



Avaliação cinética e termodinâmica da pirólise não-isotérmica do bagaço de maçã

Characterization and non-isothermal kinetics of pyrolysis of apple pomace

Larissa F. Rocha*, Michele Di Domenico†

RESUMO

As grandes transformações climáticas alertam sobre a necessidade de renovação da matriz energética. Para isso, é fundamental focar no uso de fontes renováveis de energia com menor emissão de gases de efeito estufa. Nesse trabalho, buscou-se caracterizar e avaliar o potencial energético do bagaço de maçã residual. Foram aplicados dois modelos isoconversionais integrais para o ajuste cinético, KAS e STK, sendo que os dois obtiveram valores de energia de ativação próximos, de $167,53 \pm 48,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $167,78 \pm 48,09 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Os valores de R^2 foram todos maiores que 0,9980, demonstrando o ótimo ajuste dos dados experimentais aos modelos. O fator pré-exponencial obtido pelo modelo de KAS foi de $1,51 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ para a pirólise do bagaço de maçã, indicando que o processo ocorre de forma reativa e por reações químicas simples. A análise termodinâmica provou que a reatividade dessa biomassa em processos de conversão é favorável ($\Delta S = 0,0163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e de natureza endotérmica ($\Delta G = 174,733 \pm 0,572 \text{ kJ mol}^{-1}$) necessitando de energia externa para ocorrer ($\Delta H = 184,733 \pm 0,140 \text{ kJ mol}^{-1}$). De acordo com os resultados deste trabalho, o bagaço de vinagre de maçã é um resíduo agroindustrial com alto potencial bioenergético.

Palavras-chave: Bagaço de maçã, cinética da pirólise, termodinâmica da pirólise, modelo isoconversional.

ABSTRACT

The large climate changes alert to the need for renewing the energy matrix. For this, it is fundamental to focus on using renewable energy sources with lower greenhouse gas emissions. This work sought to characterize and evaluate the energy potential of the residual apple pomace. Two integral isoconversional models were applied for the kinetic fitting, KAS and STK, and both obtained similar activation energy values of $167,53 \pm 48,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $167,78 \pm 48,09 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. The R^2 values were all greater than 0.9980, demonstrating the optimal fit of the experimental data to the models. The pre-exponential factor obtained by the KAS model was $1,51 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ for the pyrolysis of apple pomace, indicating that the process occurs reactively and through simple chemical reactions. The thermodynamic analysis proved that the reactivity of this biomass in conversion processes is favorable ($\Delta S = 0.0163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and endothermic ($\Delta G = 174,733 \pm 0,572 \text{ kJ mol}^{-1}$), requiring external energy to occur ($\Delta H = 184.733 \pm 0,140 \text{ kJ mol}^{-1}$). According to the results of this work, the apple pomace is an agro-industrial residue with high bioenergetic potential.

Keywords: Apple pomace, pyrolysis kinetics, pyrolysis thermodynamics, isoconversional model.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; lrocha@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; micheled@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

As grandes mudanças climáticas acarretadas pelo alto consumo de combustíveis fósseis na sociedade atual têm alertado a todos sobre a necessidade de reformulação da matriz energética. Em 2015, durante a COP21 (21ª Conferência da Convenção-Quadro das Nações Unidas), 195 países assinaram o Acordo de Paris, dentre eles, o Brasil. O acordo visa reduzir o aquecimento global, limitando o aumento médio da temperatura global a 2°C até o ano de 2100 (ROVERE, 2016). Para atingir o principal objetivo deste Acordo, é necessário focar em recursos energéticos com menor emissão de gases de efeito estufa e com baixa intensidade de carbono (Plano Nacional de Energia 2050). Com isso, dentre as ações realizadas pelo Brasil, tem-se a Política Nacional de Biocombustíveis – RenovaBio, Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017, que busca promover a participação dos biocombustíveis na matriz brasileira, e a política Nacional de Resíduos Sólidos, que incentiva o uso de rotas termoquímicas para conversão de biomassa em bioenergia (ALVES et. al, 2020).

A oferta interna de energia brasileira já tem grande presença de energia renovável (46,1%), incluindo uma considerável parcela de biomassa de cana de açúcar (18%). Tem-se também, a presença de biomassas menos comuns, como a casca de arroz e capim elefante (BEN, 2020). A biomassa lignocelulósica é o material mais abundante e renovável no mundo para a produção de biocombustíveis, tendo origem florestal, agropecuária, agroindustrial e de rejeitos urbanos. As biomassas agroindustriais são, em sua maioria, biomassas relacionadas à subprodutos de produção e processamento agrícola. O reaproveitamento consciente dos resíduos agroindustriais traz inúmeros benefícios à cadeia produtiva, agregando valor econômico aos mesmos e reduzindo os impactos ambientais (CAI et al., 2017).

A conversão da biomassa pode ser realizada por meio de processos termoquímicos como a combustão, a pirólise e a gaseificação. A pirólise é definida como a decomposição térmica da biomassa orgânica em atmosfera não oxidativa, onde ocorre uma série de reações que fracionam a biomassa em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (*biochar*) e gasosos (biogás), ricos em carbono. A previsão do comportamento da pirólise da biomassa é de suma importância para o correto projeto e dimensionamento do equipamento. Neste contexto, a análise termogravimétrica (TGA) fornece informações importantes sobre o processo, sendo possível determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, por meio de modelos matemáticos (CAI et al., 2017).

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial bioenergético da biomassa residual de bagaço de maçã por meio do estudo da pirólise via análise termogravimétrica, determinando os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo. Para tanto, foram determinadas as propriedades do resíduo a partir da análise imediata. Na sequência, a partir dos dados experimentais de pirólise, foram encontrados os parâmetros cinéticos de energia de ativação utilizando os modelos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (AKAHIRA e SUNOSE, 1971) e Starink (STARINK, 2003). Por fim, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.

2 MÉTODOS

Conforme recebida, a biomassa residual de Bagaço de Maçã (BM) foi descongelada em temperatura ambiente (por 24 h), seca em estufa (105°C por 24 h), moída e peneirada para partículas menores de 250 µm (utilizando peneiras da série Tyler). Após o preparo, a amostra foi armazenada em frascos fechados na ausência de luz. A análise imediata do BM foi realizada em forno mufla, no laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR – Francisco Beltrão, de acordo com as normas CEN/TS 14774-1 (umidade, U), CEN/TS 14775 (matéria volátil, MV) e CEN/TS 15148 (cinzas, CZ). O teor de carbono fixo (CF) foi calculado por diferença.



Os testes de pirólise foram realizados no Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q600 da marca TA Instruments (*New Castle*, EUA), no laboratório Central de Análises da UTFPR – Pato Branco. Os experimentos foram feitos em pressão atmosférica, com um fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} e massa de sólido de $10 \pm 0,5 \text{ mg}$. A cinética foi estudada em quatro razões de aquecimento ($5, 10, 25$ e $40^\circ\text{C min}^{-1}$) até a temperatura final de 800°C . Os dados experimentais de tempo, temperatura e massa foram utilizados no cálculo dos parâmetros conforme descrito a seguir.

Considerando que a pirólise é uma reação heterogênea gás-sólido, determina-se sua conversão pela Eq. (4), que descreve o progresso da reação do seu início ($\alpha=0$) até o final ($\alpha=1$), onde m_0 , m_∞ e m_t são, respectivamente, as massas inicial, final e instantânea do sólido (mg).

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (4)$$

Como os produtos da pirólise estão concentrados em fase sólida e gasosa, os modelos cinéticos globais de uma etapa são os mais representativos. Assim, há dois tipos de modelos para cinética heterogênea não-isotérmica: modelo de ajuste e o modelo livre ou isoconversional, sendo o último o mais utilizado por se tratar de um modelo com resultados mais confiáveis. O modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) é um modelo isoconversional e um método integral obtido pela aproximação de Coats-Redfern, e é descrito pela Eq. (5). Ao assumir um valor fixo para α , o valor de E_a pode ser obtido pelo gráfico de $\ln(\beta/T^2) \times 1/T$, através da relação $E_a = aR$. Outro método integral muito utilizado, é o modelo isoconversional de Starink (STK), obtido pela aproximação de Starink, descrito pela Eq. (6). Com o gráfico de $\ln(\beta/T^{1,92}) \times 1/T$, nos permite a obtenção de E_a por meio da relação $E_a = 1,0008(a/R)$, onde a é o coeficiente angular da reta, obtida do gráfico dos modelos.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) + 1,0008\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

A determinação dos parâmetros termodinâmicos pode ser realizada por meio das Eq. (8), (9) e (10), apresentadas a seguir, derivadas da Teoria do Complexo Ativado (Estado de Transição) de *Eyring*. Nestas equações, k_B é a constante de Boltzmann $1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, h é a constante de Plank $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ e T_m é o pico de temperatura.

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln\left(\frac{k_B T_m}{hA}\right) \quad (8)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (9)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (10)$$

3 RESULTADOS

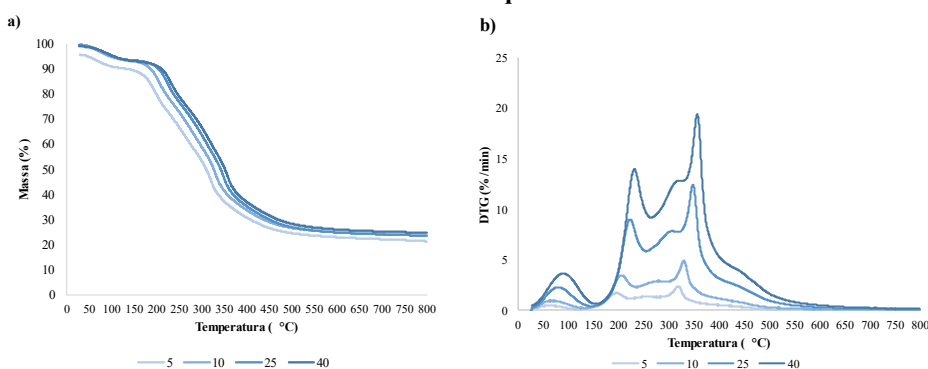
3.1 Análise Imediata e Análise Termogravimétrica

Com relação à análise imediata, o BM apresentou um baixo teor de CZ em sua composição (2,97%), característico de biomassas deste tipo (PACIONI et al., 2016; Guerrero et al., 2014). Um baixo teor de CZ favorece o processo térmico e reduz os custos devido ao baixo acúmulo de escória no equipamento (SAFFE et al., 2018). Ainda, a biomassa apresentou um alto teor de MV (82,71%), indicando maior facilidade de ignição em comparação à carvões minerais (DOMENICO et al., 2018). O alto teor de MV também pode contribuir no desenvolvimento da estrutura porosa do *biochar* final, aumentando sua reatividade nos processos subsequentes

(PACIONI et al., 2016). O teor de CF (14,97%) e a razão MV/CF (5,53) para o BM também foram similares aos dados encontrados na literatura para biomassas deste tipo (PACIONI et al., 2016; GUERRERO et al., 2014; SAFFE et al., 2018). A razão MV/CF reflete o grau de reatividade da biomassa e influencia também no tempo de residência do processo térmico.

As curvas obtidas pelos dados de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) estão dispostas nas Fig. 1. Na Fig. 1 (a), pode-se observar que quanto maior a razão de aquecimento (β), maior é o deslocamento da curva de decomposição térmica, que passa a acontecer em temperaturas mais elevadas. O deslocamento da curva está relacionado ao tempo de residência da amostra numa dada temperatura: um tempo maior (para menor β) permite a quebra de ligações químicas mais complexas em uma temperatura menor. Observando a Fig. 1 (b), verifica-se que existe uma perda de massa inicial, até próximo a 150°C, relacionada a eliminação residual da umidade presente no BM. Após esse estágio, a biomassa entra em um segundo estágio de perda de massa, composto por diversos picos. Estes picos estão relacionados com a liberação de MV e demais compostos químicos como hemicelulose, celulose e lignina.

Figura 1 – Curvas de TG (a) e DTG (b) para a pirólise do bagaço de maçã em três diferentes razões de aquecimento.



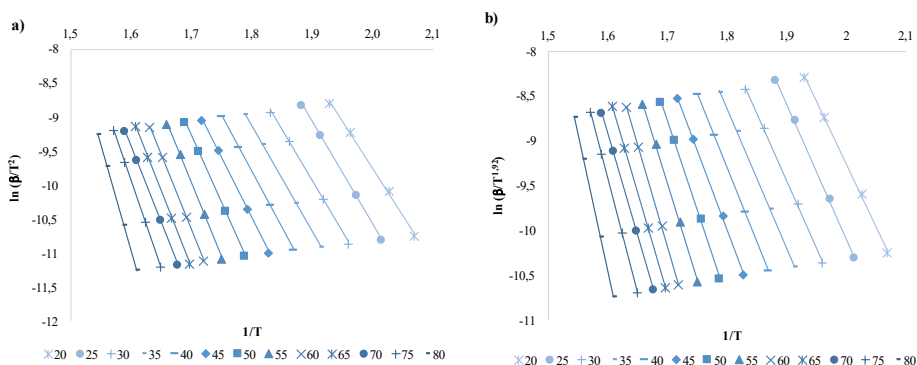
Fonte: Autoria própria (2021).

3.2 Análise Cinética

O ajuste dos dados do TGA aos modelos de KAS e STK é mostrado na Fig. 2. Na sequência (Tab. 1) são apresentados os valores dos coeficientes de correlação (R^2) e também da energia de ativação (E_a). Os modelos foram ajustados na faixa de conversões de 20-80% e de temperatura de 150-500°C (faixa na qual ocorre a pirólise). De acordo com estes resultados, a E_a média obtida para os modelos de KAS e STK foi de $167,53 \pm 48,09$ kJ mol⁻¹ e $167,78 \pm 48,09$ kJ mol⁻¹, respectivamente. Valores semelhantes foram encontrados por Da Silva et al. (2020) para o ajuste dos dados de pirólise de biomassas agroindustriais aos mesmos modelos.

Na Tabela 1, verifica-se que a energia de ativação é altamente dependente da conversão, ou seja, ocorre um aumento dos valores de E_a com o aumento de α , caracterizando que a pirólise desse resíduo ocorre via múltiplas reações. Esse aumento é justificado pela dificuldade em se quebrar as ligações químicas das moléculas maiores e mais complexas durante as reações de pirólise (como por exemplo, a quebra da lignina que ocorre em temperaturas maiores). Com relação aos resultados dos coeficientes de correlação (R^2), verifica-se na Tab. 1 que os modelos de KAS e STK se ajustaram muito bem aos dados de pirólise do BM, com valores superiores a 0,9980 e 0,9985, respectivamente. É importante lembrar que quanto mais próximo de 1 for o R^2 , melhor é o ajuste, indicando que o modelo é adequado para o cálculo dos valores de E_a .

Figura 1 – Ajuste dos modelos de KAS (a) e STK (b) para o bagaço de maçã.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 1 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de KAS e STK para pirólise do bagaço de maçã

α (%)	KAS		STK	
	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
20	0,9987	115,648	0,9988	115,888
30	0,9993	125,649	0,9993	125,898
40	0,9998	136,632	0,9998	136,889
50	0,9985	165,149	0,9985	165,399
60	0,9997	186,658	0,9997	186,907
70	0,9996	187,705	0,9996	187,962
80	1	255,273	1	255,493

Fonte: Autoria própria (2021).

3.3 Análise Termodinâmica

A determinação dos parâmetros termodinâmicos é essencial na avaliação da viabilidade energética do processo de conversão, bem como na determinação das condições operacionais. Tais valores, podem ser empregados na avaliação de emissões gasosas resultantes do processo (ALVES et. al, 2020). A entalpia (ΔH) descreve a energia necessária para realização da reação, e, uma alta variação deste parâmetro, indica a necessidade de energia de ativação extra para conversão dos produtos. Valores positivos de ΔH ($184,733 \pm 0,140$ kJ mol⁻¹), como o obtido para o bagaço de maçã, indicam que o processo tem natureza endotérmica, necessitando assim de energia externa para conversão (ALVES et. al, 2020).

Já a variação energia livre de Gibbs (ΔG) mostra a energia disponível no sistema, incluindo a energia externa empregada para a realização do processo. Para o BM, o valor de ΔG ($174,733 \pm 0,572$ kJ mol⁻¹) é positivo, o que sugere uma reação de decomposição não espontânea, que necessita de energia externa para ocorrer. Segundo Alves et. al (2020), quando comparado com valores de resíduos sólidos típicos (como os resíduos de plástico) que possuem valores altos de ΔG (entre 138.50 kJ mol⁻¹ e 215,56 kJ mol⁻¹), tem-se viabilidade de conversão equiparada para o BM.

A estabilidade do processo pode ser descrita pela variação da entropia (ΔS), e, quanto menor for a variação deste parâmetro, menor é a aleatoriedade das moléculas, caracterizando a necessidade de energia externa para



conversão. O ΔS do BM ($0,0163 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), também positivo, indica a reatividade do processo, no qual menos tempo é necessário para a geração de complexo ativado (ALVES et. al, 2020).

4 CONCLUSÃO

Os dados cinéticos, termodinâmicos e de caracterização do bagaço de vinagre de maçã encontrados nesse trabalho estão de acordo com valores encontrados na literatura para biomassas deste tipo. A análise imediata do resíduo do BM (alto teor de MV e baixo teor de CZ) indicou um elevado potencial para aproveitamento energético em processos térmicos de conversão. A partir dos dados cinéticos, observou-se que os modelos isoconversionais de KAS e STK se ajustaram muito bem aos dados de pirólise do BM, com valores de R^2 próximo a 1. Já a análise termodinâmica sugere que o BM é uma matéria-prima adequada para pirólise com excelentes perspectivas de produção de energia, ilustrando a oportunidade de aproveitamento desse resíduo sólido. Com isso, o bagaço de maçã mostrou um alto potencial para reaproveitamento bioenergético.

AGRADECIMENTOS

A Fundação Araucária, mantenedora do programa de Iniciação Científica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Francisco Beltrão e a Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, pelas análises de TGA realizadas.

REFERÊNCIAS

- AKAHIRA, T.; Sunose, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Research Report of Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALVES, J. L. F. et al. Lignocellulosic Residues from the Brazilian Juice Processing Industry as Novel Sustainable Sources for Bioenergy Production: Preliminary Assessment Using Physicochemical Characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1939–1948, 2020.
- CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. October 2016, p. 309–322, 2017
- DOMENICO, M. D., Collazzo, G. C., Pacioni, T. R., José, H. J., & Moreira, R. F. P. M. Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples properties on reactivity and kinetic modeling. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–11, 2018
- GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, 2014.
- Pacioni, T. R., Soares, D., Domenico, M. D., Rosa, M. F., Moreira, R. de F. P. M., & José, H. J. Bio syngas production from agro industrial biomass residues by steam gasification. **Waste Management**, v. 58, p. 221–229, 2016.
- SAFFE, A., Fernandez, A., Mazza, G., & Rodriguez, R. Prediction of regional agro-industrial wastes characteristics by thermogravimetric analysis to obtain bioenergy using thermal process. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 37, 2018.
- STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, n. 1–2, p. 163–176, 2003.