

Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por método isoconversional

Pyrolysis of malte bagasse and yerba mate residue: characterization and kinetic study using isoconversional method

RESUMO

A biomassa é uma alternativa para a diversificação da matriz energética e seu aproveitamento como biocombustível se deve a vantagens como a baixa presença de enxofre e neutralidade em relação à emissão de CO₂. A produção de biocombustíveis pode ser realizada *via* pirólise de biomassa, sendo imprescindível a análise cinética da reação de forma a elucidar os mecanismos envolvidos para uma ampla faixa de condições de operação. Neste trabalho, foi realizado o estudo cinético da pirólise de dois resíduos agroindustriais, o bagaço de malte (BM) e resíduo de erva-mate (REM), por termogravimetria, utilizando quatro razões de aquecimentos (10, 15, 25 e 40°C min⁻¹), até temperatura de 900°C. A partir dos dados termogravimétricos, foi possível calcular a energia de ativação (E_a) para cada conversão utilizando o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Os valores encontrados para a E_a estão entre 172,46 kJ mol⁻¹ - 274,72 kJ mol⁻¹ para o BM e 144,05 kJ mol⁻¹ - 249,08 kJ mol⁻¹ para o REM. A partir da análise imediata foi possível verificar que os dois resíduos possuem teores de matéria volátil similares, de 80,5%. Da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a sua morfologia fibrosa, sendo o BM mais homogêneo e poroso.

PALAVRAS-CHAVE: Pirólise. Biomassa residual. Termogravimetria. Estudo cinético.

ABSTRACT

Biomass is an alternative for diversifying the energy matrix, and its use as fuel is due to numerous advantages as low sulphur content and the neutrality related to the CO₂ emissions. The production of biofuels can be made *via* pyrolysis of biomass, being essential the analysis of the reaction kinetics in order to elucidate the involved mechanisms for a large range of operating conditions. In this work, it was carried out the pyrolysis kinetic study of two agroindustrial residues, the malt bagasse (MB) and the yerba mate residue (YMR), by thermogravimetry, using four heating rates (10, 15, 25 and 40°C min⁻¹), up to temperature of 900°C. From the thermogravimetric data, it was possible to calculate the activation energy (E_a) for each conversion using the method of Flynn-Wall-Ozawa (FWO). The values found for E_a were between 172,46 kJ mol⁻¹ - 274,72 kJ mol⁻¹ for MB and 144,05 kJ mol⁻¹ - 249,08 kJ mol⁻¹ for YMR. Regarding the biomass characterization, it was possible to verify, from the proximate analysis, that both residues present similar volatile matter contents, of 80.5%. From the scanning electron microscopy (SEM) analysis, it was observed their fibrous morphology, being the MB more homogeneous and porous.

KEYWORDS: Pyrolysis. Residual biomass. Thermogravimetry. Kinetic study.

Liziane Marchese
marcheseliziane@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Michele Di Domenico
micheled@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

A biomassa é um recurso renovável promissor que pode ser termicamente convertido diretamente em calor ou em outros produtos úteis como biocombustíveis e bioquímicos limpos. Os biocombustíveis têm se destacado pela fácil disponibilidade, custo baixo associado aos resíduos gerados e que não tem destinação correta ou são subaproveitados, baixa emissão de poluentes e neutralidade à emissão de CO₂, uma vez que participam no crescimento da biomassa por meio das reações de fotossíntese (DI BLASI, 2009). As principais rotas termoquímicas para o uso da biomassa incluem a combustão, a pirólise e a gaseificação (DOMENICO, 2013), as quais podem gerar diferentes produtos, dependendo das características do material utilizado e dos parâmetros operacionais aplicados. Pesquisas sobre pirólise de biomassas estão atualmente focadas em aspectos fundamentais do processo, incluindo a cinética da reação intrínseca, transferência de calor e massa em partículas e reatores, além da distribuição dos diferentes produtos formados (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2016).

Para o estudo da cinética do processo, as dificuldades enfrentadas se devem à heterogeneidade das partículas e sua complexidade química e física, tornando difícil desenvolver apenas um modelo cinético que possa ser aplicado a todos os casos (MARTÍ-ROSSELLÓ; LI; LUE, 2016). Algumas técnicas que permitem avaliar rapidamente a cinética de volatilização da biomassa são análises térmicas de TGA e DTG (Análise Termogravimétrica e sua Derivada), as quais são utilizadas para avaliações como reatividade, formulação de mecanismos e estimativa dos parâmetros cinéticos de diversas reações de biomassas (PACIONI et al., 2016).

De acordo com o exposto, a motivação desse trabalho é o estudo da cinética da pirólise de dois resíduos agroindustriais abundantes na região sul do Brasil: o bagaço de malte e o resíduo de erva-mate. Os experimentos de TGA/DTG foram realizados em analisador termogravimétrico, para diferentes razões de aquecimento. Os dados foram ajustados a um modelo cinético não-isotérmico, os parâmetros cinéticos foram encontrados e os resultados avaliados frente às propriedades das biomassas em estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

As biomassas residuais de Bagaço de Malte (BM) e Resíduo de Erva-mate (REM), conforme recebidas, foram armazenadas, sendo o BM seco em estufa por 24 h para eliminar a umidade, e armazenado em atmosfera inerte; enquanto que o REM foi refrigerado logo que recebido. Antes de serem utilizados para as análises, os sólidos foram secos, moídos em moinho analítico, peneirados em peneira padronizada da série Tyler para diâmetro de partícula inferior à 300 µm e armazenados em atmosfera inerte até uso. Para a caracterização das biomassas, foi realizada a Análise Imediata (AI), com o objetivo de se determinar o teor de umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas, e, também, a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a qual tem como objetivo a determinação de tamanho e morfologia das partículas das biomassas estudadas.

A análise imediata foi realizada em forno mufla (marca Zezimaq) seguindo as metodologias europeias CEN/TS 14778-1, CEN/TS 14780, CEN/TS 14774, CEN/TS 15148 e CEN/TS 14775 (CENT/TS, 2005). A massa inicialmente utilizada para estas

análises foi de 1,0 g de biomassa, colocada em cadinhos de porcelana para suportar a brusca variação de temperatura.

A degradação térmica das biomassas foi estudada em experimentos no analisador termogravimétrico (TGA) modelo Q600 (TA Instruments). As razões de aquecimento foram 10, 15 e 25 e 40°C min⁻¹, sendo o gás nitrogênio utilizado como gás de arraste, em um fluxo de 50 mL min⁻¹, e a massa inicial de 10 mg de biomassa. A análise chegou à temperatura final de pirólise em 900°C realizada à pressão atmosférica. Inicialmente foi efetuada uma etapa de purga por 60 min em atmosfera inerte para limpeza do forno. Todos os testes foram feitos em duplicata.

Para o desenvolvimento da cinética não isotérmica, primeiramente, foi realizada a importação de dados da análise em analisador termogravimétrico por meio do *software* TA Universal Analysis. Para a modelagem matemática, foi utilizado o modelo cinético não-isotérmico de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), sendo os dados analisados em Microsoft Excel. A aplicação desse método pode ser realizado fazendo a plotagem de um gráfico de $\log(\phi)$ versus $\frac{1}{T}$, sendo T a temperatura e ϕ a variação de temperatura por tempo ($\frac{dT}{dt}$). A partir desses dados calculou-se a Energia de Ativação (E_a) conforme a Equação 1:

$$E_a = 0,4567 \frac{\alpha}{R} \quad (1)$$

Sendo R (8,314 J.(mol K)⁻¹) a constante universal dos gases, α o coeficiente angular das retas para cada conversão e o valor 0,4567 vinculado ao próprio modelo proposto. Assim, os valores de E_a para as duas biomassas estudadas podem ser calculadas segundo o método de FWO e encontrados os valores de E_a respectivos para cada conversão. A confiabilidade de dados foi determinada pelo R² encontrado para cada reta.

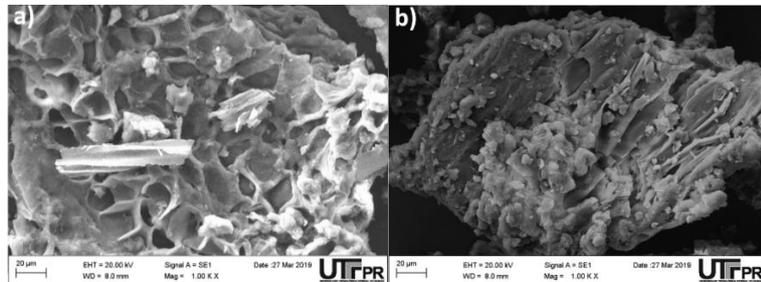
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em relação a análise imediata, o REM apresentou valor superior de umidade (U) em relação ao BM, sendo 62,6 % e 2,40 %, respectivamente. Isso pode ser explicado pelo modo de preparo das duas biomassas; o REM após ser recebido foi imediatamente refrigerado, enquanto que o BM foi seco para evitar sua degradação. A maior perda de massa foi resultante do desprendimento da Matéria Volátil (MV) das biomassas, resultando em teores iguais, de 80,5 %. Após a liberação da MV, procedeu-se à queima do Carbono Fixo (CF) presente nos sólidos, sendo o BM o que possui o maior teor de CF, de 16,5% em comparação ao REM com 13,5 %. A fração mássica de CF representa o carbono sólido da biomassa resultante no *char*, o qual é decorrente da fixação fotossintética de CO₂. As Cinzas (CZ) constituem a fração inorgânica do sólido (minerais), sendo as biomassas estudadas com baixos teores de CZ, sendo de 6,0% para o REM e de 3% para o BM. Os teores de MV, CF e CZ foram obtidos em base seca.

As análises de MEV para as biomassas de BM e REM estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 1 (a) e (b). A biomassa de BM apresentou em sua estrutura homogeneidade das partículas, fato este explicado pela amostra *in natura* também possuir essa característica. Com relação à biomassa de REM, pode-se verificar a heterogeneidade da amostra podendo ser justificado por ser um

resíduo extremamente rígido. Entretanto, esta possui uma superfície mais lisa, com uma porosidade aparente não tão elevada, a qual pode impedir que o gás reagente acesse toda a superfície interna da partícula, dificultando a liberação da MV durante o processo pirolítico.

Figura 1 – MEV para a biomassa (a) BM 1000X e (b) REM 1000X



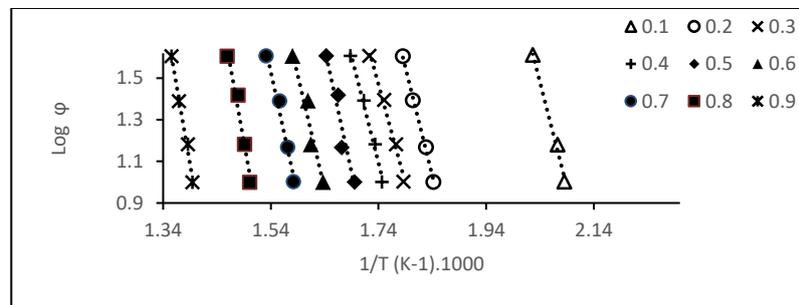
Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFRPR.

De acordo com os resultados de perda de massa encontrados na análise termogravimétrica (TGA), no primeiro estágio de perda, até 110 °C, ocorreu a eliminação da água presente na superfície do sólido. Mesmo secas previamente às análises, as amostras podem ter absorvido umidade do ar, justificando essa pequena perda de massa. Para ambas as biomassas, a etapa de maior perda de massa ocorreu após 110 °C, relacionada com a liberação da matéria volátil da biomassa até a temperatura final da análise. Os perfis termogravimétricos para as duas biomassas sofreram um deslocamento da curva de decomposição térmica para cada análise realizada, sendo esse deslocamento iniciado pela primeira razão de aquecimento (10°C min⁻¹) até a última razão (40°C min⁻¹), havendo um deslocamento da esquerda para a direita num gráfico de temperatura *versus* porcentagem de massa.

Com relação à análise de dados da derivada de perda de massa (DTG), foi possível observar que o desprendimento de matéria volátil para as duas biomassas não se deu apenas em uma etapa. O desprendimento da MV para o BM ocorreu em 3 etapas, sendo a primeira na temperatura máxima de 288,2 °C. O REM também teve o desprendimento de teor de voláteis em 3 etapas, sendo a maior temperatura em que ocorreu o primeiro desprendimento de MV em 322,3 °C. Comparando as duas temperaturas de início de liberação de MV, é possível relacionar que o BM, por possuir superfície mais porosa, teve maior facilidade em desprender a MV, sendo essa etapa iniciada em menor temperatura. Já o REM, por ser mais filamentososo e menos poroso, iniciou a liberação de MV em temperatura maior; assim, conclui-se, que a superfície de cada biomassa influencia o processo pirolítico.

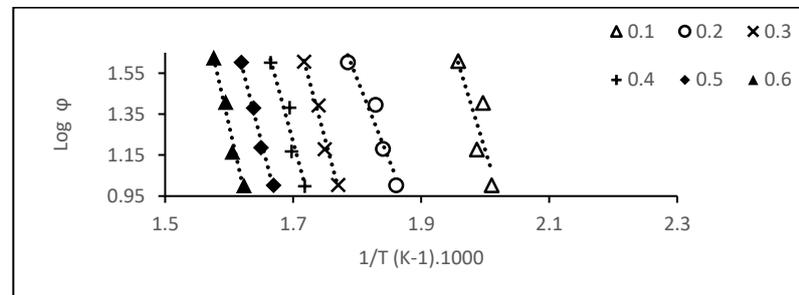
Em relação a aplicação do modelo de FWO, para o BM, a linearidade no ajuste das retas foi obtida até uma conversão de 90 % (Figura 2), enquanto o REM, foi obtida somente até 60 % (Figura 3). Observou-se que, a partir de 60 %, as retas se distanciaram e fugiram da linearidade, gerando coeficientes de correlação R² inferiores a 0,7. Logo, estes dados foram desconsiderados. Outros trabalhos também já reportaram a falta de linearidade na modelagem de dados cinéticos com biomassas para conversões acima de 0,6 (NAVARRO, 2015)

Figura 2 – Aplicação do método FWO para dados de pirólise do BM



Fonte: Autoria própria.

Figura 3 – Aplicação do método FWO para dados de pirólise do REM

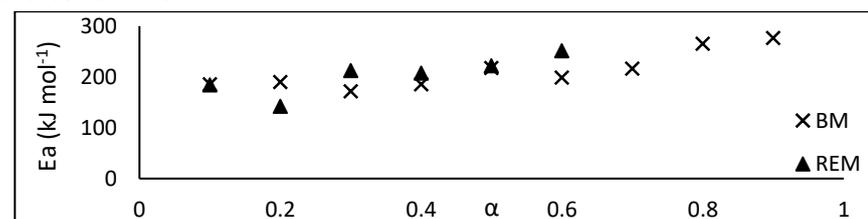


Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 2, foram obtidos coeficientes de correlação $R^2 > 0,9$ para o ajuste dos dados do BM. Também é comum o comportamento mais distante para a conversão de 10 % (FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2016). Já na Figura 3, para o REM, foram encontrados valores de $R^2 > 0,9$, com exceção da conversão de 10 % ($R^2=0,6913$). A biomassa residual REM possui superfície heterogênea, o que dificulta a previsão de dados. É possível que outros métodos também não consigam linearizar os dados acima de 60 % de conversão pela complexidade da cinética.

Os dados encontrados para a E_a das duas biomassas estudadas estão dispostos na Figura 4. Para o BM, o menor valor encontrado foi de $172,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o maior $274,72 \text{ kJ mol}^{-1}$. Já para o REM os valores de E_a ficaram entre $144,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $249,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pela literatura, os valores resultantes para a E_a na pirólise estão na faixa encontrada para outras variedades de biomassa, entre $150\text{-}280 \text{ kJ mol}^{-1}$ (FREITAS et al., 2016).

Figura 4 – Dependência da energia de ativação com o grau de conversão para a reação de pirólise do BM e REM



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

As duas biomassas residuais estudadas possuem elevados teores de matéria volátil, de 80,5 %, sendo assim consideradas biocombustíveis de fácil ignição. Na análise de MEV, as biomassas mostraram superfícies distintas, sendo o bagaço de malte mais homogêneo e poroso do que o resíduo de erva-mate. Por fim, para o estudo cinético realizado, foram encontrados valores de E_a entre $172,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ - $274,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o bagaço de malte e $144,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ - $249,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ para o resíduo de erva-mate. Ainda, o método de Flynn-Wall-Ozawa se ajustou bem aos dados experimentais da pirólise das biomassas, com coeficientes de correlação R^2 superiores a 0,9, em sua grande maioria. No entanto, o método não foi eficaz em prever os dados para conversões extremas, em especial para o resíduo de erva-mate. Isso justifica a necessidade em desenvolver modelos mais específicos para as biomassas em estudo, principalmente devido sua heterogeneidade.

AGRADECIMENTOS

À Central de Análises da UTFPR Pato Branco e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR Curitiba.

REFERÊNCIAS

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, p. 121–140, 2009.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

FERNANDEZ-LOPEZ, M. et al. Kinetic analysis of manure pyrolysis and combustion processes. **Waste Management**, v. 48, p. 230-240, 2016.

FREITAS, C. M. D. E. et al. Análise cinética do resíduo do malte empregando métodos isoconversionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. Anais eletrônicos.. Fortaleza, 2016.

MARTÍ-ROSSELLÓ, T.; LI, J.; LUE, L. Kinetic models for biomass pyrolysis. **Archives of Industrial Biotechnology**, v. 1, p. 4–7, 2016.

NAVARRO, T. K. L. **Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (*lecythis pisonis*) por termogravimetria**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

PACIONI, T. R. et al. Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016.