



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

EFEITO DA ADIÇÃO DE METAIS INORGÂNICOS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE BAGAÇO DE SORGO SACARINO

CUNHA^{*1}, I. F.; CARVALHO², W. S.; ATAÍDE³, C. H.

¹Aluna da FEQUI/UFU ²Doutorando da FEQUI/UFU ³Professor da FEQUI/UFU

Faculdade de Engenharia Química/Universidade Federal de Uberlândia

Endereço – Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Campus Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

email: chataide@ufu.br

RESUMO - A biomassa lignocelulósica, que pode ser utilizada como alternativa para a produção de energia através de processos de conversão termoquímica como a pirólise, é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias. O sorgo sacarino pode complementar a produção da cana de açúcar já que seu crescimento é mais rápido, utiliza menos água e fertilizantes e alcança picos de açúcar em diferentes épocas do ano. Cada tipo de biomassa exibe uma característica particular quando pirolisada devido à proporção dos componentes que a constituem, sendo, portanto de grande importância sua caracterização. O bio-óleo é um combustível altamente oxigenado e ácido, além de ser termicamente instável e não totalmente miscível nos combustíveis oriundos de petróleo. A adição de sais inorgânicos à biomassa é uma das técnicas investigadas para promover o melhoramento da qualidade do bio-óleo. Foi realizado um estudo térmico do sorgo sacarino puro e adicionado com alguns sais, através das curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG), em diferentes taxas de aquecimento. Os resultados mostraram alterações nos parâmetros cinéticos estimados, oriundos dos dados experimentais de decomposição térmica da biomassa com a adição de sais.

Palavras chave: biomassa, impregnação de sais, análise termogravimétrica

INTRODUÇÃO

A demanda por fontes renováveis e menos prejudiciais a natureza é cada vez maior, pois a produção de gases nocivos ao meio ambiente e a saúde humana tem crescido muito nos últimos anos devido à queima de combustíveis fósseis. Uma solução para esse problema é a utilização da biomassa, matéria residual de processos industriais e agrícolas,

abundante e por isso de baixo custo (Gianesella, 2010). Uma alternativa muito interessante de biomassa pode ser a utilização do sorgo sacarino, quinto cereal em importância no mundo depois do arroz, milho, trigo e cevada. Essa matéria prima complementa a produção de cana de açúcar e desponta como a cultura ideal para alimentação e também para produção de biocombustíveis de primeira geração como o

*Bolsista PIBIC/CNPq.

etanol. O sorgo cresce rapidamente, apresenta cultura totalmente mecanizável (plantio por sementes, tratos culturais e colheita), utilizando menos água e fertilizante, alcança picos de açúcar em diferentes épocas do ano e possui alta produtividade de biomassa verde, entre 60 e 80t.ha⁻¹ (Linton *et al.*, 2011). Uma das vantagens do sorgo para a produção de etanol, se comparado à cana, são os derivados que a planta gera, como seu bagaço, que apresenta melhor qualidade biológica para o fornecimento na alimentação animal e geração de energia. Outra alternativa que vem sendo bastante estudada é a conversão dessa biomassa em bio-óleo, através de um processo conhecido como pirólise rápida, no qual materiais orgânicos são aquecidos a aproximadamente 500°C, na ausência de oxigênio. A pirólise pode ser definida como a degradação térmica de um material orgânico na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico (Bridgwater *et al.*, 2000). A pirólise rápida tem como principais características curtos tempos de aquecimento das partículas e de residência para os vapores que se formam dentro do reator e que são rapidamente resfriados, altas taxas de aquecimento, elevados coeficientes de transferência de calor e massa, e manutenção cuidadosa da temperatura de reação. Sua principal vantagem em comparação aos outros processos de conversão termoquímica da biomassa é a produção de um derivado líquido (bio-óleo) que pode ser facilmente armazenado e transportado.

O principal objetivo no processo de pirólise é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que aquelas da biomassa original. Esse processo resulta em um conjunto de pequenas espécies moleculares, as quais são relacionadas à composição da matéria prima original (Riegel *et al.*, 2008). Na pirólise, os polímeros lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) são submetidos à clivagem térmica para produzir diferentes componentes químicos que rapidamente vaporizam-se e após condensação tem-se um líquido negro chamado de bio-óleo (Lu *et al.*, 2011a). O processo também produz gás, que pode ser

consumido no próprio processo de pirólise e um resíduo orgânico sólido chamado char com algumas aplicações, desde adubo a filtros industriais. O bio-óleo é um combustível altamente oxigenado, ácido e corrosivo para os metais comuns, além de ser química e termicamente instável, bem como não miscível com combustíveis de petróleo. Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são geralmente empregadas, como a adição de sais inorgânicos à biomassa para favorecer a formação de compostos específicos ou menos oxigenados (Lu *et al.*, 2011b).

Ainda que a biomassa advinda de fontes vegetais consista essencialmente em celulose, hemicelulose e lignina, juntamente com quantidades menores de extrativos, umidade, minerais e matéria, cada tipo de biomassa exibe uma característica particular quando pirolisada devido à proporção dos componentes que formam o material renovável (Yao *et al.*, 2008). Dessa forma, a caracterização ou composição inicial da biomassa assume papel importante na descrição das potencialidades dos processos de termoconversão (Bridgwater *et al.*, 2000). Um método eficaz de estudo das potencialidades de determinada biomassa como insumo para a pirólise é a análise termogravimétrica, uma técnica que mede as variações de massa de um material, em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada e que visa conhecer o comportamento térmico e os parâmetros cinéticos da biomassa durante o processo de termoconversão (Ionashiro, 2005). Os resultados são expressos na forma de curvas de perda de massa (TG) e derivadas de perda de massa (DTG).

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a influência da adição de cloreto de magnésio e cloreto de zinco em diferentes concentrações na decomposição térmica do bagaço de sorgo sacarino, através das curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG).

MATERIAL E MÉTODOS

Biomassa Utilizada

Nos testes foi utilizado um híbrido de sorgo sacarino desenvolvido pela Monsanto.

Os colmos do sorgo foram cortados, esmagados em um moinho de rolos manual para a retirada da maioria do caldo, secos em estufa durante 24 horas e triturados em um moinho de facas para uma posterior classificação granulométrica.

A Tabela 1 apresenta algumas características desse material:

Tabela 1 - Poder calorífico, análise imediata, composição química e análise elementar para o bagaço de sorgo sacarino.

Poder calorífico	(kcal/kg)	Análise imediata	(%)
Inferior	3,765	Voláteis	79,30
Superior	4,069	Cinzas	2,99
Útil	3,141	Carbono fixo	17,71
Composição química	(%)	Análise elementar	(%)
Holocelulose	39,33	C	41,72
Lignina solúvel	1,05	N	0,55
Lignina insolúvel	9,62	H	6,32
Extrativos	46,08	O	49,50
Quantidade de elementos inorgânicos			
Elemento	(%)	Elemento	(%)
K	4,70	S	0,13
Cl	1,51	Zn	0,05
Ca	0,29	Mg	0,04
Si	0,17	Cu	0,01
Fe	0,15	Br	0,01
P	0,15	Mn	0,01

Percebe-se na Tabela 1 que o bagaço de sorgo sacarino possui altos teores de voláteis e de carbono fixo e baixo teor de cinzas; características desejáveis para uma biomassa a ser pirolisada. Nota-se também que as quantidades tanto de magnésio quanto de zinco na biomassa pura são baixas, o que favorece a utilização desses sais no estudo da degradação térmica do sorgo sacarino.

Adição de Sal a Biomassa

Na preparação das amostras com aditivos inorgânicos, considerou-se a umidade da biomassa, o material foi mantido em estufa a 60°C para calcular o teor de umidade. Essa

temperatura baixa de secagem foi adotada para evitar a volatilização de componentes da biomassa diferentes da água. O valor de umidade encontrado foi de $5,9 \pm 0,9\%$, em base seca. Os cloretos de zinco (anidro P.A. Sigma Aldrich) e de magnésio (hexahidratado Sigma Aldrich) foram adicionados à biomassa nas concentrações mássicas de 5, 10 e 20% (tendo sido descontada a quantidade de água no $MgCl_2$); concentrações utilizadas por Lou *et al.* (2011b).

Para se adicionar os sais inorgânicos a biomassa, a respectiva quantidade de aditivo foi pesada em um béquer e a ela foram adicionados 50mL de água destilada e deionizada a 70°C. A solução gerada foi transferida para um béquer com a quantidade de biomassa calculada. O béquer que continha o sal inorgânico foi lavado com mais 50mL de água destilada e deionizada a 70°C, e a solução foi novamente transferida para o béquer com biomassa. Durante o processo de adição das soluções de sal foi realizada a mistura constante com agitador magnético para assegurar uma distribuição uniforme. Os béqueres com biomassa, aditivo inorgânico e água foram mantidos em estufa a 40°C durante 24h, posteriormente 60°C durante 24h e 105°C durante 2h até que toda água fosse evaporada e fosse obtida a fibra impregnada e seca. A secagem lenta foi adotada para reduzir a degradação da biomassa, que ocorreria significativamente caso temperaturas altas fossem mantidas por períodos estendidos.

Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas, tanto para o bagaço de sorgo puro quanto para o impregnado com sais, foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTA DTG-60H, marca Shimadzu. O analisador termogravimétrico empregado possui balança analítica com sensibilidade de medida de 10^{-6} g e apresenta sensibilidade de 0,1°C para a medida de temperatura. Visando minimizar problemas de transferência de calor e massa, as partículas utilizadas foram passantes pela peneira de 100 mesh. As medidas foram executadas usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 30mL/min. Amostras de aproximadamente 6mg foram analisadas nos testes.

Inicialmente, o material foi aquecido a 100°C, com taxa de aquecimento de 50°C/min (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30min, para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 900°C para avaliação da degradação térmica. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 25°C/min. Os testes foram feitos em triplicata. Dados de peso, tempo e temperatura foram registrados usando o software do equipamento, gerando dados de perda de massa (TG) e perda diferencial de massa (DTG). Os dados referentes aos primeiros 30 minutos de reação não foram processados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas TG e DTG do sorgo sacarino puro juntamente com as curvas da fibra impregnada com MgCl_2 e ZnCl_2 nas concentrações 5%, 10% e 20% (m/m):

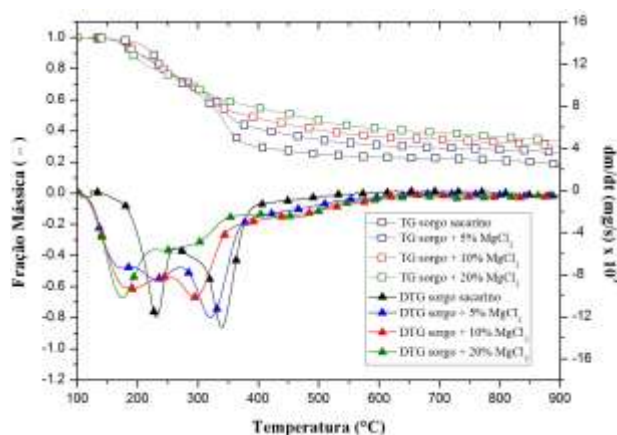


Figura 1 - Curvas TG e DTG para o sorgo sacarino puro e impregnado com MgCl_2 .

Analisando a Figura 1, observa-se o deslocamento das curvas de DTG para a esquerda, indicando uma diminuição na temperatura de degradação com o aumento da porcentagem de MgCl_2 impregnado. Esse efeito pode ser atribuído ao deslocamento de algumas reações de degradação da biomassa a uma temperatura mais baixa, indicando algum efeito catalítico do MgCl_2 . Segundo Khelfa *et al.* (2013) o cloreto de magnésio pode atuar na degradação da hemicelulose em baixas temperaturas de desidratação,

despolimerização e de abertura do anel, levando à formação de produtos oxigenados leves. Este sal inorgânico pode afetar ainda a pirólise de alguns componentes da biomassa, diminuindo a temperatura máxima de pirólise e alterando a composição dos gases envolvidos, além de catalisar a desidratação primária da celulose e aumentando a quantidade de compostos produzidos a partir da hemicelulose, tendo um efeito insignificante sobre a pirólise da lignina.

Além disso, a presença do MgCl_2 promove uma maior formação de char (Khelfa *et al.*, 2008).

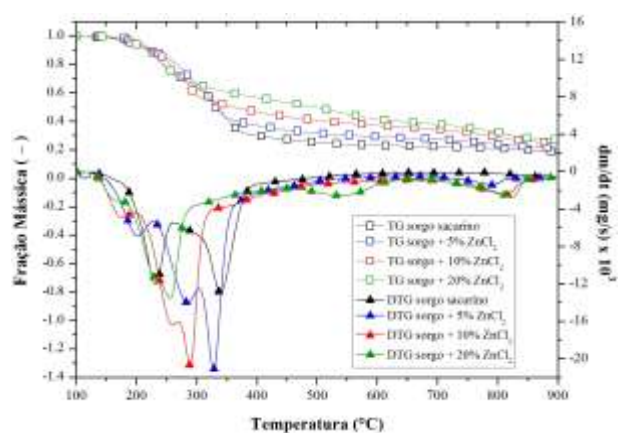


Figura 2 - Curvas TG e DTG para o sorgo sacarino puro e impregnado com ZnCl_2 .

Como observado na Figura 2, a adição de ZnCl_2 causou uma grande modificação no perfil de degradação do sorgo, indicando uma diminuição na temperatura de decomposição com o aumento da porcentagem de sal impregnado. O ZnCl_2 pode alterar significativamente as reações durante a pirólise de biomassa e de distribuição dos produtos, inibindo a desvolatilização da lignina, assim como a quebra do anel da holocelulose, podendo haver sua despolimerização e desidratação, aumentando a seletividade para compostos como furfural e levoglucosenona (Lu *et al.*, 2010b).

Segundo Khelfa *et al.* (2008), ZnCl_2 é um ácido de Lewis, que catalisa as quebras das ligações C-C e C-O, atuando também em todas as vias de degradação da celulose: desidratação, despolimerização e abertura do anel, que conduz a formação de produtos oxigenados, de CO e CO_2 .

Lu *et al.* (2011b) também observaram decréscimos no teor de compostos fenólicos

nos vapores pirolíticos de espiga de milho e madeira de álamo na medida em que a concentração de ZnCl_2 era aumentada.

CONCLUSÃO

De acordo com as curvas TG e DTG, a adição tanto do MgCl_2 quanto do ZnCl_2 modificou o perfil de degradação da biomassa, indicando uma diminuição na temperatura de decomposição com o aumento da porcentagem de sal impregnado, podendo ser atribuído ao deslocamento de algumas reações de degradação do sorgo a uma temperatura mais baixa, indicando certo efeito catalítico de ambos os sais inorgânicos.

REFERÊNCIAS

- BRIDGWATER, et al. Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 4, pp. 1–73, 2000.
- CARDOSO, C. R., Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco. 2013. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2013
- EOM, IN-YONG et al. Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 687-694, 2012.
- GIANESELLA, M. Pyrolytic kinetics of lignocellulosic biomass. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Politécnica de Turim, 2010.
- IONASHIRO, et al. Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2005.
- KHELFA, et al. Influence of some minerals on the cellulose thermal degradation mechanisms. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 92, n. 3, p. 795-799, 2008.
- KHELFA, A. et al. Investigations into the pyrolytic behaviour of birch wood and its main components: Primary degradation mechanisms, additivity and metallic salt effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013.
- LINTON, J. A. et al. Economic feasibility of producing sweet sorghum as an ethanol feedstock in the southeastern United States. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 3050-3057, 2011.
- LU, Q. et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 430-438, 2011.
- LU, Q. et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl_2 to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, n. 2, p. 204-212, 2011.
- RIEGEL, et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acácia mearnsii* de Wild.) cultivada no rio grande do sul brasil. *Revista Árvore*, v. 32, p. 533 - 543, 2008.
- SHEN, D. K. et al. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 87, n. 2, p. 199 - 206, 2010.
- VAMVUKA, et al., P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*, v. 82, p. 1949–1960, 2003.
- YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 90 - 98, 2008.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.