

CINÉTICA DA PIRÓLISE E DA COMBUSTÃO DA PALHA DE MILHO VIA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

José Luiz Francisco Alves¹; Jean Constantino Gomes da Silva², Rosangela Lúcio Costa¹,
Suélen Maria de Amorim¹; Humberto Jorge José¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos -
zluiz_alves@hotmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Energia Renováveis -
jean.constantino@cear.ufpb.br

RESUMO

Um dos grandes desafios da sociedade atual têm sido a busca pela independência em relação a utilização dos combustíveis fósseis como principal fonte de energia devido a seu esgotamento e emissões de poluentes. A utilização de biomassa é uma excelente alternativa para esse fim, pois além de ser um recurso renovável, diminui as emissões de CO₂, SO_x e NO_x. O presente estudo tem como objetivo investigar a cinética da pirólise e da combustão da palha de milho, resíduo da indústria agrícola, através do método de *Coats-Redfern* (CR), assumindo a cinética de primeira ordem. A palha de milho foi caracterizada por meio de análise imediata e os possíveis grupos funcionais presentes na biomassa foram identificados por meio de FTIR. As curvas de TG e DTG da pirólise e da combustão da palha de milho indicaram a presença de vários estágios durante a perda de massa. A pirólise apresentou três estágios enquanto que a combustão apresentou quatro estágios. No entanto, apenas o segundo estágio de cada processo pode ser descrito como uma reação de primeira ordem.

Palavras-chave: palha de milho, pirólise, combustão, método de *Coats-Redfern*.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da sociedade atual têm sido a busca pela independência em relação a utilização dos combustíveis fósseis, recurso não renovável e que diante desse cenário, a produção de energia utilizando fontes renováveis merece destaque.

Dentre as várias fontes renováveis disponíveis a biomassa surge como uma alternativa sustentável, de baixo custo e com várias rotas de conversão. Podendo ser definida como qualquer material que possui

carbono, hidrogênio, oxigênio, baixos teores de enxofre e de nitrogênio em sua constituição [YAMAN, 2004]. Essa definição engloba vários materiais naturais e derivados, tais como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos agrícolas, industriais e urbanos, biossólidos, plantas aquáticas, entre outros.

O aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte alternativa de energia por meio de processos de conversão termoquímica é uma forma de valorização desse tipo de biomassa. Nesse contexto a palha do milho merece importância. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento

(Conab), a produção total de milho no Brasil estimada, em fevereiro de 2016, para a safra 2015/2016 é de 83.336,0 milhões de toneladas [CONAB, 2016]. A produção deste cereal representa, portanto, um grande potencial de geração de resíduos agrícolas. Podendo ser convertido em energia por meio do processo termoquímico. Este processo tem como principais rotas de conversão a combustão, gaseificação e pirólise.

A caracterização dos perfis de perda de massa das biomassas tem sido comumente realizada por meio da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) [GARCIA-MARAVÉ et al., 2015]. Essas medições são utilizadas para avaliar a reatividade, formular mecanismos plausíveis e estimar os parâmetros cinéticos das reações da biomassa em atmosfera inerte e oxidante. Segundo Sanchez et al. [2009] para que os dados cinéticos sejam representativos é importante obtê-los sem a influência dos efeitos de calor e transferência de massa.

O principal objetivo deste estudo foi investigar a cinética da pirólise e da combustão da palha de milho, resíduo da indústria agrícola, através do método CR proposto por Coats e Redfern [1964].

2. METODOLOGIA

2.1 Biomassa de palha de milho

A palha de milho foi cedida pelo Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Sendo repassada ao Laboratório de Energia e Meio Ambiente, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA/UFSC). A amostra foi inicialmente moída com auxílio do moinho *IKA A11 Basic* e peneiradas até um tamanho de partícula inferior a 106 μm e, posteriormente, acondicionados em frascos vedados até o momento dos ensaios. A escolha do tamanho da partícula se deve ao fato dos estudos de Gai et al. [2015], comprovarem que o tamanho da partícula pode influenciar nos efeitos de transferência de massa e calor. Assim quanto menor for a dimensão da partícula, menores serão os efeitos de transferência. Antes dos experimentos a amostra foi seca na temperatura de 105° C utilizando o equipamento *Moisture Analyser* modelo MX-50.

2.2. Caracterização da biomassa

A análise imediata da amostra de palha de milho foi realizada no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA-UFSC) segundo a metodologia ASTM E-1131 em um analisador termogravimétrico modelo DTG-



60 da marca *Shimadzu*. Os testes foram realizados em duplicata, sendo a quantidade de amostra utilizada aproximadamente 40 mg (tamanho de partícula menor que 106 μm) e a vazão de gás (N_2 e ar sintético) de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Diferentes níveis de temperatura foram usados para determinar as frações de umidade (até 110 $^\circ\text{C}$), matéria volátil (950 $^\circ\text{C}$) e carbono fixo (800 $^\circ\text{C}$) e cinzas.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* -FTIR) foi utilizada para identificar os tipos de grupos funcionais químicos presentes na biomassa. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro modelo *FTIR IRP restige-21* da marca da *Shimadzu* do Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. A amostra seca foi preparada na forma de pastilha por prensagem com uma porção de Brometo de potássio (KBr) de grau analítico sob vácuo.

2.3. Análises termogravimétricas

Os dados cinéticos de combustão e pirólise foram obtidos através da análise termogravimétrica (TG) em ar e nitrogênio, respectivamente. Para tanto, foi utilizado o analisador termogravimétrico DTG-60 da *Shimadzu* com a uma vazão de gás de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os testes foram feitos em

duplicata com uma taxa de aquecimento fixa de 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cerca de 10 mg de biomassa, com tamanho de partícula menor de 106 μm , foi utilizada em cada ensaio. Um procedimento inicial de purga com N_2 no equipamento foi realizado com a finalidade de eliminar o ar presente na câmara de reação. Na sequência, as reações de pirólise e combustão foram feitas na faixa de 25 $^\circ$ a 950 $^\circ\text{C}$ e as variações de massa registradas ao longo do tempo até a massa permanecer constante.

2.4. Parâmetros cinéticos

A combustão e a pirólise de biomassa são típicas reações heterogêneas em estado sólido-gás. A equação cinética que representa a taxa de decomposição térmica da biomassa é dada pela Equação 1.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X) \quad [1]$$

onde, X é o grau de conversão durante a decomposição térmica, $k(T)$ é a constante da taxa de reação dependente da temperatura de reação “ T ”, t é o tempo e $f(X)$ é uma função dependente da conversão. Em seguida, a conversão pode ser expressa pela Equação 2.

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad [2]$$



onde m_0 , m_∞ e m_t são as massas: inicial, final e no instante t , respectivamente. A constante da taxa pode ser expressa pela equação de Arrhenius, Equação 3.

$$k(T) = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad [3]$$

onde A (min^{-1}) o fator pré-exponencial, E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a energia de ativação, R ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) constante dos gases e T (K) a temperatura. Combinando as Equações 3 e 1, tem-se a Equação 4:

$$\frac{dX}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(X) \quad [4]$$

A temperatura aumenta de acordo com a taxa aquecimento, β ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$):

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad [5]$$

Definida a taxa de reação não isotérmica, e substituindo a Equação 5 na Equação 4, têm-se como resultado a Equação 6:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(X) \quad [6]$$

Integrando a Equação 6, obtém-se a Equação 7:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad [7]$$

onde, $g(X)$ é a função integral de $f(X)$. O termo não possui solução analítica, desta maneira, Coats e Redfern [1964] propuseram

uma solução aproximada. Substituindo $\frac{E_a}{R \cdot T}$ por “u” a solução do termo anterior foi baseada na expansão de séries assintóticas, mostrada na Equação 8:

$$\int_u^\infty u^{-b} \cdot e^{-u} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot b^n}{u^{n+1}} \cdot du \quad [8]$$

Os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando o método de Coats-Redfern (CR) que permite a determinação ordem de reação aparente em diferentes zonas do processo de decomposição térmica do material.

Rearranjando e substituindo os novos limites de integração na Equação 8, obtém-se a Equação 9:

$$g(X) = \frac{A \cdot E_a}{\beta \cdot R} \cdot \int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} \cdot du \quad [9]$$

Combinando as Equações 8 e 9, e ignorando os termos de ordem superior, chega-se na Equação 10:

$$g(X) = \frac{A.R.T^2}{\beta.E_a} \cdot \frac{2RT}{E_a} \cdot \frac{-E_a}{RT} \quad [10]$$

Considerando , e expressando a Equação 10 na forma logarítmica, obtém-se a Equação 11:

$$\ln \frac{g(X)}{T^2} = \ln \frac{A.R}{\beta.E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad [11]$$

Segundo Shuping et al. [2010] e considerando reações simples de primeira ordem, $g(X) = -\ln(1-X)$. Utilizando essa consideração e substituindo $g(X)$ na Equação 11, obtém-se a Equação 12:

$$\ln \frac{\ln(1-X)}{T^2} = \ln \frac{A.R}{\beta.E_a} - \frac{E_a}{R.T} \quad [12]$$

A Equação 12 pode ser utilizada para determinação dos parâmetros cinéticos da decomposição térmica de biomassas. Os valores de X e T são obtidos a partir da análise termogravimétrica. Plotando um gráfico de versus é possível determinar os valores da energia de ativação (E_a) e do fator outros tipos de combustíveis. Com valores próximos a palha do milho se encontrou na região média de outras biomassas.

pré-exponencial (A), da decomposição térmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da biomassa

A análise imediata constituiu um procedimento fundamental de caracterização, pois permitiu avaliar o comportamento do sólido durante a conversão térmica. O resultado da análise imediata da amostra da biomassa utilizada neste trabalho é apresentado na Tabela 1.

Verificou-se que a amostra em estudo apresentou alto teor de matéria volátil e baixo teor de cinzas. O alto teor de matéria volátil conferiu a biomassa maior facilidade de ignição quando comparada com combustíveis fósseis mesmo em temperaturas menores [GARCÍA et al., 2012].

Vassilev et al. [2010] elaboraram um gráfico que avalia a composição imediata de diversos combustíveis sólidos.

A partir deste gráfico (Figura 1) foi possível observar que as biomassas brutas possuem em geral alto teor de matéria volátil, baixo teor de carbono fixo e cinzas. Estas características diferenciam a biomassa de

Tabela 1: Análise imediata da palha de milho.

<i>Amostra</i>	<i>Palha de milho</i>
<i>Análise imediata</i>	
U (% , bruta)	3,07
MV (% , b.s. ^a)	79,93



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

CF (% b.s. ^a)	14,67
CZ (% b.s. ^a)	5,40

^a Base seca;

A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho obtido para palha de milho. Observou-se a presença de um pico em 3404 cm^{-1} , pode ser atribuído ao alongamento vibracional da ligação da hidroxila (O-H) devido a presença de água. O pico em 1732 cm^{-1} foi característico da banda carbonila (C=O) presentes a aldeídos e cetonas [MA et al., 2015]. Os grupos CH_2 e CH_3 foram responsáveis pelo pico em 2918 cm^{-1} que

indica um alongamento vibracional da ligação (C-H) [NAIK et al., 2010].

Os picos 1632 e 1516 cm^{-1} podem ser relacionados a presença de anéis aromáticos sendo indicados pelo alongamento vibracional da ligação (C=C). Alcanos, álcoois, fenóis, ésteres e lipídios são responsáveis pelos picos em 1377, 1251, 1159 e 1043 cm^{-1} , gerados pelo alongamento vibracional das ligações (C-O, C-C e esqueleto de cadeias de carbono) [MA et al., 2015]. Finalmente, o pico em 563 cm^{-1} foi relacionado a ligação da hidroxila (O-H) [GHANI et al., 2013].

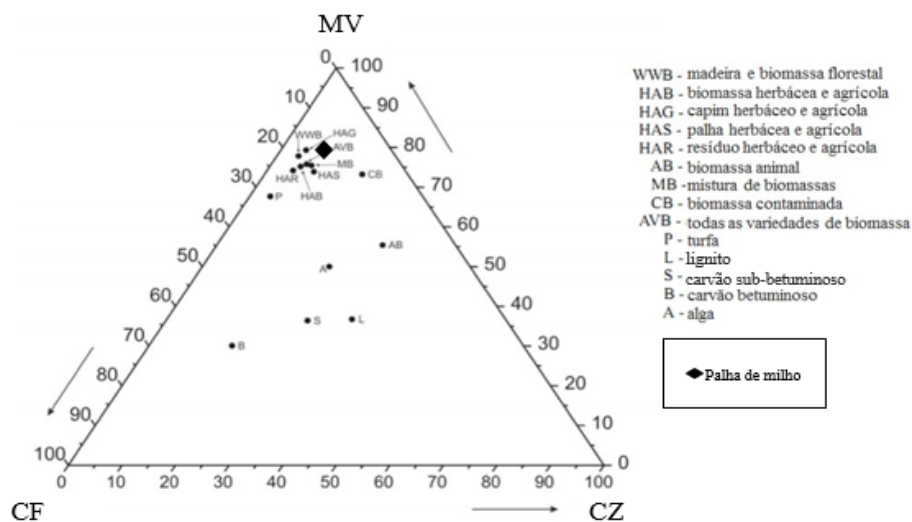


Figura 1: Comparação da composição imediata média de diferentes tipos combustíveis sólidos e a palha de milho, porcentagem em massa.

Fonte: Adaptado de Vassilev et al. [2010].

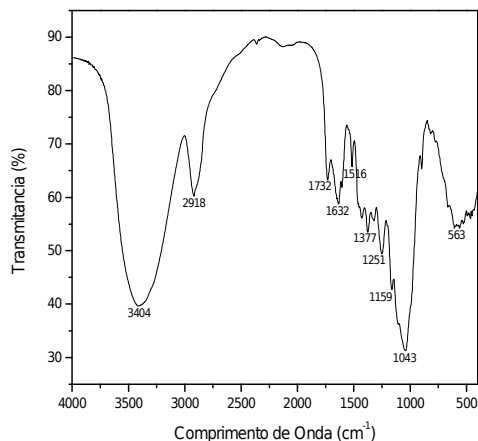


Figura 2: Espectro de infravermelho da palha de milho.

3.2. Estudo cinético da pirólise e da combustão

As curvas de TG e DTG referentes à pirólise da biomassa, Figura 3, possuíam três estágios de perda de massa, incluindo a perda de umidade inicial. O segundo estágio (Figura 3) que ocorreu no intervalo de temperatura de 140° a 320 ° C, com perda de massa de 37,621 %, foi atribuído principalmente a degradação da hemicelulose, uma vez que a biomassa é lignocelulósica.

Segundo Ma et al. [2015], a faixa de temperatura de degradação da hemicelulose entre 185° a 325 °C. O terceiro estágio com aproximadamente 23% de perda de massa ficou compreendido no intervalo de temperatura de 320-384 °C. Este fato ocorreu por causa da decomposição de celulose que de acordo com MA et al. [2015] a decomposição está entre 290-380 °C. A degradação da

lignina também contribuiu para esse percentual de perda de massa, mas em proporção bem menor.

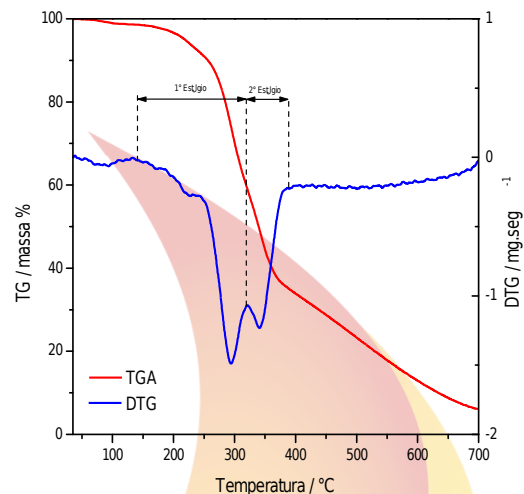


Figura 3: Análise termogravimétrica da pirólise da biomassa com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹.

Para o processo de combustão as curvas de TG e DTG da Figura 4, indicaram a presença de quatro estágios principais de perda de massa: 100-140 °C, 140-314 °C, 314-388 °C e 388-577 °C. O primeiro de estágio correspondeu a perda de umidade. O segundo e o terceiro estágios foram similares aos encontrados na pirólise, com perdas de massa de 35,316 % e 27,184 %, respectivamente.

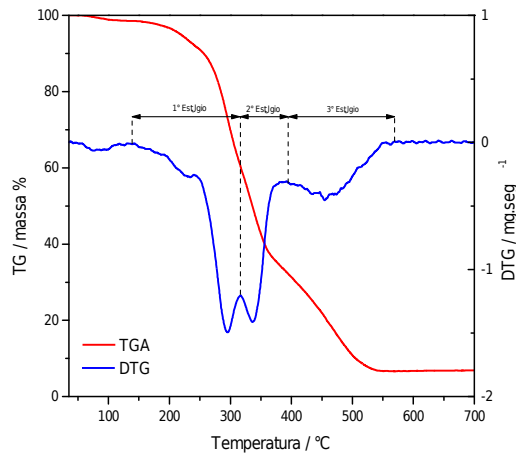


Figura 4: Análise termogravimétrica da combustão da biomassa (taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹).

Os intervalos de temperatura e os valores de perda de massa de ambos os processos relacionados as curvas das Figuras 3 e 4 são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Intervalos de temperatura e perda de massa durante a pirólise e a combustão.

Atmosfera	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio
	<i>Intervalo de temperatura (°C)</i>		
N ₂	140-320	320-384	-
Ar	140-314	314-388	388-577
	<i>Perda de massa (%)</i>		
N ₂	37,621	23,001	-
Ar	35,316	27,184	25,494

Os parâmetros cinéticos calculados para os processos de pirólise e combustão a partir da Equação 12 e os valores do coeficiente de determinação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos da palha de milho.

Intervalo (°C)	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²
<i>Nitrogênio</i>			
140-320	68,028	293,617	0,966
320-384	208,897	13648,291	0,900
<i>Ar</i>			
140-314	68,121	307,592	0,970
314-388	170,131	8100,942	0,893
388-577	101,800	630,058	0,837

O coeficiente de determinação para o segundo estágio de perda de massa indicou ajuste adequado do modelo utilizado no presente trabalho, tanto para pirólise quanto para a combustão. Para os demais estágios o modelo utilizado não se ajustou adequadamente.

4. CONCLUSÕES

A palha de milho mostrou potencialidade para seu aproveitamento energético. As curvas de TG e DTG da pirólise e da combustão da palha de milho indicaram a presença de vários estágios durante a perda de massa. A pirólise apresentou três estágios enquanto que a combustão apresentou quatro estágios. No entanto, apenas o segundo estágio de cada processo pode ser descrito como uma reação de primeira ordem.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e aos membros do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) pelo apoio durante a execução do trabalho. Agradecem ao Laboratório Carvão Ativados – LCA/UFPB pelo fornecimento da biomassa utilizada no presente estudo. E a Daniela Bresolin do Laboratório de Controle de Processos (LCP)/UFSC pela assistência.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COATS, A. W., REDFERN, J. P. *Kinetic parameters from Thermogravimetric data.* Nature, v. 201, n. 4914, 68–69, 1964.

CONAB (Brasília). *Acompanhamento da safra brasileira: Grãos.* 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_04_11_21_34_boletim_graos_fevereiro_2016_ok.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2016.

GAI, C.; LIU, Z.; HAN, G.; PENG, N.; FAN, A. *Combustion behavior and kinetics of low lipid microalgae via Thermogravimetric analysis.* Bioresource Technology, v. 181, p. 148–154, 2015.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. *Characterization of spanish biomass wastes for energy use.* Bioresource Technology. v.103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GARCIA-MARAVAR, A.; PEREZ-JIMENEZ, J. A.; SERRANO-BERNARDO, F.; ZAMORANO, M. *Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees.* Renewable Energy, v. 83, p. 897-904, 2015.

GHANI, W. A. W. A. K.; MOHD, A.; SILVA, G. d.; BACHMANN, R. T.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; AL-MUHTASEB, A. H. *Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization.* Industrial Crops and Products, v. 44, p. 18–24, 2013.

MA, Z.; CHEN, D.; GU, J.; BAO, B.; ZHANG, Q. *Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free*



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

integral methods. Energy Conversion and Management, v. 89 p. 251–259, 2015.

NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; JACOBSON, K.; DALAI, A. K. *Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel*. Renewable Energy, v. 35, p. 1624–1631, 2010.

SANCHEZ, M. E.; OTERO, M.; GÓMEZ, X.; MORÁN, A. *Themogravimetric kinetic analysis of the combustion of bio wastes*. Renewable Energy, v. 34, p. 1622–1627, 2009.

SHUPING, Z.; YULONG, W.; MINGDE Y.; CHUN, L.; JUNMAO, T. *Pyrolysis*

characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tertiolecta using Themogravimetric analyzer. Bioresource Technology, v. 101, p. 359–365, 2010.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. *An overview of the chemical composition of biomass*. Fuel, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

YAMAN, S. *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock's*. Energy Conversion and Management, v. 45, p. 651–671, 2004.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br