

Estudo cinético de decomposição térmica da lignina

Elciane Regina Zanatta¹, Thiago Olenik. Reineh², Edson Antônio da Silva³, João Batista dos Santos² e Estor Gnoatto¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* de Medianeira, Avenida Brasil, 4232, Caixa Postal: 271, Medianeira, PR, Brasil, CEP 85884-000. Telefone: (45) 3240-8000.

² Universidade Federal de São Carlos. *Campus* São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, Caixa postal: 310, São Carlos, SP, Brasil, CEP 13565-905. Telefone: (16) 3351-8111 (PABX).

³ Universidade Estadual do Oeste do Paraná. *Campus* de Toledo, Rua da Faculdade, n° 645 Jardim La Salle, Caixa postal: 520, Toledo, PR, Brasil, CEP: 85903-000. Telefone: (45) 3379-7090.

elciane@hotmai.com, egnoatto@hotmail.com, eng.thor@hotmail.com, joaobatista35@hotmail.com, edsondeq@hotmail.com

Resumo: O estudo acerca de tecnologias que utilizam outros substratos para obtenção de insumos e energia é de vital importância para a humanidade e a economia mundial. A biomassa é definida como qualquer composto ou material orgânico sobre a terra em que a energia solar é armazenada nas ligações químicas de seus componentes, como os carboidratos, produzidos pela fotossíntese das plantas e seus principais componentes são: celulose, hemicelulose e lignina. A decomposição térmica das biomassas é função de seus componentes lignocelulósicos. O projeto de um reator de pirólise de biomassa requer o conhecimento dos parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (k_0), e ordem de reação (n). Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo realizar a análise termogravimétrica (TG) em atmosfera inerte de nitrogênio puro, e determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise da lignina, para ajudar no projeto de reatores de conversão de biomassas. Os resultados obtidos para a energia de ativação estão na faixa de 54,59 – 735,99 kJ/mol, e o log do fator pré-exponencial 4,38 – 60,19 s⁻¹ para uma reação de primeira ordem, a pirólise ocorre na faixa e temperatura de 174 - 701°C, com rendimento de 65,55%.

Palavras-chave: biomassa; parâmetros cinéticos; termogravimetria (TG).

Kinetic study of the thermal decomposition lignin

Abstract: The study of technologies that use other substrates to obtain raw materials and energy is of vital importance to humanity and the world economy. Biomass is defined as any compound or organic material on earth in which solar energy is stored in chemical bonds of its components, such as carbohydrates produced by photosynthesis in plants and its main components are: cellulose, hemicellulose and lignin. The thermal decomposition of biomass is a function of lignocellulosic components. The design of a reactor pyrolysis of biomass requires knowledge of the kinetic parameters, activation energy (E_a), pre-exponential factor (k_0), and reaction order (n). In this context, this study aims to carry out the thermogravimetric analysis (TGA) in inert atmosphere of pure nitrogen, and determine the kinetic parameters involved in the pyrolysis of lignin, to help in the design of reactors for conversion of biomass. The results obtained for the activation energy are in the range 54,59 to 735,99 kJ / mol, and the log of the pre-exponential factor from 4,38 to 60,19 s⁻¹ for a first-order reaction, the pyrolysis occurs and temperature in the range 174-701 ° C, with a yield of 65, 55%.

Key words: biomass, kinetic parameters; thermogravimetry (TGA).

Introdução

Nesse século, supõe-se que as reservas mundiais de combustíveis de origem fóssil sofrerão redução. Isto é crucial para o desenvolvimento de tecnologias baseadas em recursos renováveis que, gradualmente, substituirão os combustíveis fósseis, cujo uso tem sido um dos maiores responsáveis pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (Petit, 1999). Os programas que desenvolvem energia utilizando biomassa, energia solar, energia eólica e nuclear crescem em muitos países (Campbell e Laherrere, 1998).

A utilização de fontes alternativas de energia, no caso, a biomassa desponta como uma oportunidade promissora para contribuir na oferta de energia e insumos químicos (Foletto *et al.*, 2005). A biomassa é definida como qualquer composto ou material orgânico sobre a terra em que a energia solar é armazenada nas ligações químicas de seus componentes, como os carboidratos, produzidos pela fotossíntese das plantas (Perez *et al.*, 2002; Demirbas, 2001).

A biomassa é caracterizada como uma mistura de componentes: celulose, hemicelulose e lignina. A biomassa vegetal varia quanto ao teor destes três componentes. Lignina é a parte da composição do vegetal, que não é um carboidrato, usualmente determinada como resíduo deixado pela hidrólise com um ácido forte do material vegetal. O termo pirólise é utilizado para caracterizar a decomposição térmica de materiais contendo carbono, na ausência de oxigênio.

O projeto de um reator que empregue o processo de pirólise de biomassa requer o conhecimento dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius (a energia de ativação E, o fator pré-exponencial k_0 , e a ordem aparente de reação n). As técnicas de análises térmicas, em particular a Análise Termogravimétrica (TG) permite a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida.

O presente trabalho teve como objetivo realizar as análises térmicas em atmosfera inerte de nitrogênio puro, e determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise do monocomponente lignina, para fornecer informações para o projeto de reatores de termoconversão de biomassa.

Material e Métodos

O monocomponente lignina (representado aqui pelo composto lignosulfonato) foi adquirido do comércio de produtos químicos Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Os experimentos de termogravimetria (TG) do monocomponente lignina foi realizado no laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) em São Carlos, São Paulo, no departamento de Engenharia Química – DEQ, uma TERMO BALANÇA, equipamento da marca

Labsys/Setaram TG DTA/DSC, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N₂) de alta pureza 99,999%, a taxa de 30 mL / min.

Foram conduzidos experimentos dinâmicos. Os ensaios dinâmicos foram executados a partir da temperatura de aproximadamente 60 °C até 950 °C e foram empregadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 °C / min. A partir dos resultados obtidos das curvas termogravimétricas não-isotérmicas, foram feitos os tratamentos para obtenção dos dados cinéticos.

A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando dois métodos diferenciais não isotérmicos: Flynn Wall Ozawa (FWO) e Kissinger. Para isto, utilizaram-se taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min e intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Esses estudos foram realizados com o auxílio de programa computacional Excel, Fortran e Maple. Na tabelas 01, é apresentada a massa utilizada na obtenção das curvas termogravimétrica.

Tabela 01 - Massas utilizadas nas curvas termogravimétricas do mono componente lignina

	Massa (mg)			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Lignina	15,18	14,15	12,94	14,95

Métodos não isotérmicos diferencial de Flynn Wall Ozawa (FWO): O método de Flynn e Wall requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento (Rigoli *et al.*, 2007).

O método considera que a energia de ativação de um material em uma determinada perda de massa (conversão) é proporcional ao coeficiente $d\phi/d(1/T)$, em que uma dependência linear é observada entre o inverso da temperatura absoluta em uma determinada porcentagem de perda de massa, $1/T$, em relação ao logaritmo da razão de aquecimento, ϕ , aplicada.

$$\log \phi = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(x) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (01)$$

A Equação 01, utiliza a aproximação numérica utilizada para a integral de Arrhenius proposta por Doyle (1961). Através da aplicação do princípio isoconvencional, não é necessário o conhecimento da função $g(\alpha)$ para o calculo da energia de ativação.

O termo $\log(AE_a/R) - \log g(\alpha) - 2,315$ da Equação 01 é tratado como uma constante na qual está contida informações sobre a função $g(\alpha)$.

Métodos não isotérmicos integral de Kissinger: Este método foi proposto por Kissinger (1957) usa a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a equação baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa.

A energia de ativação é calculada no ponto em que a taxa de reação é máxima, com diferentes razões de aquecimento. Este método possui a vantagem de não ter limitação quanto ao número de etapas.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{max}R}{E_{a,max}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a,max}}{R.T_{max}} \quad (02)$$

A energia de ativação é proporcional ao coeficiente angular da reta obtida do gráfico de $\ln \frac{\phi}{T_{max}^2}$ versus $\frac{1}{T_{max}}$. A conversão constante obtém-se uma linha reta, cuja inclinação será $\frac{-E_a}{R}$. A função $g(\alpha)$ é considerada $(1-\alpha)^n$. Esse método é válido apenas para temperaturas em torno de T_{max} .

Resultados e Discussão

A Figura 01 apresenta o resultado termogravimétrico para a lignina. O gráfico foi construído em percentual de massa pela temperatura em °C, em atmosfera de nitrogênio de alta pureza e para as taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C / min. A partir de 60 °C de temperatura inicial até aproximadamente 950 °C.

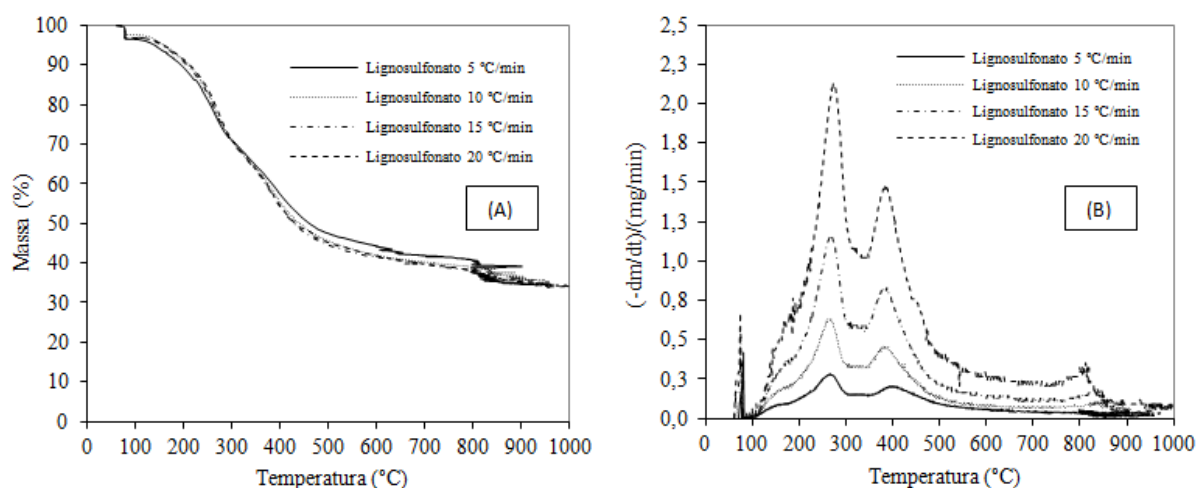


Figura 01 - (A) TG e (B) DTG da decomposição pirolítica da lignina em diferentes taxas de aquecimento.

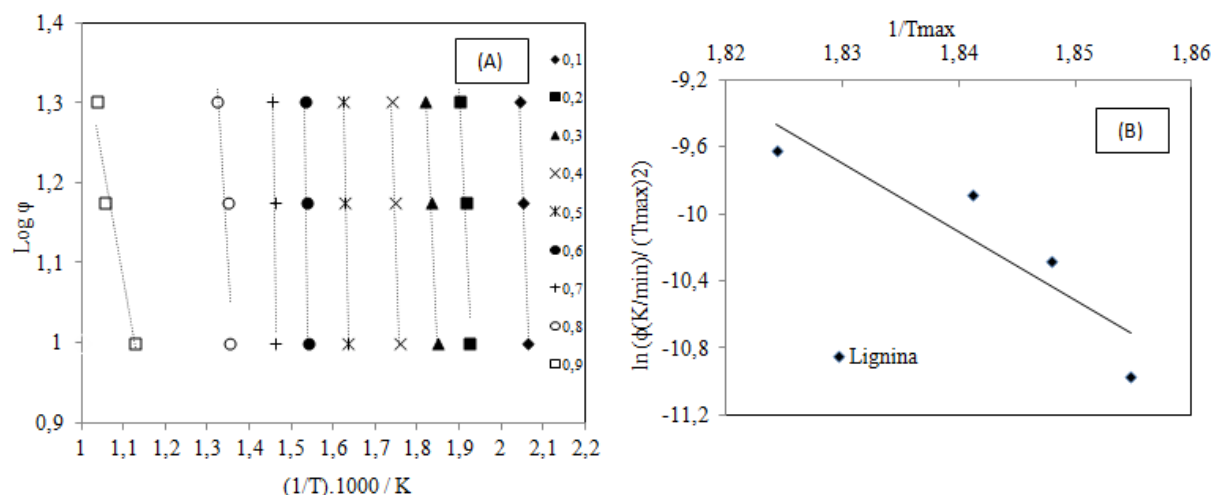


Figura 02 - Aplicação do método (A) Flynn Wall Ozawa (FWO) e (B) Kissinger para a decomposição da lignina em atmosfera de nitrogênio.

Dentre os três componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) a lignina é o mais difícil de se decompor conforme pode ser visto na Figura 01. A sua decomposição ocorre lentamente sob toda a faixa de temperatura experimental, que vai de 60 – 950 °C aproximadamente.

A decomposição ficou concentrada na faixa de temperatura de 174 – 701 °C aproximadamente, a taxa de perda máxima de massa de 0,32% foi atingida na temperatura de 263 °C, e o resíduo foi em média de 34,45% em relação ao massa inicial da amostra para o lignosulfonato. Yang *et al.* (2007) observaram que a lignina se decompõe na faixa de temperatura ambiente até 900 °C. Também cita que a taxa de perda máxima de massa é muito baixa, cerca de 0,14% não citando a temperatura na qual está taxa é atingida.

Quanto ao resíduo relatam que fica em torno de 45,70% para o massa inicial da amostra, sendo o mais elevado dos 3 componentes. A amplitude da porcentagem de perda de massa nas etapas do processo de conversão difere de um componente para o outro. Em geral o que se observa claramente é que quanto maior a quantidade de lignina existente na amostra menor é a taxa de perda de massa, o que sugere uma correlação entre a amplitude da curva de perda de massa com o teor de lignina da amostra (Ghetti *et al.*, 1996).

A Figura 02 apresenta a linearização dos dados das curvas termogravimétricas para os dois métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos. A regressão linear para a lignina é apresentada na Figura 02 e resultou um coeficiente de correlação superior a 0,9 para todas as conversões, exceto 0,8. Foi usado apenas 3 taxas de aquecimento para o cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de pirólise deste mono componente.

O ponto cuja taxa de aquecimento foi de 5 °C / min foi eliminado para melhorar significativamente a correlação dos dados. Para Jiang *et al.* (2010), que realizara um estudo com 9 diferentes tipos de lignina, os valores da energia de ativação efetiva para a lignina variam de acordo com o vegetal a partir da qual a lignina foi preparada e com os procedimentos de isolamento utilizados para a obtenção do componente.

Os autores também relatam valores para a energia de ativação na faixa de 133,90 – 172,20 kJ / mol para as diferentes ligninas estudadas. O que justifica a diferença no comportamento da energia de ativação da lignina, representada aqui pelo lignosulfonato é explicada pela estrutura da composição química dos componentes representativos serem ou não mais estáveis termicamente.

Conclusões

Para a lignina a energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 54,59 – 735,99 kJ / mol e o log do fator pré-exponencial de 4,38 – 60,19 s⁻¹. Por Kissinger 340,06 kJ / mol, 64,92 s⁻¹, mostrando grande variação nos valores obtidos pelos diferentes métodos, essa variação está diretamente relacionada as características de decomposição da lignina e as condições da análise. A pirólise da lignina ficou na faixa de 174 – 701 °C, e sua desvolatilização foi de 65,55%, mostrando grandes diferenças entre os monocomponentes;

Referências

- CAMPBELL, C. J.; LAHERRÈRE, J. H. The End of Cheap Oil. **Scientific American**, vol. 278, p. 60, 1998.
- DEMIRBAS, A. Biomass resource facilitates and biomass conversion processing for fuels and chemicals, **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1357 - 1378, 2001.
- DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 5 (15), p. 285–292, 1961.
- FOLETTI, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL, U. L. JR.; JAHN, S. L.; Aplicabilidade da cinza de casca de arroz. **Química Nova** 28, v. 6, p. 1055 – 1060, 2005.
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel**, v. 75, n. 5, 1996.
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 49, p. 861 – 66, 2010.
- KISSINGER, H.E. Reactions kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**; v. 29 (11), p. 1702 – 1706, 1957.

PEREZ, M. G; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, p.111 – 136, 2002.

PETIT, J.R., Climate e atmospheric history of the past 420,000 years in Vostock ice core Antártida. **Nature** p. 429 – 436, 1999.

RIGOLI, I. C., CAVALHEIRO, C .C. S., NEUMANN, M. G., CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 6, p. 3295 - 3300, 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Energy Fuel**; v. 86: p. 1781 - 1788, 2007.