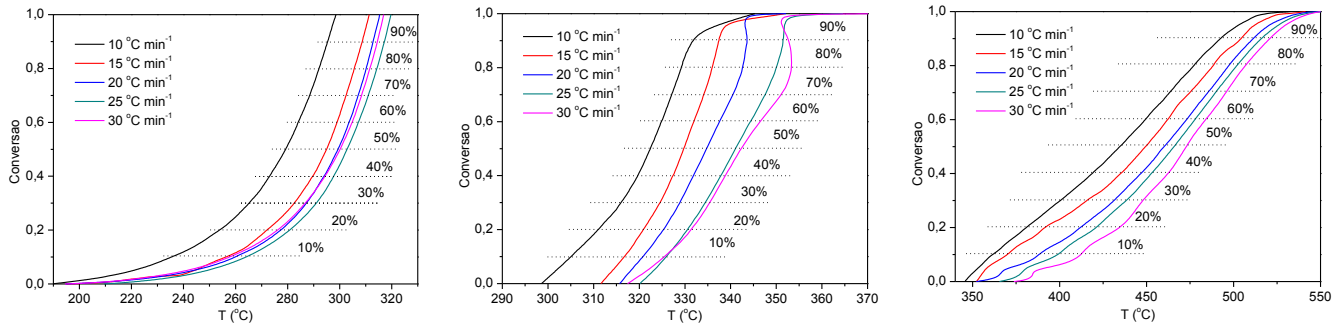


Figura 152: Curvas TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição.

As curvas de conversão nas cinco razões de aquecimento e atmosfera de ar sintético são mostradas na Figura 3 e mostra a separação dos eventos.



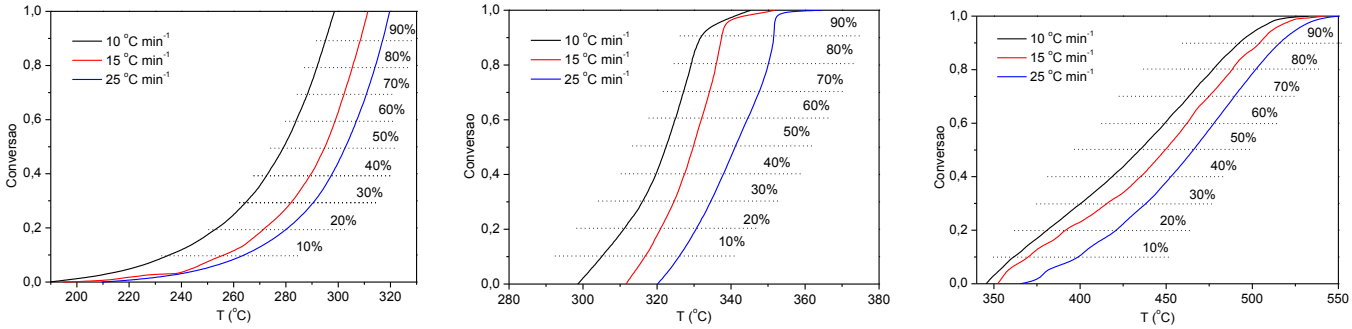
(a) (b) (c)

Figura 153:(a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento.

Observa-se que as curvas de conversão *versus* temperatura não mantem a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento, ou seja, as curvas deveriam ser apresentadas na seguinte ordem: 10, 15, 20, 25 e 30 ^{o}C min^{-1}. As curvas que apresentam problemas são em 20 e 30 ^{o}C min^{-1}. Observa-se que na primeira e segunda etapa, principalmente, estas curvas se misturam.

Se este resultado for observado em todos os materiais e atmosferas, há duas possibilidades para melhorar os resultados: 1- refazer o estudo cinético aplicando apenas três razões de aquecimento ou, 2- refazer os experimentos termogravimétricos.

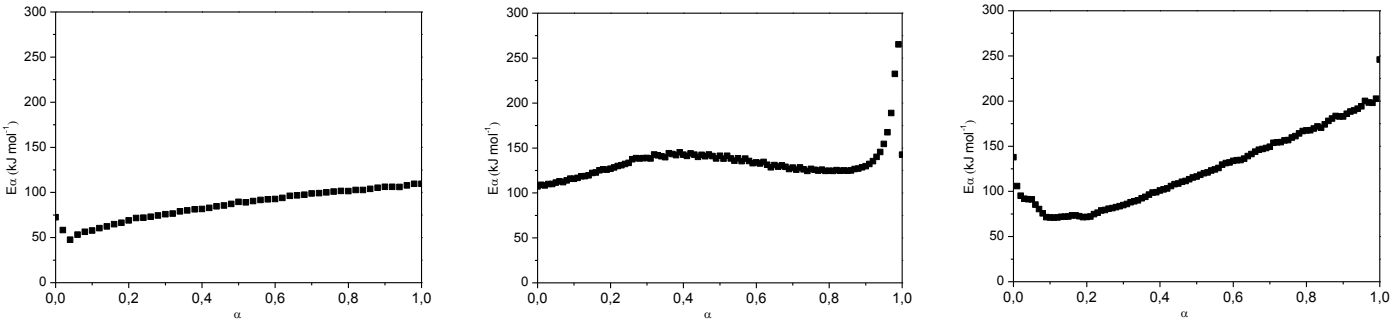
Ao refazer o estudo cinético usando apenas três razões de aquecimento, os novos resultados apresentam desvios padrão menores e curvas de energia de ativação (E_{α}) estáveis. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e Figura 154 e Figura 155.



(a) (b) (c)

Figura 154: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento.

Observa-se na Figura 154 que a ordem de ocorrência das curvas de conversão mantem a sequência de acordo com a razão de aquecimento. A Figura 155 mostras as curvas E_{α} versus α com os perfis de cada evento de decomposição.



(a) (b) (c)

Figura 155: (a) primeiro evento de decomposição, (b) segundo evento e (c) terceiro evento.

As curvas de E_α versus α apresentam perfis estáveis, sem a ocorrência de picos causados pelas mudanças de mecanismo das reações. Os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético.

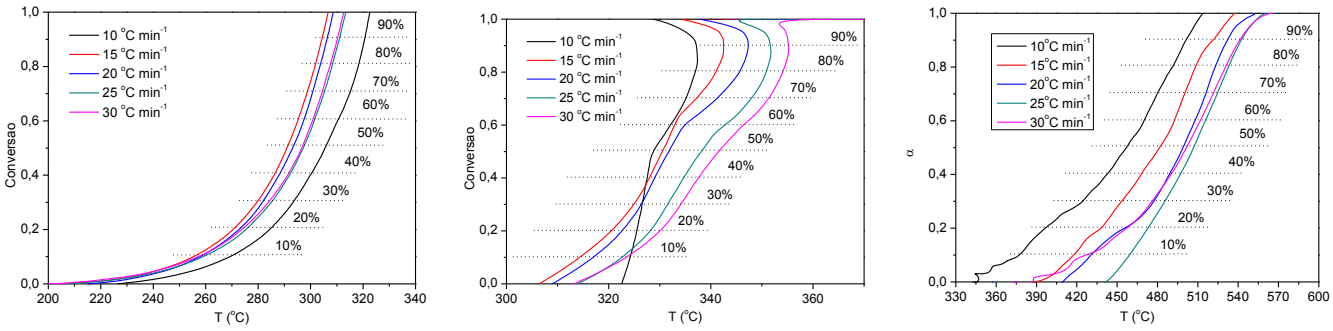
Ar	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	44,98	110,55	86,45	16,74
Evento 2	108,25	265,31	135,08	20,16
Evento 3	70,00	270,46	124,58	41,29

Comparando os resultados obtidos anteriormente para o bagaço de cana avaliado em uma única etapa – apresentados no relatório 2 (com os valores mínimo, máximo, médio e de desvio padrão, respectivamente, de -120,80; 200,32; 91,68 e 83,92 kJ mol^{-1}) observa-se que os novos valores são coerentes com a literatura e os desvios são muito menores (70% menor). Sendo assim, tomando como base os valores dos desvios padrão e destacando que não se obteve valores negativos de E_α, fica evidente que o segundo estudo, realizado em etapas e com três razões de aquecimento, apresenta valores mais coerentes e confiáveis.

Desta forma, foram realizados os mesmos estudos para as demais atmosferas e materiais.

60% CO_2/40%O_2

A Figura 156 mostra a curva TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição para a atmosfera de 60%CO_2/40%O_2.



(a) (b) (c)

Figura 156: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 60%CO_2 e cinco razões de aquecimento.

Observa-se na Figura 156 que, para o primeiro e segundo evento as curvas feitas nas razões de aquecimento de 10 e 30 $^oC\ min^{-1}$ não estão coerentes com a ordem de ocorrência. Para o terceiro evento, as curvas que não estão coerentes são as feitas a 20 e 30 $^oC\ min^{-1}$.

Sendo assim, os experimentos a 10$^oC\ min^{-1}$ e 15 $^oC\ min^{-1}$ foram refeitos para manter o estudo com a mesma sequencia de razões de aquecimento: 10, 15 e 25$^oC\ min^{-1}$.

80%CO_2/20%O_2

A Figura 157 mostra a curva TG e DTG do bagaço de cana e as divisões das etapas de decomposição para a atmosfera de 80%CO_2/20%O_2. Neste estudo, o evento relacionado á perda de umidade, que ocorre entre 50 e 110 ^oC não foi levado em consideração.

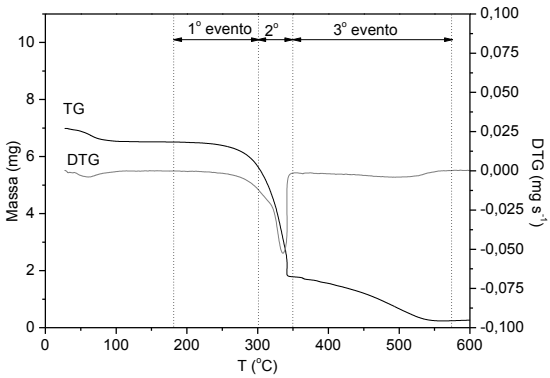


Figura 157: Curvas TG e DTG do bagaço de cana de açúcar, em atmosfera de 80%CO_2/20% com as divisões dos eventos de decomposição térmica tomados para o estudo cinético.

As curvas de conversão nas cinco razões de aquecimento e atmosfera de 80%CO_2 são mostradas na Figura 158.

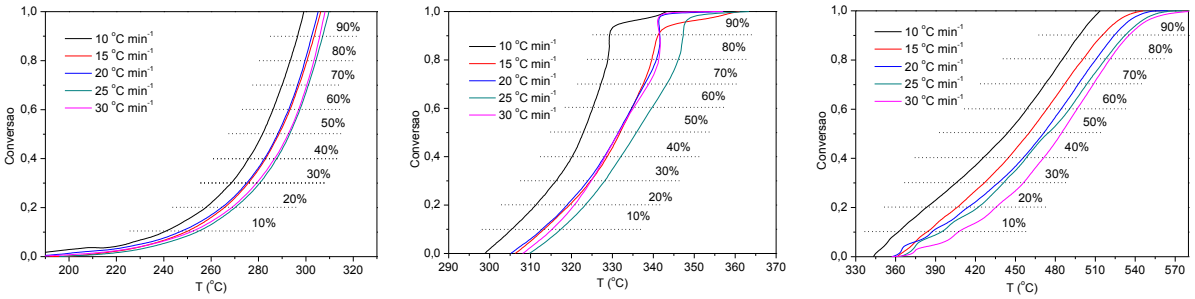


Figura 158: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 80%CO_2 e cinco razões de aquecimento.

Assim como no caso dos experimentos feitos em atmosfera de ar sintético, observa-se que as curvas de conversão *versus* temperatura não mantém a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento, ou seja, as curvas deveriam ser apresentadas na seguinte ordem: 10, 15, 20, 25 e 30 $^oC\ min^{-1}$. As curvas que apresentam problemas são feitas em 20 e 30 $^oC\ min^{-1}$. Observa-se que na primeira e segunda etapa, principalmente, estas curvas se misturam.

A Figura 159 apresenta as curvas de E_α versus α das três etapas separadas da decomposição do bagaço em atmosfera de 80%CO_2.

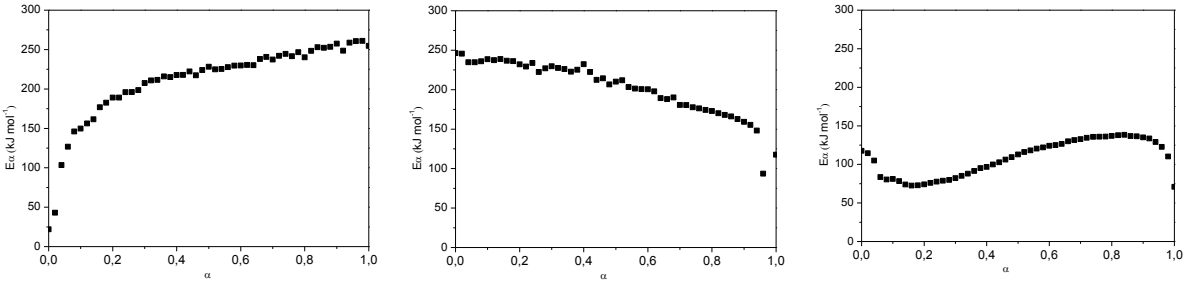


Figura 159: Curvas de Eα versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 e (c) etapa 3 da decomposição do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2.

As curvas de E_α versus α apresentam perfis estáveis, sem a ocorrência de picos causados pelas mudanças de mecanismo das reações.

A Tabela 27 mostra os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão de E_α em cada etapa de decomposição térmica.

Tabela 27: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2.

80%CO_2	Valor mínimo ($kJ\ mol^{-1}$)	Valor máximo ($kJ\ mol^{-1}$)	Média ($kJ\ mol^{-1}$)	Desvio padrão ($kJ\ mol^{-1}$)
Evento 1	40,08	262,54	217,34	47,51
Evento 2	-14,49	250,67	196,30	46,31
Evento 3	70,92	139,43	108,20	23,17

Ao refazer o estudo cinético usando apenas três razões de aquecimento, os novos resultados apresentam desvios padrão menores e curvas de energia de ativação (E_α) estáveis. Os resultados são mostrados na Tabela 28, Figura 160 e 28.

Tabela 28: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de Eα considerando os três eventos de decomposição térmica do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2 - três razões de aquecimento.

80%CO_2	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	38,67	224,18	188,07	38,87
Evento 2	93,35	214,22	177,02	26,96
Evento 3	75,42	132,42	109,28	17,99

As curvas de conversão nas três razões de aquecimento e atmosfera de 80%CO_2 são mostradas na Figura 160.

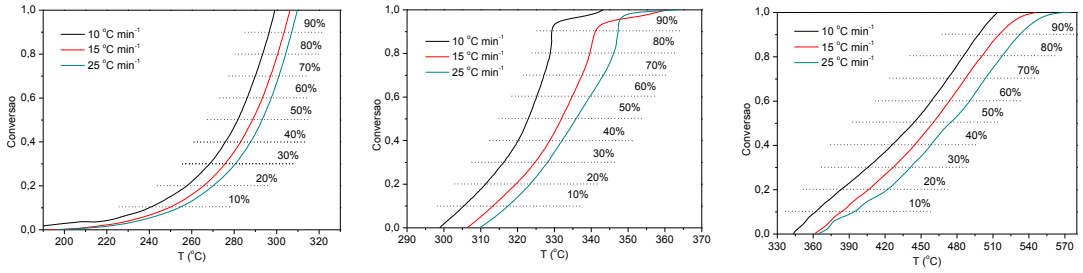


Figura 160: (a) primeiro evento de decomposição térmica do bagaço de cana, (b) segundo evento e (c) terceiro evento – atmosfera de 80%CO_2 e três razões de aquecimento.

A Figura 161 apresenta as curvas de E_α versus α das três etapas separadas da decomposição do bagaço em atmosfera de 80%CO_2 feitas com três razões de aquecimento.

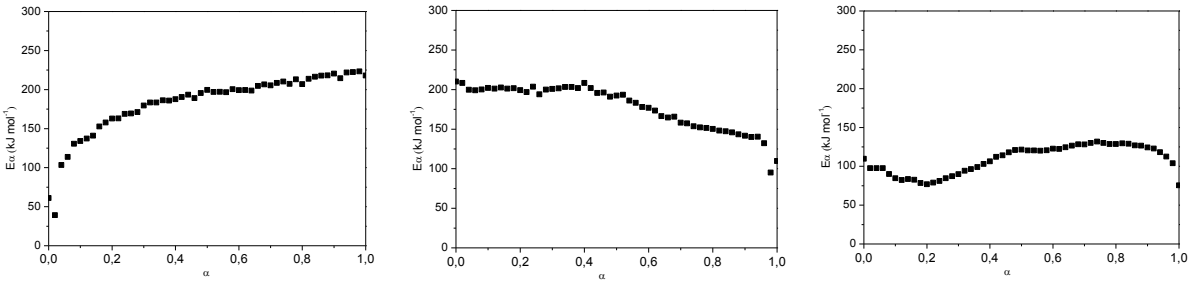


Figura 161: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 e (c) etapa 3 da decomposição do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2 com três razões de aquecimento.

Observa-se que as curvas apresentam a sequencia correta de ocorrência, de acordo com a razão de aquecimento Figura 160), os valores de E_α apresentam-se todos positivos e com desvios padrão baixos (Tabela 2) e, as curvas de E_α versus α (Figura 161) não apresentam picos e mudanças de mecanismos no decorrer de cada etapa, indicando que as mesmas foram tomadas nos intervalos corretos de ocorrência.

Carvão CE 4500

Ar sintético

Para este material o estudo cinético foi dividido em duas etapas relacionadas à decomposição do material volátil, que ocorre entre aproximadamente 320 e 560 ^{o}C, e do carbono fixo, que ocorre entre 560 a 690 (razão de aquecimento de 25 ^{o}C min^{-1} e atmosfera de ar sintético). A divisão das etapas é marcada de acordo com as inflexões das curvas DTG obtidas nos experimentos termogravimétricos. A Figura 162 mostra a curva TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição. Neste estudo, o evento relacionado á perda de umidade, que ocorre entre 50 e 110 ^{o}C não foi levado em consideração.

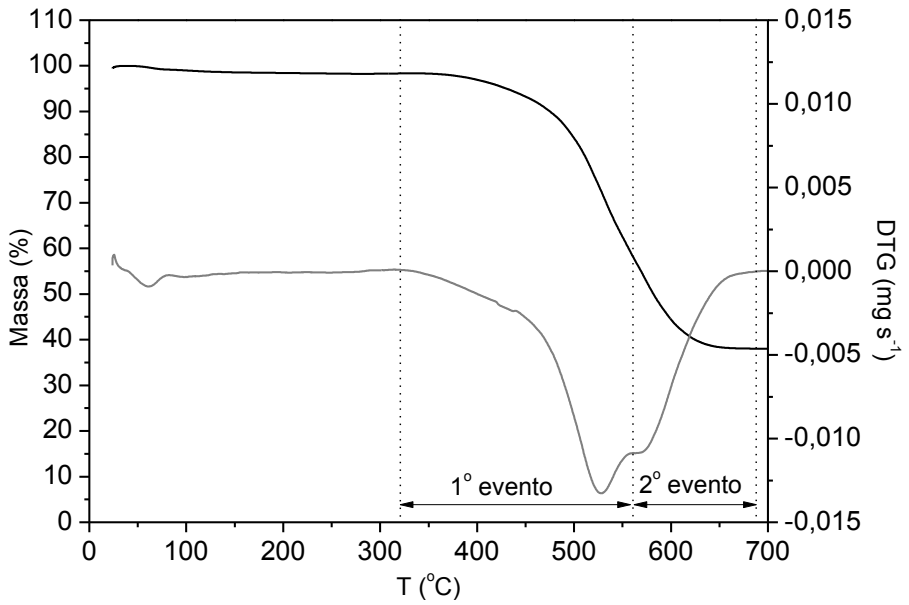


Figura 162: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição – 25°C min^{-1}, atmosfera de ar.

As curvas de conversão nas cinco razões de aquecimento e atmosfera de ar sintético são mostradas na Figura 163.

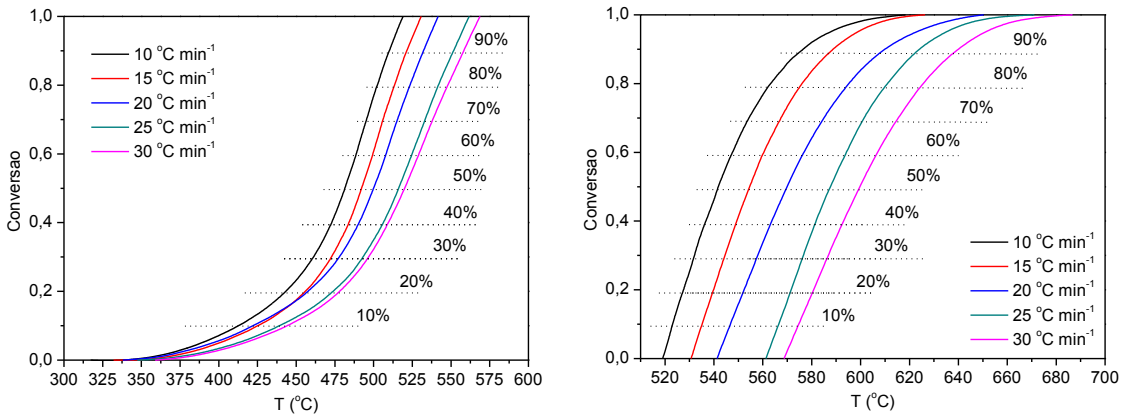


Figura 163: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e cinco razões de aquecimento.

Observa-se que as curvas de conversão *versus* temperatura mantem a sequência de ocorrência de acordo com a razão de aquecimento.

A Figura 164 apresenta as curvas de E_α versus α das duas etapas separadas da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético.

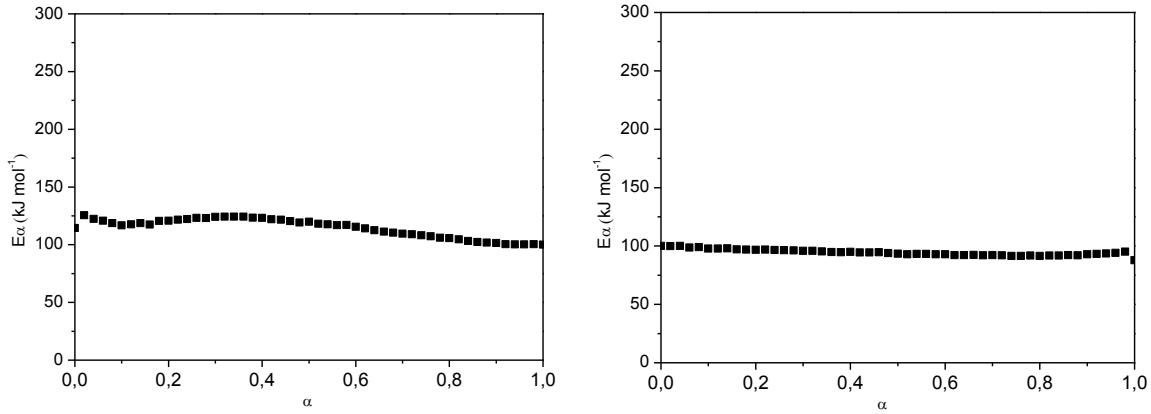


Figura 164: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com cinco razões de aquecimento.

A Tabela 29 mostra os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão de E_α em cada etapa de decomposição térmica.

Tabela 29: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – cinco razões de aquecimento.

Ar	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	99,71	131,73	114,49	8,22
Evento 2	87,85	100,80	94,32	2,47

Observa-se que os desvios apresentam valores pequenos. Todos os valores apresentados são positivos.

Para manter a sequencia das análises, foram feitos outro estudo cinético considerando três razões de aquecimento. A Figura 165 mostra as curvas de conversão nas três razões de aquecimento 10, 15 e 25 ^{o}C min^{-1} e atmosfera de ar sintético

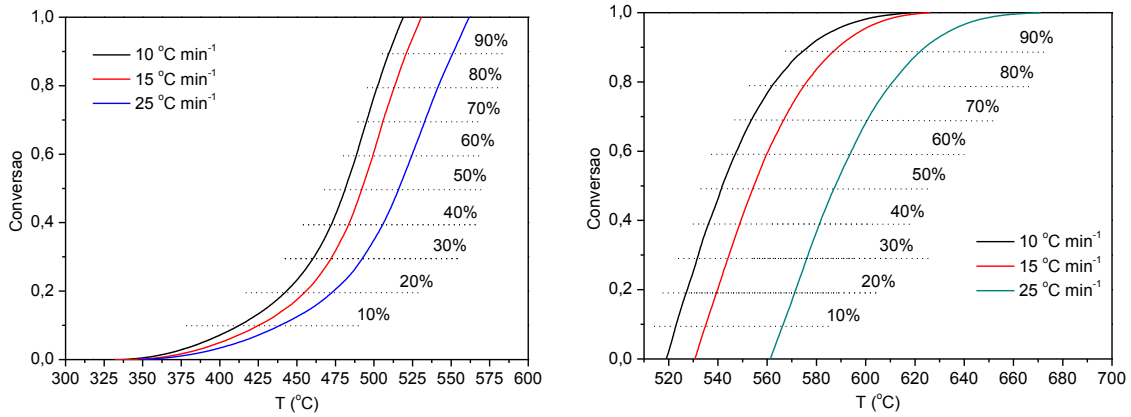


Figura 165: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500, (b) segundo evento– atmosfera de ar sintético e três razões de aquecimento.

A Figura 166 apresenta as curvas de E_α versus α das duas etapas separadas da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético, considerando três razões de aquecimento.

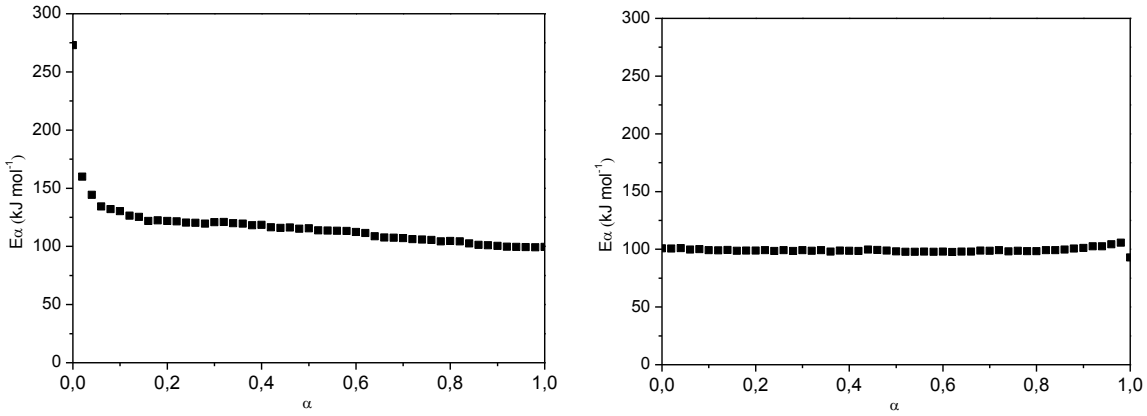


Figura 166: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1 e (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético com três razões de aquecimento.

A Tabela 30 mostra os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão de E_α em cada etapa de decomposição térmica do carvão CE 4500 em ar sintético, com três razões de aquecimento.

Tabela 30: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de ar sintético – três razões de aquecimento.

Ar	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	99,19	272,98	113,71	15.07
Evento 2	92,83	105,81	99,27	1,59

80%CO_2/20%O_2

A Figura 167 mostra a curva TG e DTG do carvão CE 4500 e as divisões das etapas de decomposição para a atmosfera de 80%CO_2/20%O_2.

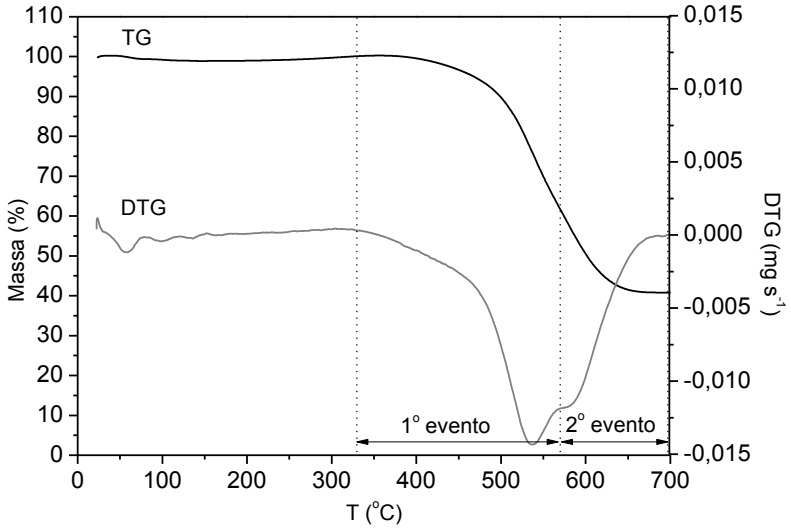


Figura 167: Curvas TG e DTG do carvão CE 4500, em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 com as divisões dos eventos de decomposição térmica tomados para o estudo cinético.

As curvas de conversão nas cinco razões de aquecimento e atmosfera de 80%CO_2 são mostradas na Figura 168.

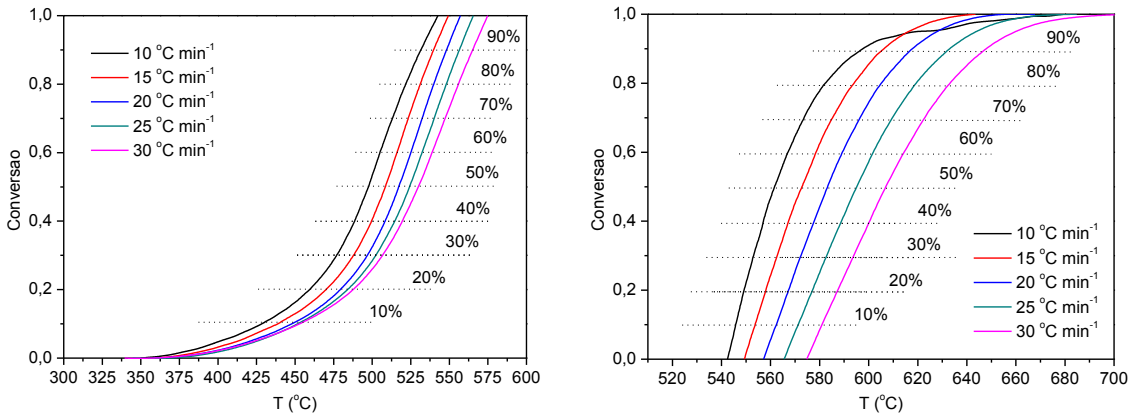


Figura 168: (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500 e (b) segundo evento– atmosfera de 80%CO_2 e cinco razões de aquecimento.

Observa-se que para esta atmosfera, a curva feita a 10 ^{o}C min^{-1} apresenta diferente das demais feitas nas outras razões de aquecimento.

A Figura 169 apresenta as curvas de E_{α} versus α das duas etapas separadas da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2.

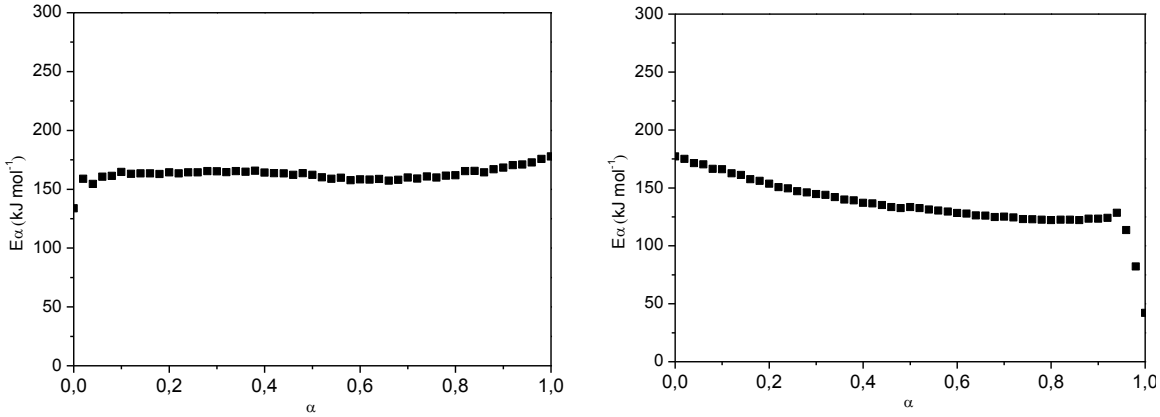


Figura 169: Curvas de E_α versus α (a) etapa 1, (b) etapa 2 da decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2.

As curvas de E_α versus α apresentam perfis estáveis, sem a ocorrência de picos causados pelas mudanças de mecanismo das reações.

A Tabela 31 mostra os valores mínimos, máximos, médios e os desvios padrão de Eα em cada etapa de decomposição térmica.

Tabela 31: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – cinco razões de aquecimento.

80%CO_2	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	152,51	179,33	163,47	4,55
Evento 2	33,24	178,85	134,87	20,56

Três razões de aquecimento

Ao fazer o estudo cinético com três razões de aquecimento (10,15 e 25), considerando que a curva feita a 10°C min^{-1} apresenta problema na segunda etapa de decomposição do carvão CE 4500, observa-se que os valores de E_α apresentaram um desvio maior, com valor mínimo negativo (Tabela 32).

Tabela 32: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – três razoes de aquecimento.

	80%CO_2	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
10, 15 e 25	Evento 1	136,77	211,02	168,40	14,41
	Evento 2	-28,82	206,90	150,93	30,87
15, 20 e 25	Evento 1	135,34	170,72	155,63	5,89
	Evento 2	69,33	170,39	127,65	16,79

Desconsiderando a curva feita a 10°C min^{-1}e refazendo o estudo cinético com as curvas feitas a 15, 20 e 25 °C min^{-1}, os resultados apresentam desvio menor e não apresenta valores negativos.

No entanto, para manter as mesmas razões de aquecimento para todos os estudos cinéticos de todas as amostras e atmosferas, a curva de 10 °C min^{-1} será repetida. Desta forma, estabelece-se que para este estudo as razões escolhidas são 10, 15 e 25 °C min^{-1}.

As curvas de conversão substituindo o experimento feito a 10 °C min^{-1} são mostradas na Figura 170.

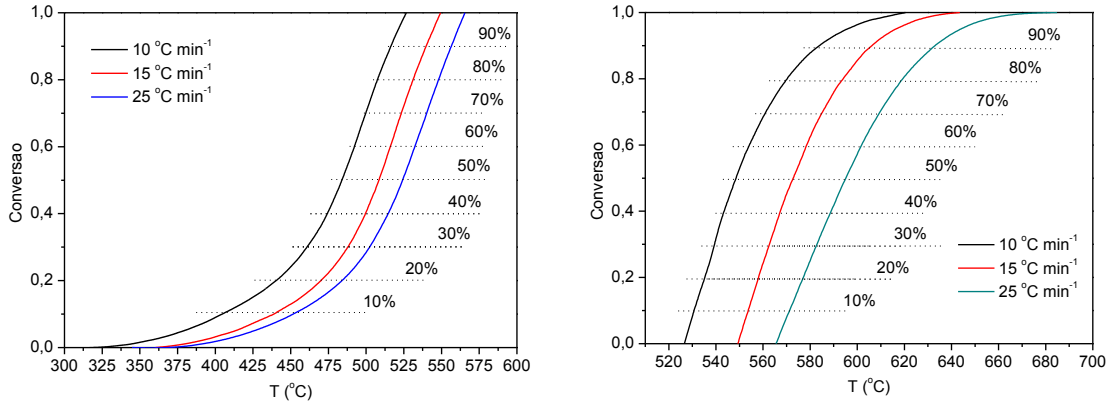


Figura 170: Curvas de conversão (a) primeiro evento de decomposição térmica do carvão CE 4500 e (b) segundo evento– atmosfera de 80%CO_2 e três razões de aquecimento.

Tabela 33: Valores mínimos, máximos, médios e desvio padrão de E_α considerando os dois eventos de decomposição térmica do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 – três razoes de aquecimento após a substituição de novos experimentos termogravimétricos.

80%CO_2	Valor mínimo (kJ mol^{-1})	Valor máximo (kJ mol^{-1})	Média (kJ mol^{-1})	Desvio padrão (kJ mol^{-1})
Evento 1	51,80	117,20	94,49	17,11
Evento 2	84,86	116,07	106,01	4,65

Sendo assim, os perfis das curvas Eα versus α são mostrados na e apresentam-se mais estáveis.

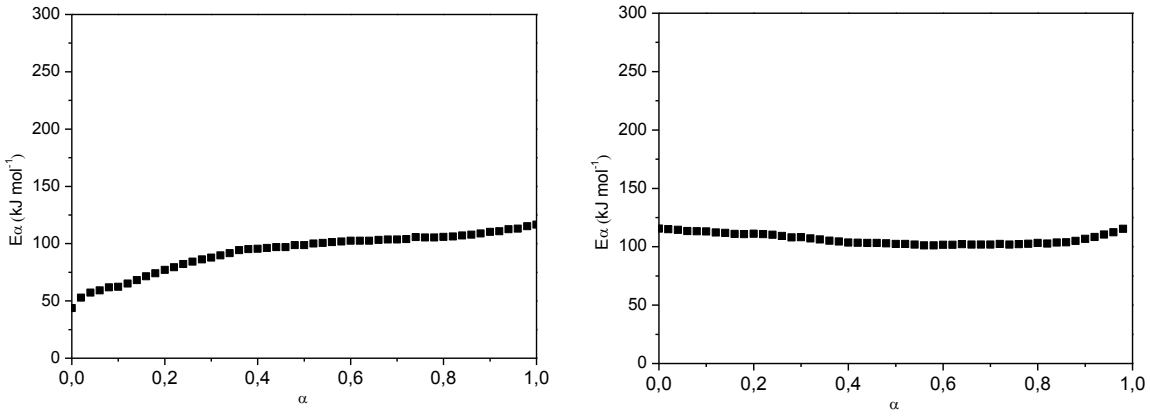


Figura 171: Curvas Eα versus α relacionas a (a) primeiro evento de decomposição e (b) segundo evento de decomposição do carvão CE 4500 em atmosfera de 80%CO_2 após a substituição de novos experimentos termogravimétricos.

Resumindo os novos estudos de energia de ativação, realizados para todos os materiais, a Tabela 34 mostra os valores de E_α de todas as amostras estudadas em atmosferas de ar sintético e 80% CO_2/20% O_2.

Tabela 34: Resumo dos valores de Eα calculados para o bagaço de cana, carvão CE 4500 e PSOC 1451.

Materiais	**Etapas**	**80% N_2/20% O_2**				**80% CO_2/20% O_2**			
		Min	Max	Média	DV	Min	Max	Média	DV
Bagaço de cana	1ª	58	106	**86**	13	134	220	**189**	22
	2ª	116	145	**132**	8	142	208	**181**	22
	3ª	71	183	**119**	36	79	132	**110**	19
CE 4500	1ª	100	131	**114**	6	62	110	**95**	13
	2ª	97	101	**99**	1	101	113	**105**	4
PSOC 1451	1ª	138	168	**155**	8	116	165	**149**	12
	2ª	97	163	**124**	19	110	180	**136**	22

Em geral, aplicando apenas três razões de aquecimento os valores dos desvios padrão são menores do que os obtidos com 5 razões, indicando resultados mais estáveis e confiáveis. Neste novo estudo, não houve a ocorrência de valores negativos, que eram obtidos devido às mudanças de mecanismo de reação, que causava bruscas mudanças nos perfis das curvas Eα versus α.

No entanto, em estudos posteriores observou-se que, se considerarmos o intervalo de α entre 0,1 a 0,9 da curva geral (feita em uma única etapa), os valores médios de Eα são muito próximos do valor da somatória de Eα das etapas separadas. Este estudo é mostrado detalhadamente nos resultados a seguir, que foi submetido a um evento internacional.

APÊNDICE 5: RESULTADOS DAS EMISSÕES DE SO_2, CO, NO, CO_2 E O_2 DOS EXPERIMENTOS FEITOS EM TRIPLICATA NO DTF.

A seguir são apresentadas as curvas de emissões dos gases SO_2, CO, NO, CO_2 e O_2 obtidas nos experimentos realizados em triplicata no reator DTF. Para o carvão PSOC1452 e a da mistura PSOC/Bag, devido á indisponibilidade de material, foi realizado apenas um experimento para cada condição de estudo.

As figuras a seguir mostram a decomposição térmica dos materiais: bagaço de cana, carvão CE4500, carvão PSOC1451 e as misturas CE/Bag e PSOC/Bag sob cinco diferentes atmosferas: ar sintético, 80%CO_2/20%O_2, 60%CO_2/40%O_2, 100%CO_2 e N_2.

Bagaço de cana

Ar

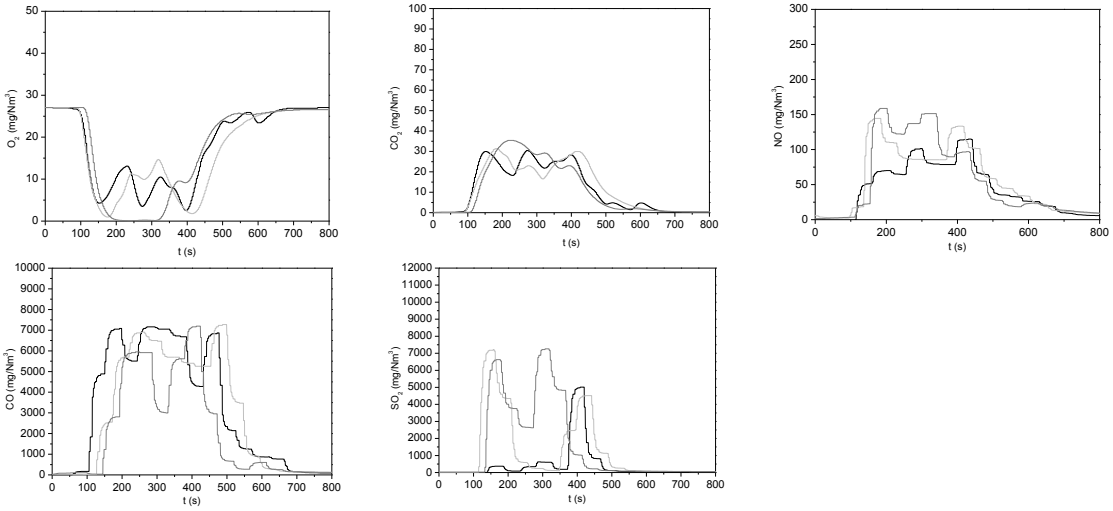
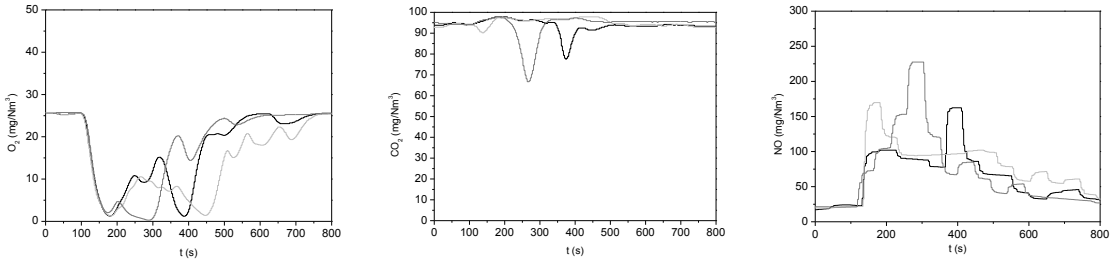


Figura 172: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C.

80%CO_2



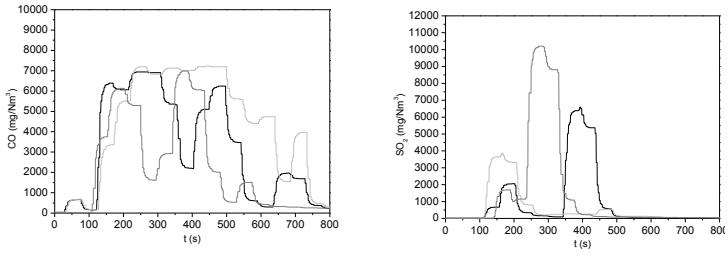


Figura 173: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C.

60%CO_2

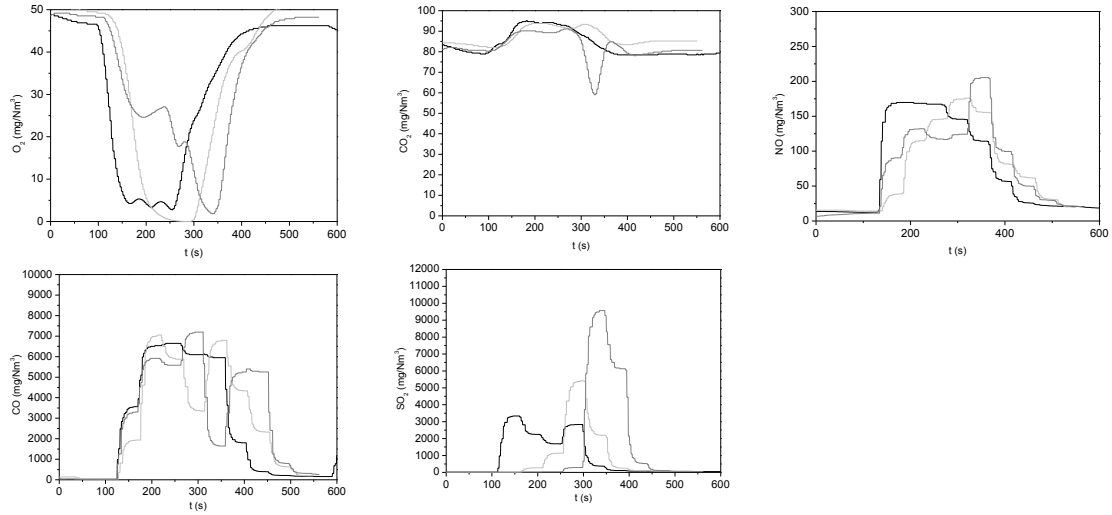


Figura 174: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C.

100% CO_2

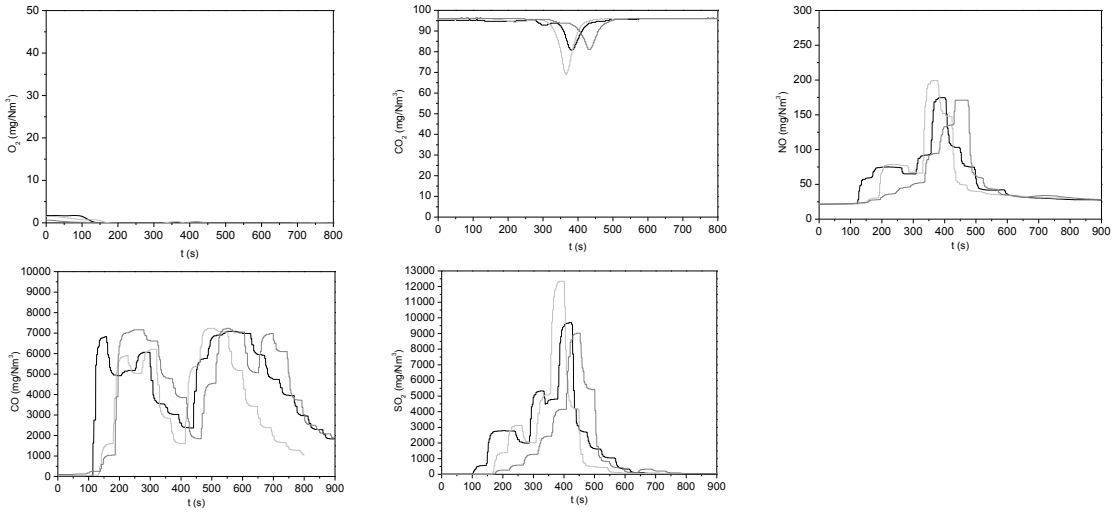


Figura 175: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C.

N_2

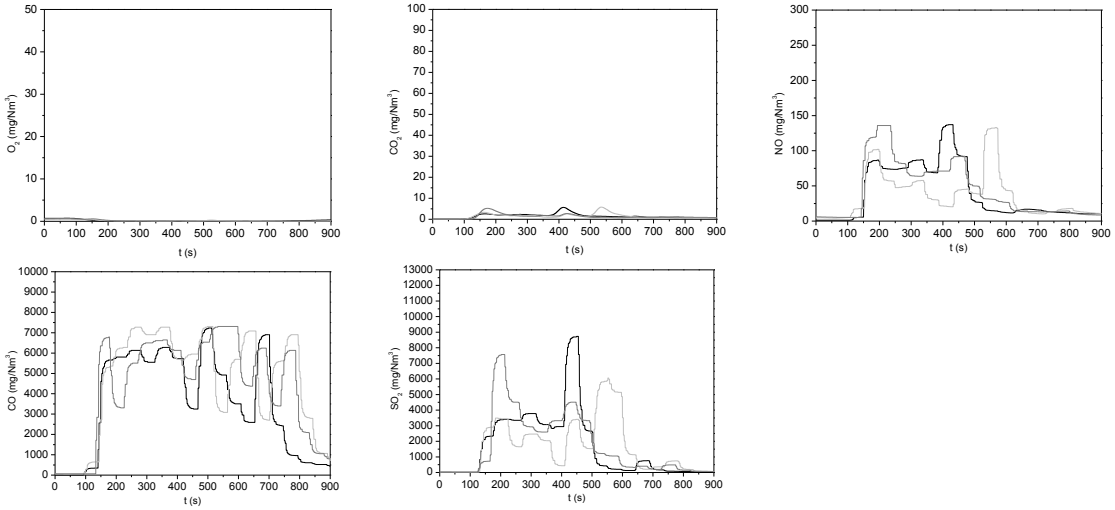


Figura 176: Emissões provenientes da combustão do bagaço de cana em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C.

Carvão CE4500

Ar

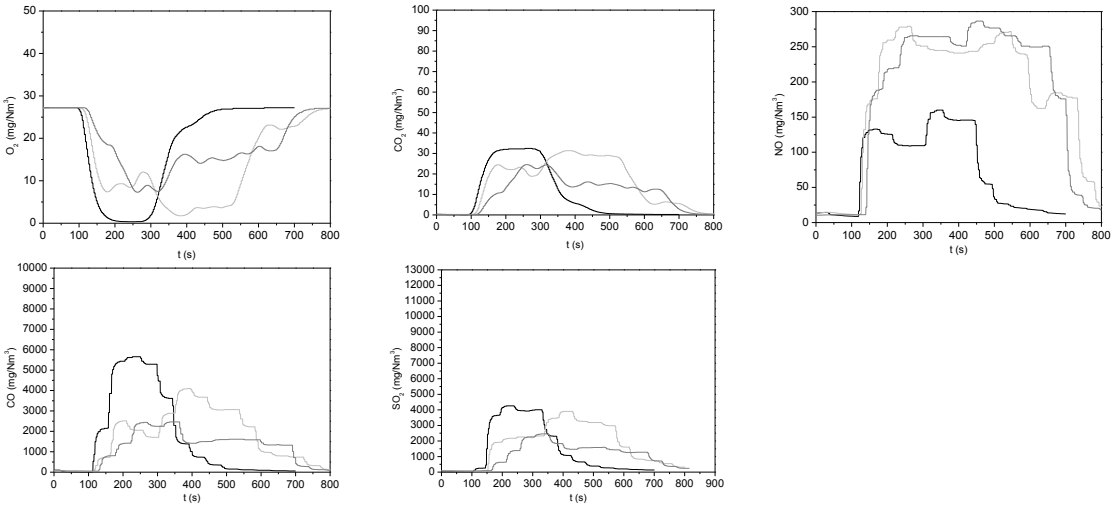


Figura 177: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C.

80%CO_2

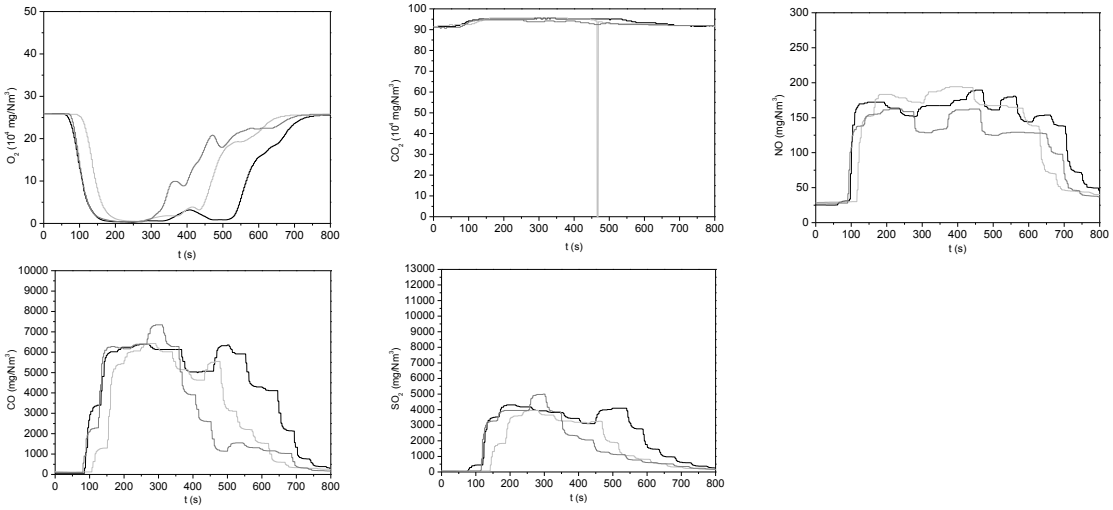


Figura 178: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C.

60%CO_2

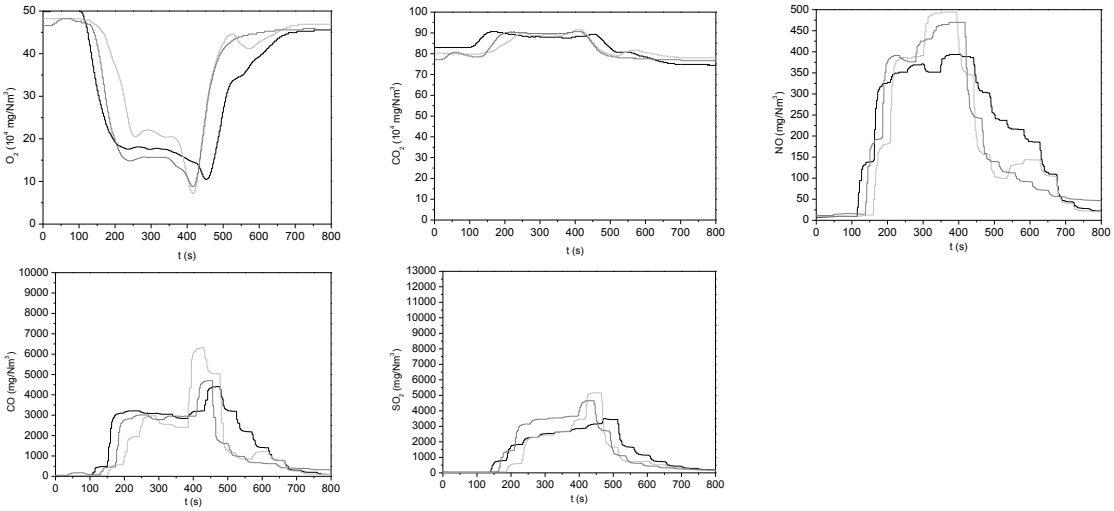
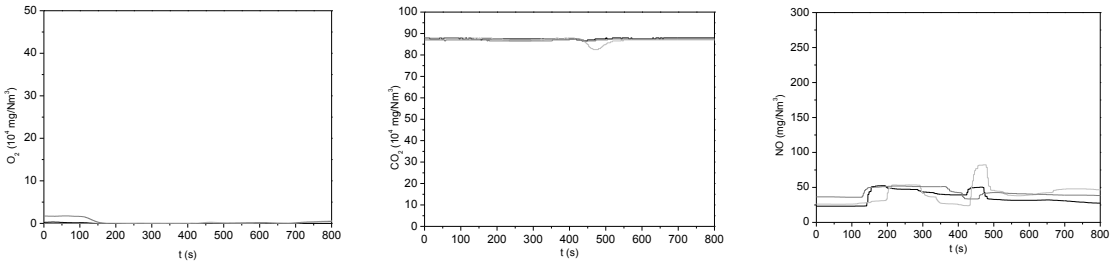


Figura 179: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C.

100%CO_2



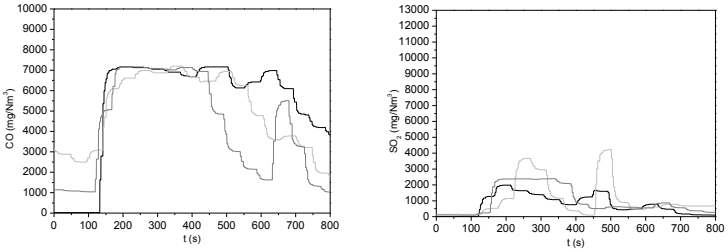


Figura 180: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C.

N_2

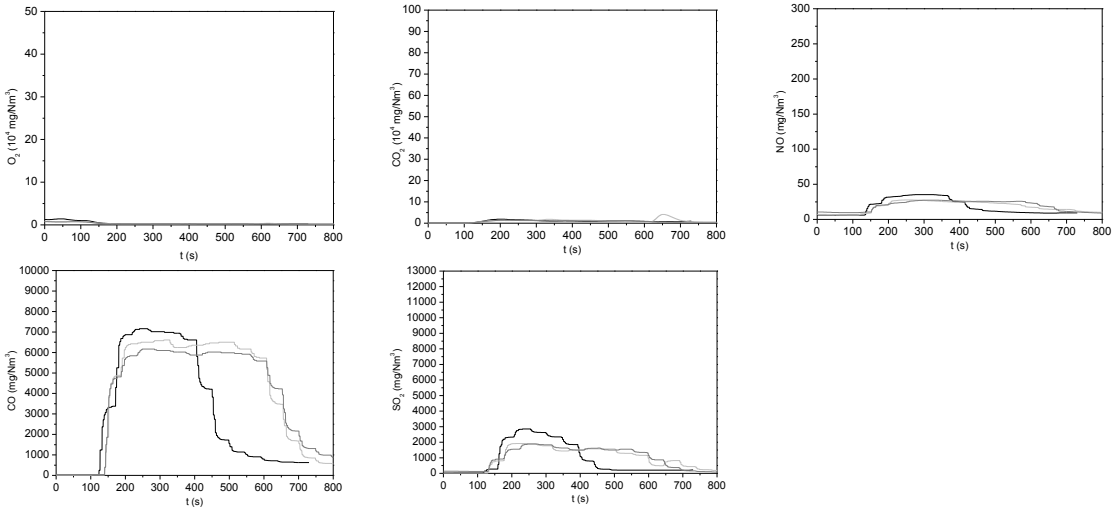


Figura 181: Emissões provenientes da combustão do carvão CE4500 em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C.

Carvão PSOC 1451

Ar

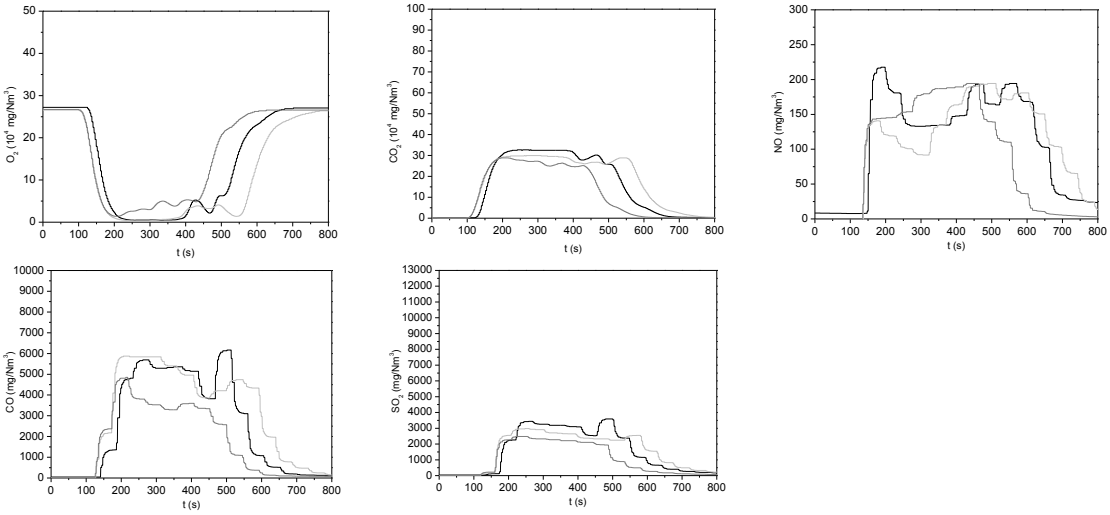


Figura 182: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C.

80%CO_2

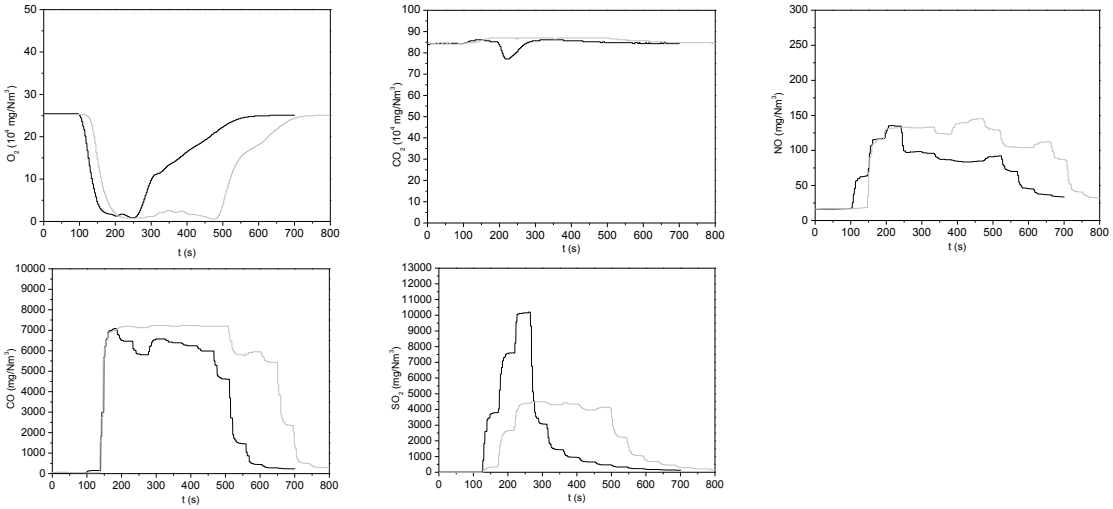


Figura 183: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C.

60%CO_2

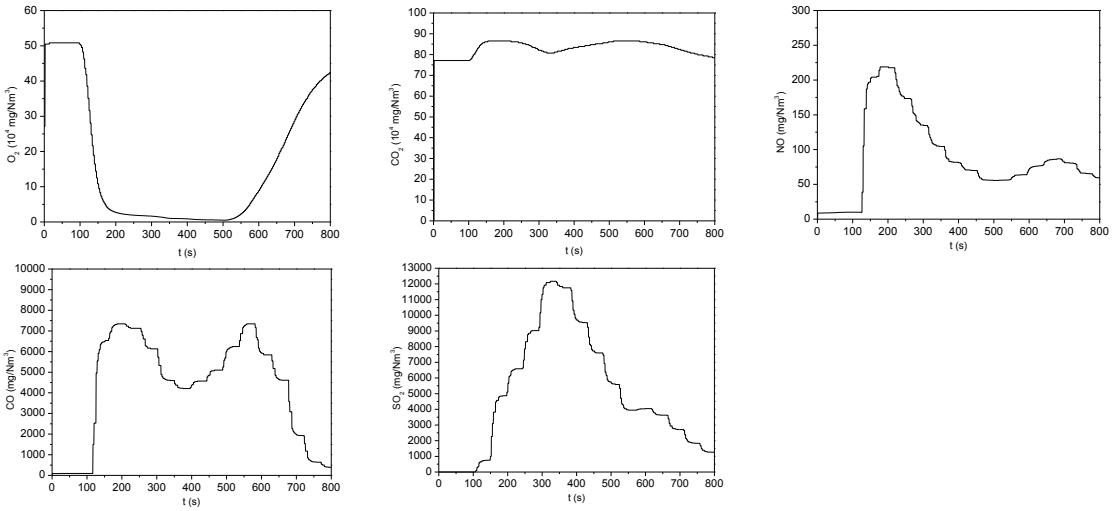
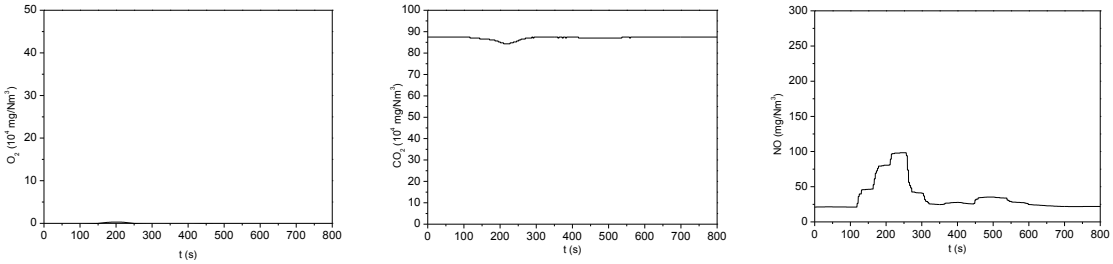


Figura 184: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C.

100%CO_2



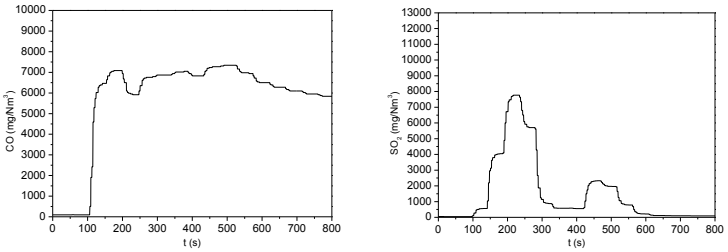


Figura 185: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C.

N_2

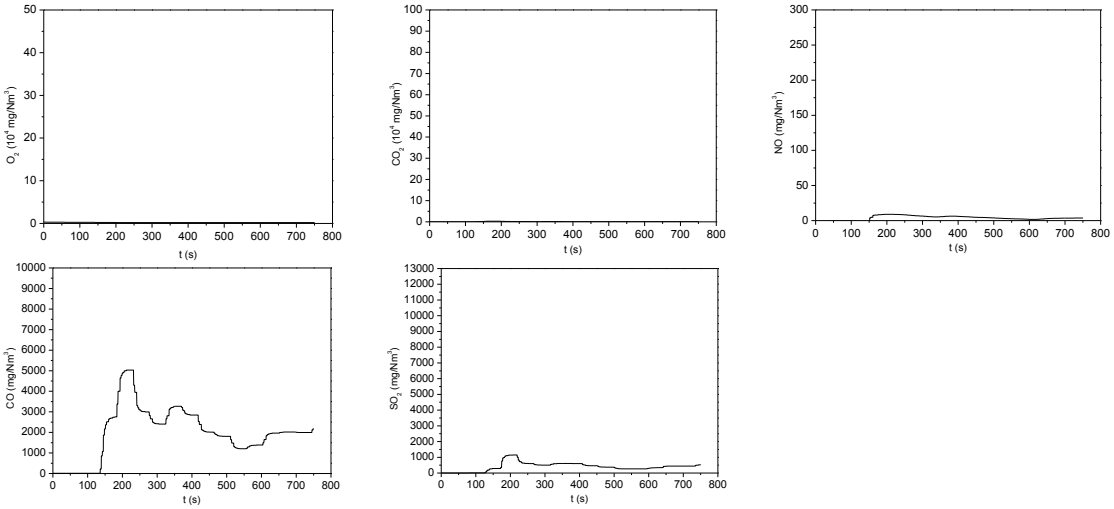


Figura 186: Emissões provenientes da combustão do carvão PSOC1451 em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C.

Mistura CE4500

Ar

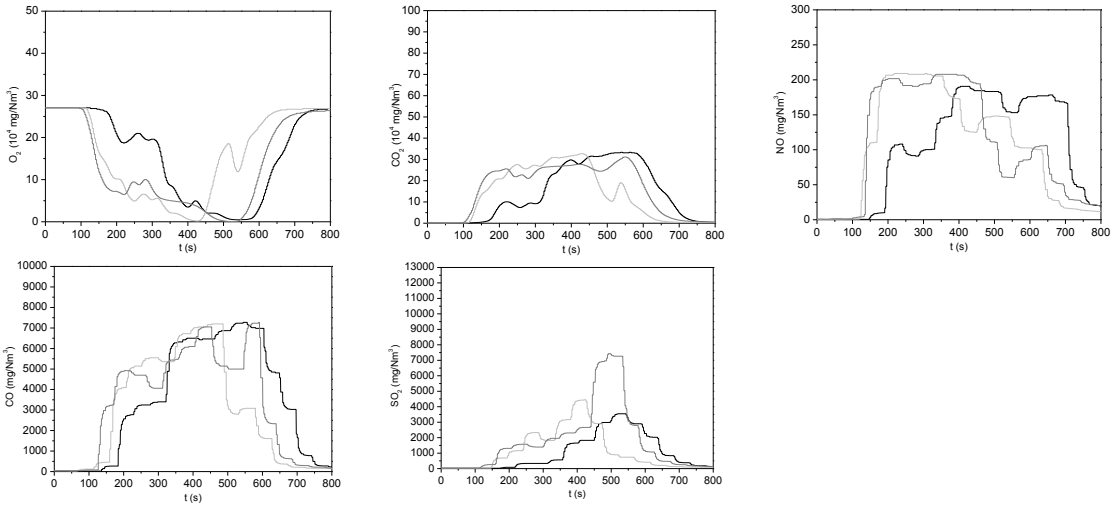


Figura 187: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C.

80%CO_2

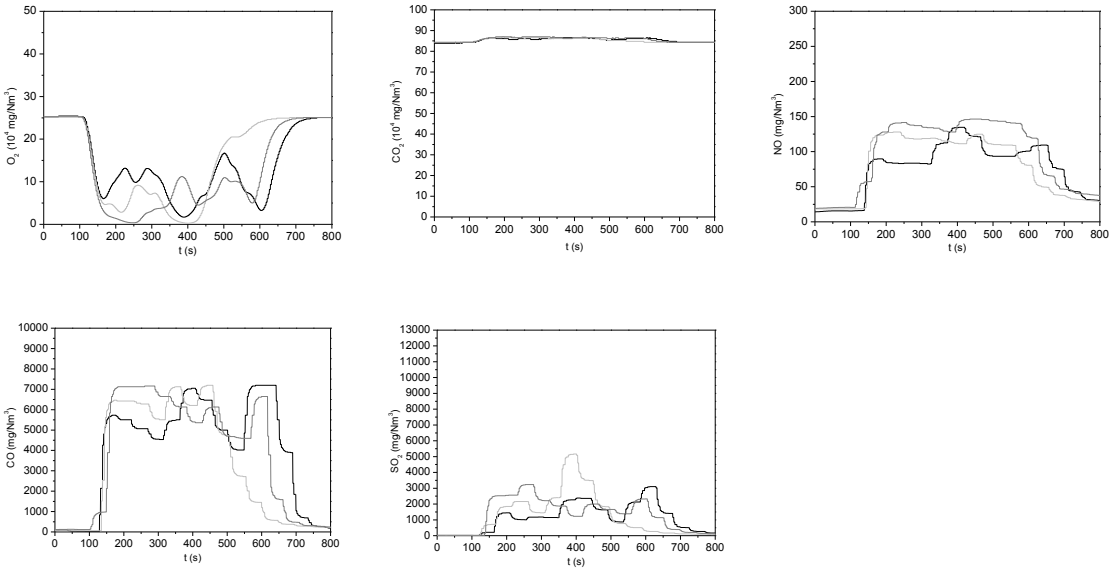


Figura 188: Emissões provenientes da combustão do blend CE4500/Bag em atmosfera de 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C.

60%CO_2

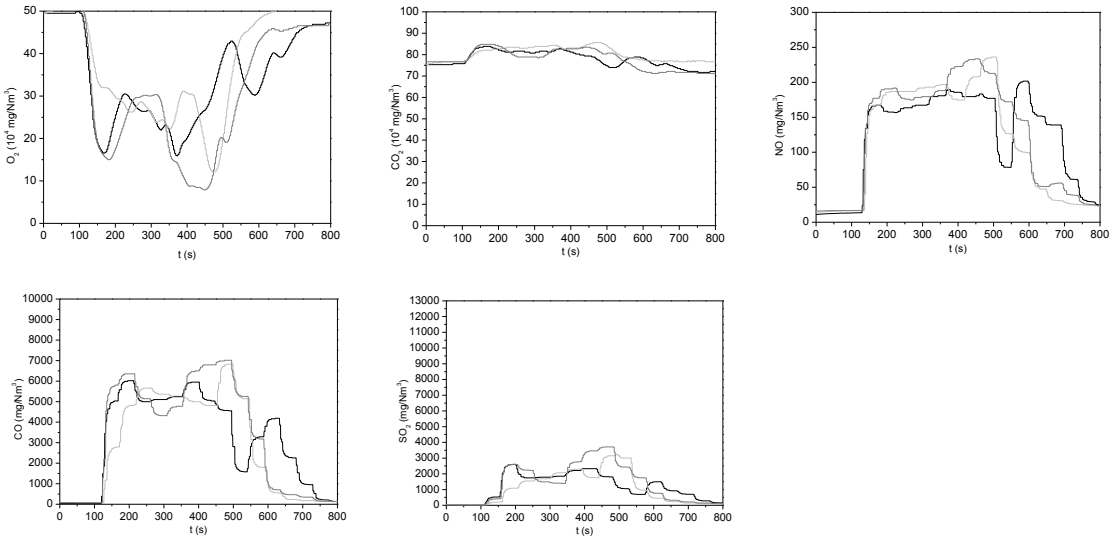


Figura 189: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C.

100%CO_2

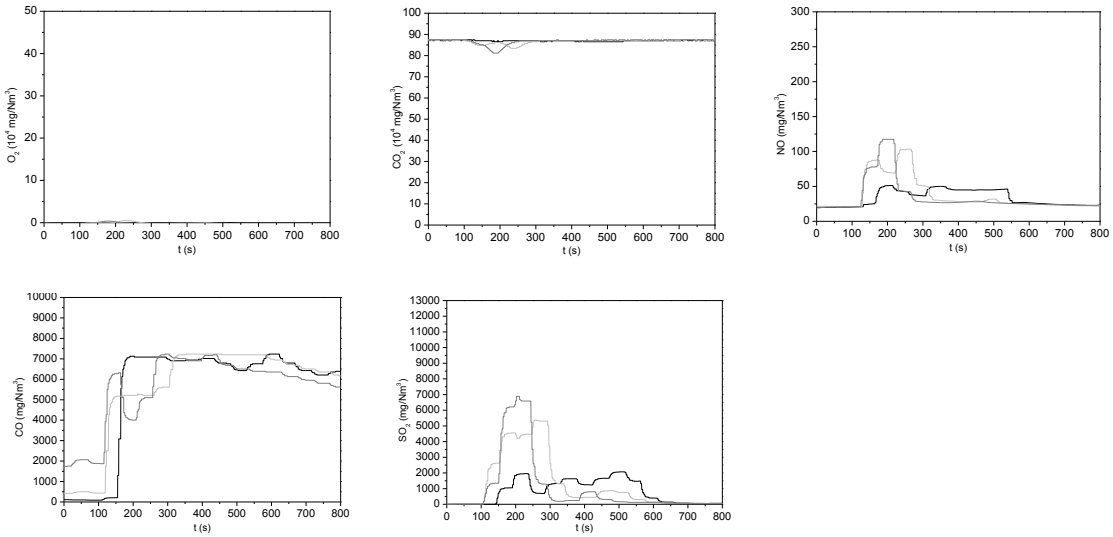


Figura 190: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de 100%CO_2 em DTF a 950°C.

N_2

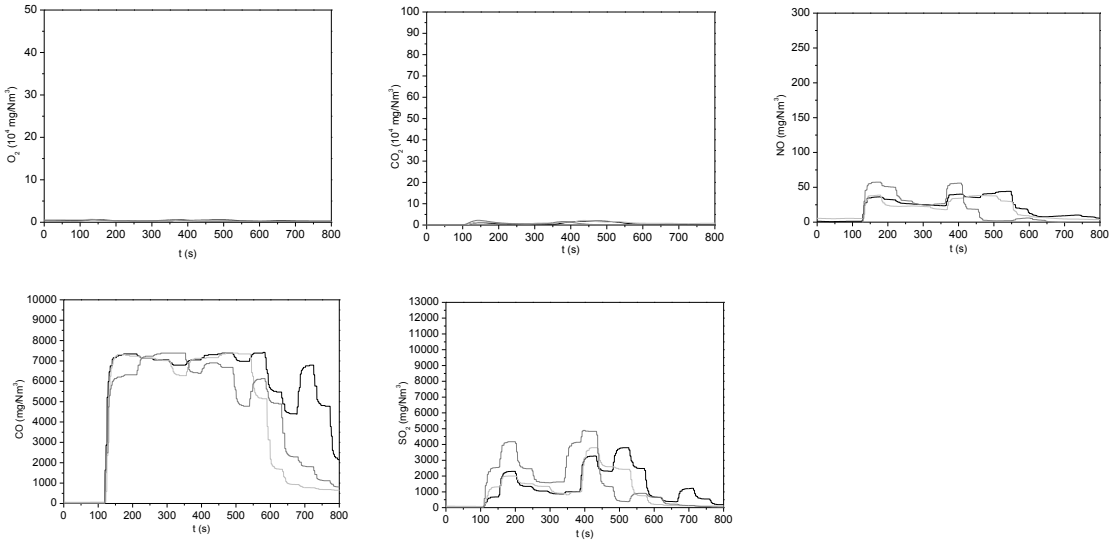


Figura 191: Emissões provenientes da combustão da mistura CE4500/Bag em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C.

Mistura PSOC1451

Ar

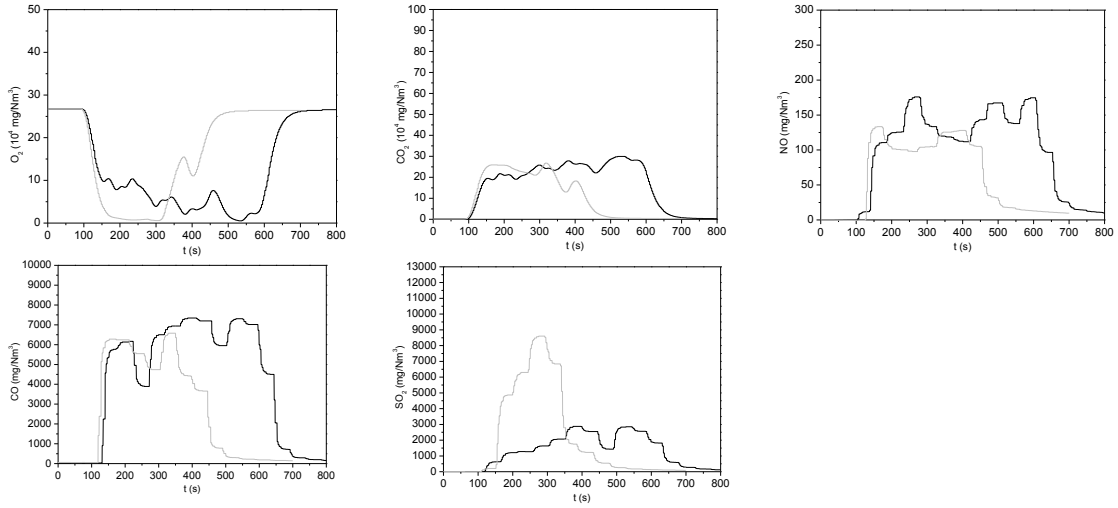


Figura 192: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera de ar sintético em DTF a 950°C.

80%CO_2

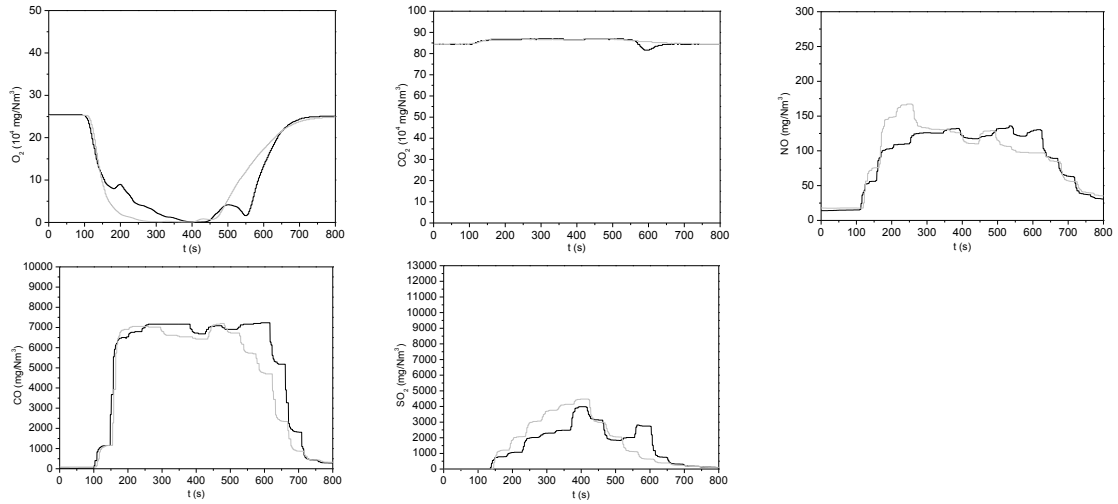
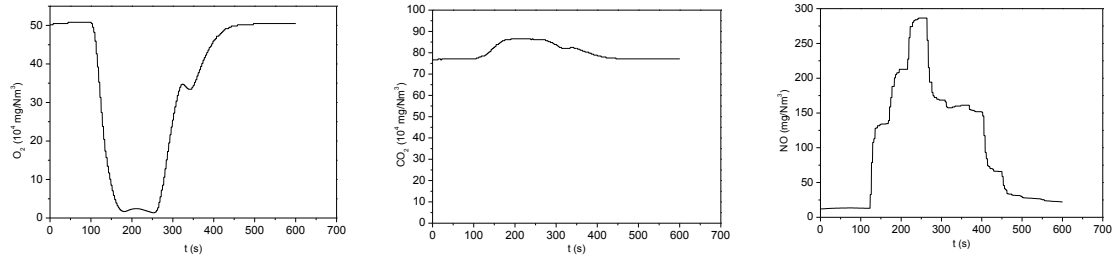


Figura 193: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 80%CO_2/20%O_2 em DTF a 950°C.

60%CO_2



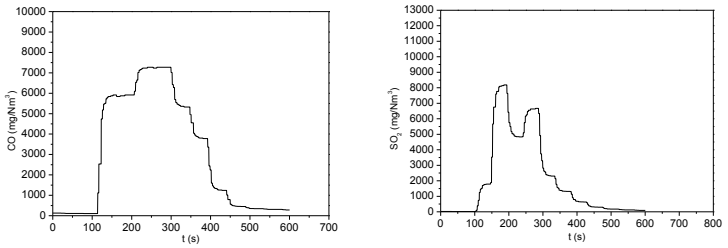


Figura 194: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 60%CO_2/40%O_2 em DTF a 950°C.

100%CO_2

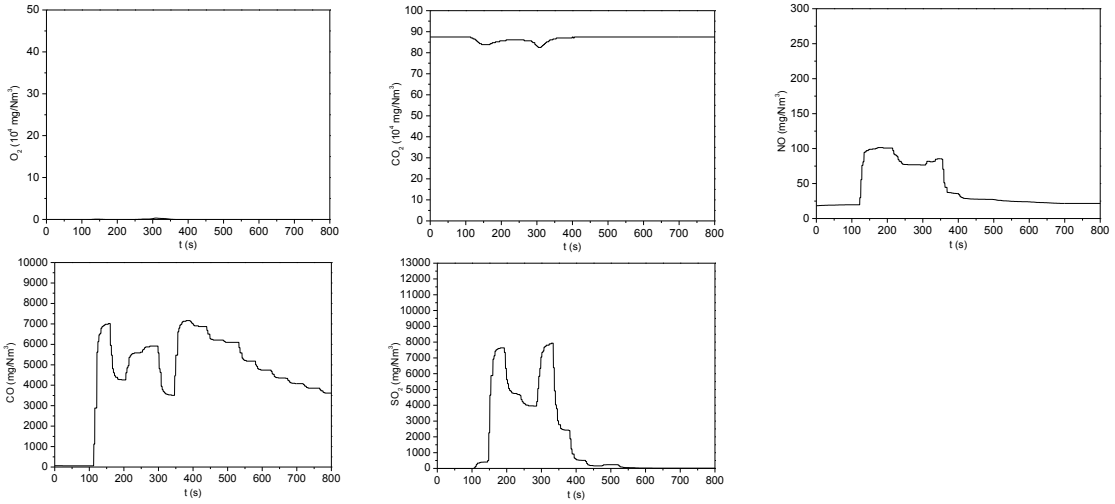


Figura 195: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera 100%CO_2 em DTF a 950°C.

N_2

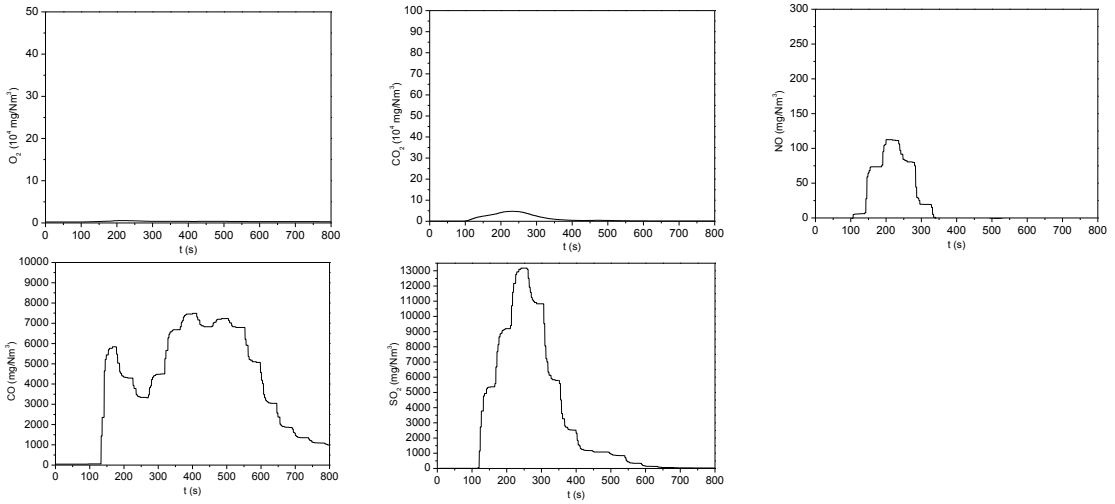


Figura 196: Emissões provenientes da combustão da mistura PSOC1451/Bag em atmosfera de N_2 em DTF a 950°C.

Comparação entre as atmosferas

A Figura 197 apresenta a comparação das atmosferas avaliadas das emissões de NO obtidas para cada material. Diferentemente da Figura 71 que apresenta os valores médios, a Figura 197 apresenta as emissões durante a realização da queima.

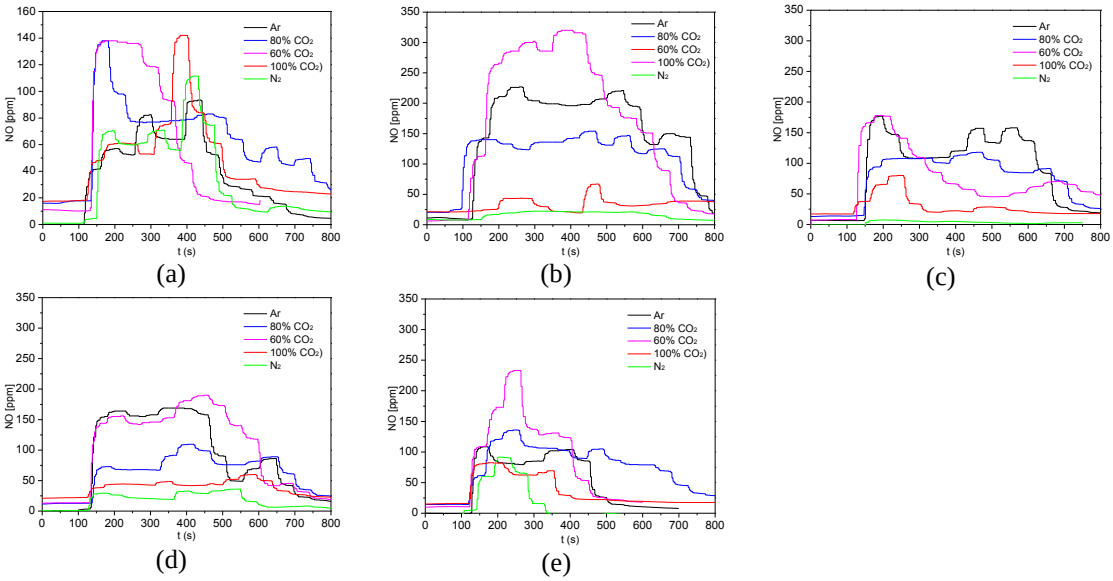


Figura 197: Emissões de NO geradas na decomposição térmica do (a) bagaço de cana, (b) carvão CE4500, (c) carvão PSOC 1451, (d) mistura CE4500/Bag e (e) mistura PSOC1451/Bag e cinco diferentes atmosferas e 950°C no DTF.

Calculando a integral da curva apresentada no gráfico de Figura 197, é possível obter a quantidade total de NO que foi emita durante a queima de 1,5 g de cada material. A Tabela 35 mostra estes valores.

Tabela 35: Cálculo da integral da curva obtida para as emissões em DTF.

	[NO] (10^3 ppm.s)				
	Ar	80%CO_2	60%CO_2	100%CO_2	N_2
Bagaço	28,6	49,9	35,9	41,0	29,0
Carvão CE4500	116,9	88,8	131,8	26,9	12,7
Carvão PSOC 1451	74,8	60,1	60,1	24,6	2,3
Mistura CE/Bag	71,8	52,1	14,1	80,6	31,6
Mistura PSOC/Bag	33,4	60,0	49,4	7,0	29,5

Complementar - comparação das atmosferas

Bagaço de cana

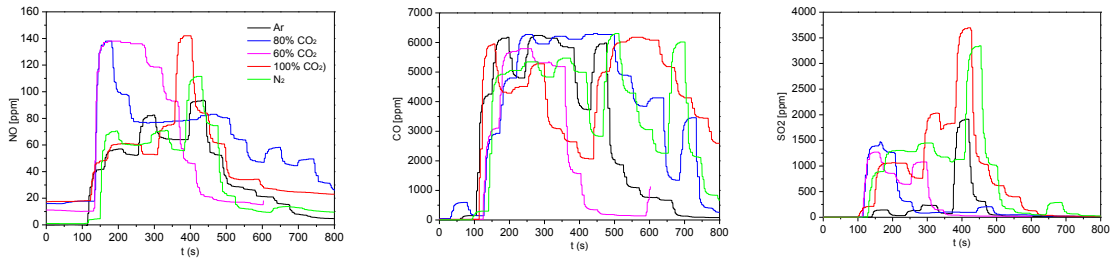


Figura 198: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o bagaço de cana.

Carvão CE4500

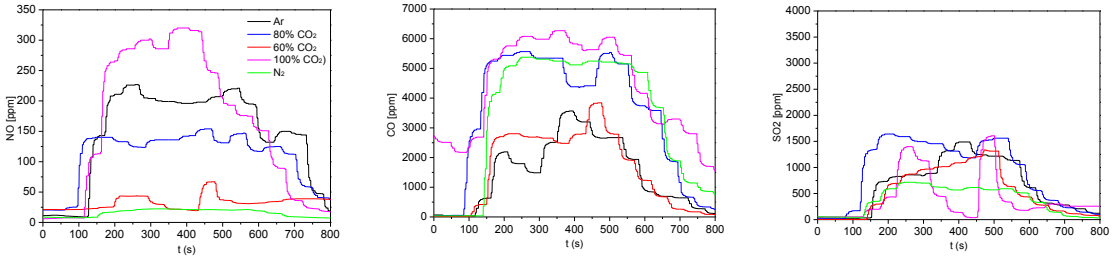


Figura 199: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o carvão CE4500.

Carvão PSOC 1451

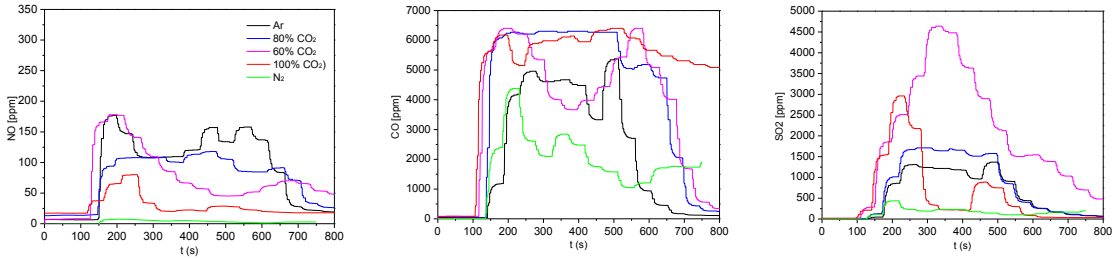


Figura 200: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para o carvão PSOC1451.

Mistura CE4500/Bag

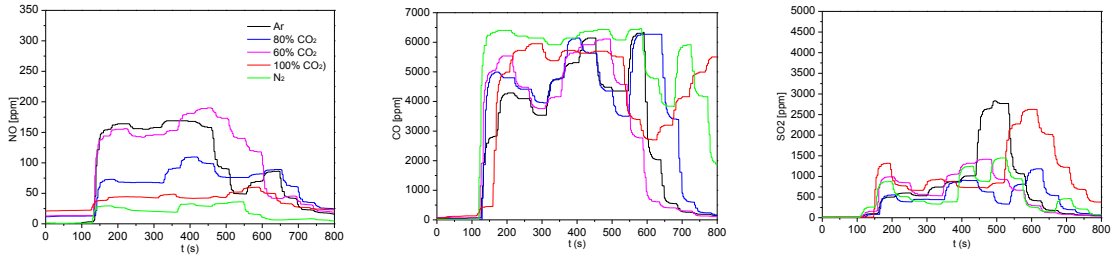


Figura 201: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para a mistura CE4500/Bag.

Mistura PSOC1451/Bag

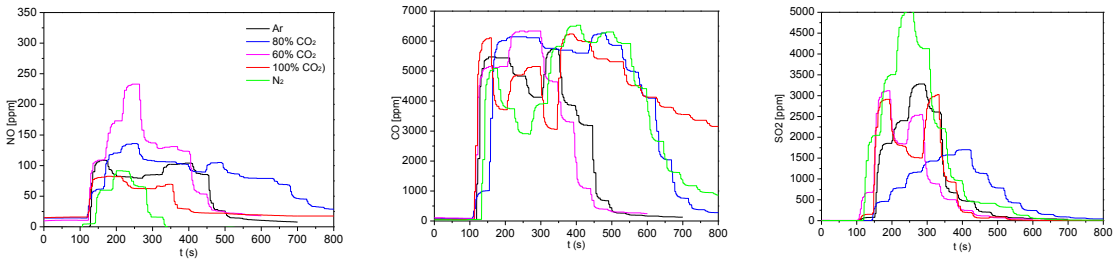


Figura 202: Comparação das emissões de NO, CO e SO_2 obtidas nos experimentos em DTF sob as diferentes atmosferas para a mistura PSOC1451/Bag.