

EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORETOS METÁLICOS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE CASCA DE SOJA

J. A. SANTANA JÚNIOR¹, C. H. ATAÍDE¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: chataide@ufu.br

RESUMO – A análise termogravimétrica, técnica analítica bastante utilizada para observar o comportamento térmico de materiais, foi utilizada para investigar a decomposição de casca de soja pura e com adição de cloretos metálicos. O foco principal deste trabalho foi realizar um estudo sobre decomposição térmica da casca de soja pura e com adição de NaCl, ZnCl₂ e MgCl₂, podendo assim avaliar os efeitos provocados pela adição desses cloretos. As análises termogravimétricas foram realizadas em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C/min) em atmosfera inerte de nitrogênio, para a casca de soja pura e com adição de NaCl, ZnCl₂ e MgCl₂ nas concentrações de 10, 20 e 30%. Inicialmente, observou-se um incremento na temperatura de degradação da amostra com o aumento da taxa de aquecimento. As curvas perda de massa e derivada de perda massa para a casca de soja com adição de sais evidenciaram uma redução da temperatura de degradação para as amostras com adição de 20 e 30% de ZnCl₂ e todas as amostras com adição de MgCl₂. Para as amostras com adição de NaCl houve um aumento da temperatura de degradação.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com o aquecimento global devido as emissões de dióxido de carbono, a redução gradativa de fontes mais acessíveis dos combustíveis fósseis e o aumento da procura de um fornecimento sustentável de combustíveis, aumentaram o interesse em fontes limpas e renováveis de energia. Recursos renováveis oriundos da biomassa vegetal se tornam cada vez mais importantes como alternativa capaz de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis

A casca da soja, objeto de estudo deste trabalho é classificado como resíduo agroindustrial e vem ganhando destaque devido ao aumento da disponibilidade deste resíduo no mercado. A casca de soja é um subproduto obtido da industrialização da soja, corresponde à fina camada que recobre o grão. A casca de soja representa cerca de 2% (em peso) do grão inteiro. A inclusão da casca de soja na alimentação animal tem sido a principal aplicação desse resíduo (Zambom *et al.*, 2001).

Várias tecnologias capazes de converter a biomassa em energia têm sido cada vez mais estudadas. Uma tecnologia capaz converter a biomassa em produtos químicos e combustíveis líquidos mais valiosos será importante para atenuar alguns problemas ambientais e disponibilidade de energia (Murata *et al.*, 2012). A pirólise vem se destacando como um processo eficiente de conversão termoquímica de biomassa, a temperatura relativamente moderadas (300–600 °C), em outros produtos (Murata *et al.*, 2012). Os produtos oriundos da pirólise podem ser classificados em três grandes

categorias com base no seu estado físico: bio-óleo (líquido), carvão (sólido) e gases não condensáveis. O bio-óleo é uma mistura que pode conter mais de 400 diferentes compostos, incluindo ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, cetonas e compostos aromáticos (Huber *et al.*, 2006).

Para uma melhor compreensão dos processos de conversão de diversas biomassas, é comum investigar o comportamento térmico, através da decomposição desses materiais por análise termogravimétrica. A análise termogravimétrica é um método de alta precisão para o estudo da pirólise, em condições bem definidas (Li *et al.*, 2013). Essa análise fornece informações indispensáveis para o desenvolvimento de novas tecnologias, como a pirólise (Buryan e Staff, 2008).

Adição de aditivos ou catalisadores confere ao processo maior flexibilidade para regular ou ajustar o processo de pirólise. Como existe uma enorme variedade de biomassas, com estruturas e componentes bastante diferentes, a pirólise de materiais distintos certamente necessitará de aditivos ou catalisadores igualmente diferentes na etapa de desenvolvimento e otimização. A análise térmica pode fornecer uma avaliação preliminar rápida de efeitos catalíticos de aditivos na pirólise. A perda de peso da amostra em função do tempo e temperatura é fornecida nesta técnica e, com esses resultados pode-se facilmente avaliar o efeito dos catalisadores sobre o processo de pirólise de biomassa. Além disso, este método tem a vantagem de utilizar uma quantidade muito pequena de amostras (Chattopadhyay *et al.*, 2009).

Por razões econômicas, muitos pesquisadores defendem que o futuro da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, está na produção de químicos importantes e não propriamente na obtenção do bio-óleo. Nesse caso, a conversão da biomassa em produtos aromáticos, por exemplo, deve acontecer na presença de catalisadores. Altas taxas de aquecimento e elevadas razões catalisador/biomassa no reator, favorecem a produção de compostos aromáticos (Carlson *et al.* 2010).

Segundo Chalov *et al.* (2014) a atividade catalítica de cloretos metálicos incrementa com o aumento de sua acidez relativa. Os catalisadores de cloretos metálicos podem divididos em três grupos (Chalov *et al.*, 2014): catalisadores com baixa acidez ou eles não estão ativos na processo de pirólise (KCl, NaCl); catalisadores com média acidez, possuem atividade e seletividade relativamente elevada (NiCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, FeCl₂); catalisadores com alta acidez, possuem alta atividade mas baixa seletividade (MgCl₂, FeCl₃, AlCl₃). Nesse trabalho para realizar um estudo com adição de cloretos de diferentes acidez foi escolhido um cloreto de baixa acidez (NaCl), um de média acidez (ZnCl₂) e um de alta acidez (MgCl₂).

Para uma melhor identificação da biomassa utilizada foram determinadas algumas de suas propriedades, tais como análise elementar, composição química, análise imediata e poder calorífico superior. Outras propriedades físicas relevantes, tais como densidade, distribuição de tamanho, razão de aspecto e esfericidade foram investigadas em um trabalho anterior (Cardoso *et al.*, 2013).

O presente trabalho teve como objetivo principal realizar um estudo da decomposição térmica da casca de soja pura e com adição de NaCl, ZnCl₂ e MgCl₂. Para isso, foi necessária a obtenção de dados experimentais de decomposição térmica, obtidos através da análise termogravimétrica.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

A casca de soja utilizada nesse estudo foi cedida pela empresa Cargill Agrícola S/A – Unidade Uberlândia. A Tabela 1 mostra os resultados de análise elementar, composição química, análise imediata e poder calorífico superior da amostra de casca de soja.

Tabela 1 – Características da casca de soja

Análise elementar (%)		Composição química (%)		Análise imediata (%)		Poder calorífico superior (MJ/Kg)
C	39,27	Holocelulose	80,56	Material volátil	79,02	17,73
H	5,76	Lignina	4,83	Cinzas	5,22	
N	1,96	Extrativos	14,61	Umidade (base úmida)	7,75	
S	0,06			Carbono fixo	8,01	
O	52,95					

Os cloretos metálicos utilizados na impregnação da biomassa, NaCl ($\geq 99\%$), ZnCl₂ ($\geq 98\%$) e MgCl₂ ($\geq 99\%$), foram obtidos da Sigma Aldrich. As amostras de biomassa foram impregnadas com os cloretos em concentrações de 10, 20 e 30% (peso).

2.2 Métodos

As análises termogravimétricas para as amostras de casca de soja pura e impregnada foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA/DTG-60H. Medições não isotérmicas foram realizadas sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso de alta pureza, a taxa de 30 mL/min. Amostras de aproximadamente 14 mg foram utilizadas nas análises.

Foram realizados experimentos dinâmicos nos quais o material foi aquecido a 100 °C, com taxa de aquecimento de 50 °C/min, e mantido a essa temperatura por 30 minutos, para eliminar a umidade. Logo após, o material foi aquecido a 900 °C empregando cinco diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min (cada experimento foi realizado três vezes). Os dados referentes aos primeiros 30 minutos foram desconsiderados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas. As análises foram realizadas nas mesmas condições utilizadas por Cardoso *et al.* (2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas perdas de massa ou TG (visualizada na escala da esquerda) e derivada de perda massa ou DTG (visualizada na escala da direita) para a casca de soja em diferentes taxas de aquecimento são mostradas na Figura 1. Nessa figura fica claro o efeito da taxa de aquecimento na decomposição

térmica da casca de soja. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, ocorreu um aumento na amplitude do pico DTG, indicando um aumento da taxa de degradação máxima. Com o aumento da taxa de aquecimento a decomposição passa a ocorrer em temperaturas mais altas, esse fato é reportado na literatura para outras biomassas, como em Damartzis *et al.* (2011), Slopiecka *et al.* (2012) e Ounas *et al.* (2011).

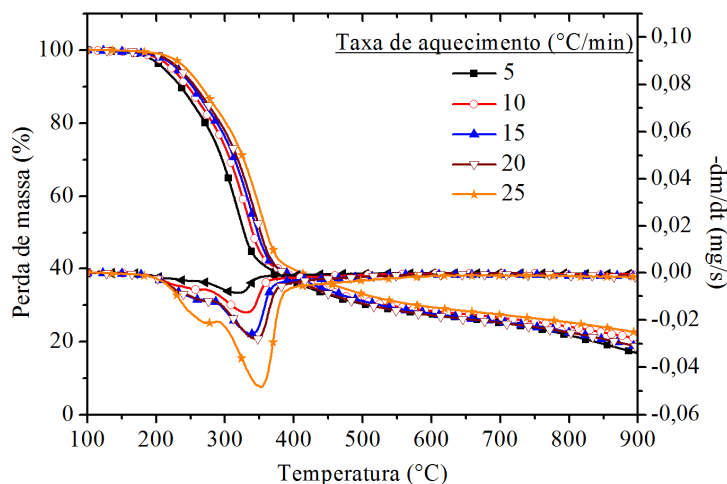


Figura 1 – Curvas TG e DTG para a casca de soja.

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados das análises termogravimétricas para a casca de soja com adição de NaCl, ZnCl₂ e MgCl₂, respectivamente, para taxa de aquecimento de 15 °C/min. As análises foram realizadas em cinco taxas de aquecimento, e pode-se constatar o mesmo efeito causado pelo aumento da taxa de aquecimento observado nas curvas para a casca de soja pura. Os outros resultados das análises termogravimétricas da biomassa com os sais, para as demais taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 25 °C/min), apresentaram comportamentos bastante similares. A Tabela 2 mostra como a temperatura inicial de degradação é modificada com a adição dos cloretos em diferentes concentrações e várias taxas de aquecimento. As temperaturas iniciais de degradação mostradas nessa tabela são referentes a perda de peso de 90–70% nas amostras, medidas a partir das curvas TG, seguindo a mesma faixa de perda de peso utilizada por Amarasekara e Ebede (2009).

Na Figura 2 pode ser observado que a adição de NaCl apresentou um pequeno efeito na degradação térmica da casca de soja. Em todas as condições analisadas é possível notar, nas curvas TG, que o NaCl fez com que ocorra a desvolatilização da casca de soja em temperaturas pouco maiores, seguindo a ordem de concentração de sal adicionada à biomassa. Esse efeito pode ser visualizado também na Tabela 2, com o incremento da concentração de NaCl adicionada, a temperatura inicial de degradação teve um pequeno aumento. As amostras contendo 30% de NaCl, em diferentes taxas de aquecimento, apresentaram as maiores faixas de temperatura inicial de degradação. As curvas DTG indicam que as amostras impregnadas com NaCl reduziram as taxas máximas de degradação da biomassa proporcionalmente ao aumento do teor de cloreto de sódio presente na amostra. A Tabela 2 mostra também a tendência de aumento da temperatura de degradação com incremento da taxa de aquecimento, já comentada anteriormente.

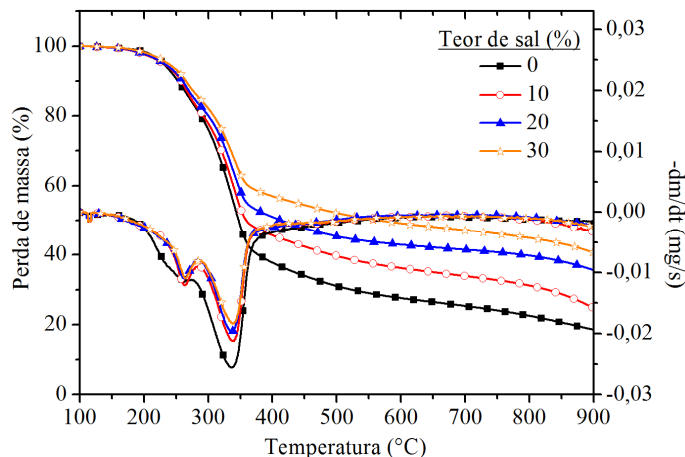


Figura 2 – Curvas TG e DTG para a casca de soja pura e impregnada com NaCl (taxa de aquecimento: 15 °C/min).

A Figura 3 mostra o efeito provocado pela adição de diferentes concentrações de ZnCl_2 . É possível notar, na curva TG, que a adição de 10% de ZnCl_2 teve pouco efeito sobre a desvolatilização da biomassa. Já para concentrações maiores (20 e 30%) do sal adicionado à biomassa a desvolatilização ocorreu em temperaturas menores do que na biomassa pura. Na Tabela 2 verifica-se que com adição de 10% de ZnCl_2 , a temperatura de degradação teve, inicialmente, um pequeno aumento, seguida de uma pequena redução em relação a temperatura da amostra sem adição de ZnCl_2 . As amostras contendo 20 e 30% de ZnCl_2 tiveram uma redução da temperatura inicial de degradação. As curvas DTG, na Figura 3, mostram que as amostras impregnadas com ZnCl_2 reduziram as taxas máximas de degradação da biomassa conforme o aumento do teor de sal adicionado.

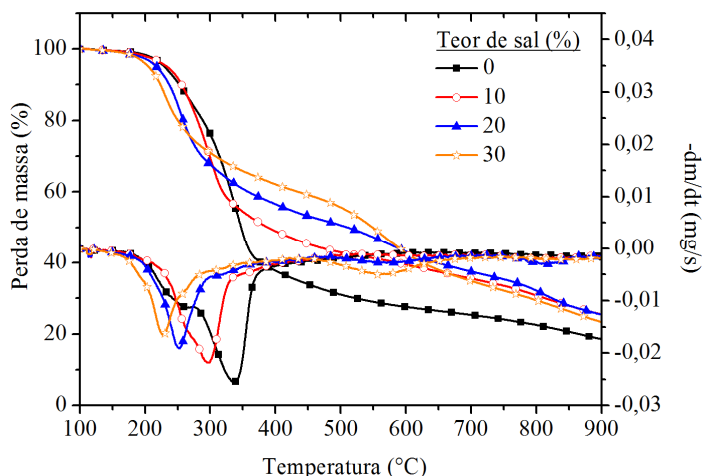


Figura 3 – Curvas TG e DTG para a casca de soja pura e impregnada com ZnCl_2 (taxa de aquecimento: 15 °C/min).

Tabela 2 – Mudança na faixa de temperatura inicial de degradação com a adição de sais a casca de soja.

Teor de sal (%)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C) com NaCl	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C) com ZnCl ₂	Faixa de temperatura inicial de degradação (°C) com MgCl ₂
0	5	231-294	231-294	231-294
	10	242-306	242-306	242-306
	15	249-312	249-312	249-312
	20	253-317	253-317	253-317
	25	262-326	262-326	262-326
10	5	235-299	239-283	208-269
	10	246-310	249-293	218-279
	15	254-319	253-298	223-282
	20	257-323	259-302	227-285
	25	263-329	265-307	232-289
20	5	240-307	222-273	187-277
	10	248-317	229-279	194-279
	15	257-326	235-283	202-289
	20	260-330	239-287	206-292
	25	266-336	242-289	211-293
30	5	245-314	208-285	172-268
	10	254-326	216-293	187-280
	15	262-333	221-300	192-288
	20	265-338	226-303	196-290
	25	272-345	229-309	200-298

Na Figura 4 observa-se claramente o efeito provocado pela adição de MgCl₂ na degradação térmica da casca de soja. Em todas as condições é possível notar, nas curvas TG, que o MgCl₂ fez com que ocorresse a desvolatilização da casca de soja em temperaturas menores do que na casca de soja pura, seguindo a ordem de concentração do cloreto adicionado à biomassa. O efeito provocado pela adição de MgCl₂ na degradação térmica da casca de soja pode ser observado também na Tabela 2, que mostra a mudança na temperatura inicial de degradação em diferentes taxas de aquecimento. A referida tabela mostra que com o aumento do teor de MgCl₂ presente na amostra, houve uma redução da temperatura inicial de degradação. As amostras contendo 30% de MgCl₂, em diferentes taxas de aquecimento, apresentaram as menores faixas de temperatura inicial de degradação. As curvas DTG mostradas na Figura 4, indicam que as amostras impregnadas com MgCl₂ reduziram significativamente as taxas máximas de degradação da biomassa. Pode ser observado também que as curvas apresentam um deslocamento para a esquerda proporcional ao aumento da concentração de sal adicionado, demonstrando uma redução na temperatura de degradação.

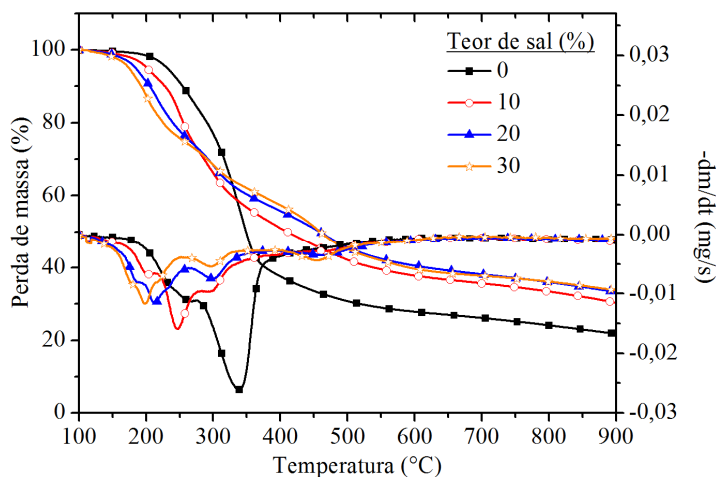


Figura 4 – Curvas TG e DTG para a casca de soja pura e impregnada com $MgCl_2$ (taxa de aquecimento: $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).

3. CONCLUSÕES

As análises termogravimétricas da casca de soja pura e com adição de sais inorgânicos realizadas em diferentes taxas de aquecimento mostraram o efeito provocado pelo aumento da taxa de aquecimento. Em todos os casos, houve um aumento da temperatura de degradação com o incremento da taxa de aquecimento. As curvas DTG mostraram ainda que houve uma redução da taxa de degradação máxima com o incremento da taxa de aquecimento.

Através das curvas TG e DTG apresentadas, ficou claro o efeito provocado pela impregnação de cloretos metálicos na casca de soja.

Para as amostras de casca de soja com adição de $NaCl$ houve um aumento da temperatura de degradação em todas as concentrações adicionadas. As curvas TG e DTG para a casca de soja com adição de sais indicaram que houve uma redução da temperatura de degradação para as amostras de casca de soja com adição de 20 e 30% de $ZnCl_2$ e todas as amostras com adição de $MgCl_2$. O efeito da redução de temperatura seguiu a seguinte ordem: $MgCl_2 > ZnCl_2$, sequência que segue a ordem de acidez dos cloretos. Esse resultado coincide com o reportado na literatura de que a atividade catalítica de cloretos metálicos incrementa com o aumento de sua acidez relativa.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CEMIG (Companhia Energética de Minas Gerais) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio financeiro. Agradecemos a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Eventos Técnicos-Científicos (PCE-00082-14).

5. REFERÊNCIAS

- AMARASEKARA A. S.; EBEDE C. C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200 C and identification of the products. *Bioresour. Technol.*, v. 100, p. 5301–5304, 2009.
- BURYAN P.; STAFF M. Pyrolysis of the waste biomass. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 93, p. 637–640, 2008.
- CARDOSO C. R.; OLIVEIRA T. J. P.; SANTANA JUNIOR J. A.; ATAÍDE C. H. Physical characterization of sweet sorghum bagasse, tobacco residue, soy hull and fiber sorghum bagasse particles: Density, particle size and shape distributions. *Powder Technol.*, v. 245, p. 105–114, 2013.
- CARDOSO C. R.; MIRANDA M. R.; SANTOS K. G.; ATAÍDE C. H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 92, p. 392–400, 2011.
- CARLSON T. R.; JAE J.; LIN Y. C.; TOMPSETT G. A.; HUBER G.W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. *J. Catal.*, v. 270, p. 110–124, 2010.
- CHALOV K. V.; LUGOVOY Y. V.; DOLUDA V. Y.; SIDOROV A. I.; SULMAN M. G.; KOSIVTISOV Y. Y.; TKACHENKO O. P.; SULMAN E. M. Influence of metals chlorides on oil-slime thermocatalytic processing. *Chem. Eng. J.*, v. 238, p. 219–226, 2014.
- CHATTOPADHYAY J.; KIM C.; KIM R.; PAK D. Thermogravimetric study on pyrolysis of biomass with Cu/Al₂O₃ catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 15, p. 72–76, 2009.
- DAMARTZIS T. H.; VAMVUKA D.; SFAKIOTAKIS S.; ZABANIOTOU A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresour. Technol.*, v. 102, p. 6230–6238, 2011.
- HUBER G. W.; IBORRA S.; CORMA A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering. *Chem. Rev.*, v. 106, p. 4044–4098, 2006.
- LI L.; WANG G.; WANG S.; QIN S. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using the distributed activation energy model. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 114, p. 1183–1189, 2013.
- MURATA K.; LIU Y.; INABA M.; TAKAHARA I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 94, p. 75–82, 2012.
- OUNAS A.; ABOULKAS A.; EL HARFI K.; BACAOUI A.; YAACOUBI A. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresour. Technol.*, v. 102, p. 11234–11238, 2011.
- SLOPIECKA K.; BARTOCCI P.; FANTOZZI F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Appl. Energy*, v. 97, p. 491–497, 2012.
- ZAMBOM M. A.; SANTOS G. T.; MODESTO E. C.; ALCALDE C. R.; GONÇALVES G. D.; SILVA D. C.; SILVA K. T.; FAUSTINO J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos, *Acta Sci.*, v. 23, p. 937–943, 2001.