

Estudo cinético de decomposição térmica da hemicelulose

Elciane Regina Zanatta¹, Thiago Olenik. Reineh², Edson Antônio da Silva³, João Batista dos Santos⁴ e Estor Gnoatto⁵

Resumo: A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis. Nesse século, supõe-se que as reservas mundiais de petróleo 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, por outro lado as agroindústrias têm gerado quantidades expressivas de biomassas, o que torna necessário rever a sua destinação na cadeia produtiva, pois além de ser um problema econômico, devido ao desperdício, é também, um sério problema ambiental. Os três principais componentes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina. Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo determinar dos parâmetros cinéticos da pirólise do monocomponente da biomassa hemicelulose e assim auxiliar no desenvolvimento de reatores que empregam o processo de pirólise de biomassa, através da técnica de análises térmicas (TG). Os resultados obtidos para a energia de ativação estão na faixa de 39,36 – 77,83kJ/mol, log do fator pré-exponencial 4,92 – 7,97s⁻¹ para uma reação de primeira ordem, a pirólise ocorre na faixa e temperatura de 208 - 447°C, com rendimento de 83,75%.

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

Kinetic study of the thermal decomposition hemicellulose

Abstract: The global energy production is supported on fossil fuels. In this century, it is assumed that world oil reserves will suffer a reduction, it is crucial to the development of technologies based on renewable resources which will gradually replace fossil fuels, whose use has been one of the largest contributors to increased CO₂ concentration in the atmosphere, on the other agribusinesses have generated significant amounts of biomass, which makes it necessary to review its allocation in the production chain, as well as being an economic problem, due to waste, is also a serious environmental problem. The three main components of biomass are cellulose, hemicellulose and lignin. In this context, this study aims to determine the kinetic parameters of pyrolysis of biomass hemicellulose monolithic and thus assist in the development of reactors that employ the process of biomass pyrolysis, using the technique of thermal analysis (TG). The results obtained for the activation energy are in the range from 39,36 to 77,83 kJ / mol, log pre-exponential factor from 4,92 to 7,97 s⁻¹ for a first-order reaction, the pyrolysis occurs in the range and temperature 208 - 447 ° C, with a yield of 83,75%.

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

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- elciane.zanatta@hotmail.com

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) - estor.gnoatto@hotmail.com

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 - , eng.thor@hotmail.com

⁴ 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) - joaobatista35@hotmail.com

⁵ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Medianeira, Avenida Brasil, 4232, Caixa Postal: 271, Medianeira, PR, Brasil, CEP 85884-000. Telefone: (45) 3240-8000 - edsondeq@hotmail.com

Introdução

A nossa economia ineficiente a base de energia de carbono ameaça perturbar irreversivelmente o clima da terra. 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 (Martini, 2009).

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). Em muitos países as fontes renováveis hoje não são capazes de competir com as formas convencionais de geração (Bridgewater e Grassi, 1991; McKendry, 2002).

Neste contexto, a biomassa proveniente de resíduos agrícolas e industriais mostra-se como uma alternativa energética, por motivos ambientais (conversão de biomassa em produtos energéticos com aceitáveis impactos ambientais) ou econômicos (alternativas aos combustíveis fósseis).

Os três principais componentes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina (Orfão *et al.*, 1999; Kastanaki *et al.*, 2002; Mohan *et al.*, 2006; Di Blasi, 2008). A biomassa vegetal varia quanto ao teor destes três componentes. Hemicelulose é termo usado para designar toda a fração de carboidrato do material celulósico depois de removida lignina (Aracruz celulose, 2011).

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_a , 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 hemicelulose, para fornecer informações para o projeto de reatores de termoconversão de biomassa.

Material e Métodos

O monocomponente hemicelulose foi adquirido do comércio de produtos químicos Sigma-Aldrich Chemie GmbH. Comercialmente, a hemicelulose é muito difícil de ser comprada. Uma alternativa é o uso do xilano, que embora possa ter diferentes propriedades

físicas e químicas, tem sido amplamente utilizado como um componente representante da hemicelulose em processos de pirólise (Orfão *et al.*, 1999; Rao e Sharma, 1998; Koufopoulos *et al.*, 1989).

Os experimentos de termogravimetria (TG) do monocomponente hemicelulose 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 hemicelulose

	Massa (mg)			
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
Hemicelulose	22,39	23,08	24,15	26,28

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.*, 1996).

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.

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

(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 cálculo 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.

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

(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 hemicelulose. 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.

Com o aumento na taxa de aquecimento a principal perda de massa ou decomposição térmica dos componentes passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas, sendo relacionado, principalmente ao tipo de ligação existente nos componentes destes compostos. Para a hemicelulose, de acordo com a Figura 01 (B), a degradação ficou concentrada na faixa de temperatura de 208 – 447 °C aproximadamente, e teve a taxa de perda máxima de massa de 1,04% atingida na temperatura de 236 °C. Mesmo a temperatura de 950 °C, o resíduo foi em média de 16,26% em relação a massa inicial da amostra. Yang *et al.* (2007) investigaram a pirólise da hemicelulose, que ocorreu na faixa de temperatura de 220 – 315 °C.

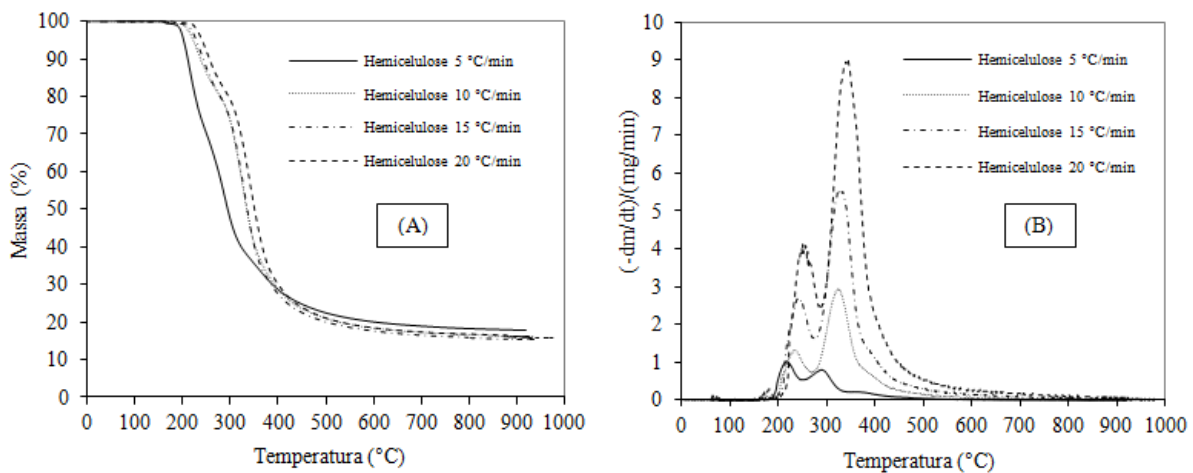


Figura 01 - (A) TG e (B) DTG da decomposição pirolítica da hemicelulose em diferentes taxas de aquecimento.

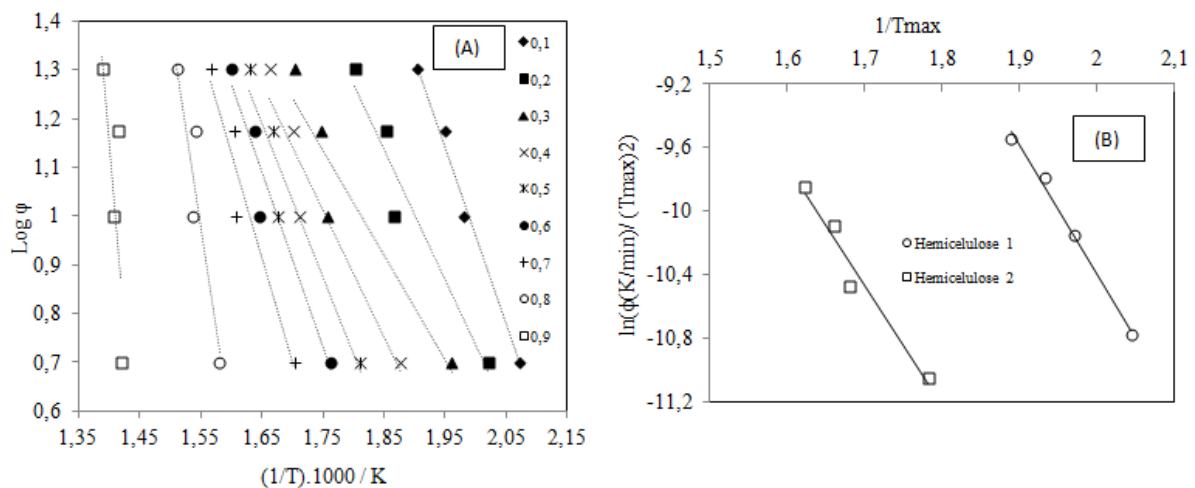


Figura 02 - Aplicação do método (A) Flynn Wall Ozawa (FWO) e (B) Kissinger para a decomposição da hemicelulose em atmosfera de nitrogênio.

A taxa de perda máxima de massa de 0,95% foi atingida na temperatura de 268 °C e o resíduo obtido ao término do processo foi 20,00% aproximadamente. A Figura 02 apresenta a linearização dos dados das curvas termogravimétricas para os dois métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos.

A energia de ativação para a pirólise da hemicelulose em diferentes atmosferas de nitrogênio relatada por Le Van (1989) é de 75,00 – 164,00 kJ / mol. Beall (1971) relatou valores para a energia de ativação na faixa de 13,00 kJ / mol, para xilano de madeira macia, e ao redor 34,00 kJ / mol, quando a fibra é longa. O que justifica a diferença no comportamento da energia de ativação da hemicelulose, é a estrutura da composição química do componente representativo ser ou não mais estáveis termicamente.

Conclusões

A hemicelulose utilizada apresentou energia de ativação calculada pelo método FWO na faixa de 39,36 – 77,83 kJ / mol com log do fator pré-exponencial entre 4,92 – 7,97 s⁻¹. Por Kissinger 67,60 kJ / mol e 14,05 s⁻¹ para o primeiro evento e 62,62 kJ / mol e 8,38 s⁻¹ para o segundo evento, mostrando que diferentes métodos produzem resultados da mesma ordem de grandeza. A hemicelulose concentra sua pirólise na faixa de 208 – 447 °C, e sua desvolatilização foi de 83,75%, mostrando grandes diferenças entre os monocomponentes.

Referências

- ARACRUZ CELULOSE, **Glossário**. São Paulo, SP – Brasil 2011. Disponível em : <http://www.aracruz.com.br>>. Acesso em 21 de agosto de 2011.
- BRIDGWATER, A. V.; GRASSI, G. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization. **Elsevier Applied Science**, p. 11-92, 1991.
- DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 34, p. 47 – 90, 2008.
- 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.
- KASTANAKI, E., VAMVUKA, D.; GRAMMELIS, P.; KAKARAS, E. Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. **Fuel Processing Technology**, v. 77-78: p. 159 - 166, 2002.
- KISSINGER, H. E. Reactions kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**; v. 29 (11), p. 1702 – 1706, 1957.
- KOUFOPANOS, C. A.; MASCHIO, G.; LUCCHESI, A. Kinetic modeling of the Pyrolysis of Biomass and Biomass Components. The Canadian **Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 75 – 83, 1989.
- LE VAN, S. L. Thermal degradation. Thermal Properties. US Forest Products Laboratory, Madeson, Wisconsin, USA. In: Schniewind, Arno P., ed. *Concise Encyclopedia of Wood e Wood-Based Materials* 1st edition. Elmsford. NY **Pergamon Press**.: 271 – 273. 1989.
- MARTINI, P. R. R. **Conversão pirolítica de bagaço residual da indústria de suco de laranja e caracterização química dos produtos**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2009. Dissertação (Mestrado em Química)
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (Part 1) overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37 – 46, 2002.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical review. **Energy e Fuels**, ISSN 0887 – 0624. CODEN ENFUEM 2006.

ORFAO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, 3 independent reactions model. **Fuel** v. 78, p. 349 – 58, 1999.

RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, v. 23, n.11, p. 973 - 978, 1998.

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.