

METODOLOGIA PARA CORRELAÇÃO DE DADOS CINÉTICOS ENTRE AS TÉCNICAS DE ANÁLISE TERMÓGRAVIMÉTRICA E LEITO FLUIDIZADO NA PIRÓLISE DE BIOMASSA

Fernando Luís Pacheco de Resende

Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp – Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
fernandolpr@hotmail.com

Caio Glauco Sánchez

Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp – Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
caio@fem.unicamp.br

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Pontifícia Universidade Católica de Campinas e Instituto de Química da Unicamp
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
betesan@iqm.unicamp.br

Resumo. Neste trabalho apresenta-se uma metodologia para relacionar os parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius da degradação térmica de biomassas obtidos em duas técnicas experimentais: Leito Fluidizado e Análise Termogravimétrica (TGA). A metodologia proposta baseia-se em conceitos de Análise Multivariada (Quimiometria) e permite também avaliar as variáveis que causam divergências obtidas nos resultados das duas técnicas. Dados de experimentos de TGA e Leito Fluidizado para casca de arroz foram utilizados para aplicação da metodologia.

Palavras chave: Biomassa, Cinética, Análise Termogravimétrica, Leito Fluidizado

1. Introdução

A partir da crise do petróleo de 1973, a implementação de fontes de energia alternativas passou a ter um crescimento contínuo, e no mundo todo vários programas começaram a ser desenvolvidos visando principalmente o aproveitamento energético de resíduos agrícolas geralmente inutilizados (Sánchez, 1994) e que geram uma série de problemas ambientais com seu acúmulo (Ergundenler e Ghaly, 1994). Vários estudos têm sido desenvolvidos também pelo fato da biomassa ser um combustível renovável.

Segundo o Boletim do Balanço Energético Nacional (Ministério das Minas e Energia, 1999), atualmente a biomassa representa cerca de 13,6 % da energia consumida no mundo, constituindo para o Brasil cerca de 24,2 % do consumo total, o que equivale a 49 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (TEP) por ano.

O estudo da cinética de degradação da biomassa é necessário no projeto de equipamentos para o seu aproveitamento energético. A taxa de uma reação química é o produto de um termo dependente da temperatura e outro dependente das concentrações dos reagentes. O termo dependente da temperatura é conhecido como Lei de Arrhenius, dada pela Eq. (1):

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (1)$$

Onde k é a constante de velocidade (s^{-1}), Z é o fator de frequência (s^{-1}), E é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante dos gases (kJ/mol.K) e T é a temperatura (K). O termo dependente das concentrações é dado pela Eq. (2):

$$f(C_A, C_B, \dots, C_M) = C_A^n \cdot C_B^j \dots C_M^i \quad (2)$$

As constantes n , j , ... , i são chamadas ordens de reação dos reagentes A, B, ... , M. Costuma-se designar a ordem de reação de uma determinada substância por n . Os parâmetros Z , E e n são característicos de cada processo e a forma de determiná-los para a pirólise de biomassa é o que analisamos neste trabalho. Foram determinados os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius para as biomassas bagaço de cana, serragem e capim-elefante, a partir de dados experimentais levantados em duas técnicas experimentais: leito fluidizado e análise termogravimétrica (TGA). Entretanto, estas duas formas de medir os parâmetros cinéticos fornecem resultados divergentes, sendo necessário obter as

condições e relações que permitam medir os parâmetros cinéticos a partir de ambos os experimentos com confiabilidade, de forma que os efeitos devido às diferenças nas condições de reação sejam considerados. Neste trabalho propõe-se uma metodologia de cálculo, baseada em Análise Multivariada, que permita obter estas condições e relações.

2. Materiais e Métodos

A parte experimental deste trabalho de duas etapas:

1. Experimentos de decomposição térmica da casca de arroz em equipamento de análise térmica com taxas de aquecimento constantes. Os experimentos de TGA foram realizados em um equipamento de análise térmica TA2003, na fundação CPpD, em Campinas. As taxas de aquecimento utilizadas foram 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min. Dentro do forno a atmosfera usada foi Nitrogênio molecular de alta pureza, sendo inserida uma amostra de aproximadamente 10 mg, com gravação contínua da massa remanescente desta amostra em função do tempo.

2. Experimentos de decomposição térmica da casca de arroz em leito fluidizado, em temperaturas de 700 °C à 900 °C. Foi utilizado um reator tubular com 95 mm de diâmetro interno (mini-leito), e altura do leito fluidizado entre 105 e 115 mm, constituído de tubos inox 310 e isolado termicamente com manta cerâmica refratária de massa específica 96 kg/m³. O gás de fluidização foi obtido pela queima de GLP em ar numa câmara de combustão ligada ao reator, de forma a gerar um gás de composição 79 % de N₂ e 21 % de CO₂ em massa (meio inerte) apropriado para a ocorrência da pirólise da biomassa (ausência de combustão). Alumina foi usada como material inerte dentro do reator. A temperatura do leito fluidizado e dos gases de queima de GLP, abaixo do leito, foram medidas com 4 termopares tipo k (cromel-alumel). A temperatura foi controlada por aquecimento elétrico de guarda na parede externa do reator. A massa das amostras alimentadas ao reator foram medidas em uma balança digital (precisão de 0,1 g). Os ensaios foram realizados com cerca de 1 g de amostras de combustível, colocados no leito após a estabilização na temperatura desejada. Foi utilizado um analisador contínuo por infravermelho para medida da concentração de CO liberado. A amostragem foi feita por meio de um tubo de aço inox localizado no centro do reator, distando cerca de 100 mm acima da superfície do leito expandido. Os gases liberados do reator foram queimados em um Flare antes de emitidos. Os valores de concentração do CO (% em volume) foram registrados em intervalos de 5 segundos a partir do instante da alimentação da amostra no reator. O tempo de resposta do aparelho é de 10 segundos.

Em ambos os experimentos foi utilizada casca de arroz de PCI 13,0 ± 0,2 MJ/kg, com a seguinte composição: 12,0 % de Carbono fixo, 72,2 % de voláteis, 15,8 % de cinzas e 10,0 % de umidade, em base seca.

3. Análise Multivariada

Para a compreensão dos fundamentos da Análise Multivariada, recomenda-se o trabalho de Ferreira et al (1999). Procura-se aqui apenas introduzir os conceitos mais importantes utilizados na presente metodologia e citado pelo autor.

A calibração é o procedimento utilizado para encontrar um algoritmo matemático que produza propriedades de interesse a partir dos resultados registrados por um instrumento. O objetivo de uma calibração é prever uma propriedade de interesse, ou seja, modelar a correlação entre a matriz dos dados medidos independentemente (**X**) e a matriz de alguma propriedade das amostras (**Y**) que se deseja conhecer. Em termos matemáticos, esta relação pode ser representada pela Eq. (3), que é uma equação vetorial:

$$X \cdot \beta = Y \quad (3)$$

Onde β é o vetor de regressão. Uma vez encontrado, este algoritmo poderá ser usado para prever o vetor **Y** em amostras desconhecidas, usando a resposta instrumental das mesmas. Na matriz **X**, cada linha corresponde a uma amostra, e cada coluna corresponde às variáveis.

Os dados originais podem não ter uma distribuição adequada para a análise, dificultando a extração de informações úteis e interpretação dos mesmos. Nestes casos, um pré-processamento nos dados originais pode ser de grande valia. Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias são algumas das razões que levam à estes problemas. Os métodos de pré-processamento mais utilizados consistem basicamente em centrar na média ou autoescalar os dados. No primeiro caso, calcula-se as médias das intensidades para cada variável e subtrai-se cada intensidade do respectivo valor médio. Autoescalar significa centrar os dados na média e dividí-los pelo respectivo desvio padrão, sendo um para cada variável.

A base fundamental para a maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é a Análise de Componentes Principais (PCA), que consiste em uma manipulação das muitas variáveis dos dados originais com o objetivo de representar a informação contida nestes dados em um conjunto de variáveis menor. Para isto, contrói-se um novo conjunto de eixos (denominados de componentes principais) para representar as amostras e desta forma a informação contida nos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Com o intuito de tornar mais claro o funcionamento do PCA, usamos aqui um exemplo simples com duas variáveis.

A Figura 1 mostra o gráfico bidimensional de um conjunto de 30 amostras (n = 30).

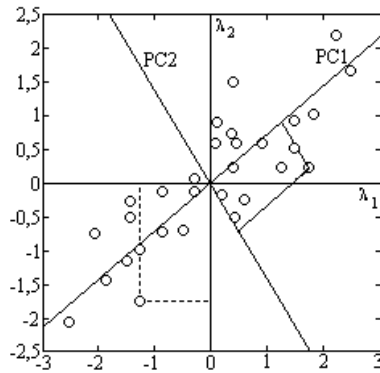


Figura 1: Gráfico de um conjunto de dados bidimensionais mostrando os eixos das componentes principais.

A matriz de dados consiste, neste caso, de duas colunas ($m = 2$) representando as variáveis λ_1 e λ_2 . Cada linha da matriz de dados é representada por um ponto no gráfico. Em termos geométricos a função das componentes principais PC1 e PC2 é descrever o espalhamento entre os pontos usando o menor número possível de eixos. Isto é feito definindo novos eixos (componentes principais) que se alinham com os dados. É possível notar que, na Figura 1, nem o eixo λ_1 nem o eixo λ_2 descrevem a maior variação dos dados. No entanto, a primeira componente principal, PC1, tem uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, mais que qualquer uma das variáveis originais. Além disso, a porcentagem de variação total dos dados descrita por qualquer componente principal pode ser previamente calculada. Neste exemplo, PC1 descreve 92,5 % da variação e PC2, ortogonal a PC1, descreve a máxima variação restante, 7,5%. As novas coordenadas das amostras no novo sistema de eixos das componentes principais são denominadas de *scores*. Cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (o peso, ou quanto cada variável contribui) são denominados de *loadings*. Na figura 1, os *scores* são representados por linhas contínuas (_____) e as linhas tracejadas (-----) representam as coordenadas de uma amostra em relação aos eixos originais.

O processo de calibração consiste de duas etapas: Modelagem, que estabelece uma relação matemática entre X e Y no conjunto de calibração, e a Validação, que testa e otimiza a relação obtida. Uma vez concluída a calibração, o sistema (instrumento físico + modelo matemático) está apto para ser utilizado na previsão de outras amostras. Dois métodos comumente usados para calibração são o Principal Component Regression (PCR) e o Partial Least Squares (PLS). Ambos os métodos utilizam PCA para obter o vetor de regressão, mas de formas diferentes.

No método PCR, a construção das componentes principais utiliza somente a matriz de dados X, sem levar em consideração informações provenientes da matriz Y. O método PLS utiliza os dados de ambas as matrizes (X e Y) na construção das componentes principais, e normalmente envolve cálculos iterativos. A preferência por um entre estes dois métodos não pode ser aconselhada de uma forma genérica uma vez que ambos são em geral igualmente eficientes e as pequenas variações dependem de caso para caso.

Antes da aplicação do modelo construído, o mesmo deve ser validado com o objetivo de testar a sua capacidade preditiva. A validação cruzada é uma metodologia utilizada para a escolha do número de componentes principais baseada na avaliação dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta avaliação consiste no seguinte:

- Remove-se uma ou mais amostras i do conjunto de calibração e constrói-se o modelo como anteriormente.
- Usa-se o novo modelo para prever os dados removidos \hat{c}_i
- Calcula-se o erro de previsão ($c_i - \hat{c}_i$)
- Repete-se o processo para todas as outras amostras e calcula-se a soma dos quadrados dos erros de previsão (PRESS):

$$PRESS = \sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2 \tag{4}$$

A validação é repetida utilizando-se uma componente principal, duas componentes principais, e assim por diante. O número de componentes principais que obtiver o menor valor de PRESS é o número mais adequado. A detecção de *outliers* também é importante na validação, pois deve-se assegurar que as amostras formam um conjunto homogêneo, removendo-se aquelas que são solitárias. Para a detecção de *outliers*, usa-se duas grandezas complementares: *leverage* e *Resíduo de Student*. A *leverage* (h_i) é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. Um valor de *leverage* alto indica que a amostra em questão influencia muito na construção do modelo, sendo que esta influência pode ser negativa. Pode ser interpretada geometricamente como a distância de uma amostra ao centro do conjunto de dados. Considera-se que o valor de *leverage* crítico (h_{crit}) é dado por:

$$h_{crit} = \frac{3k}{n} \tag{5}$$

Onde k é o número de componentes principais e n é o número de amostras. É interessante analisar também os resíduos das concentrações que são calculados, pois amostras mal modeladas têm resíduos altos. Isto é feito pelo *Resíduo de Student*, que para a amostra i é dado pelas Eqs. (6) e (7):

$$L_{resc_i} = \sqrt{\frac{(c_i - \hat{c}_i)^2}{(n-1)(1-h_i)}} \tag{6}$$

$$R_i = \frac{(c_i - \hat{c}_i)^2}{L_{resc_i} \sqrt{1-h_i}} \tag{7}$$

Onde R_i é o Resíduo de Student. A análise do gráfico dos *Resíduos de Student* versus *leverage* para cada amostra é a melhor maneira de se determinar as amostras anômalas. Amostras com resíduo e *leverage* altos devem sempre ser excluídas e o modelo de calibração reconstruído.

Uma vez validado e otimizado o modelo está pronto, isto é, o número de componentes principais está definido e as amostras anômalas foram detectadas e excluídas. Como resultado, obtém-se o vetor de regressão β , que será então usado para a previsão da matriz Y_{prev} (propriedades de novas amostras), pela Eq. (8):

$$Y_{prev} = X_{prev} \cdot \beta \tag{8}$$

Onde X_{prev} é a matriz de dados de novas amostras (Ferreira et al, 1999).

4. Metodologia Proposta

A teoria de Análise Multivariada foi utilizada para elaborar uma forma de correlacionar resultados de TGA e Leito Fluidizado, fazendo um ajuste dos dados e tentando estabelecer uma relação entre os resultados das duas técnicas, encontrando uma forma de converter resultados obtidos por uma técnica para outra.

Uma vez que a calibração multivariada relaciona uma matriz de dados X com outra matriz Y , utilizamos os dados obtidos em TGA como matriz X e os dados correspondentes obtidos em leito fluidizado como matriz Y .

No presente modelo, a matriz X é composta pelas curvas de perda de massa em TGA. Cada variável (coluna) corresponde à um experimento de TGA e os dados são as porcentagens de massa remanescente no sólido em cada temperatura. Na estrutura da matriz, cada linha corresponde às perdas de massa em uma temperatura fixa. A Figura (2) mostra a estrutura da matriz X .

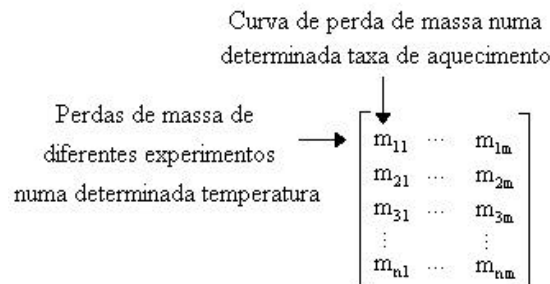


Figura 2: Estrutura da matriz X na calibração.

A matriz Y possui uma única variável (coluna), sendo organizada com os dados obtidos nos experimentos de leito fluidizado e contém os dados da constante da velocidade k em diferentes temperaturas. Os experimentos no leito são realizados em uma temperatura constante, e cada dado na matriz corresponde à um experimento em uma determinada temperatura. A correspondência entre a matriz X e a matriz Y ocorre nas linhas (ou amostras), da seguinte forma: cada linha na matriz X possui dados de perda de massa em uma determinada temperatura, que é a mesma temperatura onde

foi obtida a constante de velocidade k correspondente do leito. Esta constante pode ser obtida pelo método de SIMMONS & SANCHEZ (1981). A Figura (3) mostra a organização das matrizes descritas.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} m_{11} & \dots & m_{1m} \\ m_{21} & \dots & m_{2m} \\ m_{31} & \dots & m_{3m} \\ \vdots & & \vdots \\ m_{n1} & \dots & m_{nm} \end{bmatrix}}_{\mathbf{X}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{21} \\ \beta_{31} \\ \vdots \\ \beta_{m1} \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\beta}} = \underbrace{\begin{bmatrix} k_{11} \\ k_{21} \\ k_{31} \\ \vdots \\ k_{m1} \end{bmatrix}}_{\mathbf{Y}}$$

Figura 3: Estrutura das matrizes envolvidas.

Com as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} organizadas desta forma, procura-se relacionar a perda de massa em TGA com a constante de velocidade no leito fluidizado, utilizando os métodos de calibração PCR e PLS. A qualidade da correlação obtida é medida pelo coeficiente de correlação de *Pearson*, no gráfico entre os valores obtidos pelo modelo construído e os valores reais, no processo de validação.

Podem não ser possível obter uma relação confiável se tentarmos correlacionar diretamente a perda de massa no experimento de TGA com a constante de velocidade no leito, ou seja, estas grandezas podem não apresentar relação linear. Entretanto, é possível melhorar o modelo notando que, nos experimentos de TGA, a perda de massa pode ser considerada aproximadamente proporcional à temperatura. Logo, podemos supor que os dados de perda de massa e temperatura possuem uma relação semelhante com a constante de velocidade no leito. Aplicando logaritmos à Eq. (1), obtém-se a Eq. (9):

$$\ln k = \ln Z - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

A partir da Equação (9), espera-se que $\ln k$ e $1/T$ apresentem relação linear. Portanto, o logaritmo natural de k e o inverso da perda de massa podem apresentar também uma relação linear. Estas transformações são usadas nos dados originais com o objetivo de melhorar a qualidade da correlação.

5. Aplicação da metodologia à casca de arroz

Os dados obtidos para a casca de arroz foram analisados no software *Pirouette*. Inicialmente, foi realizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) com o objetivo de obter informações sobre o conjunto de dados. Posteriormente, os métodos de calibração PCR e PLS foram usados na obtenção do vetor de regressão.

O PCA foi realizado utilizando de 1 à 9 componentes principais para representar o conjunto de dados, sendo que os resultados de variância (quantidade de informação contida) em função do número de componentes principais são apresentados na Tab. (1).

Tabela 1. Variância em função do número de Componentes Principais

Componentes Principais	Variância	%
PC 1	179,84	99,9100
PC 2	0,1099	0,0611
PC 3	0,0365	0,0203
PC 4	0,0076	0,0042
PC 5	0,0016	0,0009
PC 6	0,0014	0,0008
PC 7	0,0003	0,0002
PC 8	0,0001	0,0001
PC 9	0,0000	0,0000

A Tabela (1) mostra que o PCA aplicado usando 3 componentes principais descreve mais de 99,99 % dos dados. Isto leva à conclusão de que, neste ponto, 3 componentes principais são suficientes na nova representação do conjunto de dados. A representação tridimensional dos *scores* (coordenadas nos novos eixos cartesianos) revela características adicionais deste conjunto. Isto é mostrado na Fig. (4).

A Figura (4) mostra que, na nova representação dos dados, dois diferentes grupos aparecem. Um deles representa as amostras de ensaios feitos em temperaturas em torno de 700 °C. O segundo grupo possui amostras de ensaios feitos em temperaturas próximas de 800 °C. Esta nítida separação indica que são grupos de características bastante diferentes, e

que a calibração deve ser realizada para cada um dos grupos em separado. Designou-se o grupo das amostras próximas à 700 °C como Grupo 1 e o grupo de amostras próximas de 800 °C como Grupo 2.

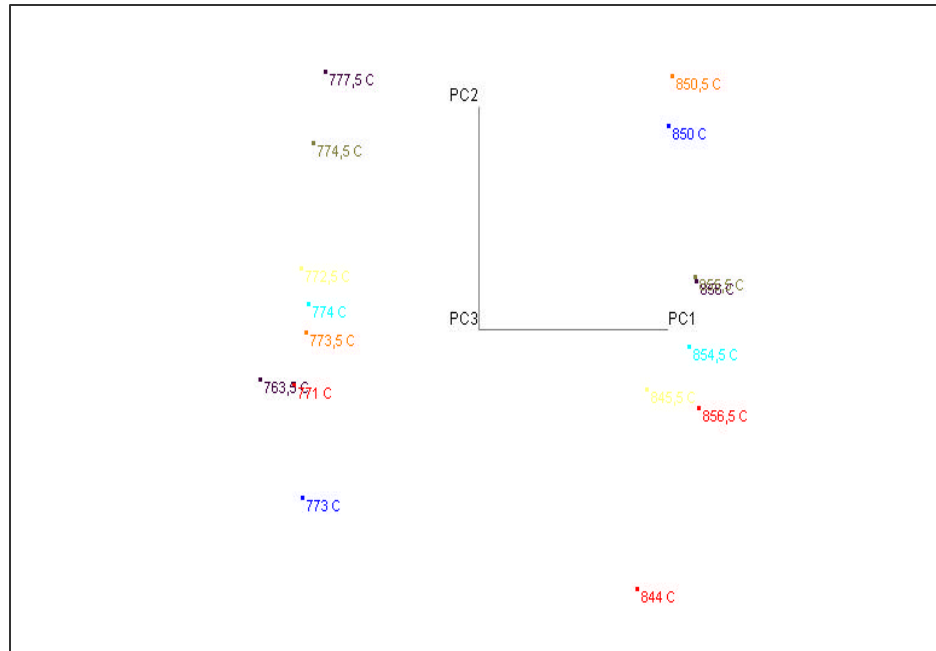


Figura 4. Gráfico de Scores em PCA

Os cálculos de calibração mostraram pequenas diferenças entre os métodos PCR e PLS. Entretanto, em todos os casos o PLS apresentou valores de correlação ligeiramente maiores, o que indica que o cálculo do vetor de regressão relacionando as matrizes X e Y deve ser calculado utilizando informações de ambas as matrizes. Em outras palavras, a calibração é mais eficiente se forem utilizados tanto os dados de TGA como os de Leito Fluidizado, que correspondem às matrizes X e Y, respectivamente.

Na calibração, o pré-processamento utilizado foi a centralização na média. Não é necessário autoescalar os dados na análise deste trabalho, pois os dados de perda de massa em TGA são todos apresentados em porcentagem, ou seja, não existem problemas devido à presença de variáveis com grandezas de diferentes unidades e magnitudes.

O PLS com pré-processamento centrado na média obteve para o Grupo 1 o seguinte gráfico de *Resíduo de Student vs. Leverage*, mostrado na Fig. (5).

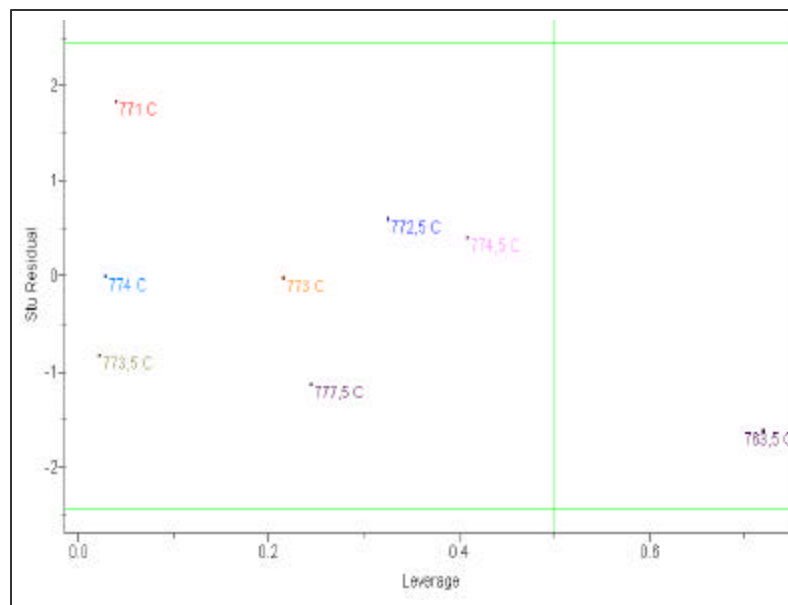


Figura 5. *Resíduo de Student vs. Leverage* em PLS para o Grupo 1

A Figura (5) mostra a região onde as amostras podem ser consideradas anômalas (fora do espaço limitado pelas linhas verdes no *Pirouette*). Com exceção da amostra de 763,5 °C, todas as outras aparecem dentro desta região. O alto valor de *Leverage* desta amostra indica que ela possui muita influência na construção do modelo, influência esta que pode ser negativa. Esta amostra então foi retirada do conjunto de dados, e o cálculo PLS refeito para o novo conjunto de dados. Fazendo a validação cruzada com retirada de 3 amostras para o cálculo, obtemos o vetor de regressão para o Grupo 1, que pode ser representado graficamente pela Fig. (6).

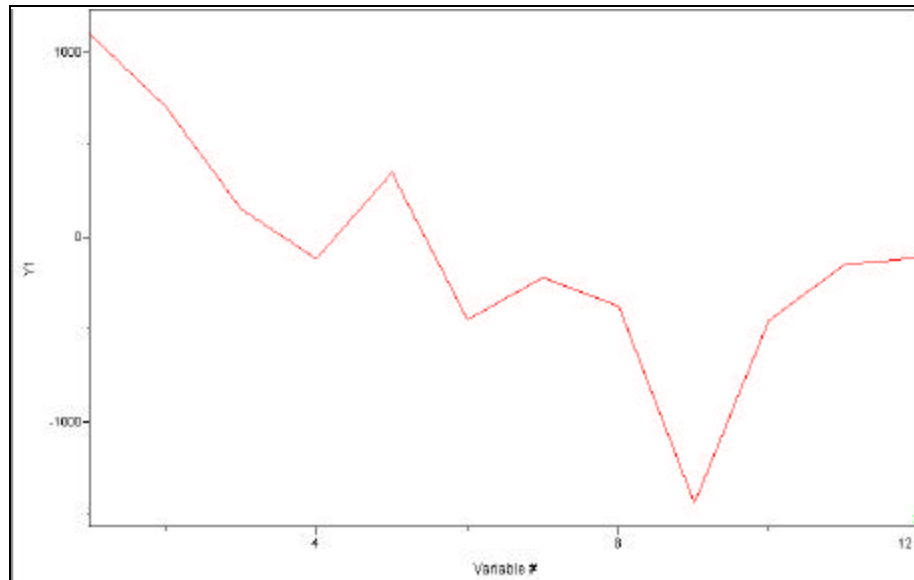


Figura 6. Vetor de regressão obtido por PLS para o Grupo 1

No vetor de regressão β , é associado um valor à cada variável da matriz X. A eficiência do cálculo pode ser verificada pelo coeficiente de correlação obtido entre os valores experimentais e os valores previstos pelo vetor de regressão calculado, o que é mostrado na Fig. (7).

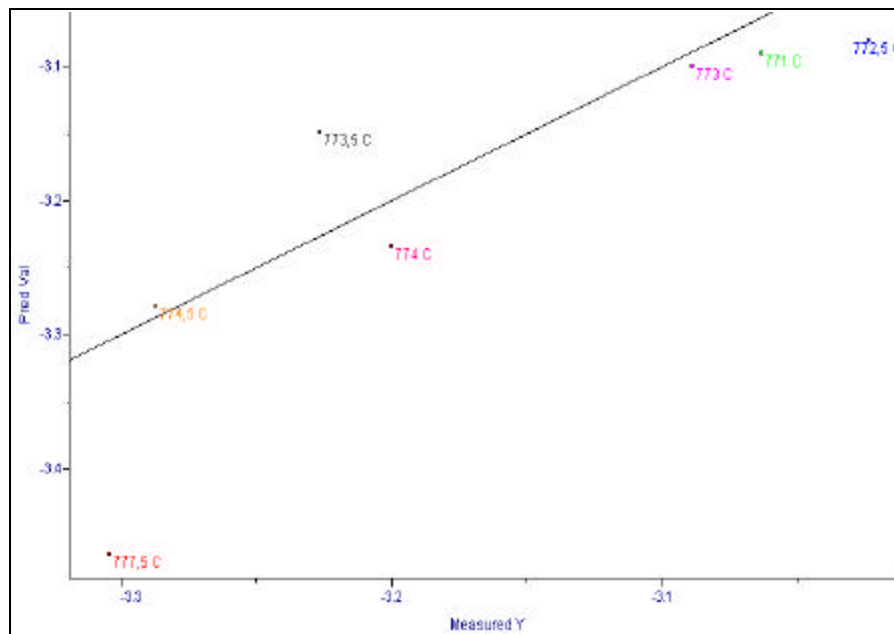


Figura 7. Valor previsto vs. Valor experimental em PLS para o Grupo 1.

O gráfico da Figura (7) possui coeficiente de correlação de Pearson 0,97484,0 que indica uma boa correlação tendo em vista os desvios experimentais. Com 3 componentes principais, foi possível representar 99,95065 % da informação contida nos dados. A Tabela 2 resume os resultados obtidos por PLS para o Grupo 1.

Tabela 2. Resultados da Calibração por PLS para o Grupo 1

	Variância (%)	Cumulativa
PC1	99,16437	99,16437
PC2	0,64538	99,80975
PC3	0,14090	99,95065
	PRESS	r
PC1	0,06861	0,85354
PC2	0,03624	0,94704
PC3	0,08084	0,97484

Para o Grupo 2 (amostras próximas à 800 °C), também foram utilizadas 3 componentes principais, com as amostras sendo centradas na média. Pelo gráfico de Resíduo de Student vs. Leverage, conclui-se que não existem amostras anômalas para este grupo. Fazendo-se a retirada de 3 amostras na validação cruzada, obteve-se o vetor de regressão representado graficamente pela Fig. (8).

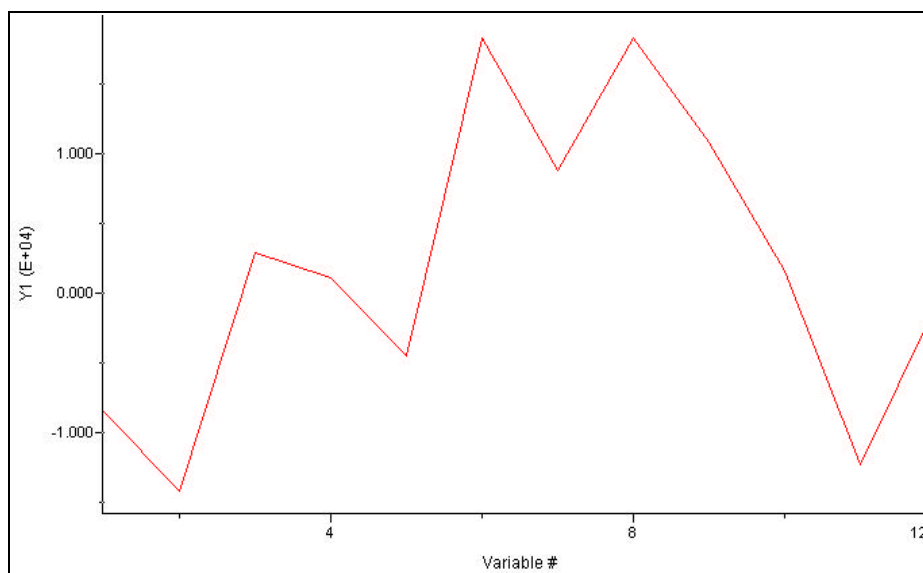


Figura 8. Vetor de regressão obtido para o Grupo 2.

Como seria de se esperar, o vetor de regressão para o Grupo 2 apresenta características bastante diferentes do vetor de regressão obtido para o Grupo 1, justificando o fato de que os dois grupos deveriam ser analisados separadamente. Os resultados obtidos para o Grupo 2 estão resumidos na Tab. (3).

Tabela 3. Resultados da Calibração por PLS para o Grupo 2

	Variância (%)	Cumulativa
PC1	99,89722	99,29722
PC2	0,064860	99,96207
PC3	0,027480	99,98955
	PRESS	r
PC1	0,96104	0,58432
PC2	1,35726	0,72539
PC3	0,89110	0,91680

6. Conclusões

Neste trabalho foi proposta uma metodologia que permite relacionar resultados de cinética de degradação térmica de biomassas obtidos em Análise Termogravimétrica com resultados obtidos em Leito Fluidizado. A metodologia proposta baseia-se em conceitos de Análise Multivariada (Quimiometria). Resultados obtidos com casca de arroz foram utilizados para aplicação da metodologia, onde concluiu-se que o conjunto de dados dividia-se em dois grupos, próximos às temperaturas de 700 °C e 800 °C, respectivamente (Grupos 1 e 2). O modelo exponencial utilizado (linearização da Equação de Arrhenius) obteve correlações 0,97484 e 0,91680 para os Grupos 1 e 2. Para o Grupo 2 o

valor de PRESS foi maior do que para o Grupo 1, mas para ambos os grupos foi possível estabelecer uma relação que permitirá obter a cinética de reação em reatores de leito fluidizado (constante de velocidade de reação) a partir de experimentos de Análise Termogravimétrica. Para a obtenção de correlações confiáveis, seria necessário uma maior quantidade de dados, obtidas em uma maior faixa de temperaturas (no caso do leito fluidizado) e com maior número de taxas de aquecimento (no caso da Análise Termogravimétrica). O melhor algoritmo para calibração foi o PLS, com pré-processamento centrado na média, usando 3 componentes principais e 3 amostras retiradas na validação cruzada. No grupo 1 foi descartada uma amostra (763,5 °C) e no Grupo 2 não foi descartada nenhuma amostras anômala.

7. Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

8. Referências

- Ministério das Minas e Energia, 1999, “Balanço Energético Nacional”, Brasília.
- Sánchez, C.G., 1994, “Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado”, Tese de Doutorado, FEM -Unicamp.
- Ergundenler, A.E., Ghaly, A.E., 1994, “A Comparative-Study on the Thermal-Decomposition of 4 Cereal Straws in a Oxidizing Atmosphere”, Bioresource Technology, Vol.50, No. 3, pp.201-208.
- Ferreira, M. M. C., Antunes, A. M., Melgo, M. S., Volpe, L.O, 1999. “Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial”. Química Nova, Vol.22, No. 5, pp. 724.

METHODOLOGY FOR KINETIC DATA CORRELATION BETWEEN THE THERMALGRAVIMETRIC AND FLUIDIZED BED TECHNIQUES IN BIOMASSA PYROLYSIS

Fernando Luís Pacheco de Resende

Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp – Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
fernandolpr@hotmail.com

Caio Glauco Sánchez

Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp – Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
caio@fem.unicamp.br

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Pontifícia Universidade Católica de Campinas e Instituto de Química da Unicamp
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Caixa Postal 6088 – Campinas – SP – CEP: 13083-970
betesan@iqm.unicamp.br

Abstract. A methodology is presented to relate the kinetic parameters of Arrhenius Equation at biomass thermal degradation obtained in two experimental techniques: Fluidized Bed and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). The proposed methodology is based in Multivariate Analysis (Quimiometrics) and also allows to evaluate the variable that cause differences in the results obtained by the two techniques. TGA and Fluidized Bed experimental data for rice husk were used to the methodology application.