

DANIEL RODRIGUES DA SILVA

Caracterização térmica de resíduos provenientes de usinas
sucroalcooleiras para fins energéticos

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marisa Spirandeli Crespi
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Paula Manoel Crnkovic

Araraquara
2015

FICHA CATALOGRÁFICA

S586c Silva, Daniel Rodrigues da
Caracterização térmica de resíduos provenientes de
usinas sucroalcooleiras para fins energéticos / Daniel
Rodrigues da Silva – Araraquara : [s.n], 2015
179 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi
Coorientador: Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic

1. Análise térmica. 2. Cana-de-açúcar. 3. Bagaço de cana.
4. Vinhaça. 5. Cinética química. I. Título.

DANIEL RODRIGUES DA SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 07 de outubro de 2015.

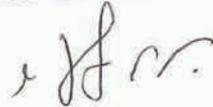
BANCA EXAMINADORA



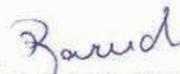
Prof^a. Dr^a. MARISA SPIRANDELI CRESPI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



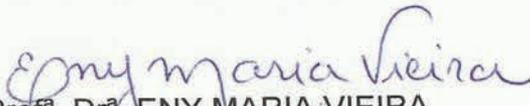
Prof. Dr. JORGE MANUEL VIEIRA CAPELA
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



Prof. Dr. CLÓVIS AUGUSTO RIBEIRO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



Dr. HERNANE DA SILVA BARUD
Centro Universitário de Araraquara / UNIARA / Araraquara - SP



Prof^a. Dr^a. ENY MARIA VIEIRA
Universidade de São Paulo / USP / São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES

Dados pessoais

Nome Daniel Rodrigues da Silva
Filiação Dionário Rodrigues da Silva e Jane Pereira da Silva
Nascimento 06/07/1986 - São Paulo/SP - Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2011** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Caracterização térmica de resíduos provenientes de usinas sucroalcooleiras para fins energéticos
Orientador: Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi
Co-Orientador: Profa. Dra. Paula Manoel Crnkovic
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2009 - 2011** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Efeito da adição de nanopartículas na bioliviação da calcopirita (CuFeS_2) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR, Ano de obtenção: 2011
Orientador: Profa. Dra. Denise Bevilaqua
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2008** Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Efeito da adição de nanopartículas de SnO_2 e de SnO_2 dopado com 2% de antimônio na biolixiviação da calcopirita por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR
Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Garcia Junior
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
-

Idiomas

- Inglês** Compreende Razoavelmente, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem.
- Espanhol** Compreende Razoavelmente, Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente.

Produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. **DA SILVA, DANIEL R.**, CRESPI, MARISA S., CRNKOVIC, PAULA C. G. M., RIBEIRO, CLOVIS A. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.121, p.309 - 318, 2015.

Apresentação de trabalho e palestra

1. SILVA, D. R., CRESPI, M. S., MENDONCA, J. L., CRNKOVIC, P. M. **Characterization of sugarcane bagasse, filter cake and vinasse from two sugarcane mills.** PITTCON Conference & Expo 2015. Realizado no período de 08 a 12 de março de 2015 em New Orleans – EUA.

2. SILVA, D. R., MENDONCA, J. L., CRESPI, M. S. **Estudo do comportamento térmico e da cinética de decomposição térmica da torta de filtro de duas usinas sucroalcooleiras.** IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Realizado no período de 09 a 12 de novembro de 2014 em Serra Negra/SP.

3. SILVA, D. R., CRESPI, M. S., CRNKOVIC, P. M., RIBEIRO, C. A. **Thermal characterization of sugarcane mills wastes for energy generation.** The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC-11). Realizado no período de 17 a 21 de agosto de 2014 em Espoo-FIN.

4. SILVA, D. R., CRESPI, M. S., CRNKOVIC, P. M. **Characterization of sugar cane mills wastes and evaluation of thermal behavior in both N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres.** The 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management. Realizado no período de 10 a 13 de março de 2013 em Philadelphia - EUA.

5. SILVA, D. R., CRESPI, M. S., CRNKOVIC, P. M. **Efeito da atmosfera na decomposição térmica de resíduos de usina sucroalcooleira.** 17^o Encontro de Química Analítica (ENQA). Realizado no período de 06 a 09 de outubro de 2013 em Belo Horizonte/MG.

6. SILVA, D. R., CRNKOVIC, P. M., CRESPI, M. S. **Estudo do comportamento térmico de resíduos de usinas sucroalcooleiras e suas misturas em atmosferas de CO₂/O₂ e N₂/O₂.** VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Realizado no período de 01 a 04 de abril de 2012 em Campos do Jordão/SP.

7. SILVA, D. R., CRESPI, M. S., CRNKOVIC, P. M. **Estudo do comportamento térmico de resíduos produzidos por usinas sucroalcooleiras e suas misturas.** V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas (EnUTT). Realizado no período de 20 a 22 de novembro de 2011.

8. SILVA, D. R., GARCIA JUNIOR, O., BEVILAQUA, D., NOVELLO, A. P. F. **Oxidação da molibdenita (MoS₂) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR na presença de cisteína.** XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Realizado no período de 31 de outubro a 01 de novembro de 2008 em São José dos Campos/SP.

9. SILVA, D. R., GARCIA JUNIOR, O., BEVILAQUA, D., NOVELLO, A. P. F. **Oxidação da molibdenita (MoS₂) por *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR na presença de cisteína.** XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química de Araraquara - 2008.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Marisa S. Crespi pela oportunidade e por toda a orientação, apoio e atenção durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Profa. Dra. Paula M. Crnkovic pela co-orientação, auxílio e pelos ensinamentos, além de toda a atenção e companheirismo.

Aos Profs. Drs. Clóvis A. Ribeiro e Jorge M. V. Capela por todo o aprendizado que me concederam para a avaliação da cinética de decomposição térmica dos resíduos estudados.

À minha família pelo incentivo e imenso apoio desde o primeiro dia desse trabalho.

À minha amada Lana por toda a companhia, apoio, sugestões e alegria que me oferta todos os dias.

A todos das famílias Chaim e Olivi e, em especial, à Sra. Regina pela amizade e pelas orações.

Aos amigos de laboratório pela companhia diária e por todas as ideias e apoio para que esse trabalho fosse concluído.

À Jackeline L. Mendonça por toda a ajuda com a obtenção e caracterização das amostras.

A todos os funcionários, técnicos e docentes, tanto do IQ/CAr-UNESP quanto da USP-São Carlos, que contribuíram de maneira direta ou indireta com essa tese.

Ao IQ/CAr-UNESP e ao Departamento de Química Analítica deste instituto pela estrutura e auxílio durante esse período que contribuiu de modo imensurável com a minha formação como pessoa e profissional da Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Esse trabalho apresenta o estudo dos principais resíduos da fabricação de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar (o bagaço, a torta de filtro e a vinhaça) além da caracterização térmica dos mesmos para fins energéticos. O bagaço é obtido após a extração do caldo nas moendas. A torta de filtro é gerada no processo de clarificação do caldo na rota de produção do açúcar e utilizada na complementação da adubação mineral nos próprios canaviais. A vinhaça, também conhecida como vinhoto, restilo ou garapão, é um resíduo da fabricação de etanol após a etapa de destilação e também empregada como fertilizante, além de repor água ao solo. As amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça foram obtidas de duas usinas sucroalcooleiras do Estado de São Paulo. A caracterização química das amostras foi feita por diversas técnicas como análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica, dentre outras. O comportamento de decomposição térmica, tanto das amostras individuais como de misturas binárias (1:1 m/m), foi avaliado através da análise termogravimétrica e sua derivada (TG-DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As atmosferas empregadas foram de pirólise (N_2), combustão (N_2/O_2 , 8:2 v/v), oxi-combustão (CO_2/O_2 , 8:2 v/v) e gaseificação (CO_2). Foi avaliada a cinética de degradação térmica referente à primeira etapa de decomposição da matéria orgânica pelo método de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro. Os resultados obtidos demonstraram que, apesar de composição orgânica semelhante, o potencial energético da torta de filtro e da vinhaça foi inferior ao do bagaço devido ao alto teor de matéria inorgânica nas duas primeiras. A torta de filtro apresentou grandes quantidades de Ca, Cu, Fe, Mn, P e Zn. Já a vinhaça apresentou altos teores de Na e K, além de outros metais como Ca, Mg, Mn e Zn detectados em concentrações superiores às observadas para os outros resíduos estudados. Ambas as amostras possuíram quantidade considerável de metais potencialmente tóxicos como Cr e Pb. Contudo, grandes variações quanto à composição das amostras de um mesmo tipo de resíduo foram verificadas. Apenas nas misturas em que o bagaço esteve presente foram observadas interações sinérgicas entre os componentes devido ao seu alto teor de voláteis. A presença de CO_2 na atmosfera de reação modificou o processo de combustão ao deslocar as etapas de perda de massa para temperaturas superiores. As altas concentrações de potássio detectadas na vinhaça provavelmente catalisaram a reação reversa de Boudouard em atmosfera típica de gaseificação. Diferentes mecanismos de reação foram verificados para um mesmo tipo de resíduo, o que resultou em diferentes valores de energia de ativação média. Quanto a esse parâmetro, as amostras que demonstraram decomposição governada por mecanismos de nucleação apresentaram valores mais baixos do que as que seguiram os mecanismos de contração geométrica. Os mecanismos de ordem de reação foram responsáveis pelas energias de ativação mais altas. Apesar dessas observações, o efeito de compensação cinética foi detectado em todas as amostras, tanto durante sua pirólise como na sua combustão.

Palavras-chave: Análise térmica. Cinética química. Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

This work presents the study of the main wastes produced by sugarcane mills such as bagasse, filter cake and vinasse in addition to thermal characterization for energy generation. Bagasse is obtained after juice extraction in the mills. Filter cake is generated after clarification of the juice for sugar production and used as an additive in mineral fertilizers on the sugarcane crops. Vinasse is a by-product of ethanol production obtained after distillation and is also applied on the crops as a fertilizer and to restore water to the soil. The samples of bagasse, filter cake and vinasse were provided by two sugarcane mills located in the state of São Paulo. Chemical composition of samples was determined by several techniques like ultimate analysis, FTIR spectroscopy, X-ray diffractometry, atomic absorption spectrophotometry among others. Thermal decomposition behavior of both pure samples and binary blends (1:1 w/w) was evaluated by thermogravimetric analysis and its derivative (TGA-DTG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). Typical reaction atmospheres of pyrolysis (N_2), combustion (N_2/O_2 , 8:2 v/v), oxy-combustion (CO_2/O_2 , 8:2 v/v) and gasification (CO_2) were employed. Thermal decomposition kinetics regarding the first mass loss step of degradation of organic matter was evaluated by Wanjun-Donghua method modified by Capela-Ribeiro. Results indicated that, despite similar organic composition, the energetic potential of filter cake and vinasse was lower than of bagasse due to increased inorganic content. Filter cake presented high amounts of Ca, Cu, Fe, Mn, P and Zn. Vinasse showed greater concentrations of Na and K and higher amounts of other metals such as Ca, Mg, Mn and Zn in relation to bagasse and filter cake samples. Both samples had significant concentrations of heavy metals like Cr and Pb. However, great differences were observed when chemical composition of samples from a same type of waste was compared. Synergistic interactions between blend constituents were detected only when bagasse was present due to its higher volatile matter content. Presence of CO_2 in reaction atmosphere changed the combustion process by displacing the mass loss steps to higher temperatures. Increased potassium content of vinasse was probably related to catalysis of reverse Boudouard reaction in gasification medium. Different reaction mechanisms were observed for a same kind of waste which resulted in different average values for activation energy. Regarding this parameter, samples that were subjected to nucleation presented lower values than the ones that showed geometrical contraction. The order-based models were responsible for increment in activation energy. Despite these facts, the kinetic compensation effect was observed for all samples in both pyrolysis and combustion atmospheres.

Keywords: Thermal analysis. Reaction kinetics. Sugarcane.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Biomassa e energia.....	15
1.1.1 Celulose	21
1.1.2 Hemicelulose.....	21
1.1.3 Lignina.....	22
1.2 Conversão termoquímica de biomassa.....	23
1.2.1 Pirólise.....	23
1.2.1.1 Pirólise da celulose.....	25
1.2.1.2 Pirólise da hemicelulose.....	26
1.2.1.3 Pirólise da lignina	26
1.2.2 Combustão	26
1.2.3 Oxi-combustão	30
1.2.4 Gaseificação.....	31
1.3 Modelos cinéticos de reação em estado sólido	33
1.3.1 Nucleação – Modelo Avrami-Erofeev (A)	34
1.3.2 Contração geométrica (R)	35
1.3.2.1 Contração cilíndrica (de área) – R2.....	36
1.3.2.2 Contração esférica/cúbica (de volume) – R3.....	37
1.3.3 Ordem de reação (F).....	38
1.4 Efeito de compensação cinética	39
1.5 Proálcool.....	41
1.5.1 Fase 1 – 1975 a 1979: criação e estabelecimento do Proálcool	41
1.5.2 Fase 2 – 1979 a 1985: consolidação do Proálcool.....	42
1.5.3 Fase 3 – 1985 a 1989: expansão e restrições.....	42
1.5.4 Fase 4 – 1990 a 1994: incerteza política.....	43
1.6 Cana-de-açúcar e processamento para a produção de etanol e açúcar	44
1.6.1 Cana-de-açúcar.....	44
1.6.2 Colheita e extração do caldo.....	46
1.6.3 Tratamento do caldo.....	49
1.6.3.1 Caleação	50
1.6.3.2 Sulfitação.....	51
1.6.3.3 Fosfatação.....	51
1.6.3.4 Carbonatação	51
1.6.3.5 MgO.....	52
1.6.4 Processamento para a fabricação de etanol e açúcar	52
1.7 Bagaço	55
1.8 Torta de filtro	74
1.9 Vinhaça.....	76
1.9.1 Concentração da vinhaça.....	79
1.9.2 Combustão ou incineração da vinhaça.....	81
1.9.3 Biodigestão da vinhaça	85
1.9.3.1 Destilaria São João	87
1.9.3.2 Usina São Martinho.....	88
2 OBJETIVOS.....	89
3 MATERIAIS E MÉTODOS	90

3.1 Preparo das amostras	90
3.2 Abertura das amostras para a análise de matéria inorgânica	91
3.3 Enriquecimento do bagaço com potássio	91
3.4 Técnicas de caracterização	91
3.4.1 Determinação de P, Na ⁺ e K ⁺	92
3.4.2 Análise Elementar e Poder Calorífico Superior	92
3.4.3 Difratomia de raios-X.....	92
3.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	93
3.4.5 Espectrofotometria de absorção atômica	93
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	93
3.4.7 Análise de Componentes Principais (PCA)	93
3.5 Estudo do comportamento térmico	94
3.5.1 TG-DTG e DTA	94
3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	95
3.6 Estudo de sinergismo	95
3.7 Avaliação cinética não-isotérmica	96
3.7.1 Procedimento isoconversional integral local.....	97
3.7.2 Estimativa do modelo cinético geral	99
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	100
4.1 Análise Elementar e Poder Calorífico Superior (PCS)	100
4.2 Metais e fósforo	104
4.3 Difratomia de raios-X.....	108
4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	110
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	113
4.6 Estudo do comportamento térmico	115
4.7 Estudo de sinergismo	135
4.8 Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica	140
4.8.1 Pirólise.....	141
4.8.1.1 Bagaço	141
4.8.1.2 Torta de filtro	143
4.8.1.3 Vinhaça	145
4.8.1.4 Efeito de compensação cinética	147
4.8.2 Combustão	150
4.8.2.1 Bagaço	150
4.8.2.2 Torta de filtro	152
4.8.2.3 Vinhaça	154
4.8.2.4 Efeito de compensação cinética.....	156
5 CONCLUSÕES	159
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	161
REFERÊNCIAS	163
APÊNDICE A – Artigo completo publicado em periódico	170

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de uma biomassa lignocelulósica	20
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose	21
Figura 3 – Estrutura molecular do xilano	22
Figura 4 – Algumas das unidades básicas da lignina.....	23
Figura 5 – Ingestão de núcleos	34
Figura 6 – Coalescência decorrente da fusão entre dois núcleos	35
Figura 7 – Modelo de contração cilíndrica	37
Figura 8 – Modelo de contração esférica e cúbica	38
Figura 9 – Diagrama da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar..	54
Figura 10 – Balanço energético de uma usina sucroalcooleira típica.....	66
Figura 11 – Análise elementar, umidade e teor de cinzas das amostras estudadas...	101
Figura 12 – PCA das amostras estudadas com relação à análise elementar e PCS	104
Figura 13 – PCA das amostras estudadas com relação ao PCS e à composição de alguns metais e fósforo	107
Figura 14 – Difratoograma de raios-X para as amostras de Bagaço A e B.....	108
Figura 15 – Difratoograma de raios-X para as amostras de Torta de Filtro A e B...	108
Figura 16 – Difratoograma de raios -x para as amostras de Vinhaça A e B.....	109
Figura 17 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Bagaço A e B.....	110
Figura 18 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Torta de Filtro A e B.....	110
Figura 19 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Vinhaça A e B	111
Figura 20 – Micrografias das amostras A de bagaço, torta de filtro, vinhaça e B+T	114
Figura 21 – Curvas termogravimétricas em atmosfera de N ₂ para as amostras puras e misturas A e B	116
Figura 22 – Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético para as amostras puras e misturas A e B	117
Figura 23 - Curvas TG e DTG para as amostras A e B de bagaço em atmosferas de N ₂ e ar sintético	118
Figura 24 – Curvas TG e DTG para as amostras A e B de torta de filtro em atmosferas de N ₂ e ar sintético	119
Figura 25 – Curvas TG e DTG para as amostras A e B de vinhaça em atmosferas de N ₂ e ar sintético	120
Figura 26 – Curvas termogravimétricas em atmosfera de CO ₂ /O ₂ para as amostras puras e misturas A	121
Figura 27 – Curvas DTG para as amostras A em atmosferas de ar sintético e CO ₂ /O ₂	122
Figura 28 – Curvas DTG em atmosferas de ar sintético e CO ₂ /O ₂ para a amostra de Torta de Filtro A.....	123
Figura 29 – Curvas DSC para as amostras puras e misturas A em ar sintético....	125
Figura 30 – Curvas DSC para as amostras puras e misturas B em ar sintético....	126
Figura 31 – Curvas DTA e DSC para as amostras A e B de bagaço em atmosfera de ar sintético.....	127

Figura 32 – Curvas DTA e DSC para as amostras A e B de torta de filtro em atmosfera de ar sintético	128
Figura 33 – Curvas DTA e DSC para as amostras A e B de vinhaça em atmosfera de ar sintético	130
Figura 34 – Curvas termogravimétricas em atmosfera de CO ₂ para as amostras A de bagaço, vinhaça e B+V	131
Figura 35 – Curvas DTA em atmosfera de CO ₂ para as amostras A de bagaço, vinhaça e B+V	132
Figura 36 – Reação do K ₂ CO ₃ com o carbono fixo em atmosfera de N ₂ ou CO ₂ ..	133
Figura 37 – Curvas TG, DTG e DTA para a amostra de bagaço enriquecido em atmosfera de CO ₂	134
Figura 38 – Curvas DTG previstas e experimentais para as misturas estudadas em N ₂ , ar sintético, CO ₂ /O ₂ e CO ₂	139
Figura 39 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras A e B de bagaço em atmosfera de N ₂	142
Figura 40 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras A e B de torta de filtro em atmosfera de N ₂	144
Figura 41 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras A e B de vinhaça em atmosfera de N ₂	146
Figura 42 – Relação entre os valores médios de <i>lnA</i> e <i>E</i> para as amostras estudadas em atmosfera de N ₂	149
Figura 43 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de bagaço em atmosfera de ar sintético	151
Figura 44 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de torta de filtro em atmosfera de ar sintético	153
Figura 45 – Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de vinhaça em atmosfera de ar sintético	155
Figura 46 – Relação entre os valores médios de <i>lnA</i> e <i>E</i> para as amostras estudadas em atmosfera de ar sintético.....	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia elétrica e bagaço excedente em sistemas de cogeração na indústria brasileira	64
Tabela 2 – Número de unidades visitadas e total de cana moída por mesorregião do Estado de São Paulo.....	72
Tabela 3 – Total de geração elétrica no período da safra 2009/2010 nas mesorregiões do Estado de São Paulo	73
Tabela 4 – Média da energia gerada por tonelada de bagaço queimado e por unidade	74
Tabela 5 – Equação cinética empírica e parâmetros r , s e q para alguns modelos cinéticos	97
Tabela 6 – Análise elementar, teores de umidade e cinzas e poder calorífico superior (PCS) para as amostras estudadas	100
Tabela 7 – Concentração de alguns metais e fósforo nos resíduos estudados	105
Tabela 8 – Interpretação dos espectros de FTIR.....	112
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos referentes à 1ª etapa de decomposição da matéria orgânica em atmosfera de N_2	148
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos referentes à 1ª etapa de decomposição da matéria orgânica em atmosfera de ar sintético	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- α** Grau de conversão
- DBO** Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO** Demanda Química de Oxigênio
- DSC** Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTA** Análise Térmica Diferencial
- DTG** Termogravimetria Derivada
- E** Energia de ativação
- $f(\alpha)$** Modelo cinético
- FTIR** Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier
- lnA** Logaritmo natural do fator pré-exponencial de Arrhenius
- MEV** Microscopia Eletrônica de Varredura
- PCA** Análise de Componentes Principais
- PCS** Poder Calorífico Superior
- tc** Tonelada de cana processada
- TG** Análise Termogravimétrica

1 INTRODUÇÃO

A introdução está dividida em nove seções que abrangem aspectos da bioenergia utilizando a biomassa como matéria-prima, os processos de conversão termoquímica de uma biomassa, os principais mecanismos de reação em estado sólido além de um panorama sobre o Proálcool e o processamento da cana-de-açúcar para a fabricação de açúcar e etanol. Por último, estão descritos aspectos importantes sobre alguns dos principais resíduos das usinas sucroalcooleiras (bagaço, torta de filtro e vinhaça) bem como seus usos alternativos nas próprias instalações onde foram gerados.

1.1 Biomassa e energia

A demanda energética está crescendo rapidamente devido à rápida industrialização e crescimento social. As fontes convencionais de energia têm reservas limitadas e não devem durar por muito tempo. Há algumas estimativas que afirmam que as reservas atuais de carvão, petróleo e gás natural irão durar por mais 218 anos, 41 anos e 63 anos, respectivamente, caso a demanda atual por estes materiais não se altere. Uma elevação da temperatura global vem sendo observada, atingindo nos últimos 50 anos um aumento de 0,5°C. Essa tendência pode causar desastres naturais como excesso de chuvas e enchentes. Com o aumento da demanda energética, as reservas de energia alternativa e renovável devem desempenhar um papel cada vez mais importante na produção de energia no futuro (ADHIKARI, 2006; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

As reservas mundiais primárias de energia são, obviamente, limitadas. Não há nenhuma fonte energética como o petróleo em termos de facilidade de extração, transporte, versatilidade e custo. Sendo produto da transformação da biomassa presente no subsolo durante os últimos 200 milhões de anos, a sua quantidade é finita. Portanto, há uma necessidade urgente de se compreender a crise energética mundial e a ciência envolvida nesse processo e a transição para fontes de energia sustentáveis (AGARWAL, 2007; SINGHANIA; PARAMESWARAM; PANDEY, 2009).

Ao contrário das fontes convencionais de energia, alternativas como o vento, a luz solar, a água e a biomassa vêm sendo utilizadas há muito tempo. A biomassa é considerada atualmente como uma importante reserva energética e está sendo utilizada para gerar eletricidade, abastecer veículos e fornecer o calor necessário para diversos processos em indústrias. É considerada a quarta maior fonte de energia no mundo, sendo responsável por, aproximadamente, 15% do consumo primário de energia no planeta. Nos países em desenvolvimento, esse número cresce para 38%. A sua importância nos índices de consumo final de energia varia significativamente entre as regiões do mundo. Na Europa, América do Norte e Oriente Médio, a biomassa contribui somente de 2 a 3% no consumo final de energia. Contudo, na África, Ásia e América Latina, as quais representam três quartos da população mundial, um terço (em média) da energia consumida provém da biomassa. Em alguns dos países mais pobres da África e da Ásia (Angola, Etiópia, Moçambique, Tanzânia, República Democrática do Congo, Nepal e Myanmar), esse valor chega a até 90%. Assim, é possível afirmar que para um grande número de pessoas que vivem, tanto nas áreas rurais dos países em desenvolvimento quanto nas regiões mais pobres das áreas urbanas, a biomassa é a única fonte de energia disponível barata para algumas necessidades básicas como cozinhar e aquecimento (CHEN; ANDRIES; SPLIETHOFF, 2003; DEMIRBAS, 2005).

A biomassa, os biocombustíveis, produzidos pelo processamento de materiais biológicos para gerar combustíveis como biodiesel e bioetanol, são algumas fontes renováveis para a geração de uma variedade de produtos relacionados à energia, incluindo eletricidade, combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, calor, produtos químicos e outros materiais. O biogás, gerado a partir da ação de microrganismos sobre materiais biodegradáveis e resíduos na ausência de oxigênio para produzir metano, também é considerado como uma fonte renovável de geração de energia (DEMIRBAS, 2007).

Atualmente, há um consenso geral de que existe uma correlação entre o aquecimento global e o aumento nas emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa. Com isso, para reduzir essas emissões, principalmente às de CO₂, vários estudos estão sendo realizados para desenvolver novas tecnologias. Há várias soluções para diminuir as emissões desses gases, como, por exemplo: aumentar a eficiência da energia utilizada, introduzir novas formas de transporte e utilizar

energia renovável como a biomassa e os biocombustíveis produzidos a partir desse material (ARIAS et al., 2008).

A produção de energia é uma das maiores contribuintes para as emissões de gases estufa, uma vez que o CO₂ é gerado durante a combustão de combustíveis fósseis. Cerca de 98% das emissões de carbono resultam dessa prática. O carvão é uma matéria-prima importante para a produção de energia e é previsto que seu papel nessa área seja ainda maior no futuro devido ao fato de que suas reservas, além de serem abundantes, estão bem espalhadas por todo o mundo. Entretanto, esse combustível apresenta a desvantagem de produzir mais CO₂ por unidade de energia do que qualquer outro combustível fóssil. Reduzir a utilização desse tipo de combustíveis diminuiria consideravelmente a quantidade de CO₂ produzida (ARIAS et al., 2008; DEMIRBAS, 2005).

O termo biomassa se refere a qualquer matéria orgânica derivada de plantas ou animais. São considerados como biomassas os produtos, sub-produtos, resíduos ou descartes da agricultura e indústrias florestais, além de outras atividades relacionadas, bem como frações orgânicas biodegradáveis e não-fossilizadas de resíduos urbanos e industriais. Gases e líquidos provenientes da decomposição de matéria orgânica biodegradável e não fossilizada também são denominados biomassas (BASU, 2010).

Quando um organismo morre, ele é decomposto por microrganismos que convertem a matéria orgânica em H₂O, CO₂ e energia. Como esse CO₂ liberado, seja por ação de microrganismos ou pela combustão, é absorvido por esse próprio organismo enquanto vivo, a combustão de uma biomassa não aumenta os níveis globais de CO₂ e, por isso, não contribui para o efeito estufa (BASU, 2010).

Quanto à sua composição, a biomassa é altamente oxigenada em relação aos combustíveis fósseis. Geralmente, de 30 a 40% (em massa) de uma biomassa na base seca é constituída de oxigênio. O principal constituinte é o carbono, que compreende de 30 a 60% da massa de uma biomassa seca, dependendo do teor de cinzas. O terceiro constituinte majoritário de uma biomassa é o hidrogênio, presente em uma razão de 5 a 6% desse material. Outros elementos como nitrogênio, enxofre e cloro são encontrados geralmente em concentrações inferiores a 1% (JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011).

As fontes mais comuns de biomassa são (BASU, 2010):

- agricultura: grãos, bagaço, espigas de milho, galhos, sementes, cascas e esterco;
- florestas: árvores, resíduos florestais, madeira ou cascas de árvores, serragem e cavacos;
- cidades: lodo de esgoto, restos de alimentos, papel usado e resíduos de podas de árvores;
- energia: óleos vegetais;
- biológica: resíduos animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

A maior parte das biomassas são lignocelulósicas. Uma biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose e lignina, além da hemicelulose. Nesse tipo de biomassa estão incluídas todas as árvores, cactos, arbustos e vinhas perenes. As biomassas lignocelulósicas podem ser divididas em herbáceas e não-herbáceas (BASU, 2010).

Uma planta herbácea possui folhas e galhos e morre anualmente ao final de sua etapa de crescimento. São exemplos desse tipo de planta o trigo, o arroz e a cana-de-açúcar, as quais desenvolvem caules rígidos com um sistema vascular. As plantas herbáceas não apresentam uma casca grossa como proteção para o seu caule como as plantas não-herbáceas. Essas últimas vivem por vários anos e, portanto, não são sazonais. O maior exemplo de plantas desse tipo são as árvores (BASU, 2010).

Dentre todas as fontes renováveis de energia, a biomassa se destaca pelo fato de que ela armazena com alta eficiência a energia proveniente do sol. As plantas produzem carboidratos no processo de fotossíntese utilizando CO₂, água, minerais, luz solar e clorofila. Esses carboidratos capturam a energia proveniente do Sol nas suas ligações químicas. São estas ligações que, quando quebradas por diferentes processos, produzem energia. Além disso, é a única fonte renovável que pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos (CHEN; ANDRIES; SPLIETHOFF, 2003; GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

A biomassa é uma mistura complexa de compostos orgânicos como carboidratos, gorduras e proteínas e de pequenas quantidades de minerais como sódio, fósforo, cálcio e ferro. Os principais componentes de uma biomassa derivada

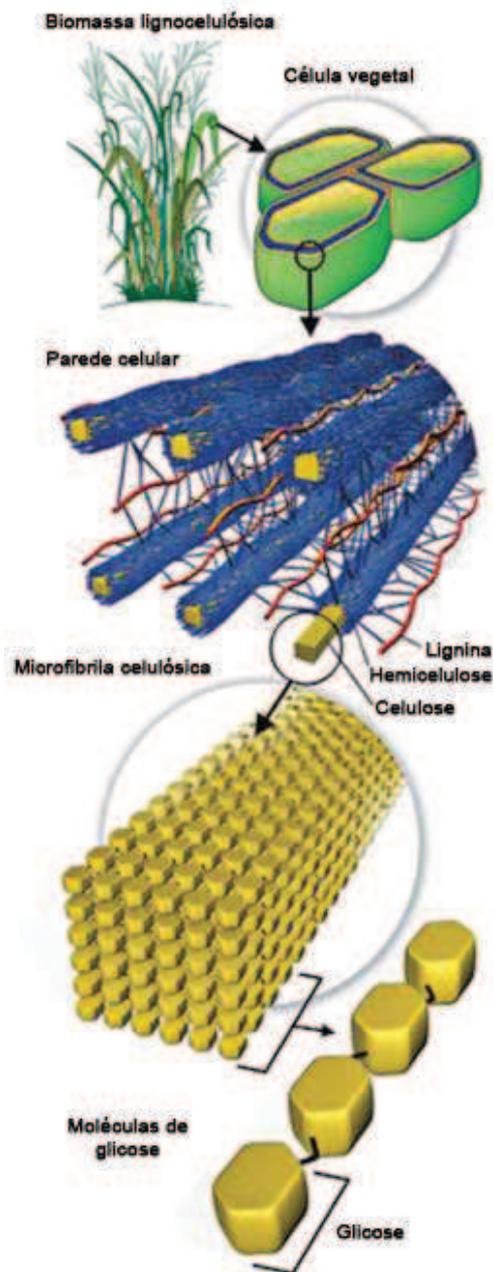
de plantas são os extratos, as fibras ou constituintes da parede celular e as cinzas (BASU, 2010; BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2010):

- extratos: são substâncias presentes no tecido animal ou vegetal como proteínas, óleos, amido, açúcares, dentre outras, que podem ser separadas com o uso de solventes e posteriormente recuperadas através da evaporação da solução.

- parede celular: confere resistência à planta permitindo que ela permaneça ereta acima do solo sem qualquer auxílio. Em geral, a parede celular é constituída por uma mistura de polissacarídeos, proteínas, compostos fenólicos e sais minerais. Esses polissacarídeos são basicamente fibras de celulose e hemicelulose, as quais conferem resistência e rigidez à estrutura da planta, unidas pela lignina. São observadas variações desses constituintes para algumas plantas como milho, soja e batata, que armazenam amido, além de gorduras como fonte de energia, comumente vistas em sementes e raízes. Ademais, essa matriz lignocelulósica altamente ordenada e dinâmica pode tornar-se mais rígida ou mais frouxa conforme as necessidades ontogênicas e comportamentais da célula ou da planta. Seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente para formar uma fibra onde ocorre a completa expulsão das moléculas de água, tornando a microfibrila extremamente longa e resistente. Sobre a superfície das microfibrilas aderem as hemiceluloses (polímeros heterogêneos que são classificados de acordo com a composição em monossacarídeos) que cobrem a celulose, formando o domínio celulose-hemicelulose da parede celular. As hemiceluloses impedem que as moléculas de celulose de fibras paralelas colapsem entre si, mas também permitem a interação fraca entre uma fibra e outra formando uma rede. O domínio celulose-hemicelulose fica imerso em um domínio formado por pectinas, açúcares altamente minificados que, entre outras funções, determinam a porosidade da parede e sinalizam a presença de organismos patogênicos e insetos (Figura 1);

- cinzas: a matéria inorgânica presente na biomassa.

Figura 1 - Estrutura de uma biomassa lignocelulósica



Fonte: Santos et al. (2012).

Os principais compostos presentes em qualquer biomassa são a celulose, a hemicelulose e a lignina e estão descritos com maiores detalhes a seguir (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

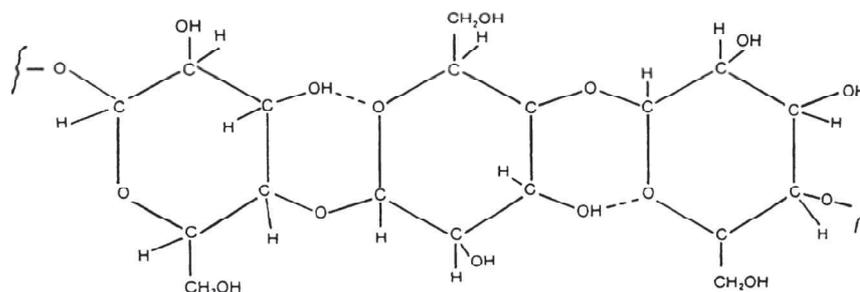
1.1.1 Celulose

É o composto orgânico mais abundante no mundo e principal componente da parede celular de uma biomassa. Na maioria das plantas, corresponde a 33% (em massa), porém, esse valor pode atingir até 90%, como ocorre para o algodão. Pode ser representada pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é caracterizada por ser um composto com alto grau de polimerização (cerca de 10 mil) com uma cadeia longa e massa molecular ao redor de 500 mil Da.

Esse polímero linear é composto por subunidades de D-glicose, as quais são constituídas por seis átomos de carbono ou hexoses, que se unem através de ligações glicosídicas β -1,4, formando moléculas de celobiose. Essas, por sua vez, produzem longas cadeias mantidas unidas por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Esse arranjo confere resistência à celulose, fazendo com que seja a base estrutural da maioria das biomassas terrestres (Figura 2).

A celulose pode existir em uma forma cristalina. Entretanto, uma pequena quantidade desse polímero pode se associar de um modo desorganizado, resultando em uma celulose amorfa, mais suscetível a degradação. Em uma planta, a celulose encontra-se associada a outras substâncias e isso pode afetar sua decomposição.

Figura 2 - Estrutura molecular da celulose



Fonte: Basu (2010).

1.1.2 Hemicelulose

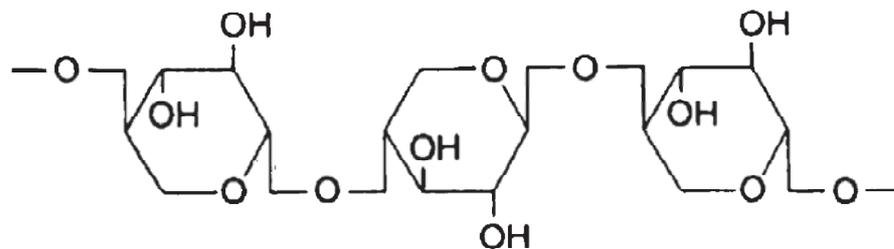
A hemicelulose é outro constituinte da parede celular de um vegetal. Enquanto que a celulose apresenta uma estrutura cristalina rígida, resistente à

hidrólise, a hemicelulose possui um aspecto aleatório amorfo, com baixa resistência. É um grupo de carboidratos ramificados com baixo grau de polimerização (entre 100 e 200), podendo ser representada pela fórmula geral $(C_5H_8O_4)_n$.

São observadas grandes variações na composição e estrutura dentre diferentes tipos de biomassa. Entretanto, grande parte apresenta alguns monossacarídeos como a d-xilose (mais comum), d-glicose, d-galactose, l-ababinose, d-ácido glicurônico e d-manose. A Figura 3 demonstra a estrutura molecular do xilano, a principal hemicelulose de uma biomassa. São observadas entre 50 e 200 unidades em suas ramificações e a massa molecular média não ultrapassa 30 mil Da.

A hemicelulose tende a produzir mais gases e menos alcatrão do que a celulose. O alcatrão é um líquido negro e altamente viscoso que pode aderir em partes frias das tubulações, dificultando assim a passagem de gases produzidos durante os processos de pirólise e gaseificação. Além disso, a hemicelulose é solúvel em soluções levemente alcalinas e pode ser facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas. Ela constitui entre 20 e 30% (em massa) de uma biomassa na base seca.

Figura 3 - Estrutura molecular do xilano



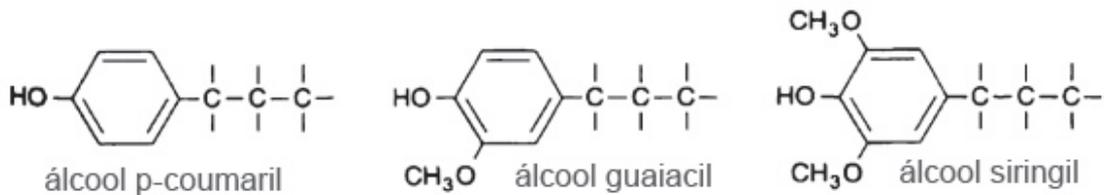
Fonte: Basu (2010).

1.1.3 Lignina

A lignina é um polímero complexo altamente ramificado do fenilpropano e constitui a parede celular secundária das plantas. É um dos polímeros orgânicos mais abundantes no mundo, atrás apenas da celulose e do amido, sendo o terceiro constituinte mais importante de uma biomassa. A lignina é considerada como um grupo de compostos amorfos e de alta massa molecular. Ela tem como função manter unidas as fibras de celulose e hemicelulose, formando um complexo lignocelulósico. As unidades monoméricas mais importantes nesse polímero são os

anéis de benzeno (Figura 4). A lignina é pouco solúvel, mesmo em meio de H_2SO_4 . Plantas rígidas, como as não-herbáceas, contêm entre 18 e 25% desse polímero enquanto que valores entre 25 e 35% são observados para outros tipos de vegetais.

Figura 4 - Algumas das unidades básicas da lignina



Fonte: Basu (2010).

Além desses constituintes majoritários, também são encontrados na biomassa outros compostos como: extratos, lipídeos, proteínas, açúcares simples, amido, água, hidrocarbonetos e cinzas (DEMIRBAS, 2005).

1.2 Conversão termoquímica de biomassa

Na conversão termoquímica, a biomassa é completamente convertida em gases, os quais podem ser utilizados diretamente ou serem empregados como reagentes para gerar produtos de maior valor agregado. Dentre os métodos de conversão termoquímica de uma biomassa estão a pirólise, a combustão (e sua variante, a oxi-combustão) e a gaseificação. Todas estão descritas sucintamente nas próximas seções.

1.2.1 Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de uma matéria orgânica na ausência de oxigênio exceto nos casos em que uma combustão parcial é realizada para fornecer a energia térmica necessária para o processo, gerando líquidos, gases e um sólido carbonáceo, conhecido como carbono fixo, altamente reativo. Ela geralmente se inicia em aproximadamente 300°C e prossegue até 600 ou 700°C (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

Na pirólise, grandes moléculas de hidrocarbonetos presentes na biomassa são decompostas em hidrocarbonetos menores. Esse processo permite transformar um resíduo em combustíveis líquidos e apresenta três variações (BASU, 2010):

- torrefação ou pirólise moderada;
- pirólise lenta;
- pirólise rápida.

A torrefação é um tipo de pirólise no qual uma biomassa é aquecida a temperaturas que variam entre 230 e 300°C na ausência de oxigênio. A estrutura química da biomassa é alterada, produzindo CO₂, CO, água, ácido acético e metanol. Esse processo aumenta a densidade energética da biomassa além de reduzir sua massa bem como sua higroscopicidade. Sendo assim, a torrefação diminui os custos de transporte e permite que essa biomassa possa ser utilizada para a produção de energia (BASU, 2010).

A pirólise rápida produz principalmente um combustível líquido conhecido como bio-óleo. Já a pirólise lenta gera alguns gases e carbono fixo, utilizado há muitos anos para o aquecimento e extração de metais antes da descoberta do carvão mineral. (BASU, 2010).

A quantidade e a qualidade dos produtos gerados ao final desse processo dependem de vários fatores como temperatura de reação, pressão, razão de aquecimento, tempo de reação, etc. Fatores como a composição da biomassa afetam diretamente a quantidade dos produtos gerados na pirólise. Além disso, baixas temperaturas e maior tempo de residência do vapor produzido durante esse processo favorecem a geração de carbono fixo. Por outro lado, temperaturas mais altas acompanhadas de um tempo relativamente alto de residência do vapor aumentam a produção de gases. Temperaturas moderadas e curto tempo de residência do vapor representam a condição ideal para produzir líquidos (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

O processo de pirólise pode ser dividido nas seguintes etapas (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009):

- transferência de calor de uma fonte quente, provocando um aumento na temperatura interna do combustível;
- início das reações de pirólise, decorrente da elevação da temperatura, o que causa a liberação dos voláteis e formação do carbono fixo;

- saída dos voláteis, resultando em transferência de calor entre os voláteis quentes e o combustível frio, que ainda não sofreu a pirólise;
- condensação de alguns dos voláteis nas partes frias do alcatrão gerado;
- reações secundárias autocatalíticas de pirólise.

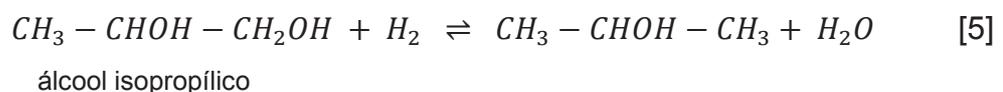
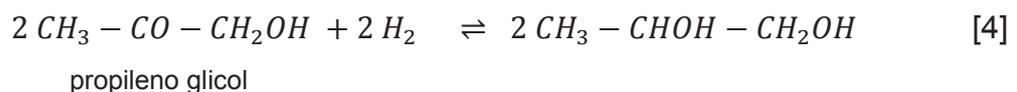
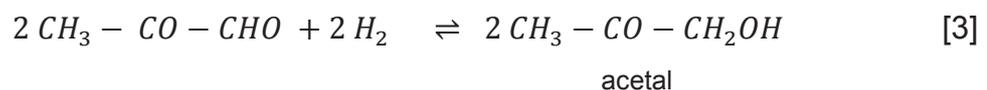
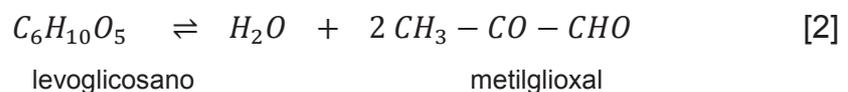
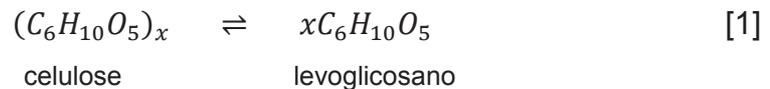
A seguir estão descritos os mecanismos da pirólise dos componentes principais de qualquer biomassa: celulose, hemicelulose e lignina.

1.2.1.1 Pirólise da celulose

A degradação da celulose ocorre entre 300 e 350°C e é caracterizada pela diminuição do grau de polimerização. As duas reações apresentadas a seguir ocorrem durante a degradação térmica da celulose (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009; OUNAS et al., 2011):

- degradação, decomposição e formação do carbono fixo em baixas temperaturas;
- rápida volatilização acompanhada de produção de levoglicosano em temperaturas mais altas.

Primeiramente, as cadeias de glicose na celulose são rompidas, liberando os seus monômeros. Em seguida, uma hidrólise ocorre gerando glicosano ($C_6H_{10}O_5$). O início da degradação envolve reações de despolimerização, hidrólise, oxidação, desidratação e descarboxilação (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).



1.2.1.2 Pirólise da hemicelulose

As hemiceluloses, as quais podem estar presentes como pentosanas ou hexosanas, são decompostas termicamente mais rapidamente do que a celulose. A degradação térmica da hemicelulose ocorre, geralmente, entre 200 e 300°C (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009; OUNAS et al., 2011).

1.2.1.3 Pirólise da lignina

A lignina é um polímero complexo e natural caracterizado pela fórmula empírica geral $C_9H_{8-x}O_2[H_2][<1[OCH_3]_x]$. Dentre os principais componentes orgânicos de uma biomassa, a lignina é a que se decompõe a temperaturas mais altas, iniciando ao redor de 280°C e sendo observada até 450°C. Dois processos diferentes foram relatados para a degradação da lignina. O primeiro é um processo de duas etapas compreendido pela despolimerização catalisada por bases (BCD) e um processo hidro-desoxigenativo (DHP). Um meio de metanol supercrítico é necessário para que a BCD ocorra. O DHP ocorre logo em seguida para produzir hidrocarbonetos, gasolina, parafinas ramificadas, naftenos C_6-C_{11} mono, di, tri e polialquilados e alquilbenzenos C_7-C_{11} (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009; OUNAS et al, 2011).

1.2.2 Combustão

A combustão é a queima de matéria orgânica na presença de oxigênio, gerando CO_2 , água e calor. No caso de uma biomassa, esse processo converte a energia química armazenada em seu interior em calor, que, por sua vez, pode ser convertido em energia mecânica ou eletricidade utilizando diversos equipamentos no processo como fornos, caldeiras, turbinas a vapor etc. A queima desse material produz gases a temperaturas por volta de 800 a 1000°C. Esse é um antigo método para obtenção de energia, porém ainda é o mais utilizado e o mais eficiente. A combustão é utilizada em menor escala em domicílios para fornecer o calor necessário para o cozimento de alimentos e aquecimento dos lares. Também é empregada em maior escala em indústrias, através de caldeiras, para a geração do

calor necessário e do vapor para o funcionamento de turbinas e outras máquinas (DEMIRBAS, 2005).

A combustão de uma biomassa sofre forte influência das propriedades desse material bem como das condições de reação (razão ar-combustível, por exemplo). A quantidade de calor liberado durante a combustão depende do potencial energético do combustível e da eficiência da reação. A biomassa apresenta importantes vantagens como matéria-prima para uma combustão devido à sua alta volatilidade e elevada reatividade, tanto do combustível quanto da cinza resultante. Ela difere do carvão em muitos aspectos importantes como, por exemplo, nas propriedades orgânicas, inorgânicas e físicas, e na quantidade de energia. A matéria orgânica formada através da fotossíntese e da respiração vegetal compreende a maior parte da energia contida na biomassa. Contudo, a fração inorgânica também é relevante para o design e operação do sistema de combustão, principalmente quanto à formação de cinzas. A biomassa geralmente possui teores menores de carbono, alumínio e ferro e maiores quantidades de oxigênio, potássio e sílica com relação ao carvão. Por último, apresenta menor capacidade calorífica e densidade, porém, possui um teor de umidade superior (DEMIRBAS, 2005; JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011).

Esse processo pode ser aplicado para a conversão direta da biomassa como um todo ou de frações desse material para um processo bioquímico posterior, como a fermentação. Diferentemente de métodos de conversão bioquímica e de alguns de conversão termoquímica, a combustão não apresenta seletividade quanto à biomassa empregada, convertendo-a em CO_2 e água, além de pequenas concentrações de outras espécies, dependendo da composição desse resíduo e da eficiência do processo. Entretanto, a estrutura complexa da biomassa ainda possui uma influência considerável no seu comportamento durante a combustão (JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011).

Contudo, dificilmente a biomassa está disponível em uma forma adequada para a sua queima. Madeira, galhos e outros tipos de biomassa exigem um tratamento prévio como compressão, moagem, entre outros para que a combustão ocorra apropriadamente, o que pode encarecer o processo (DEMIRBAS, 2005; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

A simples queima de qualquer biomassa apresenta alguns problemas. Sua combustão incompleta produz uma quantidade relevante de vários poluentes em

potencial. Os principais poluentes formados durante a combustão de uma biomassa são hidrocarbonetos, material particulado, CO, óxidos de nitrogênio (NO_x , especialmente o NO e o NO_2) e óxidos de enxofre (SO_x , geralmente SO_2). Além disso, a presença de elementos como o nitrogênio, o enxofre e o cloro é importante na geração de poluentes e, por isso, deve ser levada em consideração para o design das caldeiras e suas condições de operação. O nitrogênio é um macronutriente das plantas e crucial para o seu crescimento. Porém, está diretamente ligado à produção de óxidos de nitrogênio (NO_x) e do óxido nitroso (N_2O) durante a combustão (GONZÁLEZ et al., 2004; JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011).

Há outros inconvenientes como, por exemplo, a baixa eficiência. A combustão em pequena escala, como a que ocorre em domicílios, pode ser muito ineficiente com perdas de transferência de calor estimadas entre 30 e 90%. Grandes sistemas de geração de energia que utilizam a biomassa como matéria-prima apresentam altos custos devido à presença de umidade no material. Também existem questões relacionadas às cinzas como a grande quantidade gerada durante a queima de alguns tipos de biomassas além da sua sinterização. A presença de metais alcalinos e cloro na constituição da biomassa pode inviabilizar o uso dessas cinzas em materiais de construção, por exemplo. Biomassas herbáceas como gramíneas e galhos apresentam, como principais constituintes das suas cinzas, o silício e o potássio. Além disso, esse tipo de biomassa possui uma maior quantidade de cloro em relação às demais. Essas características fazem com que grandes deposições de cinzas sejam observadas durante a sua combustão em temperaturas moderadas e altas. Elementos como sódio, potássio, silício, fósforo, cálcio, magnésio, enxofre e cloro contribuem para a formação de compostos que incrustam em tubulações e nas paredes das caldeiras. A reação de metais alcalinos e alcalino-terrosos com a sílica gera silicatos que se fundem ou amolecem em baixas temperaturas, enquanto que a reação desses mesmos metais com o enxofre produz sulfatos que incrustam nas superfícies de transferência de calor. Gases ácidos como o HCl são comumente liberados durante a combustão de biomassas halogenadas como galhos e resíduos sólidos urbanos. Grandes concentrações de halogênios podem levar à produção de poluentes como dioxinas e furanos, além de provocar a corrosão do sistema de combustão (DEMIRBAS; 2005; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009; JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011; ÖHMAN et al., 2004; NUSSBAUMER, 2008).

Por último, a presença de metais potencialmente tóxicos como chumbo, cádmio, selênio e zinco faz com que eles sejam acumulados nas cinzas geradas ao fim da combustão sendo que, em algumas vezes, estão em níveis acima dos permitidos para a sua disposição no solo. Caso mercúrio esteja presente nas cinzas, esse metal pode ser liberado na forma de vapor para a atmosfera e condensar ou sofrer reações seguidas de posterior deposição (JENKINS; BAXTER; KOPPEJAN, 2011).

A queima de misturas de carvão e biomassa é uma das opções mais promissoras em curto prazo para o uso de fontes renováveis de energia. Esse processo permite a redução do consumo de combustíveis fósseis. Ademais, as plantas que utilizam carvão como matéria prima para a geração de energia poderiam ser usadas na combustão dessas misturas com pequenas modificações (BIAGINI et al., 2002).

Há diversos estudos publicados sobre a combustão de biomassa misturada a carvão, demonstrando as vantagens dessa prática dos pontos de vista econômico e ambiental como: menor emissão de poluentes, cinzas com baixo ou nenhum impacto no meio ambiente e aumento do poder calorífico de carvões mais pobres (BAXTER, 2005; BIAGINI et al., 2002; HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2013).

Moon et al. (2013) verificaram que, ao queimar misturas de biomassa (“pellets” de madeira) e carvão, a temperatura de ignição foi deslocada para temperaturas inferiores devido ao elevado teor de voláteis presentes na biomassa estudada. Vamvuka e Sfakiotakis (2011) observaram um efeito sinérgico ao queimar uma espécie de planta (cardo) e lignita em atmosfera de ar. Riaza et al (2012) constatou que as emissões de NO foram reduzidas após a adição de resíduos de oliveira a carvão betuminoso, tanto em ar como em atmosfera típica de oxidação, sendo que esse decréscimo foi proporcional a concentração de biomassa na mistura.

Contudo, até o atual momento, a queima de misturas contendo apenas biomassas é pouco estudada, tanto em atmosferas de pirólise como de combustão. Em um estudo recente, Jiríček, Rudasová e Zemlová (2012) verificaram que a adição de lignina, em uma razão de 20 a 40%, à palha de trigo modificou a velocidade de volatilização, afetando a oxidação, além do fato de que o calor das reações foi liberado de modo mais balanceado e contínuo.

1.2.3 Oxi-combustão

Uma vez que o CO_2 é um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, a implementação de tecnologias para a sua captura e armazenamento, como a oxi-combustão, pode ter um papel muito importante na redução das emissões de gases nocivos ao meio ambiente em um médio/longo prazo. Esse processo emprega uma combinação de oxigênio, geralmente com mais de 95% de pureza, CO_2 e água para a combustão. Essa mistura de CO_2 e água provêm do reciclo do fluxo de gases e, ao final, uma grande quantidade de dióxido de carbono é gerada, facilitando a sua captura e armazenamento (ARIAS et al., 2008; BÜHRE et al., 2005).

Para que a temperatura de chama durante o processo de oxi-combustão seja a mesma observada para uma combustão convencional, a quantidade de O_2 presente na atmosfera de reação é maior (30%, enquanto que para o ar, esse valor é de 21%). Além disso, cerca de 60% do gás de purga precisam ser reciclados para controlar a temperatura da chama e completar o volume, anteriormente ocupado por N_2 , para assegurar que há gás suficiente para conduzir o calor pela caldeira (BÜHRE et al., 2005; WALL et al., 2009).

A oxi-combustão difere da combustão convencional em vários aspectos como menor temperatura de chama e redução nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de enxofre (SO_x). Isso ocorre devido às diferenças nas propriedades de $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{N}_{2(g)}$, os principais gases diluentes na oxi-combustão e na combustão convencional, respectivamente. O CO_2 apresenta diferentes propriedades em relação ao N_2 , as quais influenciam, tanto na transferência de calor quanto na cinética de combustão (RIAZA et al., 2012; WALL et al., 2009):

- **Densidade:** A massa molecular de CO_2 é 44 g mol^{-1} enquanto que a de N_2 é 28 g mol^{-1} . Logo, a densidade do gás de purga é maior na oxi-combustão ($d_{\text{CO}_2} = 1,96 \text{ g L}^{-1}$) em relação à combustão convencional ($d_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ g L}^{-1}$);
- **Capacidade calorífica:** A capacidade calorífica do CO_2 é maior do que a do N_2 ($37,11$ e $29,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente). Conseqüentemente, a substituição do N_2 por CO_2 diminui a velocidade de propagação e a estabilidade da chama além de reduzir

a temperatura do gás e elevar a quantidade de carbono não-convertido.

- **Difusão:** A velocidade de difusão do oxigênio em CO₂ é 0,8 vezes a velocidade de difusão desse mesmo gás em N₂;
- **Propriedades radiativas dos gases na atmosfera do forno:** A oxidação tem maiores quantidades do CO₂ e H₂O, ambos com altos poderes de emissão de radiação térmica.

Uma maior concentração de oxigênio é necessária durante o processo de oxidação para que resultados semelhantes aos que seriam obtidos com uma combustão convencional sejam atingidos. Além disso, o volume dos gases que fluem pela caldeira é um pouco inferior em comparação à combustão. Já o volume do gás de purga, após o reciclo, diminui em, aproximadamente, 80% (BÜHRE et al., 2005; RIAZA et al., 2012).

A aplicação desta técnica utilizando-se biomassa para a produção de energia é um processo atraente, pois passa a ser até mesmo uma forma de sumidouro de CO₂. Contudo, por ser uma área relativamente nova, muitos aspectos técnicos e científicos precisam ainda ser esclarecidos. Além disso, o nitrogênio presente no ar, aproximadamente 79% (em volume), dilui o CO₂ produzido e torna a captura e o seu armazenamento uma atividade relativamente cara. Com a tecnologia atual, a captura e o armazenamento do CO₂ gerado fazem com que a eficiência do processo para a produção de energia seja reduzida entre 7 e 10%. Contudo, a produção de oxigênio e a compressão de CO₂ resultam como consequência. Por último, como não há remoção no reciclo, as espécies produzidas durante a oxidação apresentam concentrações mais altas em relação a uma combustão convencional. Isso também inclui gases corrosivos (BÜHRE et al., 2005; WALL et al., 2009).

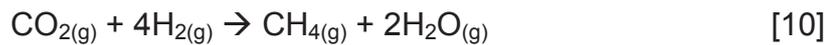
1.2.4 Gaseificação

Esse processo converte combustíveis fósseis e não-fósseis, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, em gases combustíveis e outros produtos com maior valor agregado (CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O) através de uma oxidação parcial sob altas

temperaturas (geralmente entre 800 e 900°C). As reações a seguir ocorrem durante a gaseificação (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009):



O metano e o hidrogênio formados pela degradação térmica da matéria orgânica também podem sofrer combustão e o carbono pode ser reduzido pelo hidrogênio presente na mistura gasosa. O gás resultante, conhecido como gás de síntese, é uma mistura de CO, hidrogênio e CH₄ em conjunto com CO₂ e nitrogênio (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009):



Basicamente, esse processo converte um potencial combustível de uma forma para outra. Há três aspectos principais que tornam a gaseificação como uma maneira vantajosa de se converter um material (BASU, 2010):

- aumento do poder calorífico do combustível ao reduzir a presença de compostos não-combustíveis como nitrogênio e água;
- remoção de enxofre e nitrogênio de modo que, quando o produto da gaseificação é queimado, esses elementos não são liberados como poluentes para a atmosfera;
- diminuição da relação carbono-hidrogênio no combustível. Geralmente, quanto maior o teor de hidrogênio em um combustível, menor a temperatura de vaporização e maior a probabilidade de ele encontrar-se no estado gasoso.

Atualmente, a gaseificação de combustíveis fósseis é mais comum do que a de fontes não-fósseis como a biomassa para a produção de gás de síntese. Entretanto, vários gaseificadores utilizam diversos tipos de biomassa para sua alimentação como casca de arroz ou de coco e madeira. O gás produzido apresenta

baixo poder calorífico (entre 4 e 6 MJ Nm⁻³) e pode ser queimado diretamente, utilizado como combustível para motores e em turbinas a gás. A produção do gás de síntese a partir da biomassa permite gerar metanol e hidrogênio, os quais são potenciais combustíveis para transporte em um futuro próximo (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

As principais etapas na gaseificação de uma biomassa são (GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009):

- aquecimento e pirólise da biomassa, convertendo esse material em gás, carbono fixo e alcatrão primário;
- quebra do alcatrão primário a gases e alcatrões secundários e terciários;
- quebra dos alcatrões secundários e terciários;
- reações heterogêneas de gaseificação do carbono fixo formado durante a pirólise e reações homogêneas em estado gasoso;
- combustão do carbono fixo gerado durante a pirólise e oxidação dos gases combustíveis.

No processo de gaseificação, os combustíveis sólidos são completamente convertidos (exceto as cinzas) em produtos gasosos com composições variadas. Essa alternativa de conversão termoquímica da biomassa é atrativa devido à produção de um combustível gasoso mais limpo bem como uma conversão quase completa desse material. Essa alternativa permite utilizar a biomassa para a produção de combustíveis líquidos, como a gasolina, e metanol, o qual pode ser empregado como matéria-prima para a síntese de uma infinidade de outros compostos. Além disso, metano é gerado e pode ser queimado diretamente para produzir energia (BASU, 2010; GOYAL; SAXENA; SEAL, 2009).

1.3 Modelos cinéticos de reação em estado sólido

Há diversos modelos cinéticos relatados na literatura que procuram explicar os mecanismos pelos quais uma reação em fase sólida ocorre. Dentre eles, devem ser destacados os modelos de nucleação de Avrami-Erofeev, de contração geométrica e de ordem de reação, também conhecidos como A, R e F, respectivamente. A descrição de cada um deles bem como as expressões

matemáticas que governam esses mecanismos de reação estão descritas a seguir (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

1.3.1 Nucleação – Modelo Avrami-Erofeev (A)

Os sólidos apresentam flutuações nos valores de energia local devido a imperfeições como fraturas e deslocamentos geradas por impurezas e defeitos em suas superfícies ou extremidades. Tais imperfeições são consideradas como sítios para as reações de nucleação uma vez que a energia de ativação para que as mesmas ocorram é menor nesses pontos.

Uma reação comum na cinética de fase sólida segue o esquema abaixo:



onde um sólido “A” se decompõe termicamente para produzir outro sólido “B” e um gás “C”.

A nucleação é a formação de uma nova fase (produto “B”) em pontos reativos (sítios de nucleação) do reagente “A”. Os cálculos para estimar as taxas de nucleação são baseados na hipótese de que a nucleação em si ocorra em etapa única ou em vários estágios.

Em qualquer decomposição em fase sólida, há certas restrições no crescimento de núcleos. Duas dessas restrições já foram identificadas:

Ingestão: eliminação de um potencial sítio de nucleação devido ao crescimento de um núcleo existente. Os sítios ingeridos nunca geram um núcleo de crescimento devido à sua inclusão em outro já existente. Os núcleos ingeridos são chamados de núcleos “fantasmas” (Figura 5).

Figura 5 - Ingestão de núcleos



Fonte: Khawam; Flanagan (2006).

Coalescência: perda da interface reagente/produto quando as áreas de reação de dois ou mais núcleos se fundem (Figura 6):

Figura 6: Coalescência decorrente da fusão entre dois núcleos



Fonte: Khawam; Flanagan,(2006).

Uma expressão que relaciona o número de sítios de nucleação é:

$$N_{1(t)} = N_0 - N_{(t)} - N_{2(t)} \quad [11]$$

onde N_0 é o número total de potenciais sítios de nucleação, $N_{1(t)}$ é o número real de núcleos no instante t , $N_{2(t)}$ é o número de núcleos ingeridos e $N_{(t)}$ é o número de núcleos ativados, que se desenvolveram em núcleos de crescimento. Após algumas substituições, a equação é rearranjada:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad [12]$$

na qual $n = \beta + \gamma$:

β : eventos sucessivos necessários para gerar um núcleo de crescimento;

γ : número de dimensões de crescimento (1, 2 ou 3).

Erofeev derivou um caso especial da equação anterior para $n = 3$. Logo, essa equação representa diferentes modelos de Avrami-Erofeev (A) para diversos valores de n . Esses modelos A são também conhecidos como JMAEK em homenagem a Johnson, Mehl, Avrami, Erofeev e Kholmogorov, pesquisadores que contribuíram com seu desenvolvimento.

1.3.2 Contração geométrica (R)

Esses modelos assumem que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do sólido. A velocidade de degradação é controlada pelo avanço da interface de

reação em direção ao centro desse sólido. Dependendo da forma com que esse avanço ocorre, diferentes modelos matemáticos podem ser derivados. Para qualquer partícula sólida, a seguinte relação é apropriada:

$$r = r_0 - kt \quad [13]$$

onde r é o raio no instante t , r_0 é o raio no instante t_0 e k é a constante de velocidade da reação. Se uma partícula sólida apresenta formato cilíndrico ou esférico/cúbico, os modelos de contração cilíndrica (área) ou esférica/cúbica (volume) podem ser derivados, respectivamente.

1.3.2.1 Contração cilíndrica (de área) – R2

Para uma partícula cilíndrica sólida que, inicialmente, apresenta um raio r_0 , seu volume é igual a $h\pi r^2$, onde h é a altura do cilindro e r é o seu raio após a contração (Figura 7). Para n partículas, o volume é $n h \pi r^2$. Uma vez que *altura = volume X densidade (ρ)*, a altura de n partículas cilíndricas é $n \rho h \pi r^2$. Como $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$ e assumindo que $m_\infty \cong 0$, obtemos:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad [14]$$

Sendo assim, para n partículas que reagem:

$$\alpha = \frac{n \rho h \pi r_0^2 - n \rho h \pi r^2}{n \rho h \pi r_0^2} \quad [15]$$

Essa equação pode ser reduzida para:

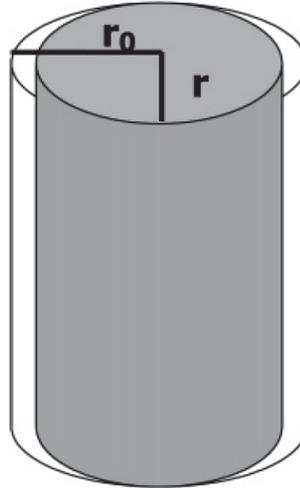
$$\alpha = \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \text{ ou } \alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^2 \quad [16]$$

Rearranjando novamente temos:

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{kt}{r_0}\right)^2 \quad [17]$$

$$\text{Se } k_0 = \frac{k}{r_0} \rightarrow 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_0 t \quad [18]$$

Figura 7 - Modelo de contração cilíndrica



Fonte: Khawam; Flanagan (2006).

1.3.2.2 Contração esférica/cúbica (de volume) – R3

Se uma partícula sólida tem a forma de uma esfera ou um cubo, o modelo de contração esférica/cúbica pode ser derivado. Uma esfera de raio inicial r_0 , se contrai para um raio r e possui um volume $4\pi r^3 / 3$ (Figura 8). Para n partículas, o volume é $4n\pi r^3 / 3$. Como *altura = volume X densidade* (ρ), a massa (m) de n partículas esféricas é:

$$m = 4 \frac{n\rho\pi r^3}{3} \quad [19]$$

Como $\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$:

$$\alpha = \frac{4/3 n\rho\pi r_0^3 - 4/3 n\rho\pi r^3}{4/3 n\rho\pi r_0^3} \quad [20]$$

Reduzindo:

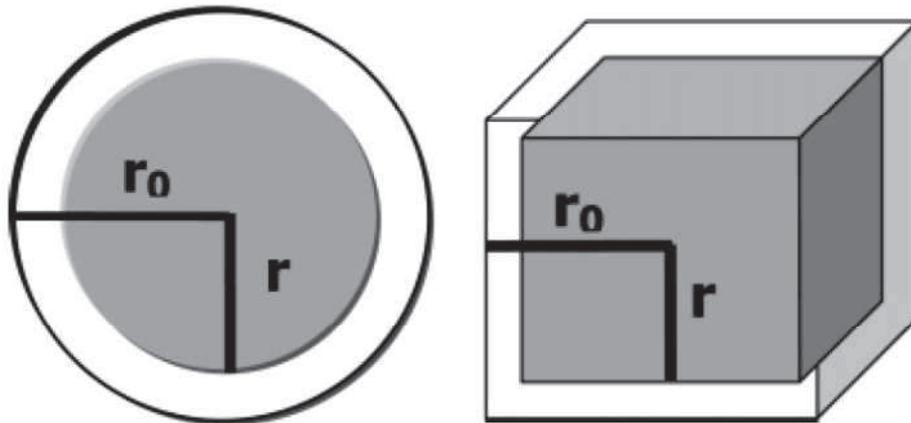
$$\alpha = \left(1 - \frac{r^3}{r_0^3}\right) \quad [21]$$

$$\text{Como } r = r_0 - kt, \alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^3 \rightarrow 1 - \alpha = \left(1 - \frac{kt}{r_0}\right)^3. \quad [22]$$

$$\text{Se } k_0 = \frac{k}{r_0} \rightarrow 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_0 t \quad [23]$$

Uma aproximação semelhante para partículas cúbicas leva a mesma expressão.

Figura 8 - Modelo de contração esférica e cúbica



Fonte: Khawam; Flanagan (2006).

1.3.3 Ordem de reação (F)

São os modelos mais simples, pois são similares aos usados na cinética homogênea. Nesses modelos, a velocidade de reação é proporcional à concentração, quantidade ou fração restante do reagente sólido elevada a uma potência (inteira ou fracionária) que é denominada como ordem de reação. Alguns métodos de análise cinética acabam forçando os dados a atender um modelo de ordem de reação que pode não ser apropriado. Esse tipo de modelo é derivado da seguinte equação geral:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad [24]$$

Onde da/dt é a velocidade de reação, k é a constante de velocidade e n é a ordem de reação.

Se $n = 0$, o modelo de ordem zero (F0 / R1) é obtido:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \text{ ou } \alpha = kt \quad [25]$$

Se $n = 1$, o modelo de 1ª ordem (F1) é observado:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \rightarrow -\ln(1 - \alpha) = kt \quad [26]$$

O modelo de 1ª ordem, também conhecido como modelo de Mampel, é um caso especial dos modelos A onde $n=1$. De um modo semelhante, os modelos de 2ª e 3ª ordens ($n = 2$ e $n = 3$, respectivamente) podem ser obtidos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^2 \rightarrow \left[\frac{1}{(1-\alpha)} \right] - 1 = kt \quad (2^{\text{a}} \text{ ordem} - \text{F2}) \quad [27]$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^3 \rightarrow \left[\frac{1/2}{(1-\alpha)} \right]^{-2} - 1 = kt \quad (3^{\text{a}} \text{ ordem} - \text{F3}) \quad [28]$$

1.4 Efeito de compensação cinética (KCE)

O efeito de compensação cinética foi observado pela primeira vez por Zawadski e Bretsznajder em 1935 (apud VYAZOVKIN, 2011). Nesse trabalho, ao estudarem a decomposição do CaCO_3 em atmosfera de CO_2 , eles verificaram que a elevação da pressão parcial de dióxido de carbono, que inicialmente era de 130 Pa, para 6000 Pa provocou um aumento de, aproximadamente, oito vezes para a energia de ativação. No início do experimento esse parâmetro esteve próximo a 190 kJ mol^{-1} e, ao final, atingiu 1500 kJ mol^{-1} . Era compensado por uma elevação no parâmetro A . Sendo assim, mesmo que a energia de ativação de uma determinada reação fosse aumentada, a velocidade da mesma não seria alterada devido ao efeito compensatório de A , fator de frequência na equação [29] de Arrhenius. A equação a seguir demonstra a relação linear entre essas duas grandezas (VYAZOVKIN, 2011; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011):

$$\ln A = a + bE_a \quad [29]$$

$$\text{onde } a = k_{iso} \text{ e } b = \frac{1}{RT_{iso}}.$$

O parâmetro T_{iso} é definido como a temperatura na qual um grupo de reações, o qual demonstra uma relação linear entre $\ln A$ e E_a , ocorre com a mesma velocidade K_{iso} . Portanto, T_{iso} é denominada como temperatura isocinética (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Em busca de uma explicação para a existência do KCE, vários pesquisadores publicaram diversos trabalhos a respeito desse assunto. No pioneiro estudo de Galwey (1977), foi relatado que essa relação linear entre os parâmetros $\ln A$ e E_a poderia ser decorrente de alterações estruturais ou na superfície dos sólidos, na porosidade dos mesmos ou ainda uma consequência da mobilidade de espécies ativas, bem como suas concentrações, sobre a superfície. Além desses fatores, outras variáveis foram sugeridas como: pressão parcial da atmosfera circundante, presença de impurezas e composição química dos reagentes, concentração de defeitos e energia de ligação entre diferentes metais e ligantes (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Entretanto, também há relatos na literatura que justificam a existência do KCE pelo simples fato de que a linearidade vista entre $\ln A$ e E_a é uma consequência matemática da relação recíproca existente entre o fator pré-exponencial A e o termo $e^{-E_a/RT}$ na equação de Arrhenius. Qualquer alteração em uma dessas grandezas implica necessariamente em um efeito compensatório pela outra. Uma vez que o intervalo de temperatura no qual as reações de decomposição térmica são estudadas varia entre duas e três ordens de grandeza, a temperatura pode ser considerada constante quando comparada aos valores calculados para o parâmetro A , os quais variam, geralmente, ao redor de vinte ordens de grandeza. Desse modo, a relação linear entre $\ln A$ e E_a seria apenas uma conclusão matemática óbvia (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011)

No que envolve o estudo cinético de biomassas, o efeito de compensação cinética foi verificado pela primeira vez em um estudo publicado por Chornet e Roy (1980). Nesse trabalho, ao estudar a pirólise de materiais celulósicos e biomassas como madeira e turfa, foi verificada uma relação linear entre a energia de ativação e $\log A$. Os autores concluíram que tal fato poderia ter sido uma consequência de alterações estruturais na superfície das amostras ou em sua porosidade, o que limitou os processos de transferência molecular necessários para a estabilização de radicais livre e a subsequente quebra de ligações que geram os produtos da pirólise.

1.5 Proálcool

O Programa Nacional do Álcool, também conhecido como Proálcool foi fundamental para a expansão do setor sucroalcooleiro no país através da construção de novas usinas e destilarias autônomas além do desenvolvimento da estrutura existente até aquele instante. Para um melhor entendimento, o Proálcool será descrito de acordo com cada uma de suas quatro fases, desde a sua criação em 1975 até o ano de 1994, quando foi dado como praticamente encerrado.

1.5.1 Fase 1 – 1975 a 1979: criação e estabelecimento do Proálcool

O Proálcool foi criado em novembro de 1975 como uma resposta à primeira crise do petróleo, quando o suprimento de energia se tornou prioritário, bem como uma solução para o problema da flutuação de preços do açúcar no mercado internacional. A estratégia do governo brasileiro foi a de prevenir uma queda no consumo de energia a fim de manter o crescimento econômico e, assim, substituir o petróleo importado por fontes domésticas o mais rápido possível. Para isso, outros programas também foram implantados como o Programa Nuclear Brasileiro e o ProÓleo para que o óleo vegetal substituísse o diesel (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

O principal objetivo do Proálcool era substituir a gasolina por etanol produzido a partir de biomassas como a cana-de-açúcar, a mandioca e o sorgo. Por diversas razões como sua grande adaptação ao solo brasileiro e às condições climáticas da região, a cana-de-açúcar se tornou a única fonte de produção de etanol (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

Durante os primeiros anos do programa, o objetivo era utilizar a estrutura já existente para instalar destilarias anexas às usinas de açúcar e produzir etanol anidro para ser adicionado à gasolina em uma proporção de até 20%. Para alcançar tal objetivo, a produção de etanol precisaria aumentar de seiscentos mil litros para três bilhões por ano. Mesmo assim, como a proporção de etanol na gasolina ainda era relativamente baixa, não havia um comprometimento para produzir quantidades maiores de etanol a não ser que não fosse vantajosa a produção de açúcar, devido à flutuação de seu preço no mercado internacional. Essa primeira fase ficou marcada pela difícil relação entre o governo brasileiro e as multinacionais

automobilísticas estabelecidas no país (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

1.5.2 Fase 2 – 1979 a 1985: consolidação do Proálcool

Essa fase é caracterizada pelo acordo entre o governo e a indústria automobilística em 1979, resolvendo as diferenças entre eles e atingindo um denominador comum que levou à produção de veículos movidos exclusivamente a etanol e, conseqüentemente, à consolidação do programa. Após 1979, o governo criou o Conselho Nacional do Álcool (CNAL) e a Comissão Executiva Nacional do Álcool (CENAL), responsáveis por supervisionar as metas de produção do etanol. Embora fosse esperado um aumento significativo na área de plantação de cana-de-açúcar, o que se observou foi que grande parte da demanda adicional foi atingida pelo aumento na produtividade (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

Outras características dessa fase foram a forte intervenção do Estado, embora o programa fosse executado pelo setor privado, a instalação de destilarias autônomas em áreas pioneiras e a produção em larga escala de etanol hidratado, o qual foi utilizado pela primeira vez sem ser um aditivo. Essas destilarias autônomas foram construídas a partir dos subsídios do PROALCOOL e voltadas apenas para a produção de etanol. Sendo assim, não poderiam fabricar açúcar como alternativa (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

A produção em larga escala do etanol foi estimulada pela alta dos preços do petróleo. O rápido crescimento na produção de etanol hidratado resultou em grandes estoques de gasolina que precisavam ser exportados. Isso fez com que a Petrobras investisse em sua estrutura de refino de petróleo a fim de atender aos padrões internacionais (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

1.5.3 Fase 3 – 1985 a 1989: expansão e restrições

A década de 80 foi de sérias mudanças econômicas e políticas no Brasil. A economia enfrentava sérios problemas com as altas da inflação e da dívida externa. Politicamente, o país começou a avançar à democracia. Esse panorama coincidiu com a baixa do petróleo no mercado internacional e, conseqüentemente, os

problemas de suprimento dessa fonte fóssil no país deixaram de ser uma prioridade (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998).

Em 1984, o país vivenciou o fim da ditadura militar. O primeiro governo civil após o regime optou por fazer cortes nos investimentos públicos e subsídios do Proálcool. A credibilidade do programa ainda era alta com 94,4% dos carros de passageiros sendo movidos exclusivamente a etanol. Entretanto, uma descrença começou a existir devido a uma combinação de fatores como: rápido aumento do número de automóveis movidos a álcool, estagnação da produção de etanol induzida pelos baixos preços pagos aos produtores de cana-de-açúcar e pela alta do açúcar no comércio exterior, a postura negativa da Petrobras perante o programa, aumento da produção nacional de petróleo, o que resultou na sua queda de preço no mercado internacional, além das mudanças internacionais provocadas pelo fim da URSS. Em 1989, apenas 51% dos carros novos eram movidos exclusivamente a álcool. Em 1989, a produção de álcool brasileira chegou a 11,7 bilhões de litros. Mais de 4,5 milhões de automóveis eram movidos a etanol enquanto que outros 9,5 bilhões utilizavam uma mistura de gasolina e álcool (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

1.5.4 Fase 4 – 1990 a 1994: incerteza política

Confrontado com a rápida queda na venda de automóveis, o governo apresentou novos incentivos para reviver os carros “populares”. Em 1991, a produção de automóveis dobrou de 700 mil para 1,4 milhões por ano. Porém, os principais beneficiados com esses incentivos foram os automóveis populares que utilizavam gasolina misturada a etanol. Apesar dos avanços na tecnologia dos motores dos carros a álcool, esses modelos estiveram à margem desses subsídios (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998; SOCCOL et al., 2005).

É estimado que o investimento total no Proálcool tenha sido de aproximadamente US\$ 11,3 bilhões desde a criação do programa. Tal aporte financeiro resultou em uma economia de US\$ 28,7 bilhões em importações (ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998).

1.6 Cana-de-açúcar e processamento para a produção de etanol e açúcar

Como exemplo de biomassa abundante no Brasil, há a cana-de-açúcar e os seus resíduos produzidos pelas usinas sucroalcooleiras. Os subprodutos do processo de extração de açúcar são o bagaço e a torta de filtro. Já a vinhaça é um resíduo líquido proveniente da destilação do vinho, produto da fermentação alcoólica do caldo de cana, do melaço ou da mistura de caldo e melaço, para a obtenção do álcool (BARNES, 1964; MUTTON; ROSSETTO; MUTTON, 2010).

Sendo assim, é de extrema importância que esses resíduos sejam estudados, considerando a utilização de uma biomassa para a produção de energia no nosso país. As próximas seções descrevem algumas características da cana-de-açúcar, além de detalhar o processo de conversão dessa planta em açúcar e etanol, o qual é responsável pela formação do bagaço, da torta de filtro e da vinhaça.

1.6.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta semiperene com ciclo fotossintético do tipo C4, pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia. A cultura da cana-de-açúcar é praticada em mais de 80 países no mundo em latitudes próximas a linha do Equador, entre 30° N e 30° S, com variações nos períodos e técnicas de cultivo dependendo de condições locais. É caracterizada como uma cultura de altíssima eficiência de fotossíntese, portanto, com grande produção de biomassa por unidade de área e que pode reter essa energia em formas que podem ser armazenadas por anos na planta. Da energia contida em uma tonelada de cana, há por volta de 560 mil kcal em 250 kg de bagaço úmido, 392 mil kcal em 70 litros de álcool e 60 mil kcal em 11830 litros de biogás (65% de metano) obtidos através da biodigestão da vinhaça. Isso equivale a dizer que há mais energia na cana-de-açúcar e seus derivados do que se pode conseguir com o álcool isoladamente (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992; MACEDO, 2007; PAYNE, 1991).

Essa planta pertence a um grupo de plantas denominado família Poaceae (gramíneas), do qual também fazem parte o milho, sorgo, trigo e arroz. Espécies dessa família apresentam uma arquitetura de parede típica que as distingue de

outros grupos vegetais. A maioria das plantas possui o xiloglucano como principal hemicelulose. Já para as gramíneas, os glucuroarabinosilanos exercem esse papel, embora também possuam, em pequenas proporções, xiloglucanos e mananos (SAAVEDRA; KARÁCSONYI; ALFÖLDI, 1988; BUCKERIDGE; SANTOS; SOUZA, 2010).

A parte aérea da planta é composta pelos colmos, nos quais se concentra a sacarose, e pelas pontas e folhas, que constituem a palha da cana. Todos esses componentes somados totalizam aproximadamente 35 toneladas de matéria seca por hectare. Considerando uma típica variedade comercial, pode-se dizer que 70% da cana-de-açúcar é constituída por água. Dos 30% restantes, cerca de metade está dissolvida nessa água na forma de sacarose, principalmente. A outra metade consiste de um complexo insolúvel de celulose-lignina-pentosana, responsável pelas fibras. A seguinte composição média é atribuída para a cana-de-açúcar: 14% de fibra, 12% de sacarose, 3% de impurezas e o restante de água (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992; PAYNE, 1991).

O cruzamento genético de diferentes espécies de cana-de-açúcar resultou em espécies que chegam a produzir anualmente trinta toneladas de sacarose por hectare. Essa planta apresenta a maior razão produção/insumos necessários dentre todos os cultivos existentes (PAYNE, 1991).

A cana ocupa mais de 20 milhões de hectares, nos quais foram produzidos, aproximadamente, 1,3 bilhões de toneladas em 2006/2007, com destaque para o Brasil que, com uma área plantada de cerca de sete milhões de hectares, respondeu por aproximadamente 42% do total produzido. Deve ser ressaltado que o ano açucareiro, adotado internacionalmente, começa em setembro e termina em agosto do ano seguinte (BNDES; CGEE, 2008).

O clima ideal para o cultivo da cana é aquele que apresenta duas estações distintas: uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, o perfilhamento (formação de brotos) e o desenvolvimento vegetativo, seguida de outra fria e seca, para promover a maturação e o acúmulo de sacarose nos colmos. A cana não apresenta boa produtividade em climas como o das regiões equatoriais úmidas (BNDES; CGEE, 2008).

O ciclo completo da cana-de-açúcar é variável, dependendo do clima local, de variedades e práticas culturais. No Brasil, o ciclo é, geralmente, de seis anos, dentro do qual ocorrem cinco cortes, quatro tratos de soqueiras e uma reforma,

como se explica a seguir. De forma geral, o primeiro corte é feito 12 ou 18 meses após o plantio (dependendo da cana utilizada), quando se colhe a chamada cana-planta. Os demais cortes, quando se colhe a cana-soca resultante da rebrota, são feitos uma vez por ano, ao longo de quatro anos consecutivos, com redução gradual da produtividade, até que se torne economicamente mais interessante reformar o canavial do que efetuar um novo corte. Substitui-se, então, a cana antiga por um novo plantio e inicia-se um novo ciclo produtivo. Nessa reforma do canavial, a área cultivada fica alguns meses em descanso e pode receber outros cultivos de ciclo curto, como leguminosas (BNDES; CGEE, 2008).

A cultura utiliza fertilizantes e defensivos agrícolas moderadamente e recicla todos os efluentes industriais da produção de etanol e açúcar como insumos para a lavoura. A demanda de fertilizantes para o cultivo da cana é reduzida quando comparada ao uso em outras culturas, em grande parte por conta dos resíduos industriais que são retornados para o campo. O uso de nitrogênio sintético é baixo, e nas áreas onde a vinhaça é aplicada, todo o potássio é provido pela fertirrigação. Apesar de ser uma cultura com alta demanda de água, índices pluviométricos superiores a 800 mm (ideal, entre 1200 mm e 1500 mm) e adequadamente distribuídos (períodos chuvoso e seco bem definidos) são suficientes para alcançar uma boa produtividade. Em unidades produtoras típicas no Centro-Sul brasileiro, utilizando metade da cana para açúcar e outra metade para bioetanol, a aplicação da vinhaça representa cerca de 15 a 20mm em 30% do canavial e praticamente elimina a necessidade da irrigação (BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007).

1.6.2 Colheita e extração do caldo

O período da colheita da cana varia de acordo com o regime de chuvas, de modo a tornar possíveis as operações de corte e transporte e para permitir alcançar o melhor ponto de maturação e acumulação de açúcares. No Brasil, é cultivada principalmente em grandes áreas no Nordeste e Centro-Sul. Os períodos de colheita nessas regiões são de abril a dezembro (Centro-Sul), e de agosto a abril (Nordeste) e são usados de cinco a seis cortes antes da reforma do canavial (BNDES; CGEE, 2008).

Países como o Brasil e a Austrália, além do Havaí, geralmente queimam os canaviais antes da colheita, a fim de se retirar as folhas para facilitar o corte manual

da cana inteira. Já outros países como a Índia, Filipinas, Tailândia, Ilhas Maurício e Taiwan não adotam essa prática. A queima reduz os custos da colheita, seja manual ou mecânica, porém destrói grande parte da biomassa, reduzindo uma parte considerável de seu potencial energético. Além disso, uma perda de açúcares devido à deterioração do caldo no interior da planta é uma consequência dessa prática. Por último, é estimado que aproximadamente 25% das emissões totais de CO₂ geradas pelas usinas sucroalcooleiras sejam provenientes da queima do canavial. No Brasil, por volta de 70% das áreas cultivadas com cana-de-açúcar lançam mão desse método. Sendo assim, tal procedimento, vem sendo aos poucos substituído pela colheita mecanizada da cana crua picada (sem queima), por conta das restrições ambientais às práticas da queima (BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007; PAYNE, 1991; ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998).

A quantidade de solo que é trazida junto à cana-de-açúcar e o teor de açúcares contidos no seu interior são diretamente proporcionais ao grau de mecanização da colheita ou inversamente proporcionais quando a colheita é feita manualmente. Considerando essa última, ao cortar a planta rente ao solo e remover o seu ápice, além de transportar manualmente a mesma até o veículo que a levará até as moendas, estima-se que cerca de 1% de terra esteja aderida a cana recém-colhida. Quando a colheita é mecanizada, esse valor cresce para cerca de 6%. Por essas razões, grandes volumes de água para a remoção de solo aderido à cana colhida são necessários, uma vez que sua presença afeta o processo fermentativo. A cana colhida é geralmente lavada em usinas onde a colheita é mecanizada ou quando os caminhões, nos quais essa cana é transportada, são carregados com o auxílio de máquinas. Todavia, a cana que foi cortada ao ser colhida manualmente não pode ser lavada, pois isso faria com que uma grande parte dos açúcares fosse perdida (PAYNE, 1991).

Apesar de em grande parte do mundo a limpeza ser feita a seco, devido à escassez de água, esse não é o caso do Brasil. Volumes que variam entre 500 e 2500 litros de água são utilizados para a remoção de impurezas a cada tonelada de cana colhida. Um avanço na qualidade dos métodos de limpeza empregados atualmente poderia reduzir essa demanda de água. Com os recentes acordos firmados entre governo e produtores, espera-se que até 2020 toda a cana seja colhida mecanicamente, sem a queima prévia do canavial. O avanço da mecanização tem reduzido o número de empregos (por unidade de produção) e

também a sua sazonalidade. (BNDES; CGEE, 2008;; MACEDO, 2007; PAYNE, 1991; ROSILLO CALLE; CORTEZ, 1998).

Após o corte, a cana é transportada o mais cedo possível para a usina, a fim de se evitar perdas de sacarose. Exceto por poucas empresas que utilizam algum transporte fluvial, o sistema de transporte é baseado em caminhões, cuja capacidade de carga varia de 15 a 60 toneladas, com diversas possibilidades: caminhão simples, duplo (Romeu-Julietta), treminhão e rodotrem. Vale mencionar que, nos últimos anos, a logística da cana, envolvendo as operações integradas de corte, carregamento e transporte, vem passando por uma contínua evolução, com a finalidade de reduzir os custos e diminuir o nível de compactação do solo (BNDES; CGEE, 2008; BRAUNBECK; ALBRECHT NETO, 2010).

A cana não pode ser armazenada por muito tempo (poucos dias) e, independentemente do tipo de instalação, as usinas só operam durante o período de safra, sendo as etapas iniciais do processamento para o bioetanol basicamente as mesmas empregadas para a produção de açúcar. Uma vez na usina, a cana, geralmente, é lavada (somente a cana inteira) e segue para o sistema de preparo e extração, que no Brasil é baseado em moendas, isto é, a extração do caldo se realiza sob pressão de rolos, montados em conjuntos com quatro a sete sucessivos ternos de moenda. No conjunto de rolos da moenda, o caldo, que contém a sacarose, é separado da fibra (bagaço), que segue para a planta de energia da usina, na qual é usada como combustível (BNDES; CGEE, 2008).

Durante o processo de extração do caldo, a fibra é separada desse último nas moendas e conduzida úmida às caldeiras. Cada tonelada de cana moída rende, desse modo, cerca de 250 kg de bagaço úmido, com média de 50% de umidade, 48% de fibras e 2% de sólidos solúveis que será usado para atender às necessidades energéticas da indústria (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992).

Embora altas pressões sejam aplicadas sobre o bagaço durante a etapa de moagem, parte do caldo ainda permanece em seu interior. Estima-se que entre 40 e 45% do caldo ainda esteja contido no bagaço, respondendo por quase metade de sua massa. Uma vez que sua umidade não pode ser reduzida, água é adicionada a fim de extrair a maior quantidade possível de açúcares em um processo conhecido como embebição. Após o primeiro terno, a umidade do bagaço é reduzida para 60%. Com as duas moagens seguintes, esse valor diminui para 50%, após o segundo terno, e é próximo a 45% na saída do terceiro terno. A embebição é feita

nesse instante para que a máxima quantidade de sacarose seja extraída no terno seguinte. Existem três tipos de embebição: simples, composta e com recirculação, sendo o mais utilizado a embebição composta. A água é adicionada ao bagaço na entrada do último terno da moenda, de modo a encharcá-lo. O caldo extraído do último terno é aplicado ao bagaço na entrada do penúltimo terno e assim por diante, de modo que o caldo de embebição está em contracorrente em relação à cana no conjunto de moagem (HUGOT, 1986; LEAL, 2010).

Em algumas novas unidades implantadas no País, tem sido adotada a extração por difusão, com expectativas de vantagens do ponto de vista energético. Nos difusores, a cana picada e desfibrada passa por sucessivas lavagens com água quente, cedendo por lixiviação seus açúcares e, ao final, passa por um rolo de secagem, de onde sai o bagaço a ser utilizado nas caldeiras. Produzido na moenda ou no difusor, o caldo contendo os açúcares da cana pode, então, ser destinado à produção de açúcar ou bioetanol (BNDES; CGEE, 2008).

1.6.3 Tratamento do caldo

Antes do Proálcool e mesmo no início de sua primeira fase, o tratamento do caldo de cana extraído da moenda não era uma preocupação do setor, uma vez que o etanol produzido vinha principalmente do mel esgotado ou semiesgotado. Com o início da 2ª fase em 1980 e a implantação acelerada de destilarias autônomas, o caldo começou a ser enviado para a fermentação sem nenhum tratamento – o chamado caldo cru. Com a melhoria do conhecimento da microbiologia da fermentação, foi possível correlacionar vários problemas dessa etapa com a sujeira carregada pelo caldo e procurou-se encontrar uma forma econômica e adequada de tratá-lo. O tratamento do caldo para açúcar, de certa forma, serviu de modelo, mas havia a sensibilidade de que esse processo era sofisticado além do necessário. Ainda em 1990, dez anos após o início do “boom” de destilarias autônomas, persistiam dúvidas de qual seria a melhor estratégia para o tratamento do caldo para a fermentação, e o foco maior parecia estar nos tratamentos físicos para a remoção das impurezas. Entretanto, o choque térmico já era experimentado como forma de eliminar microrganismos contaminantes. Os tratamentos de remoção das impurezas grosseiras se mostraram insuficientes e foram constatados os efeitos negativos das

impurezas coloidais. Desse modo, começou a ser implantado o uso de decantação no processo (LEAL, 2010).

Para a produção de açúcar, o caldo é inicialmente peneirado e tratado quimicamente, para coagulação, floculação e precipitação das impurezas, que são eliminadas por decantação. Centenas de compostos já foram aplicados na tentativa de purificar o caldo. Todavia, apenas cinco apresentam certa relevância e são aplicados mais frequentemente. São eles a cal (virgem ou hidratada), os ácidos sulfúrico ou fosfórico, o dióxido de carbono e o óxido de magnésio (BNDES; CGEE, 2008; HUGOT, 1986).

1.6.3.1 Caleação

Nessa etapa, cal virgem (CaO) ou hidratada (Ca(OH)_2) é adicionada ao caldo seguida de um aquecimento até o ponto de ebulição do mesmo. Esse procedimento provoca a precipitação de sais orgânicos insolúveis provenientes de ácidos como o oxálico e o tartárico além da coagulação de derivados da albumina. Uma parte da pectina é destruída ou precipitada juntamente com outros compostos que conferem cor ao caldo. Além disso, a cal reage com os fosfatos solúveis para produzir diversos fosfatos de cálcio. O aquecimento promove a desaeração do caldo (HUGOT, 1986; TROTT, 1988).

Para que a clarificação seja eficiente, o controle do pH do caldo caleado e a sua temperatura após o aquecimento devem ser cuidadosamente controladas. Uma vez que o precipitado é o componente mais importante do processo de clarificação, o teor de fosfatos presentes no caldo também precisa de um ajuste cauteloso. Sendo assim, H_3PO_4 ou fosfatos solúveis são muitas vezes adicionados ao caldo antes da etapa de caleação. Uma concentração mínima de íons fosfato de aproximadamente 350 ppm (P_2O_5) é recomendada para uma boa clarificação (TROTT, 1988).

Entretanto, a eliminação de impurezas é insignificante, uma vez que a pureza do caldo é praticamente a mesma que ele apresenta anteriormente a essa etapa. Geralmente, a pureza do caldo após a etapa de caleação é de 0,5 a 2% mais alta do que a do caldo antes desse tratamento. Mesmo assim, de todos os métodos empregados para a clarificação do caldo, a caleação é o único imprescindível a todas as indústrias (HUGOT, 1986).

1.6.3.2 Sulfitação

A sulfitação foi introduzida por volta do ano de 1900 para diminuir ainda mais o pH do caldo filtrado. Esse processo é utilizado em algumas indústrias produtoras de açúcar como um método complementar à caleação. A sulfitação consiste em adicionar SO_2 ao caldo caleado para eliminar uma quantidade adicional de compostos que conferem cor ao mesmo, além de reduzir sais férricos formados através do contato do caldo com os ternos, tanques e tubulações. Após a carbonatação, o pH do caldo é estabelecido pelo equilíbrio $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ e se situa ao redor de 8,2. Já com a sulfitação do caldo, esse valor diminui para 6,5, aproximadamente. Após essa etapa, o caldo resultante apresenta uma coloração mais pálida devido ao efeito descolorante dos íons sulfito que atuam como agente redutor (HUGOT, 1986; TROTT, 1988).

1.6.3.3 Fosfatação

Realizado após a caleação, esse processo consiste em adicionar H_3PO_4 ou um fosfato ácido ao caldo para precipitar parte dos coloides e outros compostos que conferem cor ao mesmo, resultando em um pH final entre 7,2 e 7,4. A etapa de sulfitação pode ser descartada, uma vez que a fosfatação utiliza um reagente menos custoso e não oferece riscos de corrosão das tubulações, já que não produz um ácido forte como o H_2SO_4 (HUGOT, 1986; TROTT, 1988).

1.6.3.4 Carbonatação

Esse método é utilizado no Reino Unido há mais de um século e também é muito comum em outras refinarias na Europa, Austrália e África do Sul. Há algumas décadas, começou a ser implantada em algumas refinarias da América do Norte (TROTT, 1988).

Tem a finalidade de precipitar sais insolúveis de cálcio associados a algumas impurezas iônicas, como sulfatos, além de remover a maior quantidade possível de impurezas coloidais e semicoloidais como amido, gomas, proteínas e algumas substâncias que conferem coloração ao caldo através da adição de CO_2 em condições controladas de alcalinidade e temperatura. Ao reagir com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o

dióxido de carbono produz CaCO_3 que, ao precipitar, arrasta consigo esses compostos coloridos. Esse precipitado é granular e pode ser filtrado facilmente. Apesar de ser aplicada há muito tempo em indústrias produtoras de açúcar a partir da beterraba, é pouco praticada em usinas que utilizam a cana-de-açúcar como matéria-prima (HUGOT, 1986; TROTT, 1988).

1.6.3.5 MgO

Esse óxido possui um efeito semelhante ao da cal na etapa de caleação, podendo substituí-la a fim de se evitar a formação de depósitos nas tubulações pelas quais o caldo clarificado irá se deslocar. Isso se deve ao fato de que alguns sais de magnésio, principalmente os sulfatos, serem solúveis enquanto que compostos como o CaSO_4 são insolúveis e podem incrustar nos tubos. Contudo, o custo do MgO é de duas a três vezes mais alto do que o da cal e, portanto, apenas uma quantidade mínima desse óxido é aplicada ao caldo para que se obtenha o resultado desejado (HUGOT, 1986).

1.6.4 Processamento para a fabricação de etanol e açúcar

O caldo tratado é, então, concentrado em evaporadores de múltiplo efeito e cozedores para cristalização da sacarose. Nesse processo, nem toda a sacarose disponível na cana é cristalizada e a solução residual rica (mel) pode retornar mais de uma vez ao processo com o propósito de recuperar mais açúcar. O mel final, também chamado de melaço e que não retorna ao processo de fabricação de açúcar, contém impurezas, parte de açúcares não cristalizados e um elevado teor de açúcares redutores, como glicose e frutose, resultantes da inversão da sacarose. Ele então é adicionado ao caldo, podendo ser utilizado como matéria-prima para a produção do bioetanol mediante fermentação (BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007).

. A torta de filtro, utilizada como adubo, é gerada após as etapas de decantação e aquecimento do caldo clarificado e resulta da recuperação de açúcar do lodo do decantador através de filtros rotativos a vácuo (BNDES; CGEE, 2008; HUGOT, 1986).

Desse modo, a produção de bioetanol de cana-de-açúcar pode se basear na fermentação, tanto do caldo de cana direto quanto de misturas de caldo e melaço, como é mais frequentemente praticada no Brasil. No caso do bioetanol de caldo direto, as primeiras etapas do processo de fabricação, da recepção da cana ao tratamento inicial do caldo, são semelhantes ao processo de fabricação do açúcar. Em um tratamento mais completo, o caldo passa pela caleação, aquecimento e decantação, assim como no processo do açúcar. Uma vez tratado, o caldo é evaporado para ajustar sua concentração de açúcares e, eventualmente, é misturado com o melaço, dando origem ao mosto, uma solução açucarada e pronta para ser fermentada (BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007).

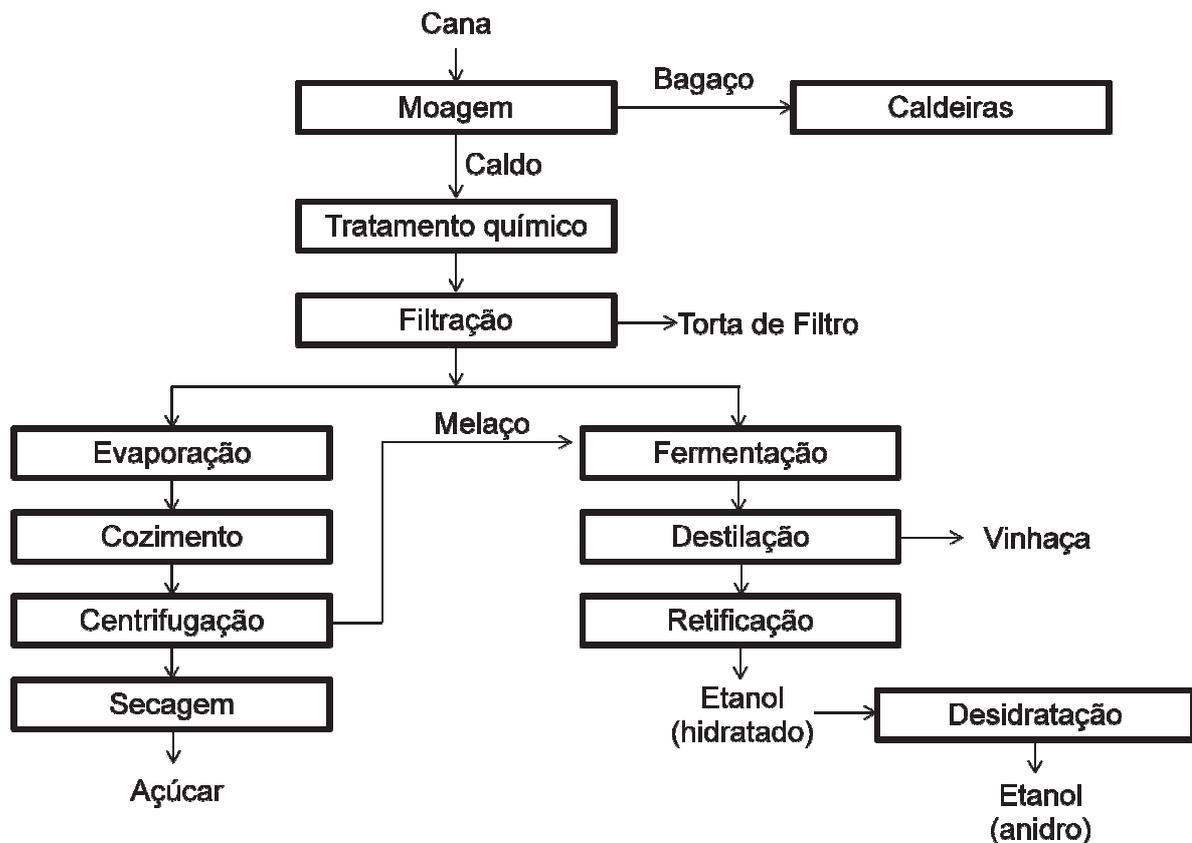
O mosto segue para as dornas de fermentação, onde sofre à adição de leveduras, fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, e fermentado por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho, mosto fermentado com uma concentração de 7% a 10% de álcool. Os sistemas na maioria são do tipo “fed-batch”, com reciclo de levedura, mas também há processos contínuos. O processo de fermentação mais utilizado nas destilarias do Brasil é o Melle-Boinot, cuja característica principal é a recuperação das leveduras do vinho mediante sua centrifugação. Assim, após a fermentação, as leveduras são recuperadas e tratadas para um novo uso, enquanto que o vinho é enviado para as colunas de destilação (BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007).

Na destilação, o bioetanol é recuperado inicialmente na forma hidratada, com aproximadamente 96°GL (porcentagem em volume), correspondentes a cerca de 4% de água em peso, deixando a vinhaça ou vinhoto como resíduo, normalmente em uma proporção de 10 a 13 litros por litro de bioetanol produzido. Nesse processo, outras frações líquidas também são separadas, dando origem aos alcoóis de segunda e ao óleo fúsel. O bioetanol hidratado pode ser estocado como produto final ou ser enviado para a coluna de desidratação. Contudo, como se trata de uma mistura azeotrópica, seus componentes não podem ser separados por uma simples destilação. A tecnologia mais utilizada no Brasil é a desidratação pela adição de ciclohexano, formando uma mistura azeotrópica ternária com ponto de ebulição inferior ao do bioetanol anidro. Na coluna de desidratação, o ciclohexano é adicionado no topo e o bioetanol anidro é retirado no fundo, com aproximadamente 99,7°GL ou 0,3% de água em peso. A mistura ternária retirada do topo é

condensada e decantada, enquanto que a parte rica em água é enviada à coluna de recuperação do ciclohexano (BNDES; CGEE, 2008).

A Figura 9 apresenta um diagrama resumido do processamento da cana-de-açúcar para a fabricação de açúcar e etanol além dos principais resíduos gerados por essa atividade.

Figura 9 – Diagrama da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar



Fonte: adaptado de BNDES; CGEE (2008).

O uso de água no processo é relativamente alto. Atualmente, nas condições do Centro-Sul brasileiro, a captação está em torno de 1,8 m³ por tonelada de cana processada, mas vem se reduzindo de modo significativo como resultado da implantação de medidas de reuso, que permitem diminuir tanto o nível de captação quanto a disposição de água tratada (BNDES; CGEE, 2008).

Considerando todo o processo de produção do bioetanol de cana, os resíduos consistem principalmente na vinhaça (entre 800 e 1000 litros por tonelada de cana processada para bioetanol), na torta de filtro (aproximadamente 40 kg úmidos por

tonelada de cana processada) e nas cinzas das caldeiras. Tais resíduos são valorizados e efetivamente constituem subprodutos, que são reciclados e utilizados como fertilizantes, contribuindo para reduzir, de modo significativo, a necessidade de incorporar fertilizantes minerais e evitar a demanda por irrigação nos canaviais. A seguir estão listados os subprodutos gerados pela agroindústria canavieira e os seus respectivos usos alternativos (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992):

- ponta de cana: ração animal;
- palha e bagaço: combustível, eletricidade, gás pobre, ração animal, papel e celulose, produtos químicos (furfural), plásticos e cama de frango;
- torta de filtro: fertilizante, ração animal, ceras e gorduras;
- levedura: ração animal e exportação;
- vinhaça: fertilizante, combustível (biogás) e misturas com óleo combustível – BPF além da produção de proteínas;
- melaço: indústria de alimentos e bebidas, ração animal, produção de álcool e exportação.

Como a produção de bioetanol envolve uma grande eliminação de água, a demanda de energia também é alta, especialmente com respeito à parcela de energia térmica. No caso da agroindústria de bioetanol com base na cana, a totalidade da energia consumida no processo pode ser provida por um sistema de produção combinada de calor e potência (sistema de cogeração) instalado na própria usina, utilizando apenas bagaço como fonte de energia. A maioria das usinas de açúcar de cana em todo o mundo produz grande parte da energia que necessitam. No Brasil, particularmente, as usinas são autossuficientes e, com frequência, ainda conseguem exportar excedentes cada vez mais relevantes de energia elétrica para a rede pública, graças à crescente utilização de equipamentos de melhor desempenho (BNDES; CGEE, 2008).

1.7 Bagaço

O termo bagaço é aplicado ao resíduo obtido pela moagem da cana em um ou mais ternos. Assim, o material que atravessa o primeiro terno é conhecido como bagaço do primeiro terno e assim por diante. O bagaço final consiste principalmente

de fibras com alguma matéria mineral, açúcares não extraídos no processo de moagem e várias outras substâncias. A proporção desse resíduo depende da quantidade de fibras que as particulares cultivares de cana apresentam. De um modo geral, o material genético em uso no país apresenta um teor aproximado de 270 a 290 kg de bagaço (com 50% de umidade) em cada tonelada de cana processada. Do total produzido nas unidades de produção, uma parcela diminuta, próxima a 10%, é destinada a usos diversos como a alimentação animal, por exemplo, através de um processo de hidrólise (BARNES, 1964; CONAB, 2011).

Por sua semelhança com a cana-de-açúcar em si, o bagaço também demonstra alta heterogeneidade, tanto em sua composição quanto em sua morfologia. De um modo geral, o bagaço é constituído por 44 a 56% de umidade, 43 a 52% de fibras lignocelulósicas, 2 a 6% de sólidos solúveis e de 1 a 5% de matéria inorgânica. Quanto ao seu teor de cinzas, ele depende, principalmente, da quantidade de solo que é trazida junto à cana-de-açúcar durante a sua colheita. Por sua vez, a composição química desse resíduo varia entre 27 e 50% de celulose, 20 a 33% de hemicelulose, 10 a 25% de lignina e de 1 a 6% de cinzas, considerando o bagaço na base seca. Alguns autores afirmam que a composição média desse resíduo seco é a seguinte: 40% de celulose, 32% de hemicelulose, 20% de lignina, 6% de extratos e 2% de cinzas. Ela se difere da determinada para uma madeira basicamente por ser mais pobre em lignina e pela maior quantidade de pentosanas.. Também estão presentes pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre. As cinzas consistem da matéria inorgânica presente naturalmente nas fibras, cuja concentração é inferior a 1%, de compostos inorgânicos dissolvidos no caldo (principalmente KCl), além de impurezas do solo aderidas à cana durante sua colheita. Caso grandes quantidades de solo tenham sido arrastadas junto à cana colhida, um maior teor de cinzas é observado para o bagaço. Geralmente, a quantidade de cinzas nesse resíduo varia entre 1,5 e 3,0 %, porém valores mais altos já foram detectados (BNDES; CGEE, 2008; PAYNE, 1991).

Na cana, cerca de um terço da energia solar absorvida é fixada como açúcar, enquanto que o restante corresponde à fibra vegetal que constitui o bagaço e a palha. O uso desses biocombustíveis apresenta crescente interesse, com o bagaço sendo empregado como fonte de energia, especialmente na agroindústria canavieira. Estima-se que cerca de 90% de todo o bagaço gerado atualmente pelas

usinas seja queimado em caldeiras no próprio ambiente onde é produzido, para a geração de vapor (BNDES; CGEE, 2008; CONAB, 2011).

Há muito tempo, o bagaço é utilizado como combustível. Antes da utilização do vapor, ele fornecia o calor para o sistema de clarificação e concentração do licor obtido da cana-de-açúcar. Quando o vapor começou a ser aplicado no fornecimento de energia e calor às usinas, o bagaço foi empregado como combustível para as caldeiras, uma prática que continua a ser utilizada atualmente. Essa forma de usar o bagaço não é uma exclusividade brasileira e faz parte do processo industrial em todos os países que desenvolvem essa atividade. O bagaço foi escolhido como matéria-prima para a geração de energia pelo fato de estar disponível em grandes volumes, no mesmo local das fornalhas e grelhas queimadoras, sendo facilmente transportado e armazenado além de, praticamente, não ter um uso alternativo remunerador. Outras características desse resíduo são o seu moderado poder calorífico, baixo teor de cinzas e de contaminantes ambientais como o enxofre (BARNES, 1964; CONAB, 2011; PAYNE, 1991).

Essa energia, limpa, renovável e de baixo custo é um fator importante para explicar a grande vantagem competitiva do açúcar fabricado a partir da cana de açúcar em relação ao produzido através da beterraba. Esse argumento vale também para o etanol extraído do caldo de cana quando cotejado com todos os seus sucedâneos, extraídos do amido das plantas amiláceas, como o milho e o trigo, ou de plantas sacarinas como a beterraba (CONAB, 2011).

Entretanto, a sua utilização como combustível depende da sua capacidade calorífica, a qual é afetada pela sua composição, principalmente por sua umidade (BARNES, 1964). Considerando seu poder calorífico superior (PCS), diversos trabalhos relatam que esse parâmetro se situa ao redor de 19 MJ kg^{-1} (bagaço seco). Contudo, esse valor cai para $9,62 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o bagaço úmido (BNDES; CGEE, 2008).

O uso de bagaço para a geração de energia elétrica apresenta diversas vantagens como (BNDES; CGEE, 2008; LEAL, 2010):

- reduzir as emissões de carbono para a atmosfera, já que substitui o óleo combustível queimado nas termelétricas convencionais, as quais são mais acionadas exatamente na época da safra, que ocorre nos meses de escassez de chuvas e menor capacidade de geração

hidrelétrica. Nesse caso, a redução de emissões é da ordem de 0,55 toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de bagaço utilizado. Tal redução de emissões de gases de efeito estufa é elegível para a obtenção de créditos de carbono, apresentando adicionalidade (a redução de emissões de gases de efeito estufa deve ser superior àquelas que ocorreriam na ausência da atividade) e com uma metodologia nos termos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, como estabelecido pelo Protocolo de Kyoto;

- a possibilidade de geração de montantes expressivos de energia elétrica sem a queima adicional de combustíveis, uma vez que a biomassa residual da cana-de-açúcar já é queimada, seja nas usinas, no caso do bagaço, seja no campo, no caso das pontas e folhas.
- a geração de eletricidade de forma distribuída, próxima aos centros de carga, pode contribuir para a redução das perdas de transmissão e distribuição;
- a possível viabilização da expansão da capacidade de geração elétrica com a tecnologia disponível e equipamentos produzidos no Brasil, bem como investimentos específicos (aporte financeiro por kWh instalado) relativamente baixos;
- a diversificação das atividades produtivas do segmento sucroalcooleiro, com potenciais benefícios na redução dos custos de produção, na modernização tecnológica e gerencial, e na viabilização do conceito de biorrefinarias;
- e, finalmente, considerada a futura expansão da atividade canavieira no Brasil, a viabilização de fração significativa do potencial de cogeração permitiria expressivo aumento da oferta de eletricidade nas regiões centro e nordeste do país.

Por ser um resíduo, o bagaço não tem custo de produção ou transporte, mas tem um valor como combustível e, portanto, um custo de oportunidade. Como não tem muita oportunidade de venda para terceiros, devido ao alto custo de transporte e exigir caldeiras e fornalhas especificamente projetadas para operar com um combustível com alta umidade e pouco denso, as usinas evoluíram até chegar à

situação de autossuficiência energética, consumindo quase todo o bagaço (LEAL, 2010).

Antes de 1975, o consumo de vapor de processo chegava a valores da ordem de 600 kg tc^{-1} , demandando o uso de lenha para complementar o bagaço. As pressões de vapor vivo situavam-se entre 11 e 22 bar, saturado, e predominavam as caldeiras de pequena capacidade ($< 30 \text{ t h}^{-1}$), baixa eficiência ($< 70\%$), tiragem manual, operando com excesso de ar acima de 50% e fornalha do tipo ferradura. Os turbogeradores eram também de baixa capacidade, pouco acima de 1 MW, e as turbinas de acionamento eram simples estágios, de baixa eficiência. Devido a essa configuração de baixa eficiência energética, as usinas, de um modo geral, compravam lenha para complementar o bagaço nas caldeiras e praticamente todas adquiriam energia elétrica da concessionária para operar o processo (LEAL, 2010).

Com o aumento do preço da lenha e da energia elétrica, as usinas buscaram melhorar sua eficiência energética, inicialmente buscando a autonomia de combustível para operar exclusivamente com o bagaço. Como o sistema energético operava, assim como acontece até hoje, no modo de cogeração, à medida que se reduzia o consumo de vapor do processo, era preciso aumentar a eficiência dos acionamentos mecânicos (inclusive os turbogeradores) para se equilibrarem as demandas de vapor vivo e de vapor do processo. A eficiência das caldeiras foi paulatinamente aumentando pela adição de recuperadores de calor, como pré-aquecedor de ar de combustão, economizadores e pela melhoria da combustão em si com a introdução de ar secundário, automação, queima em suspensão e grelhas basculantes. O uso de turbinas multiestágio nos principais equipamentos, como picadores, desfibradores e moendas, ajudou a reduzir o consumo de vapor vivo desses acionamentos, sendo a sobra direcionada para os turbogeradores de eletricidade. O uso de superaquecedores foi também se popularizando, o que melhorou o conteúdo energético do vapor, uma vez que não era possível, economicamente, elevar a pressão de operação das caldeiras existentes (LEAL, 2010).

A venda do excedente de energia elétrica como novo negócio, de forma bastante tímida, surgiu no final dos anos 80. A partir da segunda metade dessa década, algumas usinas (em processo lento, embora consistente) começaram a investir para gerar e comercializar excedentes de energia elétrica (CONAB, 2011).

Em 1990, com a paulatina substituição das caldeiras e turbinas antigas, a pressão média do vapor nessas usinas havia atingido 22 bar, com temperaturas de 300°C, suficientes para permitir a autossuficiência no suprimento de energia elétrica e a produção de algum excedente para venda. Nessa época, as sobras de bagaço eram estimadas em, no máximo, 10% (BNDES; CGEE, 2008; LEAL, 2010).

Com a privatização parcial do setor elétrico brasileiro, iniciada nos meados da década de 1990, foi criado um ambiente institucional e regulatório que liberalizou o mercado de energia elétrica, permitindo que as usinas vendessem sua energia excedente para outros consumidores que não a concessionária a qual estava ligada. Esse fato contribuiu para a valorização da biomassa residual como fonte de energia para a geração elétrica e incentivou um maior interesse das usinas por sistemas de cogeração mais eficientes. Para isso, foi fundamental a criação da figura do Produtor Independente e a abertura da rede nacional para os produtores independentes mediante pagamento de uma tarifa determinada pelo governo via ANEEL (ENSINAS; ARNAO; NEBRA, 2010; LEAL, 2010).

O bagaço somente passou a ser seriamente discutido como uma fonte alternativa interessante a partir de 2001, quando o país passou por sérias dificuldades de oferta de energia e foi necessária a implantação de um severo programa de racionamento no consumo de energia elétrica e de racionalização de seu uso. As novas políticas públicas editadas a partir dessa época passaram a valorizar as fontes que requerem prazos curtos para instalação e funcionamento dos projetos e fontes alternativas de baixa emissão de carbono. Para diversificar a Matriz Energética do País, o governo criou o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia – Proinfa, facilitando a inserção da geração por fontes alternativas, como a biomassa, a energia eólica e as pequenas centrais hidrelétricas. Entretanto, a resposta das usinas ficou aquém das expectativas, devido às tarifas oferecidas não terem sido consideradas atraentes (CONAB, 2011; LEAL, 2010).

A partir desse episódio de forte impacto sobre a economia brasileira, surgiram várias iniciativas públicas e privadas para estimular sua implantação. Algumas unidades de produção se interessaram pelo novo negócio e trocaram seus equipamentos, instalando caldeiras de maior resistência e temperatura mais elevada, de modo a aproveitar melhor a energia do bagaço e disponibilizar uma maior quantidade de vapor útil e de energia térmica. O ganho em quantidade de vapor é bastante expressivo e cresce com a dimensão das caldeiras. Além disso, é

necessário observar que todo o excedente de vapor é destinado a mover as novas e modernas turbinas e geradores, produzindo eletricidade disponível para venda a terceiros (CONAB, 2011).

Para as usinas antigas, a modernização do setor energético tem ficado na dependência do estado das caldeiras, pois tratam-se de equipamentos caros e de vida útil em torno de 30 anos. Para as usinas novas, o BNDES criou um diferencial nos empréstimos para o setor a partir de 2007 para os que investem em caldeiras com pressões acima de 60 bar. Isso induziu um aumento na aquisição de caldeiras de pressão acima desse valor, condição fundamental para elevar o potencial de geração das novas usinas e evitando uma lamentável perda de oportunidade que se configurava. O padrão hoje é de vapor a 65 bar / 480°C, para os turbogeradores de contrapressão, e de 100 bar / 520°C, para os turbogeradores de condensação/extração ou contrapressão/condensação. Utilizando somente o bagaço, o excedente gerado nas usinas passou de quase zero para acima de 80 kWh tc^{-1} . A palha da cana já começou a ser recolhida e utilizada na suplementação do bagaço de forma que a geração de eletricidade excedente pelas usinas poderia ser estendida para o ano todo e o potencial para 150 kWh tc^{-1} . Essa prática ainda é incipiente e necessita de desenvolvimento tecnológico para permitir seu uso em larga escala (LEAL, 2010).

Em condições típicas, as usinas brasileiras consomem como potência de eixo, no preparo e moagem da cana, aproximadamente 16 kWh por tonelada de cana, que se somam à demanda de energia elétrica, da ordem de 12 kWh por tonelada de cana. Assim, plantas com capacidade de geração acima de 28 kWh por tonelada de cana processada tipicamente passam a disponibilizar excedentes energéticos para comercialização com a rede pública (BNDES; CGEE, 2008).

Atualmente, as usinas mais modernas tem capacidade para gerar excedentes de energia elétrica para a venda e ainda operam com sobra de bagaço. Estima-se que cerca de 20% das usinas brasileiras, a maioria delas no Estado de São Paulo, esteja produzindo e comercializando energia elétrica excedente. Porém, quando não há outra alternativa para o seu uso, como a alimentação animal, por exemplo, a eficiência do processo pode ser sacrificada uma vez que mais bagaço do que o necessário é queimado nas caldeiras (BARNES, 1964; BNDES; CGEE, 2008; LEAL, 2010).

Um exemplo representativo da evolução pela qual tem passado as usinas de açúcar e etanol no Brasil em busca de maiores excedentes de energia elétrica é dado pela Usina Vale do Rosário. Localizada em Morro Agudo-SP, essa usina processa atualmente em torno de 5 milhões de toneladas de cana por safra. Em 1986, tiveram início as modificações em seu sistema energético, que nessa época atendia a toda a demanda agroindustrial, mas sem excedentes. A motivação para a introdução de aperfeiçoamentos foi dada pela existência de potencial para a produção de mais energia elétrica (grande expansão de vapor direto para atender à demanda de vapor de escape e excedentes de bagaço) e a postura favorável da concessionária (CPFL) para a aquisição de excedentes. Em uma primeira fase, mantendo as caldeiras operando a 22 bar e 280°C, foram introduzidas turbinas de vapor mais eficientes e procedimentos para a racionalização do uso de vapor, que permitiram, na safra de 1993, uma produção de 4,7 kWh excedentes por tonelada de cana processada e o estabelecimento de um contrato de dez anos com a CPFL para a venda de 4MW durante a safra. Em uma segunda fase, implementada entre 1995 e 1997, foram adquiridas duas caldeiras para 44 bar e 430°C e um turbogerador de 12 MW, que incrementaram a produção de excedentes para 16,5 kWh por tonelada de cana e justificaram um novo contrato com a CPFL para a venda de 15 MW a partir de 1998, motivando a construção de uma nova subestação e uma linha de transmissão de 16 km em 138 kV. Na fase subsequente, completada em 2001, foram instalados novos turbogeradores, utilizando turbinas de extração/condensação e que permitiram renovar o contrato com a concessionária para a entrega de 30MW. Na última fase, concluída em 2005, foi introduzida uma caldeira produzindo 200 toneladas de vapor por hora, a 65 bar e 515°C, que levaram a usina a uma geração de 63 MW excedentes, correspondentes a 60kWh por tonelada de cana processada (BNDES; CGEE, 2008)

Com o aumento da geração de energia excedente para a venda, o bagaço passou a ser mais valorizado, porém não ainda ao ponto de as usinas buscarem variedades de cana com maior teor de fibra. Isso se deve a duas razões principais (LEAL, 2010):

- como a capacidade das moendas está relacionada à fibra, quanto maior o teor de fibras, menor será a capacidade da moenda em toneladas de cana processada por hora ou em toneladas de açúcar

por hora, implicando em um alongamento da safra na maioria dos casos;

- o bagaço arrasta uma alta quantidade de açúcar (1 a 2% do bagaço úmido) reduzindo, portanto, a eficiência industrial (recuperação dos açúcares).

Por essas duas razões, a fibra da cana acima de certo valor é penalizada nos sistemas de pagamento de cana.

No aspecto econômico, o valor do bagaço como insumo energético tem de ser descontado das perdas causadas pela redução da moagem e pelo arraste do açúcar. Já existem tecnologias comerciais no mercado brasileiro para se reduzir drasticamente o consumo energético atual das usinas, resultando em uma sobra de bagaço acima de 50%, mas a um custo de investimento adicional (LEAL, 2010).

A possibilidade de comercializar excedentes de bioeletricidade fez com que as usinas de açúcar e bioetanol passassem também a valorizar os resíduos sólidos da colheita, que poderia incrementar ainda mais a disponibilidade de energia elétrica. Naturalmente, o emprego da palha da cana nas caldeiras, representando cerca de 140 kg por tonelada de cana colhida, traz novas questões de ordem pública, referentes à colheita, ao manuseio e à operação das caldeiras com esse biocombustível, mas que aos poucos vêm sendo enfrentadas com sucesso, permitindo que esses biocombustíveis sólidos possam ser colhidos e trazidos para as plantas industriais a preços convenientes (entre US\$ 0,80 e US\$ 1,80 por GJ). Entretanto, recomenda-se que cerca de metade da palha seja mantida sobre o solo, por razões agrônômicas, como a redução da erosão, o reciclo de nutrientes e a manutenção de um nível mínimo de umidade no solo. Outro tema associado à geração de bioeletricidade voltada para a comercialização tem a ver com a operação em períodos fora da safra, quando inexiste a demanda de calor de processo, e que impõe o armazenamento de bagaço, mas que também vêm sendo implantado em usinas de diversos países com resultados favoráveis, dependendo da matriz de oferta energética e das condições particulares de despacho (BNDES; CGEE, 2008; CGEE, 2005).

A quantidade e a temperatura máxima do vapor obtido dependem da capacidade e resistência das caldeiras. A tradição brasileira definiu um padrão de caldeira com resistência de 21 bar. Essas caldeiras, em número compatível com a

dimensão da unidade, produzem a quantidade de vapor necessária para fazer funcionar todo o complexo industrial e incinera todo o bagaço produzido nas moendas a cada safra, sem deixar excedentes para a safra subsequente que tenderiam a se transformar em problemas ambientais. Esse processo tradicional sempre garantiu a funcionalidade do sistema, a autossuficiência energética da unidade e a ausência de resíduos sem destino (CONAB, 2011).

A Tabela 1 demonstra como as condições do vapor afetam diretamente a geração de excedentes energéticos nas usinas de açúcar e bioetanol. Para o cálculo desses valores, foi considerada uma produção de 280 kg de bagaço (50% de umidade) por tonelada de cana, vapor para o processo a 2,5 bar de pressão e o uso de turbinas a vapor de contrapressão, exceto nos casos em que se assume a operação fora da safra ou com baixos consumos de vapor de processo, situações que impõem o emprego de turbinas de condensação, com o condensador operando a 0,12 bar. Nos dois casos em que se considera a utilização de palha, assume-se que 50% permanecem no campo, o que significa uma disponibilidade efetiva de 70 kg desse biocombustível por tonelada de cana colhida (BNDES; CGEE, 2008).

Tabela 1 - Energia elétrica e bagaço excedente em sistemas de cogeração na agroindústria canavieira

Parâmetros do sistema de cogeração	Consumo de vapor do processo	Período de geração	Uso da palha	Energia elétrica excedente	Bagaço excedente
21 bar, 300°C	500 kg tc ⁻¹	Safra	Não	10,4 kWh tc ⁻¹	33 kg tc ⁻¹
42 bar, 400°C	500 kg tc ⁻¹	Safra	Não	25,4 kWh tc ⁻¹	50 kg tc ⁻¹
42 bar, 450°C	500 kg tc ⁻¹	Safra	Não	28,3 kWh tc ⁻¹	48 kg tc ⁻¹
65 bar, 480°C	500 kg tc ⁻¹	Safra	Não	57,6 kWh tc ⁻¹	13 kg tc ⁻¹
65 bar, 480°C	350 kg tc ⁻¹	Safra	Não	71,6 kWh tc ⁻¹	Nenhum
65 bar, 480°C	500 kg tc ⁻¹	Ano todo	50%	139,7 kWh tc ⁻¹	13 kg tc ⁻¹
65 bar, 480°C	350 kg tc ⁻¹	Ano todo	50%	153,0 kWh tc ⁻¹	Nenhum

Fonte: CGEE (2005).

Como se observa na Tabela 1 há um importante incremento dos excedentes de energia elétrica exportável associado à elevação da pressão. A troca dessas caldeiras tradicionais por outras mais potentes e capazes de gerar um volume muito maior de vapor com uma temperatura muito mais elevada melhora substancialmente

a eficiência energética da queima do bagaço e a quantidade de energia térmica que pode ser gerada (BNDES; CGEE, 2008; CONAB, 2011).

Além disso, para o contexto avaliado, com a redução do consumo de vapor por tonelada de cana processada (kg tc^{-1}), tem-se um aumento de 24% nos excedentes de energia elétrica e, com utilização parcial da palha, os excedentes se ampliam em 141%. Vale ainda observar que, atualmente, têm sido implementados sistemas de cogeração no Brasil com caldeiras operando acima de 90 bar, com uma geração estimada, nesses casos, de 146 kWh por tonelada de cana para a rede pública. Em outro estudo, indica-se que, considerando a tecnologia mais eficiente ora disponível no âmbito dos sistemas a vapor para as usinas de açúcar – com geração de vapor a 105 bar e 525°C , redução da demanda de vapor do processo para 280 kg por tonelada de cana, aproveitamento total do bagaço e de 50% das pontas e folhas, com operação durante todo o ano -, seria possível entregar excedentes de 158 kWh por tonelada de cana processada para a rede da concessionária. Portanto, conservadoramente, pode-se estimar que o potencial de geração seja de duas a três vezes superior ao obtido com a capacidade instalada atualmente (BNDES; CGEE, 2008; ENSINAS; ARNAO; NEBRA, 2010; LEAL, 2010).

Como a quantidade de vapor usado como energia térmica e mecânica, em termos práticos, permanece constante, todo o vapor adicional passa a ser destinado à geração elétrica, desde que sejam instalados geradores de eletricidade compatíveis com a quantidade de vapor adicional produzido. Esse excedente energético passa a estar disponível para outro destino que não o autoconsumo, inclusive com seu despacho para as redes de transmissão do sistema elétrico local ou nacional (CONAB, 2011).

O processamento da cana é altamente intensivo no uso de energia. O funcionamento de uma unidade de produção sucroalcooleira requer o uso de três tipos de energia (CONAB, 2011; LEAL, 2010):

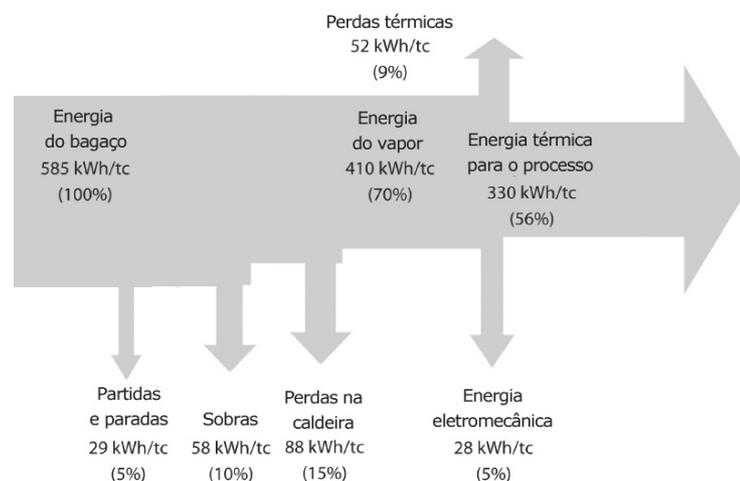
- térmica: utilizada no cozimento do açúcar e/ou na destilação do álcool etílico;
- mecânica: utilizada, na maior parte das unidades, para mover as moendas que, por um processo de desfibramento e compressão, retiram o caldo da cana e a sacarose nele presente;

- elétrica: para a iluminação, funcionamento dos motores e bombas d'água que movimentam todo o sistema fabril, além de fazer funcionar o sistema de fertirrigação. Esse sistema consiste no aproveitamento da vinhaça líquida resultante da destilação do álcool etílico, aplicando a nos canaviais. Tal forma de adubação natural aproveita a matéria orgânica, o nitrogênio e o potássio, que fazem parte da composição desses resíduos.

Para atender a essas demandas energéticas, desenvolve-se nas usinas de açúcar e bioetanol, a produção simultânea de diferentes formas de energia com base em um único combustível, o bagaço. Tal tecnologia é denominada cogeração e representa um diferencial importante da cana em relação às outras matérias-primas usadas para a fabricação de açúcar ou bioetanol, que necessitam de aporte energético externo para o processo industrial (BNDES; CGEE, 2008).

Esse sistema é constituído de caldeiras que queimam bagaço, turbinas de contrapressão de acionamento dos turbogeradores de energia elétrica e dos equipamentos mais pesados, como moendas, desfibradores, picadores, exaustores e bombas de água de alimentação das caldeiras. O vapor na saída das turbinas de contrapressão, com pressão em torno de 2,5 bar, é encaminhado para o processo para suprir a demanda de energia térmica. A Figura 10 apresenta um balanço energético simplificado de uma usina média em operação atualmente (LEAL, 2010).

Figura 10 - Balanço energético de uma usina típica



Fonte: LEAL, 2010.

Pode ser observado que apenas uma fração da energia primária do bagaço (585 kWh tc^{-1}) é convertida em energia útil, na forma de energia eletromecânica (28 kWh tc^{-1}), térmica (330 kWh tc^{-1}) e sobra de bagaço (58 kWh tc^{-1}), ou seja, um aproveitamento em torno de 70%. A necessidade de eliminação do bagaço, biomassa residual do processo produtivo, foi um dos motivos que levaram à adoção dos sistemas de cogeração pouco eficientes, sendo possível, assim, consumir grandes quantidades do resíduo, gerando localmente a energia necessária para o processo. As antigas caldeiras de 20 bar / 300°C não dispunham de nenhum dispositivo para aproveitar a entalpia dos gases de exaustão. Com o progressivo aumento dos parâmetros de pressão e temperatura do vapor e a mudança no projeto das caldeiras, a temperatura dos gases provenientes do gerador de vapor foi incrementando, motivo pelo qual foram agregados outros dispositivos para aproveitamento dessa energia como pré-aquecedores de ar. Esses últimos utilizam a energia térmica dos gases de escape para aquecer o ar insuflado na própria caldeira (ENSINAS; ARNAO; NEBRA, 2010; LEAL, 2010).

Outro aspecto importante foi a evolução do tipo de queima do bagaço. Nos primórdios, o bagaço foi queimado em pilha, o que produzia uma combustão muito instável e deficiente. Nesse caso, usava-se apenas ar primário na queima. Com o decorrer do tempo, o projeto das caldeiras foi alterado, elevando a altura de alimentação do bagaço, de 1m para cerca de 4m, e foi inserido o ar secundário. O resultado foi o aumento da queima do bagaço em suspensão, a redução da queima em superfície e uma maior eficiência da combustão (ENSINAS; ARNAO; NEBRA, 2010).

Utilizando o calor liberado pela combustão do bagaço nas caldeiras, produz-se vapor de alta pressão, utilizado em turbinas a vapor para geração elétrica e acionamentos mecânicos, cujo vapor de escape, a baixa pressão, atende aos usos térmicos. Essa concepção básica comporta diversas variantes construtivas, que podem ampliar a produção de energia elétrica por tonelada de cana processada mediante investimentos mais elevados. Embora se utilize, praticamente, apenas o bagaço como combustível na agroindústria, crescentemente se incorpora também parte dos resíduos de colheita, a palha da cana (BNDES; CGEE, 2008).

A cogeração nas usinas de açúcar e álcool, com emprego da biomassa residual da cana-de-açúcar (fundamentalmente do bagaço-de-cana), é praticada em todo o mundo nos dias de hoje. Esse processo é, intrinsecamente, muito superior à

geração termelétrica convencional, em termos de eficiência. As tecnologias termelétricas empregadas atualmente convertem em energia útil, geralmente, cerca de 30% e, em condições-limite, até 50% da energia fornecida pelo combustível, rejeitando de forma irreversível uma parcela relevante de energia térmica para o meio ambiente. Os sistemas de cogeração, ao destinarem o calor rejeitado para o atendimento das necessidades térmicas de processo, permitem obter eficiências superiores a 85% no uso de energia do combustível, com evidentes benefícios na economicidade e na redução dos impactos ambientais. Além disso, as demandas sociais crescentes por uma política energética que valorizasse a minimização do impacto ambiental, a adoção de fontes alternativas de energia e a racionalização do uso dos insumos energéticos mostraram a necessidade de investimentos no melhor aproveitamento dos resíduos de cana-de-açúcar (BNDES; CGEE, 2008; ENSINAS; ARNAO; NEBRA, 2010; LEAL, 2010).

Entretanto, ainda existem dificuldades consideráveis para o efetivo aproveitamento do potencial de geração elétrica. Segundo CONAB (2011) e Leal (2010), essas dificuldades incluem os seguintes aspectos:

- a cultura da hidroeletricidade ainda domina no setor elétrico brasileiro e a prioridade é, para muitos, a expansão da capacidade de geração elétrica com o aproveitamento significativo do potencial remanescente no País;
- o setor sucroalcooleiro ainda é muito heterogêneo em termos gerenciais e muitos empresários do setor, todavia, não identificaram vantagens na geração de energia elétrica excedente. De qualquer forma, os investimentos na geração de eletricidade são significativos em relação aos investimentos nas atividades tradicionais, fator que inibe a priorização da geração elétrica;
- em associação ao item anterior, como os investimentos na geração de energia elétrica não são considerados como prioridade, taxas de desconto mais elevadas são necessárias, o que impacta negativamente os custos de geração;
- a expansão da capacidade de geração elétrica está associada a janelas de oportunidade, que existem no momento de construção de novas usinas ou de troca de equipamentos, por obsolescência, no

caso das usinas existentes. A inexistência de condições favoráveis no exato momento em que as decisões de investimento são tomadas resulta em uma perda por 25 a 30 anos do potencial associado, ou seja, durante a vida útil dos equipamentos. Na prática, isso promoveu uma imensa heterogeneidade nos modelos de reforma dos equipamentos de geração, fornalhas, caldeiras, turbinas e geradores das unidades, sem levar em conta o aproveitamento total do coeficiente energético contido no bagaço. A forma atabalhoada de operar as mudanças nos equipamentos ignorou a regra básica de execução de projetos de longa duração, particularmente os elétricos: é preciso aperfeiçoar o aproveitamento de todo o seu potencial e evitar desperdícios de capacidade, que serão permanentes e irrecuperáveis.

- no Brasil, as medidas de fomento que foram implantadas até o presente nunca foram totalmente efetivas, sempre existindo restrições remanescentes, o que proporcionou um crescimento bastante modesto na geração elétrica como um todo e não foi capaz de atrair a imensa maioria das médias e pequenas unidades de produção para esse negócio;

Mais recentemente, em associação à expansão da capacidade de produção do etanol e açúcar, a oportunidade de investimentos em sistemas mais eficientes de geração de eletricidade pode ser perdida devido a um conjunto de fatores adicionais, entre os quais devem ser destacados os seguintes (LEAL, 2010):

- algumas usinas/destilarias estão sendo construídas ou expandidas em locais nos quais há restrições de acesso à rede de transmissão elétrica. Nesses casos, as usinas simplesmente optam por não produzirem excedentes elétricos;
- a atual forma de comercialização de energia elétrica, associada a leilões, impõe dificuldades adicionais. Por um lado, há detalhes e complexidades que fogem ao entendimento de quem não está familiarizado com o setor elétrico e com a sistemática dos leilões. Por outro lado, como comentado anteriormente, há poucas janelas de

oportunidade para que os investimentos na geração de eletricidade excedente possam ser viabilizados;

- e, adicionalmente, restrições de oferta de equipamentos ou o desejo de se reduzir o investimento inicial têm favorecido a opção por sistemas que apenas assegurem a autossuficiência elétrica.

Segundo os registros da Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, em março de 2008, a capacidade instalada para geração elétrica com base no bagaço de cana alcançava 3081 MW, enquanto que outros 460 MW estavam em construção ou aguardavam outorga para operar. Considerando valores de 2006, essas centrais responderam por uma geração de 8357 GWh, cerca de 2% da produção brasileira de eletricidade. Apenas para o estado de São Paulo, que respondeu por cerca de 60% da produção brasileira de açúcar e bioetanol e cujas 131 usinas processaram 264 milhões de toneladas de cana na safra 2006/2007, informou-se uma capacidade instalada de 1820 MW, com excedentes para a rede pública de 875 MW (BNDES; CGEE, 2008). Também considerando apenas esse estado, a expansão prevista por BNDES e CGEE (2008) para a geração de excedentes de energia elétrica para a rede pública com base no bagaço para o ano de 2015 era de até 15 GW, ou 15% da potência instalada nas centrais elétricas brasileiras até aquele instante.

De acordo com BEN (2014), as centrais elétricas autoprodutoras que utilizaram o bagaço-de-cana como matéria-prima para a geração de energia elétrica foram responsáveis por 29871 GWh, o que representou pouco mais de 6% da produção de eletricidade do país no ano de 2013.

Considerando as demandas previstas de bioetanol e as disponibilidades de bagaço associado à sua produção, é estimado que em 2025, a capacidade instalada poderia chegar a 38,4 GW, caso seja utilizado o bagaço para a produção de bioetanol por hidrólise e caso as caldeiras empreguem apenas 60% da palha disponível, ou 74,7 GW, caso todo o bagaço e 60% da palha sejam usados para produzir bioeletricidade (BNDES; CGEE, 2008).

O Estado de São Paulo é a unidade hegemônica na exploração da atividade sucroalcooleira e processou 60,2% da safra nacional da cana-de-açúcar na temporada 2009/2010. Essa predominância está associada à ótima qualidade dos solos de grande parte de seu território, que são planos, profundos, bem drenados e com boa fertilidade natural. As excelentes condições ambientais para a produção daquela gramínea, que proporcionam chuvas em volume e regularidade adequadas

além de temperatura ambiente durante o ano, o que favorece o desenvolvimento vegetativo das plantas jovens e o repouso vegetativo quando elas estão maduras e prontas para o corte, também são fatores determinantes para tal condição privilegiada observada para esse Estado. Ademais, os meses de inverno propiciam umidade suficiente para que a cana cortada rebrote naturalmente, sem necessidade de qualquer tipo de irrigação sistematizada, evitando assim os acréscimos de custo decorrentes. Essas condições permitem que esse Estado obtenha ótimos níveis de rendimento físico por hectare de área cultivada, bem como elevado rendimento industrial em sacarose, que é a matéria-prima básica para a produção de açúcar e etanol (CONAB, 2011).

Entretanto, a produção canavieira nesse estado está concentrada em algumas mesorregiões, principalmente na de Ribeirão Preto, conforme levantamento feito pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) referente à safra de 2009/2010. A Tabela 2 demonstra o número de unidades produtoras de açúcar e álcool a partir da cana-de-açúcar localizadas nesse estado e a quantidade dessa planta que foi processada por cada uma das mesmas, de acordo com a mesorregião em que estão instaladas, durante a safra de 2009/2010 (CONAB, 2011).

Tabela 2 - Número de unidades visitadas e total da cana moída por mesorregião do Estado de São Paulo

Mesorregião	Número de unidades visitadas			Total da cana moída na safra		
	Unidades que vendem energia	Unidades que não vendem energia	Todas as unidades visitadas no estado	Unidades que vendem energia (10 ³ ton)	Unidades que não vendem energia (10 ³ ton)	Todas as unidades visitadas no estado (10 ³ ton)
Ribeirão Preto	15	21	36	59.516,9	44.341,2	103.858,1
São José do Rio Preto	12	15	27	41.849,3	20.009,4	61.858,7
Bauru	6	14	20	26.112,9	20.629,5	46.742,4
Araçatuba	5	13	18	9.431	21.776,5	31.207,5
Piracicaba	4	11	15	14.269,9	15.914,5	31.184,4
Assis	6	12	18	17.141,4	11.522,1	28.663,5
Presidente Prudente	4	10	14	9.370,8	12.773,8	22.144,6
Campinas	3	8	11	6.847,3	10.103,5	16.950,8
Araraquara	2	6	8	6.682	10.261,4	16.943,4
Itapetininga	1	2	3	1.729,9	2.361,1	4.091
Total do Estado	58	112	170	192.951,7	169.693,1	362.644,8

Fonte: Conab (2011).

Quanto aos valores de energia gerada por essas mesmas unidades, a região de Ribeirão Preto novamente se destaca, correspondendo a 27,2% do total e, portanto, a mesorregião de maior geração elétrica do Estado, considerando o total gerado pelas unidades (Tabela 3) (CONAB, 2011).

Tabela 3 - Total da geração elétrica no período da safra de 2009/2010 nas mesorregiões do Estado de São Paulo

Mesorregião	Total da geração na safra por mesorregião		
	Unidades que vendem energia (MWh)	Unidades que não vendem energia (MWh)	Todas as unidades visitadas (MWh)
Ribeirão Preto	2.615.207,4	828.402,3	3.443.609,8
São José do Rio Preto	1.815.017,3	394.956,7	2.209.974
Bauru	1.687.390,5	418.964,5	2.106.354,9
Araçatuba	870.137,8	492.106,7	1.362.244,5
Piracicaba	562.265,7	282.052,4	844.318,1
Assis	698.509,9	209.594,7	908.104,6
Presidente Prudente	410.320,2	244.104,5	654.424,7
Campinas	248.903,9	191.524,2	440.428
Araraquara	299.948,8	210.608,8	510.557,5
Itapetininga	123.340	43.764,9	167.104,9
Total do Estado	9.331.041,4	3.316.079,7	12.647.121,2

Fonte: Conab (2011).

A Tabela 4 apresenta os números concernentes ao rendimento energético da queima de uma tonelada de bagaço. Esse indicador tem uma representatividade muito importante porque revela o nível de eficiência das mesorregiões no aproveitamento do agrocombustível. Quanto melhor a qualidade dos equipamentos instalados, em termos de resistência das caldeiras e da temperatura do vapor obtido, maior a quantidade de energia que pode ser retirada do agrocombustível. Essa constatação se torna evidente quando comparados os dados médio das unidades vendedoras (193,8 kWh por tonelada de bagaço queimado) com os indicados para as unidades que apenas geram para seu próprio consumo (83,4 kWh) (CONAB, 2011).

Tabela 4 - Média da energia gerada por tonelada de bagaço queimado e por unidade

Mesorregião	Índice de rendimento médio por tonelada de bagaço queimado e por unidade		
	Geração média pelas unidades que vendem energia (KWh)	Geração média pelas unidades que não vendem energia (KWh)	Geração média por todas as unidades visitadas (KWh)
Ribeirão Preto	170,1	86,4	139,8
São José do Rio Preto	182,9	81,9	147,5
Bauru	228,7	87,6	182,6
Araçatuba	350,4	113,3	181,1
Piracicaba	162,7	90	111,1
Assis	162,2	70,2	128,6
Presidente Prudente	155	90,3	124,1
Campinas	188,5	76,1	105,1
Araraquara	141	90,7	117,5
Itapetininga	277,4	83	170,4
Média do Estado	193,8	83,4	143,5

Fonte: Conab (2011).

1.8 Torta de filtro

A torta de filtro é gerada no final do processo de clarificação do açúcar, após as etapas de decantação, aquecimento e filtração do caldo no qual são produzidos de 30 a 40 kg desse material por tonelada de cana processada. É um resíduo composto de mistura de bagaço moído e lodo de decantação, proveniente do processo de tratamento do caldo e orgânico em 85% da sua composição, rico em diversos elementos químicos como Ca, N, K e P. Quando a filtração é bem executada, a torta de filtro apresenta um aspecto seco e poroso. Uma torta de filtro semilíquida semelhante a um lodo é obtida se a etapa de filtração não é apropriadamente realizada. Sendo assim, o teor de umidade varia de acordo com a qualidade da filtração. Uma torta de filtro relativamente “seca” apresenta de 50 a 60% de umidade enquanto que valores próximos a 70% são observados para uma torta de filtro proveniente de uma má filtração (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992; HUGOT, 1986; SANTOS et al., 2011).

Quanto ao teor de açúcares desse resíduo, ele corresponde ao mesmo encontrado no caldo, uma vez que o açúcar presente na torta de filtro provém

inteiramente do mesmo. Por exemplo, se a torta de filtro apresenta um teor de umidade entre 55 e 60%, o que corresponde a cerca de 70% do caldo, o seu teor de açúcares será de, aproximadamente, 70% do determinado para esse caldo. Portanto, a torta de filtro também é lavada e filtrada na própria indústria para remover a maior quantidade possível de açúcares. Quando a lavagem é bem realizada, o teor de açúcares na torta de filtro atinge no máximo 1% em massa (HUGOT, 1986)

A torta de filtro é utilizada na complementação da adubação mineral ou fluída, podendo ser aplicada na forma de torta úmida em dosagens que variam de 15 a 35 t ha⁻¹, quando aplicadas nos sulcos de plantio. O fósforo existente na torta de filtro é orgânico e sua liberação, tal como, também, do nitrogênio, se dá gradativamente por mineralização e por ataque de microrganismos no solo. O cálcio que aparece em grande quantidade é resultado da etapa de caleação do caldo durante o processo de tratamento para a fabricação de açúcar. Já o fósforo provém da adição de produtos auxiliares de floculação das impurezas do caldo durante a sua clarificação (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992; SANTOS et al., 2011).

O uso agrícola da torta de filtro envolve operações como estocagem, secagem, transporte e distribuição. Além disso, esse resíduo demanda certa cautela durante sua estocagem e aplicação, uma vez que ele pode se transformar numa fonte poluidora devido à sua alta demanda bioquímica de oxigênio (RAMALHO, 2001).

O custo do transporte da torta de filtro com alto teor de umidade faz com que ela seja armazenada próxima à própria usina. Durante o armazenamento, o qual dura até a temporada de plantio, esse resíduo sofre fermentação e secagem, que pode ser natural ou induzida através do seu revolvimento. A ação de microrganismos em condições aeróbias leva à formação de um produto estável após a mineralização de seus constituintes, o que reduz a razão carbono/nitrogênio para aproximadamente dez (BRAUNBECK; ALBRECHT NETO, 2010).

A compostagem da torta de filtro após a adição de cama de frango, gesso, cinzas de caldeira e palha aumenta a concentração de nutrientes e diminui o seu teor de umidade. Isso faz com que os seus custos de transporte sejam reduzidos, permitindo que esse resíduo seja aplicado em áreas mais distantes (BRAUNBECK; ALBRECHT NETO, 2010).

1.9 Vinhaça

A vinhaça, também conhecida como vinhoto, restilo ou garapão, é produzida à razão de, aproximadamente, onze litros por litro de etanol e constitui o mais importante efluente líquido da agroindústria de cana-de-açúcar. No Brasil, a maior parte da vinhaça é produzida a partir da fermentação do caldo misturada, em diferentes proporções, ao melaço obtido na centrifugação do açúcar, considerando que, atualmente, a grande maioria das unidades produz tanto o açúcar como o etanol (BRAUNBECK; ALBRECHT NETO, 2010; CORTEZ et al., 2010; MACEDO, 2007).

O alto volume gerado desse resíduo decorre da baixa tolerância ao álcool pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, utilizada na fermentação, o que obriga a uma alta taxa de diluição do mosto para que o teor alcoólico do vinho não seja elevado, tendo em vista o reciclo do fermento durante a safra. Isso resulta, após a destilação, na geração de um grande volume de vinhaça por litro de álcool e, portanto, para um mesmo volume de dorna, há uma redução no volume de álcool produzido e um aumento na quantidade de vinhaça gerada. Com o teor alcoólico médio final obtido hoje nas usinas por volta de 8°GL a 12°GL tem-se, para cada litro de álcool produzido, uma geração de 7 a 14 litros de vinhaça. Temperaturas mais elevadas no processo de fermentação reduzem ainda mais a tolerância da levedura ao etanol (CORTEZ et al., 2010).

Geralmente, a vinhaça é de cor marrom-clara com um teor de sólidos totais entre 2 e 4%, quando é obtida do caldo de cana, e apresenta uma coloração escura (preta) ligeiramente avermelhada com um teor de sólidos entre 5 e 10% quando é produzida a partir do melaço de cana (CORTEZ et al., 2010).

Ela se caracteriza por suas altas demandas química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente) de onde provém o seu elevado potencial poluidor. As substâncias orgânicas presentes na vinhaça contribuem para tal fato, fazendo com que a DBO da vinhaça se situe normalmente entre 30000 mg L⁻¹ e 40000 mg L⁻¹. Ademais, a vinhaça também é caracterizada por possuir um baixo pH (entre 4 e 5) e elevada corrosividade, devido à presença de ácidos orgânicos, o que requer aço inoxidável ou fibra de vidro no revestimento ou na fabricação dos recipientes que entram em contato com a vinhaça. Sendo assim, a ocorrência de metais potencialmente tóxicos pode, além de ser proveniente da própria cana-de-açúcar,

pois são nutrientes essenciais à mesma, também pode ser decorrente do desgaste de equipamentos metálicos, por corrosão ou por abrasão. A presença de tais elementos químicos como contaminantes em insumos, como a cal e o enxofre, também favorece a sua entrada na composição da vinhaça (MUTTON; ROSSETTO; MUTTON, 2010).

A vinhaça também apresenta em sua composição vários elementos químicos que foram absorvidos pela cana, provenientes do solo. Entre eles, esse resíduo é rico em potássio (cerca de 2 kg por m³) e em enxofre e apresenta quantidades consideráveis de fósforo, nitrogênio, cálcio, magnésio, além de micronutrientes. Além disso, também contém açúcares não-convertidos, carboidratos não-fermentados e leveduras mortas (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ et al., 2010; MUTTON; ROSSETTO; MUTTON, 2010).

No início do Proálcool, a vinhaça era lançada diretamente nos rios, com graves problemas ambientais, pois sua degradação consome uma grande parte do oxigênio dissolvido nas águas, tornando-as inóspitas para a vida aquática. Isso resultou em uma portaria do Ministério do Estado do Interior, baixada em 29 de novembro de 1978, que proibiu a partir da safra 1979/80 o lançamento direto ou indireto da vinhaça em corpos d'água (BNDES; CGEE, 2008; BRASIL, 1978; GLÓRIA, 1975).

Sendo assim, a solução técnica encontrada no Brasil para a disposição desse efluente foi a fertirrigação, devido aos seus altos teores de fósforo e potássio. Estudos de longa duração sobre os efeitos da aplicação da vinhaça nos canaviais, considerando a lixiviação dos nutrientes e as possibilidades de contaminação de águas subterrâneas, confirmam seus benefícios para as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, como elevação do pH, aumento da capacidade de troca catiônica e da disponibilidade de certos nutrientes, melhoria da estruturação do solo, aumento na retenção de água e desenvolvimento da microfauna e microflora do solo (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ et al., 2010).

Alguns autores relatam problemas em tal prática como, por exemplo, a salinização e a lixiviação de metais presentes no solo para o lençol freático. Entretanto, se utilizada em taxas adequadas, inferiores a 300 m³ por hectare, respeitando as características dos solos em que é aplicada e a localização das nascentes d'água, a vinhaça, além de fornecer água e nutrientes, age como recuperadora da fertilidade do solo, mesmo em profundidade. Atualmente, a vinhaça

é considerada um fertilizante orgânico, sendo liberada para a produção de açúcar “orgânico”, em que não podem ser utilizados insumos químicos, tais como herbicidas, inseticidas e adubos minerais (AGARWAL; PANDEY, 1994; BNDES; CGEE, 2008; MACEDO, 2007; SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007).

A área dos canaviais atingida pela fertirrigação depende da topografia e da distribuição de terras da usina – há usinas que aplicam vinhaça em 70% da sua área de cultivo e outras têm valores bem menores. Atualmente, procura-se estender essa área coberta pela vinhaça para aumentar a produtividade agrícola e reduzir o uso de fertilizantes químicos, o que tem levado a doses cada vez menores, diminuindo os riscos de salinização e contaminação do lençol freático (MACEDO, 2007).

Algumas regiões do estado de São Paulo, tradicionais produtoras de cana-de-açúcar, encontram-se em áreas ambientalmente vulneráveis, como pontos de recarga de importantes aquíferos paulistas. Por isso, nesses casos, o uso intensivo e frequente da vinhaça poderia ocasionar a poluição de águas subterrâneas no longo prazo. Considerando tais condições, a legislação ambiental referente ao uso da vinhaça tem evoluído. Em 2005, a Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo divulgou uma norma técnica sobre os critérios e procedimentos para aplicação, movimentação e disposição da vinhaça em solo agrícola. Essa norma estipula, principalmente, medidas de proteção das águas superficiais e subterrâneas, exigindo impermeabilização de tanques de armazenamento e canais de distribuição do resíduo, locais passíveis de aplicação e a dose máxima de 185 kg de K_2O por hectare, calculada em função do teor de potássio presente na vinhaça, limitando em 5% a capacidade de troca de cátions do solo ocupada por íons de potássio. Tal legislação é compulsória no estado de São Paulo e, nos moldes de outras normas de cunho ambiental, tende a ser adotada no resto do país (BNDES; CGEE, 2008; CETESB, 2006).

Quando existem volumes de vinhaça que não podem ser aplicados na fertirrigação, algumas destilarias empregam as chamadas “áreas de sacrifício”. O volume de vinhaça aplicado em tais áreas é estimado em não mais do que 20% do total gerado. No entanto, dependendo da localização, essas áreas são um grande risco para lençóis freáticos e cursos d’água, uma vez que há o risco de lixiviação (CORTEZ et al., 2010).

Apesar da fertirrigação da vinhaça ter sido uma boa solução para a sua disposição no meio ambiente, essa técnica apresenta limitações devido à legislação

que restringe a sua dosagem, sendo que, em alguns países, essa prática é proibida. No solo, se a saturação de potássio na CTC for maior do que 5%, a normativa permite apenas o uso da dose que será utilizada pela cana no ano em questão (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ et al., 2010)

Além disso, o volume de vinhaça produzida ainda é muito elevado, o que encarece o seu transporte. A vinhaça é composta quase que totalmente de água, pois o teor de sólidos é muito baixo (5 a 10%) devido à alta diluição empregada. Sendo assim, há autores que afirmam ser de suma importância à busca pela redução de volume ou até mesmo a eliminação da vinhaça e alguns empresários começaram a procurar outras soluções para a disposição desse resíduo na própria destilaria (CORTEZ et al., 2010; CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992).

Já existem algumas opções para reduzir o volume produzido de vinhaça. Algumas correntes defendem o melhoramento genético para aumentar a resistência das leveduras utilizadas na fermentação. Outras defendem mudanças no processo, como o uso de vácuo, de membranas para extração contínua do álcool produzido ou o emprego da refrigeração para redução e controle da temperatura durante a fermentação, o que permitiria elevar o teor alcoólico do vinho. Levando em consideração essa última hipótese, alguns avanços já foram conquistados, como o resfriamento das dornas de fermentação com água de rio, possibilitando que algumas usinas conseguissem reduzir a temperatura de fermentação para valores inferiores a 34°C, resultando num tempo de fermentação de cerca de 6 a 8 horas, considerado aceitável quando comparado com 24 horas há cerca de 30 anos (CORTEZ et al., 2010).

Outras alternativas para esse resíduo são a sua concentração, combustão e a biodigestão. São alternativas que ainda não alcançaram indicadores de viabilidade econômica motivadores, mas, com a evolução dos processos, podem vir a ser adotados em médio prazo, especialmente nos contextos em que a topografia e as distâncias tornem a fertirrigação mais difícil (BNDES; CGEE, 2008).

1.9.1 Concentração da vinhaça

Uma vez que há restrições quanto à disposição da mesma, muitas áreas não poderão ser utilizadas para a fertirrigação e o setor já se prepara para transportar a vinhaça a distâncias maiores. A fim de se reduzir os custos com o transporte desse

efluente, sua concentração poderia ser uma solução, seja por meio de evaporação ou com o emprego da osmose reversa. Também seria possível realizar esse processo através da recirculação na fermentação, combinada com a pré-concentração do caldo ou utilizando membranas, visando reduzir seu volume e facilitar seu transporte a distâncias maiores (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ et al., 2010).

Esse processo é feito por meio da retirada de água. A maneira mais convencional ou conhecida é a evaporação por meio da adição de calor. Outros métodos podem ser utilizados, mas ainda necessitam de pesquisa e desenvolvimento para que se tornem viáveis, tanto do ponto de vista técnico como econômico. Dentre esses métodos, está a osmose reversa. Essa técnica consiste em aplicar na solução mais concentrada uma pressão mecânica superior à pressão osmótica, obrigando o solvente a percorrer o caminho inverso. No entanto, o custo desse tratamento é considerado elevado (BNDES; CGEE, 2008; NATARAJ; HOSAMANI; AMINABHAVI, 2006).

A Usina Santa Elisa instalou, ainda em 1978, uma unidade concentradora de vinhaça que ficou praticamente parada em função do alto custo energético. Com a implantação de um sistema de cogeração de energia elétrica, ocorrido em 1999, a concentradora de vinhaça passou a funcionar ativamente, produzindo na safra 2005/2006 cerca de 3,3 m³ de vinhaça concentrada por hora (BNDES; CGEE, 2008).

A evaporação de água por meio de adição de calor deve considerar, no balanço da usina, a disponibilidade de vapor na pressão e temperatura adequada para tal, além da necessidade de um sistema para condensar a água evaporada. Contudo, esse processo apresenta problemas devido às características da vinhaça como sua corrosividade devido ao seu baixo pH e tendência à incrustação, uma vez que há diversos sais dissolvidos nesse resíduo. Além disso, o balanço térmico envolvido nesse procedimento é complicado, pois necessita da disponibilidade de vapor com pressão adequada. Outro fator é a integração dos vapores de baixa pressão ou água (correntes frias) para condensar os vapores quentes liberados pela vinhaça. O uso de torres de resfriamento evaporativo para a evaporação da água da vinhaça pode ser uma opção. Porém, deve se considerar a eficiência desse método em função das condições psicrométricas do ar. Assim como na evaporação por aquecimento, deve-se prever um sistema de resfriamento para recuperar a água evaporada. Nesse caso, devido à condição do vapor d'água, a condensação requer

o resfriamento abaixo da temperatura do ponto de orvalho do ar, sendo necessário o emprego de um sistema de refrigeração (BNDES; CGEE, 2008).

O alto custo energético da concentração de vinhaça seja, talvez, a sua principal restrição. No entanto, a água evaporada poder ser recuperada para o reuso industrial, reduzindo a captação de água dos rios. Esse condensado pode retornar à diluição do mel na fermentação, à embebição da moenda e para outros fins, dependendo do tratamento biológico realizado. Sem falar da qualidade superior dessa água em comparação com a água de rio, o que traria melhorias para o processo (BNDES; CGEE, 2008; FARIA; DUDA; OLIVEIRA, 2011).

A Usina Mundial, em Mirandópolis/SP, estuda essa tecnologia. O projeto, em conjunto com a empresa Agrif, visa transformar 80% da parte líquida da vinhaça em água destilada, reduzindo os custos de tratamento de água e promovendo o reuso de um recurso natural. Além disso, pretende também produzir um fertilizante potássico peletizado ou granulado com a parte sólida restante (MIRELLA, 2004).

A Dedini recentemente anunciou projetos de usinas autossuficientes no consumo de água e também unidades produtoras da mesma. A redução do consumo de água nas usinas é uma preocupação antiga, por se tratar de um recurso natural importante com oferta limitada. Com a adoção do sistema de concentração da vinhaça por evaporação, será possível recuperar a água da cana e transformar a usina canavieira de consumidora para exportadora de água. Isso é possível, já que a cana-de-açúcar possui 70% de água em sua composição. Assim, a água poderá ser mais um produto obtido da cana-de-açúcar (BNDES, CGEE, 2008; OLIVEIRA, 2008).

1.9.2 Combustão ou Incineração da Vinhaça

A combustão direta ou incineração é uma tecnologia que permite uma disposição quase completa e uma eliminação definitiva do potencial poluidor da vinhaça. Apesar dessas vantagens, não se tem notícias de experiências recentes que dela fazem uso, especialmente no que se refere à vinhaça de cana (CORTEZ et al., 2010).

A ideia de queimar vinhaça está possivelmente relacionada com a queima do licor negro, derivado do processo de produção de papel (método Kraft). Naquele processo, o licor de lixívia negra é incinerado ou queimado em fornos de

recuperação, como são chamados, pois recuperam, por assim dizer, os sais presentes na lixívia. Dessa forma, a incineração da lixívia se presta aos seguintes fins (CORTEZ et al., 2010; MERRIAM, 1982):

- eliminação do efluente e, portanto, do seu poder poluente;
- recuperação econômica dos sais;
- aproveitamento energético.

Com a vinhaça, as vantagens seriam as mesmas, com a diferença de que o elemento a ser recuperado é, basicamente, o potássio. Esse metal, fundamental elemento fertilizante usado na produção da cana-de-açúcar, tem alto valor agregado e é a principal justificativa econômica da fertirrigação a qual, atualmente, é amplamente praticada. Sendo assim, com a queima ou incineração da vinhaça, seus sais poderiam ser recuperados e utilizados como fertilizante, apresentando a vantagem do custo reduzido de transporte. Uma patente, inclusive, já foi publicada nesse sentido utilizando as cinzas resultantes da combustão da vinhaça concentrada em um forno de recuperação para a obtenção de K_2SO_4 . Nesse processo, a vinhaça é concentrada até apresentar um teor de sólidos de, no mínimo, 60%. Em seguida, ela sofre combustão a $750^\circ C$ e as cinzas geradas ao final são dissolvidas em água a $90^\circ C$. O potássio é recuperado a partir da reação de K_2CO_3 , principal constituinte das cinzas desse processo, com H_2SO_4 . Segundo o autor, a pureza do sulfato de potássio obtido por esse método é de, ao menos, 98% (CORTEZ et al., 2010; CREALABS S.R.L., 2013).

No entanto não são muitas as experiências com combustão de vinhaça de cana. Os primeiros testes encontrados na literatura foram os publicados por Kujala et al (1976) realizados pela empresa sueca Alfa Laval. Contudo, desde a Primeira Guerra Mundial, as empresas Whitaker e US Industrial Chemicals Inc, desenvolveram os fornos "Porion". Em seguida, Reich (1945) propôs a concentração da vinhaça em evaporadores de quádruplo efeito até que um teor de sólidos entre 70 e 80% fosse atingido, com uma subsequente combustão a $343^\circ C$ e recuperação de potássio nas cinzas. No Brasil, tem-se notícia de que duas plantas de incineração foram instaladas em Pernambuco há mais de 50 anos. Entretanto, as mesmas foram fechadas em seguida por razões econômicas (BIASE, 2007; CORTEZ; BROSSARD-PÉREZ, 1997).

A empresa holandesa Nem BV afirma pesquisar a combustão da vinhaça desde 1947. Segundo a empresa, um queimador especial, uma câmara de combustão e um equipamento de atomização foram desenvolvidos e extensivamente testados em plantas piloto. Após várias experiências de sucesso em escala real, o conceito foi adicionalmente melhorado e otimizado. Em 1986, a empresa introduziu um novo conceito baseado na instalação de duas caldeiras na destilaria de Bangyikhan, na Tailândia. Essas instalações, cada uma com capacidade para processar até 6 ton h^{-1} de vinhaça concentrada, produziam 15 ton h^{-1} de vapor saturado. Ambas as plantas de incineração apresentaram operação satisfatória durante 12 anos (CORTEZ; BROSSARD-PÉREZ, 1997; CORTEZ et al., 2010).

O sistema da Nem BV consiste nas seguintes etapas: preparação da vinhaça (concentração), incineração, recuperação de calor, geração de energia e recuperação das cinzas. A vinhaça com 10% de sólidos passa por um evaporador, onde é concentrada até um teor de 60%. Depois, é pré-aquecida a 90°C e, só então, segue para o incinerador (CORTEZ; BROSSARD-PÉREZ, 1997; CORTEZ et al., 2010).

Outras empresas como a HCG e a Alfa Laval também já publicaram trabalhos nos quais afirmam queimarem a vinhaça com 60% de sólidos com resultados satisfatórios. Contudo, tais textos não trazem informações importantes para um melhor entendimento do processo aplicado, o que dificulta a adoção da tecnologia de combustão utilizada por essas empresas e que poderia se tornar uma importante alternativa de disposição da vinhaça. Apesar de a tecnologia de incineração da vinhaça ter sido apresentada comercialmente viável pelas duas empresas há mais de 30 anos, atualmente, não se tem notícia de projetos bem-sucedidos nesse campo (BRAUNBECK; CORTEZ, 2000; NILSSON, 1981).

A conversão térmica de um combustível está bastante ligada à natureza e às características físico-químicas do mesmo. Com a vinhaça, o problema principal para uma possível queima está relacionado à quantidade muito grande de água que a compõe, o que faz dela um produto de poder calorífico muito baixo. A primeira necessidade que se tem para viabilizar a queima da vinhaça é proceder a uma redução no seu teor de água, através do processo de concentração desse resíduo (CORTEZ; BROSSARD-PÉREZ, 1997; CORTEZ et al., 2010).

Contudo, o que é muito discutível é até que ponto ou até qual teor de sólidos seria economicamente interessante se concentrar a vinhaça. Os testes de queima já realizados, e apresentados a seguir, consideram que a vinhaça, quando apresenta um teor de sólidos acima de 60%, já tem um poder calorífico suficiente para a queima. Essa concentração seria considerada adequada, pois a vinhaça apresenta uma boa fluidez (viscosidade relativamente baixa), permitindo ainda uma razoável atomização desse resíduo em caldeiras convencionais. Além disso, seria utilizada uma quantidade de energia não muito grande para a sua evaporação, ainda que se usassem métodos econômicos para esse fim. Não obstante, testes realizados Cortez e Brossard-Perez (1997) não demonstraram sucesso nesse procedimento, muito provavelmente devido à inadequação do combustível ao método de queima. Para continuar utilizando a atomização como técnica de queima, optou-se por trabalhar com vinhaça não tão concentrada (40%) e misturada com óleo combustível. Isso garantiria uma viscosidade ainda mais baixa associada a um poder calorífico da mistura muito mais elevado (CORTEZ et al., 2010).

Entre as tecnologias que se conhece para a queima de combustíveis líquidos, a atomização é, provavelmente, a mais empregada. Porém, a atomização é muito utilizada para combustíveis como óleos, que têm um elevado poder calorífico e um alto teor de carbonos voláteis, tornando muito mais fácil a sua combustão. Já a atomização da vinhaça representa um desafio, pois suas características reológicas mudam muito, conforme a sua concentração de sólidos aumenta comprometendo, portanto, uma boa atomização e consequente combustão. Há, contudo, também a tecnologia de queima utilizando um reator de leito fluidizado. Essa tecnologia é empregada na queima de produtos viscosos, como restos de alimentos líquidos (sopas, por exemplo), efluentes pastosos que apresentam dificuldade em se quebrarem em partículas pequenas via atomização e também requerem, como a vinhaça, um contato térmico muito eficiente para a sua queima (CORTEZ et al., 2010).

No entanto, tão ou mais importante do que o método de queima são as características do combustível como, por exemplo, o poder calorífico, as quantidades e a proporção de carbono fixo e volátil. Essas características podem ser evidenciadas quando realizadas as análises elementar e imediata desse combustível. Cortez e Brossard (1997) apresentaram valores de teor de carbono volátil para a vinhaça de cana in-natura e seca de 48,67% e 69,31%,

respectivamente. Apesar do fato de que a amostra de vinhaça estudada nesse trabalho ter sido fornecida por uma destilaria americana e, como tal, os valores de carbono volátil determinada para a mesma não representarem valores médios para as destilarias brasileiras, os autores indicaram que as amostras demonstraram potencial para a aplicação energética via combustão/incineração (CORTEZ et al., 2010).

O poder calorífico da vinhaça depende, como já era esperado, principalmente da concentração da mesma. Os valores publicados por Kujala (1976) foram de 7800 kJ kg^{-1} para a vinhaça de melaço com 45% de teor de sólidos. Segundo o mesmo autor, os valores para esse resíduo totalmente seco indicaram um poder calorífico de até $14,390 \text{ MJ kg}^{-1}$ (CORTEZ; BROSSARD-PÉREZ, 1997; CORTEZ et al., 2010).

Já quando se trata de misturas ou emulsões com óleo combustível, o poder calorífico dependerá não somente do teor de sólidos da vinhaça utilizada como também da proporção de vinhaça/óleo empregada. Sendo assim, pode-se afirmar que mais estudos serão necessários por especialistas em combustão e recuperação de sais, assim como se faz necessário um desenvolvimento tecnológico nos mesmos moldes do que ocorreu com a queima do licor negro da indústria de papel (CORTEZ et al., 2010).

1.9.3 Biodigestão da Vinhaça

Independentemente dos resultados alcançados com a fertirrigação, subsiste o interesse em aproveitar o conteúdo energético remanescente da vinhaça, mediante sua biodigestão e a produção de biogás. Dadas as características desse resíduo como elevada DBO, baixo teor de sólidos e produção em grandes quantidades, a partir de um ponto central da destilaria, considerou-se o tratamento da vinhaça através da biodigestão anaeróbia, que é um método empregado com bastante sucesso no tratamento de efluentes líquidos com baixo teor de sólidos. Vários exemplos de aplicação da biodigestão podem ser encontrados no Brasil no campo da indústria de alimentos e, em especial, no setor de cervejarias (BNDES; CGEE, 2008; CORTEZ et al., 2010). As vantagens desse processo segundo Cortez et al. (2010) são:

- menor consumo de energia diante dos processos de tratamento aeróbios tradicionais;
- menor produção de lodo (bactéria) diante dos processos aeróbios;
- aceitação de taxas maiores de matéria orgânica;
- o metano produzido pode ser usado como combustível;
- o efluente do tratamento da vinhaça pode, ainda, ser utilizado como fertilizante, dado que todos os nutrientes presentes na vinhaça encontram-se também presentes no efluente.

O desenvolvimento do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket ou Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente) permitiu o tratamento de efluentes líquidos com uma elevada DQO, tal como é o caso da vinhaça. Seu princípio de operação se baseia na recirculação de baixo para cima da vinhaça por meio de uma manta fixa de micro-organismos localizada no meio do reator. O reator UASB é caracterizado por ter uma seção superior separada para as fases líquida e gasosa, o que permite o retorno de parte do líquido enquanto mantém as bactérias fixas no leito do reator (CORTEZ et al., 2010).

A vinhaça é, portanto, bombeada externamente e introduzida na parte inferior do reator, passando pela manta de lodo onde se encontram os micro-organismos responsáveis pela conversão da matéria orgânica presente na vinhaça em CH_4 e CO_2 . O efluente líquido resultante sai pela parte superior do reator, enquanto que a parte gasosa (CH_4 e CO_2) é confinada com a ajuda de defletores que a leva a espaços localizados também na parte superior do reator. Esses reatores são normalmente cilíndricos (CORTEZ et al., 2010).

Essa alternativa permite produzir eletricidade sem reduzir seu potencial fertilizante, o que poderá proporcionar excedentes adicionais de energia elétrica às usinas de etanol. Estima-se que a vinhaça resultante da produção de um metro cúbico de bioetanol, tratada anaerobiamente (na ausência de oxigênio), produz 115 metros cúbicos de biogás, capazes de gerar, por sua vez, 169 kWh de bioeletricidade, já descontados os consumos do processo. Não obstante, os elevados custos associados à biodigestão da vinhaça ainda limitam o interesse nesse processo (BNDES; CGEE, 2008).

Os casos mais notórios a respeito do tratamento de vinhaça com a biodigestão são ainda o da Destilaria São João que, em meados da década de 1990, descontinuou sua operação, e o da Usina São Martinho, ambas no Estado de São Paulo. A Usina São Martinho é a única que ainda utiliza a biodigestão. Ambos os sistemas, apesar de produzirem razoáveis resultados energéticos, apresentaram nos custos o ponto mais desfavorável (CORTEZ et al., 2010).

1.9.3.1 Destilaria São João

O projeto operou por 13 anos. O reator tinha uma capacidade de 1600 m³ e o gasômetro, uma capacidade de 600 Nm³ de biogás. O biogás gerado era composto por 70% de metano e 30% de CO₂ com traços de impurezas. Esse biogás era então purificado e comprimido até 220 atm (22 MPa) em reservatórios com capacidade total de 400 Nm³. A produção diária de biogás chegou a alcançar 6500 Nm³ (96% de CH₄). O metano comprimido era usado para mover 41 veículos (29 caminhões e 12 veículos utilitários), representando 50% da frota de caminhões da destilaria e 40% dos utilitários (CORTEZ et al., 2010).

Apesar de o projeto da Destilaria São João ter demonstrado a viabilidade técnica, o fator econômico levou à descontinuidade do uso do biogás como combustível veicular na safra 1997/98, passando a ser utilizado apenas na secagem da levedura, a exemplo do que fez a Usina São Martinho. Hoje, no entanto, a unidade de biodigestão da vinhaça da Destilaria São João encontra-se desativada. Algumas razões foram apontadas por Cortez et al. (2010) como responsáveis por isso:

- baixo preço do óleo diesel, o qual era fortemente subsidiado internamente, chegando, na ocasião, a custar metade do preço da gasolina (hoje é cerca de 10% mais barato);
- a logística do transporte da cana evoluiu para grandes quantidades. Na época, a potência dos motores dos caminhões era da ordem de 180 cv (eram usados Motors de ônibus a gás) e, hoje, seriam precisos motores de 400 cv sendo que não existem motores a gás nessa faixa de potência;

- além disso, havia também dificuldade em se obterem partes sobressalentes para os motores diesel modificados usados na frota de caminhões.

1.9.3.2 Usina São Martinho

Desde 1987, a Usina São Martinho desenvolve um processo termofílico (55°C) para a biodigestão da vinhaça, usando um reator piloto tipo UASB com uma capacidade de 76 m³. Após cinco anos, a tecnologia foi considerada totalmente desenvolvida. O reator termofílico foi operado com uma carga orgânica aplicada a uma taxa de 30 kg de DQO por dia, produzindo 10 Nm³ de biogás/dia, em condições estáveis de operação. Esses valores são considerados duas vezes maiores do que os apresentados na literatura para o processo mesofílico (35°C) (CORTEZ et al., 2010).

2 OBJETIVOS

Objetivo Principal

- Avaliar o comportamento térmico de resíduos (e suas misturas binárias) provenientes de duas usinas sucroalcooleiras como o bagaço, a torta de filtro e a vinhaça.

Objetivos Específicos

- Caracterização das amostras por técnicas analíticas como difratometria de raios-X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectrofotometria de absorção e emissão atômica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), e análise térmica (DSC, TG-DTG e DTA);
- Avaliar a cinética não isotérmica da primeira etapa de decomposição da matéria orgânica de cada uma das amostras individuais utilizando-se a análise termogravimétrica e aplicação do modelo isoconversional integral local de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro em atmosfera de pirólise e combustão;
- Relacionar os dados cinéticos obtidos com as características físico-químicas dos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas próximas seções estão descritos detalhadamente as etapas de preparação das amostras antes da realização dos experimentos para a sua caracterização química. Os procedimentos empregados para estimar o poder calorífico superior das amostras bem como avaliar a presença de efeitos sinérgicos entre os componentes das misturas binárias encontram-se abaixo. Além disso, o método cinético utilizado para a determinação de parâmetros como a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius está demonstrado a seguir.

3.1 Preparo das amostras

As amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça foram fornecidas por duas usinas do interior do estado de São Paulo, sendo que as mesmas foram denominadas nesse trabalho como **A** e **B**. Antes de serem utilizadas nos estudos, todas as amostras foram previamente preparadas. O bagaço e a torta de filtro foram lavados e secos em estufa a 80°C por 12 horas. A vinhaça foi seca também a 80°C por pelo menos 20 horas, dependendo da massa da amostra. A secagem das amostras foi realizada em uma temperatura mais branda, acompanhada por um intervalo de tempo mais longo, a fim de se preservar a matéria orgânica para as posteriores análises.

Após esta primeira etapa, as amostras foram trituradas e peneiradas até atingirem granulometria inferior a 90 μm (170 mesh). Além de se estudar o comportamento térmico das amostras puras, misturas binárias foram analisadas a fim de se identificar uma eventual interação sinérgica entre os resíduos. Para tal, as seguintes misturas foram empregadas (razões em massa seca de resíduo):

- Bagaço + Torta de filtro (1:1) \rightarrow B+T;
- Bagaço + Vinhaça (1:1) \rightarrow B+V;
- Torta de filtro + Vinhaça (1:1) \rightarrow T+V;

3.2 Abertura das amostras para a análise de matéria inorgânica

Foram retiradas alíquotas de 1,00g das amostras de biomassa estudadas para a abertura das mesmas em bloco digestor segundo o procedimento descrito por Jesus et al. (2004). Elas sofreram a adição de 10,0 mL de HNO₃ concentrado e foram deixadas em repouso por aproximadamente dezesseis horas à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 140°C até sua total secagem, quando sofreram nova adição de HNO₃ concentrado (10,0 mL). Uma solução de H₂O₂ 30% foi gotejada lentamente no interior dos tubos até que os mesmos apresentassem ausência de coloração, indicando total abertura das amostras. Após, elas foram resfriadas até temperatura ambiente, filtradas e diluídas em balões volumétricos de 100 mL. Então foram estocadas em geladeira para as análises posteriores.

3.3 Enriquecimento do bagaço com potássio

Para comprovar a ocorrência de um possível efeito catalítico da adição de potássio ao bagaço, foi utilizado o procedimento experimental desenvolvido por Jones et al. (2007). Uma massa de 0,5g de bagaço moído em 500 mL de HCl 2 mol L⁻¹ foi aquecida a 60°C por 5h sob agitação. Em seguida, a amostra foi filtrada e lavada para a remoção de íons Cl⁻. Após secagem em estufa a 60°C para a remoção de umidade, o bagaço desmineralizado foi mantido sob agitação em 25 mL de uma solução de biftalato de potássio (1% m/m) preparada em água destilada e deionizada por uma semana a temperatura ambiente. Finalmente, a amostra foi filtrada e seca.

3.4 Técnicas de caracterização

A caracterização das amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça foi realizada através de diversas técnicas analíticas como a espectrofotometria na região do visível e de absorção atômica, a fotometria de chama, a difratometria de raios-X, a espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho (FTIR) e a análise elementar. Com base nos resultados obtidos por essas técnicas, o poder calorífico superior das amostras foi estimado, além do emprego da análise de componentes

principais (PCA) para compreender melhor as diferenças quanto à composição das mesmas.

3.4.1 Determinação de P, Na⁺ e K⁺

O método de “azul de molibdênio” descrito por Eaton, Clesceri e Greenberg (1995) foi empregado para a determinação do teor de fósforo nas amostras digeridas. Esse procedimento é baseado na reação do íon ortofosfato, PO₄³⁻, com o molibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, e o tartarato de antimônio e potássio, K(sob)C₆HO₆, que gera o ácido fosfomolibdico. Ele é reduzido pelo ácido ascórbico, C₆H₈O₆, a um complexo azul intenso cuja absorvância pode ser medida a 650 nm. O espectrofotômetro utilizado foi um Femto[®] 435. Para as determinações de Na⁺ e K⁺ foi empregado um fotômetro de chama Micronal[®] B262.

3.4.2 Análise Elementar e Poder Calorífico Superior (PCS)

Para a análise elementar das amostras foi empregado um analisador CE Instruments[®] EA 1110 CHNS-O. O valor teórico para o PCS foi calculado a partir dos dados de análise elementar através de uma modificação da fórmula de Dulong (DEMIRBAS et al., 1997):

$$\text{PCS (MJ kg}^{-1}\text{)} = 33,5 (\%C) + 142,3 (\%H) - 15,4 (\%O) \quad [30]$$

O poder calorífico superior das amostras também foi determinado experimentalmente por uma bomba calorimétrica IKA-WERKE[®] C2000.

3.4.3 Difractometria de raios-X

Foi utilizado um difratômetro de raios-X D5000-Siemens[®] equipado com monocromador no feixe difratado. Para melhor resolução, o ângulo de variação empregado foi igual a 2θ, abertura das fendas e voltagem das linhas de base (inferior e superior), estabelecendo uma corrente de 30mA e tensão elétrica de 40kV, linha de base inferior 0,520V, linha de base superior 1,620V, tempo de contagem de 2s, passo 0,05° (2θ), fendas 2/2/0,6 e ângulo de varredura de 4° a 70° (2θ). O porta-amostra utilizado era de vidro com diâmetro igual a 47 mm por 3mm de

espessura, apresentando no centro uma cavidade de 15mm a 20mm de diâmetro por 1mm de profundidade, destinado a conter a amostra para a análise.

3.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer[®] Spectrum 2000 foi utilizado para a aquisição dos espectros de infravermelho das amostras de biomassa estudadas. As pastilhas para as análises foram obtidas a partir da mistura de cada uma das amostras com KBr em uma razão aproximada de 10:1 (m/m). Foram realizadas 16 varreduras de 4000 a 400 cm^{-1} em uma resolução de 2 cm^{-1} no modo de transmissão. O espectro do KBr puro foi subtraído do espectro das amostras.

3.4.5 Espectrofotometria de absorção atômica

A técnica de espectrofotometria por absorção atômica em chama foi utilizada para a determinação das concentrações de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras estudadas. Para esse experimento, foi empregado um espectrofotômetro Varian[®] SpectrAA 240 FS com atomização em forno de grafite.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para verificar os aspectos morfológicos das amostras A de bagaço, torta de filtro e vinhaça bem como da mistura B+T, foi empregada a microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi um TOPCON[®] SM-300 com aumentos de 100x, 500x e 1000x e uma tensão de aceleração de 10 kV.

3.4.7 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica amplamente utilizada pela quimiometria para reduzir a quantidade de dados nos quais há correlação entre os mesmos. O objetivo da PCA é encontrar componentes principais Z_1, Z_2, \dots, Z_n que são combinações lineares das variáveis originais que descrevem cada grupo X_1, X_2, \dots, X_n . Sendo assim, a expressão apresentada a seguir descreve como são calculadas as componentes principais (MILLER; MILLER, 2010):

$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots a_{1n}X_n \quad [31]$$

$$Z_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots a_{2n}X_n \quad [32]$$

Os coeficientes, a_{11} , a_{12} , etc. são escolhidos de modo que as novas variáveis, diferentemente das variáveis originais, não estão correlacionadas entre si. As componentes principais também são escolhidas de modo que a primeira componente principal (PC1), Z_1 , representa grande parte da variância do conjunto de dados. A segunda componente principal (PC2), Z_2 , corresponde à segunda maior parte da variância e assim por diante. Consequentemente, quando uma correlação significativa ocorre, o número de componentes principais é muito inferior ao número de variáveis originais (MILLER; MILLER, 2010).

A presença de um ou mais grupos de amostras, que não podem ser claramente vistas durante uma análise primária das variáveis originais, é a principal vantagem de se utilizar a PCA. Através dessa técnica, é possível explicar as diferenças entre as amostras em termos de estrutura química. Para alguns casos, uma interpretação física pode ser conferida às componentes principais e, por isso, elas também são conhecidas como variáveis latentes (MILLER; MILLER, 2010).

3.5 Estudo do comportamento térmico

O comportamento de decomposição térmica das amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça bem como a de suas misturas binárias foi estudado com base nos resultados obtidos pelo emprego da análise térmica. Para tal, foram utilizadas: a análise termogravimétrica e a sua derivada (TG-DTG), térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme descrito nas próximas seções.

3.5.1 TG-DTG e DTA

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram feitas em um módulo SDT-2960 da TA Instruments®. Esse equipamento pode operar em uma faixa de temperatura que varia da ambiente a até 1500°C e apresenta uma sensibilidade para a sua balança de 0,1µg, precisão de ±1% e limite máximo para a massa de 350mg. Ele é dotado de termopares de Pt-Pt/Rh 13%. A calibração do módulo em relação ao peso, linha base e temperatura foi feita cadinhos de alumina

e, como material de referência, a α -alumina. Para a temperatura, foi utilizado um padrão de In de alta pureza. A vazão do gás de arraste foi de 100 mL min^{-1} e o forno foi aquecido até atingir 600°C .

Para os estudos de combustão e pirólise dos materiais, foram utilizados como gás de arraste, respectivamente, ar sintético e N_2 . As razões de aquecimento empregadas para a determinação dos parâmetros cinéticos através do método isoconversional integral local de Wanjun-Donghua (2005) modificado por Capela-Ribeiro foram: 10, 15, 20, 25 e $30^\circ\text{C min}^{-1}$. Para simular a condição de oxicomustão, foi utilizada uma mistura de CO_2 e O_2 (8:2) fornecida pela White Martins[®].

Por último, foi empregada uma atmosfera de CO_2 para simular uma típica atmosfera de gaseificação. Para esse estudo, as amostras foram aquecidas até 1000°C a uma razão de aquecimento de $30^\circ\text{C min}^{-1}$. Com relação ao bagaço enriquecido com potássio, a amostra foi aquecida até 1100°C nessas mesmas condições.

3.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi empregado um equipamento DSC 2910 da TA Instruments[®] para a obtenção das curvas DSC. Foram utilizados $3,0 \pm 0,5 \text{ mg}$ de cada amostra em um cadinho aberto de alumínio. O sistema foi aquecido até 600°C a uma razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar estática.

3.6 Estudo de sinergismo

Para determinar se houve sinergismo entre os componentes das misturas estudadas, a curva DTG obtida experimentalmente para cada mistura foi comparada com a DTG teórica. Essa última foi construída a partir da somatória das contribuições dos constituintes puros de acordo com a seguinte equação (33):

$$(dm/dT)_{AB} = X_A (dm/dT)_A + X_B (dm/dT)_B \quad [33]$$

onde $(dm/dT)_A$ e $(dm/dT)_B$ são as taxas de decomposição dos componentes puros *A* e *B* e X_A e X_B são suas respectivas frações em massa na mistura *AB*. Como nesse

trabalho foram utilizadas somente misturas binárias em uma razão 1:1 (m/m), $X_A = X_B = 0,5$.

3.7 Avaliação cinética não isotérmica

Em condições não-isotérmicas, a velocidade de uma reação em fase sólida estimulada termicamente pode ser descrita pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad [34]$$

Onde α é o grau de conversão, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, A é o fator de frequência, E é a energia de ativação e $f(\alpha)$ é a forma diferencial do modelo cinético. Os parâmetros A , E e $f(\alpha)$ são conhecidos como o triplete cinético de uma reação. Para todos os métodos isoconversionais, assume-se que o modelo de reação independe da razão de aquecimento enquanto que E e A são variáveis dependentes de α . A razão de aquecimento local β_α pode diferir de β . Entretanto, em um pequeno segmento de conversão $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, β_α , E_α e A_α podem ser presumidas como constantes (WANJUN; DONGHUA, 2005).

Já foram propostas diversas expressões matemáticas para $f(\alpha)$ dependendo dos mecanismos físicos assumidos durante os cálculos. Esses mecanismos foram propostos considerando premissas geométricas para os formatos das partículas e forças motoras. Contudo, esses modelos cinéticos ideais não podem descrever adequadamente alguns processos reais em fase sólida devido à heterogeneidade dos reagentes. Alguns desvios dos modelos cinéticos ideais são esperados, o que implica em uma limitação na análise cinética, uma vez que nenhum dos modelos convencionais já propostos irá se ajustar a todos os resultados experimentais. Para resolver esse problema, uma alternativa é usar alguns modelos cinéticos empíricos.

De acordo com Cai e Liu (2009), a seguinte expressão, baseada na relação de Sestak-Berggren, pode ser utilizada para a função $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = \alpha^r (1 - q\alpha)^s \quad [35]$$

Com base nas funções $f(\alpha)$ normalizadas em $\alpha = 0,5$ (método da curva mestra), os parâmetros r , s e q foram calculados através do ajuste das diferentes

funções $f(\alpha)$ com a equação anterior. Para alguns dos modelos cinéticos de reação em fase sólida já descritos anteriormente, os parâmetros r , s e q , de acordo com o modelo cinético empírico geral, estão demonstrados a seguir (Tabela 5):

Tabela 5 - Equação cinética empírica geral e parâmetros r , s e q para alguns modelos cinéticos

Modelo Cinético	$f(\alpha)$	r	s	q
R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	0	0,5	1
R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	0	2/3	1
F1	$1-\alpha$	0	1	1
F2	$(1-\alpha)^2$	0	2	1
A3/2	$1,5(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0,338	0,856	1,003
A4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	0,775	0,703	1,004

Fonte: Cai; Liu (2009).

3.7.1 Procedimento isoconversional integral local

Assumindo que E_α , A_α e β_α sejam constantes no intervalo $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$, a integração da equação [34], resulta, após uma separação de variáveis, em:

$$\Delta g(\alpha) = \int_{\alpha - \Delta\alpha}^{\alpha + \Delta\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A_\alpha}{\beta_\alpha} \int_{T_{\alpha - \Delta\alpha}}^{T_{\alpha + \Delta\alpha}} \exp\left(-E_\alpha/RT\right) dT \quad [36]$$

onde $\Delta g(\alpha) = g(\alpha + \Delta\alpha) - g(\alpha - \Delta\alpha)$ e $g'(\alpha) = \frac{1}{f(\alpha)}$. A função g é conhecida como modelo cinético integral.

Aplicando o teorema do valor médio à integral no lado direito da equação [36] e usando a expansão em série de Taylor ao redor de T_α da função $e^{-E_\alpha/RT}$ obtém-se:

$$\frac{\beta_\alpha}{\Delta T_\alpha (1+\gamma)} = \frac{A_\alpha}{\Delta g(\alpha)} e^{-E_\alpha/RT_\alpha} \quad , \quad [37]$$

onde:

$$\Delta T_{\alpha} = T_{\alpha+\Delta\alpha} - T_{\alpha-\Delta\alpha} \quad [38]$$

$$\gamma = \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}^2} (\tau_{\alpha} - T_{\alpha}) + \left(\frac{E_{\alpha}^2 - 2E_{\alpha}RT_{\alpha}}{R^2T_{\alpha}^4} \right) (\tau_{\alpha} - T_{\alpha})^2, \quad [39]$$

sendo

$$\tau_{\alpha} = - \frac{E_{\alpha}}{R[\ln I(\alpha) - \ln \Delta T_{\alpha}]} \quad [40]$$

e $I(\alpha)$ a integral exponencial na equação [36].

Aplicando o logaritmo à equação [37], obtém-se a seguinte relação linear:

$$\ln \left[\frac{\beta_{\alpha}}{\Delta T_{\alpha} (1+\gamma)} \right] = \beta_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad [41]$$

onde $\beta_{\alpha} = \ln \frac{A_{\alpha}}{\Delta g(\alpha)}$, o que implica em:

$$A_{\alpha} \approx \frac{2\Delta\alpha e^{\beta_{\alpha}}}{f(\alpha)} \quad [42]$$

Para um determinado grau de conversão α e uma série de $n \geq 3$ experimentos não-isotérmicos realizados em diferentes razões de aquecimento $\beta_{\alpha,i}$, $i = 1, 2, \dots, n$, a equação (41) pode ser utilizada para desenvolver um método isoconversional integral local definido no intervalo de conversão $[\alpha - \Delta\alpha, \alpha + \Delta\alpha]$. O procedimento inicia considerando-se o gráfico de dispersão de $\ln[\beta_{\alpha,i} (\Delta T_{\alpha,i} (1+\gamma_i))]$ em função de $1/RT_{\alpha,i}$ para $\gamma_i = 0$, $i = 1, 2, \dots, n$. As estimativas de E_{α} e B_{α} são obtidas, respectivamente, da inclinação e do coeficiente linear da reta. Substituindo estas estimativas na equação [39] são calculados novos valores de γ_i e novas estimativas de E_{α} e B_{α} . O processo é repetido até que seja observada a convergência das estimativas obtidas.

3.7.2 Estimativa do modelo cinético geral

Das equações [34] e [36] resulta, para cada α em uma dada curva não-isotérmica, a seguinte equação:

$$\Delta f(\alpha)\Delta g(\alpha) = \left[\frac{d\alpha}{dT} \Big|_{T_{\alpha+\Delta\alpha}} e^{E_{\alpha}/RT_{\alpha+\Delta\alpha}} - \frac{d\alpha}{dT} \Big|_{T_{\alpha-\Delta\alpha}} e^{E_{\alpha}/RT_{\alpha-\Delta\alpha}} \right] I(\alpha) \quad [43]$$

onde $\Delta f(\alpha) = f(\alpha + \Delta\alpha) - f(\alpha - \Delta\alpha)$, $I(\alpha)$ é a integral exponencial na equação [36] e o subscrito indica o ponto da temperatura no qual as derivadas são calculadas. Por outro lado, considerando a aproximação $\Delta f(\alpha) \cdot \Delta g(\alpha) \approx 4 (\Delta\alpha)^2 f'(\alpha)/f(\alpha)$ e o modelo cinético geral $f(\alpha) = \alpha^r (1 - q\alpha)^s$, obtém-se:

$$\frac{(r+s)q\alpha-r}{q\alpha^2 - \alpha} = \frac{1}{4(\Delta\alpha)^2} \Delta f(\alpha) \Delta g(\alpha) \quad [44]$$

Os parâmetros da função $f(\alpha)$ são obtidos pela minimização da seguinte soma de quadrados com relação a r , s e q :

$$SQ(r, s, q) = \sum_j \left[\frac{(r+s)q\alpha_j-r}{q\alpha_j^2 - \alpha_j} - \frac{1}{4(\Delta\alpha_j)^2} \Delta f(\alpha_j) \Delta g(\alpha_j) \right]^2 \quad [45]$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos a partir dos experimentos descritos na seção de Materiais e Métodos bem como a discussão dos mesmos estão demonstrados nas próximas seções.

4.1 Análise Elementar e Poder Calorífico Superior (PCS)

Os resultados obtidos pela análise elementar além das medidas de umidade, cinzas e poder calorífico superior estão demonstradas na Tabela 6 e Figura 11:

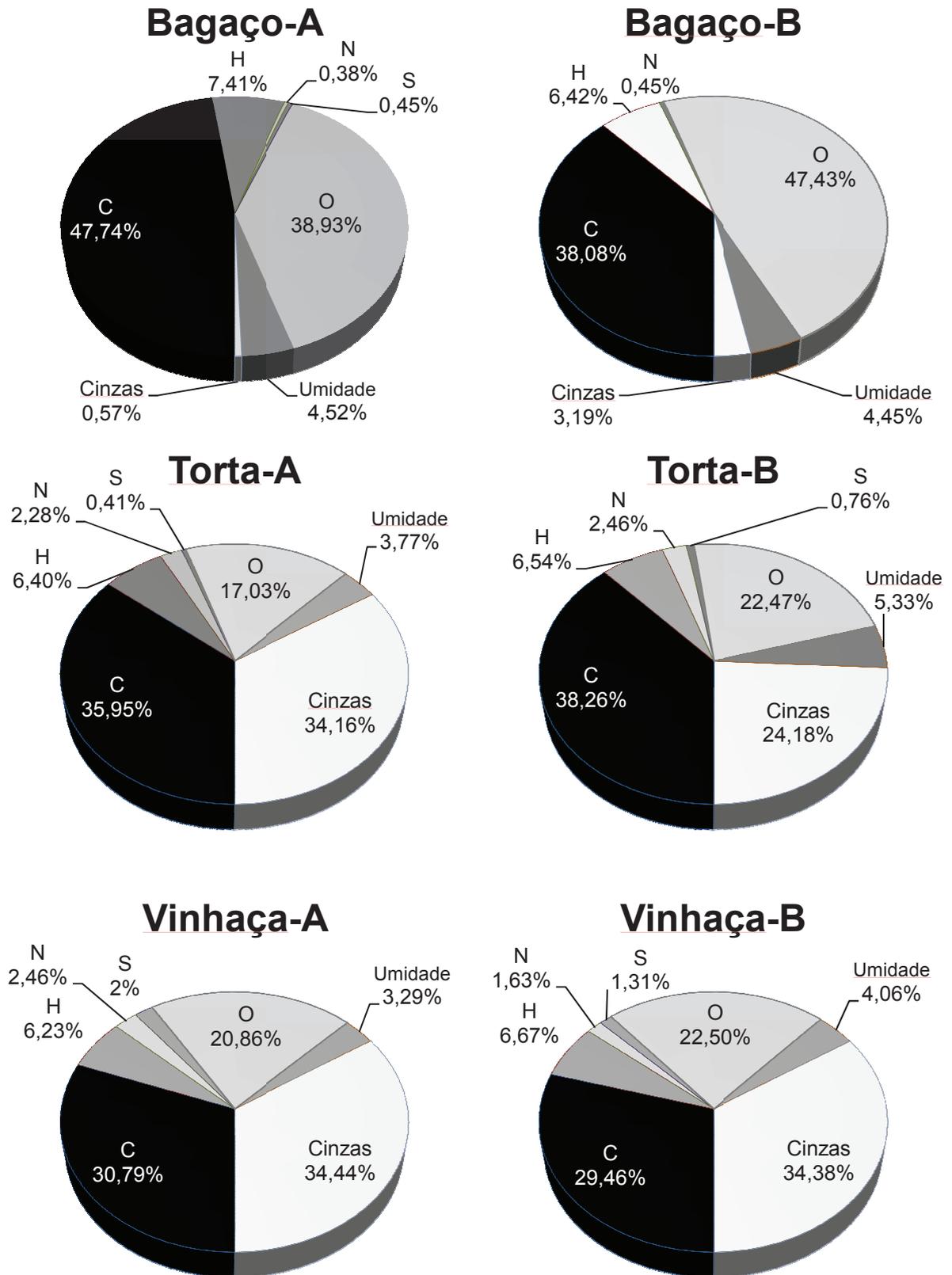
Tabela 6 - Análise elementar, umidade, cinzas e poder calorífico superior (PCS) para as amostras estudadas

	Bagaço		Torta de Filtro		Vinhaça	
	A	B	A	B	A	B
C (%)	47,74	38,08	35,95	38,26	30,85	29,46
H (%)	7,41	6,41	6,40	6,54	6,24	6,67
N (%)	0,38	0,45	2,28	2,46	2,46	1,63
S (%)	0,45	n.d	0,41	0,76	1,94	1,31
O (%)	38,93	47,43	17,03	22,47	20,90	22,50
O/C	0,82	1,25	0,48	0,59	0,68	0,76
H/C	0,16	0,17	0,18	0,17	0,20	0,23
Umidade (%)	4,52	4,44	3,77	5,33	3,29	4,06
Cinzas (%)	0,57	3,19	34,16	24,18	34,51	34,38
PCS Estimado (MJ kg ⁻¹)	20,55	14,58	18,52	18,66	16,00	15,89
PCS Experimental (MJ kg ⁻¹)	17,31 ± 0,21	17,82 ± 0,06	14,60 ± 0,11	16,70 ± 0,12	12,18 ± 0,08	11,34 ± 0,02

n.d.: não detectado

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 – Análise elemental, umidade e teor de cinzas das amostras estudadas



Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra de bagaço apresentou as maiores quantidades de carbono (47,74%), hidrogênio (7,41%), oxigênio (38,93%) e umidade (4,52%) dentre as amostras estudadas. Além disso, continha o menor teor de cinzas (0,57%) o que explica o seu maior poder calorífico superior ($PCS = 17,31 \pm 0,21 \text{ MJ kg}^{-1}$) em relação aos demais resíduos em questão. Em contraste, a vinhaça possuiu as menores quantidades de carbono (30,85%) e hidrogênio (6,24%) e elevado teor de cinzas (34,51%). Conseqüentemente, o seu PCS ($12,18 \pm 0,08 \text{ MJ kg}^{-1}$) foi o mais baixo em comparação aos demais. Os mesmos fatores, principalmente a alta quantidade de cinzas, contribuíram para um PCS menor para a torta de filtro ($14,60 \pm 0,11 \text{ MJ kg}^{-1}$) em relação ao bagaço.

Além disso, foi verificado que o Bagaço-B apresentou uma quantidade mais baixa de carbono e hidrogênio em relação ao Bagaço-A. Aliado ao fato de que essa amostra era constituída de uma maior porcentagem de oxigênio e de cinzas, o valor de PCS estimado para o Bagaço-B foi inferior ao Bagaço-A. Contudo, isso não foi verificado experimentalmente, com as duas amostras apresentando valores de PCS semelhantes.

Para as amostras de torta de filtro, os valores estimados para o PCS foram similares, ligeiramente maiores para a Torta de Filtro-B devido ao seu maior teor de carbono e menor quantidade de cinzas. Essa diferença foi ainda maior quando os valores de PCS determinados experimentalmente foram comparados. Já para as amostras de vinhaça, a constituição em termos de C, H, N, S e O não apresentou grandes diferenças, resultando em valores semelhantes para o PCS, tanto estimados quanto experimentais, ligeiramente mais elevados para a Vinhaça-A.

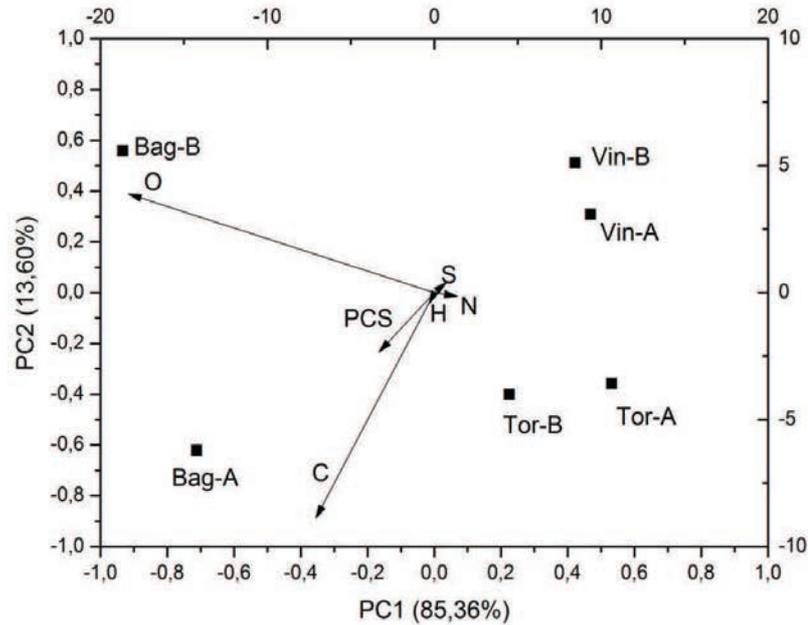
A análise de componentes principais, PCA (Figura 12), demonstrou a influência de cada um dos elementos determinados durante a análise elementar no poder calorífico superior experimental das amostras estudadas. A primeira componente principal (PC1) representou 85,36% da variância amostral enquanto que a segunda componente principal (PC2) deteve 13,60% desse parâmetro. Juntas, essas duas componentes principais responderam por 98,96% da variância total.

Pode ser visto que as concentrações de carbono e hidrogênio eram diretamente proporcionais ao PCS, uma vez que ambos os vetores apresentam um pequeno desvio em suas direções quando comparados ao vetor que representava o PCS e apontaram para o 3º quadrante do plano cartesiano. Por sua vez, as

concentrações de enxofre e nitrogênio eram inversamente proporcionais ao PCS, já que seus vetores tinham direção oposta (1º quadrante). A concentração de oxigênio exerceu uma pequena influência sobre o PCS, uma vez que seu vetor apontou para o 2º quadrante, próxima a 90° em relação ao vetor representativo desse parâmetro. Portanto, é possível afirmar que todos os vetores estão de acordo com a Fórmula de Dulong modificada, utilizada anteriormente para estimar o poder calorífico superior das amostras estudadas.

Sendo assim, foi verificado que o Bagaço-A foi a única amostra que se situou no 3º quadrante e possuiu um dos maiores valores de PCS ($17,31 \pm 0,21 \text{ MJ kg}^{-1}$). Apesar de se situar no 2º quadrante, o Bagaço-B apresentou um valor ainda mais negativo de PC1 quando comparada a essa amostra (cerca de -19, contra -14 do Bagaço-A). Como resultado, seu PCS foi o maior dentre todas as amostras ($17,82 \pm 0,06 \text{ MJ kg}^{-1}$). Com relação à torta de filtro, foi observado que a amostra B estava em uma posição mais próxima do 3º quadrante do que a Torta de Filtro-A e seu PCS foi superior a essa última ($16,70 \pm 0,12 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $14,60 \pm 0,11 \text{ MJ kg}^{-1}$, respectivamente). Por último, foi visto que as amostras de vinhaça se situaram no 1º quadrante do plano e, logo, os valores de PCS determinado para ambas foram os menores dentre todas as amostras em questão. Uma vez que os valores de PC1 dessas duas amostras foram semelhantes (entre 8 e 10) e, para PC2, uma diferença maior foi observada (aproximadamente 3 para a Vinhaça-A e 5 para a Vinhaça-B), a Vinhaça-A demonstrou um valor de PCS mais alto do que o detectado para sua análoga B ($12,17 \pm 0,07 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $11,34 \pm 0,02 \text{ MJ kg}^{-1}$, respectivamente).

Figura 12 - PCA das amostras estudadas com relação à análise elementar e PCS



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Metais e fósforo

A composição das amostras com relação a metais e fósforo está demonstrada na Tabela 7. Foi confirmado o alto teor de sódio e potássio presentes na vinhaça, fato amplamente discutido na literatura e que justifica sua utilização como fertilizante. Aliado ao seu alto teor de fósforo, a torta de filtro também pode ser empregada como fonte desse elemento para o solo. Já o bagaço, apesar de suas cinzas também serem usadas com essa finalidade, apresentou as concentrações mais baixas desses elementos dentre as amostras estudadas (CARLSON; ADRIANO, 1993; GLÓRIA, 1975; MUTTON; ROSSETTO; MUTTON, 2010).

Ao serem comparadas as amostras A e B para cada um dos resíduos em questão, não foram observadas grandes diferenças entre as mesmas. Contudo, foram verificadas algumas exceções, principalmente no que se refere aos micronutrientes. Todos esses metais estiveram em maiores quantidades na Vinhaça-A quando comparadas às observadas na Vinhaça-B, destacando-se Cr, Pb (ambos em concentração cinco vezes maior) e Mn (cerca de duas vezes e meia superior). Além disso, para a amostra de Bagaço-B, foi detectada uma quantidade dezesseis vezes superior de Cr e quarenta vezes maior de Ni em relação ao Bagaço-A.

Tabela 7 - Concentração de alguns metais e fósforo nos resíduos estudados

Elemento Químico	Macronutrientes					
	Concentração (g kg ⁻¹ de biomassa seca)					
	Bagaço		Torta de Filtro		Vinhaça	
	A	B	A	B	A	B
Al	0,276 ± 0,049	0,233 ± 0,052	8,141 ± 0,084	6,594 ± 0,108	0,804 ± 0,020	0,120 ± 0,016
Ca	0,415 ± 0,028	0,398 ± 0,030	15,50 ± 1,752	26,95 ± 1,970	22,90 ± 1,997	20,81 ± 5,982
Fe	0,403 ± 0,021	0,499 ± 0,104	12,33 ± 0,311	1,096 ± 0,027	1,477 ± 0,008	0,262 ± 0,029
K	0,995 ± 0,070	1,100 ± 0,110	4,406 ± 0,474	1,000 ± 0,060	0,110 ± 0,058*	0,103 ± 0,040*
Mg	0,275 ± 0,011	0,258 ± 0,022	2,196 ± 0,137	1,573 ± 0,023	8,547 ± 0,027	9,515 ± 3,028
Na	0,522 ± 0,065	0,428 ± 0,021	1,272 ± 0,122	0,638 ± 0,078	21,90 ± 1,058	20,90 ± 1,170
P	0,127 ± 0,003	0,140 ± 0,001	3,718 ± 0,693	1,755 ± 0,034	1,901 ± 0,092	1,433 ± 0,004

Elemento Químico	Micronutrientes					
	Concentração (mg kg ⁻¹ de biomassa seca)					
	Bagaço		Torta de Filtro		Vinhaça	
	A	B	A	B	A	B
Cr	2,117 ± 1,131	32,77 ± 5,445	50,62 ± 12,21	58,47 ± 5,440	48,95 ± 0,755	10,17 ± 4,412
Cu	1,300 ± 0,283	2,900 ± 0,424	61,05 ± 3,041	40,05 ± 0,919	18,80 ± 2,821	9,600 ± 1,400
Mn	18,60 ± 1,997	25,03 ± 1,845	1,030 ± 0,051*	846,9 ± 25,95	360,9 ± 20,21	138,3 ± 6,040
Ni	0,333 ± 0,000	13,35 ± 10,96	19,50 ± 4,441	10,63 ± 0,231	20,47 ± 2,401	7,870 ± 0,666
Pb	13,50 ± 2,828	6,500 ± 0,707	43,00 ± 9,192	25,50 ± 2,121	30,50 ± 8,660	6,000 ± 9,644
Zn	2,567 ± 0,424	3,967 ± 0,424	147,8 ± 23,18	145,4 ± 12,84	52,23 ± 1,882	25,83 ± 1,607

* x10³

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto aos outros elementos analisados, a torta de filtro possui elevados teores de Fe, Mn, Cu e Zn. Além disso, assim como para a vinhaça, foram detectadas altas quantidades de Cr, Al, Mg e Pb. Já a elevada concentração de cálcio presente nesses resíduos provém da caleação durante o processo de clarificação do caldo para a fabricação de açúcar e álcool. Como descrito anteriormente, esse processo consiste na adição de Ca(OH)_2 para a floculação e decantação das impurezas além de proteger os equipamentos contra a corrosão.

Ao se comparar as concentrações de metais presentes nas amostras e seus respectivos valores de PCS (Tabela 6) pode-se afirmar que a presença de compostos inorgânicos favorece a formação de cinzas e influi diretamente no potencial energético desses resíduos.

A Figura 13 demonstra como a presença de metais afetou os valores de PCS determinados para cada uma das amostras através da análise de componentes principais. A primeira componente principal representou 95,87% da variância enquanto que PC2 era responsável por 3,42% desse parâmetro. Essas duas componentes em conjunto corresponderam a 99,29% da variância total.

De acordo com a disposição dos vetores da PCA foi verificado que a presença de matéria inorgânica nas amostras afetou negativamente os valores de PCS. Enquanto que o vetor representativo desse último apontou para o 1º quadrante, todos os outros vetores tinham direções diferentes e rumaram para os outros quadrantes do plano cartesiano.

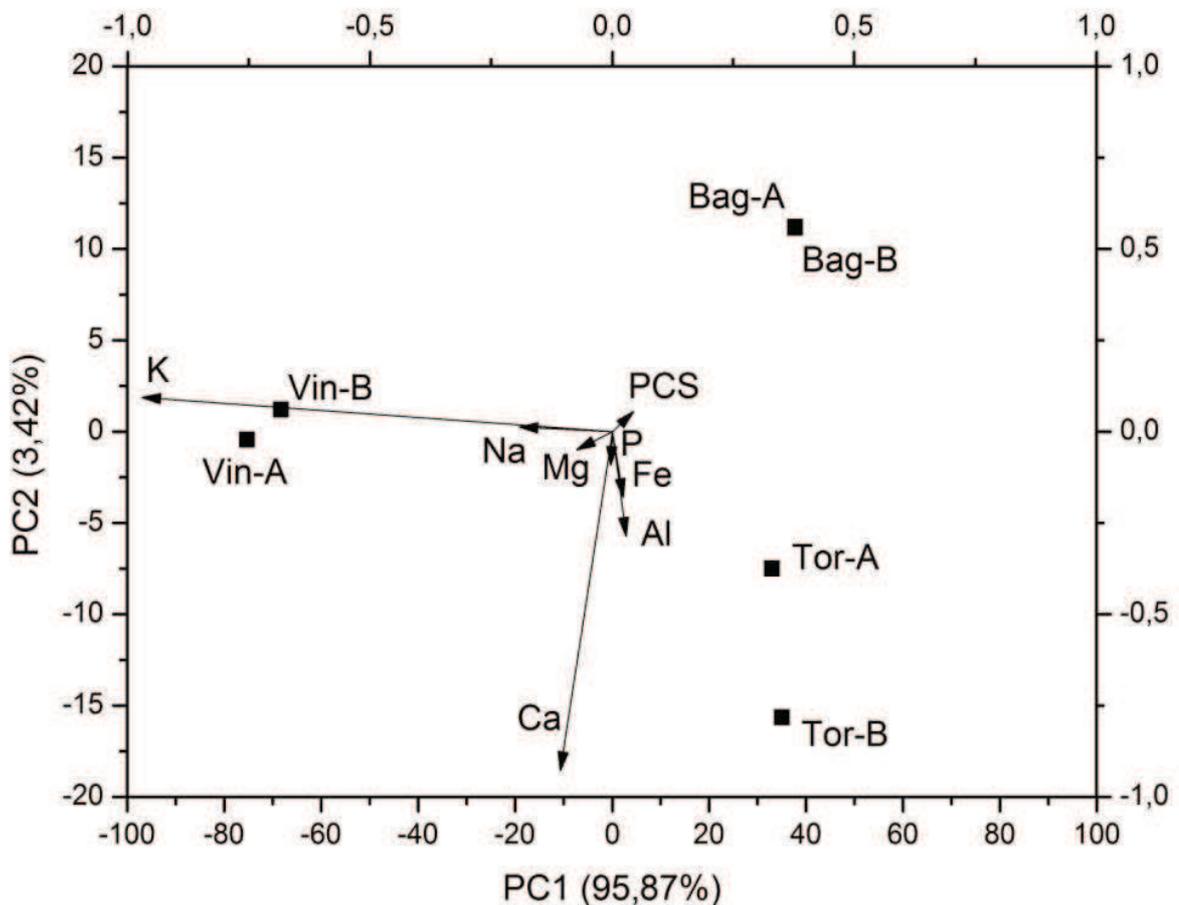
As amostras de bagaço foram as únicas que se situaram no 1º quadrante. Isso decorreu das baixas concentrações de elementos inorgânicos encontradas nas mesmas, o que contribuiu para que os seus valores de PCS fossem os maiores detectados dentre todas as amostras estudadas. Além disso, uma vez que esses valores foram muito semelhantes, tanto o Bagaço-A quanto o Bagaço-B compartilharam o mesmo ponto na PCA.

O 4º quadrante continha as amostras de torta de filtro. Contudo, devido às diferenças observadas na composição de ambas quanto à matéria inorgânica, foram as que demonstraram a maior distância entre si. A Torta de Filtro-A apresentou as maiores concentrações de metais como Fe e Al, além da quantidade mais alta de P quando todas as amostras foram comparadas. Porém, o teor total de metais presentes nessa amostra foi inferior ao detectado na Torta de Filtro-B, principalmente devido a grande concentração de Ca determinada para essa

amostra. Isso fez com que a Torta de Filtro-A se localizasse em um ponto mais próximo do 1º quadrante e resultou em um valor de PCS mais alto do que o obtido para a sua análoga B.

Quanto às amostras de vinhaça, foi visto que ambas se situaram no limite entre o 2º e o 3º quadrantes. As grandes concentrações de K encontradas nessas amostras provocaram esse fato e contribuíram para que os seus valores de PCS fossem os menores observados. Conseqüentemente, ambas apresentaram as maiores distâncias em relação ao 1º quadrante e seus valores para PC1 foram negativos, abaixo de -60. Devido ao fato de que o teor de metais totais encontrado para a Vinhaça-A tenha sido superior ao determinado para a Vinhaça-B, seu ponto representativo na PCA foi o que exibiu o menor valor para PC1 (-75 aproximadamente) e, logo, o seu valor de PCS foi o mais baixo dentre todas as amostras estudadas.

Figura 13 - PCA das amostras estudadas com relação ao PCS e à composição de alguns metais e fósforo

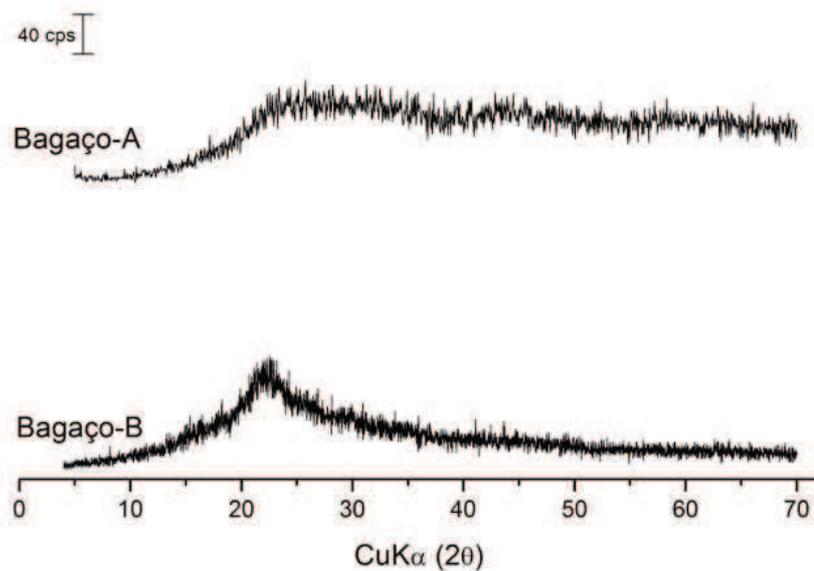


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Difractometria de raios-X

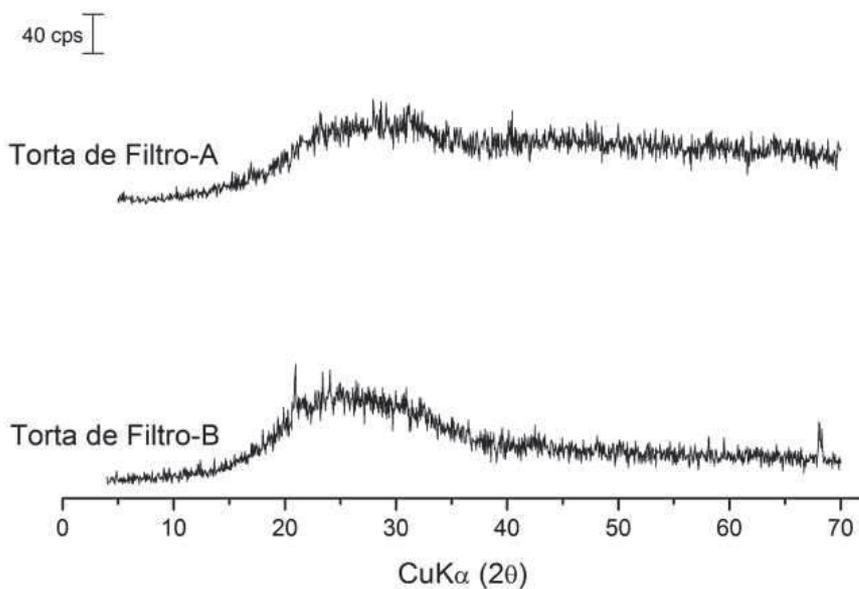
Os difratogramas de raios-X para as amostras estudadas podem ser vistos nas Figuras 14, 15 e 16:

Figura 14 - Difractograma de raios-X para as amostras de Bagaço A e B



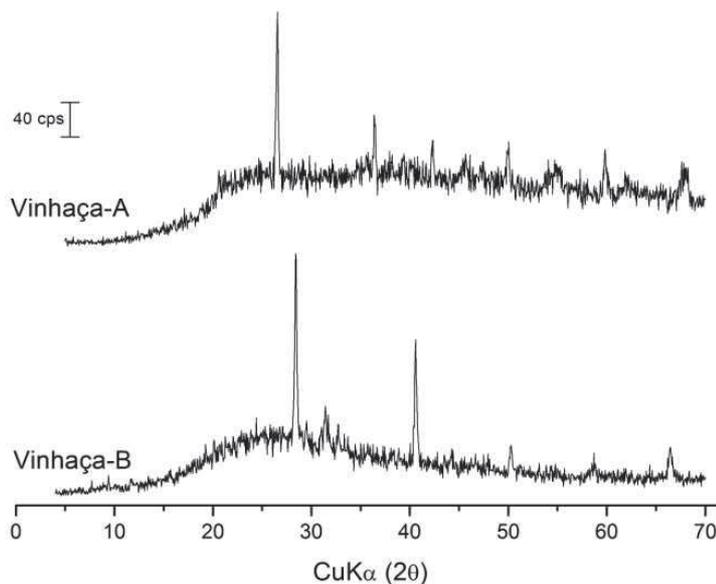
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 15 - Difractograma de raios-X para as amostras de Torta de Filtro A e B



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 - Difratoograma de raios-X para as amostras de Vinhaça A e B



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras de bagaço (Figura 14) apresentaram difratogramas de raios-X semelhantes e não-cristalinos. Embora seja bem relatado na literatura que um pico intenso referente ao plano cristalográfico da celulose seja observado em torno de 22° , é provável que esse pico não tenha sido detectado devido à presença de hemicelulose e lignina ao redor da celulose (CHEN; YE; SHEEN, 2012).

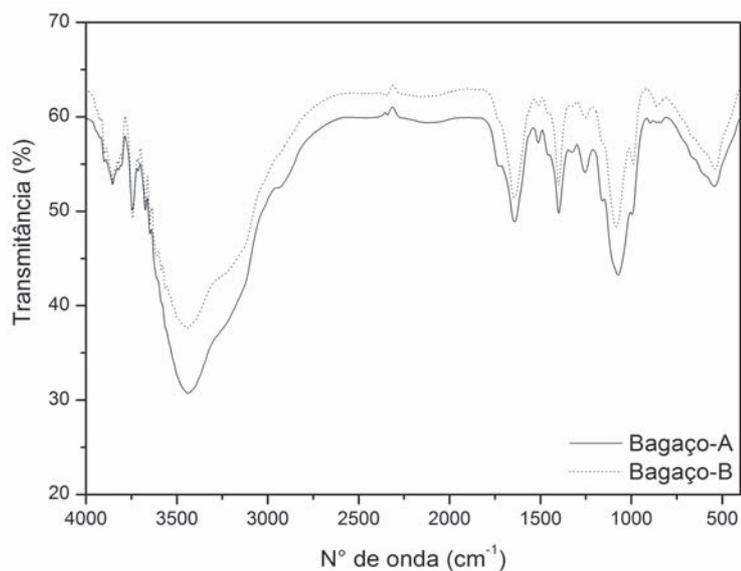
Já para as amostras de torta de filtro (Figura 15), pequenas variações foram observadas apesar de ambas, bem como as de bagaço, possuírem difratogramas amorfos. Foi observado um halo em torno de 22° , principalmente para a Torta de Filtro B, referente ao plano 002 da celulose. Também foram observados pequenos picos ao redor de 40° e 58° devido à presença de SiO_2 . Um pico ainda mais evidente foi verificado próximo a 68° para a Torta de Filtro B decorrente da presença de CaO , uma vez que esse metal foi detectado em grande quantidade para essa amostra.

As amostras de vinhaça (Figura 16) apresentaram picos referentes à presença de compostos cristalinos, em contraste com os observados para os outros resíduos estudados. Isso provém da secagem da vinhaça, o que faz com que ocorra a cristalização de metais e Si, principalmente na forma de óxidos. Foram detectados picos referentes a SiO_2 nas duas amostras de vinhaça, além de outros picos menores devido à presença de CaO próximo a 68° .

4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

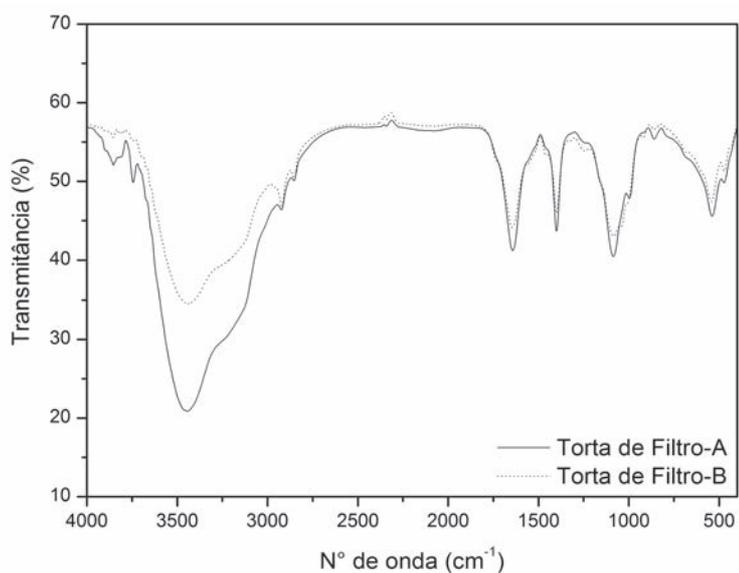
Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras estudadas estão demonstrados nas Figuras 17, 18 e 19:

Figura 17 - Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Bagaço A (linha cheia) e B (linha pontilhada).



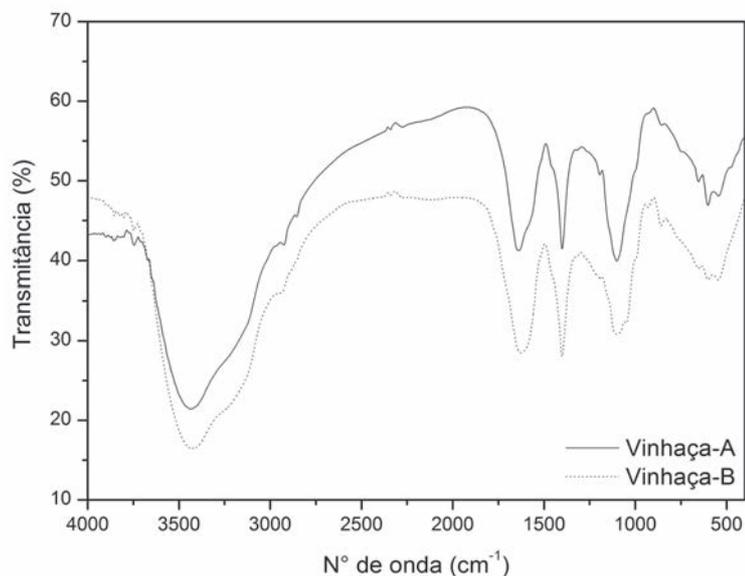
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18: Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Torta de Filtro A (linha cheia) e B (linha pontilhada).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Espectro de infravermelho obtido para as amostras de Vinhaça A (linha cheia) e B (linha pontilhada).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados obtidos nos experimentos de FTIR revelaram que, como esperado, as três amostras estudadas apresentam material orgânico muito semelhante. São observados estiramentos e deformações provenientes de grupos funcionais como carbonila e hidroxila além de estiramentos C-C de anéis aromáticos e C-H de cadeias alifáticas provenientes de moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, característicos de qualquer biomassa (KUMAR et al., 2009).

Uma vez que, durante as análises, as massas de cada amostra foram similares, pode-se inferir que as intensidades registradas nos espectros sejam proporcionais às concentrações de cada um dos grupos funcionais identificados. Todas as atribuições estão descritas na Tabela 8:

Tabela 8 - Interpretação dos espectros de FTIR

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
4000-3600	Estiramento O-H (fenóis livres e álcoois)
3600-3400	Estiramento assimétrico N-H
3400-3100	Estiramento C-H de =CH ₂
3000-2900	Estiramento C-H de -CH (metil e metileno)
1800-1700	Estiramento C=O (cetonas não-conjugadas, carbonila e ésteres)
1700-1600	Estiramento C=O (cetonas aromáticas e p-substituídas)
1600-1550	Estiramento C=O acoplado com vibrações de anéis aromáticos
1550-1500	Vibrações de anéis aromáticos
1500-1450	Deformação assimétrica C-H (-CH ₃ and -CH ₂)
1450-1400	Vibrações de anéis aromáticos acoplada com deformação planar C-H
1400-1300	Estiramento C-H (C-H alifático de CH ₃ e O-H fenólico)
1300-1200	Condensação de anéis S e G
1150-1100	Deformação C=O (ésteres conjugados)
1100-1000	Deformação C-O (álcoois secundários e ésteres alifáticos)
1000-950	Deformação planar C-H (C-H aromático), deformação C-O (álcoois primários) e estiramento C-H
950-900	Deformação angular C-H (CH sp)
900-850	Deformação angular C-H (anéis aromáticos)
850-800	Deformação angular C-H (unidade G)
800-750	Vibração CH ₂
650-600	Deformação angular OH
600-500	Deformação planar C-C
500-450	Deformação angular C-Cl

Fonte: Elaborada pelo autor.

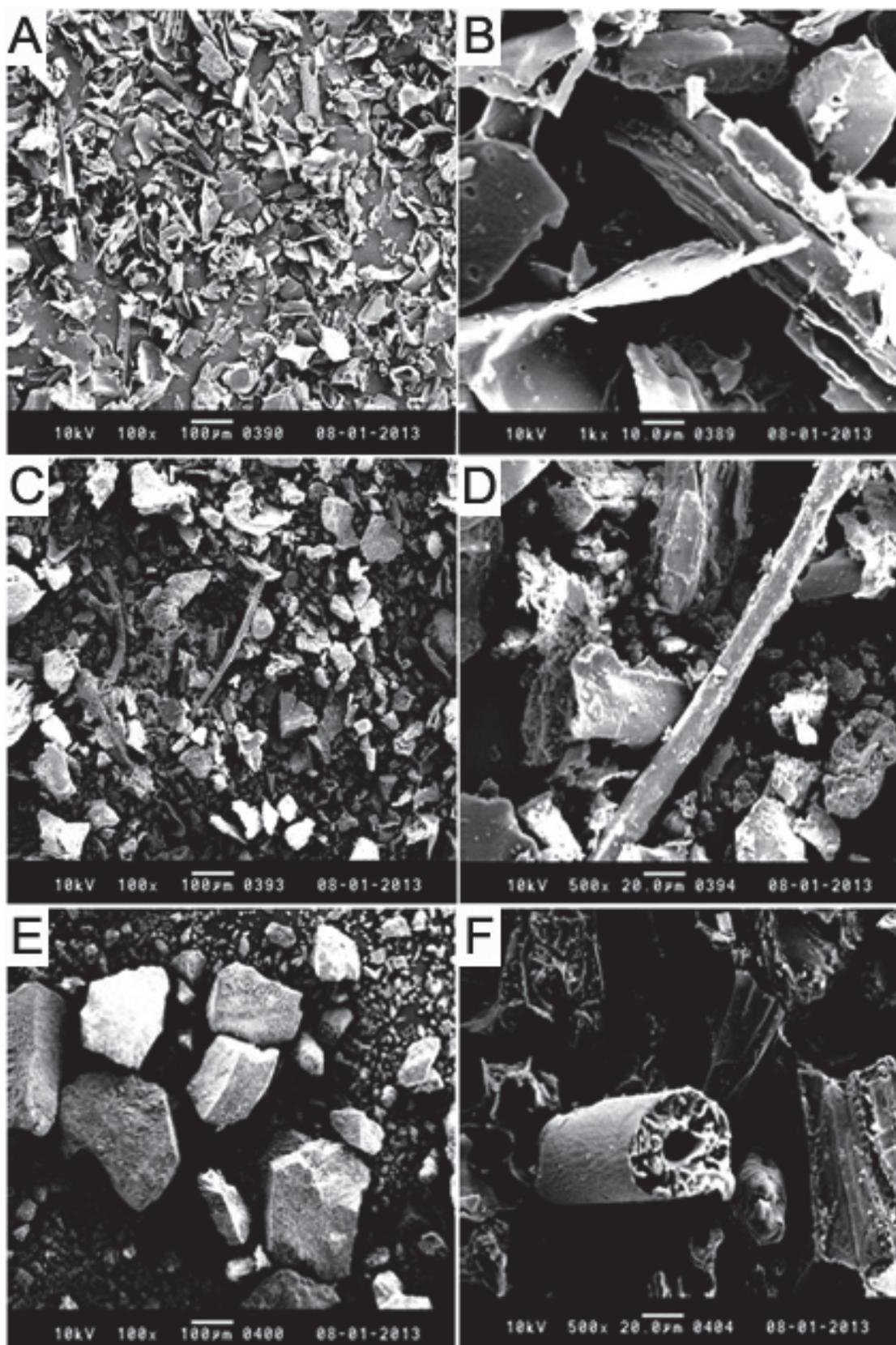
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das imagens de MEV (Figura 20) foi observado que, após a moagem das amostras, fragmentos fibrosos e esponjosos predominaram nas micrografias obtidas para o bagaço e para a torta de filtro, respectivamente. Em ambos os resíduos, foram vistos orifícios e fissuras nas suas superfícies, sendo essas imperfeições detectadas em maior número na torta de filtro.

Quanto à vinhaça, foram observados cristais que, devido à alta higroscopicidade desse resíduo, apresentaram dimensões superiores a 200 μm . Diferentemente do que foi notado para o bagaço e para a torta de filtro, imperfeições como fissuras ou orifícios não foram observadas, resultando em partículas com planos bem definidos e que conferiram a essa amostra um DRX cristalino.

A mistura de bagaço e torta de filtro apresentou uma mescla do que foi visto nas imagens desses resíduos puros. Fragmentos fibrosos e partículas esponjosas foram observadas lado a lado como esperado.

Figura 20 - Micrografias das amostras de bagaço (A e B), torta de filtro (C e D), vinhaça (E) e B+T (F)

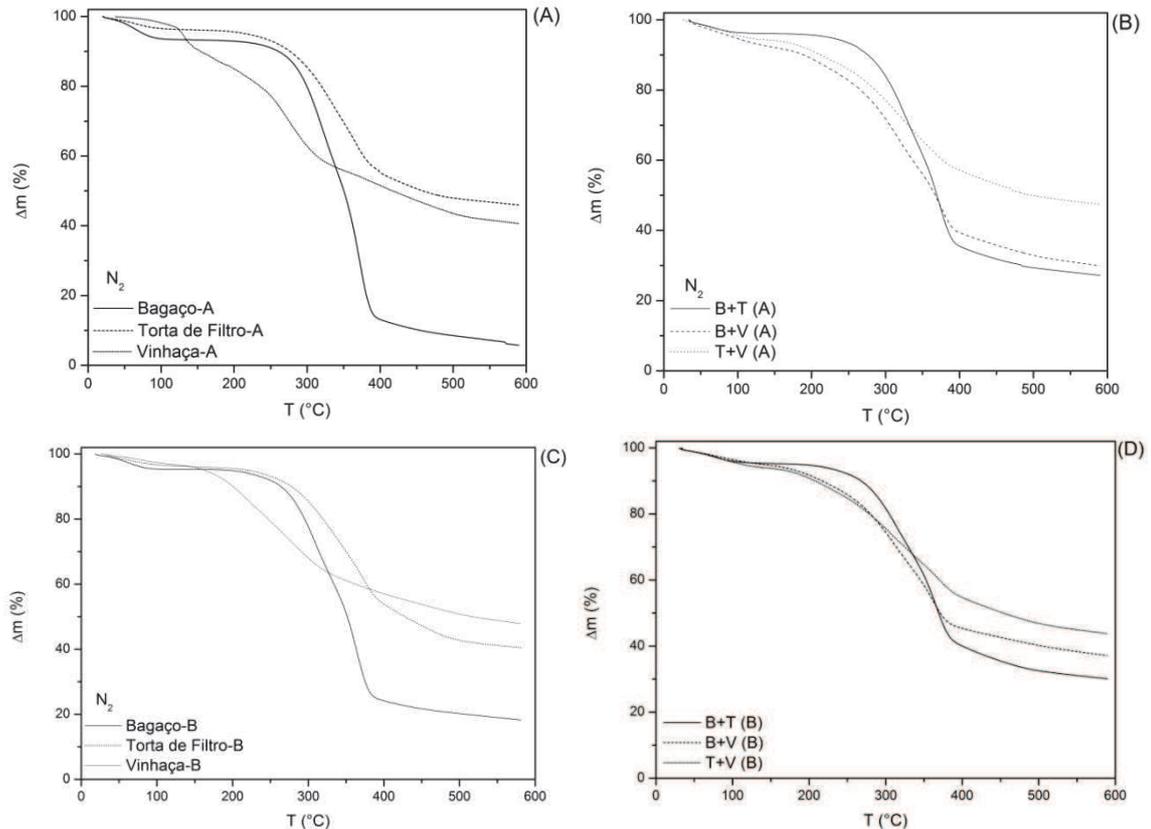


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6 Estudo do comportamento térmico

As curvas TG referentes às degradações térmicas das amostras puras e de suas misturas binárias em atmosfera inerte (N_2) estão apresentadas nas Figuras 21A e 21B, respectivamente. Todas as amostras estudadas apresentaram perda de umidade (1ª etapa de decomposição térmica, $T < 150^\circ C$) e degradação da matéria orgânica em uma única etapa de perda de massa. Também foi constatado que a amostra de vinhaça começou a decompor em uma temperatura inferior em relação às outras amostras. Provavelmente, como observado ao se comparar os difratogramas de raios-X demonstrados nas Figuras 15 e 16, os metais e a matéria orgânica não estão ligados da mesma forma na vinhaça e na torta de filtro. Além disso, não foram observadas fibras na amostra de vinhaça nas imagens de MEV (Figura 20). Sendo assim, a matéria orgânica é mais facilmente degradada nesse resíduo do que nas amostras de bagaço e torta de filtro. Enquanto que, para as amostras A, a torta de filtro apresentou uma maior quantidade de resíduo ao final da análise em relação às outras duas amostras, essa tendência não foi observada para as amostras B (Figuras 21C e 21D). A maior quantidade de resíduo final foi detectada para a Vinhaça-B (aproximadamente 45%), sendo que esse valor foi de cerca de 40% para a Torta de Filtro-B e abaixo de 10% para o Bagaço-B. Quanto às misturas, foi observado um perfil intermediário no comportamento das curvas TG em relação aos componentes puros.

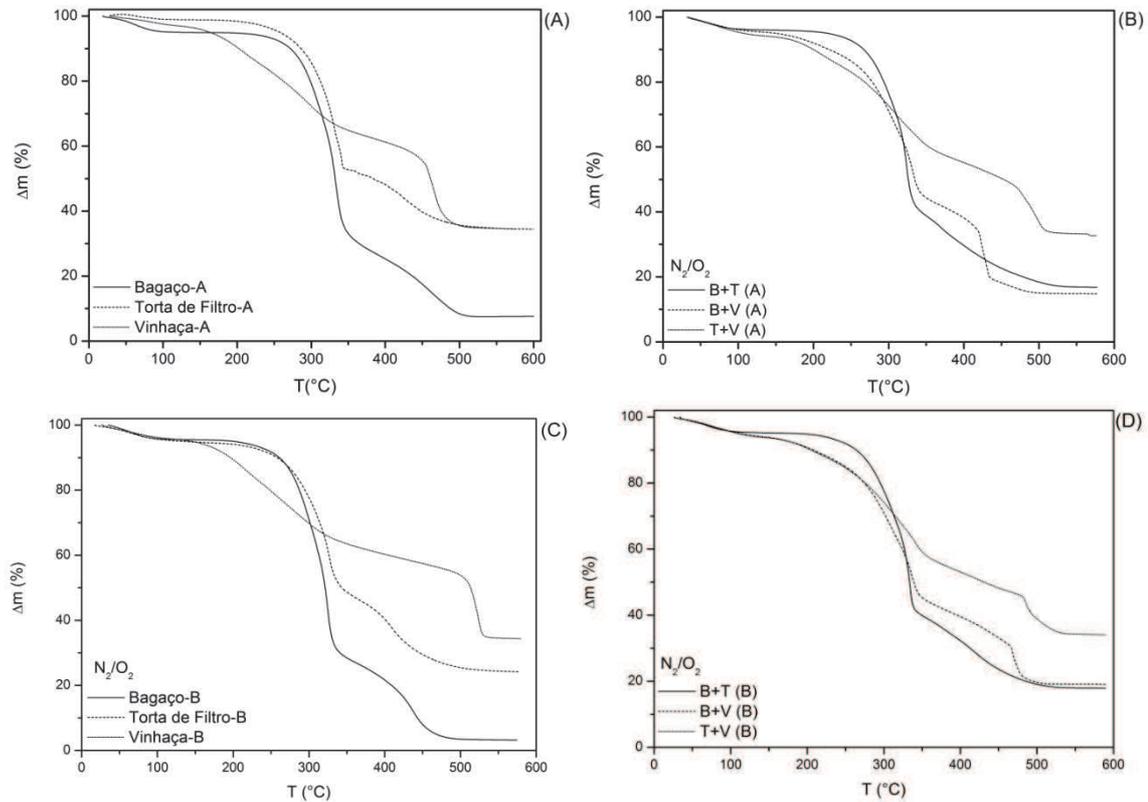
Figura 21 - Curvas termogravimétricas em atmosfera de N_2 para: A) amostras puras A - linha cheia: bagaço-A; linha tracejada: torta de filtro-A; linha pontilhada: vinhaça-A; B) misturas binárias A - linha cheia: B+T (A); linha tracejada: B+V (A); linha pontilhada: T+V (A); C) amostras puras B - linha cheia: bagaço-B; linha tracejada: torta de filtro-B; linha pontilhada: vinhaça-B; D) misturas binárias B - linha cheia: B+T (B); linha tracejada: B+V (B); linha pontilhada: T+V (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como observado em atmosfera de N_2 , foi visto que todas as misturas de biomassa apresentaram, geralmente, um comportamento intermediário de decomposição térmica em relação aos seus constituintes quando os testes foram realizados em ar sintético (Figura 22). Também foi verificado o teor mais alto de cinzas para as amostras de torta de filtro e vinhaça em relação ao bagaço devido à sua grande quantidade de compostos inorgânicos. Entretanto, a Torta de Filtro-B apresentou uma quantidade inferior de cinzas em comparação com a Vinhaça-B, algo não observado para as amostras A, onde esses dois resíduos demonstraram porcentagens semelhantes de massa ao final da análise. Por último, da mesma forma que na atmosfera de N_2 , as duas amostras de vinhaça apresentaram menor estabilidade térmica, como pode ser observado pelo início da degradação logo após a perda de umidade a, aproximadamente, $160^\circ C$.

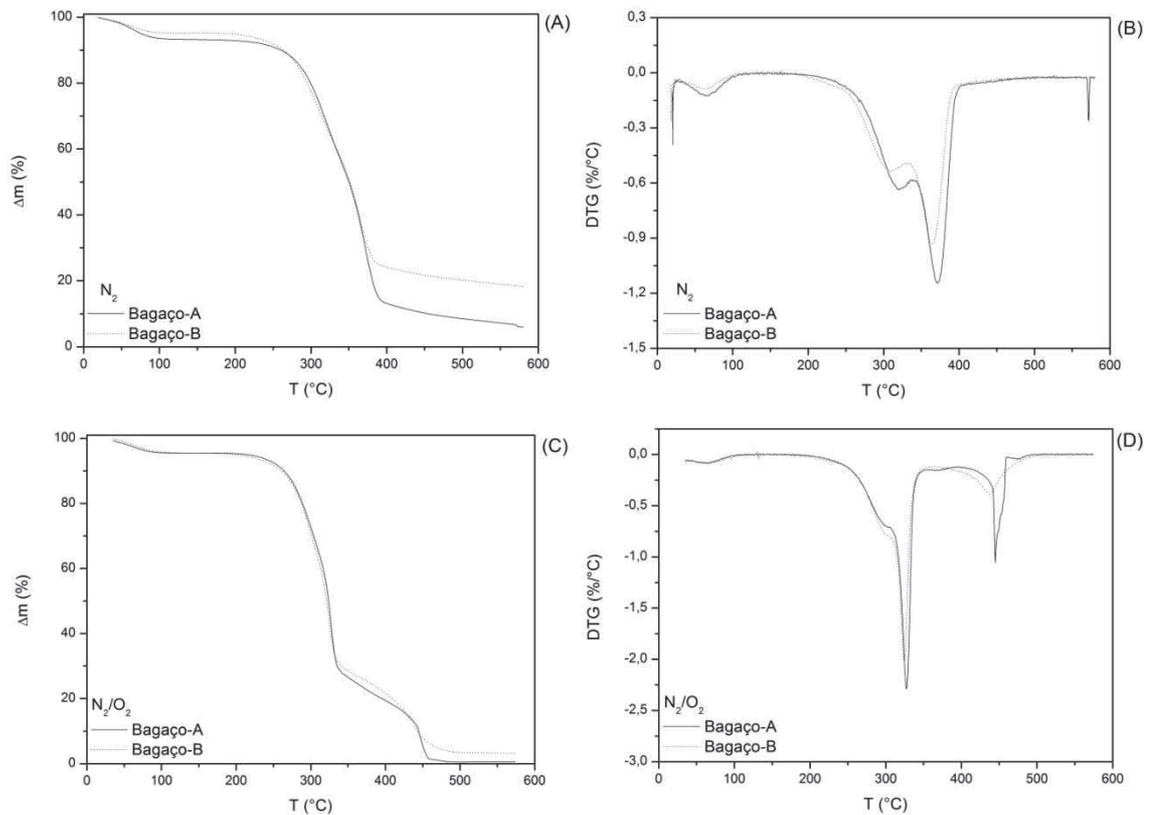
Figura 22 - Curvas termogravimétricas em atmosfera de ar sintético para: A) amostras puras A - linha cheia: bagaço-A; linha tracejada: torta de filtro-A; linha pontilhada: vinhaça-A; B) misturas binárias A - linha cheia: B+T (A); linha tracejada: B+V (A); linha pontilhada: T+V (A); C) amostras puras B - linha cheia bagaço-B; linha tracejada: torta de filtro-B; linha pontilhada: vinhaça-B; D) misturas binárias B - linha cheia: B+T (B); linha tracejada: B+V (B); linha pontilhada: T+V (B).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando as curvas TG/DTG obtidas para as amostras de bagaço foram comparadas foi verificado que, tanto em N_2 como em ar, a amostra de Bagaço B (Figura 23) apresentou maior quantidade de resíduo ao final da análise. Como essa amostra possuiu maior teor de elementos inorgânicos, esse fato justifica essas observações. Além disso, as etapas de degradação da matéria orgânica ocorreram em temperaturas menores para essa mesma amostra em ambas as atmosferas.

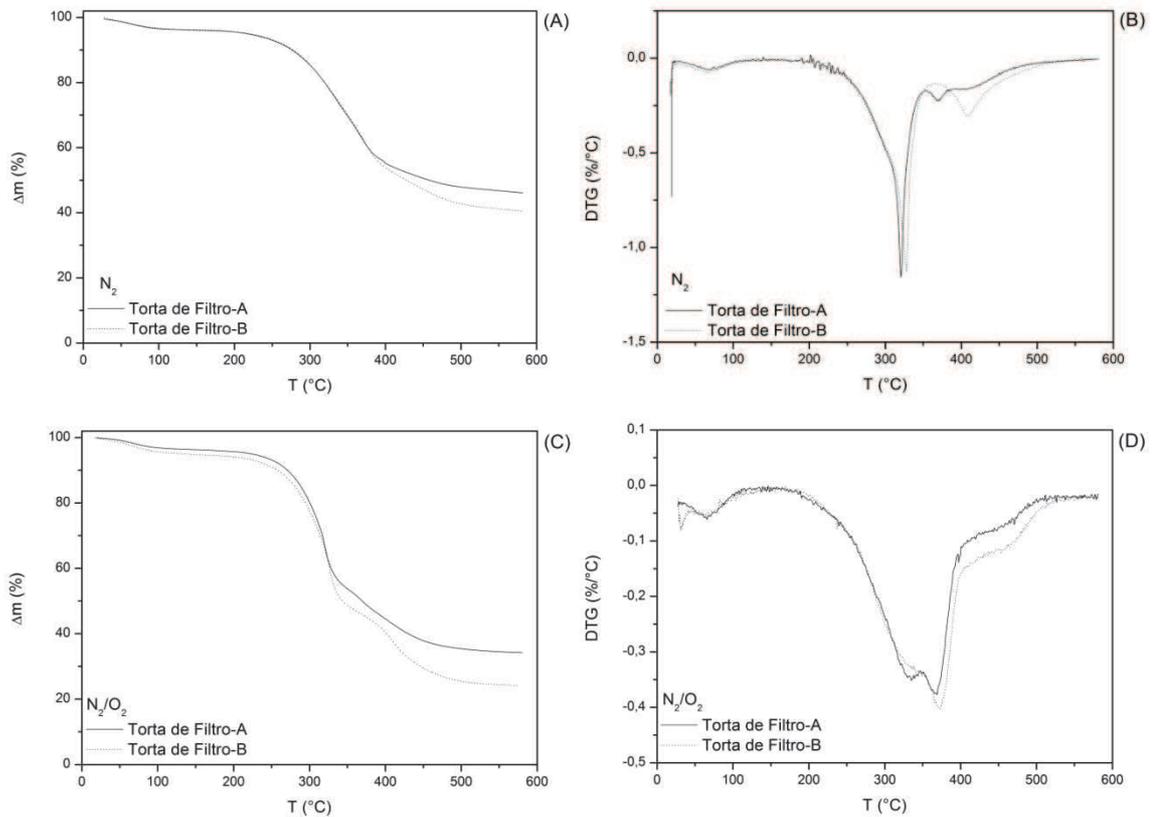
Figura 23 - Curvas TG e DTG para as amostras de Bagaço-A (linha cheia) e Bagaço-B (linha pontilhada) em atmosferas de N₂ (A e B) e ar sintético (C e D).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar da maior quantidade de Ca detectada para a amostra Torta de Filtro B, seus valores de resíduo final foram menores do que os observados para a amostra A (Figura 24). Isso decorre da menor concentração observada para os outros macronutrientes na amostra B. Também deve ser destacado que a Torta de Filtro B teve sua última etapa de degradação térmica retardada em atmosfera de ar sintético. Porém, a taxa de decomposição observada pela intensidade do pico da DTG referente a essa etapa foi mais alta. É provável que tenha ocorrido uma retenção dos voláteis liberados no início do aquecimento, fazendo com que um atraso na decomposição do carbono fixo gerado seja observado.

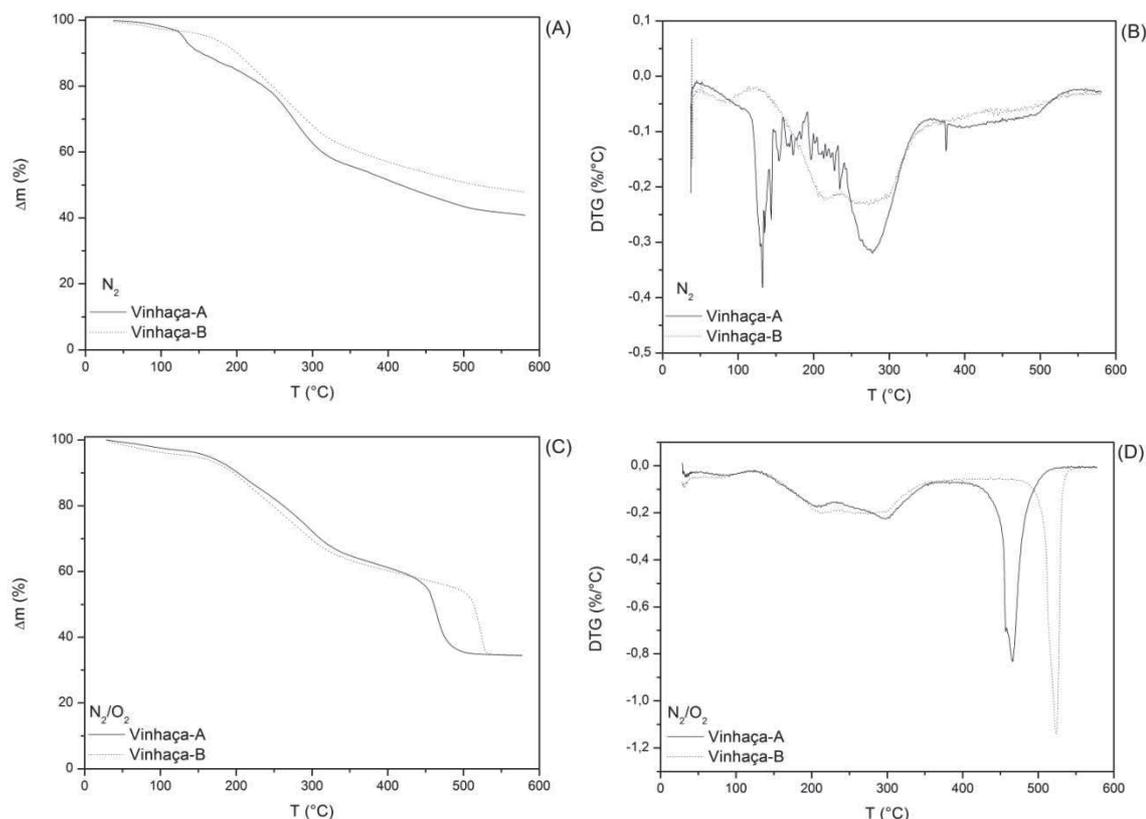
Figura 24 - Curvas TG e DTG para as amostras de Torta de Filtro-A (linha cheia) e Torta de Filtro-B (linha pontilhada) em atmosferas de N_2 (A e B) e ar sintético (C e D)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram observadas grandes diferenças entre os perfis das curvas obtidas para as amostras A e B de vinhaça em ambas as atmosferas (Figura 25). Em N_2 , a amostra A iniciou sua decomposição em temperaturas inferiores à amostra B, sendo mais estável termicamente. Contudo, em atmosfera de ar sintético foi observado um deslocamento da última etapa de decomposição térmica para temperaturas maiores para a Vinhaça B em, aproximadamente, $60^{\circ}C$. Do mesmo modo como já observado para a Torta de Filtro B, a intensidade do pico da DTG para esse evento foi maior, indicando uma possível retenção dos voláteis no início da decomposição.

Figura 25 - Curvas TG e DTG para as amostras de Vinhaça-A (linha cheia) e Vinhaça-B (linha pontilhada) em atmosferas de N_2 (A e B) e ar sintético (C e D).



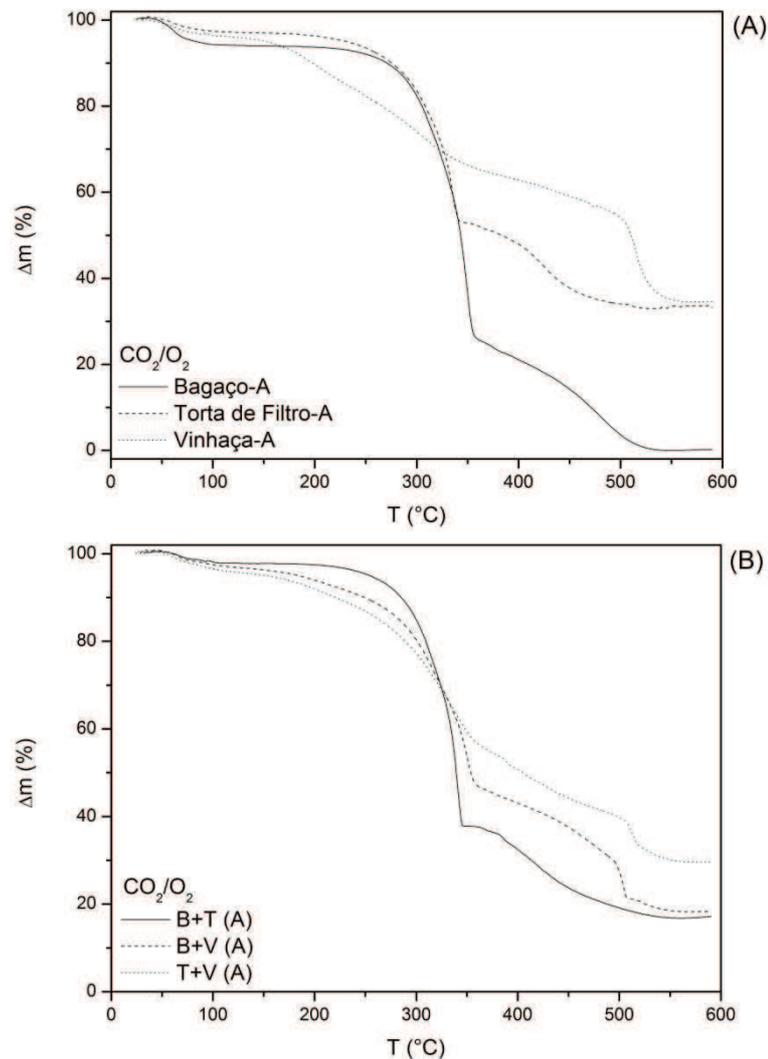
Fonte: Elaborada pelo autor.

A substituição de N_2 por CO_2 na atmosfera de reação não promoveu grandes alterações nos perfis de decomposição térmica das amostras como pode ser observado pelas curvas TG em atmosfera de CO_2/O_2 (Figura 26) As quantidades de resíduo final obtido ao término de cada análise foram semelhantes para todas as amostras em ambas as condições. Além disso, a análise das curvas DTG (Figura 27) mostrou que as amostras apresentaram quatro etapas de perda de massa nessas duas atmosferas: primeiro ocorreu perda de umidade até 150 $^{\circ}C$; em seguida, foi observado um pico acompanhado de um ombro por volta de 310 $^{\circ}C$ devido à degradação da hemicelulose e celulose; por último, houve a decomposição da lignina em temperaturas superiores a 500 $^{\circ}C$.

Contudo, devido à presença de CO_2 na atmosfera de reação, um deslocamento das etapas de perda de massa (principalmente na última etapa – referente à degradação térmica da lignina) para temperaturas mais altas foi observado para todas as amostras. Como o CO_2 possui uma maior capacidade

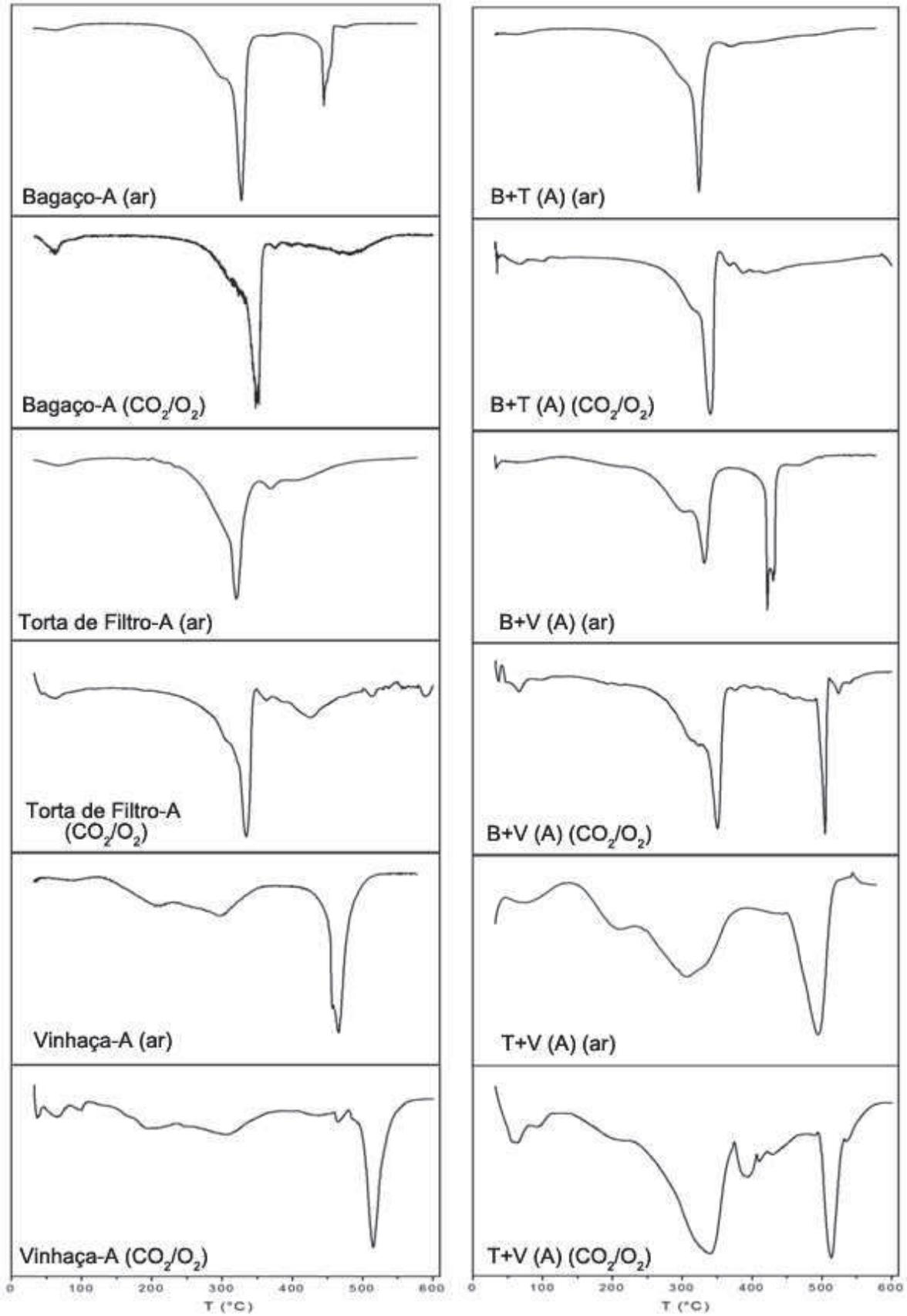
calorífica do que o N_2 , mais calor é necessário para elevar a temperatura da atmosfera de reação, uma vez que, antes da ignição, as partículas de biomassa são aquecidas pela atmosfera circundante até que ocorra a combustão. Além disso, a difusividade do oxigênio é menor em um meio contendo dióxido de carbono. Logo, um atraso na ignição dos voláteis e do carbono fixo é esperado (LIU et al., 2011; RIAZA et al., 2011).

Figura 26 - Curvas termogravimétricas em atmosfera de CO_2/O_2 para: A) amostras puras - linha cheia: bagaço; linha tracejada: torta de filtro; linha pontilhada: vinhaça e B) misturas binárias (linha cheia: B+T; linha tracejada: B+V; linha pontilhada: T+V).



Fonte: Elaborada pelo autor.

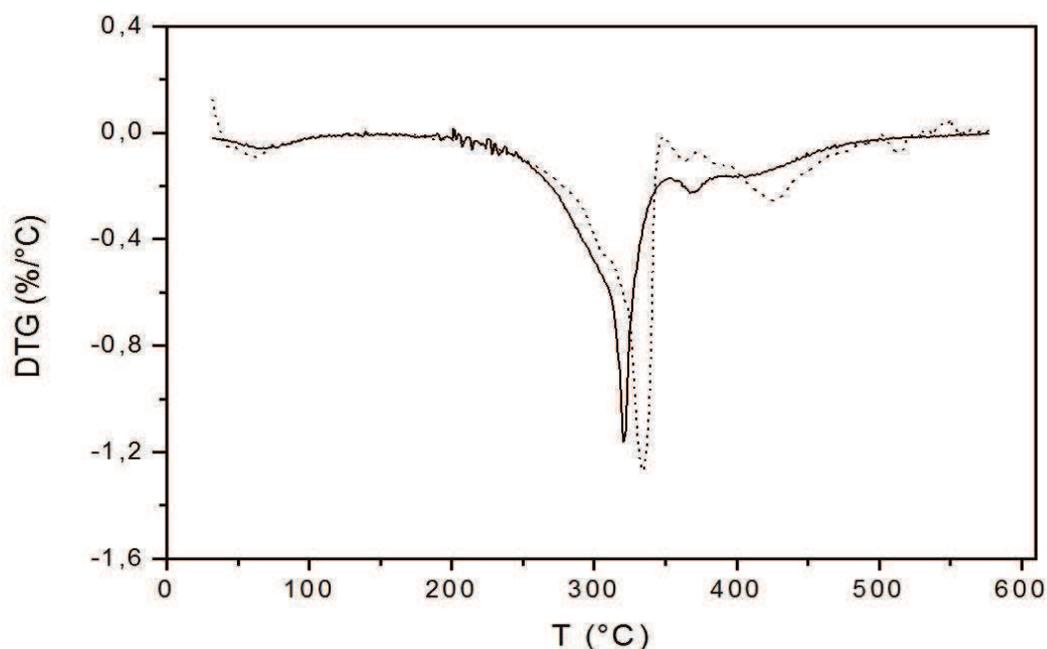
Figura 27: Curvas DTG para as amostras-A em atmosferas de ar e CO₂/O₂.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Merece destaque também avaliar a taxa de perda de massa das diferentes etapas. Em algumas amostras, houve um aumento nesse parâmetro em atmosfera de CO_2/O_2 . Embora os picos de decomposição térmica tenham sido deslocados para temperaturas superiores, a intensidade dos mesmos foi maior em atmosfera típica de oxi-combustão. Isso provavelmente decorre do atraso na ignição dos voláteis, o que faz com que um retardamento na degradação das amostras seja observado. Além disso, a pressão parcial exercida pelas moléculas de CO_2 faz com que, no momento das etapas de decomposição, esses compostos sejam eliminados mais rapidamente. A Figura 28 demonstra esse fato para a amostra de torta de filtro.

Figura 28: Curvas DTG em atmosferas de ar sintético (linha cheia) e CO_2/O_2 (linha pontilhada) para a amostra de torta de filtro-A.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode ser observado nas Figuras 29 e 30 que todas as amostras apresentaram perfis semelhantes nas suas curvas DSC. Primeiramente, houve um evento endotérmico, observado desde o início da aquisição das medidas até aproximadamente 150°C , que foi provocado pela remoção da umidade. Em seguida, foram verificados dois eventos exotérmicos. O primeiro ($180\text{-}430^\circ\text{C}$) correspondeu à degradação oxidativa da celulose e da hemicelulose enquanto que o segundo pico ($430\text{-}600^\circ\text{C}$ ou acima) foi referente à degradação da lignina e oxidação do carbono fixo. Também foi verificado que o segundo pico exotérmico foi, para todas as

amostras estudadas, mais intenso do que o primeiro evento. Como foi utilizada uma razão de aquecimento relativamente alta ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante as análises, a liberação dos voláteis no início das etapas de decomposição térmica não foi favorecida. Entretanto, houve uma indução da oxidação do carbono fixo o que gerou um aumento na intensidade do segundo pico. Esses fatos já foram observados em um estudo recente (CHEN; LIU; FAN, 2006) que avaliou a influência da razão de aquecimento nesse tipo de análise.

As misturas apresentaram perfis semelhantes (um pico endotérmico seguido por dois exotérmicos) porém com maior intensidade do que os observados para os componentes puros. Contudo, houve diferenças entre as misturas A e B. No caso das misturas A, todas apresentaram maior intensidade em relação aos componentes puros em algum momento da análise.

Para a mistura B+T (A), apenas em um pequeno intervalo de temperaturas, entre 355°C e 380°C , o fluxo de calor liberado pela amostra foi mais baixo do que o detectado para a Torta de Filtro-A, sendo que, em relação ao Bagaço-A, a mistura apresentou fluxos de calor superiores durante todo o aquecimento.

Quanto à amostra B+V (A), a combustão da mistura liberou mais calor em relação aos componentes puros em dois intervalos de temperatura: de 310 a 355°C e de 430 a 515°C , aproximadamente. Já para T+V (A), esse parâmetro foi inferior ao calor liberado pela combustão da Vinhaça-A em temperaturas acima de 545°C . Ademais, essa mistura foi a que apresentou o pico mais intenso dentre todas as amostras A, com uma intensidade próxima a 6 mW ao redor de 510°C .

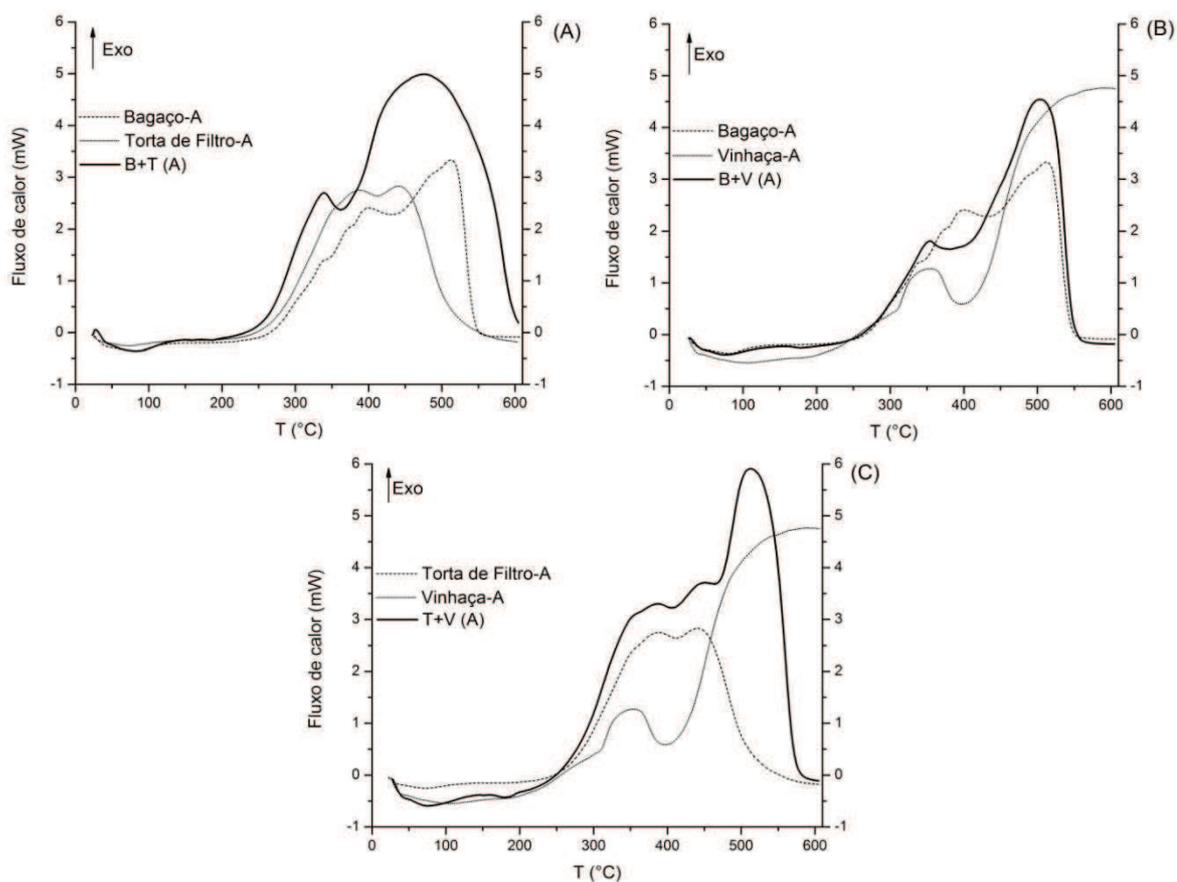
Já para as misturas B, esse comportamento foi observado somente para o último pico da mistura B+V (B). A amostra B+T (B) liberou uma quantidade de calor inferior aos componentes puros acima de 390°C . Somente em um estreito intervalo de temperaturas (entre 360°C e 390°C) o fluxo de calor foi superior ao observado para o Bagaço-B e a Torta de Filtro-B.

Quanto à mistura T+V (B), o perfil da curva DSC dessa amostra apresentou valores de fluxo de calor intermediários entre os detectados para as amostras de Torta de Filtro-B e Vinhaça-B até cerca de 540°C quando o calor liberado pela combustão dessa mistura foi inferior ao dos componentes puros.

Além disso, houve um deslocamento do segundo pico exotérmico para temperaturas inferiores nas misturas que continham vinhaça. Esse evento, cuja

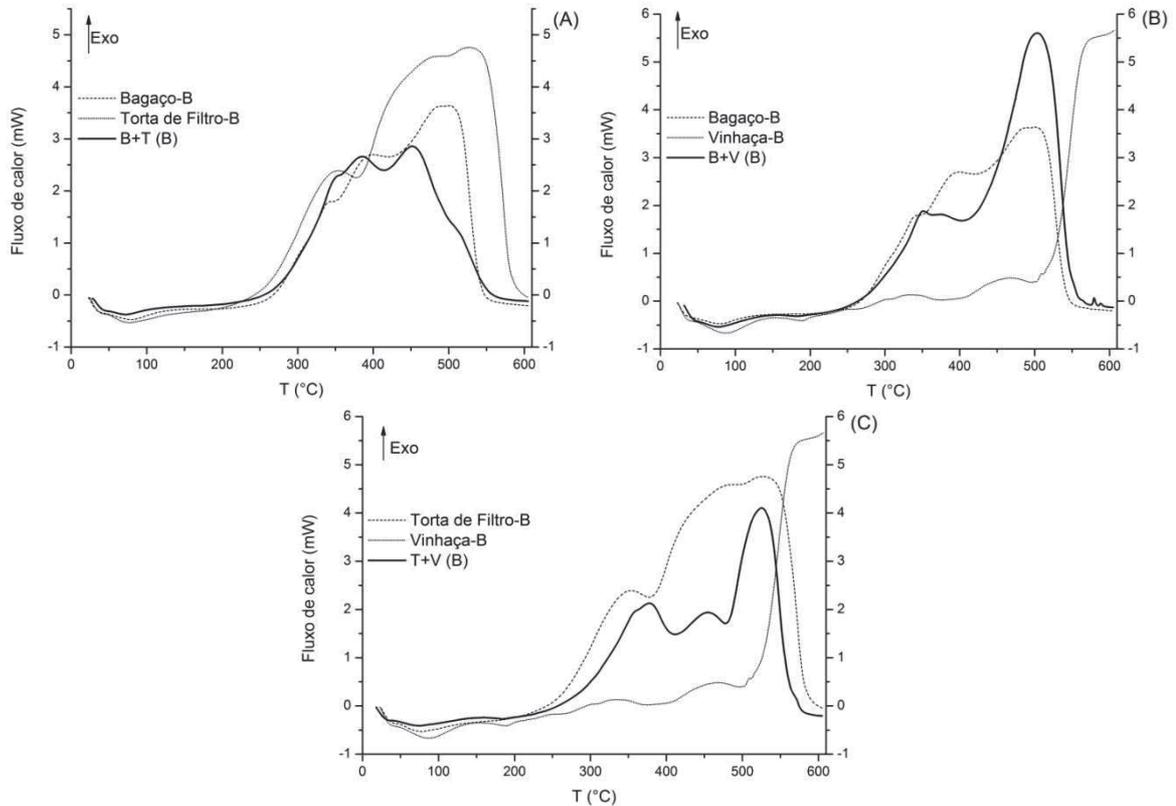
temperatura final foi acima de 600°C para esse resíduo puro, apresentou intensidade máxima entre 460°C e 505°C para as misturas B+V e T+V.

Figura 29 - Curvas DSC para os compostos puros e as misturas (*amostras A*) em ar sintético. A) linha tracejada: bagaço (B); linha pontilhada: torta de filtro (T) e linha cheia: B+T. B) linha tracejada: bagaço; linha pontilhada: vinhaça e linha cheia: B+V. C) linha tracejada: torta de filtro, linha pontilhada: vinhaça e linha cheia: T+V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

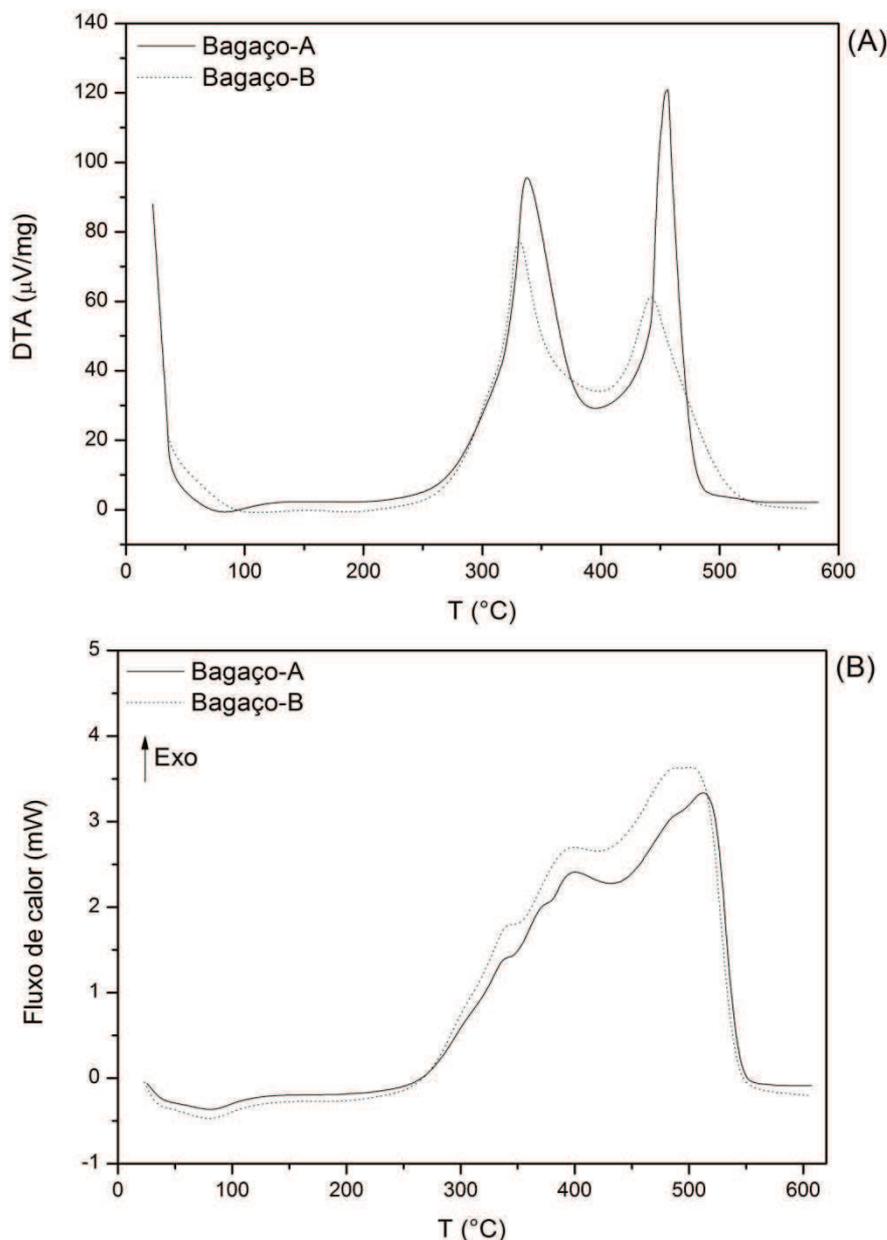
Figura 30 – Curvas DSC para os compostos puros e as misturas (*amostras B*) em ar sintético. A) linha tracejada: bagaço (B); linha pontilhada: torta de filtro (T) e linha cheia: B+T. B) linha tracejada: bagaço; linha pontilhada: vinhaça e linha cheia: B+V. C) linha tracejada: torta de filtro, linha pontilhada: vinhaça e linha cheia: T+V.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação à comparação entre as amostras A e B, foi verificado que a amostra de Bagaço B apresentou uma menor intensidade dos picos da DTA (Figura 31A) e maiores valores para o fluxo de calor foram detectados em relação ao Bagaço A (Figura 31B). Quando comparado aos dados de TG/DTG para a última etapa de degradação, onde essa última ocorreu com uma menor taxa de decomposição, pode-se inferir que essa última liberou calor de uma forma mais lenta e contínua do que para o Bagaço A, onde foi mais intensa, porém ocorrendo em temperaturas mais altas.

Figura 31 - Curvas DTA (A) e DSC (B) para as amostras de Bagaço-A (linha cheia) e Bagaço-B (linha pontilhada) em atmosfera de ar sintético.

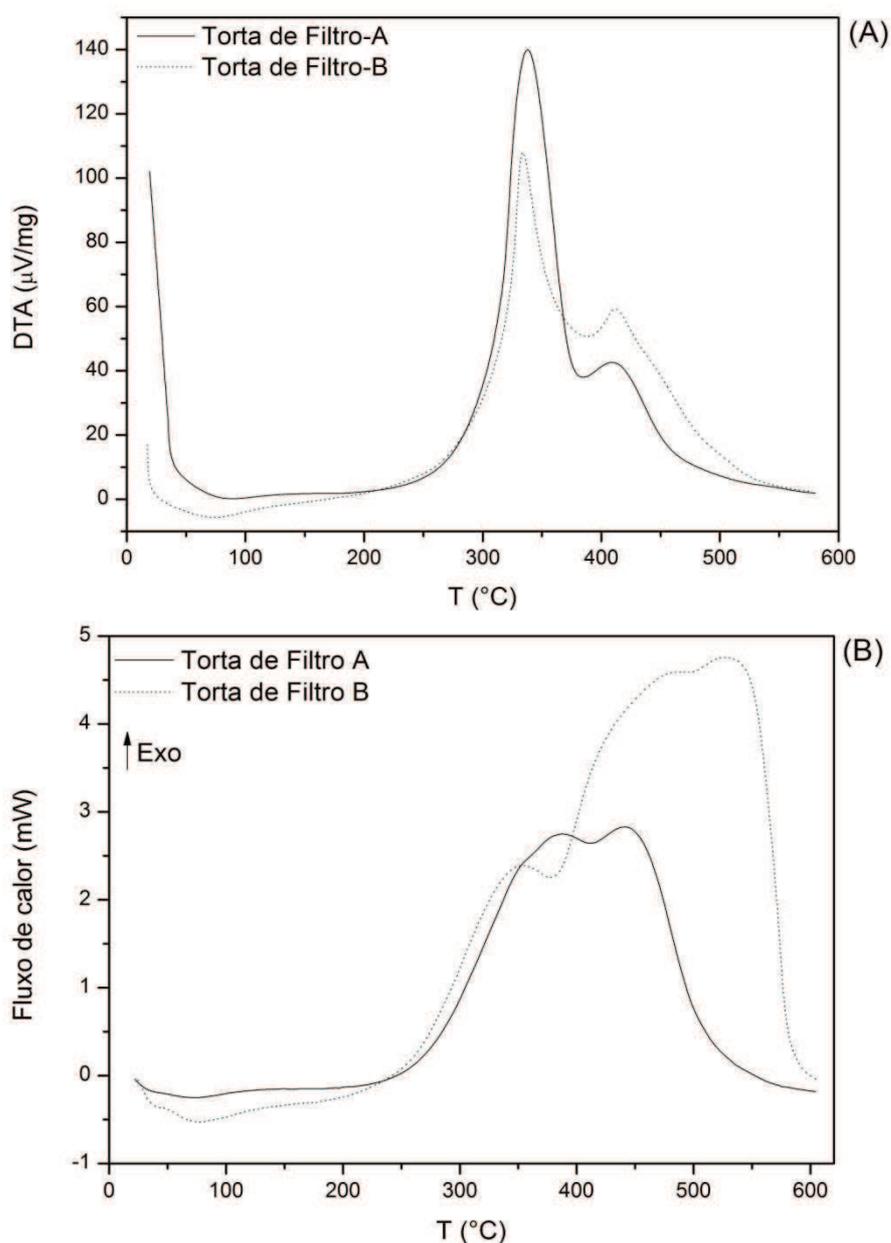


Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi verificado que a intensidade dos picos na DTA para a amostra de Torta de Filtro B foi inferior à observada para a Torta de Filtro A no primeiro pico de decomposição (Figura 32A). Contudo, o último pico apresentou uma intensidade maior e, além disso, valores mais altos para o fluxo de calor foram observados para a amostra B (Figura 32B). Essa liberação de calor foi retardada e de forma mais contínua e intensa nessa amostra. Levando em conta que essa última etapa de

degradação térmica também ocorreu em temperaturas maiores e com maiores taxas nas curvas TG/DTG, pode-se afirmar que houve uma retenção dos voláteis emitidos no início do aquecimento, fazendo com que a decomposição do carbono fixo acontecesse em temperaturas superiores.

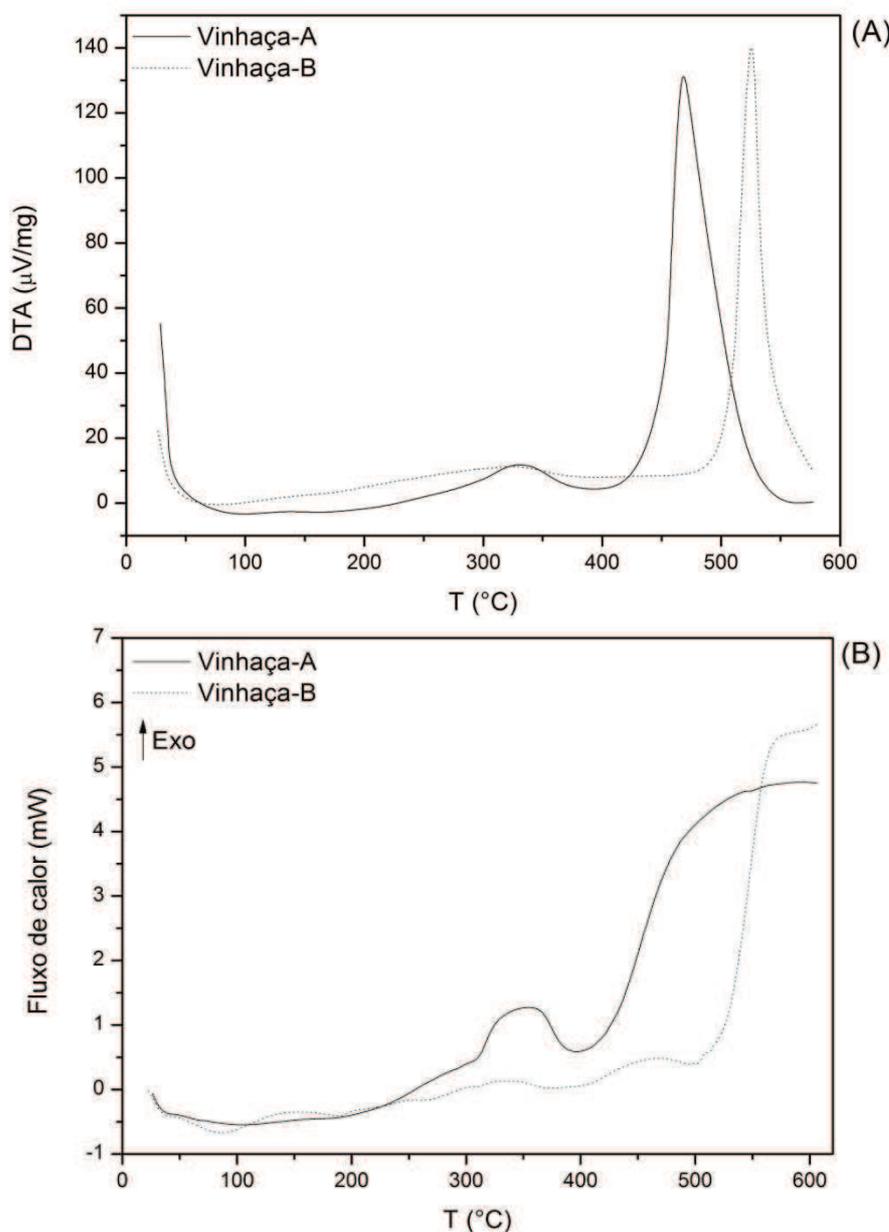
Figura 32 - Curvas DTA (A) e DSC (B) para as amostras de Torta de Filtro-A (linha cheia) e Torta de Filtro-B (linha pontilhada) em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi visto um deslocamento do último pico da DTA para temperaturas maiores para a amostra de Vinhaça B, quando comparada com a Vinhaça A (Figura 33A). O fluxo de calor liberado nas primeiras etapas de decomposição (aproximadamente em 350°C) foi menor para a amostra B (Figura 33B). Entretanto, uma maior quantidade de calor foi liberada ao final do aquecimento. Assim como já visto para a torta de filtro e, considerando os resultados observados para as curvas TG/DTG para as amostras de vinhaça, pode-se afirmar que também houve uma retenção dos voláteis para esse resíduo, sendo essa última ainda mais pronunciada para a amostra de Vinhaça B. Além disso, como foi empregada uma atmosfera de ar estática durante os experimentos de DSC, os produtos liberados também contribuíram para que a decomposição das amostras e, conseqüentemente, liberação de novos produtos fosse dificultada.

Figura 33 - Curvas DTA (A) e DSC (B) para as amostras de Vinhaça-A (linha cheia) e Vinhaça-B (linha pontilhada) em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Elaborada pelo autor.

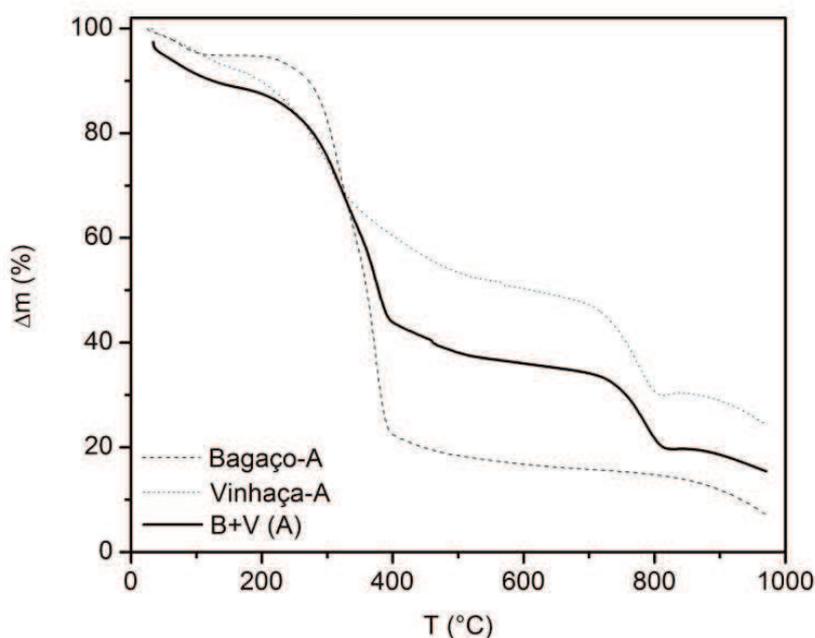
Em atmosfera de CO_2 , a amostra de vinhaça começou a se degradar antes do bagaço (Figura 34), assim como já visto anteriormente em outras atmosferas (N_2 , N_2/O_2 e CO_2/O_2). Contudo, ela apresentou uma perda de massa entre 700 e 800 $^{\circ}\text{C}$, algo não observado para o bagaço. Como pode ser visto pela curva DTA (Figura 35), essa etapa de degradação está acompanhada por um pico endotérmico.

A mistura B+V apresentou um comportamento intermediário em relação aos componentes puros. Porém, assim como observado para a amostra de vinhaça

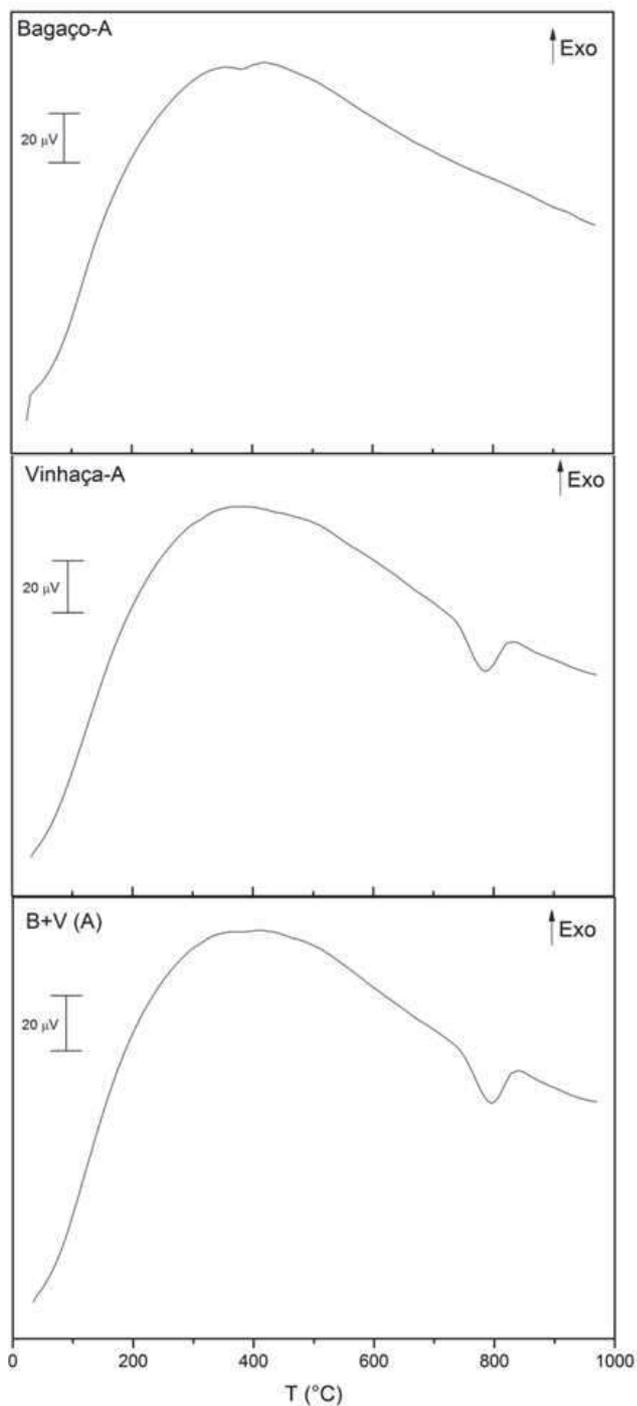
pura, a mistura iniciou sua degradação em uma temperatura inferior ao bagaço e também apresentou uma etapa de perda de massa ao redor de 750°C acompanhada por um pico endotérmico na DTA.

Já a amostra de bagaço exibiu um comportamento muito semelhante ao já visto em atmosfera de N₂. Entretanto, a 600°C, ainda foram detectados 18% de massa da amostra enquanto que em N₂, esse valor foi de 5% na mesma temperatura. Esse fato é explicado pela presença de CO₂ na atmosfera, o que dificultou a liberação de voláteis em um primeiro momento e, mais adiante, afetou a decomposição do carbono fixo, resultando em uma porcentagem maior de massa da amostra.

Figura 34 - Curvas termogravimétricas em atmosfera de CO₂ para as amostras A de bagaço (linha tracejada), vinhaça (linha pontilhada) e B+V (linha cheia).



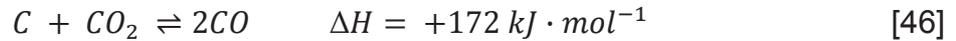
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 - Curvas DTA em atmosfera de CO₂ para as amostras A de bagaço, vinhaça e B+V

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vários trabalhos relatados (McKEE et al., 1983, SUTTON; KELLEHER; ROSS, 2001) na área de gaseificação de carvões (misturados ou não a outras biomassas) verificaram que a presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos,

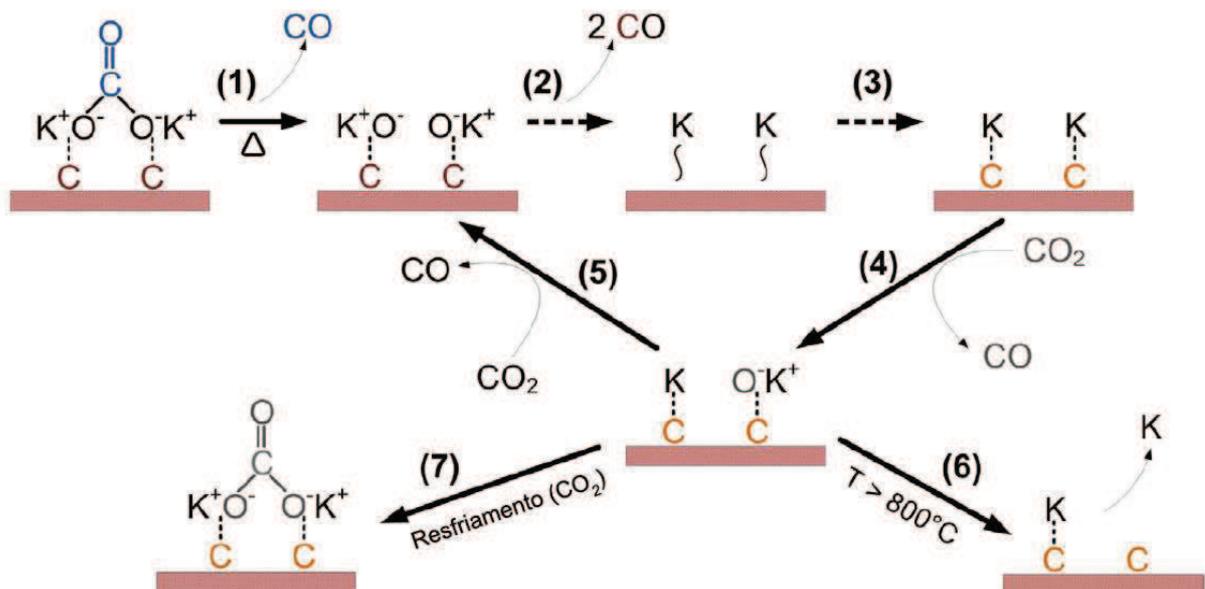
principalmente o potássio, catalisa a Reação de Boudouard Reversa, uma das reações mais importantes desse processo:



Essa reação é altamente endotérmica e somente é observada em altas temperaturas ($T > 900^\circ\text{C}$). Contudo, a adição de compostos como K_2CO_3 permite que essa reação ocorra em temperaturas inferiores ($T > 700^\circ\text{C}$), geralmente próximas às temperaturas de fusão desses carbonatos (McKEE; CHATTERJI, 1975).

A Figura 36 demonstra como esse processo ocorre. O carbonato metálico está ligado à superfície do carbono fixo e, com o aquecimento em atmosfera de CO_2 , os átomos de oxigênio do carbonato reagem com os átomos de carbono do “char”, liberando CO e formando um complexo reduzido de potássio. As moléculas de CO_2 presentes na atmosfera de reação oxidam esse complexo, produzindo um novo complexo ($-\text{COK}$) e uma nova molécula de CO . Ao redor de 800°C , o potássio evapora, fechando o ciclo (KOPYSCINSKI et al., 2014). Sendo assim, devido à alta concentração de potássio detectada para a amostra de vinhaça (110 g kg^{-1}), é provável que o mesmo esteja ocorrendo para esse resíduo.

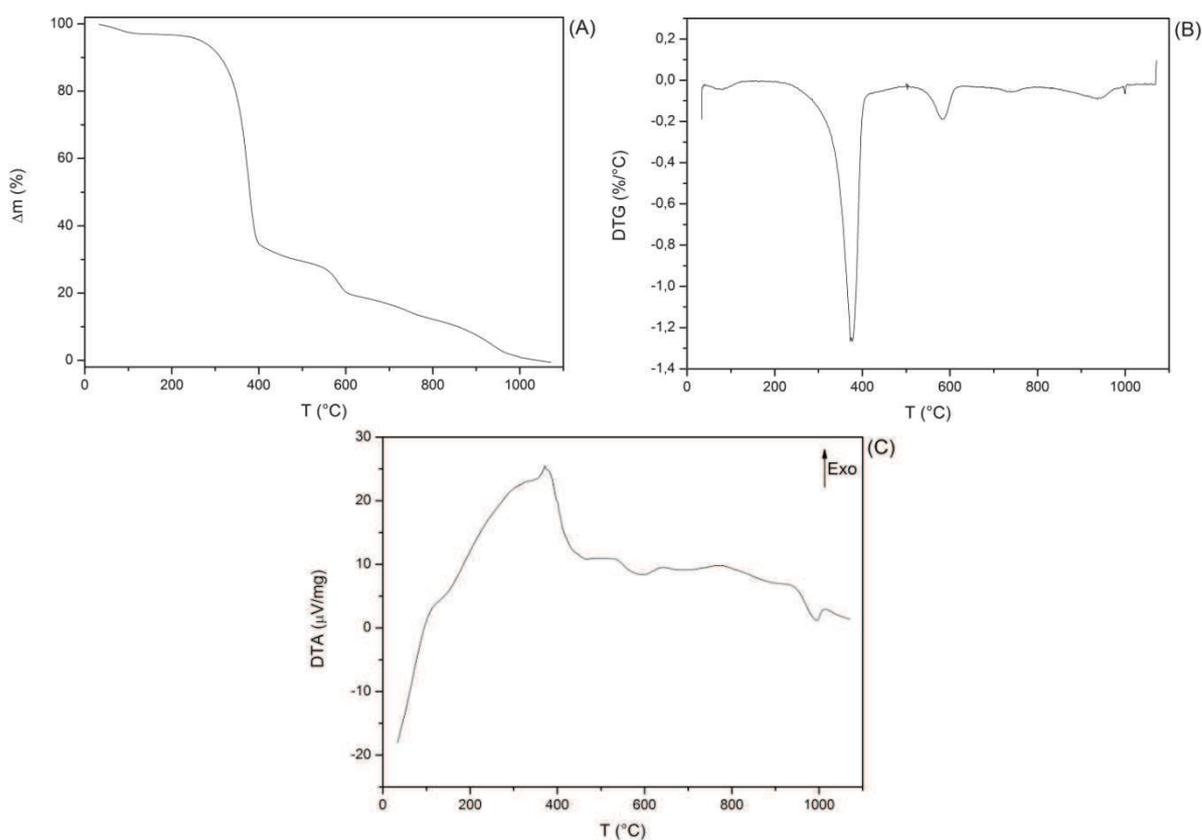
Figura 36 - Reação do K_2CO_3 com o carbono fixo em atmosfera de N_2 ou CO_2



Fonte: adaptado de Kopyscinski et al. (2014)

Quando a amostra de bagaço enriquecido com potássio foi aquecida em atmosfera de CO_2 , foi observado, em um primeiro momento, o mesmo perfil de perda de massa previamente detectado para a amostra de bagaço (Figuras 37A e 37B). Contudo, ao redor de 900°C , um pico endotérmico de baixa intensidade foi visto na curva DTA (Figura 37C). Esse pico apresentou um ápice em 980°C , aproximadamente e, como já descrito para as amostras de vinhaça e B+V, estava associado a uma perda de massa ($\sim 10\%$). Portanto, a adição de potássio ao bagaço promoveu o aparecimento de um evento que não havia sido detectado nas mesmas condições para a amostra de bagaço puro, o que evidencia seu papel no surgimento desse pico endotérmico provavelmente associado à Reação Reversa de Boudouard.

Figura 37 - Curvas TG (A), DTG (B) e DTA (C) para a amostra de bagaço enriquecido em atmosfera de CO_2 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.7 Estudo de sinergismo

A Figura 38 demonstra as curvas DTG estimadas e experimentais para as misturas em diferentes atmosferas. Em atmosfera de N_2 , não houve alterações significativas entre os comportamentos das curvas DTG das misturas estudadas. As Figuras 38A e 38B demonstram a comparação das curvas DTG para as misturas B+T (A) e B+T (B), onde pode ser observado que o perfil de decomposição térmica previsto para ambas as misturas foi muito semelhante ao verificado experimentalmente. Todas as outras misturas também apresentaram perfis semelhantes entre as curvas DTG estimadas e experimentais. Contudo, diferenças foram detectadas em atmosfera de ar sintético para essas mesmas amostras.

Quando a torta de filtro foi adicionada ao bagaço nessa atmosfera, ocorreu um aumento na intensidade do pico referente à segunda etapa de decomposição, ao redor de 340°C (Figura 38C). No caso da mistura B+T (B), esse aumento na intensidade foi acompanhado por um deslocamento para temperaturas superiores (Figura 38D). Embora fosse pequeno, tal deslocamento fez com que a taxa de perda de massa referente a essa etapa de decomposição fosse, aproximadamente, 40% mais alta ($-2,11\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) em seu ápice. Já com relação à última etapa de degradação, a intensidade do pico detectada para ambas as misturas B+T foi inferior à estimada. Entretanto, esse pico emergiu em temperaturas menores, como pode ser observado para a mistura B+T (B).

A adição de vinhaça ao bagaço provocou alterações ainda maiores, tanto em intensidade quanto na temperatura dos picos das DTGs (Figuras 38F e 38G). Em ambas as misturas B+V foram verificados deslocamentos nos dois picos principais. O primeiro pico, referente às duas primeiras etapas de decomposição da matéria orgânica (cerca de 340°C) sofreu um pequeno deslocamento (aproximadamente 10°C) para temperaturas superiores acompanhado de uma diminuição na sua intensidade com relação às curvas previstas. Esse efeito foi ainda mais pronunciado para a mistura B+V (B). O aumento de intensidade para esse mesmo pico foi de 63% e 109% para as misturas A e B, respectivamente.

Para ambas as misturas de torta de filtro e vinhaça foi observada uma diminuição na taxa de perda de massa referente ao 1º pico (por volta de 330°C) quando comparada à intensidade do pico estimado para essas mesmas misturas (Figuras 38I e 38J). No caso da mistura T+V (B), esse efeito foi acompanhado de um

deslocamento para temperaturas superiores em cerca de 10°C. Todavia, com relação ao último pico, houve diferenças entre as duas misturas. Para T+V (A), o pico experimental apresentou praticamente a mesma intensidade do pico previsto. Porém, houve um deslocamento de, aproximadamente, 30°C para temperaturas superiores. A mistura T+V (B) apresentou um pico com intensidade pouco maior (por volta de 15%) do que o previsto acompanhado de um deslocamento (40°C) para temperaturas inferiores. Essa alteração no sentido dos deslocamentos deve-se ao fato de que a última etapa de decomposição da Vinhaça-B ocorreu em temperaturas mais elevadas do que as observadas para a Vinhaça-A (Figura 23). Sendo assim, o último pico de decomposição para as misturas que continham Vinhaça-B foi previsto para que emergisse em temperaturas superiores às misturas que eram constituídas por sua análoga A. Contudo, deve-se enfatizar que qualquer diferença entre as curvas DTG estimadas e experimentais é evidência de uma interação sinérgica entre os componentes das misturas, independentemente da temperatura em que ocorreram.

Quanto ao comportamento das misturas em atmosfera de CO₂/O₂, pode-se afirmar que as curvas experimentais apresentaram perfis semelhantes aos observados em ar sintético. A amostra B+T (A) demonstrou um aumento na intensidade do pico alusivo às duas primeiras etapas de decomposição da matéria orgânica (300 a 350°C) quando comparada à curva DTG estimada para essa mesma mistura (Figura 38E). Esse acréscimo foi ainda maior com relação ao verificado anteriormente em atmosfera de combustão, atingindo a marca de 88% (-2,04 % °C⁻¹) ante 33% (-1,95 % °C⁻¹) em ar sintético. Além de mais intenso, esse pico foi levemente deslocado para temperaturas superiores. Enquanto isso, a última etapa de degradação térmica (400 a 450°C) ocorreu com uma intensidade levemente inferior e em temperaturas um pouco mais baixas do que o previsto.

Para a mistura B+V (A), não foram observados desvios entre as curvas DTG estimada e experimental até, aproximadamente, 450°C (Figura 38H). A partir dessa temperatura foi detectado um deslocamento do pico relacionado à última etapa de decomposição térmica para temperaturas mais baixas e com maior intensidade do que à estimada. Esse pico foi observado com um aumento de 125% (-1,06 % °C⁻¹) e em uma temperatura 11°C inferior (504°C) no seu ápice quando comparado ao mesmo pico da curva DTG prevista.

A mistura de torta de filtro e vinhaça (ambas A) apresentou, assim como previamente verificado em ar sintético, uma redução na intensidade do pico referente às primeiras etapas de decomposição da matéria orgânica (entre 300 e 350°C) acompanhado de um leve deslocamento para temperaturas mais altas (Figura 38L). Além disso, esse pico foi mais largo do que o previsto, se estendendo até 375°C quando um novo pico, de menor intensidade, surgiu. Esse último foi detectado até 407°C quando as curvas estimada e experimental voltaram a se encontrar. A partir desse instante, não foram verificadas grandes diferenças entre elas e o pico alusivo ao final da degradação térmica (acima de 470°C) apresentou praticamente o mesmo perfil em ambas.

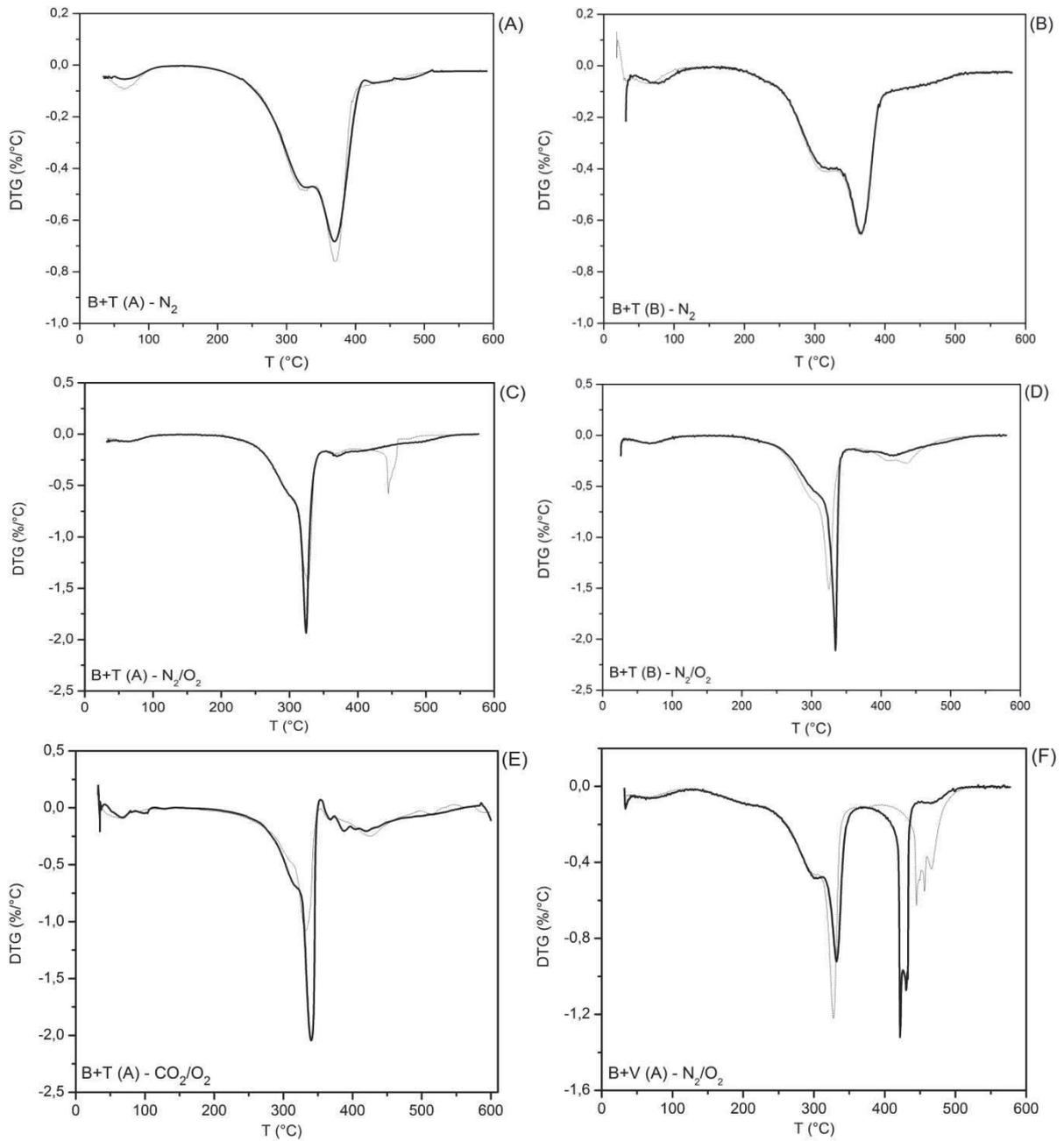
Essas observações indicam que, quando o bagaço foi adicionado à torta de filtro ou à vinhaça, um aumento da reatividade dessas últimas foi provavelmente provocado pelo maior teor de voláteis presentes no bagaço. As ligações covalentes mais fracas dessas moléculas leves se quebram gerando radicais livres. Esses últimos ao reagirem com a torta de filtro ou a vinhaça em uma atmosfera típica de combustão ou oxi-combustão favorecem as reações de decomposição desses resíduos em um processo semelhante ao relatado em estudos envolvendo misturas de biomassa e carvão (EDREIS et al., 2013).

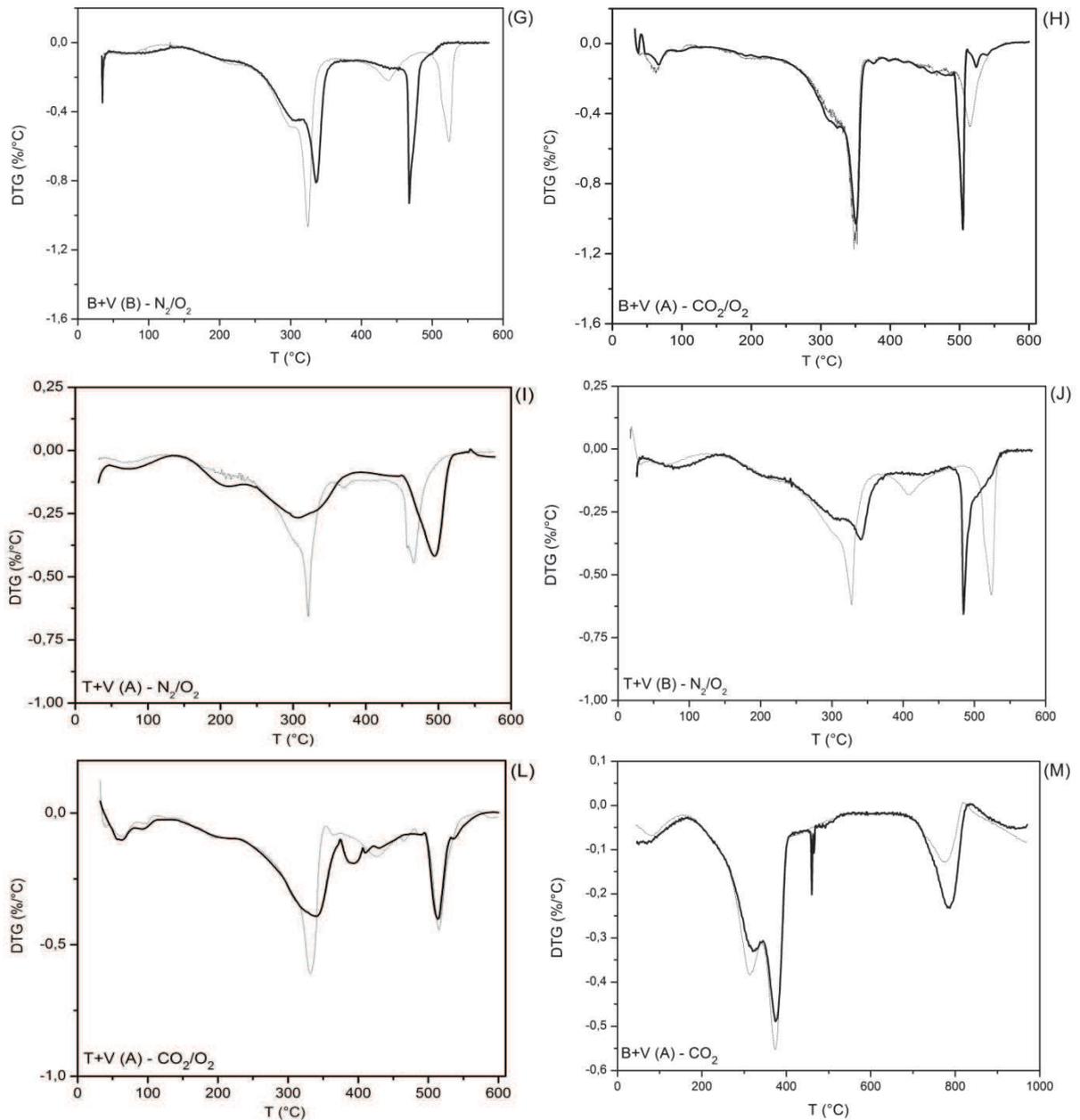
Contudo, a mistura entre torta de filtro e vinhaça, devido principalmente ao teor de voláteis mais baixo em relação ao bagaço, não apresentou aumento da reatividade em nenhuma das atmosferas estudadas. Possivelmente ocorreu a retenção dos voláteis gerados por compostos inorgânicos, presentes em ambos os componentes dessa mistura, gerando carbonatos secundários (HAAS; TAMURA; WEBER, 2001) e assim, essa etapa de decomposição foi retardada. Já em CO₂/O₂, o segundo pico da curva DTG experimental apresentou um comportamento muito similar ao previsto teoricamente, indicando ausência de sinergismo entre os componentes dessa mistura, tal qual observado anteriormente para todas as misturas em atmosfera inerte.

Por último, a Figura 38M demonstra a comparação entre as curvas DTG prevista e experimental para a mistura B+V (A) em atmosfera de CO₂ puro. Foi detectada uma diminuição na intensidade dos dois primeiros picos referentes ao início da decomposição da matéria orgânica (entre 300 e 400°C). Em seguida, um pico estreito, que não foi previsto, emerge por volta de 430°C com intensidade máxima de $-0,2\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Finalmente, foi verificado que o último pico (750 a 800°C)

sofreu um pequeno deslocamento para temperaturas mais altas acompanhado de um aumento na sua intensidade em 81% ($-0,23\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Provavelmente, a atmosfera de CO_2 dificultou a liberação dos voláteis no início da decomposição da matéria orgânica fazendo com que a taxa de perda de massa fosse inferior à prevista. Consequentemente, a última etapa de degradação térmica ocorreu em uma temperatura ligeiramente superior, porém, com uma razão de perda de massa mais alta.

Figura 38 - Curvas DTG previstas (linha tracejada) e experimentais (linha cheia) para as misturas estudadas em N_2 , ar sintético, CO_2/O_2 e CO_2





Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8 Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica

Através do método isoconversional integral local de Wanjun-Donghua modificado por Capela-Ribeiro foi realizada a determinação dos parâmetros cinéticos referentes à primeira etapa de decomposição da matéria orgânica em atmosferas de N_2 (pirólise) e ar sintético (combustão) para todas as amostras puras. Além disso, também foi inferido o modelo cinético mais adequado para explicar o mecanismo de degradação nessas condições.

4.8.1 Pirólise

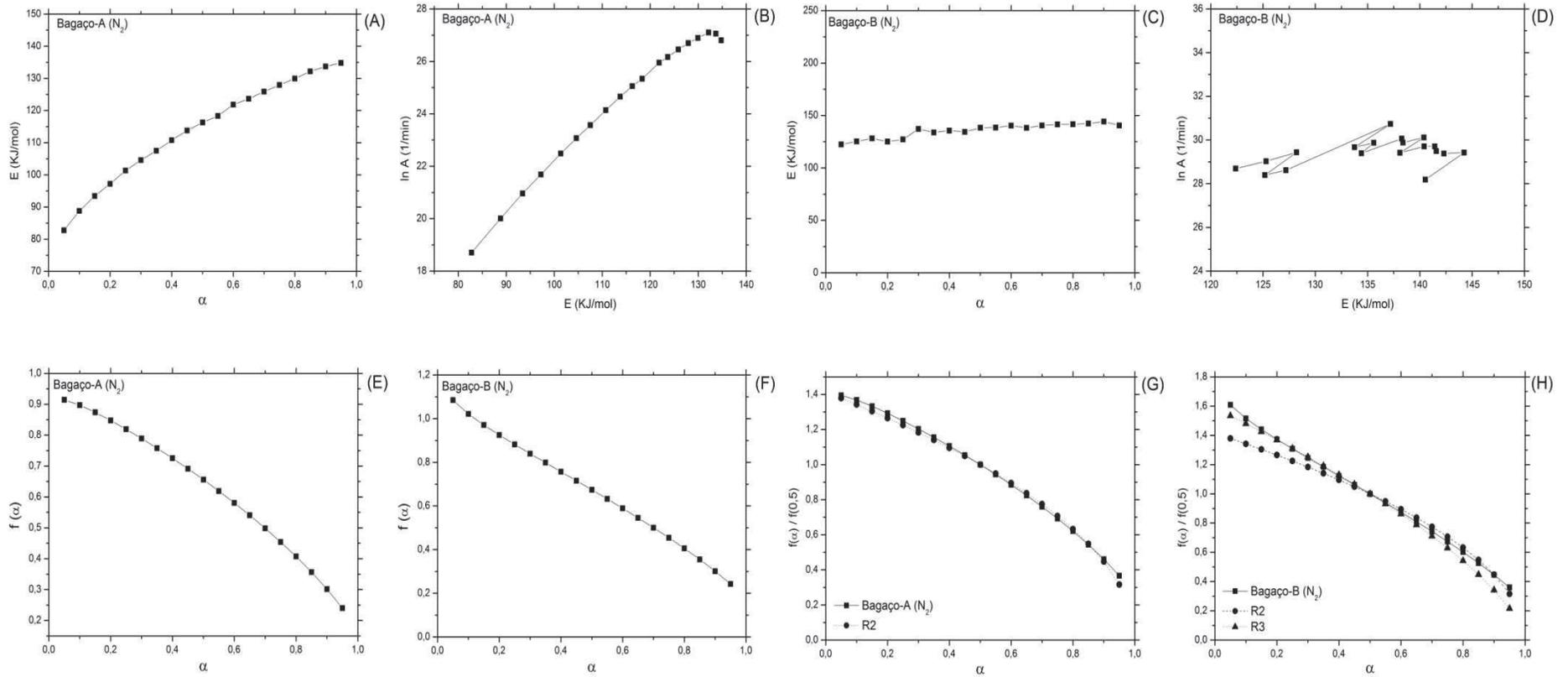
As variações da energia de ativação, do parâmetro $\ln A$, de $f(\alpha)$ e de $f(\alpha)/f(0,5)$ com o grau de conversão α para as amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça estudadas em atmosfera de N_2 estão demonstradas a seguir.

4.8.1.1 Bagaço

Foi verificado que as amostras de bagaço apresentaram diferenças entre si durante o estágio inicial da pirólise. A amostra de Bagaço-A demonstrou um aumento na energia de ativação conforme sua conversão foi ocorrendo (Figura 39A) acompanhado por uma elevação no parâmetro $\ln A$ (Figura 39B). Entretanto, para a amostra de Bagaço-B foi verificado que a energia de ativação pouco variou com o andamento da conversão (Figura 39C), resultando em valores de $\ln A$ fluando em torno de um valor médio (Figura 39D), indicando uma reação simples.

Por último, pode ser observado pelas Figuras 39E e 39F que as curvas de $f(\alpha)$ por α obtidas para ambas as amostras eram decrescentes. Após a normalização das mesmas pelo método da curva mestra foi visto que ambas se aproximaram dos modelos cinéticos de contração geométrica. Para o Bagaço-A, o gráfico de $f(\alpha)/f(0,5)$ por α foi muito similar ao modelo de contração cilíndrica R2 (Figura 39G). Quanto à amostra de Bagaço-B, ela pode ser relacionada ao modelo de contração esférica/cúbica R3 até $\alpha = 0,5$ (Figura 39H). Após esse ponto, o modelo R2 é o mais apropriado para explicar a cinética de decomposição térmica dessa amostra nessas condições.

Figura 39 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de bagaço em atmosfera de N₂.



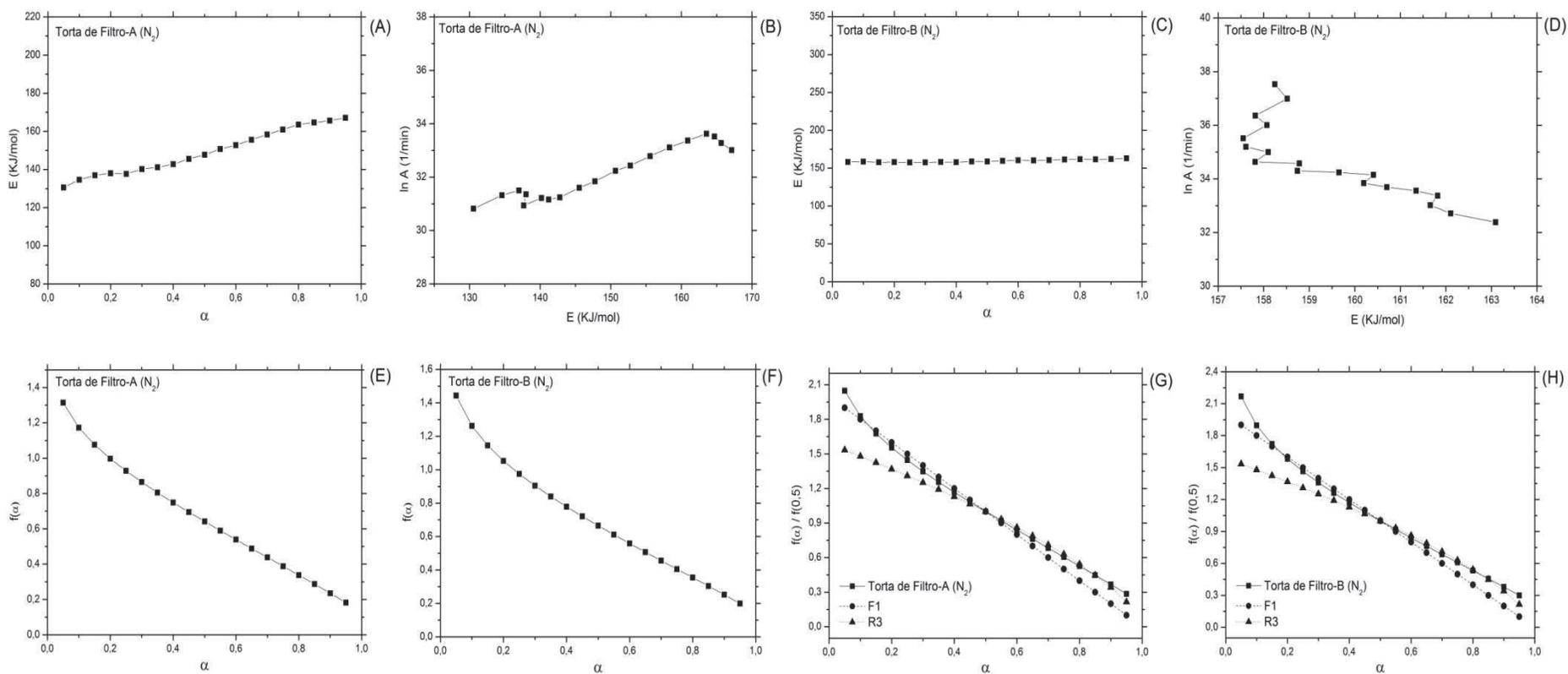
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8.1.2 Torta de Filtro

Assim como observado para a pirólise do bagaço, as amostras de torta de filtro apresentaram diferenças entre si na etapa inicial de decomposição em atmosfera de N_2 . Enquanto que, para a amostra de Torta de Filtro-A, a energia de ativação aumentou à medida que a conversão avançou (Figura 40A), esse mesmo parâmetro se manteve praticamente constante quando a amostra em questão foi a Torta de Filtro-B (Figura 40C). Conseqüentemente, os perfis dos gráficos de $\ln A$ por E também diferiram. Para a Torta de Filtro-A, os valores de $\ln A$ sofreram, em geral, um leve aumento com a elevação da energia de ativação até que essa última atingiu cerca de 165 kJ mol^{-1} (Figura 40B). Em seguida, essa tendência se inverteu indicando um processo complexo envolvendo reações competitivas paralelas. Entretanto, os valores de $\ln A$ diminuíram com o aumento da energia de ativação quando a amostra em questão foi a Torta de Filtro-B (Figura 40D) após aproximadamente 40% da amostra ser convertida ($\ln A = 34,6$; $E \approx 158 \text{ kJ mol}^{-1}$).

As curvas de $f(\alpha)$ por α de ambas as amostras apresentaram um perfil decrescente, com valores muito semelhantes entre si (Figuras 40E e 40F). A normalização dessas curvas demonstrou que, apesar das diferenças quanto aos valores de energia de ativação à medida que essas amostras foram convertidas, ambas as curvas se aproximaram, em um primeiro momento ($\alpha \leq 0,5$) do modelo de 1ª ordem de reação F1 (Figuras 40G e 40H). Em seguida, o modelo de contração de volume R3 foi o que demonstrou maior similaridade às curvas experimentais.

Figura 40 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de torta de filtro em atmosfera de N_2



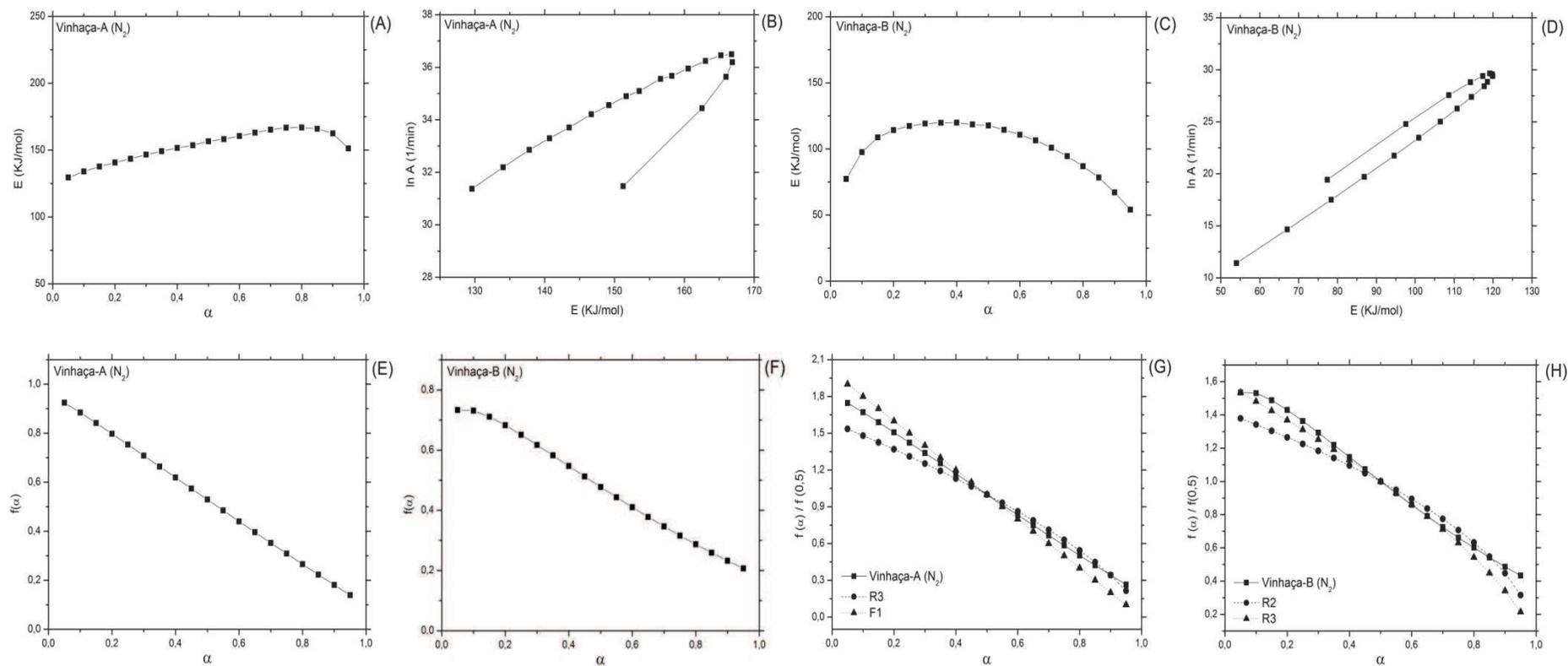
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8.1.3 Vinhaça

A energia de ativação durante o início da pirólise da amostra de Vinhaça-A foi diretamente proporcional ao progresso da conversão (Figura 41A). Esse parâmetro manteve essa tendência até $\alpha = 0,75$, quando começou a diminuir. Um padrão semelhante foi verificado na curva de $\ln A$ por E (Figura 41B). Durante a etapa de decomposição, $\ln A$ partiu de pouco menos de $31,5 \text{ min}^{-1}$ e subiu para, aproximadamente, $36,5 \text{ min}^{-1}$ ($E \approx 167 \text{ kJ mol}^{-1}$). A partir desse ponto, esse parâmetro foi reduzido ao valor inicial com uma energia de ativação próxima a 150 kJ mol^{-1} . Para a Vinhaça-B foi detectada uma tendência semelhante, tanto no gráfico de E por α (Figura 41C) como no de $\ln A$ por E (Figura 41D). Ambas as curvas apresentaram um perfil crescente até $\alpha = 0,35$ quando passaram a decrescer. Um aspecto comum observado para ambas as amostras é a de que as curvas apresentaram um aspecto côncavo, o que pode indicar uma reação endotérmica com etapa reversível.

Os gráficos de $f(\alpha)$ por α demonstraram perfis diferentes quando as amostras de vinhaça foram comparadas. Enquanto que para a amostra de Vinhaça-A foi observada uma relação linear (Figura 41E), para a Vinhaça-B, o gráfico obtido foi uma curva com aspecto levemente sigmoidal (Figura 41F). Após a normalização foi verificado que o modelo de 1ª ordem F1 era o mais similar à curva da amostra de Vinhaça-A para $\alpha \leq 0,5$ (Figura 41G). Para o restante da conversão, o modelo de contração de volume R3 foi o que mais se aproximou. Já para a Vinhaça-B, a curva normalizada apresentou maior semelhança com o modelo R3 até que 75% da conversão fosse alcançada quando, então, o modelo de contração de área R2 foi o mais similar (Figura 41H).

Figura 41 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de vinhaça em atmosfera de N₂



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8.1.4 Efeito de Compensação Cinética

Como pode ser observado na Tabela 9, a energia de ativação para a primeira etapa de decomposição das amostras estudadas em atmosfera de N_2 variou entre 100 e 160 kJ mol^{-1} . Além disso, foi verificado que, para um mesmo tipo de resíduo, a energia de ativação média apresentou diferenças consideráveis. Esse fato poderia ser explicado pelos variados modelos cinéticos que governaram a degradação dessas amostras. Entretanto, uma vez que não há grandes diferenças entre os modelos que governaram a decomposição das amostras, é mais provável que diferenças quanto a composição de matéria inorgânica ou na estrutura desses resíduos.

A energia de ativação média calculada para o Bagaço-A foi por volta de 22 kJ mol^{-1} inferior à estimada para o Bagaço-B. Já com relação às amostras de vinhaça, essa diferença foi ainda maior: aproximadamente 51 kJ mol^{-1} . Para ambos os tipos de resíduo foi verificado que, em algum momento da conversão das mesmas, elas sofreram contração geométrica (modelos R). Contudo, a amostra de Vinhaça-A também seguiu o modelo de 1ª ordem de reação F1 durante metade de sua conversão e apresentou a maior energia de ativação dentre essas amostras. Considerando apenas as amostras de bagaço, foi observado que o Bagaço-A demonstrou exclusivamente por toda sua degradação uma contração de área R2. Por sua vez, o Bagaço-B também sofreu uma contração de volume R3.

Com relação às amostras de torta de filtro, foi verificada uma menor diferença entre os valores de energia de ativação média. A Torta de Filtro-A exibiu um valor cerca de 10 kJ mol^{-1} inferior à sua análoga B. Ademais, foi visto que ambas as amostras, assim como para a Vinhaça-A, seguiram, em um primeiro momento, o modelo F1 e, assim que metade da amostra foi convertida, o modelo de contração esférica/cúbica R3.

Apesar de seguirem os mesmos modelos cinéticos (R2 e R3), as amostras de Bagaço-B e Vinhaça-B demonstraram uma diferença de cerca de 34 kJ mol^{-1} entre ambas. Isso se deve ao fato de que a estabilidade térmica das amostras de vinhaça foi a menor dentre todos os resíduos estudados (Figura 16). Uma vez que o mesmo tipo de reações ocorreu nas amostras de Bagaço-B e Vinhaça-B é provável que a matéria orgânica mais facilmente degradável na vinhaça, por não ser um material fibroso, resultou em uma energia de ativação inferior. Contudo, essa tendência não

foi verificada para a Vinhaça-A que, inclusive, demonstrou um dos maiores valores determinados para a energia de ativação durante a conversão dessa amostra. Como foi visto que, para essa amostra, um modelo cinético diferente foi o mais adequado (F1), diferentes tipos de reações aconteceram durante a degradação dessa amostra resultando em uma maior energia de ativação do que a detectada para a Vinhaça-B.

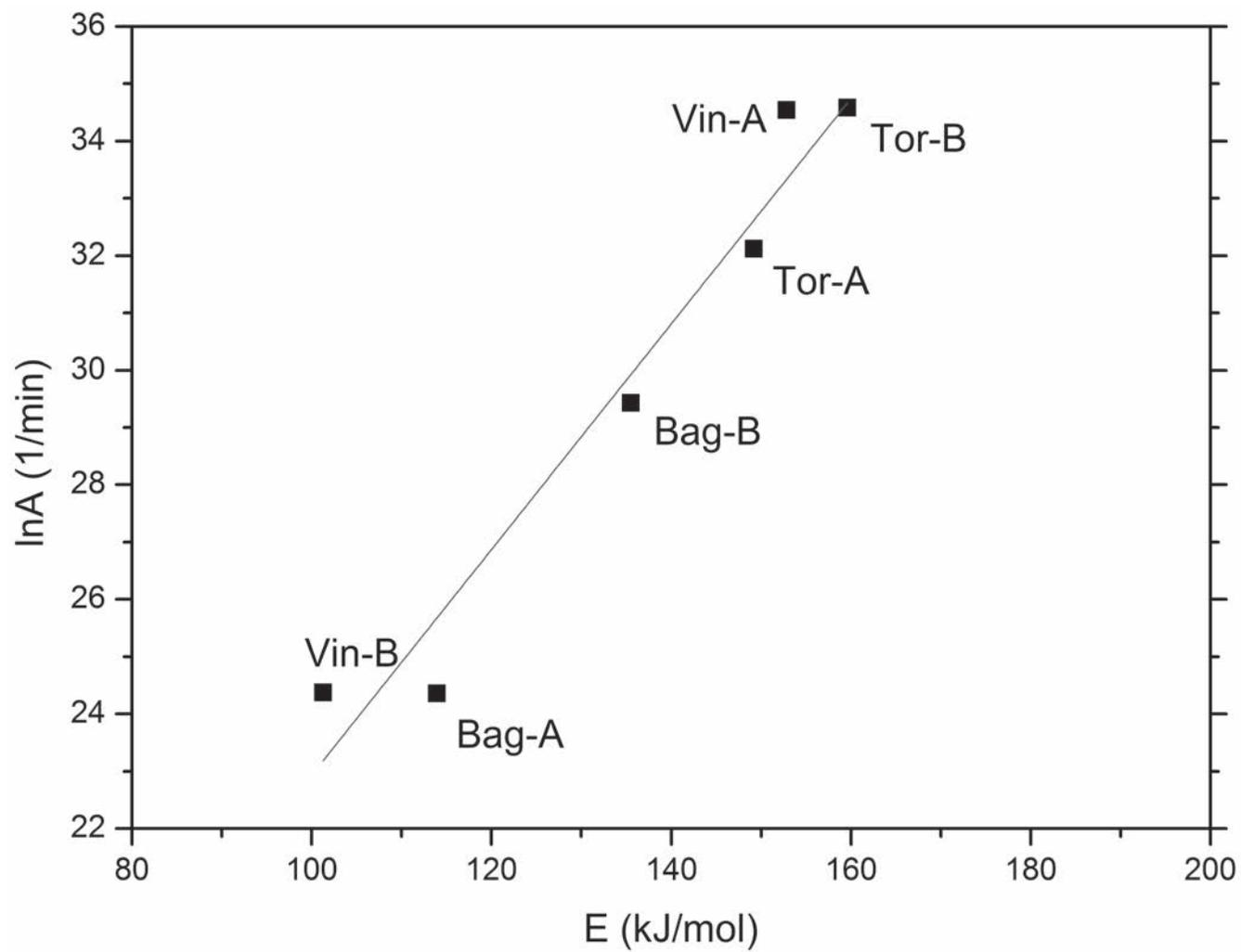
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos referentes à 1ª etapa de decomposição da matéria orgânica em atmosfera de N₂.

Amostra	ΔT (°C)	E_a (KJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	Modelo Cinético
Bagaço-A	180 – 322	113,94 ± 5,61	24,36	R2
Bagaço-B	195 – 316	135,52 ± 48,90	29,43	R2 – R3
Torta de Filtro-A	182 – 332	149,19 ± 36,15	32,12	F1 – R3
Torta de Filtro-B	189 – 329	159,59 ± 87,06	34,58	F1 – R3
Vinhaça-A	183 – 305	152,83 ± 24,87	34,54	F1 – R3
Vinhaça-B	153 – 277	101,26 ± 20,72	24,37	R2 – R3

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 42 demonstra o gráfico dos valores médios de lnA em função da energia de ativação média para todas as amostras. Apesar das diferenças vistas quanto à composição desses resíduos, foi verificada uma relação linear entre esses dois parâmetros com um alto valor de correlação ($r = 0,942$). Uma vez que todas as amostras exibiram uma composição orgânica similar é provável que, em geral, os mesmos tipos de produtos tenham sido gerados durante essa etapa de decomposição térmica. Por último, pode ser visto que as amostras que sofreram apenas contração geométrica (Bagaço A e B e Vinhaça-B) demonstraram uma energia de ativação média inferior a detectada para aquelas amostras que também seguiram o modelo de 1ª ordem de reação F1 (Torta de Filtro A e B e Vinhaça-A).

Figura 42 - Relação entre os valores médios de $\ln A$ e E para as amostras estudadas em atmosfera de N_2 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8.2 Combustão

As variações da energia de ativação, do parâmetro $\ln A$, de $f(\alpha)$ e de $f(\alpha)/f(0,5)$ com o grau de conversão α para as amostras de bagaço, torta de filtro e vinhaça estudadas em atmosfera de ar sintético estão demonstradas a seguir.

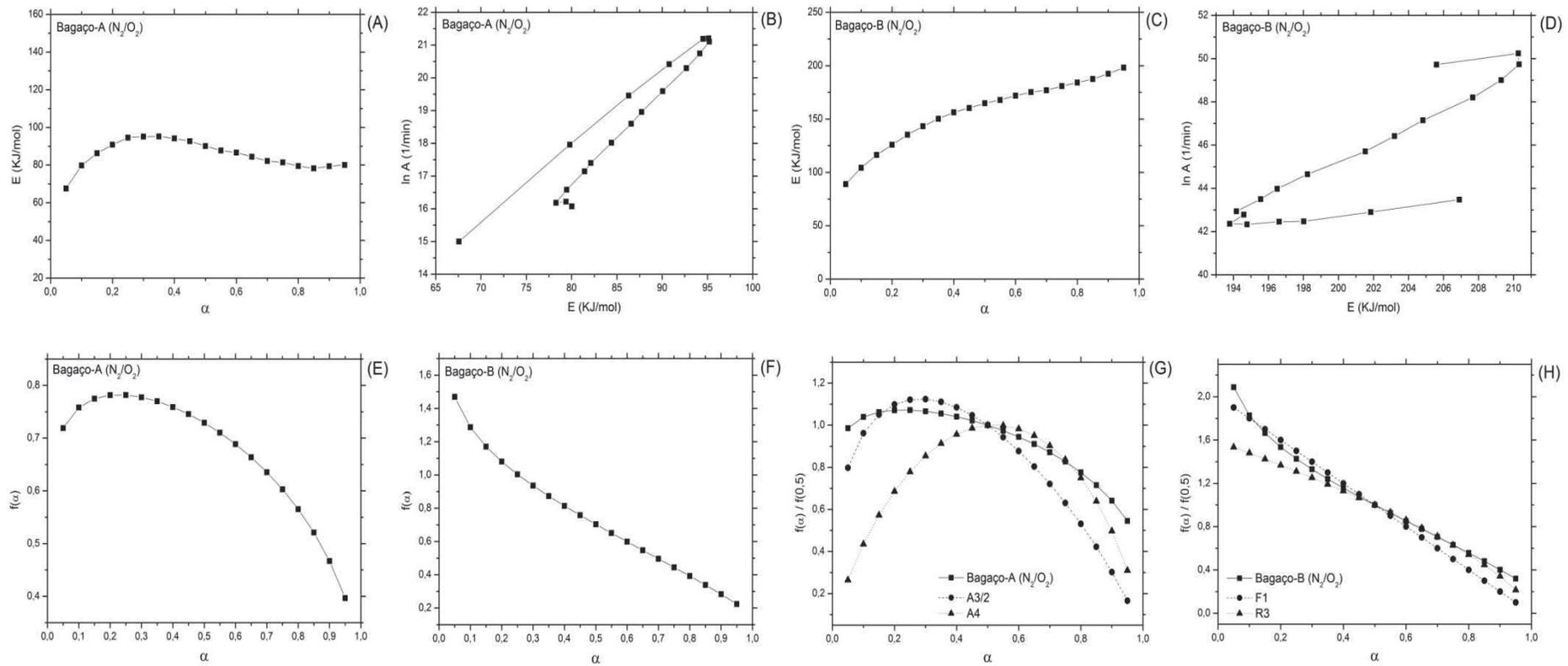
4.8.2.1 Bagaço

Foi verificado que ambas as amostras de bagaço demonstraram curvas E por α com aspecto senoidal (Figuras 43A e 43C), principalmente quando foi analisado o gráfico obtido para o Bagaço-B. Com relação ao Bagaço-A, essa curva apresentou crescimento até $\alpha = 0,35$, passou a decrescer até que a conversão fosse de 85% quando voltou a ser crescente, embora com uma pequena inclinação, até o final da etapa de decomposição térmica. Um perfil semelhante foi verificado para a amostra de Bagaço-B. Porém, os dois pontos de inversão foram em $\alpha = 0,15$ e $\alpha = 0,70$.

Quanto aos gráficos de $\ln A$ por E obtidos para as duas amostras, foi observado que os valores de $\ln A$ foram diretamente proporcionais à energia de ativação (Figuras 43B e 43D). Entretanto, os valores calculados para o $\ln A$ relativo ao Bagaço-A foram inferiores aos estimados para o Bagaço-B. Essa mesma observação também é verdadeira quando foram analisadas as energias de ativação determinadas durante a conversão dessas duas amostras.

O perfil das curvas $f(\alpha)$ por α obtidas para cada uma das amostras de bagaço foi diferente (Figuras 43E e 43F). Enquanto que, para o Bagaço-A, foi observado um aspecto côncavo, uma curva decrescente foi vista para o Bagaço-B. A normalização dessas curvas demonstrou que os modelos de nucleação de Avrami-Erofeev (A) foram os que mais se aproximaram da curva referente ao Bagaço-A (Figura 43G). Na primeira metade da conversão dessa amostra, o modelo A1,5 foi o que mais semelhante à curva experimental. Em seguida, o modelo A4 foi o mais similar. Quanto ao Bagaço-B, foi observado que, na primeira metade da etapa de decomposição, o modelo de 1ª ordem F1 exibiu maior proximidade à curva experimental (Figura 43H). O modelo de contração de volume R3 foi o mais apropriado para valores de α superiores a 0,50.

Figura 43 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de bagaço em atmosfera de ar sintético



Fonte: Elaborada pelo autor.

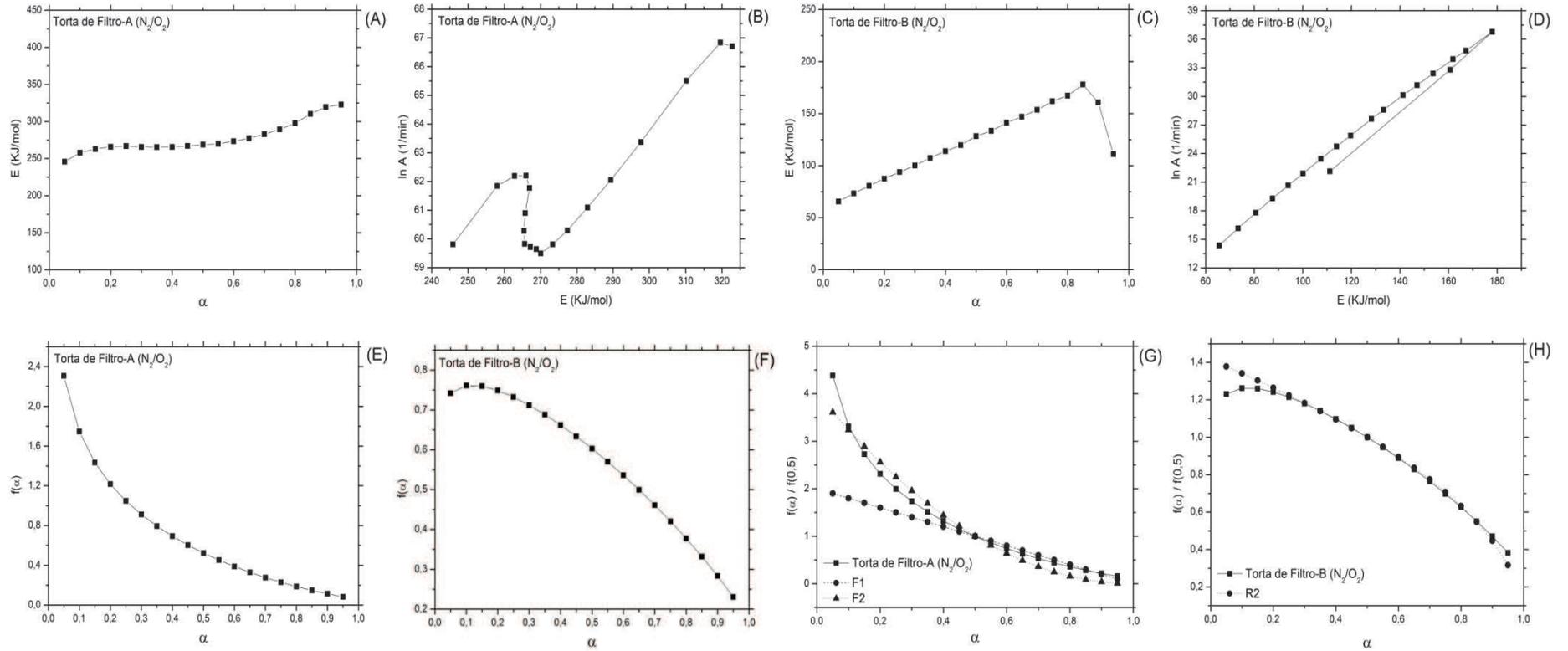
4.8.2.2 Torta de filtro

As amostras de torta de filtro apresentaram comportamentos diferentes quanto à sua cinética de combustão. A Figura 44A demonstra que, quando a amostra de Torta de Filtro-A foi aquecida, a energia de ativação aumentou à medida que a conversão progrediu. Essa elevação foi mais acentuada no final dessa etapa de decomposição ($\alpha \geq 0,75$), atingindo valores próximos a 325 kJ mol^{-1} . Já para a Torta de Filtro-B, essa mesma tendência foi verificada até que 85% da conversão ocorresse (Figura 44C). A partir desse instante, a energia de ativação passou a diminuir. Além disso, os valores estimados para esse parâmetro foram inferiores aos calculados para a amostra de Torta de Filtro-A durante toda essa etapa de degradação térmica.

Esse comportamento distinto entre as amostras resultou em diferentes aspectos no que envolve os gráficos de $\ln A$ por E (Figuras 44B e 44D). Para a Torta de Filtro-A, foi observado que os valores de $\ln A$ aumentaram até $\alpha = 0,20$ ($E \approx 265 \text{ kJ mol}^{-1}$) quando passaram a decrescer até $\alpha = 0,55$ ($E \approx 270 \text{ kJ mol}^{-1}$). Um aumento, ainda mais acentuado que o inicial, foi detectado após esse ponto até o fim da conversão. Quanto à Torta de Filtro-B, os valores de $\ln A$ acompanharam o crescimento da energia de ativação até que 85% da conversão ocorresse ($E \approx 180 \text{ kJ mol}^{-1}$) quando, então, começaram a diminuir até a marca de $22,5 \text{ min}^{-1}$ no término dessa etapa de decomposição.

Os gráficos de $f(\alpha)$ por α para essas amostras apresentaram perfis opostos (Figuras 44E e 44F). Apesar de ambas as curvas serem decrescentes durante grande parte da conversão, o gráfico obtido para a Torta de Filtro-A demonstrou um rápido decréscimo no início da conversão seguido de uma tendência a estabilidade ao final dessa etapa de decomposição. Porém, um aspecto inverso foi verificado para a Torta de Filtro-B sendo que, após um início de decomposição com pequena variação de $f(\alpha)$, um rápido decréscimo foi detectado. A normalização dessas curvas revelou que a cinética de decomposição da Torta de Filtro-A em atmosfera de ar sintético se aproximou do modelo cinético de 2ª ordem F2, em um primeiro momento ($\alpha \leq 0,50$) (Figura 44G). Após esse instante, o modelo de 1ª ordem F1 foi o que apresentou maior similaridade. Entretanto, para a amostra de Torta de Filtro-B, o modelo de contração cilíndrica R2 foi o mais semelhante à curva experimental (Figura 44H).

Figura 44 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de torta de filtro em atmosfera de ar sintético



Fonte: Elaborada pelo autor.

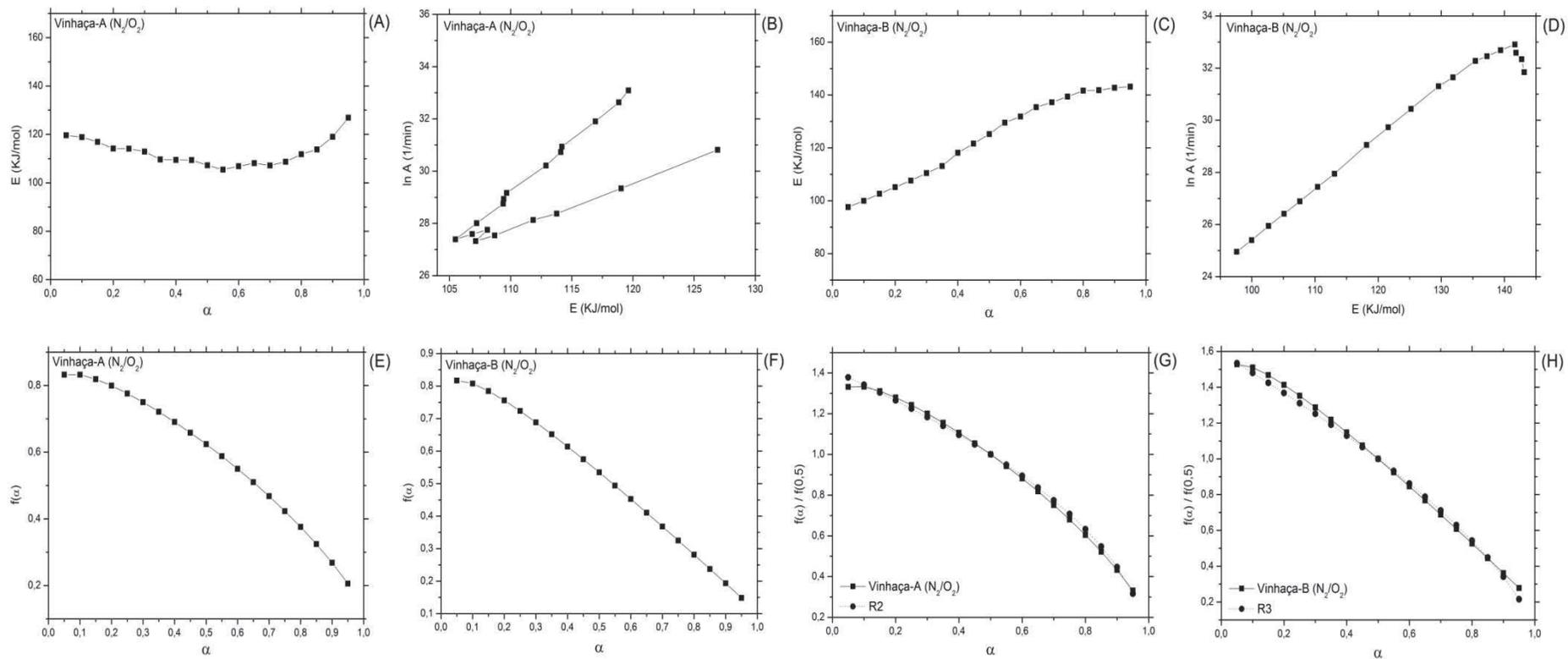
4.8.2.3 Vinhaça

Os valores de energia de ativação decresceram à medida que a amostra de Vinhaça-A foi convertida até $\alpha = 0,55$ (Figura 45A). Desse ponto em diante, esse parâmetro passou a aumentar, alcançando um valor próximo a 130 kJ mol^{-1} ao final dessa etapa de degradação. Da mesma forma, $\ln A$ acompanhou essa tendência, como pode ser observado na Figura 45B. Houve um decréscimo nos valores de $\ln A$ até que a energia de ativação fosse próxima de 105 kJ mol^{-1} (55% de conversão). Em seguida, $\ln A$ cresceu até que a conversão fosse completa, com um pequeno decréscimo quando $0,65 \leq \alpha \leq 0,70$ ($E \approx 107 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Para a Vinhaça-B, foi verificado que o gráfico de E por α apresentou um aspecto sigmoidal (Figura 45C). A energia de ativação calculada durante a decomposição dessa amostra aumentou conforme a conversão progrediu, atingindo valores próximos a 150 kJ/mol ao final da mesma. Com relação ao parâmetro $\ln A$, um aumento foi detectado até que 80% da conversão tivesse ocorrido ($E \approx 140 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Figura 45D). Um pequeno decréscimo passou a ser visto após esse ponto, fazendo com que esse parâmetro fosse pouco inferior a 32 min^{-1} ao término dessa etapa de decomposição.

Apesar da diferença entre os gráficos de E por α e de $\ln A$ por E obtidos para as amostras de vinhaça, foi verificado que ambas apresentaram um perfil muito semelhante quando a curva de $f(\alpha)$ por α foi construída (Figuras 45E e 45F). Contudo, a normalização dessas curvas demonstrou que, apesar de ambas seguirem o modelo de contração geométrica, o modelo de contração cilíndrica R2 foi o mais apropriado para a cinética de decomposição da amostra de Vinhaça-A (Figura 45G). Quanto à Vinhaça-B, o modelo de contração esférica/cúbica R3 foi o mais semelhante (Figura 45H).

Figura 45 - Determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de vinhaça em atmosfera de ar sintético



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.8.2.4 Efeito de compensação cinética

Pela análise da Tabela 10 pode ser observado que a energia de ativação para a primeira etapa de decomposição das amostras em atmosfera de ar sintético variou entre 85 e 278 kJ mol⁻¹. Assim como previamente observado durante a pirólise desses resíduos, foram verificadas grandes diferenças entre as amostras A e B de bagaço e torta de filtro.

A energia de ativação média calculada para o Bagaço-A foi, aproximadamente, 125 kJ mol⁻¹ inferior a estimada para o Bagaço-B. Como demonstrado anteriormente, diferentes modelos cinéticos foram seguidos durante a combustão das mesmas. Enquanto que, para o Bagaço-A, os modelos de nucleação de Avrami-Erofeev (A1,5 e A4) foram os mais apropriados, a conversão da amostra de Bagaço-B seguiu dois tipos distintos de modelo cinético: primeiramente, o modelo de 1ª ordem de reação F1 e, em seguida, o modelo de contração de volume R3.

As amostras de torta de filtro apresentaram uma diferença ainda maior do que a observada para as amostras de bagaço. A Torta de Filtro-B exibiu uma energia de ativação média cerca de 155 kJ mol⁻¹ inferior à calculada para a sua análoga A. Essas amostras também demonstraram diferentes comportamentos durante a sua primeira etapa de combustão no que infere aos modelos cinéticos. Para a Torta de Filtro-B, uma contração de área R2 foi observada. Já para a Torta de Filtro-A, os modelos de 1ª e 2ª ordens de reação (F1 e F2, respectivamente) foram os que mais se aproximaram da curva experimental.

Ao contrário do que foi visto em atmosfera de N₂, as amostras de vinhaça exibiram uma pequena diferença nos seus valores médios de energia de ativação. Para a Vinhaça-A, esse valor foi de 112,64 kJ mol⁻¹, por volta de 11 kJ mol⁻¹ a menos do que o determinado para a Vinhaça-B. Como essas amostras, em contraste ao que foi observado para os outros resíduos, sofreram contração geométrica durante essa etapa de decomposição, era esperado que essa diferença fosse realmente pequena. Enquanto que uma contração em três dimensões foi verificada para a Vinhaça-B, a amostra de Vinhaça-A sofreu apenas uma contração de área R2.

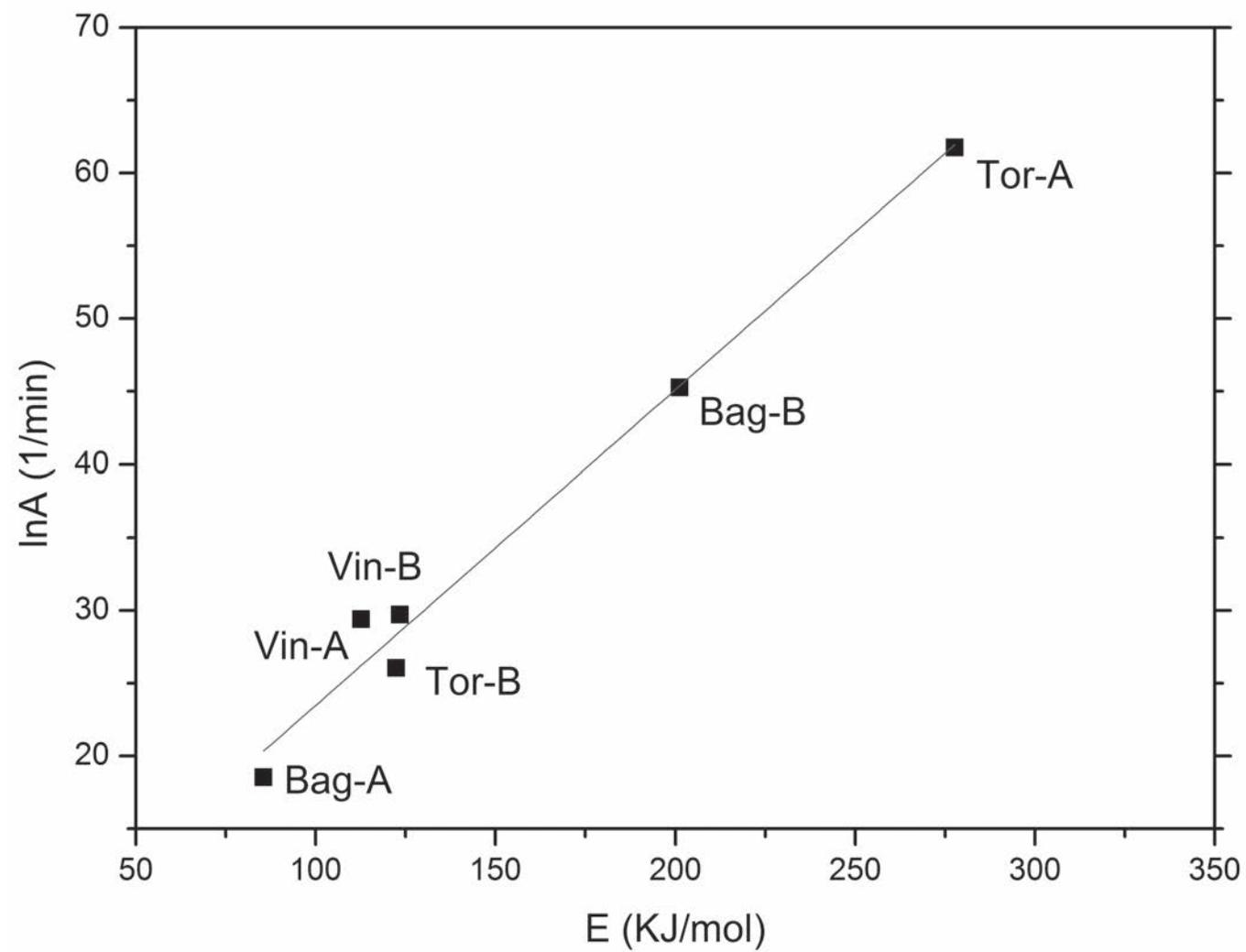
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos referentes à 1ª etapa de decomposição da matéria orgânica em atmosfera de ar sintético

Amostra	ΔT (°C)	E_a (KJ mol ⁻¹)	ln A (min ⁻¹)	Modelo Cinético
Bagaço-A	195 – 297	85,56 ± 28,35	18,53	A3/2 – A4
Bagaço-B	193 – 298	201,25 ± 20,72	45,26	F1 – R3
Torta de Filtro-A	189 – 315	277,66 ± 68,17	61,76	F1 – F2
Torta de Filtro-B	203 – 321	122,35 ± 32,44	26,04	R2
Vinhaça-A	135 – 222	112,64 ± 18,16	29,40	R2
Vinhaça-B	150 – 266	123,39 ± 9,61	29,70	R3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como observado durante a pirólise, foi verificado que o gráfico de $\ln A$ em função da energia de ativação (ambos médios) era uma reta com uma correlação ainda maior do que a calculada em atmosfera de N₂ ($r = 0,980$) (Figura 46). Uma vez que essas amostras exibiram uma composição orgânica semelhante, produtos similares devem ter sido gerados durante essa etapa de degradação térmica por todos esses resíduos. Por último, da mesma forma que demonstrada na Figura 40, foi visto que as amostras que sofreram contração geométrica se situaram nas regiões de menor energia de ativação em relação àquelas que seguiram os modelos de 1ª ordem de reação (Bagaço-B e Torta de Filtro-A). Além disso, comparando apenas essas duas amostras, a Torta de Filtro-A não sofreu qualquer tipo de contração geométrica durante sua conversão e exibiu a maior energia de ativação média nessas condições. Na outra extremidade da reta foi visto que a amostra de Bagaço-A, para a qual apenas reações de nucleação foram verificadas, demonstrou o menor valor para a energia de ativação média dentre todas as amostras estudadas.

Figura 46 - Relação entre os valores médios de $\ln A$ e E para as amostras estudadas em atmosfera de ar sintético



Fonte: Elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Embora os três resíduos possuam uma composição orgânica semelhante, a torta de filtro e a vinhaça apresentaram um poder calorífico superior (PCS) menor do que o bagaço devido, principalmente, aos seus altos teores de compostos inorgânicos. Dentre os resíduos estudados, o bagaço foi o que apresentou maior potencial energético.

Os testes indicaram que a presença de CO₂ na atmosfera modificou o processo de combustão, tanto em relação ao deslocamento das temperaturas dos eventos de decomposição térmica quanto à intensidade de taxa de perda de massa e liberação de energia. Assim, os resultados demonstraram que a mudança de atmosfera alterou a combustão quanto à transferência de calor e, provavelmente, quanto à cinética de reação, os quais são parâmetros de grande importância para serem avaliados, principalmente quando novas tecnologias são propostas.

Apesar do fato de que tenha sido observado um maior fluxo de calor envolvido na decomposição térmica de todas as misturas, somente houve sinergismo quando o bagaço esteve presente em atmosferas de combustão e oxidação. Em virtude do seu alto teor de voláteis, as misturas que continham esse resíduo foram beneficiadas por essa característica e tiveram sua reatividade aumentada, pois, a oxidação do carbono fixo foi facilitada. Sendo assim, o bagaço pode ser utilizado para auxiliar a queima de resíduos mais pobres em voláteis como a torta de filtro e a vinhaça.

Devido à alta concentração de metais alcalinos e alcalino-terrosos, há a possibilidade de a vinhaça ser aplicada em um processo de gaseificação de biomassa, uma vez que esses metais (principalmente o potássio) catalisam a reação reversa de Boudouard, uma das principais reações envolvidas nessa técnica. Além disso, devido ao seu alto teor de água, ela poderia ser misturada a outros tipos de biomassa (como o bagaço, por exemplo), facilitando a conversão de tal mistura a gás de síntese, produto final do processo de gaseificação. Sendo assim, é interessante avaliar possíveis efeitos sinérgicos entre os componentes de uma mistura contendo a vinhaça quando tais misturas sejam submetidas a processos contendo altos teores de CO₂.

Com relação à primeira etapa de decomposição da matéria orgânica, pode-se concluir que as amostras que sofreram degradação pelos mecanismos de nucleação

apresentaram as menores energias de ativação. Valores moderados para esse parâmetro foram detectados para as amostras que sofreram contração geométrica. As amostras que seguiram os modelos de ordem de reação foram as que exibiram as maiores energias de ativação. Independentemente da atmosfera de reação (pirólise ou combustão), o efeito de compensação cinética foi observado para todas as amostras estudadas.

Por último, um mesmo tipo de resíduo apresentou variações quanto à energia de ativação média devido a diferentes mecanismos de reação, principalmente em atmosfera de combustão. Portanto, um mesmo tipo de resíduo pode apresentar uma cinética de decomposição térmica distinta de acordo com a usina sucroalcooleira responsável pela sua geração. Conseqüentemente, é de extrema importância que, embora já seja conhecida a composição química e o comportamento térmico de um determinado resíduo da produção de açúcar e etanol, um novo estudo seja realizado, principalmente se o mesmo for destinado à fertilização de solos (como é o caso da torta de filtro) ou simplesmente descartado no meio ambiente.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como contribuição para pesquisas futuras, encontram-se a seguir alguns aspectos e questões levantadas a partir dos resultados e conclusões obtidos com o presente trabalho:

- Diferentes proporções de misturas:
Uma vez que algumas das misturas binárias estudadas demonstraram interações sinérgicas entre seus constituintes durante sua decomposição térmica, poderia ser verificado o efeito do aumento da proporção de resíduos com maior teor de voláteis, como o bagaço, em outras amostras com alta quantidade de cinzas e, portanto, com menor poder calorífico. Além disso, o comportamento térmico de misturas ternárias de biomassas ainda não foi estudado;
- Cinética de decomposição térmica:
Há diversos aspectos da cinética de degradação térmica dos resíduos estudados nesse trabalho que ainda permanecem desconhecidos como, por exemplo, a determinação dos parâmetros cinéticos referentes às outras etapas de decomposição da matéria orgânica nas atmosferas de pirólise e combustão. Ademais, as atmosferas de oxidação e gaseificação ainda não foram estudadas no que envolve essa questão. Por último, a cinética de degradação térmica das misturas binárias (B+T, B+V e T+V) continua sendo uma incógnita;
- Presença de outros elementos inorgânicos:
Como descrito na Seção 1.2.2, a presença de halogênios como o cloro é nociva para as tubulações de uma caldeira devido à produção de gases corrosivos como o HCl além de provocar a produção de poluentes como dioxinas e furanos. O teor de silício presente em uma biomassa também é um parâmetro importante a ser discutido, já que pode causar incrustações nas paredes e tubulações das caldeiras ao reagir com metais alcalinos e alcalino-terrosos. As concentrações de outros metais potencialmente tóxicos como

cádmio e mercúrio são de suma importância, principalmente para resíduos utilizados diretamente sobre o solo como a torta de filtro e a vinhaça.

- Porosidade e emissões:

A porosimetria pode auxiliar na compreensão do comportamento térmico e da cinética de decomposição térmica desses resíduos. O estudo das emissões geradas durante o aquecimento dos mesmos permitiria observar a liberação de hidrocarbonetos leves bem como detectar poluentes como os NO_x e SO_2 , além de gases ácidos como o HCl.

- Estudo da palha da cana-de-açúcar:

Como detalhado na Seção 1.7, esse resíduo apresenta potencial para a geração de bioeletricidade, especialmente ao ser misturado ao bagaço. Sendo assim, seu estudo de decomposição térmica e cinética de degradação térmica é tão importante quanto ao dos resíduos avaliados nesse presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, D. K.; SEAL, D.; SAXENA, C.; GOYAL, H. B. Biomass based fuel/energy. **Journal of Petrotech Society**, v. 3, n. 1, p. 28-42, 2006.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 233-271, 2007.
- AGARWAL, C. S.; PANDEY, G. S. Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. **Journal of Environmental Biology**, v. 15, p. 49-53, 1994.
- 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.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL; CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008. 316 p.
- BARNES, A. C. Process by-products. In: _____. **The sugar cane**. London: Leonard Hill, 1964. Chap. 18, p. 365-385.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory**. Burlington: Academic Press, 2010. 365 p.
- BAXTER, L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. **Fuel**, v. 84, p. 1295-1302, 2005.
- BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, v. 81, p. 1041-1050, 2002.
- BIASE, L. P. **Aspectos gerais da concentração das vinhaças**. Pirassununga: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, 2007. 19 slides, color. Slides gerados a partir do software PowerPoint. Disponível em: <http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/workshop_gestao_energia_residuos/files/dia12/8-Luiz-Paulo-De-Biase.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2015.
- BRASIL. Ministério do Estado do Interior. Portaria n. 323, de 29 de novembro de 1978: proíbe o lançamento de vinhaça em coleções de água. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 4 dez. 1978, Seção 1, p. 19456.
- BRAUNBECK, O. A.; ALBRECHT NETO, E. Logística de transporte de matéria-prima e resíduos da cana-de-açúcar. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.) **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 487-507.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D.; SOUZA, A. P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.) **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 365-380.

BUHRE, B. J. P.; ELLIOTT, L. K.; SHENG, C. D.; GUPTA, R. P.; WALL, T. F. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 283-307, 2005.

CAI, J.; LIU, R. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3249-3253, 2009.

CARLSON, C. L.; ADRIANO, D. C. Environmental impacts of coal combustion residues. **Journal of Environmental Quality**, v. 22, p. 227-247, 1993.

CENTRO DE GESTÃO DE ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Projeto**: estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial da gasolina no mundo – fase 1. Brasília, DF, 2005. Relatório final. Disponível em:
<<http://www.cgee.org.br/busca/ConsultaProdutoNcomTopo.php?f=1&idProduto=1761>>. Acesso em: 06 set. 2015.

CHEN, G.; ANDRIES, J.; SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 2289-2296, 2003.

CHEN, H.; LIU, N.; FAN, W. Two-step consecutive reaction model of biomass thermal decomposition by DSC. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 22, n. 7, p. 786-790, 2006.

CHEN, W. H.; YE, S. C.; SHEEN, H. K. Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. **Applied Energy**, v. 93, p. 237-244, 2012.

CHORNET, E.; ROY, C. Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials. **Thermochimica Acta**, v. 35, p. 389-393, 1980.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Norma Técnica P4.231** – vinhaça: critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. 3. ed. São Paulo, 2015. 15 p. Disponível em:
<<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-045-2015-C.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **A geração termoelétrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil**: análise do desempenho da safra 2009-2010. [Brasília,DF], 2011. 157 p. Disponível em:
<www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_05_05_15_45_40_geracao_termo_baixa_res..pdf>. Acesso em 05 fev. 2015.

CORTEZ, L. A. B.; BROSSARD-PÉREZ, L. E. Experiences on vinasse disposal. Part III: combustion of vinasse- #6. Fuel oil emissions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n.1, p. 9-18, 1997.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canaveira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, Campinas, v. 2, n. 2, p. 111-146, 1992.

CORTEZ, L. A. B.; ROSSELL, C. E. V.; JORDAN, R. A.; LEAL, M. R. L. V.; LORA, E. E. S. Necessidades de P&D na área industrial em vinhaça. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 183-200.

CREALABS S. R. L. (United States). M. R. Moral. **Process to obtain potassium sulfate from vinasse**. US 2013/0089478 A1, 5 out. 2011, 11 abr. 2013.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 171-192, 2005.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 1-18, 2007.

DEMIRBAS, A.; GULLU, D.; ÇAGLAR, A.; AKDENIZ, F. Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics. **Energy Sources**, v. 19, p. 765-770, 1997.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health**, v. 1, p. 106-114, 1995.

EDREIS, E. M. A.; LUO, G.; LI, A.; CHAO, C.; HU, H.; ZHANG, S.; GUI, B.; XIAO, L.; XU, K.; ZHANG, P.; YAO, H. CO₂ co-gasification of lower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse via TG-FTIR analysis technique. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 595-603, 2013.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balço energético nacional 2014: ano base 2013**. Rio de Janeiro, 2014. 288 p.

ENSINAS, A. V.; ARNAO, J. H. S.; NEBRA, S. A. Aumento de eficiência energética em plantas produtoras de açúcar, etanol e energia elétrica. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 583-600.

FARIA, A. A. A.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. Concentração da vinhaça e reaproveitamento da água. **Ciência & Tecnologia**, v. 3, 2011. Suplemento. Disponível em: <www.citec.fatecjab.edu.br/index.php/files/article/viewFile/88/pdf>. Acesso em 16 ago 15.

GALWEY, A. K. Compensation effect in heterogeneous catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 26, p. 247-322, 1977.

GLÓRIA, N. A. Utilização agrícola da vinhaça. **Brasil Açucareiro**, v. 86, p. 11-17, 1975.

GONZÁLEZ, J. F.; GARCÍA, C. M. G.; RAMIRO, A.; GONZÁLEZ, J.; SABIO, E.; GAÑÁN, J.; RODRÍGUEZ, M. A. Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 145-154, 2004.

GOYAL, H. B.; SAXENA, C.; SEAL, D. Thermochemical conversion of biomass to liquids and gaseous fuels. In: PANDEY, A. (Ed.). **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton: CRC Books, 2009. Chap. 3, p. 29-44.

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Renewable and Sustainable Reviews**, v. 12, p. 504-517, 2008.

HAAS, J.; TAMURA, M.; WEBER, R. Characterisation of coal blends for pulverised fuel combustion. **Fuel**, v. 80, p. 1317-1323, 2001.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Co-combustion of low rank coal/waste biomass blends using dry air or oxygen. **Applied Thermal Engineering**, v. 50, p. 251-259, 2013.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1986. 1166 p. (Sugar series, v. 7).

JENKINS, B. M.; BAXTER, L.L.; KOPPEJAN, J. Biomass combustion. In: BROWN, R. C. (Ed.). **Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power**. Chippenham: Antony Rowe, 2011. Chap. 2, p. 13-46. (Wiley series in renewable resources).

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 376-386, 2004.

JIRÍCEK, I.; RUDASOVÁ, P.; ZEMLOVÁ, T. A thermogravimetric study of the behavior of biomass blends during combustion. **Acta Polytechnica**, v. 52, n. 3, p. 39-42, 2012.

JONES, J. M.; DARVELL, L. I.; BRIDGEMAN, T. G.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. An investigation of thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 1955-1963, 2007.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models basics and mathematical fundamentals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17315-17328, 2006.

KOPYSCINSKI, J.; RAHMAN, M.; GUPTA, R.; MIMS, C. A.; HILL, J. M. K_2CO_3 catalyzed CO_2 gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N_2 and CO_2 atmosphere. **Fuel**, v. 117, p. 1181-1189, 2014.

KUJALA, P.; HULL, R.; ENGSTROM, F.; JACKMAN, E. Alcohol from molasses as a possible fuel and the economics of distillery effluent treatment. **Sugar y Azúcar**, v. 71, p. 28-39, 1976.

KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. E. Physical and chemical characterization of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3948-3962, 2009.

LEAL, M. R. L. V. Evolução tecnológica do processamento da cana-de-açúcar para etanol e energia elétrica. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 561-576.

LIU, Y.; GEIER, M.; MOLINA, A.; SHADDIX, C. R. Pulverized coal stream ignition delay under conventional and oxy-fuel combustion conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 36-46, 2011. Supplement 1.

MACEDO, I. C. (Org.). **A energia da cana-de-açúcar: doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade**. 2. ed. São Paulo: UNICA, 2007. 235 p.

McKEE, D. W.; CHATTERJI, D. The catalytic effect of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. **Carbon**, v. 13, p. 381-390, 1975.

McKEE, D. W.; SPIRO, C. L.; KOSKY, P. G.; LAMBY, E. J. Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts. **Fuel**, v. 62, n. 2, p. 217-220, 1983.

MERRIAM, R. L. Simulation analysis of liquor-firing and combustion processes in Kraft recovery furnaces. **Tappi Journal**, v. 65, n. 9, p. 112-116, 1982.

MILLER, J. N.; MILLER, C. J. Multivariate analysis. In: _____ **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 6. ed. Gosport: Pearson. 2010. Chap. 8, p. 221-250.

MIRELLA, L. Usina investe na reutilização da água no processo industrial. **Folha da Região On-line**, 30 nov. 2004. Disponível em: <www.folhadaregio.com.br/jornal/2004/11/30/econ04.php>. Acesso em: 16 ago. 2015.

MOON, C.; SUNG, Y.; AHN, S.; KIM, T.; CHOI, G.; KIM, D. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 47, p. 232-240, 2013.

MUTTON, M. A.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M. J. R. Utilização agrícola da vinhaça. In: CORTEZ, L. A. B. (Coord.) **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blücher, 2010. p. 423-440.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Distillery wastewater treatment by the membrane-based nanofiltration and reverse osmosis processes. **Water Research**, v. 40, p. 2349-2356, 2006.

NILSSON, M. Energy recovery from distillery wastes from Alfa Laval A. B. **International Sugar Journal**, v. 83, n. 993, p. 259-261, 1981.

NUSSBAUMER, T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 1510-1521, 2003.

ÖHMAN, M.; BOMAN, C.; HEDMAN, H.; NORDIN, A.; BOSTRÖM, D. Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 585-596, 2004.

OLIVEIRA, M. Mais que sustentável. **Pesquisa FAPESP**, n. 151, p. 74-75, 2008.

OUNAS, A.; ABOULKAS, A.; EI HARFI, K.; BACAOUI, A.; YAACOUBI, A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11234-11238, 2011.

PAYNE, J. H. **Cogeneration in the cane sugar industry**. Amsterdam: Elsevier, 1991. 329 p. (Sugar series, v. 12).

PEREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; de la RUBIA, T.; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **International Microbiology**, v. 5, p. 53-63, 2002.

RAMALHO, J. F.; AMARAL SOBRINHO, N. M. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, 2001.

REICH, G. T. Production of carbon and potash from molasses distillers' stillage. **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 233-251, 1945.

RIAZA, J.; ÁLVAREZ, L.; GIL, M. V.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Effect of oxy-fuel combustion with steam addition on coal ignition and burnout in an entrained flow reactor. **Energy**, v. 36, p. 5314-5319, 2011.

RIAZA, J.; GIL, M. V.; ÁLVAREZ, L.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Oxy-fuel combustion of coal and biomass blends. **Energy**, v. 41, p. 429-435, 2012.

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. Towards Proalcool II – a review of the brazilian bioethanol programme. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 115-124, 1998.

SAAVEDRA, F.; KARÁCSONYI, S.; ALFÖLDI, J. Studies of the polysaccharides of sugarcane (*Saccharum officinarum*): structural features of the water-insoluble D-xylanes. **Carbohydrate Research**, n. 180, p. 61-71, 1988.

SANTOS, D. H.; SILVA, M. A.; TIRITAN, C. S.; FOLONI, J. S. S.; ECHER, F. R. Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 443-449, 2011.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha da cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108-114, 2007.

SINGHANIA, R. R.; PARAMESWARAN, B.; PANDEY, A. Plant-based biofuels – an introduction. In: PANDEY, A. (Ed.). **Handbook of plant-based biofuels**. Boca Raton: CRC Books, 2009. Chap. 1, p. 3-12.

SOCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. S.; COSTA, B.; WOICIECHOWSKI, A. L.; CARVALHO, J. C.; MEDEIROS, A. B. P.; FRANCISCO, A. M.; BONOMI, L. J. Brazilian biofuel program: an overview. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, p. 897-904, 2005.

SUTTON, D.; KELLEHER, B.; ROSS, J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 155-173, 2001.

TROTT, R. R. Clarification and decolorization processes. In: CLARKE, M. A.; GODSHALL, M. A. (Ed.). **Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane**. Amsterdam: Elsevier, 1988. Chap. 17, p. 265-291. (Sugar series, v. 9).

VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Combustion behavior of biomass fuels and their blends with lignite. **Thermochimica Acta**, v. 526, p. 192-199, 2011.

VYAZOVKIN, S. Some basics en route to isoconversional methodology. In: _____ **Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes**. New York: Springer, 2015. Chap 1, p. 1-25.

WALL, T.; LIU, Y.; SPERO, C.; ELLIOTT, 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.

WANJUN, T.; DONGHUA, C. An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion. **Thermochimica Acta**, v. 433, p. 72-76, 2005.

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

APÊNDICE A – Artigo completo publicado em periódico

O artigo intitulado “Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends” publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry no ano de 2015 encontra-se nas próximas páginas. Esse artigo foi apresentado em forma de painel no 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC-11), realizado em agosto de 2014 em Espoo, Finlândia.

Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends

Daniel R. da Silva · Marisa S. Crespi ·
Paula C. G. M. Crnkovic · Clovis A. Ribeiro

Received: 7 October 2014 / Accepted: 2 February 2015 / Published online: 3 March 2015
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract The aim of this work was on the thermal characterization of wastes of the sugarcane industry, such as bagasse, filter cake and vinasse, in both forms: pure and blended. Thermogravimetric analysis (TG), derivative thermogravimetric (DTG) and differential thermal analysis (DTA) were used for the evaluation of the thermal behavior of the samples under four different atmospheres: N_2 , CO_2 , N_2/O_2 and CO_2/O_2 . Comparison of thermal behavior of the samples under combustion (N_2/O_2) and oxy-combustion (CO_2/O_2) reveals that replacing N_2 by CO_2 causes displacement of mass loss steps to higher temperatures and increases some DTG peaks. Higher heat capacity of carbon dioxide and higher partial pressure of CO_2 molecules in relation to N_2 ones explain these observations. Under CO_2 (100 %) environment, an endothermic event—due to CO release—is observed at around 900 °C, which is attributed to the reverse Boudouard reaction. Interestingly, in all samples, when vinasse is present, such endothermic event starts at lower temperature (~ 700 °C), which can be understood as a reaction catalyzed by the high potassium content in the vinasse. Synergistic effect studies indicated that bagasse improved reactivity of blends due to its higher volatile content. Since there are no reports regarding the thermal characterization of wastes of the sugarcane industry under combustion, oxy-combustion and gasification atmospheres, this work establishes an important database

for the study of similar types of biomass in the field of bioenergy.

Keywords Bagasse · Vinasse · Filter cake · Thermal analysis · Oxy-combustion · Gasification

Introduction

The energetic demand is increasing due to population growth and industrialization. Conventional energy sources have limited reserves and should not last much longer [1]. It is estimated that current reserves of coal, oil and natural gas will last for another 218 years, 41 years and 63 years, respectively, if the present demand remains constant [2–4].

There are several promising solutions to decrease greenhouse gas emissions and further increasing energy efficiency. New technologies have been proposed to reduce CO_2 emissions, such as oxy-fuel combustion. In this process, the fuel is burnt in a rich oxygen environment and the recycling process provides the increasing of the CO_2 concentration, ready to be trapped [5].

The use of biomass in the oxy-fuel combustion process could be considered as the sink for CO_2 [6]. However, many technical and scientific features must be elucidated since it is a relatively new field of energy generation [7]. A plentiful biomass in Brazil is sugarcane and the wastes generated by sugarcane mills. Bagasse and filter cake are solid by-products of sugar and ethanol production [8]. Vinasse is a liquid waste from alcoholic fermentation of sugarcane juice for ethanol production [9].

The use of bagasse as a fuel depends on its heating capacity, which is consequence of its physical–chemical composition. Energy generation from bagasse is well established for decades in Brazil. Vinasse and filter cake

D. R. da Silva · M. S. Crespi · P. C. G. M. Crnkovic ·
C. A. Ribeiro (✉)
Institute of Chemistry, São Paulo State University (UNESP),
R. Prof. Francisco Degni 55, Araraquara, SP, Brazil
e-mail: ribeiroc@iq.unesp.br

P. C. G. M. Crnkovic
University of São Paulo (USP), Av. Trabalhador São-carlense
400, São Carlos, SP, Brazil

have been usually applied as fertilizers on sugarcane crops due to their high concentration of phosphorous and potassium [10]. However, such activity might cause several changes in soil such as elevation of pH, salinization and leaching of metals to underground waters [11, 12]. An alternative use of these wastes is anaerobic digestion for biogas generation [13]. Despite promising results, this process still presents some drawbacks like production of corrosive gases such as H₂S [14].

The incomplete combustion of biomass generates substantial amounts of several pollutants such as CO and particulate matter [15]. Furthermore, low efficiency of the process, ash sinterization and fouling in addition to large quantities of ashes produced by some biomasses are problems regarding this process [16]. Also, biomass presents lower amounts of carbon, lower heating values and higher contents of oxygen in relation to fossil fuels [13]. Finally, the presence of alkali metals and chlorine in biomass may derail the use of produced ashes in construction materials [17]. Chlorine present in the ashes interacts with alkali metals, enhancing their mobility by the generation of alkali chlorides with low melting points. Such compounds leave the ashes as volatile gases that cause direct corrosion by accelerating the oxidation of metal alloys [18, 19].

Co-firing of coal and biomass blends is one of the most promising alternatives to use renewable fuels due to high efficiency and low financial investment of the process. Since biomass and coal present quite different composition, such technique reduces CO₂, NO_x and SO_x emission levels in relation to coal-fired power plants [20]. Also, it minimizes wastes generation and decreases fuel costs, soil and water pollution. The existing coal power plants could be used for such purpose [21, 22]. Besides, the catalytic role of alkali and alkaline earth metals on pyrolysis and gasification of carbon is known for decades. Sodium and, mainly, potassium present higher catalytic activity among these metals [23–26]. Several reports related to the gasification of coal/biomass blends noticed such catalytic effect when a biomass rich in Na or K was employed [27–29].

Regarding biomass/biomass blends, Gil et al. [30] studied the combustion characteristics of pellets prepared from several sources of biomass (pine, chestnut and eucalyptus sawdust, cellulose residue, coffee husks and grape waste), pure and blended. They detected intermediate combustion profiles for the blends in relation to the raw samples by TG–DTG. Lajiji et al. [31] observed similar trends of thermal behavior for pellets constituted by blends of pine sawdust and olive waste in N₂ and synthetic air. Also, the authors noticed that, by adding olive waste to pine sawdust, the reactivity of the blend was improved due to higher volatile content of olive waste. Jiríček et al. [32], when burning biomass blends, observed that the addition of lignin (20–40 % ratio) to wheat straw modified

volatilization rates, which affected oxidation, in an air–oxygen atmosphere by TG. Also, heat was released more continuously when co-firing lignin and wheat straw.

However, burning blends containing different sources of biomass are an important and promising field on pyrolysis, combustion and oxy-combustion processes. This study evaluated the thermal behavior of bagasse, filter cake, vinasse and their blends in typical atmospheres of pyrolysis, combustion and oxy-combustion. Some of the studied samples were also heated in a typical gasification atmosphere, and their thermal degradation profiles were investigated. Synergism between constituents of a blend was determined in order to estimate the interactions among volatiles and produced char during thermal decomposition.

Experimental

Sample preparation

Bagasse, filter cake and vinasse were obtained from sugarcane mills situated near Araraquara city (–21°47′40″S, 48°10′32″W, elevation of 664 m), São Paulo state, Brazil. The sugarcane plants (*Saccharum officinarum*) were harvested at an age of 12 months, approximately. They were milled in sugarcane mills, removing the juice out of the shredded pulp (bagasse), which was used in this study. The juice, after several steps, generates, as by-products, filter cake (from sugar production) and vinasse (from ethanol production).

All samples were prepared by washing with distilled water at room temperature (except vinasse) and drying at 80 °C to remove moisture. Then, they were ground or milled by a hand mortar followed by sieving to obtain particles with dimensions around 90 μm. For thermal characterization, the samples were mixed (1:1 w/w) in order to compare with original samples forming the following binary blends: bagasse + filter cake (B + Fc), bagasse + vinasse (B + V) and filter cake + vinasse (Fc + V).

In order to verify the occurrence of a catalytic effect of potassium on the reverse Boudouard reaction by thermal analysis, this metal was added to demineralized bagasse according to the procedure described by Jones et al. [33] with some adaptations. A mass of milled bagasse was heated to 60 °C for 5 h in 500 mL of HCl 2 mol L^{–1} under stirring. Then, the sample was filtered and washed in order to remove chloride ions. The demineralized bagasse was dried at 60 °C until no variation of mass was detected. A solution of 1 % potassium biphthalate was added to the sample, and the system was kept under stirring at room temperature for a week. Finally, the obtained K-enriched bagasse was filtered and dried.

Sample digestion

A mass of 1.00 g of original samples was digested in a 2012 Digestor FOSS Tecator[®] according to the procedure proposed by Jesus et al. [34]. A volume of 10.0 mL of concentrated HNO₃ was added to each sample, and the flasks were kept covered for 16 h at room temperature. Then, they were heated at 140 °C until total vaporization of the solvent. Another 10.0 mL of concentrated HNO₃ was added, and a 30 % H₂O₂ solution was slowly dropped into the reaction tubes until evolution of nitrous fumes ceased, resulting in a colorless solution which indicated the ending of digestion procedure.

The digested samples were cooled at room temperature, filtered and diluted in volumetric flasks (100 mL). They were stored in refrigerator for the determination of inorganic matter by: flame photometry (Micronal[®] B262 Flame Photometer)—Na and K; atomic absorption spectrophotometry (Varian[®] SpectrAA 240 FS)—Al, Ca, Fe and Mg; vis-spec (Femto[®] 435 spectrophotometer)—P.

FT-IR spectra

FT-IR spectra of samples were acquired by using a Perkin-Elmer[®] Spectrum 2000 spectrophotometer. The pellets were made by mixing each biomass sample with KBr at a 10:1 (m/m) ratio. The obtained spectrum for each sample was the average of 16 scans in the IR range of 4000–400 cm⁻¹ at 2-cm⁻¹ spectral resolution.

Thermal characterization

Thermogravimetric, derivative thermogravimetric and differential thermal analysis (TG, DTG and DTA, respectively) were performed by a TA Instruments[®] SDT-2960 Simultaneous DTA/DTG. For pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies, N₂, synthetic air and CO₂/O₂ (8:2 v/v) atmospheres were employed at a flow of 100 mL min⁻¹. Also, thermal behavior of bagasse, vinasse, B + Fc blend and K-enriched bagasse in CO₂ atmosphere was studied. Mass of 6.0 ± 0.5 mg of each sample was heated from room temperature to 600 °C at a 20 °C min⁻¹ rate. When CO₂ atmosphere was employed, samples were heated from room temperature to 1000 °C (1100 °C when K-enriched bagasse was employed) at a heating rate 30 °C min⁻¹.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed by a TA Instruments[®] DSC 2910. Sample mass of 3.0 ± 0.5 mg was heated from room temperature to 600 °C at a 20 °C min⁻¹ rate in static air atmosphere.

Evaluation of synergistic effect

In order to determine whether a synergistic effect between blend constituents actually occurred, an experimental DTG curve of that blend was compared to an estimated one, which was plotted as a sum of mass loss rates of each constituent of the blend according to the following equation (Eq. 1) [35]:

$$(dm/dT)_{AB} = X_A(dm/dT)_A + X_B(dm/dT)_B \quad (1)$$

where $(dm/dT)_A$ and $(dm/dT)_B$ are the mass loss rates of blend constituents (A and B) of the blend AB and X_A and X_B are their mass fractions. In this study, only binary blends (1:1 m/m ratio) were used; therefore, $X_A = X_B = 0.5$.

Results and discussion

Sample composition

As shown in Table 1, high concentrations of sodium and potassium were detected in vinasse, according to many reports regarding the use of that waste as a fertilizer [8, 36]. Due to its high phosphorous content, filter cake can also be employed for that purpose as well [37]. Although its ashes have been applied to soil fertilization [38], bagasse showed the lowest concentrations of those elements when compared to the other samples.

Regarding other elements, filter cake presented high concentration of Al and Fe. Vinasse presented a great concentration of Mg and Na. The high Ca concentration observed in both samples was due to the addition of Ca(OH)₂ to the juice for the production of sugar and ethanol.

FT-IR

Data acquired by FT-IR (Fig. 1) revealed that, as expected, all studied samples had similar organic composition.

Table 1 Element concentrations in dry samples

Chemical element	Concentration/g kg ⁻¹ (dry basis)		
	Bagasse	Filter cake	Vinasse
Al	0.276 ± 0.049	8.141 ± 0.084	0.804 ± 0.020
Ca	0.415 ± 0.028	15.50 ± 1.752	22.90 ± 1.997
Fe	0.403 ± 0.021	12.33 ± 0.311	1.477 ± 0.008
K	0.995 ± 0.070	4.406 ± 0.474	0.110 ± 0.058 ^a
Mg	0.275 ± 0.011	2.196 ± 0.137	8.547 ± 0.027
Na	0.522 ± 0.065	1.272 ± 0.122	21.90 ± 1.058
P	0.127 ± 0.003	3.718 ± 0.693	1.901 ± 0.092

^a ×10³

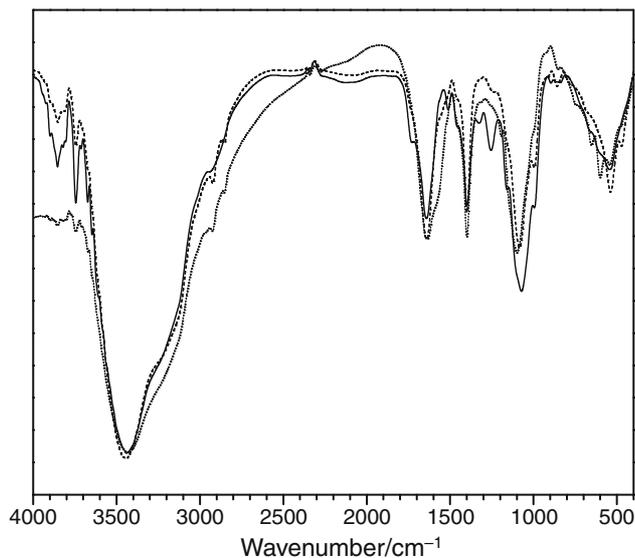


Fig. 1 FT-IR spectra of bagasse (*line*), filter cake (*dashed line*) and vinasse (*dotted line*)

Stretchings and scissorings related to carbonyl and hydroxyl functional groups were observed. Also, C–C and C–H stretchings associated with aromatic rings and aliphatic chains, respectively, typical of any biomass [39] were detected. Interpretation of the spectra is discussed in Table 2.

Thermal behavior of the samples

TG curves of the original samples are shown in Fig. 2. All samples presented moisture loss ($T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) and decomposition of organic matter in three steps of mass loss. Higher ash contents detected for filter cake and vinasse (47 and 40 %, respectively) in relation to bagasse (5 %). Also, vinasse started to decompose at a lower temperature than other samples, probably due to the absence of fibers in its structure, which favored degradation of the organic content. Furthermore, TG curves for the blends showed an intermediate trend in comparison with pure samples in every studied atmosphere. An intermediate thermal behavior in N_2/O_2 and CO_2/O_2 environments was also observed for all blends since they were constituted in a 1:1 mass ratio.

Figures 3 and 4 display the TG curves obtained for the pure samples in synthetic air and CO_2/O_2 atmospheres, respectively. In both conditions, vinasse showed the same trend as previously observed in N_2 : sample decomposition started early (around $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ in synthetic air and CO_2/O_2) in comparison with bagasse and filter cake (above $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ in same conditions).

Also, from DTG curves, it was noticed that all studied samples presented four mass loss steps: First, there was moisture loss until $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ approximately; then, it was

Table 2 Interpretation of FT-IR spectra of samples

Wavenumber/ cm^{-1}	Attribution
4000–3600	O–H stretching (free phenols and alcohols)
3600–3400	N–H asymmetric stretching
3400–3100	C–H stretching of $=\text{CH}_2$
3000–2900	C–H stretching of $-\text{CH}$ (methyl and methylene)
1800–1700	C=O stretching (non-conjugated ketones, carbonyl and esters)
1700–1600	C=O stretching (aromatic and p-substituted ketones)
1600–1550	C=O stretching coupled with aromatic rings vibrations
1550–1500	Aromatic rings vibrations
1500–1450	C–H asymmetric deformation ($-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$)
1450–1400	Aromatic rings vibrations coupled with C–H scissoring
1400–1300	C–H stretching (aliphatic C–H of CH_3 and phenolic O–H)
1300–1200	Condensation of S and G rings
1150–1100	C=O deformation (conjugated esters)
1100–1000	C–O deformation (secondary alcohols and aliphatic esters)
1000–950	C–H rocking (aromatic C–H), C–O deformation (primary alcohols) and C–H stretching
950–900	C–H angular deformation (CH sp)
900–850	C–H angular deformation (aromatic rings)
850–800	C–H angular deformation (G unit)
800–750	CH_2 vibration
650–600	OH angular deformation
600–500	C–C planar deformation
500–450	C–Cl angular deformation

observed a peak with a shoulder at $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ regarding to hemicellulose and cellulose decomposition steps; finally, a peak at $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ emerged, related to degradation of the remaining lignin. Presence of CO_2 in the furnace atmosphere caused a displacement of the mass loss steps to higher temperatures for all samples.

Although a displacement of DTG peaks to higher temperatures was noticed, their intensities were increased for some samples in CO_2/O_2 atmosphere. Partial pressure of CO_2 affected the release of gaseous products, making such reactions faster than in N_2/O_2 . Figure 5 shows a comparison between DTG curves in both atmospheres of bagasse.

DTA peaks (mainly the last one) were also displaced to higher temperatures in CO_2/O_2 (Fig. 6). Such feature was more pronounced in B + V and Fc + V blends. Furthermore, the intensity of DTA peaks was increased for some samples. Figure 6a, b compares DTA curves of B + V and Fc + V blends, respectively, in both atmospheres.

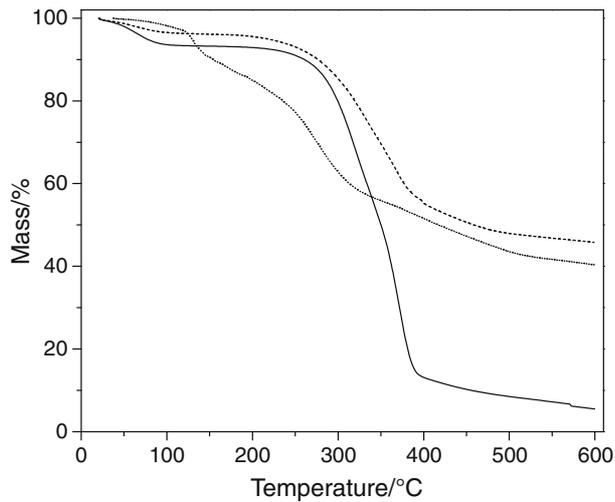


Fig. 2 TG curves in N_2 of bagasse (line), filter cake (dashed line) and vinasse (dotted line)

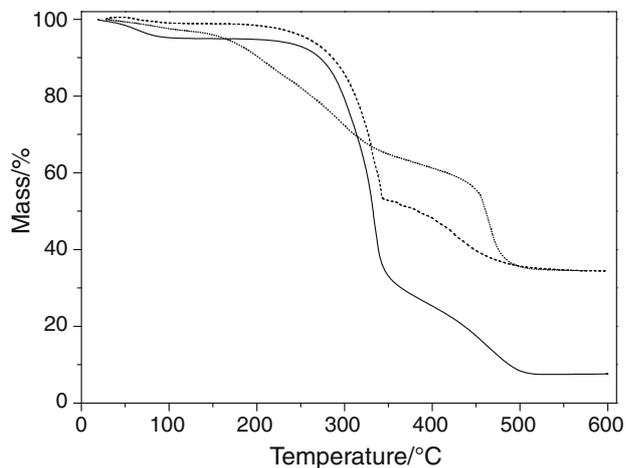


Fig. 3 TG curves in synthetic air of bagasse (line), filter cake (dashed line) and vinasse (dotted line)

Similar DSC profiles were observed for each sample (Fig. 7). In the beginning, there was an endothermic peak until around 150 °C (moisture loss). Later, two exothermic shoulders emerged. The first one (180–430 °C) was related to oxidative decomposition of cellulose and hemicellulose, whereas the second one (430–above 600 °C) was associated with the degradation of lignin and char oxidation. Also, it was noticed that the second exothermic peak was, for all samples, more intense than the first. Since a high heating rate (20 °C min⁻¹) was employed for the experiments, release of volatiles at the beginning of thermal decomposition was not favored. However, there was an inducement of char oxidation which caused an increase in second peak's intensity. These events have been reported

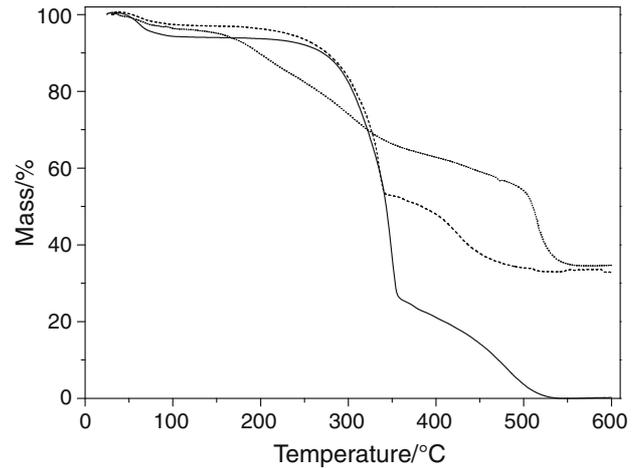


Fig. 4 TG curves in CO_2/O_2 of bagasse (line), filter cake (dashed line) and vinasse (dotted line)

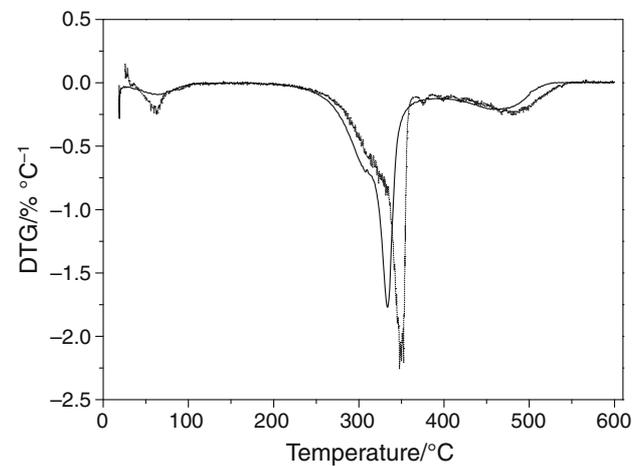


Fig. 5 DTG curves in N_2/O_2 (line) and CO_2/O_2 (dotted line) of bagasse

recently in a study which determined the influence of the heating rate in DSC analysis [40].

Blends showed resembling profiles (an endothermic peak followed by two exothermic shoulders) only with increased intensity than observed for original samples. Besides, there was a displacement of the second exothermic shoulders to lower temperatures when vinasse was a blend constituent. Such event, which ended above 600 °C for the original sample of vinasse, showed maximum peak intensity between 460 °C and 505 °C for the blends B + V and Fc + V.

In CO_2 atmosphere, vinasse started to decompose in lower temperatures than bagasse, as previously seen in N_2 , N_2/O_2 and CO_2/O_2 (Fig. 8). However, a mass loss step between 700 and 850 °C appeared which was not observed

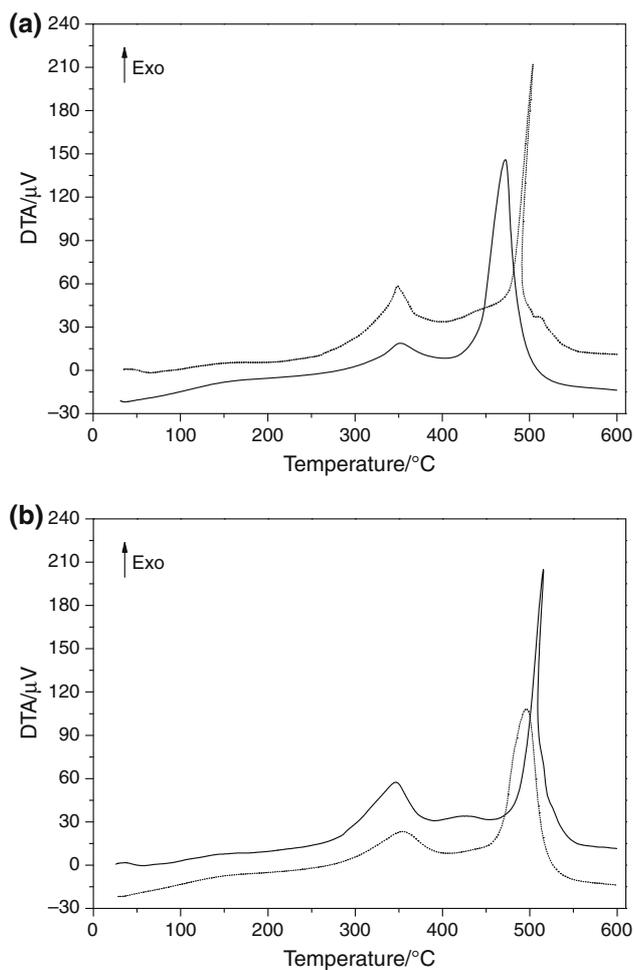
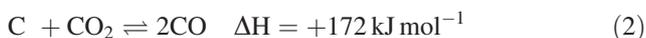


Fig. 6 DTA curves in N_2/O_2 (line) and CO_2/O_2 (dotted line) of **a** B + V and **b** Fc + V

for bagasse. The DTA curve of vinasse showed an endothermic peak at that temperature interval.

Several works on coal gasification [24–26, 41, 42] reported that presence of alkali and alkaline earth metals (mainly potassium) catalyzed the reverse Boudouard reaction (Eq. 2), one of the most important in that process which yields CO. Boudouard equilibrium is the following:



This reaction is highly endothermic and produces carbon monoxide at a significant rate only at high temperatures (above 900 °C). Nevertheless, when carbonates containing such metals are present, that reaction can take place at lower temperatures ($T > 700$ °C), near fusion points of that carbonates [43].

In that catalytic process, the carbonate (K_2CO_3) is bonded to the char surface. When heated in CO_2 atmosphere, oxygen atoms of the carbonate react with surface carbon atoms producing CO and generating a reduced

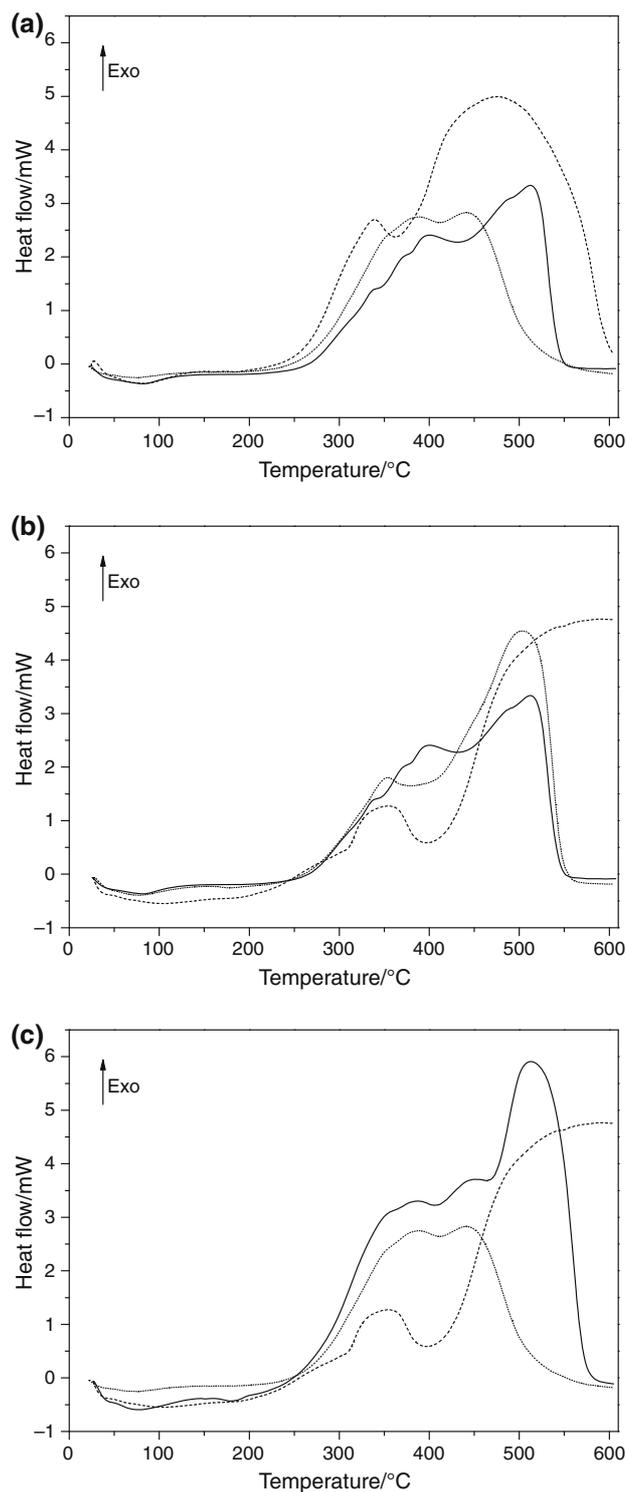


Fig. 7 DSC curves of **a** bagasse (line), filter cake (dashed line) and B + Fc (dotted line); **b** bagasse (line), vinasse (dashed line) and B + V (dotted line); **c** filter cake (line), vinasse (dashed line) and Fc + V (dotted line)

potassium complex. CO_2 from the atmosphere oxidizes such reduced complex forming a new complex ($-COK$) and releasing carbon monoxide. Around 800 °C, potassium

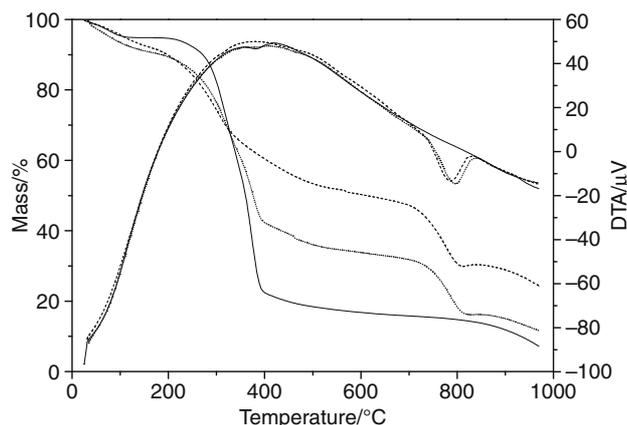


Fig. 8 TG and DTA curves for bagasse (line), vinasse (dashed line) and B + V (dotted line) in CO_2 atmosphere

evaporates and the catalytic process comes to a halt [44]. Thus, due to the high potassium content detected in vinasse by flame photometry (110 g kg^{-1}), possibly a similar process could occur in that sample.

B + V blend showed an intermediate behavior in relation to the original samples. Notwithstanding, as noticed in vinasse, the blend started early to decompose in relation to bagasse and an endothermic mass loss step took place around 750°C .

Bagasse presented a very similar trend as observed in N_2 . However, at 600°C , about 18 % of the sample still remained in CO_2 , while only 5 % were detected in N_2 atmosphere. Presence of CO_2 in the environment affected the release of volatiles and, later, decomposition of the produced char resulting in a larger mass of sample at the same temperature.

When K-enriched bagasse was heated in CO_2 atmosphere (Fig. 9), it was observed the same TG profile previously detected for bagasse until around 400°C . Then, a mass loss stage appeared and it was observed until 600°C due, possibly, to biphthalate degradation. Finally, another mass loss stage associated with an endothermic peak was detected. This peak had low intensity and presented its apex at, approximately, 990°C . As previously described, when the samples of vinasse and B + V blend were heated in the same conditions, we believe that a similar process occurred for K-enriched bagasse. After addition of potassium biphthalate, bagasse presented the same endothermic peak at a higher temperature than the observed for vinasse and B + V blend. Probably, such trend happened due to a lower concentration of potassium in the K-enriched bagasse sample (comparing to vinasse and B + V blend) since a 1 % potassium biphthalate solution was used for that procedure. However, more studies need to be done in order to verify such observations. Nevertheless, probably,

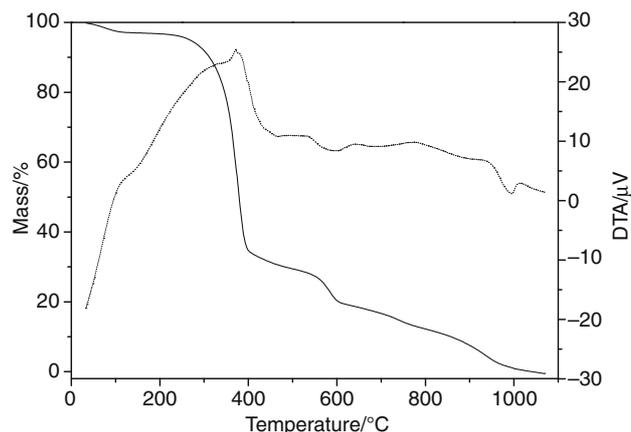


Fig. 9 TG (line) and DTA (dotted line) curves for K-enriched bagasse in CO_2 atmosphere

the reverse Boudouard reaction was catalyzed after addition of potassium to bagasse.

Evaluation of synergistic effect

It was not observed noticeable changes regarding to DTG curves profiles of blends in N_2 environment as can be seen by Fig. 10a. Every studied blend presented an experimental DTG curve very resembling to the estimated one in that atmosphere.

Blends that contained bagasse presented such changes, both in synthetic air and in CO_2/O_2 . When bagasse was added to filter cake, an increase in intensity of the second decomposition step peak (around 340°C) was detected. Such increment was not estimated in both atmospheres (Fig. 10b, c). B + V blend showed, apart from a more intense peak, displacement of the third mass loss step which emerged nearly 440°C in synthetic air and 510°C in CO_2/O_2 (Fig. 10d, e).

These events denoted an increase in reactivity of such samples which was probably caused by higher content of volatiles belonging to bagasse. The weaker covalent bonds of those molecules cleaved yielding free radicals. When they reacted with filter cake or vinasse, the decomposition reactions were favored in a process very similar to biomass–coal blends as reported in some studies [45].

Nevertheless, Fc + V blend did not show an increase in reactivity mainly for lower volatile content compared to bagasse. Moreover, it was observed in synthetic air environment: a decrease in peak intensities referring to the first two mass loss steps (approximately 300°C) and a displacement of the third mass loss peak (around 490°C) to higher temperatures than estimated (Fig. 10f). Possibly, occurred retention of volatiles by inorganic compounds, present in both constituents of the blend, yielded

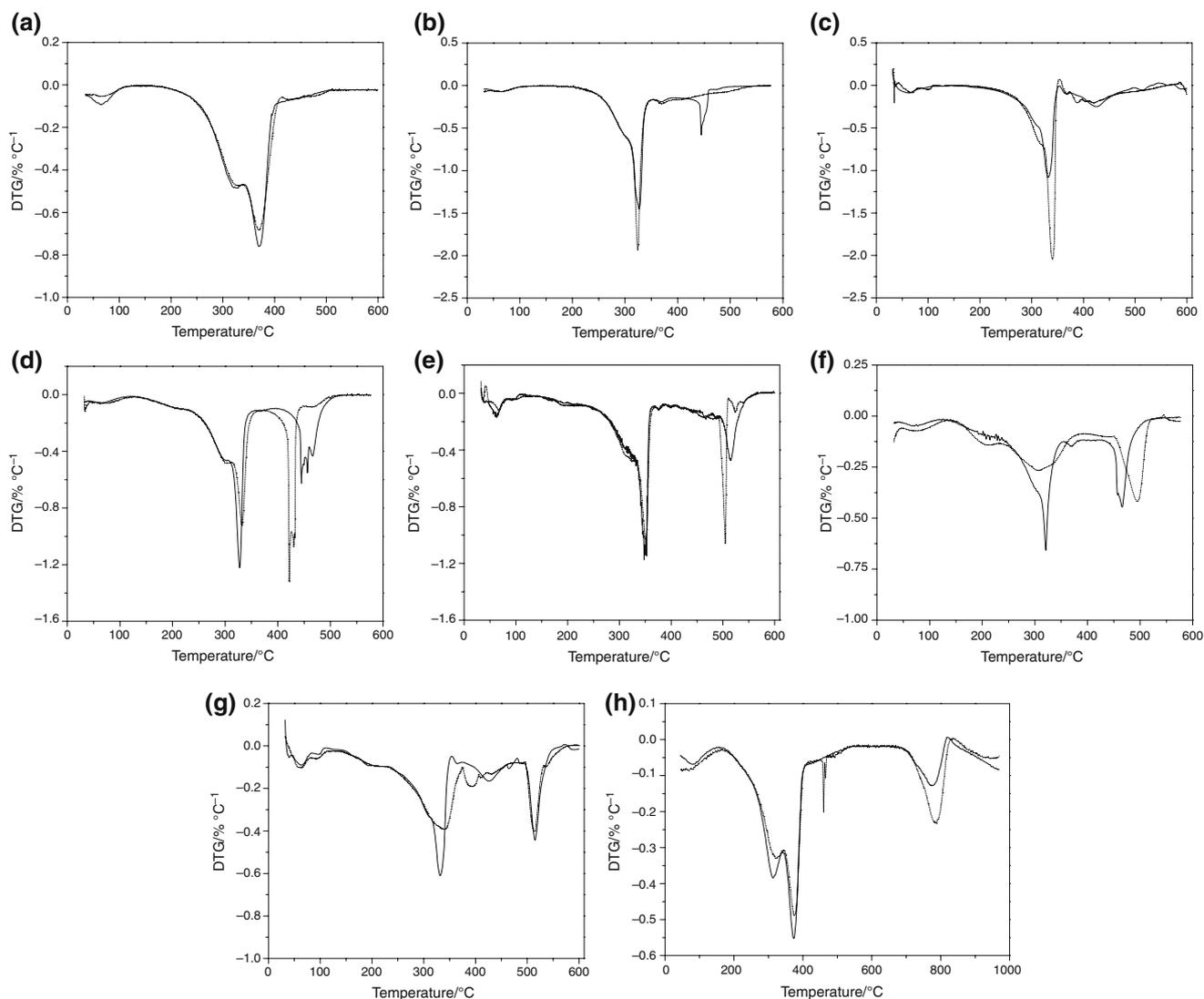


Fig. 10 Estimated (*line*) and experimental (*dotted line*) DTG curves of B + Fc in **a** N₂; **b** N₂/O₂; **c** CO₂/O₂; B + V in **d** N₂/O₂; **e** CO₂/O₂; Fc + V in **f** N₂/O₂; **g** CO₂/O₂; **h** B + V in CO₂

secondary carbonates [46] and, thereby, delayed this decomposition step. In CO₂/O₂ atmosphere was noticed some decrease in first peak intensity (around 320 °C). Still, the second peak of the experimental DTG curve presented a very like behavior of the estimated curve which denoted the absence of synergism between blend constituents (Fig. 10g).

In CO₂ atmosphere, the B + V blend showed a decrease in DTG peak intensity for the first and second decomposition steps (<400 °C) when the experimental curve profile is compared to the estimated one (Fig. 10h). However, there was a increase in intensity of the last experimental DTG peak (~790 °C) combined with a displacement to higher temperatures of such peak (approximately, 10 °C increment).

Again, probably, the higher content of volatiles due to the addition of bagasse to vinasse played a crucial role in

those events. First, the CO₂ molecules exerted a higher partial pressure on volatiles, which made their release slower in relation to the other studied atmospheres. Then, around 790 °C, a greater content of carbon was available to be converted to CO by the reverse Boudouard reaction, thus, increasing the experimental DTG peak intensity. Furthermore, despite containing half of vinasse mass and, consequently, half of potassium concentration, the DTG peak intensity of the blend was very resembling to the one detected for the vinasse sample in the same conditions (−0.232 % °C^{−1} and −0.244 % °C^{−1}, respectively) for such decomposition step. Therefore, it is very likely that the process of thermal decomposition in CO₂ atmosphere of the B + V blend is analogous to co-gasification of coal (or petroleum coke) and biomass blends [27–29].

Conclusions

When bagasse was mixed with the other samples (B + Fc and B + V), the last mass loss step began at lower temperatures when compared to Fc + V blend. A higher content of volatiles, mainly released by bagasse, reacted with the produced char and induced blend decomposition. Such observation is very resembling to the co-firing of coal–biomass or low rank–high rank coal blends, in which the blend constituent with high content of volatiles promotes char decomposition.

Displacement of mass loss steps to higher temperatures in oxy-combustion atmosphere in relation to combustion atmosphere was caused by higher heat capacity of CO₂ when compared to N₂. Furthermore, some of these steps presented a higher decomposition rate due to the increment of partial pressure associated with carbon dioxide molecules. Thus, variation of reaction atmosphere affected heat transfers and kinetics, which are relevant points regarding new technologies.

Vinasse decomposition initiated at lower temperatures than other samples in every studied atmosphere. Possibly, because of lack of fibers in its composition and different interactions between organic and inorganic matter in that sample, the thermal stability of vinasse was lower than bagasse and filter cake. Therefore, sample morphology should be taken into account since it affects directly its thermal behavior.

Although a greater heat flow was detected for all blends in relation to pure samples, only in blends with bagasse as a constituent (B + Fc and B + V) occurred synergetic interactions that favored their thermal decomposition in combustion and oxy-combustion atmospheres. Since more volatiles were present in such blends, their reactivity was increased and allowed char oxidation to take place at lower temperatures.

Probably, in CO₂ atmosphere, the reverse Boudouard reaction could have been catalyzed by potassium in vinasse. Combining such waste with a biomass rich in volatile matter (bagasse) presented an increase in reactivity in a process analogous to co-gasification of coal and biomass blends. Also, due to its higher moisture content, it could be easily mixed with other types of biomass. Hence, synergistic interactions between vinasse and other types of biomass will be evaluated on next studies.

Acknowledgements The authors are grateful to the Institute of Chemistry (IQ/Car) of UNESP and University of São Paulo (USP). We would like to thank the sugarcane mills for providing the samples used in this work. The main author would like to acknowledge CAPES for financial support.

References

- Adhikari DK, Seal D, Saxena C, Goyal HB. Biomass based fuel/energy. *J Petrotech Soc.* 2006;3(1):28–42.
- Goyal HB, Saxena C, Seal D. Thermochemical conversion of biomass to liquids and gaseous fuels. In: Pandey A, editor. *Handbook of plant-based biofuels*. Boca Raton: CRC Books; 2009. p. 30–1.
- Chen G, Andries J, Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Convers Manage.* 2003;44:2289–96.
- Hansen J, Ruedy R, Glascoe J, Sato M. GISS analysis of surface temperature change. *J Geophys Res.* 1999;104:30997–1002.
- Wall T, Liu Y, Spero C, Elliott 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. *Chem Eng Res Des.* 2009;87:1003–16.
- Arias B, Pevida C, Rubiera F, Pis JJ. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion. *Fuel.* 2008;87:2753–9.
- Toftegaard MB, Brix J, Jensen PA, Glarborg P, Jensen AD. Oxy-fuel combustion of solid fuels. *Prog Energy Combust Sci.* 2010;36:581–625.
- Barnes AC. *The sugar cane*. London: Leonard Hill; 1964. p. 365–6.
- Mutton MA, Rossetto R, Mutton MJR. Utilização agrícola da vinhaça. In: Cortez LAB, coordinator. *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. São Paulo: Blücher; 2010. p. 423–40.
- Ramalho JF, Amaral Sobrinho NM. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. *Revista Floresta e Ambiente.* 2001;8(1):120–9.
- Agarwal CS, Pandey GS. Soil pollution by spent wash discharge: depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. *J Environ Biol.* 1994;15:49–53.
- Silva MAS, Griebeler NP, Borges LC. Uso da vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* 2007;11(1):108–14.
- Demirbas A. Fuels from biomass. In: Demirbas A, editor. *Biorefineries: for biomass upgrading facilities*. London: Springer; 2010. p. 33–73.
- Cortez LAB, Silva A, Lucas J Jr, Jordan RA, Castro LR. Biodigestão de efluentes. In: Cortez LAB, Lora ES, editors. *Biomassa para energia*. Campinas: Editora da UNICAMP; 2007. p. 493–529.
- González JF, García CMG, Ramiro A, González J, Sabio E, Gañán J, Rodríguez MA. Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. *Biomass Bioenerg.* 2004;27(2):145–54.
- Öhman M, Boman C, Hedman H, Nordin A, Bostrom D. Slagging tendencies of wood pellet ash during combustion in residential pellet burners. *Biomass Bioenerg.* 2004;27(6):585–96.
- Nussbaumer T. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction. *Energy Fuels.* 2003;17:1510–21.
- Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam-Johansen K, Baxter LL. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energy Combust Sci.* 2000;26:283–98.
- Backman R, Khalil RA, Todorovic D, Skreiberg O, Becidan M, Goile F, Skreiberg A, Sorum L. The effect of peat ash addition to demolition wood on the formation of alkali, lead and zinc compounds at staged combustion conditions. *Fuel Process Technol.* 2013;105:20–7.

20. Demirbas A. Sustainable cofiring of biomass with coal. *Energy Convers Manag.* 2003;44:1465–79.
21. Biagini E, Lippi F, Petarca L, Tognotti L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. *Fuel.* 2002;81:1041–50.
22. Baxter L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel.* 2005;84:1295–302.
23. Wigmans ST, Göebel JC, Moulijn JA. The influence of pre-treatment conditions on the activity and stability of sodium and potassium catalysts in carbon–steam reactions. *Carbon.* 1983; 21(3):291–301.
24. Veraa MJ, Bell AT. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. *Fuel.* 1978;57:194–200.
25. Yokoyama S, Miyahara K, Tanaka K, Takakuwa I, Tashiro J. Catalytic reduction of carbon dioxide. 1. Reduction of carbon dioxide with carbon carrying potassium carbonate. *Fuel.* 1979; 58:510–4.
26. Mckee DW, Spiro CL, Kosky PG, Lamby EJ. Catalysis of coal char gasification by alkali metal salts. *Fuel.* 1983;62(2):217–20.
27. Krerkkaiwan S, Fushimi C, Tsutsumi A, Kuchontara P. Synergistic effect during co-pyrolysis/gasification of biomass and sub-bituminous coal. *Fuel Process Technol.* 2013;115:11–8.
28. Lahijani P, Zainal ZA, Mohamed AR, Mohammadi M. CO₂ gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresour Technol.* 2013;144:288–95.
29. Nemanova V, Abedini A, Liliedahl T, Engvall K. Co-gasification of petroleum coke and biomass. *Fuel.* 2014;117:870–5.
30. Gil MV, Oulego P, Casal MD, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour Technol.* 2010;101:8859–67.
31. Lajiji M, Limousy L, Jeguirim M. Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropellets from olive mill by-products/sawdust blends. *Fuel Process Technol.* 2014; 1126:215–21.
32. Jirček I, Rudasová P, Zemlová T. A thermogravimetric study of the behavior of biomass blends during combustion. *Acta Polytch.* 2012;52(3):39–42.
33. Jones JM, Darvell LI, Bridgeman TG, Pourkashanian M, Williams A. An investigation of thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. *Proc Combust Inst.* 2007;31:1955–63.
34. Jesus HC, Costa EA, Mendonça ASF, Zandonade E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Quim Nova.* 2004;27(3):376–86.
35. Kastanaki E, Vamvuka D, Grammelis P, Kakaras E. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization. *Fuel Process Technol.* 2002;77:159–66.
36. Glória NA. Utilização agrícola da vinhaça. *Brasil Açucareiro.* 1975;86:11–7.
37. Bhosale PR, Chonde SG, Nakade DB, Raut PD. Studies on physico-chemical characteristics of waxed and dewaxed pressmud and its effect on water holding capacity of soil. *ISCA J Biol Sci.* 2012;1(1):35–41.
38. Carlson CL, Adriano DC. Environmental impacts of coal combustion residues. *J Environ Qual.* 1993;22:227–47.
39. Kumar R, Mago G, Balan V, Wyman CE. Physical and chemical characterization of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresour Technol.* 2009;100: 3948–62.
40. Chen H, Liu N, Fan W. Two-step consecutive reaction model of biomass thermal decomposition by DSC. *Acta Physicochim Sin.* 2006;22(7):786–90.
41. Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Process Technol.* 2001;73:155–73.
42. Vamvuka D, Karouki E, Sfakiotakis S, Salatino P. Gasification of waste biomass chars by carbon dioxide via thermogravimetry—effect of catalysts. *Combust Sci Technol.* 2012;184(1):64–77.
43. Mckee DW, Chatterji D. The catalytic effect of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. *Carbon.* 1975;13:381–90.
44. Kopyscinski J, Rahman M, Gupta R, Mims CA, Hill JM. K₂CO₃ catalysed CO₂ gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N₂ and CO₂ atmosphere. *Fuel.* 2014;117: 1181–9.
45. Edreis EMA, Luo G, Li A, Chao C, Hu H, Zhang S, Gui B, Xiao L, Xu K, Zhang P, Yao H. CO₂ co-gasification of lower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse via TG-FTIR analysis technique. *Bioresour Technol.* 2013;136:595–603.
46. Haas J, Tamura M, Weber R. Characterization of coal blends for pulverised fuel combustion. *Fuel.* 2001;80:1317–23.