

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PIRÓLISE ANALÍTICA DE SORGO FIBROSO

W. S. CARVALHO¹, C.R. CARDOSO², T. J. P. OLIVEIRA¹, I. F. CUNHA¹, C. H. ATAÍDE¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

²Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos
E-mail para contato: chataide@ufu.br

RESUMO – A biomassa lignocelulósica pode ser utilizada como alternativa para a produção de energia através de processos de conversão termoquímica como a pirólise. O presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização e estudar a decomposição térmica de uma variedade de sorgo fibroso. O aprofundamento no conhecimento da cinética da pirólise foi realizado com um estudo da decomposição do sorgo através da análise termogravimétrica. Foram realizadas também, ensaios de pirólise analítica dessa biomassa numa faixa de temperatura usual para pirólise rápida (823 e 923 K). Os valores de energia de ativação calculados foram de 70,3–210 kJ/mol e os fatores pré-exponenciais apresentaram resultados entre $7,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ e $5,0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. A mudança de temperatura não influenciou de forma significativa a porcentagem de área dos principais componentes detectados: 2-metil 1,3-butadieno, ácido acético, limoneno e hexadecano.

1. INTRODUÇÃO

Recursos renováveis oriundos da biomassa vegetal se tornam cada vez mais importantes como alternativa capaz de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. O sorgo possui várias utilidades ou aplicações de acordo com as suas variedades (de Oliveira, 2012). A EMBRAPA (Milho e Sorgo) e algumas empresas internacionais, como a MONSANTO e a CERES por exemplo, estão desenvolvendo no Brasil variedades de sorgo fibroso ou lignocelulósico. Trata-se de uma linhagem com colmos maiores para produzir maiores quantidades de biomassa, que está sendo preparada para uma futura produção de etanol da chamada segunda geração.

Uma avaliação comparativa entre diferentes biomassas permitirá a escolha daquela que apresenta maiores potencialidades como insumo para as várias tecnologias de conversão térmica existentes (Bridgwater, 2012). Para isso, torna-se fundamental o conhecimento do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos da biomassa durante o processo de termoconversão (Parthasarathy et al., 2013). As técnicas de análises térmicas, em particular a Análise Termogravimétrica (TG) e a Análise Termogravimétrica Derivada (DTG), permitem a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida. Uma metodologia usualmente aplicada é a das reações paralelas e independentes, que fundamenta-se no fato de que as curvas de derivada de perda de massa frequentemente apresentam diferentes picos ou “ombros”. Essa característica indica a ocorrência de mais de um tipo de mecanismo de reação, e ainda que o material analisado é constituído por componentes com

reatividades diferentes. Portanto, a decomposição pirolítica de materiais heterogêneos, tais como o sorgo lignocelulósico analisado neste trabalho, é melhor descrita considerando a ocorrência de reações paralelas e independentes, admitindo-se a presença de pseudo-componentes.

Atualmente, a pirólise analítica é extensivamente utilizada, particularmente a técnica da micropirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (denominada de Py-CG/MS). A caracterização de produtos é realizada com análises separativas dos vapores *on-line* (Cardoso et al., 2011). A compreensão a respeito do comportamento dos materiais lignocelulósicos sob várias condições operacionais de pirólise é fundamental para se analisar a viabilidade do uso de combustíveis orgânicos ou produtos químicos gerados a partir de diversas biomassas.

Considerado os aspectos relatados anteriormente, o foco principal do trabalho desenvolvido foi proceder o estudo da decomposição térmica do sorgo fibroso. Foram realizadas também, ensaios de micropirólise dessa biomassa numa faixa de temperatura usual para pirólise rápida.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Material

Nos testes termogravimétricos e na pirólise analítica foi utilizado um híbrido de sorgo lignocelulósico desenvolvido pela Monsanto. Os colmos do sorgo foram cortados e esmagados em um moinho de rolos manual, para a retirada da maioria do caldo. O bagaço foi submetido à secagem em estufa durante 24 horas a 378 K e triturados em um moinho de facas para uma posterior classificação granulométrica. O bagaço utilizado, tanto nas análises termogravimétricas quanto na pirólise analítica, foi passante pela peneira de 100 *mesh*.

A Tabela 1 apresenta os valores de análise elementar, composição química e análise imediata para o bagaço de sorgo lignocelulósico.

Tabela 1–Análise elementar, composição química e análise imediata para o bagaço de sorgo fibroso

Análise Elementar (%)		Composição Química (%)		Análise Imediata (%)	
C	41,91	Holocelulose	45,16	Materiais Voláteis	77,84
H	6,24	Lignina	11,30	Cinzas	3,98
N	0,32	Extrativos	43,54	Umidade (base seca)	6,16
S	0,92			Carbono Fixo	18,18
O	50,61				

2.2. Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas do bagaço de sorgo lignocelulósico foram realizadas em

triplicata utilizando-se um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTA DTG-60H, marca Shimadzu. As medidas foram executadas em triplicata, usando nitrogênio como gás de purga, vazão de 30 mL/min. Amostras de aproximadamente 6mg foram analisadas nos testes. Inicialmente, o material foi aquecido a 373 K, com taxa de aquecimento de 50 K/min (a taxa máxima de operação do equipamento), e mantido a essa temperatura por 30 minutos, para eliminar a umidade. Após a secagem, o material foi aquecido a 1173 K para avaliação da degradação térmica. Cinco taxas de aquecimento foram utilizadas: 5, 10, 15, 20 e 25 K/min.

2.3. Modelo de reações paralelas e independentes

A dependência da taxa de conversão com a temperatura pode ser representada por uma relação do tipo Arrhenius. A taxa de conversão de cada pseudo-componente pode ser feita individualmente como:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (1)$$

sendo, k_i a constante de taxa para o pseudo-componente i , n_i é a ordem de reação para este pseudo-componente. A conversão α da biomassa, é definida como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_r} \quad (2)$$

sendo, m_0 é a massa inicial, m_t a massa total e m_r a massa residual. Substituindo a equação de Arrhenius na Equação (1), chega-se a:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{n_i} \quad (3)$$

sendo, k_{0i} e E_{ai} o fator pré-exponencial e energia de ativação de Arrhenius, respectivamente, para o pseudo-componente i . A taxa global de reação é a combinação linear das taxas de reações parciais, considerando a fração de massa de cada pseudo-componente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (4)$$

sendo, z o número de pseudo-componentes e c_i a fração mássica do pseudo-componente i .

Assim, a perda de massa em função do tempo é calculada pela seguinte relação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = (m_0 - m_t) \sum_{i=1}^z c_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (5)$$

Os parâmetros da Equação (3) foram estimados por avaliação dos dados experimentais, utilizando métodos dos mínimos quadrados não lineares. Portanto, a função objetivo a ser minimizada

consiste no somatório dos quadrados dos resíduos:

$$S = \sum_{j=1}^z \left(\left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{obs} - \left(\frac{dm}{dt} \right)_j^{calc} \right)^2 \quad (6)$$

O subscrito j denota o número de dados utilizados, $(dm/dt)^{obs}$ representa os dados obtidos experimentalmente, $(dm/dt)^{calc}$ representa os valores calculados pela Equação (5) com um determinado conjunto de parâmetros.

2.4. Pirólise analítica

A pirólise rápida do bagaço de sorgo lignocelulósico foi realizada em um micro pirolisador CDS 5200. O gás inerte empregado foi hélio (pureza 99,999). A taxa de aquecimento utilizada nas análises foi de 20 K/ms. Os produtos de pirólise obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 plus, Shimadzu) (Pattiya et al., 2008; Cardoso e Ataíde, 2013). Os vapores eram injetados no cromatógrafo após a divisão com razão de 100:1. A coluna Rxi-1MS com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura do filme foi utilizada para a separação dos componentes presentes nos vapores. O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST Versão 05 e os testes foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modelo de reações paralelas e independentes

A Figura 1 apresenta a curva DTG experimental para o sorgo lignocelulósico, juntamente com as curvas calculadas através do modelo de reações paralelas e independentes para a taxa de aquecimento de 5 K/min.

Observando a curva DTG experimental é possível notar a presença de dois picos. Acredita-se que o primeiro pico corresponda, principalmente, à decomposição de hemicelulose e o segundo pico à decomposição da celulose. O pico referente à degradação da lignina não pode ser plenamente visualizado, ele aparece praticamente sobreposto aos outros picos. A parte final da curva, após o segundo pico, corresponde à degradação de parte da lignina, que se decompõe a temperaturas mais elevadas e corresponde também à degradação de algumas espécies que são voláteis em temperaturas maiores. O mesmo comportamento foi observado em todas as outras taxas de aquecimento estudadas (10, 15, 20 e 25 K/min).

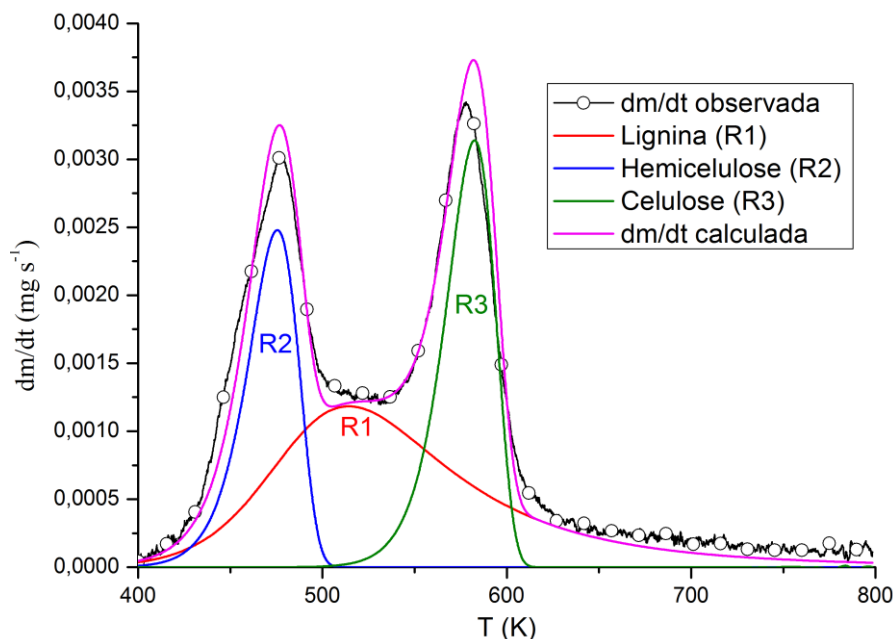


Figura 1 – Curva DTG experimental e ajuste para o modelo de reações paralelas e independentes, taxa de 5 K/min.

Analisando as curvas geradas pelo modelo de reações paralelas e independentes, considera-se que o primeiro pico (R1) corresponde a uma reação com a lignina como componente principal, uma vez que a lignina apresenta uma decomposição gradual ao longo de um amplo intervalo de temperatura, se iniciando a aproximadamente 523 K. O segundo pico (R2) apresenta características de decomposição da hemicelulose, tendo sua maior fração decomposta entre 498-598 K. Já o terceiro pico (R3) representa a degradação da celulose, tendo sua decomposição ocorrendo principalmente entre 598-648 K.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros ajustados para a decomposição do sorgo lignocelulósico, calculados para as taxas de aquecimento empregadas.

Analisando a Tabela 2, verifica-se que os valores das energias de ativação das reações que ocorrem durante a decomposição do bagaço de sorgo não apresentaram variação significativa em relação à taxa de aquecimento. Os valores de energia de ativação calculados para a lignina variaram entre de 70,3 e 73,4 kJ/mol e o fator pré-exponencial apresentou o valor de $7,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ para todas as taxas de aquecimento estudadas. Já a energia de ativação da hemicelulose variou entre 136,9 e 138,7 kJ/mol; enquanto o fator pré-exponencial novamente não variou com a taxa de aquecimento, apresentado um valor de $7,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. A celulose apresentou variação de 209,6 – 211,0 kJ/mol para a energia de ativação, e assim como aconteceu com a lignina e a hemicelulose, o fator pré-exponencial permaneceu constante com a variação da taxa de aquecimento.

Tabela 2– Resultados do modelo de reações paralelas e independentes para o bagaço de sorgo lignocelulósico: taxa de aquecimento em (K/min), energia de ativação (E_a) em (kJ/mol) e fator pré-exponencial (k_0) dependente da ordem da reação.

Taxa de aquecimento (K/min)	Parâmetros	Lignina (R1)	Hemicelulose (R2)	Celulose (R3)
	n_i	3	1	1
5	E_a	73,4	136,9	210,0
	k_0	$7,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{12}$	$5,0 \times 10^{16}$
10	E_a	71,8	137,7	209,6
	k_0	$7,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{12}$	$5,0 \times 10^{16}$
15	E_a	72,0	138,2	211,0
	k_0	$7,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{12}$	$5,0 \times 10^{16}$
20	E_a	71,3	138,7	211,0
	k_0	$7,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{12}$	$5,0 \times 10^{16}$
25	E_a	70,3	138,7	210,0
	k_0	$7,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^{12}$	$5,0 \times 10^{16}$

A Tabela 3 lista os coeficientes de determinação e desvios para as curvas TG e DTG, obtidos nos ajustes para a decomposição térmica do bagaço de sorgo lignocelulósico.

Tabela 3 – Coeficientes de determinação e desvios para os ajustes do modelo de reações paralelas e independentes.

Taxa de aquecimento (K/min)	R ² para TG	Desvio para TG (%)	R ² para DTG	Desvio para DTG (%)
5	0,998	0,956	0,970	4,791
10	0,998	0,940	0,957	5,803
15	0,998	0,967	0,963	5,270
20	0,998	1,147	0,966	5,095
25	0,999	0,849	0,969	4,979

De acordo com a Tabela 3, o modelo de reações paralelas e independentes descreveu de forma satisfatória as principais reações de decomposição térmica do bagaço de sorgo lignocelulósico. Os coeficientes de correlação (para TG e DTG) variaram entre 0,957 e 0,999. Os ajustes apresentaram um pequeno desvio, sendo o maior de 5,8%. A cinética de pirólise de determinada biomassa é semelhante ao mecanismo de volatilização de seus constituintes majoritários, portanto a degradação de uma biomassa com altos teores de lignina e celulose é semelhante aos mecanismos referentes aos padrões de lignina e celulose (Cardoso et al., 2011; Di Blasi e Branca, 2001).

3.2. Pirólise analítica

A Figura 2 apresenta os cromatogramas referentes à pirólise do bagaço de sorgo lignocelulósico a 823 K (A) e a 923 K (B). Já a Tabela 4 mostra os principais componentes identificados durante a pirólise analítica nas duas temperaturas.

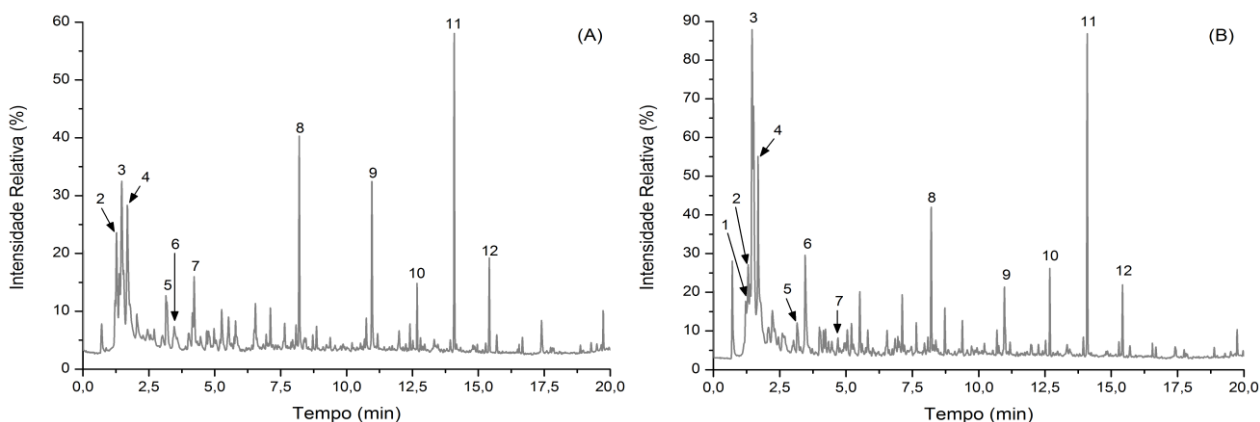


Figura 2– Cromatograma da pirólise do bagaço de sorgo lignocelulósico a 823K (A) e 923 K (B).

Tabela 4– Componentes identificados na pirólise analítica do bagaço de sorgo lignocelulósico a 823 e 923 K.

Pico	Componente	Tempo de Retenção (min)	% de Área de pico cromatográfico (823 K)	% de Área de pico cromatográfico (923 K)
1	2-buteno	1,31	—	3,80±0,84
2	2-metoxi-1-propeno	1,39	3,01±0,52	3,72±1,20
3	2-metil-1,3-butadieno	1,47	11,61±3,74	11,29±2,65
4	ácido acético	1,68	7,77±2,92	6,87±2,06
5	2-metil-heptanal	3,15	1,63±0,27	2,00±0,47
6	tolueno	3,46	1,29±0,39	2,75±1,55
7	furfural	4,22	2,04±0,33	1,48±0,59
8	limoneno	8,20	6,36±0,54	4,47±0,95
9	2,3-dihidrobenzofurano	10,96	3,82±1,75	3,35±1,06
10	tridecano	12,68	1,86±0,21	1,83±0,60
11	hexadecano	14,09	9,38±0,21	7,95±2,65
12	tetradecano	15,41	2,60±0,37	2,20±0,72

Tanto a 823 K quanto a 923 K, os principais compostos detectados foram 2-metil 1,3-butadieno, ácido acético e limoneno, que são insumos importantes na indústria química, além do hexadecano, indicando o potencial para a produção de um bio-óleo com boa qualidade de ignição a partir da pirólise do sorgo lignocelulósico. Além disso, não houve variação na porcentagem de área dos picos, indicando que não houve mudança significativa no conteúdo dos principais componentes identificados com a mudança de temperatura (Cardoso e Ataíde, 2013).

4. CONCLUSÕES

A cinética de decomposição dessa variedade de bagaço de sorgo lignocelulósico foi estudada utilizando o modelo de reações paralelas e independentes, o qual indicou a ocorrência de 3 reações com cinéticas distintas, que correspondem a degradação dos seus principais componentes (celulose, lignina e hemicelulose). Os valores de energia de ativação calculados ficaram entre 73,4 e 210 kJ/mol e os fatores pré-exponenciais apresentaram resultados entre $7,0 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ e $5,0 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Os dados experimentais apresentaram bons ajustes ao modelo cinético estudado. Os produtos gerados na pirólise do bagaço de sorgo lignocelulósico foram investigados empregando-se a técnica de pirólise analítica, variando-se a temperatura de reação de 823 K para 923 K. A mudança de temperatura não influenciou de forma significativa a porcentagem de área dos principais componentes identificados. Os componentes que apresentaram a maior porcentagem de área, e portanto um maior conteúdo em relação aos demais, foram o 2-metil 1,3-butadieno, o ácido acético e o limoneno, indicando a formação de insumos químicos de importância. Além disso, o alto conteúdo de hexadecano encontrado caracteriza a obtenção de um bio-óleo com boa qualidade de ignição.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem 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).

6. REFERÊNCIAS

- BRIDGWATER, A. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CARDOSO, C.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: Effect of temperature and inorganic additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 99, p. 49-57, 2013.
- CARDOSO, C., MIRANDA, M., S., K., ATAÍDE, C., Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 92, n. 2, p. 392-400, 2011.
- DE OLIVEIRA, M. Opção produtiva - Sorgo é plantado para produzir etanol na entressafra de cana. *Revista Pesquisa FAPESP*, v. 193, p. 62-65, 2012.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C. Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 40, n. 23, p. 5547-5556, 2001.
- PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 58, p. 58-66, 2013.
- PATTIYA, A.; TITLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, n. 1, p. 72-79, 2008.