

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

LORENA COELHO BENEVIDES

**PIRÓLISE DO BAGAÇO DE LARANJA: ANÁLISE CINÉTICA DOS
ESTÁGIOS DE SECAGEM E DEVOLATIZAÇÃO**

São Mateus

2015

LORENA COELHO BENEVIDES

**PIRÓLISE DO BAGAÇO DE LARANJA: ANÁLISE CINÉTICA DOS
ESTÁGIOS DE SECAGEM E DEVOLATIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira.

São Mateus

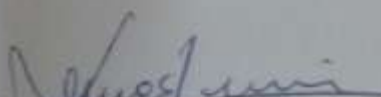
2015

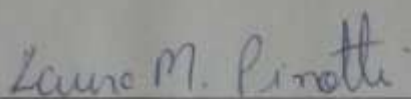
PIRÓLISE DO BAGAÇO DE LARANJA: ANÁLISE CINÉTICA DOS ESTÁGIOS DE SECAGEM E DEVOLATIZAÇÃO

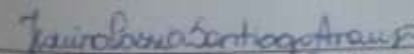
LORENA COELHO BENEVIDES


Dissertação apresentada à Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia, para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada: 14/07/2015.


Prof. Dr. Miguel Angelo Schettin
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Externo


Prof.ª Dr.ª Laura Marina Pinotti
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora Interna


Prof.ª Dr.ª Jesuina Cássia Santiago de Araújo
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinadora Externa


Prof.ª Dr.ª Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo
(Orientadora)

*Dedico este trabalho ao meu esposo, Juliano, por todo o seu amor e
companheirismo.
Aos meus pais que sempre me apoiaram em meus projetos de vida e que deram
todo o suporte de que necessitei.
E aos meus irmãos, que sempre estiveram ao meu lado torcendo pela minha
felicidade.
Esta conquista também é de vocês!*

AGRADECIMENTOS

Meus primeiros agradecimentos são para Deus, que nunca permitiu que desistisse de minhas metas, dando-me perseverança e força.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Taisa Shimosakai de Lira, por sua confiança, dedicação e compreensão, bem como todo o conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Marcos Antonio de Souza Barrozo e Thiago Padovani Xavier pelo apoio e ajuda na realização das análises feitas na Universidade Federal de Uberlândia e na Universidade Federal do Espírito Santo.

Ao Dr. Miguel Angelo Schettino Junior e mestrando Gustavo, do laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Federal do Espírito Santo – Campus Vitória, pelo auxílio na realização das análises termogravimétricas e fragmentação da amostra.

À aluna de IC, Andréia, que me auxiliou na realização dos experimentos em laboratório e análise de dados.

Às mestrandas Kamila e Priscila, pelo suporte dado na parte técnica e experimental do trabalho.

À toda minha família e amigos por me proporcionarem bons momentos, trazendo felicidade ao meu caminho.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário.”

(Albert Einstein)

RESUMO

O Brasil produz 1,4 milhões de toneladas de suco de laranja, sendo responsável por 50% da produção mundial. Estima-se que 40-60% do volume processado seja considerado rejeito. Uma alternativa de aproveitamento da biomassa residual é a sua utilização para a obtenção de energia a partir do processo de pirólise. A compreensão desse processo envolve o estudo da cinética de degradação da biomassa residual, dos fenômenos de transporte, bem como do tipo, configuração e condições ótimas de operação do reator. O objetivo principal deste trabalho é o estudo cinético da pirólise de bagaço de laranja. Com relação à análise termogravimétrica, esta foi avaliada em dois estágios: o primeiro referente à perda de água livre até 373 K (secagem) e o segundo referente às reações de pirólise (devolatilização). Para a fase de secagem, modelos semi-empíricos de secagem foram usados em suas formas não isotérmicas. Já para a fase de devolatilização, utilizaram-se os modelos isoconversionais e o das reações paralelas independentes (RPI) reparametrizado. Para o primeiro estágio, o modelo que melhor descreveu a etapa de secagem dinâmica foi o de Overhultz, obtendo-se energia de ativação média de 11,24 kJ/mol. Já para o segundo estágio, os modelos isoconversionais apresentaram energia de ativação entre 104,94 e 417,27 kJ/mol. O modelo de Reações Paralelas Independentes Reparametrizado apresentou energia de ativação entre 130,32 e 153,62 kJ/mol, 144,00 e 194,65 kJ/mol, 59,23 e 85,41 kJ/mol, 74,16 e 148,89 kJ/mol, e 163,95 e 184,23 k/mol para hemicelulose, celulose, lignina, pectina e componente não conhecido, respectivamente. As frações dos subcomponentes do bagaço de laranja também foram estimados e obtiveram-se valores aproximados de 21, 31, 17, 25 e 6% de hemicelulose, celulose, lignina, pectina e componente x, respectivamente. Além disso, avaliou-se a cinética de secagem convectiva do bagaço, visto que o mesmo possui uma alta umidade inicial, empregando-se as equações semi-empíricas de cinética de secagem. A energia de ativação para a cinética convectiva do bagaço de laranja foi de 20,99 kJ/mol e o modelo de Overhultz foi o que melhor se adequou aos dados experimentais.

Palavras chave: Bagaço de laranja. Modelos cinéticos. Análise termogravimétrica. Secagem convectiva.

ABSTRACT

Brazil produces 1.4 million tons of orange juice, accounting for 50% of world production. It is estimated that 40-60% of the volume processed is considered tailings. An alternative use of residual biomass is their use for obtaining energy from the pyrolysis process. Understanding this process involves the study of the residual biomass degradation kinetics, transport phenomena, and the type, configuration, and optimal conditions of reactor operation. The aim of this work is the kinetic study of orange bagasse pyrolysis. With respect to thermogravimetric analysis, this was assessed in two stages: the first refers to the free water loss to 373 K (drying) and the second referring to the pyrolysis reactions (devolatilization). For the drying step, the semi-empirical models of drying were used in their non-isothermal forms. As for the devolatilization phase, they used the isoconversional models and independent parallel reactions (RPI) reparametrized. For the first stage, the model that best describes the dynamic drying step was to Overhultz, obtaining average activation energy of 11,24 kJ/mol. As for the second stage, isoconversional models showed activation energy between 104,94 and 417,27 kJ/mol. The reparametrized Independent Parallel Reactions model presented activation energy between 130,32 and 153,62 kJ/mol, 144,00 and 194,65 kJ/mol, 59,23 and 85,41 kJ/mol, 74,16 and 148,89 kJ/mol, and 163,95 and 184,23 kJ/mol for hemicellulose, cellulose, lignin, pectin, and component not known respectively. Fractions of subcomponents of orange bagasse were also estimated and is obtained approximate values of 21, 31, 17, 25 and 6% hemicellulose, cellulose, lignin, pectin and component x, respectively. In addition, it evaluated the convective drying kinetics bagasse, since it has a high initial moisture content, using the semi-empirical equations drying kinetics. The activation energy for convective kinetics of orange bagasse was 20,99 kJ/mol and the Overhultz model was the one best suited to the experimental data.

Keywords: Orange bagasse. Kinetic models. Thermogravimetric analysis. Convective drying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura interna da laranja.	17
Figura 2 – Fluxograma do processo de fabricação do suco de laranja.	19
Figura 3 – Distribuição dos componentes da biomassa na parede celular.	21
Figura 4 - Estrutura parcial da celulose com representação da celobiose.	23
Figura 5 - Estrutura cristalina da celulose: (a) pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose; (b) Formação das microfibrilas; (c) associação das microfibrilas que produz a estrutura cristalina.	23
Figura 6 – Decomposição da lignina no processo de pirólise.	25
Figura 7 - Polímero de pectina.	25
Figura 8 – Fluxograma simplificado de um processo de pirólise rápida.	27
Figura 9 – Esquema de reator pirolítico.	29
Figura 10 – Amostras de bagaço de laranja utilizadas para: (a) As análises de secagem convectiva; (b) As análises termogravimétricas.	33
Figura 11 - Diagrama esquemático do sistema de secagem.	35
Figura 12 - Curvas de secagem nas diversas condições experimentais, fixando-se as velocidades de: (a) 1,0m/s, (b) 1,5m/s e (c) 2,0m/s, e as temperaturas de: (d) 333 K, (e) 343 K e (f) 353 K.	46
Figura 13 - Superfície de resposta tridimensional para a umidade final do bagaço de laranja em função da temperatura e da velocidade do ar.	50
Figura 14 - Curva experimental da perda de massa percentual em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para o bagaço de laranja.	51
Figura 15 - Curva experimental da taxa de perda de massa em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para o bagaço de laranja.	51
Figura 16 - Curvas do ensaio do bagaço de laranja a uma taxa de 30 K/min.	51
Figura 17 - Curva de secagem do bagaço de laranja em função da temperatura.	53
Figura 18 - Curva de secagem do bagaço de laranja em do tempo.	53
Figura 19 – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Ozawa e (b) Starink, para o bagaço de laranja em diferentes conversões.	55
Figura 20 – Distribuição da energia de ativação com diferentes conversões para os métodos de (a) Ozawa e (b) Starink.	58
Figura 21 – Cálculo da energia de ativação por meio do método de Kissinger para a pirólise do bagaço de laranja.	59

Figura 22 – Curva DTG experimental e calculada usando o modelo cinético RPI reparametrizado: (a) 5 K/min; (b) 10 K/min; (c) 20 K/min; e (d) 30 K/min.....60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa da produção brasileira de laranjas e estados maiores produtores no ano de 2012.	18
Tabela 2 – Características para os subprodutos da indústria de suco de laranja.	20
Tabela 3 – Referencial bibliográfico sobre a composição da laranja.....	22
Tabela 4 - Equipamentos para fragmentação de sólidos e classificação.	29
Tabela 5 – Referencial bibliográfico sobre a pirólise da laranja.	30
Tabela 6 - Equações dos modelos semi-empíricos de secagem.	36
Tabela 7 - Variáveis e níveis que serão utilizados nos experimentos.	37
Tabela 8 - Matriz do Planejamento Fatorial (3^2) com pontos centrais.	37
Tabela 9 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais. ...	40
Tabela 10 - Análise imediata do bagaço de laranja.....	44
Tabela 11 – Valores de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo para o bagaço de laranja encontrados na literatura.	44
Tabela 12 - Resultados da análise elementar do bagaço de laranja (<i>citrus sinensis</i>) e valores de referência encontrados na literatura.	45
Tabela 13 - Parâmetros estimados e medidas de curvatura.	47
Tabela 14 - Estimativa de efeitos na umidade final, em porcentagem, do bagaço de laranja.	48
Tabela 15 – Tabela ANOVA para a análise da secagem convectiva do bagaço de laranja.	49
Tabela 16 - Parâmetros de cinética de secagem dinâmica do bagaço de laranja.....	54
Tabela 17 - Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos de Ozawa e Starink, para o bagaço de laranja.....	57
Tabela 18 - Valores de referência para energia de ativação encontrados na literatura.	58
Tabela 19 - Resultados obtidos para o modelo de RPI reparametrizado para a pirólise do bagaço de laranja (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).	61
Tabela 20 – Energias de ativação obtidas para a degradação da lignina, encontradas na literatura, para diferentes materiais.	62
Tabela 21 – Frações estimadas dos subcomponentes do bagaço de laranja.....	63
Tabela 22 – Energias de ativação médias para o modelo RPI.....	63

Tabela 23 – Valores de energias de ativação obtidos para os cinco modelos utilizados neste trabalho.....	63
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Indústrias de Suco de Laranja	17
2.1.1 A Laranja.....	17
2.1.2 Processo de Fabricação do Suco de Laranja.....	18
2.1.3 Subprodutos Gerados na Indústria de Suco de Laranja.....	20
2.2 Biomassa	21
2.2.1 Celulose	22
2.2.2 Hemicelulose.....	24
2.2.3 Lignina.....	24
2.2.4 Pectina	25
2.3 Pirólise	26
2.3.1 Tipos de pirólise	26
2.3.2 Etapas de processo.....	27
2.3.3 Pirólise do bagaço de laranja	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Preparação do bagaço da laranja.....	33
3.2 Caracterização do bagaço de laranja	33
3.2.1 Análise Imediata.....	33
3.2.2 Análise Elementar	34
3.3 Secagem convectiva do bagaço de laranja	35
3.4 Pirólise do bagaço de laranja.....	38
3.4.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)	38
3.4.2 Determinação da cinética de degradação térmica	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44

4.1 Análise imediata e elementar.....	44
4.2 Secagem Convectiva do bagaço de laranja.....	45
4.2.1 Estimativa de Parâmetros	46
4.2.2 Análise estatística do processo de secagem do bagaço de laranja	48
4.3 Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatização.....	50
4.3.1 Análise da curva de termogravimetria	50
4.3.2 Análise Cinética da Secagem: Fase I.....	53
4.3.3 Análise Cinética de Devolatização: Fase II	55
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	65
5.1 Conclusões	65
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	66
6. REFERÊNCIAS.....	67
APÊNDICE A.....	74
APÊNDICE B.....	75
APÊNDICE C	76
APÊNDICE D	79

1 INTRODUÇÃO

Devido ao constante aumento da demanda por fontes de energia e a necessidade de redução da poluição ambiental, têm-se incentivado pesquisas no sentido de se desenvolver novas fontes de energia limpa e renovável para diversas áreas industriais (Gamba, 2009). Neste sentido, surge a obtenção de energia a partir da pirólise de biomassa, pois além de ser obtida de fontes renováveis, sua utilização oferece meios de se aproveitar resíduos oriundos das atividades agrícolas e florestais.

A citricultura brasileira está altamente concentrada na produção de laranjas doces, sendo a região sudeste a que mais se destaca, com aproximadamente 82% da produção nacional (IBGE, 2014). O Brasil detém 50% da produção mundial de suco de laranja, sendo esta a bebida à base de frutas mais consumida no mundo, com 35% de participação entre os sucos. Isso ocorre devido a seu elevado valor nutricional, alto índice de fibras, água e vitaminas (Neves *et al.*, 2010).

O ranking de maior país produtor de suco de laranja faz com que o Brasil gere uma grande quantidade de resíduos desta fruta, o bagaço de laranja, que corresponde a aproximadamente 50% do peso da fruta (Corazza *et al.*, 2001). Esses resíduos podem ser considerados como um problema ambiental devido à sua elevada fermentação e degradabilidade.

Assim, a crescente preocupação com a quantidade de resíduos sólidos produzidos, aliado ao desenvolvimento de tecnologia, viabilizam o aproveitamento e reciclagem cada vez maior dos resíduos, promovendo economia de recursos naturais e redução do volume de material a ser disposto (Silveira, 2008).

O aproveitamento de biomassa para produção de energia pode ser feito utilizando-se da combustão em fornos e caldeiras. No entanto, com objetivo de aumentar-se a eficiência do processo tem-se desenvolvido e aprimorado tecnologias de conversão mais eficientes, como a pirólise e a gaseificação (ANEEL, 2005).

A gaseificação é um processo no qual a biomassa é degradada termicamente na presença de quantidades de oxigênio inferiores ao valor estequiométrico, dando como produto final um combustível gasoso, constituído por hidrogênio, monóxido de

carbono, dióxido de carbono, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos mais pesados (HENRIQUES, 2012).

A pirólise é o mais antigo e o mais simples processo de conversão de um combustível em outro de melhor conteúdo energético. Este processo possui reações químicas complexas que estão combinadas com processos de transferência de massa e calor, consistindo no aquecimento da biomassa em atmosfera não oxidante, normalmente entre 573 K e 773 K, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de vapores orgânicos e gases condensáveis (licor pirolenhoso), além da formação de outros gases, como monóxido de carbono, metano e dióxido de carbono (ANEEL, 2005).

O conhecimento sobre a cinética da pirólise é essencial para prever o comportamento do processo e na concepção do reator adequado (Damartzis e Zabaniotou, 2011). Do ponto de vista teórico, o objetivo da análise cinética dos processos estimados termicamente é a interpretação do tripleto cinético determinado experimentalmente: a energia de ativação, a frequência de vibração do complexo ativado (o fator pré-exponencial) e o grau de conversão. Já do ponto de vista computacional, a finalidade é estabelecer relações matemáticas entre o grau de conversão, a temperatura e a velocidade de reação (Vyazovkin *et al.*, 2011). Para isso, muitos modelos têm sido propostos para determinar os parâmetros cinéticos na fase de devolatilização, apresentando um excelente desempenho no intervalo de temperatura de 473-773 K ou na faixa de conversão entre 15% e 80% (Chen *et al.*, 2013).

Para o processo de pirólise é de suma importância o pré-tratamento de secagem da biomassa, principalmente do bagaço da laranja que apresenta alta umidade, cerca de 85% (base úmida, b.u.) (Fiorentin *et al.*, 2012). A secagem permite obter maior eficiência energética por gerar produtos com menor quantidade de água que apresentam maior qualidade e também facilidades em armazenamento (Espindola, 2014).

Portanto, o objetivo geral deste trabalho é contribuir com o estudo cinético da reação de pirólise do bagaço de laranja, avaliando-se também o processo de secagem prévia do resíduo. De forma específica, o trabalho propõe:

- Caracterizar o bagaço de laranja; com relação à análise imediata (umidade, voláteis, teor de cinzas e carbono fixo) e análise elementar.
- estudar a cinética de secagem convectiva do bagaço da laranja. Para isso, será avaliado o comportamento da secagem, empregando-se as equações semi-empíricas de cinética de secagem, variando-se a temperatura e a velocidade do ar. Aplicar-se-ão métodos estatísticos de não linearidade como as medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e a de vício de Box (1971).
- avaliar a cinética de secagem dinâmica do bagaço de laranja, ocorrida no processo de pirólise até a temperatura aproximada de 373 K, através de dados termogravimétricos.
- utilizar dados termogravimétricos para estimar os parâmetros cinéticos da reação, por meio de alguns modelos apresentados na literatura, tais como os modelos isoconversionais de Ozawa, Starink e Kissinger e o modelo das reações paralelas independentes (RPI) - reparametrizado.
- avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais e comparar os valores dos parâmetros estimados com os valores reportados na literatura.

A seguir apresentam-se os capítulos referentes ao desenvolvimento deste estudo. O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, na qual se destacam: as características da biomassa e do bagaço de laranja; o processo de pirólise; os tipos de pirólise, as etapas do processo e a pirólise do bagaço de laranja. No Capítulo 3 descreve-se a metodologia experimental empregada para a realização desta pesquisa. No Capítulo 4 apresentam-se os resultados e discussões referentes à caracterização da biomassa, a cinética convectiva do bagaço e a pirólise do bagaço de laranja, analisando-se a cinética dos estágios de secagem e devolatização. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões referentes à pesquisa realizada e também sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústrias de Suco de Laranja

2.1.1 A Laranja

A laranja (*Citrus sinensis*) é considerada uma das frutas mais cultivadas em todo o mundo, sendo composta pelo endocarpo, o mesocarpo, o epicarpo e as sementes. O mesocarpo ou albedo é caracterizado por uma camada branca e esponjosa contendo flavanonas, responsáveis pelo sabor amargo e pectina, responsável pela propriedade espessante no suco. Imediatamente abaixo do mesocarpo, são encontrados os gomos do fruto, contendo as vesículas de suco, separados por um material membranoso, que constitui o endocarpo. No epicarpo (casca) estão presentes os carotenóides que são responsáveis pela coloração alaranjada do fruto maduro, além de limoneno e os óleos essenciais que proporcionam aroma e sabor característicos da laranja. A estrutura da laranja está representada na Figura 1. (QUEIROZ; MENEZES, 2005).

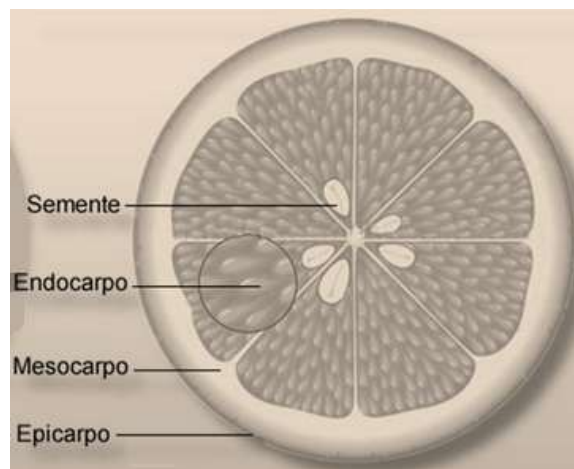


Figura 1 - Estrutura interna da laranja.
Fonte: TETRA PAK, 1998.

A produção brasileira de laranja atualmente é de cerca de 18 milhões de toneladas (anual), o que equivale a 30% da safra global. A Tabela 1 mostra uma estimativa de produção brasileira de laranjas e os maiores produtores no ano de 2012 (IBGE, 2014).

Tabela 1 – Estimativa da produção brasileira de laranjas e estados maiores produtores no ano de 2012.

Estados	Quantidade Produzida (toneladas)
Produção brasileira	18.012.560
São Paulo	13.365.983
Bahia	1.036.841
Paraná	913.214
Minas Gerais	864.213
Sergipe	821.940
Rio Grande do Sul	362.073
Pará	197.832
Goiás	131.919
Santa Catarina	63.092
Amazonas	58.135
Rio de Janeiro	54.713

Fonte: Adaptado de IBGE, 2014.

A maior parte da produção brasileira de laranja destina-se à indústria do suco, sendo as laranjas da espécie Pera e Valência as mais indicadas para a produção de suco, por apresentarem maior rendimento e qualidade superior (FRATA, 2006).

2.1.2 Processo de Fabricação do Suco de Laranja

O rendimento da extração da laranja pode variar de 40 a 60% de suco, sempre objetivando a retirada máxima de suco da fruta. O rendimento depende da variedade da fruta processada, dos tratamentos culturais dos pomares e das condições de clima onde são plantados (NEVES *et al.*, 2010).

Os Estados de São Paulo, no Brasil, e a Flórida, nos Estados Unidos, dominam a oferta mundial de suco de laranja com 86% do total, sendo que São Paulo representa 53% da produção mundial desse suco e exporta aproximadamente 98% dessa produção (NEVES *et al.*, 2010). De forma geral, as etapas do processo de fabricação do suco de laranja são: recepção, seleção, armazenamento, inspeção, lavagem, escovação, extração, finisher, centrifugação, mistura, correção,

desaeração, pasteurização, concentração, resfriamento e armazenamento final. A Figura 2 representa o fluxograma desse processo, enfatizando também a obtenção dos subprodutos desta indústria.

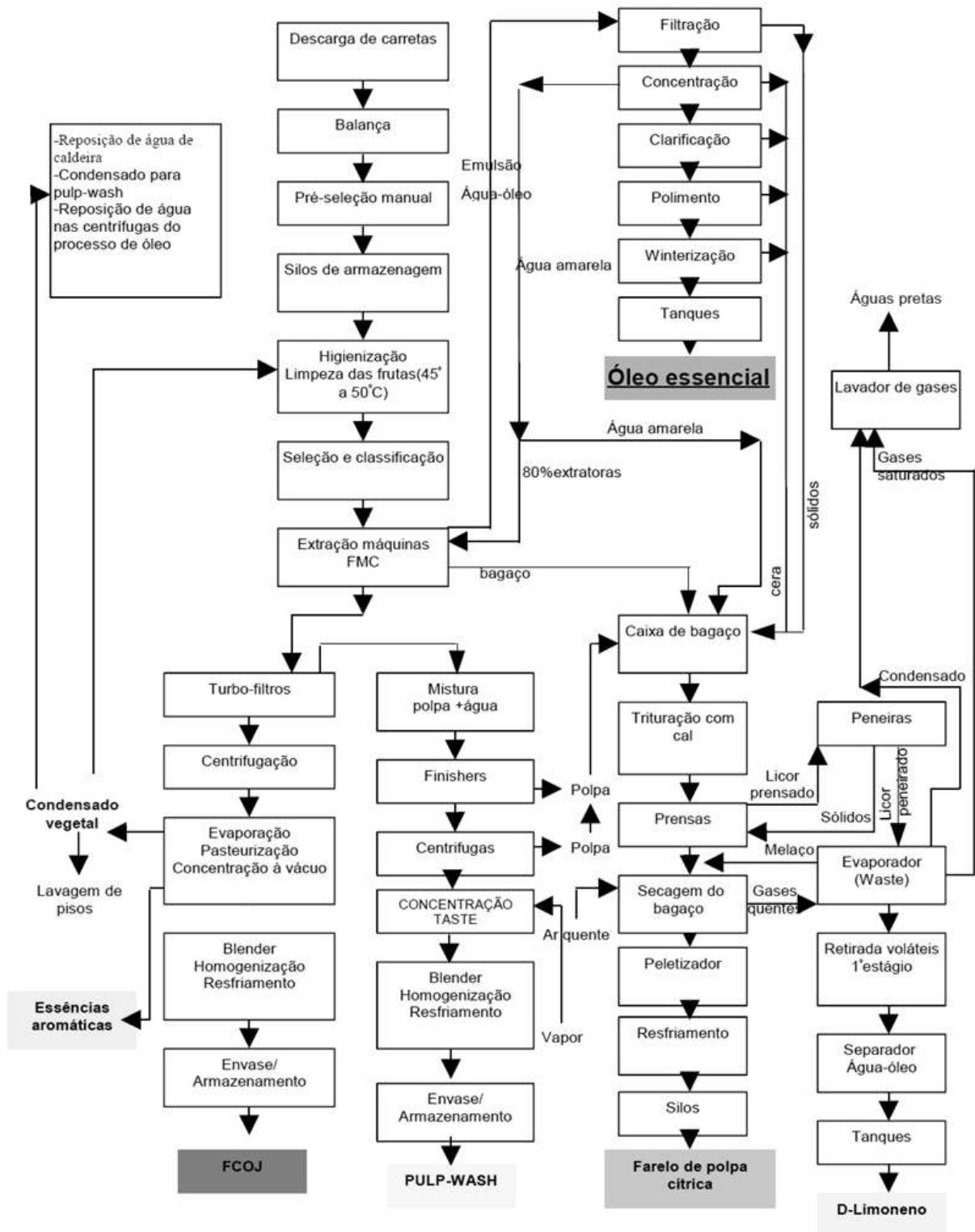


Figura 2 – Fluxograma do processo de fabricação do suco de laranja. Fonte: CETESB, 2005.

2.1.3 Subprodutos Gerados na Indústria de Suco de Laranja

Vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o processamento do suco de laranja, possuindo aplicação em outras indústrias, como base para cosméticos, fármacos ou utilizados na indústria alimentícia (Neves *et al.*, 2010).

Pereira (2008) destaca que os subprodutos da indústria citrícola possuem valor comercial expressivo. Algumas aplicações desses subprodutos são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características para os subprodutos da indústria de suco de laranja.

Subproduto	Características	Aplicações
Óleos essenciais	Compostos pelos componentes resultantes do processo de evaporação, separados em uma fase aquosa e uma oleosa.	Ambas as fases são matérias primas para as indústrias de bebidas e alimentos e podem ser adicionadas ao suco.
D-Limoneno	Principal componente do óleo da casca da laranja.	Utilizado nas indústrias de plásticos como matéria-prima para a fabricação de resinas sintéticas e adesivos.
Farelo de Polpa Cítrica	Produto formado a partir dos resíduos úmidos do fruto.	Ao passar pelo processo de secagem forma-se uma forragem concentrada transformada em Pellets, o qual serve de alimentação fibrosa de ovelhas e gado.

Fonte: Neves *et al.*, 2010.

Os resíduos sólidos resultantes do processamento da laranja (cascas, sementes, polpa esgotada residual e membranas) podem ser triturados, prensados, desidratados e compactados, para uso como complemento de ração animal. O bagaço normalmente pode ser peletizado, de forma a facilitar o manuseio, transporte e armazenagem, além de aumentar a digestibilidade como ingrediente de ração animal (KOLLER, 2006). Este trabalho propõe o uso desse resíduo para obtenção

de um combustível por meio do processo de pirólise, para tanto é necessário conhecer a composição química da biomassa, item seguinte.

2.2 Biomassa

A biomassa engloba toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal, inclusive os materiais procedentes de sua transformação natural ou artificial (MESA-PÉREZ, 2004). A biomassa lignocelulósica, proveniente de resíduos de frutas, consiste principalmente em pectina, celulose, hemicelulose e lignina (Sánchez *et al.*, 2014)

A Figura 3 mostra um esquema de constituição da biomassa. Observa-se que a hemicelulose e a lignina juntas formam uma matriz em torno da celulose, penetrando nos espaços vazios entre as moléculas de celulose na região amorfa, que aumenta a rigidez do vegetal (FERREIRA, 2014).

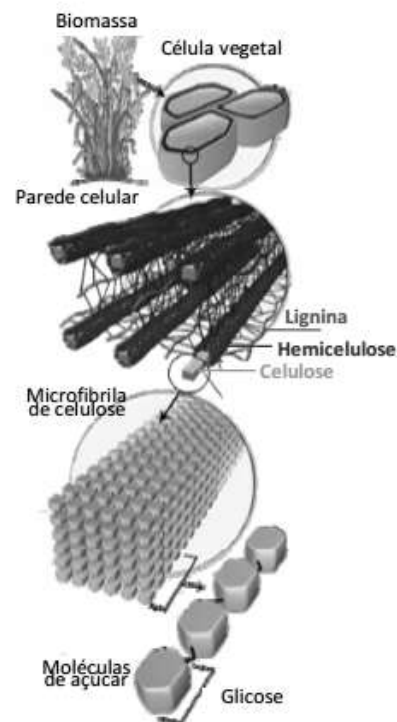


Figura 3 – Distribuição dos componentes da biomassa na parede celular.
Fonte: YARRIS (2009) *apud* SANTOS (2011).

Um levantamento bibliográfico sobre as frações dos principais subcomponentes presentes na laranja está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Referencial bibliográfico sobre a composição da laranja.

Referência	Material	Subcomponente	Composição da fibra
MARÍN, <i>et al.</i> (2007)	Casca de laranja	Hemicelulose	11,07
		Celulose	37,08
		Lignina	7,52
		Pectina	23,02
	Polpa de laranja	Hemicelulose	7,57
		Celulose	24,52
		Lignina	7,51
		Pectina	12,07
SÁNCHEZ, <i>et al.</i> (2014)	Bagaço de laranja	Hemicelulose	26,45
		Celulose	9,93
		Lignina	2,81
		Pectina	-
	Casca de laranja	Hemicelulose	14,46
		Celulose	11,93
		Lignina	2,17
		Pectina	-
BENELLI (2010)	Casca de laranja	Hemicelulose	10,5
		Celulose	9,21
		Lignina	0,84
		Pectina	42,5
KIM, <i>et al.</i> (2015)	Casca de laranja	Hemicelulose	10,2
		Celulose	25,1
		Lignina	4,3
		Pectina	34,0

2.2.1 Celulose

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal componente da parede celular dos vegetais. Ela apresenta a mesma estrutura em todos os tipos de biomassa, mudando apenas pelo grau de polimerização (SANTOS, 2011).

É um polímero linear constituído de unidades de glicose ligadas por ligações éter do tipo $\beta(1-4)$. A unidade repetitiva da molécula de celulose consiste de duas unidades de glicose, também chamada de celubiose, conforme visualizado na Figura 4 (KLEMM *et al.*, 2005).

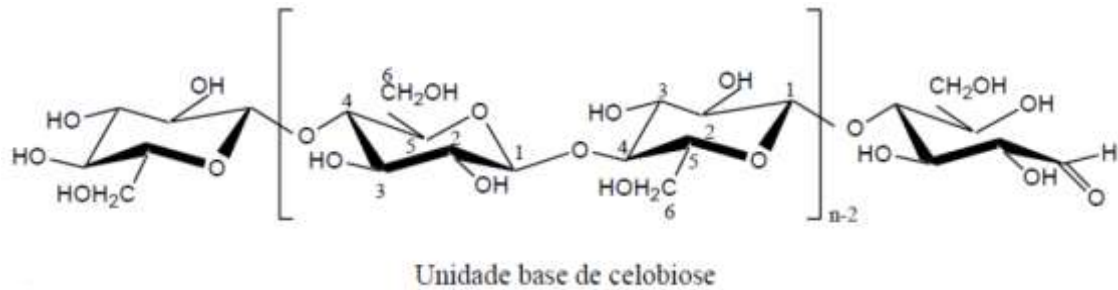


Figura 4 - Estrutura parcial da celulose com representação da celobiose.

Fonte: KLEMM *et al.*, 2005.

O alto grau de ordenamento que apresentam as moléculas de celulose é responsável pela sua insolubilidade. Cada macromolécula de celulose (longa cadeia de “n” repetições de anidroglicose) se associa, por meio de pontes de hidrogênio, com outras macromoléculas, formando fibrilas (Figuras 5a e 5b). Essas fibrilas, por sua vez, associam-se, formando uma estrutura cristalina que não permite a entrada da água e de outros solventes (Figura 5c).

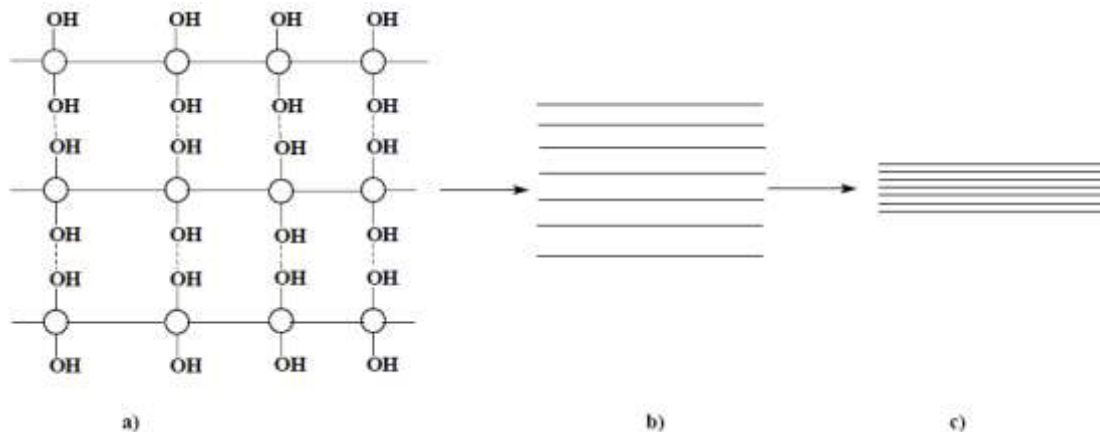


Figura 5 - Estrutura cristalina da celulose: (a) pontes de hidrogênio entre macromoléculas de celulose; (b) Formação das microfibrilas; (c) associação das microfibrilas que produz a estrutura cristalina.

Fonte: MESA-PÉREZ, 2004.

De acordo com Chen *et al.* (2013), no processo de pirólise, a degradação da celulose ocorre entre 523 e 653 K. Na primeira etapa do processo de pirólise, as cadeias celulósicas sofrem mudanças com a ruptura das ligações glicosídicas responsáveis pela união entre os resíduos de anidroglicose, aparecendo os primeiros fragmentos da molécula original de baixa massa molar, chamados oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos provenientes da termoconversão do resto da biomassa (em

especial, o ácido acético), chegando até os fragmentos menores de celobiose e, finalmente, à glicose (MESA-PÉREZ, 2004).

Como os produtos de decomposição parcial da celulose durante a pirólise são solúveis em água, aparecem quase que em sua totalidade na fase aquosa ácida dos produtos líquidos da pirólise (ácido pirolenhoso), contudo uma parte fica na emulsão formada pelos compostos insolúveis em água (componentes do bio-óleo) (MESA-PÉREZ, 2004).

2.2.2 Hemicelulose

Diferentemente da celulose, a hemicelulose consiste em uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, variando consideravelmente entre espécies lenhosas e herbáceas diferentes, além de serem solúveis em álcali diluído (KIMURA, 2009). No processo de pirólise, sua decomposição ocorre a temperaturas mais baixas se comparadas a da celulose, em torno de 398 a 523 K (Chen *et al.*, 2013).

Entre os produtos de decomposição está o furfural, um aldeído heterocíclico. Esse produto é extremamente instável e tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os componentes fenólicos do próprio bio-óleo, originando substâncias poliméricas muito viscosas e insolúveis em água (MESA-PÉREZ, 2004). Uma alternativa seria o melhoramento catalítico deste produto, através da utilização de zeólitas, de forma a retirar o oxigênio presente neste composto e convertê-lo em um hidrocarboneto (CZERNIK, 2010).

2.2.3 Lignina

A lignina é um polímero tridimensional amorfo encontrado nas plantas terrestres, associado à celulose na parede celular formando um complexo lignocelulósico, cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (YAMAN, 2004 *apud* KIMURA, 2009).

A fragmentação da lignina, pela ação do calor (Figura 6), inicia-se em 453 K prossegue a temperaturas superiores a 773 K (Chen *et al.*, 2013). Na pirólise da lignina há a produção de fenóis e outros compostos aromáticos no bio-óleo, além de

contribuir para a formação do carvão vegetal e produtos tais como metanol e parte do ácido acético (MESA-PÉREZ, 2004).

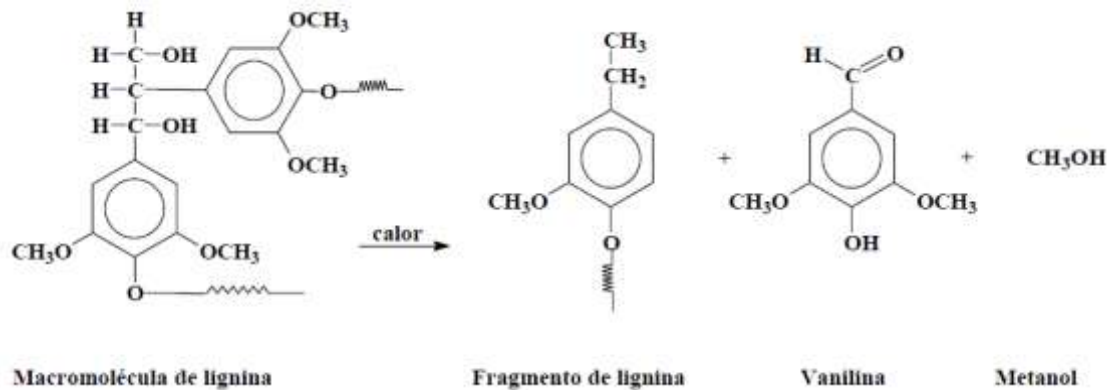


Figura 6 – Decomposição da lignina no processo de pirólise.
Fonte: MESA-PÉREZ, 2004.

2.2.4 Pectina

A pectina é um polissacarídeo estrutural encontrado nas camadas intercelulares das plantas terrestres. A sua estrutura química (Figura 7) consiste de uma cadeia principal linear composta por unidades de ácido d-galacturônico unidas através de ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4), que são as regiões lisas da cadeia (Zanella, 2013).

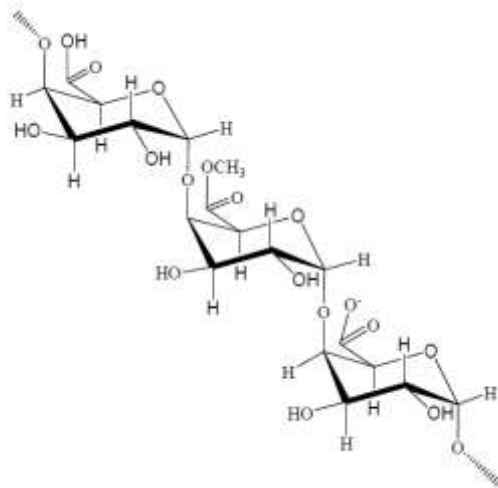


Figura 7 - Polímero de pectina.
Fonte: Martini, 2009.

A decomposição da pectina, no processo de pirólise, ocorre a temperaturas inferiores a 773 K, tendo seu pico máximo em, aproximadamente, 445 K (Yang *et al.* 2006;. Aguiar *et al.*, 2008).

2.3 Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de materiais orgânicos na ausência total ou parcial de oxigênio, provocando a “quebra” das moléculas mais pesadas em moléculas de menor massa molecular, tais como compostos gasosos, sólidos ou líquidos.

As proporções relativas destes compostos dependem de vários fatores como a matéria-prima utilizada, o meio e o tempo reacional, a temperatura, a pressão e a utilização de catalisadores (HENRIQUES, 2012).

2.3.1 Tipos de pirólise

Existem vários tipos de pirólise, de acordo com as condições em que esta decorre, sendo o tipo escolhido determinado pelo produto que se quer obter (gasoso, líquido ou sólido) (HENRIQUES, 2012).

- Carbonização ou pirólise lenta: Ocorre a baixas temperaturas (menores que 773 K), velocidades de aquecimento menores que 2 K/s e tempos de residência dos produtos elevados (podem ser dias). Tem como finalidade a maximização do resíduo carbonoso como, por exemplo, o carvão vegetal.
- Pirólise convencional: As velocidades de aquecimento são maiores que na pirólise lenta (1 a 10 K/s). Já os tempos de residência são semelhantes aos da pirólise lenta, com o objetivo de maximizar a produção de compostos sólidos.
- Pirólise rápida: Utilizam-se temperaturas moderadas (aproximadamente 873 K), velocidades de aquecimento elevadas (10 – 200 K/s) e tempos de residência entre 0,5 a 2 s. Os vapores formados são rapidamente condensados com o objetivo de maximizar a fração líquida dos produtos.
- Pirólise de “flash”: Também denominadas de pirólise instantânea. A velocidade de aquecimento é bastante elevada (maiores que 1273 K/s) e os tempos de residência menores que 2 segundos através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar. O objetivo é a produção de compostos líquidos.
- Gaseificação: Temperaturas e tempos de residência elevados. Possui como objetivo a produção de gás de síntese (mistura de H₂ e CO).

2.3.2 Etapas de processo

O processo de pirólise é composto por uma série de etapas, conforme a escala de processamento da unidade. Um fluxograma simplificado desse processo é apresentado na Figura 8.

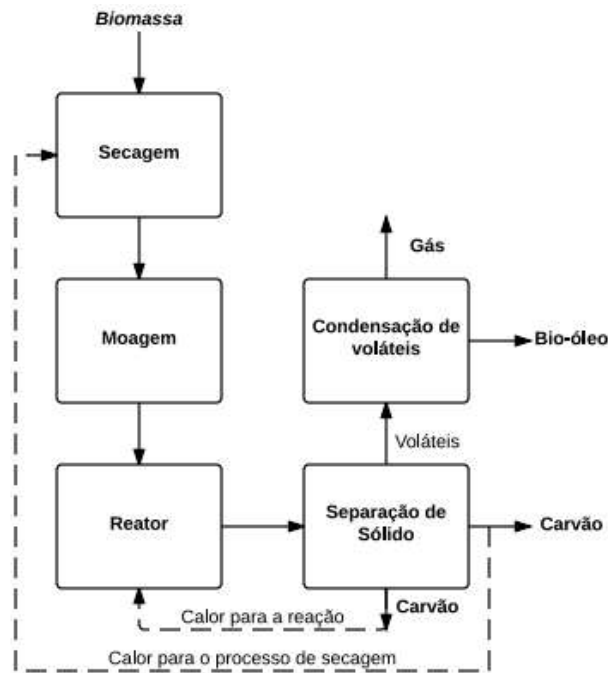


Figura 8 – Fluxograma simplificado de um processo de pirólise rápida.
Fonte: Adaptado de ESPINDOLA (2014).

2.3.2.1 Secagem

O processo de secagem da biomassa é caracterizado pela transferência simultânea de calor e massa, permitindo a redução do teor de umidade em função do tempo (Fiorentin *et al.*, 2012). A partir desse processo, ocorre o fornecimento de calor de uma fonte quente para a biomassa, provocando a evaporação de água e, na sequência, a transferência de massa, com fins de remover o vapor formado. A transferência de calor depende de condições externas como a temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, pressão e área de exposição do material. Já a transferência de massa está interligada com a natureza física do sólido, a temperatura e o conteúdo de umidade (Park *et al.*, 2007).

A etapa de secagem é essencial para o processo de pirólise, visto que o conteúdo de água na alimentação é incorporado pelo produto líquido ao final do processo, reduzindo sua qualidade. Contudo, o gasto energético necessário para esta etapa é

significativo. Assim, a secagem pode ser feita através do aproveitamento dos subprodutos do processo (carvão e gás) para a geração de calor. Esta técnica de integração energética é de grande importância em processos de maior escala (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

A fase de secagem é a primeira etapa do processo de perda de massa da biomassa e ocorre na faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 373 K para perda de água livre e de 373 a 423 K para perda de água ligada (CHEN *et al.*, 2013).

Normalmente a análise cinética de devolatização é realizada começando com a temperatura em que a etapa de secagem é finalizada, a conversões superiores a 20% (ZENG *et al.* 2011). Dessa forma, os modelos cinéticos convencionalmente usados não são adequados para a análise cinética na fase de secagem. Os resultados cinéticos obtidos pelos modelos de pirólise a baixas conversões em alguns estudos apresentam valores por vezes inaceitáveis. De acordo com os estudos de secagem presentes na literatura, a energia de ativação nos processos de secagem é muito baixa, geralmente inferior a 30 kJ/mol (CHEN *et al.*, 2012; ERBAY e ICIER, 2010). Sendo assim, faz-se necessário o estudo de tal etapa usando modelos específicos de secagem.

2.3.2.2 Moagem

A moagem é uma operação unitária na qual o tamanho médio dos alimentos sólidos é reduzido pela aplicação de forças de impacto, compressão e abrasão. As vantagens da redução de tamanho no processamento são o aumento da relação entre superfície e volume e a uniformidade do tamanho das partículas do produto, auxiliando na homogeneização de produtos em pó (FOUST *et al.*, 2008).

Os equipamentos de fragmentação de partículas podem ser classificados de acordo com o tamanho das partículas de alimentação e do produto: os britadores, para caso seja necessária a fragmentação de partículas de tamanho grande (cerca de 10 cm) para médio (cerca de 5 cm), e os moinhos, para redução de partículas médias a pós finos, conforme apresenta a Tabela 4 (FOUST *et al.*, 2008).

Tabela 4 - Equipamentos para fragmentação de sólidos e classificação.

	ALIMENTAÇÃO	PRODUTO
Britadores		
Primários	10 cm – 150 cm	0,5 – 5 cm
Secundários	0,5 – 5 cm	0,1 – 0,5 cm
Moinhos		
Finos	0,2 – 0,5 cm	0,074 mm
Coloidais	0,182 mm	Até 0,01 μm

Fonte: Adaptado de FOUST *et al.* (2008).

Durante o processo de moagem, as partículas podem ter sua estrutura celular parcialmente destruída, facilitando a liberação de seu conteúdo durante o processo de pirólise, como na liberação das fibras lignocelulosicas presentes em uma biomassa (SALEHI *et al.*, 2011). O tamanho ideal da partícula varia de acordo com o tipo de reator de pirólise empregado. Contudo, recomenda-se que as partículas sejam tão pequenas quanto o necessário de modo a atender ao requerimento de rápido aquecimento, o que garante elevados rendimentos. Vale ressaltar que os custos de moagem devem ser considerados na escolha da tecnologia de pirólise, pois impactam significativamente no custo final do processo (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

2.3.2.3 Conversão Termoquímica

No reator de pirólise ocorre a etapa mais importante do processo, a conversão termoquímica da biomassa em bio-óleo, carvão e gases. Esta é a área da pirólise com mais investimentos em pesquisa e inovação, dada a necessidade de elevar o rendimento do processo e a qualidade dos produtos (BRIDGWATER, 2012). Um esquema de um reator pirolítico tubular é apresentado na Figura 9.

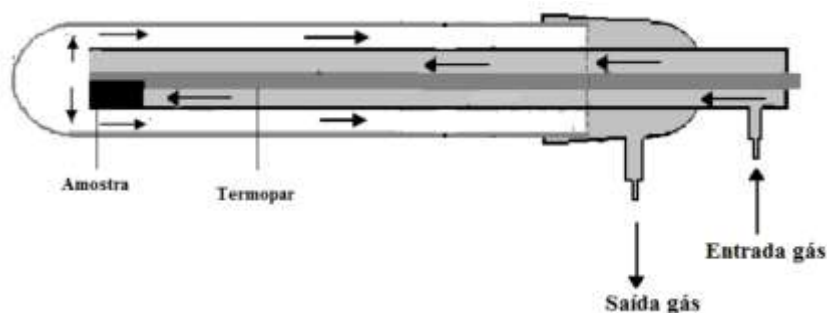


Figura 9 – Esquema de reator pirolítico.
Fonte: Consuegra, 2013.

Os reatores de pirólise podem ser classificados conforme o modo de contato gás-sólido como de leito fixo, leito fluidizado e leito de arraste, podendo ainda ser subdividida em função das configurações do projeto (BASU, 2010). Os principais tipos de reatores são: leito fixo, com restrita aplicação na pirólise rápida; leito fluidizado borbulhante ou circulante; reator ablativo de disco rotativo; reator ablativo de cone rotativo ou vórtex e reator de fluxo de arraste.

2.3.3 Pirólise do bagaço de laranja

Uma série de trabalhos recentemente publicados têm mostrado que a pirólise pode ser considerada uma rota alternativa para o tratamento de biomassa. Esses trabalhos bem como as principais observações obtidas nesses estudos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Referencial bibliográfico sobre a pirólise da laranja.

Referência	Assuntos abordados	Principais conclusões
Tienne <i>et al.</i> (2004)	Analisou-se a viabilidade da produção de carvão e de subprodutos da pirólise da casca e do bagaço de laranja, comparando-as com a lenha de eucalipto.	Além de serem utilizados na geração de energia térmica, os resíduos da laranja podem ser convertidos a carvão vegetal, o que ampliaria seus usos e facilitaria seu transporte, armazenamento e manuseio.
Aguiar, <i>et al.</i> (2008)	Estudou-se os resíduos de casca de laranja, sobre a influência da temperatura e do tamanho das partículas, em um reator pirolítico de leito fixo.	Os principais produtos obtidos no processo de pirólise foram gás, carvão e água. A temperatura foi o parâmetro que exerceu uma maior influência sobre os resultados do que o tamanho de partícula.
Martini (2009)	Estudou-se o processo de conversão pirolítica do bagaço de laranja peletizado.	A pirólise em leito fixo demonstrou ser capaz de produzir: o carvão, proposto para uso como adsorvente industrial e combustível sólido, e o bio-óleo, possível fonte de insumos petroquímicos. Já o gás de pirólise pode ser utilizado diretamente como gás combustível.

(continuação)

Referência	Assuntos abordados	Principais conclusões
Miranda, et al. (2009)	Avaliou-se a análise termogravimétrica e reações de pirólise da casca de laranja em escala de bancada.	A análise termogravimétrica, curva DTG, mostrou três picos diferentes, resultando numa perda de massa média de 80%. Os experimentos de pirólise de bancada produziram rendimentos médios de 53,1; 21,1 e 25,8% de bio-óleo, carvão e gases, respectivamente.
Chen e Chen (2009)	Estudou-se a degradação térmica de casca de laranja em atmosfera de ar inerte por meio de análises de TG-DSC e TG-FTIR.	De acordo com os perfis térmicos obtidos, a degradação de casca de laranja ocorreu em três picos associados com os componentes principais (hemicelulose, celulose e lignina). A dependência da energia de ativação com a conversão revelou a existência de processos simultâneos e diferentes.
Lopez-Velazquez, et al. (2013)	Investigou-se a decomposição térmica e cinética dos resíduos de laranja por meio de técnicas de análise simultânea de TGA-DSC e TGA-FTIR em atmosfera de nitrogênio. Utilizou-se também os modelos de Friedman e K.A.S. para o cálculo dos parâmetros cinéticos.	Os resultados mostraram que o perfil térmico de degradação para este resíduo pode ser interpretado como a resultante de múltiplas e simultâneas reações, que consiste no processo, inicialmente, de desidratação e depois, na degradação dos componentes lignocelulósicos. Obtiveram-se valores de energia de ativação entre 117 – 260 kJ/mol.
Santos e de Morais (2014)	O método Ozawa–Flynn–Wall foi utilizado para determinarem-se os parâmetros cinéticos para a degradação da casca de laranja em diferentes atmosferas.	A análise térmica em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de nitrogênio mostrou 3-2 fases de perda de massa, respectivamente. Foi observado o aumento dos valores de energia de ativação para os pontos de conversão entre 20% e 60%. A energia de ativação obtida em atmosfera oxidante foi maior do que a obtida sob a atmosfera de nitrogênio.

(continuação)

Referência	Assuntos abordados	Principais conclusões
KIM <i>et al.</i> (2015)	Estudou-se a pirólise não-isotérmica da casca de <i>C. Unshiu</i> com o objetivo de determinar-se a distribuição detalhada de cada zona de pirólise térmica do produto.	As análises térmicas revelaram cinco fases principais de perda de peso, tais como a vaporização de limoneno e água, e pirólise de pectina, hemicelulose, celulose e lignina.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do bagaço da laranja

O bagaço de laranja pêra (*Citrus sinensis*) foi obtido extraíndo-se o suco de laranja, sendo o resíduo restante (casca, sementes e polpa) utilizado para a realização das análises. Para as análises de secagem do material, realizada em um secador convectivo, as amostras *in natura* foram cortadas em pequenos pedaços (Figura 10a). Já para as análises realizadas no analisador termogravimétrico, as amostras foram secas em uma estufa (S250SD Biopar) por 24 horas a 378 K, sendo então maceradas em um moinho, até a obtenção de pó (Figura 10b).



Figura 10 – Amostras de bagaço de laranja utilizadas para: (a) As análises de secagem convectiva; (b) As análises termogravimétricas.

3.2 Caracterização do bagaço de laranja

3.2.1 Análise Imediata

Os métodos para análises de umidade, voláteis, teor de cinzas e carbono fixo foram descritos respectivamente, pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172. Todas as análises foram realizadas em triplicada.

Umidade: foi determinada pela perda de massa da biomassa em uma estufa (S250SD Biopar) à temperatura de $378\text{ K} \pm 3\text{ K}$ por 24 horas. Determinou-se

inicialmente a umidade do material úmido *in natura* e, após também, a do material seco (utilizado para as análises termogravimétricas).

Voláteis: foi determinado levando-se 1g de amostra em um cadinho com tampa à mufla (F2 DM Monofásico Fornitec) à temperatura de $1223 \text{ K} \pm 20 \text{ K}$ por 7 minutos. O teor de voláteis (base seca) foi calculado conforme Equação 1.

$$\text{Voláteis (\%)} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Em que: m_i é a massa da amostra antes do experimento e m_f é a massa da amostra ao final do experimento.

Teor de cinzas: foi determinado colocando-se aproximadamente, 2g da amostra seca em uma mufla fria, aquecendo-a até 853 K por 1 hora ou até que o peso (cadinho e amostra) se mantivesse constante. O teor de cinzas foi calculado utilizando a equação a seguir:

$$\text{Teor de cinza (\%)} = \left(\frac{m_{\text{cinzas}}}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Em que: m_{cinzas} é a massa de cinzas restante no cadinho e m_i é a massa inicial da amostra.

Carbono Fixo: foi determinado a partir das análises anteriores, de acordo com a Equação 3.

$$\text{Carbono Fixo (\%)} = \text{Umidade}_{(\text{material seco})} + \text{Cinzas} + \text{Voláteis} - 100 \quad (3)$$

3.2.2 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo no Campus de Vitória/ES. Foi utilizado para isso, o analisador CHNSO-932 Leco. As análises dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em triplicata, sendo então calculadas suas médias finais.

O teor de oxigênio foi determinado por diferença de acordo com a Equação 4:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \text{Teor de cinzas}) \quad (4)$$

3.3 Secagem convectiva do bagaço de laranja

Para a secagem do bagaço de laranja, utilizou-se um secador convectivo (Figura 11), tipo túnel, sendo este constituído de um ventilador (1), sistema de aquecimento do ar (2) e câmara de secagem com dimensões 100 x 25 x 17 cm (3). Um ventilador (Siroco, modelo VSC 30, do fabricante IBRAM, com vazão máxima de ar de 17 m³/min e potência nominal de 0,368 kW), com vazão ajustada por meio de Triac (4) acoplado ao circuito elétrico do equipamento, é utilizado para injetar o ar na câmara de secagem em uma faixa de velocidade de 1 a 5 m/s. Para uma dada velocidade de ar, a temperatura na câmara de secagem é medida por um termoresistor (pt100)(6) e controlada pelo controlador de temperatura PID (5), modelo FE-50S, do fabricante Flyever. A velocidade do ar foi aferida com um anemômetro (7), modelo THAR-185, do fabricante Instrutherm. A velocidade é monitorada para regulagem através do triac no valor pré-determinado para cada corrida experimental.

Para obtenção da massa seca emprega-se uma estufa de convecção natural (modelo S250SD, Fabricante Biopar, dimensões 60 x 60 x 70 cm) com controle PID de temperatura do ar de secagem.

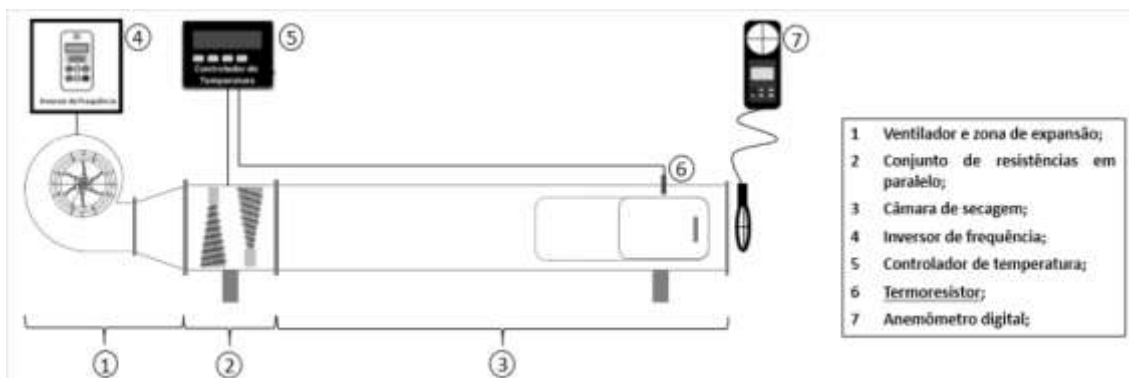


Figura 11 - Diagrama esquemático do sistema de secagem.

No procedimento experimental realizado, o bagaço de laranja, com massa variando entre 2 e 3 gramas, é inserido em formas de 10 cm de diâmetro confeccionadas com folhas de alumínio. Depois, estas são introduzidas no secador convectivo e a cada 10 min são retiradas e, posteriormente, realiza-se a quantificação da massa em uma balança analítica com precisão de 5×10^{-4} g. Após o término da secagem, as amostras são levadas a uma estufa a temperatura de $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ para obtenção da massa seca da amostra.

Para ajustar os dados experimentais a equações de cinética de secagem realizou-se regressões não lineares, sendo os parâmetros estimados pela minimização dos quadrados dos resíduos. Os modelos semi-empíricos de Lewis (1921), Brooker *et al.* (1974) e Overhultz *et al.* (1973) podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Equações dos modelos semi-empíricos de secagem.

Método	Equação
Lewis	$MR = \exp\left(-a \exp\left(-\frac{b}{T_f}\right) t\right)$
Brooker	$MR = C \exp\left(-a \exp\left(-\frac{b}{T_f}\right) t\right)$
Overhultz	$MR = \exp\left[-\left(\exp\left(a + \frac{b}{T_f}\right) t\right)^c\right]$

Sendo MR o adimensional de umidade, definido como $MR = (M - M_{eq}) / (M_0 - M_{eq})$, em que M é a umidade em base seca em um dado instante, M_0 e M_{eq} são, respectivamente, as umidades em base seca inicial e de equilíbrio. T_f é a temperatura do ar em °C. a , b e c são os adimensionais a serem estimados, e $b = \frac{E_a}{R}$, sendo E_a é a energia de ativação (kJ/mol) e R a constante universal dos gases (J/mol K). E $t = \frac{T - T_0}{\beta}$ é o tempo em minutos, sendo β a taxa de aquecimento (K/min).

Para encontrar a equação que melhor representa o comportamento dos dados experimentais de cinética de secagem utilizou-se de um procedimento estatístico de discriminação de modelos rivais, que tem como base medidas de não linearidade, ou seja, medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) e de vício de Box (1971).

Através das medidas de curvatura de Bates e Watts, a não linearidade de um modelo foi dividida em dois componentes: intrínseca (IN), associada à curvatura do espaço de estimação; e a paramétrica (PE), associada a não-linearidade devida ao efeito de parâmetros. Avalia-se a significância estatística de (IN) e (PE) comparando seus valores com $\frac{1}{2} \sqrt{F}$ em que $F = F_{p, n-p}$ é o valor crítico obtido a partir de uma distribuição F com p e $(n - p)$ graus de liberdade. Para valores de (IN) e (PE) menores que $\frac{1}{2} \sqrt{F}$, as medidas de curvatura (IN) e (PE) não são significativas, indicando que a não linearidade é pequena (Mazucheli e Achcar, 2002).

A medida de vício de box determina os vícios dos estimadores de mínimos quadrados de modelos não lineares, indicando qual ou quais parâmetros do modelo são os maiores responsáveis pelo comportamento distante do comportamento linear. Consideram-se vícios acima de 1%, em valor absoluto, como um indicador do comportamento não linear do modelo (Mazucheli e Achcar, 2002).

Para a realização dos experimentos de secagem convectiva do bagaço de laranja foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial (3^2), com duas variáveis independentes (temperatura e velocidade do ar) em três níveis de variação (Tabela 7) e 2 pontos centrais.

Tabela 7 - Variáveis e níveis que serão utilizados nos experimentos.

	Nível	-1	0	+1
Variáveis				
Temperatura do ar (K)	333	343	353	
Velocidade do ar (m/s)	1,0	1,5	2,0	

A Tabela 8 mostra a matriz do planejamento fatorial (3^2), com dois pontos centrais totalizando 11 experimentos, sendo a variável resposta a umidade relativa em base seca do bagaço de laranja. Desejou-se identificar a influência das variáveis independentes (velocidade e temperatura do ar) sob a variável resposta (umidade final do material), de modo a se obter a condição ótima de secagem, no intervalo estudado.

Tabela 8 - Matriz do Planejamento Fatorial (3^2) com pontos centrais.

Ensaio	Temperatura (K)	Velocidade (m/s)
1	333	1,0
2	343	1,0
3	353	1,0
4	333	1,5
5	343	1,5
6	353	1,5
7	333	2,0
8	343	2,0
9	353	2,0
10	343	1,5
11	343	1,5

3.4 Pirólise do bagaço de laranja

3.4.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria consiste na técnica na qual a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo, com programação controlada (FERREIRA, 2012).

Com a finalidade de melhorar a avaliação e visualização das curvas de TGA, foram utilizados instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada dessas curvas, a termogravimetria derivada, que fornece a derivada da curva termogravimétrica de perda de massa em função do tempo ou da temperatura, $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$ (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Os experimentos de termogravimetria foram realizados no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo. O equipamento utilizado foi um Shimadzu TGA 50B (Shimadzu Thermogravimetric Analyzer) sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50 ml/min e massa inicial de aproximadamente 15 mg. Os ensaios dinâmicos foram conduzidos com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 K/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 850 K.

3.4.2 Determinação da cinética de degradação térmica

3.4.2.1 Modelos de secagem

Nos modelos a razão adimensional de umidade da biomassa é normalmente calculada através da Equação 5:

$$MR = \frac{m}{m_0} \quad (5)$$

em que m é a massa na temperatura T e m_0 a massa inicial, sempre em base seca (Chen *et al.*, 2013). Essa equação simplificada é gerada pela desconsideração do termo que expressa o conteúdo da massa de equilíbrio. A validade dessa consideração foi comprovada por alguns estudos encontrados na literatura, Chen *et al.* (2012) e Chen *et al.* (2013). Nesse trabalho os modelos semi-empíricos de secagem foram usados em suas formas não isotérmicas, nas taxas de 5, 10, 20 e 30 K/min, para descrever a cinética de secagem do bagaço de laranja.

A cinética de secagem foi determinada utilizando-se os modelos semi-empíricos de Lewis (1921), Brooker *et al.* (1974) e Overhultz *et al.* (1973), os mesmos usados na secagem convectiva e podem ser visualizados na Tabela 5. Para ajustar os dados experimentais às equações de cinética de secagem foram realizadas regressões não lineares, sendo os parâmetros estimados pela minimização dos quadrados dos resíduos.

A adequação do modelo aos dados experimentais foi determinada pelo coeficiente de determinação, sendo que modelo escolhido será o que apresentar maior valor R^2 , próximo de 1.

3.4.2.2 Modelos de devolatização

Para a estimativa dos parâmetros da etapa de devolatização, os modelos encontrados na literatura mais utilizados são os Isoconvencionais e o de Reações Paralelas Independentes – RPI (White *et al.*, 2011).

Modelos isoconversionais

Estes modelos de determinação da cinética do fenômeno de decomposição térmica de um sólido são baseados em uma equação que representa a taxa de conversão e pode ser escrita em função de $k(T)$ e $f(X)$, como mostrado na Equação 6 (Vyazovkin *et al.*, 2011):

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (6)$$

Em que $f(X)$ é o termo dependente da conversão e X representa a conversão do material sólido em gases e voláteis, também chamada de devolatização e pode ser definida como, Equação 7:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (7)$$

Em que, m_0 é a massa inicial de sólido, m é a massa de sólido em um dado instante de tempo e m_∞ é a massa residual de sólido. Devido a complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(X)$ pode ser simplificada admitindo que a reação segue uma cinética de primeira ordem:

$$f(X) = (1 - X) \quad (8)$$

$k(T)$ é a taxa de reação e sua dependência em relação à temperatura é parametrizada pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

Sendo, E_a é a energia de ativação, k_0 é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura da amostra.

Considerando que a degradação térmica do material sólido inicia a temperatura T_0 e é conduzida por termogravimetria com aumento linear de temperatura ($T = T_0 + \beta t$), então a taxa de aquecimento da amostra, β , pode ser definida como:

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

Substituindo-se as equações 8 e 9 na equação 6, e integrando-se as parcelas nos limites de $X_0 - X_{m\acute{a}x}$ e $T_0 - T_{m\acute{a}x}$, sendo T_0 a temperatura inicial (correspondente a $X_0 = 0$) e $T_{m\acute{a}x}$ a temperatura de inflexão (correspondente a $X_{m\acute{a}x}$), obtém-se a variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (11)$$

Os métodos isoconversionais propostos para este trabalho foram: Ozawa (Ozawa, 1965), Starink (Starink, 1996) e Kissinger (Kissinger, 1956). Ozawa e Starink seguem as mesmas considerações físico-químicas e matemáticas, diferindo apenas quanto ao método de aproximação da integração da Equação 11.

A diferença do método de Kissinger para os citados anteriormente é que o mesmo utiliza a técnica de integração por partes e baseia-se na temperatura da máxima taxa de perda de massa. As equações geradas pela integração da Equação 10, para cada método são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação	Referência
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518(E_a/RT) + [\ln(k_0 E_a/R) - \ln g(x) - 5,3305]$	OZAWA (1965)
Starink	$\ln(\beta/T_x^{1,8}) = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a)(E_a/RT) + c_2$	STARINK (1996)
Kissinger	$\ln(\beta/T_{m\acute{a}x}^2) = -(E_a/RT_{m\acute{a}x}) + [\ln(k_0 R/T) - \ln g(x)]$	KISSINGER (1956)

Modelo cinético de reações paralelas independentes (RPI)

A taxa de conversão de cada subcomponente do material analisado (hemicelulose, celulose, lignina e pectina) pode ser escrita individualmente, sendo a constante da taxa expressa pela equação de Arrhenius, da seguinte maneira:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_i (1 - X_i)^{n_i} \quad (12)$$

em que, k_i e n_i são a constante da taxa e a ordem de reação, relativos a cada subcomponente e t é o tempo. Os subscritos, i , representam os cinco pseudo-componentes da biomassa: (a) $i = 1$, a fração de hemicelulose que se decompõe a baixas temperaturas; (b) $i = 2$, a fração de celulose, que se decompõe a médias temperaturas; (c) $i = 3$, a fração de lignina mais extrativos presentes; (d) $i = 4$, a fração de pectina; (e) $i = 5$, a fração de um componente x não conhecido.

A constante da taxa para a reação é descrita, para a maioria dos estudos da literatura, pela equação de Arrhenius, Equação 13:

$$k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \quad (13)$$

em que, k_{0i} , E_{ai} , R e T são o fator pré-exponencial, a energia de ativação, a constante universal dos gases e a temperatura, respectivamente.

Substituindo-se a Eq. (13) na Eq. (12) obtém-se o modelo cinético tradicional:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (14)$$

Segundo Lira *et al.* (2010), a aplicação da equação de Arrhenius implica em dificuldades de se obter a estimativa exata dos parâmetros, E_{ai} e k_{0i} , a partir de dados experimentais. A estrutura matemática da equação de Arrhenius, envolvendo a exponenciação do inverso da temperatura absoluta, apresenta uma alta correlação entre os dois parâmetros estimados. Assim, realizou-se neste estudo a reparametrização baseada nas seguintes transformações da Eq. (14).

$$k = k_{0i}^* \exp\left[\frac{-E_{ai}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad (15)$$

$$k_{0i}^* = k_{0i} \exp\left[\frac{-E_{ai}}{R} \frac{1}{T^*}\right] \quad (16)$$

Em que T^* é uma temperatura de referência (273K).

Têm-se ainda as seguintes Equações:

$$\exp(\omega_i) = k_{0i}^* \quad (17)$$

$$\exp(\gamma_i) = \frac{E_{ai}}{R} \quad (18)$$

$$T' = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \quad (19)$$

Assim, reescrevendo a Eq. (14), obtém-se o modelo cinético reparametrizado:

$$\frac{dX_i}{dt} = \exp(\omega_i) \exp[-T' \exp(\gamma_i)] (1 - X_i)^{n_i} \quad (20)$$

A taxa total da reação é a combinação linear das taxas das reações parciais, considerando a fração mássica c_i de cada um dos subcomponentes do material analisado. As frações mássicas para o bagaço de laranja, para cada subcomponente também foram estimadas.

$$\frac{dX}{dt} = - \sum_1^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (21)$$

Assim, a perda de massa com o tempo é calculada através da seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_0 - m) \sum_1^3 c_i \frac{dX_i}{dt} \quad (22)$$

Os parâmetros do modelo são determinados pela avaliação dos dados experimentais em sua derivada (DTG). As funções objetivo a serem minimizadas consistem no somatório dos quadrados dos resíduos, conforme Eq. (23):

$$F.O. = \sum_{j=1}^N ((dm/dt)_j^{obs} - (dm/dt)_j^{calc})^2 \quad (23)$$

Em que N é o número de dados experimentais de cada ensaio. Os subscritos *obs* e *calc* correspondem aos dados observados experimentalmente e calculadas pelo modelo, respectivamente.

No intuito de avaliar o ajuste do modelo e comparar com os resultados apresentados na literatura define-se o desvio na curva de sua derivada como:

$$DESVIO DTG(\%) = 100\sqrt{(F.O.)/N}/\max (|(dm/dt)_j^{obs}|) \quad (24)$$

Foi utilizado o software MATLAB e empregou-se o Método de Evolução Diferencial (DE) para as estimativas dos parâmetros do Modelo RPI reparametrizado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise imediata e elementar

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise imediata do bagaço de laranja.

Tabela 10 - Análise imediata do bagaço de laranja.

Umidade do bagaço úmido (%)	Voláteis (%_{b.s.}^a)	Teor de cinzas (%_{b.s.})	Carbono fixo (%_{l.u.c.}^b)
76 ± 4	82,0 ± 0,7	4,0 ± 0,1	10,1 ± 0,8

^aBase seca; ^bBase livre de umidade e cinzas.

A umidade do bagaço de laranja *in natura* deste trabalho apresentou um valor elevado, Tabela 10, como previsto para este tipo de biomassa. Este valor está próximo dos encontrados em Cavichiolo (2010), 69,5%, e Macedo *et al.* (2007), 79%.

Contudo, para que a pirólise aconteça de forma eficiente é preciso que as partículas da biomassa tenham um teor de umidade inferior a 15%, já que uma alta umidade não proporciona uma volatilização rápida, sendo necessária uma secagem prévia da amostra (MIRANDA, 2011). Assim, o bagaço de laranja foi submetido ao processo de secagem, por 24 horas à 378 ± 3 K, e chegou-se a uma umidade de 3,90 ± 0,04%. Este material foi utilizado para as análises termogravimétricas.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de referência encontrados na literatura para os voláteis, teor de cinzas e carbono fixo do bagaço de laranja.

Tabela 11 – Valores de voláteis, teor de cinzas e carbono fixo para o bagaço de laranja encontrados na literatura.

Referência	Voláteis (%)	Teor de cinzas (%)	Carbono fixo (%)
MARTINI (2009)	84,9	5,60	6,5
CONSUEGRA (2013)	76,83	6,09	23,17
LOPEZ-VELAZQUEZ, <i>et al.</i> (2013)	74,6	3,02	16,68

O valor de voláteis obtido para o bagaço de laranja, apresentado na Tabela 10, é semelhante aos valores obtidos na literatura, Tabela 11. Com relação ao teor de cinzas, o valor encontrado está mais próximo ao obtido Lopez-Velazquez, *et al.* (2013). Observa-se também que o bagaço de laranja apresenta altos teores de

matéria volátil e baixo teor de cinzas, que são valores típicos em biomassas procedentes de resíduos de agricultura (VASSILEV *et al.*, 2010). O valor obtido para o carbono fixo foi semelhante ao encontrado por Martini (2009).

Os resultados da análise elementar do bagaço de laranja e os valores de referência encontrados na literatura encontram-se na Tabela 12. A composição elementar dessa biomassa aproximou-se dos resultados encontrados na literatura, principalmente aos valores obtidos por Martini (2009) e Miranda *et al.* (2009).

Tabela 12 - Resultados da análise elementar do bagaço de laranja (*citrus sinensis*) e valores de referência encontrados na literatura.

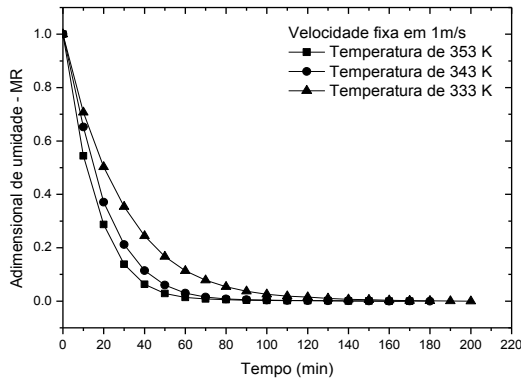
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre	Oxigênio
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Este trabalho	39,8 ± 0,2	5,0 ± 0,4	1,20 ± 0,01	< 0,01	50,02
MARTINI (2009)	40,60	5,60	1,20	0,10	52,40
CONSUEGRA (2013)	49,09	5,90	2,27	< 0,01	42,74
MIRANDA <i>et al.</i> (2009)	39,71	6,20	0,46	0,60	53,03

4.2 Secagem Convectiva do bagaço de laranja

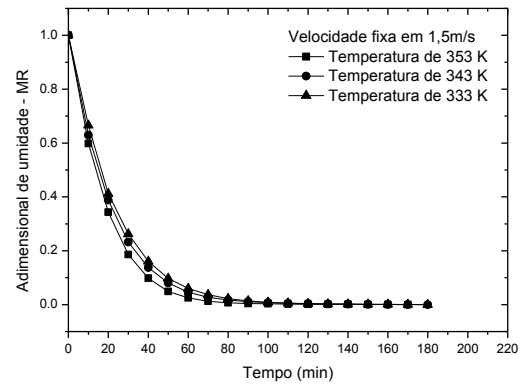
A Figura 12 mostra as curvas de secagem do bagaço de laranja *in natura* nas diferentes condições experimentais, temperaturas de 333, 343 e 353 K e velocidades do ar de secagem 1,0, 1,5 e 2,0 m/s.

A partir da Figura 12, de uma forma geral, nota-se que MR aproxima-se de zero entre 60 a 80 minutos. Nos gráficos 12(a), (b) e (c) apresenta-se o comportamento de MR considerando-se a velocidade fixa, nos quais pode-se observar que os maiores tempos de secagem ocorrem para a temperatura de 333 K. Além disso, a variação de temperatura de 343 para 353 K apresentou um menor incremento de tempo de secagem do que a variação de 333 para 343 K.

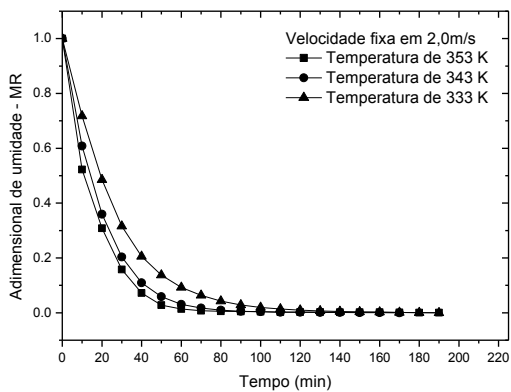
Os gráficos 12(d), (e) e (f) mostram o comportamento de MR considerando-se a temperatura fixa, em que se pode visualizar a pouca influência da velocidade na variação do tempo de secagem para as temperaturas avaliadas. Apenas para a temperatura de 333 K nota-se uma pequena variação nesse tempo, indicando que a variação de velocidade pode ter uma maior influência em menores temperaturas.



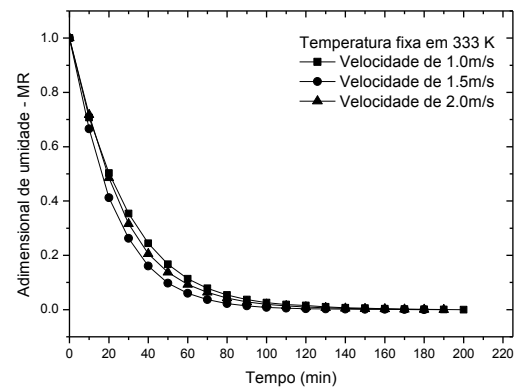
(a)



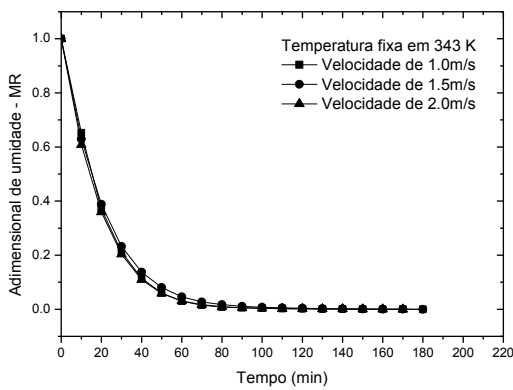
(b)



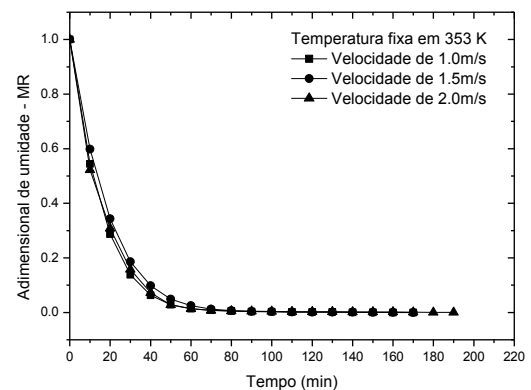
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 12 - Curvas de secagem nas diversas condições experimentais, fixando-se as velocidades de: (a) 1,0m/s, (b) 1,5m/s e (c) 2,0m/s, e as temperaturas de: (d) 333 K, (e) 343 K e (f) 353 K.

4.2.1 Estimativa de Parâmetros

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados referentes aos parâmetros estimados, ajuste aos modelos (R^2), medidas de curvatura de Bates e Watts (IN e

PE) e vício de Box. Vale ressaltar que os dados da Tabela 13 foram obtidos sem avaliar a influência da velocidade do ar, conforme constatado nas equações da Tabela 6.

Tabela 13 - Parâmetros estimados e medidas de curvatura.

Modelo	R ²	Parâmetro	Valor Estimado	Ea (kJ/mol)	% de Vício de Box		
Lewis*	0,996	IN	0,0169	a	1,352	-	11,546
		PE	28,881	b	2540,873	21,125	0,0048
Brooker**	0,996	IN	0,0298	a	1,350	-	11,9193
		PE	35,94	b	2537,625	21,098	0,0051
				c	1,009	-	0,0027
Overhultz**	0,997	IN	0,0529	a	0,240	-	0,223
		PE	0,0562	b	-2524,97	20,993	0,00580
				c	1,070	-	0,0430

$$* 1/2\sqrt{F_{(2;173;0,95)}} = 0,113$$

$$**1/2\sqrt{F_{(3;172;0,95)}} = 0,171$$

Através da análise de resíduos, Apêndice A, observa-se que os modelos semi-empíricos de secagem descreveram adequadamente os dados experimentais. A energia de ativação média obtida para a secagem convectiva do bagaço de laranja, de 333 a 353 K, para todos os modelos foi de $21,4 \pm 0,6$ kJ/mol, constando-se a aproximação dos valores para os modelos estudados.

Por meio da Tabela 13 nota-se que os valores da curvatura intrínseca IN não foram significativos para nenhum modelo, visto que eles foram menores do que $1/2\sqrt{F}$. Além disso, a equação de Overhultz foi a única a apresentar o valor da curvatura paramétrica PE (curvatura devido aos efeitos de parâmetro) menor do que $1/2\sqrt{F}$. Dessa forma, as duas primeiras equações apresentam pelo menos um dos parâmetros com comportamento não linear. Esse parâmetro é determinado de acordo com o percentual de Vício de Box, devendo esse ser maior do que 1%. Verifica-se que o parâmetro A, exceto para o modelo de Overhultz, é o que apresenta comportamento não linear. A equação de Overhultz apresentou o maior valor para o R² e, portanto, melhor representou os dados de cinética de secagem convectiva do bagaço de laranja.

4.2.2 Análise estatística do processo de secagem do bagaço de laranja

Realizou-se também a análise estatística para os parâmetros da secagem convectiva do bagaço de laranja. A velocidade e temperatura do ar foram avaliadas de forma constatar-se a influência dessas variáveis no processo.

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentadas, respectivamente, as estimativas dos efeitos na umidade relativa final obtida através da secagem convectiva do bagaço de laranja e a Tabela ANOVA.

Tabela 14 - Estimativa de efeitos na umidade final, em porcentagem, do bagaço de laranja.

	Efeito	-95% Int.Conf	+95% Int.Conf	p-valor
Média	1,8903	1,7998	1,9809	0,0000
(1) Temperatura [K] (Linear)	-1,1487	-1,3833	-0,9140	0,0000
Temperatura [K] (Quadrática)	-0,3722	-0,5528	-0,1917	0,0023
(2) Velocidade [m/s] (Linear)	-0,2503	-0,4849	-0,0157	0,0400
Velocidade [m/s] (Quadrática)	-0,2305	-0,4111	-0,0500	0,0204
(1)*(2)	1,8903	1,7998	1,9809	0,0000

A coluna de efeitos das variáveis lineares de temperatura e de velocidade, na Tabela 14, indica o percentual de aumento ou diminuição da variável resposta, representada pelos sinais positivo e negativo, respectivamente. Assim, quando a temperatura aumenta de 333 K para 353 K, há uma diminuição média de 1,15% na umidade relativa final do bagaço de laranja. Para o efeito da velocidade do ar, quando a mesma aumenta de 1,0 para 2,0 m/s, a umidade diminuirá 0,25%. Isto significa que o efeito da temperatura é quatro vezes maior que o da velocidade de ar.

Ainda, o p-valor para todos os efeitos (temperaturas e velocidades lineares e quadráticas) foram menores que 0,05, o que significa que essas variáveis são estatisticamente significativas, dentro das faixas experimentais estudadas, para um nível de confiança de 95%.

Com base nas variáveis mais influentes observadas foi proposto um modelo de regressão ($R^2=0.992$) para a variável de resposta, representado pela equação 25:

$$MR (\%) = 474,0924 - 2,6475 \times T + 0,0037 \times T^2 - 11,3519 \times v + 0,9222 \times v^2 + 0,02430 \times T \times v \quad (25)$$

em que T é a variável de temperatura do ar em K e v é a velocidade do ar em m/s, variáveis não codificadas.

Tabela 15 – Tabela ANOVA para a análise da secagem convectiva do bagaço de laranja.

	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade (df)	Média Quadrática (MQ)	F	p-valor
Regressão	2,0731	2	1,0365	11,3526	0,0046
Resíduos	0,7304	8	0,0913		
Total	2,8036				

$$F_{\text{tabelado}} = F_{(2;8;0,05)} = 4,46$$

Como pode ser observado na Tabela 15, o modelo quadrático para a umidade final do bagaço mostrou regressão significativa, já que o F calculado é maior que o F tabelado ($p < 0,05$), ao nível de 95% de confiança.

Obteve-se também o gráfico tridimensional de superfície de resposta para porcentagem de umidade em função da temperatura e da velocidade do ar (Figura 13). Como pode ser observado, é possível constatar que a condição ótima, ou seja, onde a umidade final do bagaço foi minimizada, foi para a temperatura e velocidade próximas a 353 K e 1,5m/s, respectivamente.

O Apêndice B mostra a distribuição dos resíduos em função dos valores preditos. A aleatoriedade da distribuição mostra a ausência de um comportamento tendencioso, indicando que o modelo matemático descreve adequadamente os dados experimentais, não havendo, portanto qualquer inconsistência entre estes e os valores calculados.

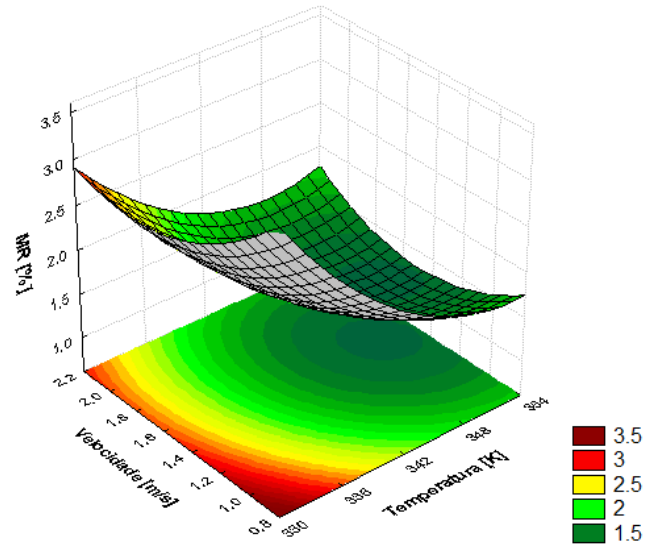


Figura 13 - Superfície de resposta tridimensional para a umidade final do bagaço de laranja em função da temperatura e da velocidade do ar.

4.3 Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatização

4.3.1 Análise da curva de termogravimetria

As Figuras 14 e 15 mostram as curvas referentes à perda de massa (TG) e taxa da perda de massa (DTG) respectivamente, nos ensaios dinâmicos para a amostra de bagaço de laranja. Estas curvas apresentaram deslocamento gradual para maiores temperaturas, com o aumento da taxa de aquecimento. As curvas da Figura 15 apresentaram comportamento semelhante à decomposição da casca de laranja, estudada por Miranda *et al.* (2009). Os resultados de TG e DTG com taxa de aquecimento de 30 K/min para o bagaço de laranja são apresentados, simultaneamente, na Figura 16.

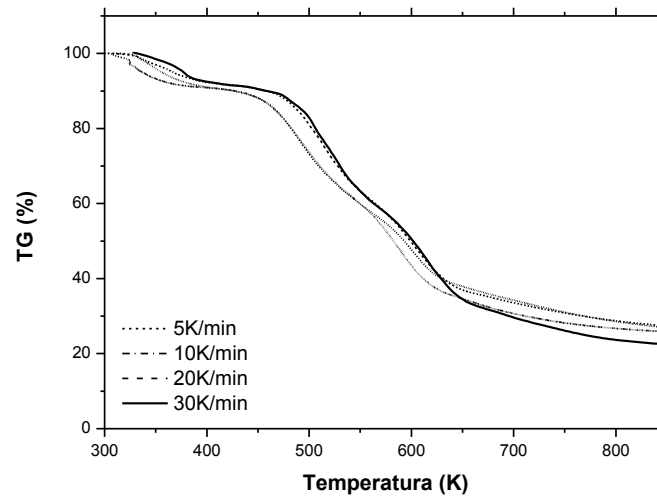


Figura 14 - Curva experimental da perda de massa percentual em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para o bagaço de laranja.

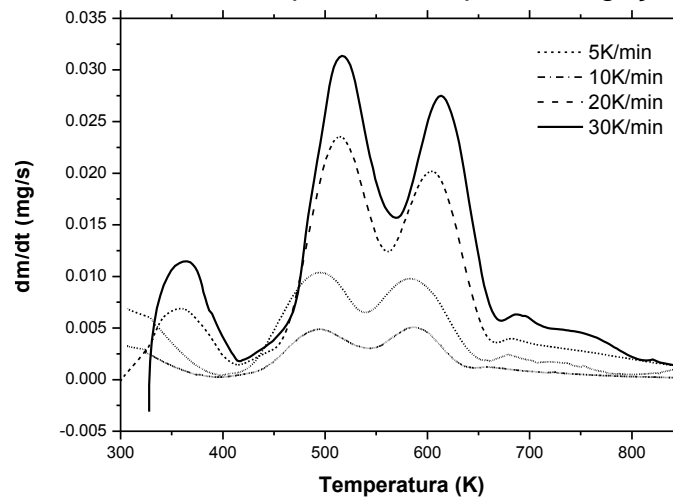


Figura 15 - Curva experimental da taxa de perda de massa em função da temperatura, a diferentes taxas de aquecimento, para o bagaço de laranja.

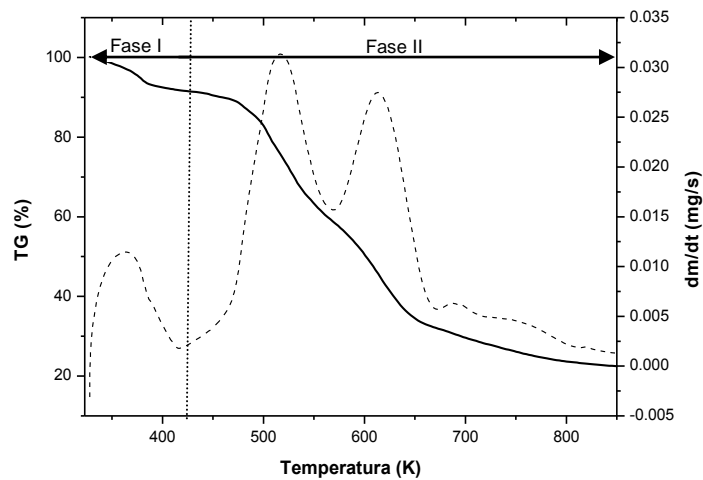


Figura 16 - Curvas do ensaio do bagaço de laranja a uma taxa de 30 K/min.

A partir da Figura 16 é possível observar que houveram duas fases no processo de pirólise do bagaço de laranja: a secagem (Fase I) e a devolatização (Fase II).

A primeira fase refere-se à perda de massa devido à perda de umidade do material até aproximadamente 423 K. A distribuição de água na biomassa dá-se de duas formas, pela água livre e a água “ligada”. A interação da água livre com a biomassa é fraca e sua evaporação ocorre a uma temperatura mais baixa do que a da água ligada, cuja interação com a biomassa é mais forte. Aos 373 K a água livre já foi completamente evaporada e a partir dessa temperatura inicia-se a evaporação da água ligada até aproximadamente 423 K (Chen *et al.*, 2013).

A segunda fase faz referência à devolatização da amostra, inicialmente com um lento processo de perda de massa. Em seguida, a curva decresce drasticamente, devido à ocorrência de reações químicas complexas e, por fim, a aproximadamente 673 K, os resíduos foram lentamente decompostos.

A partir da Figura 16, observa-se quatro regiões de devolatização da amostra. A primeira etapa, a partir de 423 a 573 K, está associado a uma perda de massa de 33%, é atribuída principalmente à decomposição de hemicelulose. A seguir, um processo contínuo entre 573 e 673 K, com uma perda de peso de 27%, é atribuído à degradação da celulose. Após, observa-se a lignina, embora a mesma se decomponha em toda faixa de temperatura do processo de devolatização, com uma perda de peso de 9%, de 673 K até a temperatura de 823 K. Juntamente com a degradação de hemicelulose e celulose, ocorre a da pectina. Isso evidencia que a existência de reações complexas na pirólise, envolvendo processos múltiplos, paralelos e consecutivos. Ao final, obteve-se uma massa residual de aproximadamente 20%.

Os valores obtidos neste trabalho foram semelhantes aos valores mencionados por Aguiar *et al.* (2008), para a casca de laranja, em que a hemicelulose decompõe-se entre 473 – 533 K, a decomposição da celulose é completa sob cerca de 633 K, e a lignina que se decompõe gradualmente, ao longo do intervalo de temperatura de 553 - 773 K. Ainda, a decomposição da pectina completa-se a uma temperatura aproximada de 673 K.

Há também um pico de decomposição de um componente desconhecido, no intervalo entre 673 e 700 K. Estudos futuros precisam ser realizados de forma a especificar o componente degradado nesta faixa de temperatura.

4.3.2 Análise Cinética da Secagem: Fase I

As Figuras 17 e 18 mostram as curvas de secagem do bagaço de laranja em função da temperatura e do tempo, respectivamente, a taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 K/min. Observa-se que houve uma redução da umidade do material com a diminuição da taxa de aquecimento e os aumentos da temperatura e do tempo de secagem.

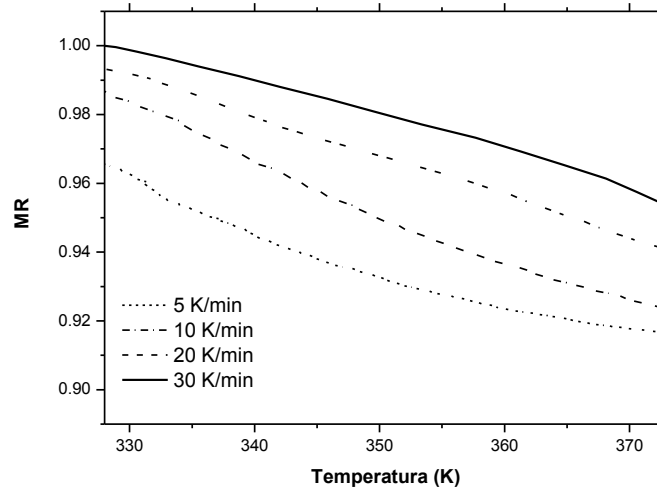


Figura 17 - Curva de secagem do bagaço de laranja em função da temperatura.

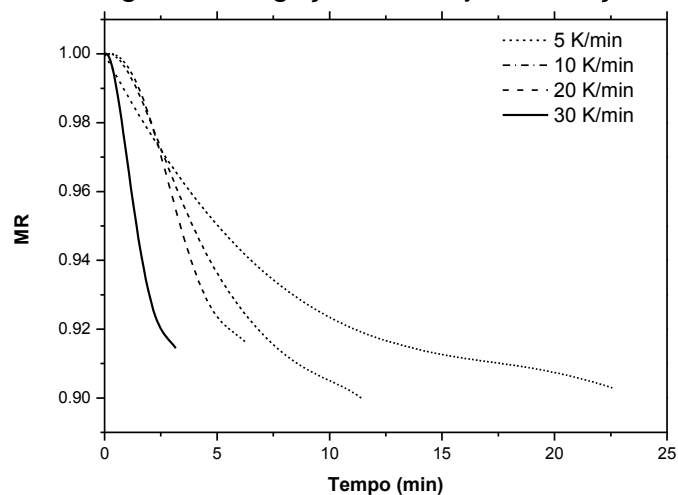


Figura 18 - Curva de secagem do bagaço de laranja em do tempo.

Obtiveram-se também os parâmetros cinéticos para a fase de perda de água livre, que vai da temperatura ambiente à 373 K, para os ensaios dinâmicos a cada taxa de aquecimento estudada. Os resultados encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros de cinética de secagem dinâmica do bagaço de laranja.

Modelo	Taxa de Aquecimento (K/min)	Parâmetros			Ea (kJ/mol)	R ²
		a	b	c		
Lewis	5	0,0329	529,960	-	4,406	0,9954
	10	0,0571	541,063	-	4,498	0,9907
	20	6,424	2213,286	-	18,401	0,9942
	30	18,171	2314,415	-	19,242	0,9959
Brooker	5	0,012	144,149	1,005	2,198	0,9973
	10	0,006	309,874	1,011	2,576	0,9977
	20	0,871	1447,917	1,005	12,030	0,9979
	30	1,995	1470,264	1,003	12,223	0,9990
Overhultz	5	-8,687	1457,359	1,083	12,116	0,9999
	10	-7,479	1707,459	2,409	14,195	0,9999
	20	-4,809	964,838	3,129	8,021	0,9995
	30	-4,870	1280,578	2,632	10,647	0,9994

Observou-se, na Tabela 16, que os valores de energia de ativação para os modelos mencionados ficaram na faixa de 2,198 e 19,242 kJ/mol, resultado similar com o reportado na literatura para secagem de resíduos agroindustriais, palha de milho e de trigo, 5-30 kJ/mol (Chen *et al.*, 2013). Andrade (2015) obteve também valores de energia de ativação entre 2-35 kJ/mol para a secagem do caroço de manga.

O modelo de Overhultz obteve os melhores ajustes para a cinética de secagem, cujo R² foi superior a 0,9994; podendo ser utilizado na estimativa das curvas de secagem do bagaço de laranja. A média dos valores de energia de ativação para este modelo foi 11,245 kJ/mol.

No apêndice C encontram-se os gráficos dos resíduos em função dos valores preditos para os modelos de secagem estudados. Observa-se que o modelo cinético que apresentou um melhor comportamento aleatório nos resíduos foi o de Overhultz, mostrando novamente que este modelo descreve bem os dados deste trabalho.

4.3.3 Análise Cinética de Devolatização: Fase II

Modelos Isoconversionais

A Figura 19, a e b, mostram as regressões lineares referentes respectivamente, aos métodos de Ozawa e Starink, para a reação de pirólise do bagaço de laranja na faixa de conversão de 5 a 90% com intervalo de 5%.

Segundo Chen *et al.* (2013), nos mesmos níveis de conversão, os gráficos de Arrhenius para os modelos cinéticos, no caso do método de Ozawa por exemplo, os gráficos de $\ln(\beta)$ versus $1/T$ devem ter um comportamento linear, a partir do qual a energia de ativação pode ser calculada. De forma análoga, o mesmo procedimento foi realizado para o método de Starink. Ainda, em geral, de acordo com os autores, três ou mais taxas de aquecimento são utilizadas para a obtenção de uma série de valores de energia de ativação.

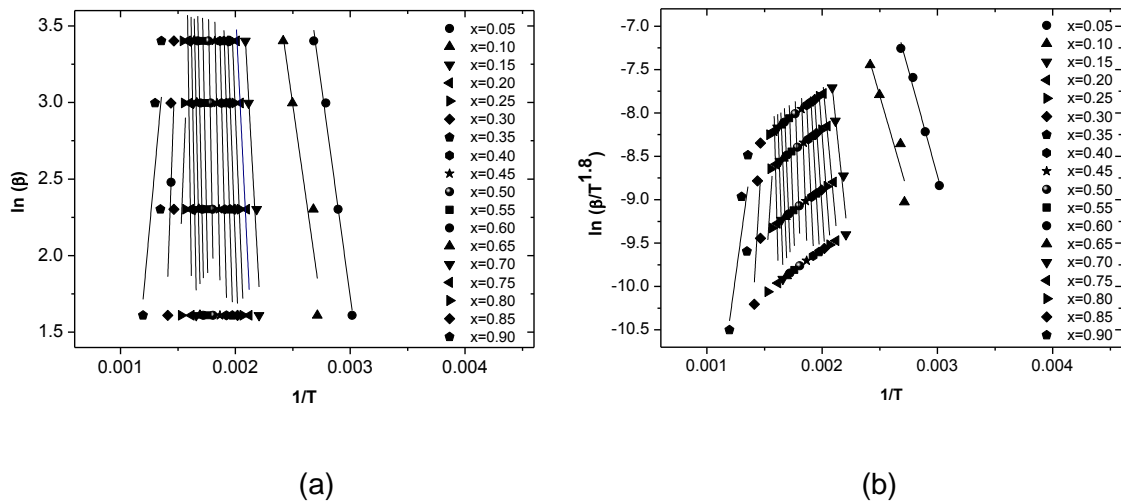


Figura 19 – Gráficos de Arrhenius para os métodos de: (a) Ozawa e (b) Starink, para o bagaço de laranja em diferentes conversões.

Em todos os métodos apresentados na Figura 19 foram observadas boas correlações para as diferentes conversões de 15 a 75%, o paralelismo denota que o processo de decomposição térmica foi bem descrito por esses modelos, indicando que provavelmente o mecanismo de reação para essa faixa de conversão é o

mesmo ou há uma unificação dos mecanismos de reações múltiplas. Entretanto, o não paralelismo nas faixas de 5 a 10% e de 80 a 90%, para todos os métodos, indica que existem mudanças nos mecanismos de reação, acarretando em diferentes valores para a energia de ativação (Alvarenga, 2013).

Até a conversão de 10%, o mecanismo de reação consiste na perda de água da biomassa. Segundo Chen *et al.* (2013), este é um processo físico e não químico fazendo com que os modelos cinéticos de pirólise baseados nas reações químicas não sejam adequados para a fase de secagem e assim sendo, os valores da energia de ativação obtidos para esta faixa foram retirados desta parte dos cálculos.

Já a altas extensões de reação, a baixa adequação ao modelo deve-se ao fato de que, nessas conversões, a matéria presente corresponde à lignina presente na biomassa e esta possui ordem de reação 3, enquanto os métodos isoconversionais tem ordem 1.

Na Tabela 16 estão apresentadas as energias de ativação calculadas para cada valor de conversão utilizando-se os métodos de Starink e Ozawa para a reação de pirólise do bagaço da laranja. A partir da análise, observa-se que há uma dependência da energia de ativação com a conversão da reação pirolítica, revelando o comportamento típico de reações complexas, envolvendo reações múltiplas, paralelas e consecutivas durante a degradação desse resíduo em atmosfera de nitrogênio.

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) mostrados na Tabela 17, para todos os modelos, são adequados para as estimativas de energia de ativação em uma faixa de conversão de 15-75% ($0,83 \leq R^2 \leq 0,98$), com exceção do valor obtido para a conversão de 50%. Os valores dos ajustes lineares, para os intervalos de conversão de 5 a 10% e de 80 a 90%, de forma geral, foram baixos atingindo valores mínimos R^2 de 0,20.

Os valores da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSE) dos ajustes lineares foram calculados para a faixa de conversão de 0,15-0,75 e são mostrados na Tabela 16. Esses valores, $0,08 \leq RMSE \leq 0,27$, foram adequados para as estimativas de energia de ativação da pirólise do bagaço de laranja.

Tabela 17 - Energias de ativação para cada valor de conversão, calculadas pelos métodos de Ozawa e Starink, para o bagaço de laranja.

x	Ozawa			Starink		
	Ea (kJ/mol)	R ²	RMSE	Ea (kJ/mol)	R ²	RMSE
0,05	43,32	0,99	-	40,08	0,98	-
0,10	41,78	0,89	-	37,90	0,86	-
0,15	106,97	0,93	0,15	104,94	0,92	0,15
0,20	120,96	0,94	0,13	119,28	0,93	0,10
0,25	148,31	0,97	0,09	147,72	0,97	0,09
0,30	160,95	0,98	0,08	160,78	0,97	0,08
0,35	192,18	0,98	0,08	193,29	0,98	0,08
0,40	234,45	0,97	0,10	237,31	0,96	0,10
0,45	303,21	0,89	0,18	309,00	0,89	0,18
0,50	325,15	0,77	0,27	331,68	0,76	0,27
0,55	299,17	0,84	0,22	304,28	0,84	0,22
0,60	276,09	0,86	0,21	279,95	0,85	0,21
0,65	273,89	0,90	0,18	277,48	0,89	0,18
0,70	313,59	0,90	0,18	318,84	0,89	0,18
0,75	407,92	0,84	0,23	417,27	0,83	0,23
0,80	-148,36	0,29	-	-164,77	0,27	-
0,85	-168,72	0,20	-	-186,79	0,24	-
0,90	-65,74	0,39	-	-80,44	0,50	-

Na Figura 20, a e b, estão apresentadas a distribuição de energia de ativação para todo o processo de pirólise do bagaço de laranja, respectivamente, para os métodos de Ozawa e Starink. Observa-se que as faixas de conversão extremas apresentam valores de energia de ativação bem inferiores se comparados aos valores na faixa de 15 a 75%, para todos os métodos.

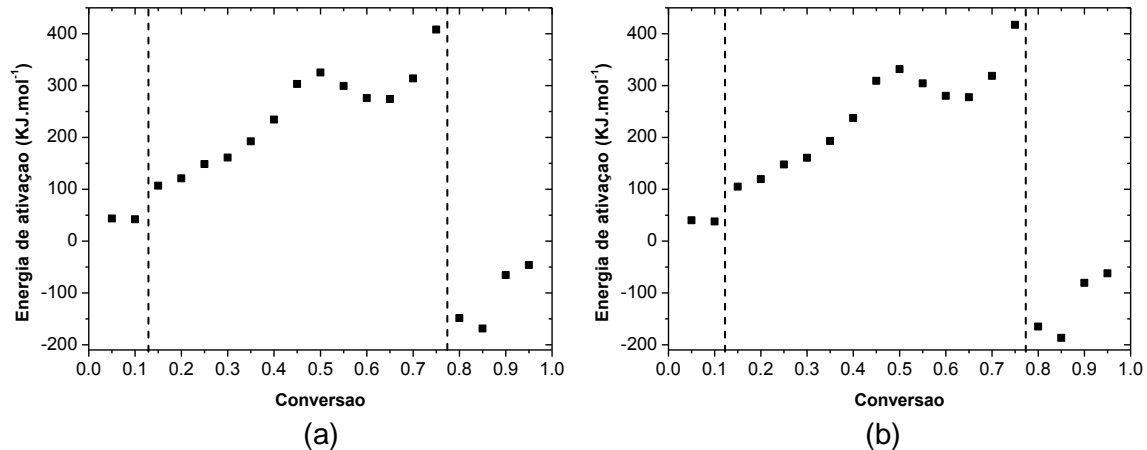


Figura 20 – Distribuição da energia de ativação com diferentes conversões para os métodos de (a) Ozawa e (b) Starink.

As médias de energia de ativação obtidas com os dados experimentais para o bagaço de laranja foram 243,30 e 246,29 kJ/mol para os métodos de Ozawa e Starink, respectivamente. Esses valores estão de acordo com Kim (2014) e Lopez-Velazquez, *et al.* (2013), apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Valores de referência para energia de ativação encontrados na literatura.

Referência	Material	Energia de ativação (kJ/mol)	Faixa de conversão (%)	Método empregado
Lopez-Velazquez, <i>al.</i> (2013)	Bagaço de laranja	117 - 260	10 – 90	Friedman (F) e Kissinger-Akahira-Sunose (K.A.S)
Kim (2014)	Casca de <i>Citrus unshiu</i>	219	20 – 90	Ozawa

A Figura 21 apresenta a regressão linear para o método de Kissinger. Este método permite estimar a energia de ativação global para um dado intervalo de temperatura de reação. Diferentemente dos outros modelos analisados até aqui, este método baseia-se no deslocamento do pico de temperatura mais alta à medida que há mudança na taxa de aquecimento da reação. Assim, obteve-se o valor de 191,15 kJ/mol para a energia de ativação e o coeficiente de determinação calculado para este reta foi de 0,91, valor considerado satisfatório. Comparando-se os modelos em

estudo, pode-se afirmar que as estimativas dos valores de energia de ativação para a reação de pirólise do bagaço de laranja foram, de forma geral, semelhantes.

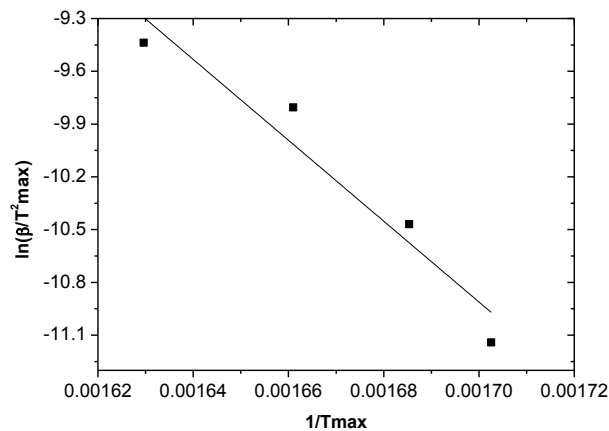


Figura 21 – Cálculo da energia de ativação por meio do método de Kissinger para a pirólise do bagaço de laranja.

O Apêndice D mostra os gráficos dos resíduos em função dos valores preditos para os modelos cinéticos de Ozawa, Starink e Kissinger na faixa de conversão de 15-75%. Nesta análise os resíduos apresentam um comportamento aleatório para quase todos os modelos estudados, com exceção do método de Ozawa. Os gráficos indicam que os modelos cinéticos de regressão linear dos métodos de Starink e Kissinger são mais apropriados para a descrição dos dados experimentais. Assim, o modelo isoconversional mais adequado para a estimativa do valor de energia de ativação para a etapa de devolatilização do bagaço de laranja é o método de Starink, já que o método de Kissinger considera apenas o pico de temperatura mais alta de degradação.

Modelos de RPI

O modelo cinético das reações paralelas independentes (RPI) possibilita, ao contrário dos modelos isoconversionais, a estimação dos parâmetros cinéticos para cada reação ocorrida durante o processo de pirólise da biomassa, sugerindo que cada componente (hemicelulose, celulose, lignina e pectina) se degradem de maneira independente.

A Figura 22 mostra as curvas experimentais e simuladas da taxa de perda de massa (DTG) utilizando o modelo cinético reparametrizado. Pode-se observar uma boa concordância entre os dados experimentais e as previsões do modelo, para todas as

taxas, o que é constatado também na Tabela 18, já que o desvio assume valores entre 1,70 – 2,14% para a curva de DTG.

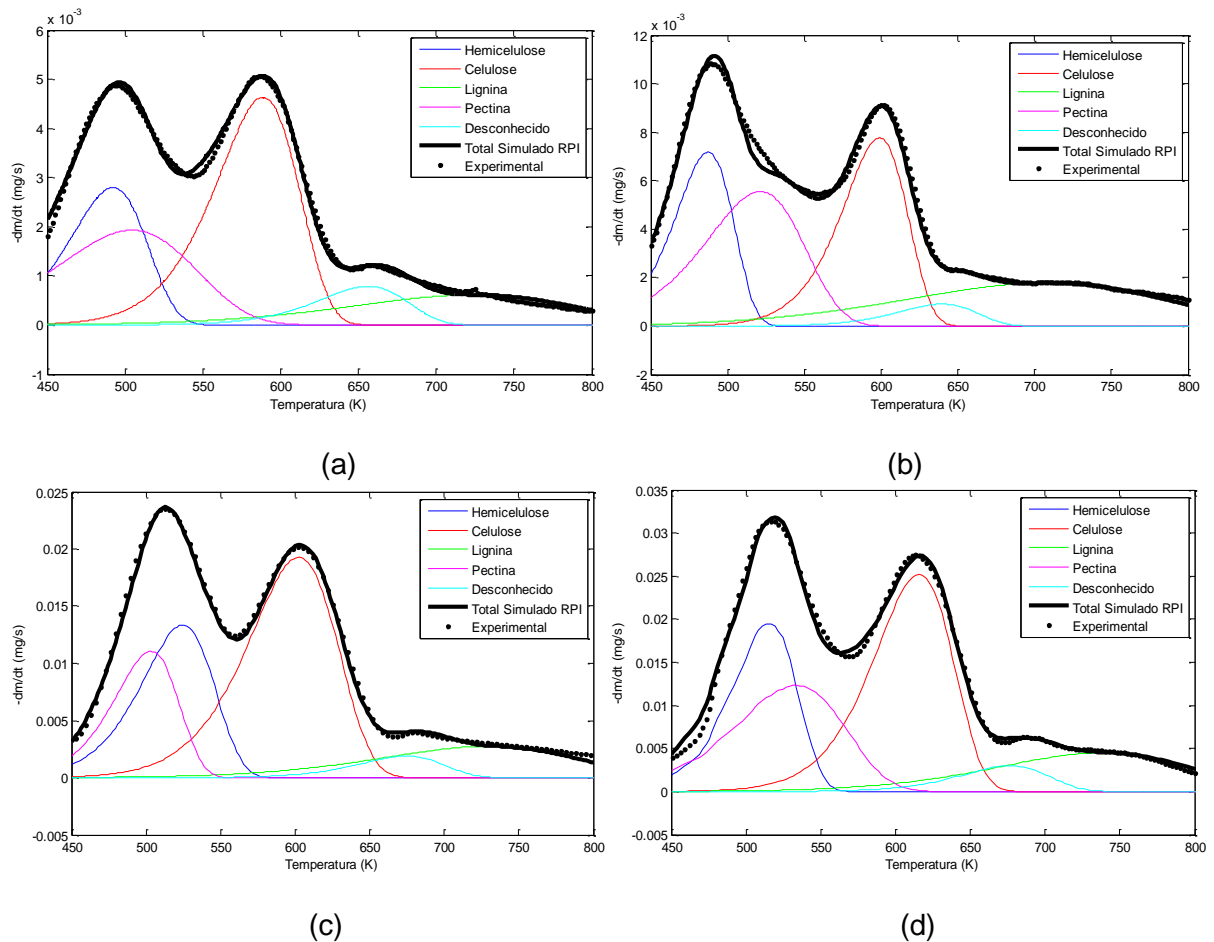


Figura 22 – Curva DTG experimental e calculada usando o modelo cinético RPI reparametrizado: (a) 5 K/min; (b) 10 K/min; (c) 20 K/min; e (d) 30 K/min.

Na decomposição térmica do bagaço de laranja, apresentada na Figura 22, a perda de massa da hemicelulose ocorreu entre 450 – 550 K; a de celulose entre 500 – 650 K e a de pectina completou-se a uma temperatura aproximada de 600 K. Como já foi discutido, a decomposição de lignina acontece em uma ampla faixa de temperatura, como pôde ser constatado na Figura 22. Ainda, o componente desconhecido apresenta uma temperatura de pico máximo de degradação de cerca de 673 K.

Essas faixas de temperatura de perda de massa estão de acordo com o trabalho de Aguiar *et al.* (2008), para a casca de laranja, já mencionado anteriormente. Chen e Chen (2009) descreveu os picos máximos de decomposição de 523 e 600 K para a hemicelulose e a celulose, respectivamente, para a reação de pirólise de casca de

laranja; esses valores foram semelhantes aos valores médios obtidos para este trabalho.

A Tabela 19 mostra os parâmetros cinéticos calculados, a partir do modelo RPI reparametrizado, nas diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 19 - Resultados obtidos para o modelo de RPI reparametrizado para a pirólise do bagaço de laranja (β em K/min, k_0 em 1/s e E_a em kJ/mol).

β	Subcomponente	Parâmetro	Valor Estimado	Parâmetro	Valor Estimado	Desvio DTG (%)
5	Hemicelulose	ω	-38,36	k_0	$2,32 \cdot 10^{-17}$	1,70
		γ	9,66	E_a	130,32	
	Celulose	ω	-50,70	k_0	$1,03 \cdot 10^{-22}$	
		γ	9,89	E_a	163,23	
	Lignina	ω	-30,67	k_0	$4,94 \cdot 10^{-14}$	
		γ	9,16	E_a	79,18	
	Pectina	ω	-25,17	k_0	$1,21 \cdot 10^{-11}$	
		γ	9,10	E_a	74,16	
	Componente x	ω	-57,27	k_0	$1,45 \cdot 10^{-25}$	
		γ	9,97	E_a	177,72	
10	Hemicelulose	ω	-41,58	k_0	$9,34 \cdot 10^{-19}$	2,14
		γ	9,82	E_a	153,62	
	Celulose	ω	-57,66	k_0	$9,87 \cdot 10^{-26}$	
		γ	10,06	E_a	194,65	
	Lignina	ω	-23,73	k_0	$5,06 \cdot 10^{-11}$	
		γ	8,87	E_a	59,23	
	Pectina	ω	-30,15	k_0	$8,45 \cdot 10^{-14}$	
		γ	9,39	E_a	99,17	
	Componente x	ω	-54,68	k_0	$1,94 \cdot 10^{-24}$	
		γ	9,97	E_a	176,92	
20	Hemicelulose	ω	-40,26	k_0	$3,47 \cdot 10^{-18}$	2,10
		γ	9,73	E_a	140,40	
	Celulose	ω	-44,24	k_0	$6,53 \cdot 10^{-20}$	
		γ	9,76	E_a	144,00	
	Lignina	ω	-31,01	k_0	$3,54 \cdot 10^{-14}$	
		γ	9,24	E_a	85,41	
	Pectina	ω	-41,38	k_0	$1,14 \cdot 10^{-18}$	
		γ	9,79	E_a	148,89	
	Componente x	ω	-58,02	k_0	$6,87 \cdot 10^{-26}$	
		γ	10,01	E_a	184,23	
30	Hemicelulose	ω	-37,96	k_0	$3,48 \cdot 10^{-17}$	1,97
		γ	9,73	E_a	139,70	
	Celulose	ω	-46,46	k_0	$7,15 \cdot 10^{-21}$	
		γ	9,84	E_a	156,04	
	Lignina	ω	-29,58	k_0	$1,48 \cdot 10^{-13}$	
		γ	9,21	E_a	82,98	
	Pectina	ω	-25,68	k_0	$7,28 \cdot 10^{-12}$	
		γ	9,24	E_a	85,24	
	Componente x	ω	-50,90	k_0	$8,42 \cdot 10^{-23}$	
		γ	9,89	E_a	163,95	

Os valores de energia de ativação (Tabela 19), estimados para a reação de pirólise do bagaço de laranja, variaram dentro das faixas de 130,32 - 153,62 kJ/mol para a hemicelulose, 144,00 - 194,65 kJ/mol para a celulose, 74,16 - 148,89 kJ/mol para a pectina e 163,95 - 184,23 kJ/mol para o componente desconhecido. Valores reportados da literatura mostram que a energia de ativação varia entre 90-200 kJ/mol para a hemicelulose e entre 93 - 285 kJ/mol para a celulose (VAMVUKA et al, 2003; DI BLASI, 2008; ANDRADE, 2015). Assim, os valores encontrados neste trabalho para a celulose e hemicelulose estão dentro das faixas encontradas na literatura.

Segundo Alvarenga (2013), a lignina é o subcomponente da biomassa que apresenta os mecanismos de degradação térmica mais complicados devido a sua estrutura complexa e altamente ramificada. A decomposição da lignina acontece de forma gradativa, de 200 até 850°C (CARDOSO, 2012). Assim, diferentes intervalos de Energia de Ativação (E_a) podem ser encontrados na literatura para degradação da lignina, como pode ser observado na Tabela 20. Este trabalho encontrou valores de energia de ativação entre 59,23-85,41 kJ/mol para a decomposição da lignina, estando assim, dentro da faixa de valores reportados na literatura.

Tabela 20 – Energias de ativação obtidas para a degradação da lignina, encontradas na literatura, para diferentes materiais.

Material	Energia de ativação (kJ/mol)	Referência
Lignina	30 - 39	Vamvuka <i>et al</i> , (2003)
Bagaço de cana de açúcar	53,3	Santos (2011)
Embalagens cartonadas	99 -130	Alvarenga (2013)

A Tabela 21 apresenta as frações dos subcomponentes (hemicelulose, celulose, lignina, pectina e desconhecido) do bagaço de laranja. O valor médio para as porcentagens de hemicelulose, celulose, lignina, pectina e componente x presentes no bagaço de laranja foram de 20,75; 31,25; 17,00, 25,25 e 5,50%, respectivamente. Os diferentes valores das frações obtidos, para cada taxa de aquecimento, podem ser explicados devido a heterogeneidade da amostra.

Tabela 21 – Frações estimadas dos subcomponentes do bagaço de laranja.

Taxa de aquecimento	Frações				
	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Pectina	Desconhecido
5 K/min	0,22	0,32	0,14	0,26	0,07
10 K/min	0,21	0,26	0,22	0,27	0,04
20 K/min	0,18	0,32	0,17	0,25	0,06
30 K/min	0,22	0,35	0,15	0,23	0,05

Comparação entre as energias de ativação obtidas com os modelos cinéticos Isoconversionais e o modelo RPI Reparametrizado

As energias de ativação para o modelo RPI, nas diferentes taxas de aquecimento analisadas foram calculadas através da soma das energias de ativação de cada subcomponente do material (E_{ai}) ponderadas por suas concentrações (c_i). Esses resultados e a sua média são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Energias de ativação médias para o modelo RPI.

Taxa de aquecimento (K/min)	Energia de ativação (kJ/mol)
5	122,49
10	129,75
20	136,88
30	125,60
Média	128,68

As energias de ativação médias calculadas com os diferentes modelos cinéticos utilizados neste trabalho (RPI reparametrizada, Ozawa, Starink e Kissinger) são apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de energias de ativação obtidos para os cinco modelos utilizados neste trabalho.

Modelo cinético	Energia de ativação média (kJ/mol)
RPI reparametrizada	128,68
Ozawa	243,30
Starink	246,29
Kissinger	191,15

Observa-se da Tabela 23 que o valor de energia de ativação calculado com o modelo das reações paralelas independentes reparametrizado foi menor do que os

valores estimados com o uso dos modelos isoconversionais de Ozawa, Starink e Kissinger. Isto sugere que os modelos isoconversionais superestimaram os valores de energia de ativação para a reação de pirólise do bagaço de laranja, uma vez que o modelo das reações paralelas independentes representa melhor o mecanismo da reação, já que este considera as frações dos subcomponentes existentes na biomassa.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Como principais conclusões geradas no desenvolvimento dessa dissertação têm-se:

- de forma geral, os resultados da caracterização do material foram satisfatórios e próximos aos encontrados na literatura. O bagaço de laranja apresentou um alto teor de voláteis (82%) e baixo teor de cinzas (4%), sendo um bom indicativo para a formação de produtos líquidos no processo de pirólise.
- há duas fases no processo de pirólise do bagaço de laranja, a secagem e a devolatização. A primeira fase refere-se à perda de massa devido à perda de umidade do material. A segunda fase faz referência a decomposição principalmente dos subcomponentes hemicelulose, celulose, lignina e pectina, que podem ou não decompor-se separadamente, isso porque a pirólise envolve reações complexas.
- a temperatura teve uma influência maior na secagem convectiva do bagaço de laranja, variando-se a temperatura de 333 – 353° K e a velocidade de 1 – 2 m/s. O modelo de Overhultz foi o que melhor descreveu os dados, não tendo significância na sua curvatura (intrínseca ou paramétrica), com baixo Vício de Box e maior valor de R^2 , possuindo energia de ativação de cerca de 21 kJ/mol.
- para a cinética de secagem não isotérmica em TGA do bagaço de laranja, os valores de energia de ativação obtidos para as diferentes taxas foram satisfatórios. O modelo de Overhultz obteve os melhores ajustes e a média dos valores de energia de ativação foi de aproximadamente, 11 kJ/mol.
- os valores obtidos para a energia de ativação média da reação de pirólise do bagaço de laranja, utilizando os métodos isoconversionais de Ozawa e Starink foram próximos. Contudo, para o método de Kissinger, este valor foi inferior se comparado com os métodos citados. De forma geral, os modelos apresentaram altos valores de coeficiente de determinação e baixos valores de RMSE, nas conversões entre 15 e 75%.

- para as diferentes taxas de aquecimento, o modelo RPI reparametrizado apresentou bons ajustes aos dados experimentais, com desvio do DTG inferior a 2,14%. Foi possível simular as frações dos principais subcomponentes do bagaço de laranja, prevalecendo-se as frações de pectina e celulose.
- os valores de energia de ativação estimados para os modelos isoconversionais foram superiores ao valor obtido para o modelo RPI, contudo espera-se que o modelo RPI represente melhor o mecanismo de reação, já que considera os subcomponentes existentes no material.
- este trabalho contribuiu para o estudo da cinética de pirólise do bagaço de laranja, identificando parâmetros específicos das fases existentes.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A fim de dar continuidade ao estudo sobre pirólise do bagaço de laranja, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

- Realizar análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para o bagaço de laranja, empregando as condições analíticas utilizadas na termogravimetria, com o objetivo de quantificar a energia envolvida nas reações;
- Realizar a pirólise analítica do bagaço de laranja, identificando os principais produtos obtidos;
- Realizar a pirólise catalítica desta biomassa, adicionando para isso, sais inorgânicos ou mesmo zeólitas, verificando a influência desses componentes na pirólise;
- Análise da composição lignocelulósica da biomassa;
- Realizar a análise de viabilidade econômica da pirólise do bagaço de laranja.

6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, L.; MONTESINOS, F. M.; GONZALO, A. et al. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 83, p. 124–130, 2008.
- ALVARENGA, L. M. Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, 2013.
- ANDRADE, L. A. Reaproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2015.
- ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica - 2ª ed., Brasília: 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/download.htm>>. Acesso em: 06 abr. 2015.
- BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. [S.l.]: Academic Press, 2010.
- BATES, D.M., WATTS, D.G. Relative curvature measures of nonlinearity. *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, vol. 42, p. 1-25, 1980.
- BENELLI, P. AGREGAÇÃO DE VALOR AO BAGAÇO DE LARANJA (CITRUS SINENSIS L. OSBECK) MEDIANTE OBTENÇÃO DE EXTRATOS BIOATIVOS ATRAVÉS DE DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos), Florianópolis, SC, 2010.
- BOX, M.J. Bias in nonlinear estimation. *Journal of the Royal Statistical Society Series B*, vol. 33, p. 171-201, 1971.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, n. 1, p. 1 – 73, 2000.
- BROOKER, D.B., BAKKER-ARKEMA, F.W., HALL, C.W. Drying cereal grains. The Avi Publish Company, Inc., Westport, 1974.
- CARDOSO, C. P. Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química,

área de Desenvolvimento de Processos Químicos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de Uberlândia, MG, 2012.

CAVICHIOLO, J. R. Secagem do bagaço de laranja em secador tipo Flash. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Cítricos (Série P+L). Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHEN B., CHEN Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, n. 76, p. 127–133, 2009.

CHEN, D, ZHENG, Y, ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass, Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. *Bioresource Technology*, v. 131, p. 40–46, China, 2013.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. Determination of effective moisture diffusivity and drying kinetics for poplar sawdust by thermogravimetric analysis under isothermal condition. *Bioresource Technology*, v. 107, p.451-455, 2012.

CONSUEGRA, A. D. S. A. Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

CORAZZA, M.; RODRIGUES, D.G.; NOZAKI, *Jornal Quimica Nova*, v. 24, p. 449-452, 2001.

CZERNIK, S.; FRENCH, R. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, n. 91, p. 25–32, 2010.

DAMARTZIS, T., ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – A review. *Renewable Sustainable Energy*, v. 15, p. 366–378, 2011.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilitates and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v. 42, p. 1357-1378, 2001.

DI BLASI, C., Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 47–90, 2008.

EMBRAPA AGROENERGIA. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agroenergia>> Acesso em: 13 junho 2014.

ERBAY, Z.; ICIER, F. A review of thin layer drying of foods: theory modeling, and experimental results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 50, p. 441–464, 2010.

ESPINDOLA, J. S. Desenvolvimento de catalisadores a base de hzsm-5 modificada por metais para o processo de pirólise rápida. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

FERREIRA, N. L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo. 2014. Dissertação (Mestrado em Química – Físico Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2014.

FERREIRA, R. A. R. Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2012.

FIORENTIN, L. D.; MENON B. T.; ALVES J. A. *et al.* Análise de secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. *Revista Engevista*, v. 14, n. 1, p. 22-23, 2012.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W. *et al.* Princípios das Operações Unitárias. Tradução Horacio Macedo. 2. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

FRATA, M. T. Sucos de laranja: abordagem química, física, sensorial e avaliação de embalagens. 2006. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

GAMBA, M. Produção de Biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

HENRIQUES, A. J. A. Produção de Combustíveis Líquidos por Pirólise de Misturas de Resíduos Plásticos e Óleos Vegetais. 2012. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012.

KIM, Y.-M. Pyrolysis and catalytic upgrading of Citrus unshiu peel. 2014. Tese (Departamento de Energia e Engenharia de Sistemas Ambientais), Universidade de Seoul, Coréia do Sul, 2014.

KIM, Y.-M.; LEE, H. W.; KIM, S.; WATANABE, C.; PARK, Y.-K. Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel. *Bioenergy Research*, n. 8, p. 431–439, 2015.

KIMURA, L. M. Uma contribuição à pirólise de biomassa: Avaliação de alguns resíduos da agroindústria como fonte de energia alternativa. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos). Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

KISSINGER, H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, v. 57, p. 217-221, 1956.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Celulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie*, n. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOLLER, O C (Org.). Citricultura: 1. Laranja: Tecnologia de Produção, Pós-colheita, Industrialização e Comercialização. Porto Alegre: Cinco Continentes, 2006.

LEWIS, W.K. The rate of drying of solids materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 13, p. 427, 1921.

LIRA, T. S.; SANTOS, K. G.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A. S. The Use of Nonlinearity Measures in the Estimation of Kinetic Parameters of Sugarcane Bagasse Pyrolysis. *Chemical Engineering & Technology*, v. 33, p. 1699-1705, 2010.

LOPEZ-VELAZQUEZ, M. A. L.; SANTES, V.; BALMASEDA, J. *et al.* Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 99, p. 170–177, 2013.

LUENGO, C. A.; BEZZON, G. Energéticos derivados da biomassa. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. (Coord.). Tecnologias de conversão energética da biomassa. Manaus: EDUA, EFEI, 1997.

MACEDO, C. A. B.; MIZUBUTI, I. Y.; MOREIRA, F. B. *et al.* Comportamento ingestivo de ovinos recebendo dietas com diferentes níveis de bagaço de laranja em substituição à silagem de sorgo na ração. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, MG, v. 36, n. 6, p. 1910-1916, 2007.

MARÍN, F. R.; SOLER-RIVAS, C.; BENAVENTE-GARCÍA, O.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, v. 100, p. 736–741.

MARTINI, P. R. R. Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2009.

MAZUCHELI, J. E ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.

MESA-PÉREZ, J.M., Testes em uma Planta de Pirólise Rápida de Biomassa em Leito Fluidizado: Critérios para sua Otimização. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, 2004.

MIRANDA, M. R. S. Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S. *et al.* Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 245-251, 2009.

Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. *Análise Térmica de Materiais*. IEditora, p. 300, São Paulo, 2002.

NEVES, M. F., *et al.* O Retrato da citricultura brasileira. 2010. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/exportadores-citricos/brasil/retrato-da-citricultura-256277-1.asp>> Acesso em: 20 maio 2014.

OVERHULTZ, D.G.; WHITE, G.M.; HAMILTON, H.E. *et al.* Drying soybeans with heated air. Transactions of the ASAE, p. 112-113, 1973.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 38, p. 1881, 1965.

PARK, K. J.; COLATO, G. A.; OLIVEIRA, R. A de. *et al.* Conceitos de processo e equipamentos de secagem. Campinas, p. 121, 2007.

PEREIRA, C. L. F. Avaliação da sustentabilidade ampliada de produtos agroindustriais. Estudo de caso: suco de laranja e etanol. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

QUEIROZ, C. E.; MENEZES, H. C. Suco de laranja. In: VENTURINI FILHO, W. G. (Coord.) Tecnologia de bebidas: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. p. 221-254.

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDINGA, T. Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. Energy & Fuels, v. 25, p. 4145–4154, 2011.

SÁNCHEZ *et al.* Fruit residue to ethanol. BioResource, v. 9, p. 1873-1885, 2014.

SANTOS, C. M. E DE MORAIS, L. C. Parâmetros termodinâmicos da casca de laranja desidratada. Quim. Nova, Vol. XY, n. 00, p. 1-5, 2014.

SANTOS, K. G. Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

SILVEIRA, M. S. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em salvador – BA. 2008. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Programa de Pós-Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo – Ênfase em Produção Limpa, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

STARINK, M. J. A New Method for the Derivation of Activation-Energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate. Thermochemica Acta, v. 288, p. 97, 1996.

TETRA PAK. The orange book. 1998, 206 p.

TIENNE, L.; DESCHAMPS, M. C.; ANDRADE, A. M. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço de laranja (*Citrus sinensis*). Revista Biomassa e Energia, v. 1, p. 191-197, 2004.

VAMVUKA, V.; KAKARAS, E.; KASTANAKI, E. *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. Fuel, v. 82, p. 1949-1960, 2003.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. Fuel, n. 89, p. 913-933, 2010.

VYAZOVKIN, S. *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, Thermochemica Acta, v. 520, p. 1-19, 2011.

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, USA, n. 91, p. 1-33, 2011.

YANG, H. P., YAN, R., AND CHEN, H. P. "In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin". Energy and Fuels, v. 20, 388-393, 2006.

ZANELLA, K. Extração da pectina da casca da laranja-pera (*Citrus sinensis* L. osbeck) com solução diluída de ácido cítrico. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2013.

ZENG, J.; SINGH, D.; CHEN, S. Thermal decomposition kinetics of wheat straw treated by *Phanerochaete chrysosporium*. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 65, p. 410–414, 2011.

APÊNDICE A

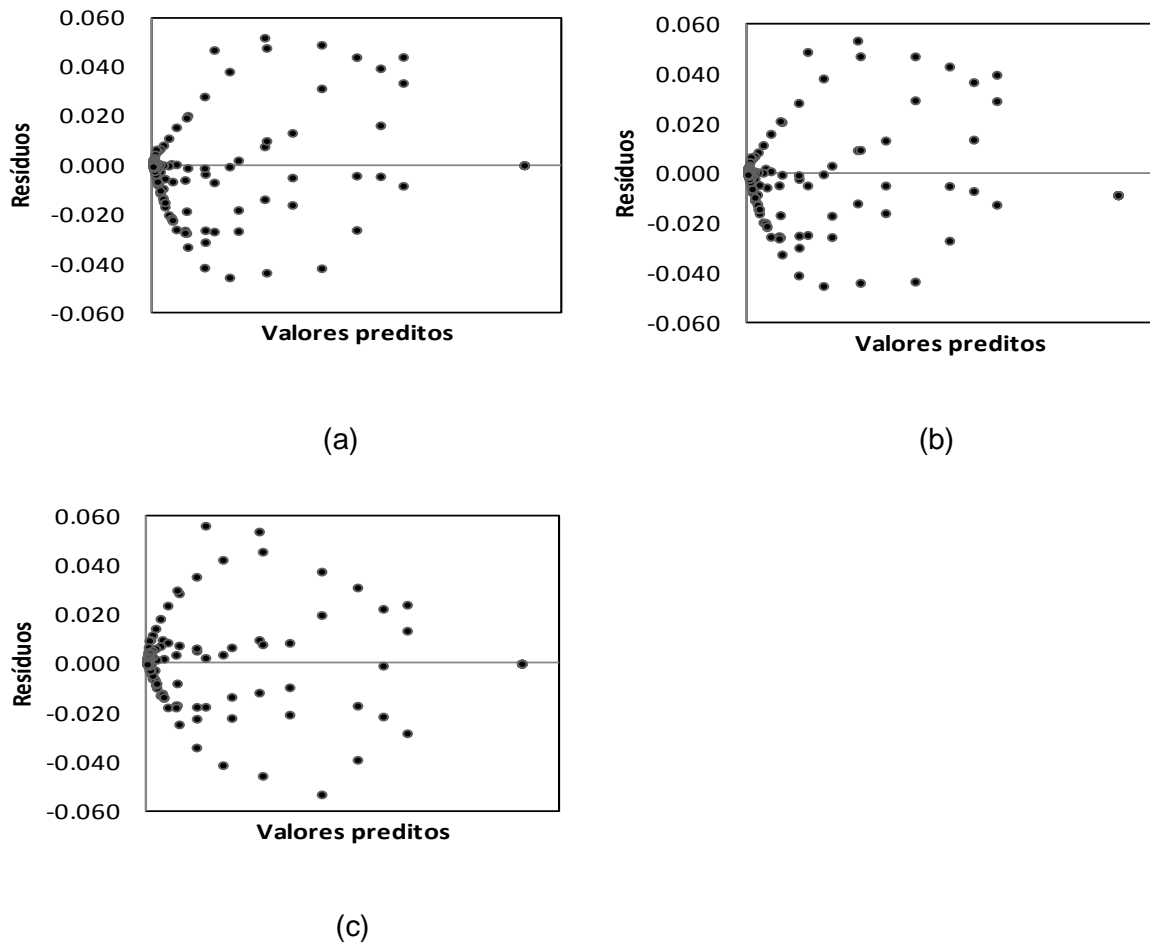


Figura 1A - Resíduos como função dos valores preditos para os modelos de: (a) Lewis, (b) Brooker, e (c) Overhutz para a secagem convectiva do bagaço de laranja.

APÊNDICE B

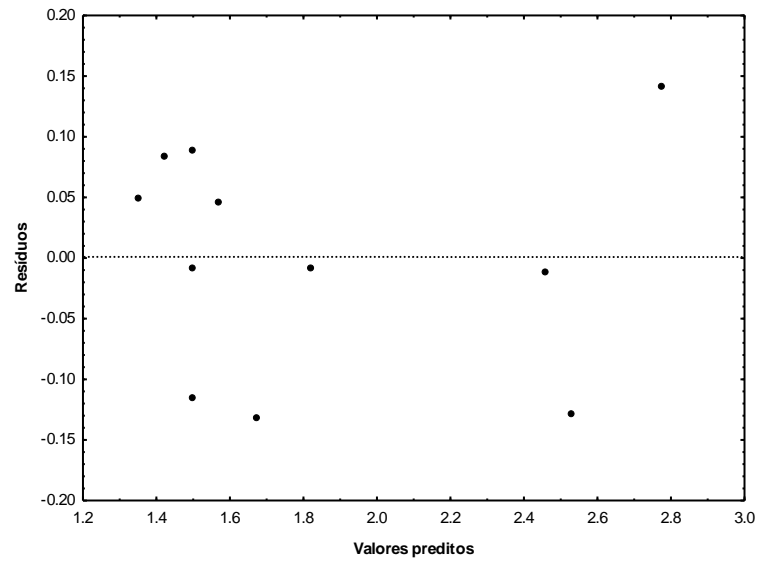


Figura 1B – Distribuição dos resíduos para MR.

APÊNDICE C

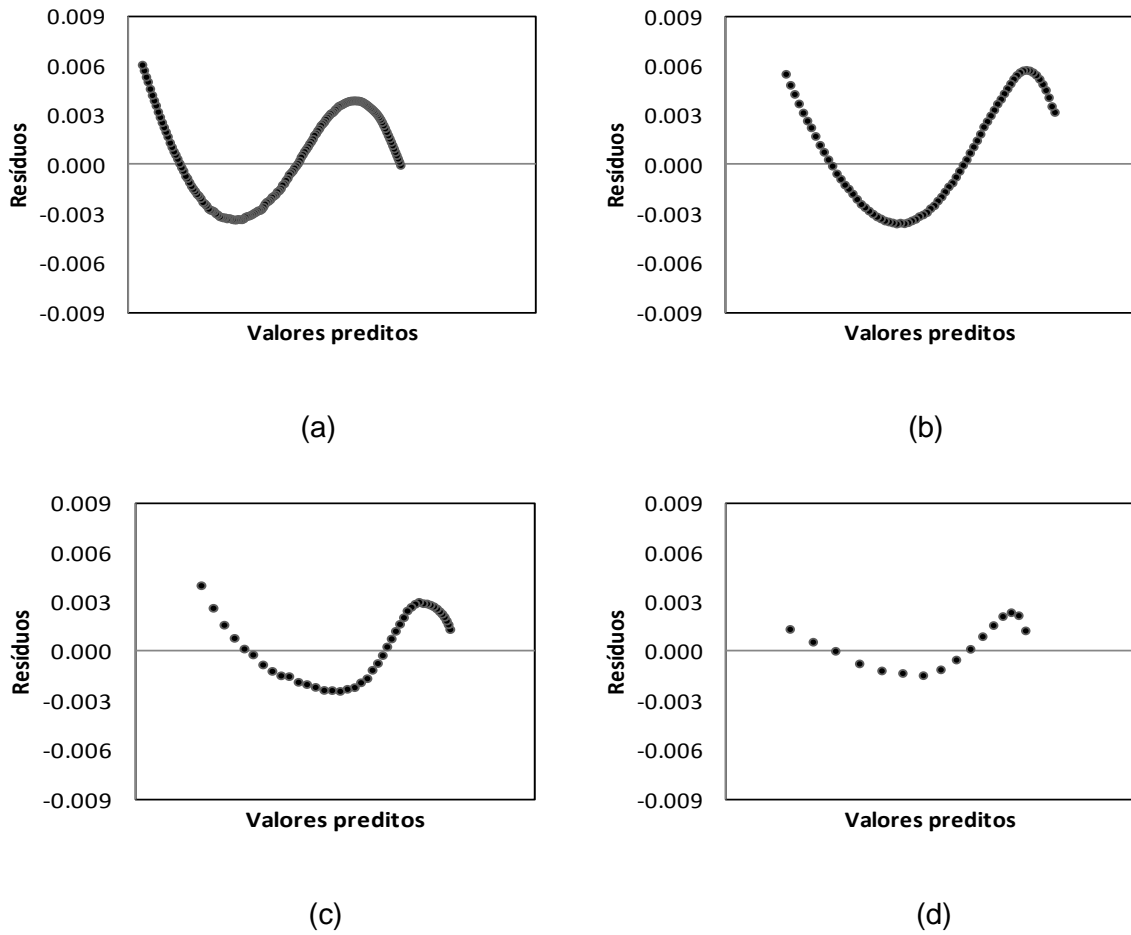
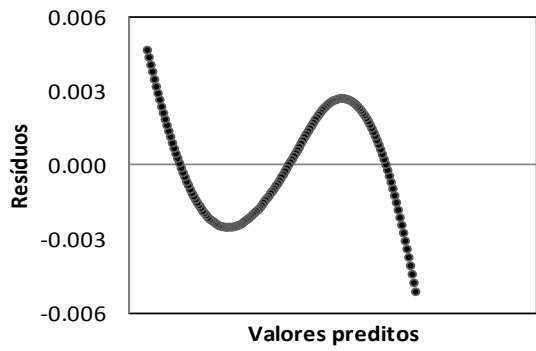
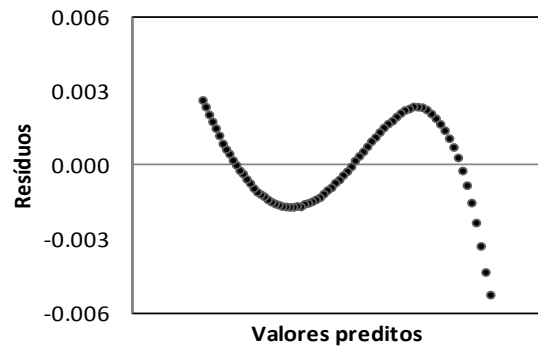


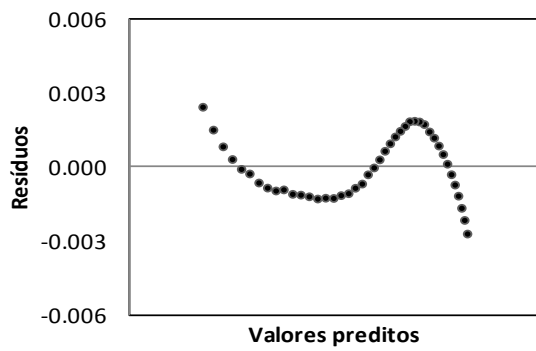
Figura 1C - Resíduos como função dos valores preditos para o modelo de Lewis, para as taxas de: (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 20 K/min e (d) 30 K/min para a secagem dinâmica em TGA do bagaço de laranja.



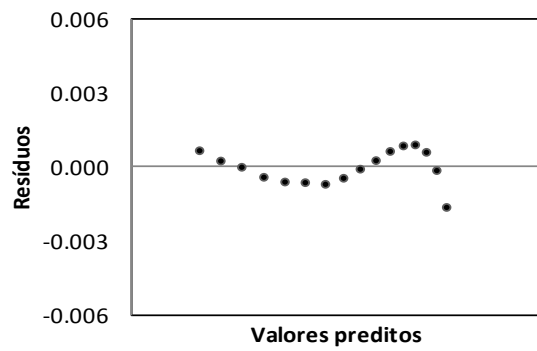
(a)



(b)

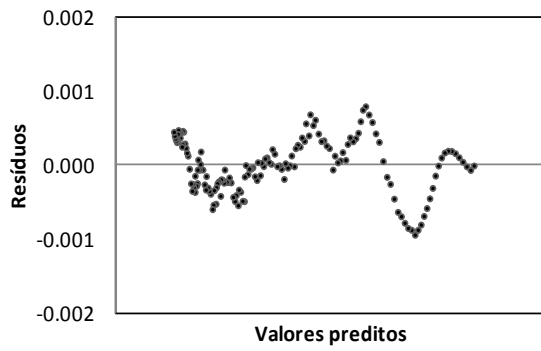


(c)

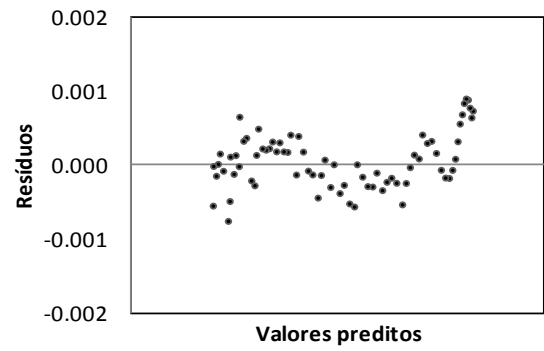


(d)

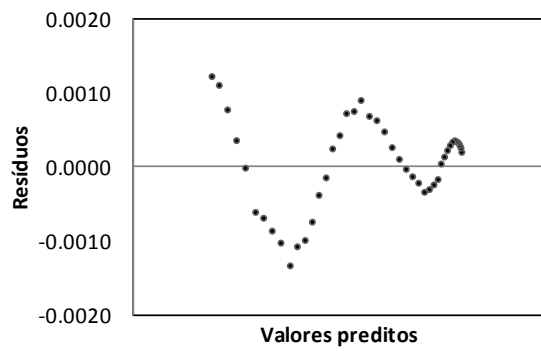
Figura 2C - Resíduos como função dos valores preditos para o modelo de Brooker, para as taxas de: (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 20 K/min e (d) 30 K/min para a secagem dinâmica em TGA do bagaço de laranja.



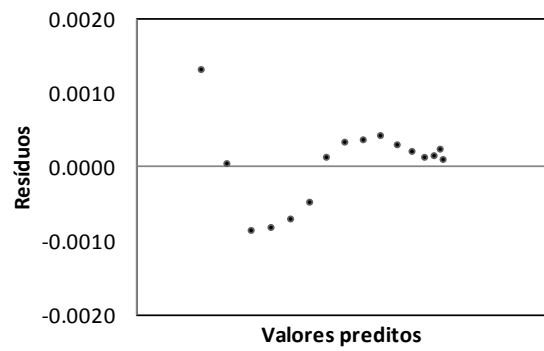
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3C - Resíduos como função dos valores preditos para o modelo de Overhutz, para as taxas de: (a) 5 K/min, (b) 10 K/min, (c) 20 K/min e (d) 30 K/min para a secagem dinâmica em TGA do bagaço de laranja.

APÊNDICE D

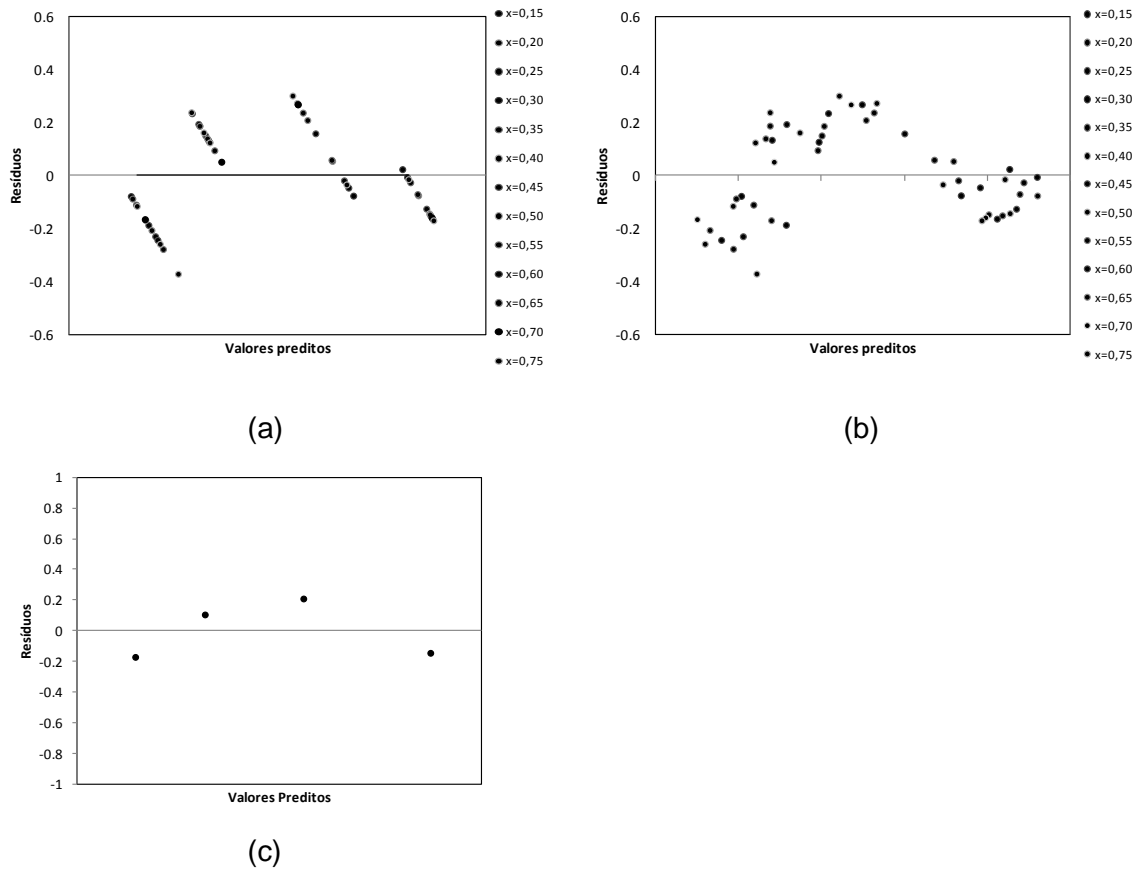


Figura 1D- Resíduos como função dos valores preditos, para os modelos de: (a) Ozawa, (b) Starink e (c) Kissinger para a reação de pirólise do bagaço de laranja.