

PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIROLÍSE DE RESÍDUO DE COCO

CUNHA, L. B.¹, L. D. M. S. BOREL¹, T.S. LIRA², C.H. ATAÍDE¹ e M. A. S. BARROZO¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia

E-mail para contato: leobragacunha@hotmail.com

RESUMO – Neste trabalho, foi avaliado o potencial do resíduo de coco como fonte de biomassa para produção de biocombustíveis por pirólise considerando suas propriedades físico-químicas e a cinética de degradação térmica. Foram realizadas análises termogravimétricas com temperaturas de 300 a 900K e taxas de aquecimento entre 5 e 30 K/min, em condições inertes. Os parâmetros cinéticos do processo de decomposição foram estimados por métodos isoconversionais e pelo modelo de reações paralelas independentes (RPI). Os valores médios de energia de ativação (E_a) calculados estão entre 133,3 e 146,3 kJ mol⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

São produzidos anualmente 62 Mt de coco (*Cocos nucifera* L.), sendo o Brasil o quarto maior produtor (Siengchum *et al.*, 2013). As aplicações para essa matéria-prima são diversas, incluindo indústrias alimentícias e de cosméticos, agricultura e artesanato. No entanto, grande parte torna-se resíduo. As cascas do coco correspondem a 70% do lixo produzido no litoral brasileiro devido à venda da água de coco. Já as indústrias rejeitam 80-85% do peso de fruto. Portanto, a destinação adequada deste resíduo constitui um problema ambiental devido ao tempo necessário para sua degradação e também ao favorecimento do desenvolvimento do mosquito *Aedes aegypti* (Corradini *et al.*, 2009).

A pirólise é uma alternativa interessante para agregar valor a estes resíduos através da produção de gases, líquidos e sólidos combustíveis. As características físicas e químicas da biomassa afetam a qualidade e o rendimento dos produtos pirolíticos. Além disso, conhecer os parâmetros cinéticos da sua degradação térmica é essencial a fim de se obter melhores resultados. Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a decomposição térmica do resíduo de coco empregando modelos cinéticos como o isoconversionais e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) a fim de avaliar o uso deste material como fonte de biomassa para a produção de bio-óleo por pirólise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os resíduos de coco utilizados foram obtidos no Parque do Sabiá em Uberlândia, MG (18°55'S e 48°17'O). As amostras foram preparadas pela abertura do fruto e extração do

endocarpo. Em seguida, o endocarpo foi moído, seco em estufa ($105 \pm 3^\circ\text{C}$) e separado via peneiramento ($0,15 < d_p < 0,3 \text{ mm}$). Procedeu-se então a determinação da composição elementar, utilizando um analisador Perkin Elmer 2400 CHNS/O; da composição imediata, segundo as normas ASTM E1756-01, E872-82 e E1755-01 para umidade, voláteis e cinzas, respectivamente e da composição química em termos de extrativos, hemicelulose, celulose e lignina segundo a metodologia proposta por Moraes et al. (2010).

2.2 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas do Programa de Pós-graduação em Energia, na Universidade Federal do Espírito Santo. Utilizou-se um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H, Shimadzu) e a análise foi realizada em atmosfera inerte de N_2 (50 mL/min), de 303 a 1073K com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e $30^\circ\text{C}/\text{min}$. A massa inicial das amostras foi de $5,4 \pm 0,8 \text{ mg}$.

Dos dados obtidos, calculou-se a conversão conforme a Equação (1):

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Sendo m_0 a massa inicial da amostra, m_∞ a massa final e m_t a massa em um dado tempo instantâneo.

Os parâmetros cinéticos da devolatização (423-1073K) foram determinados por métodos isoconversionais e modelos de reações paralelas independentes (RPI).

Os métodos isoconversionais envolvem a regressão linear dos dados e são capazes de fornecer resultados satisfatórios acerca da energia de ativação (E_a) do processo (Santos *et al.*, 2012). Os modelos utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Equações dos métodos isoconversionais.

Modelo	Equação	
Friedman	$\ln [dX/dt] = \ln f(X) + \ln k_0 - [E_a/R][1/T]$	(2)
Kissinger	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = - \left(\frac{E_a}{RT} \right) + \left[\ln \left(\frac{k_0 R}{T} \right) - \ln g(x) \right]$	(3)

O modelo de reações paralelas independentes (RPI) considera a degradação individual de cada subcomponente. A taxa de conversão para cada componente pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = k_{oi} \exp \left(- \frac{E_{ai}}{RT} \right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (4)$$

em que X_i , k_{0i} , E_{ai} e n_i são, respectivamente, a conversão, o fator pré-exponencial (s^{-1}), a energia de ativação (kJ/mol) e a ordem aparente de reação de cada subcomponente.

Neste trabalho foram considerados quatro componentes: extrativos, celulose, hemicelulose e lignina. A taxa de reação total é obtida pela soma das taxas de reações parciais associadas às suas correspondentes frações mássicas. A perda de massa com relação ao tempo é calculada pela Equação (5):

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m_o - m) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{dX_i}{dt}^{n_i} \quad (5)$$

Em que c_i é a fração em massa de cada subcomponente.

Os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando o método de evolução diferencial implementado em MATHLAB R2013a (Lobato *et al.*, 2008). Para isso, considerou-se a decomposição dos extrativos, hemicelulose e celulose como reações de 1ª ordem, enquanto a lignina segue um mecanismo de 3ª ordem (Alvarenga *et al.*, 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

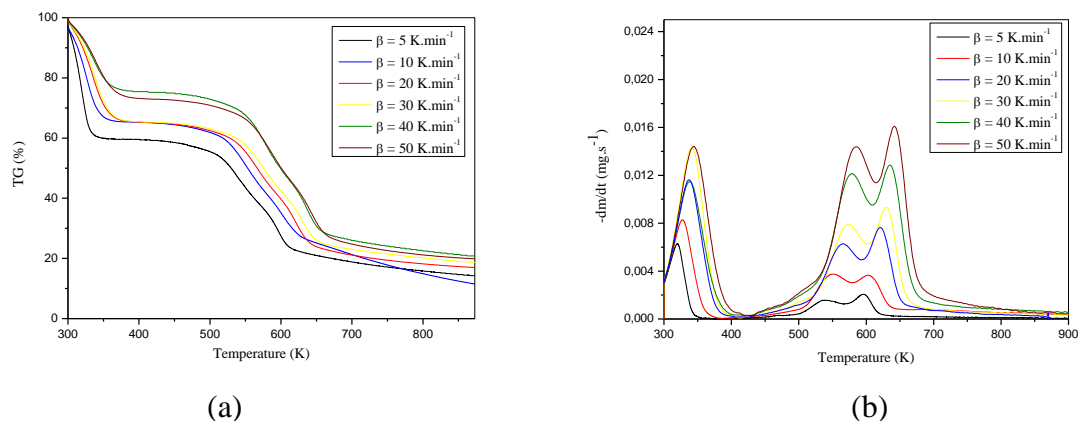
Na Tabela 2, é apresentada a composição química do resíduo de coco. Verificou-se que o resíduo de coco possui alto teor de voláteis e elevado poder calorífico.

Tabela 2 – Composição química do resíduo de coco, b.s..

Composição elementar (%m/m)		Composição imediata (%m/m)		Composição química (% m/m)	
C	46,33 ± 0,17	Umidade	6,88±0,04	Extrativos	5,57 ± 0,07
H	5,93 ± 0,02	Cinza	2,78 ±0,02	Lignina	32,44 ± 3,68
N	1,98 ± 0,13	Voláteis	81,65 ±0,31	Celulose	31,06 ± 0,94
S	0,93 ± 0,01	Carbono Fixo	15,57 ±0,30	Hemicelulose	30,93 ± 0,94
HHV (MJ/kg)				18,2	

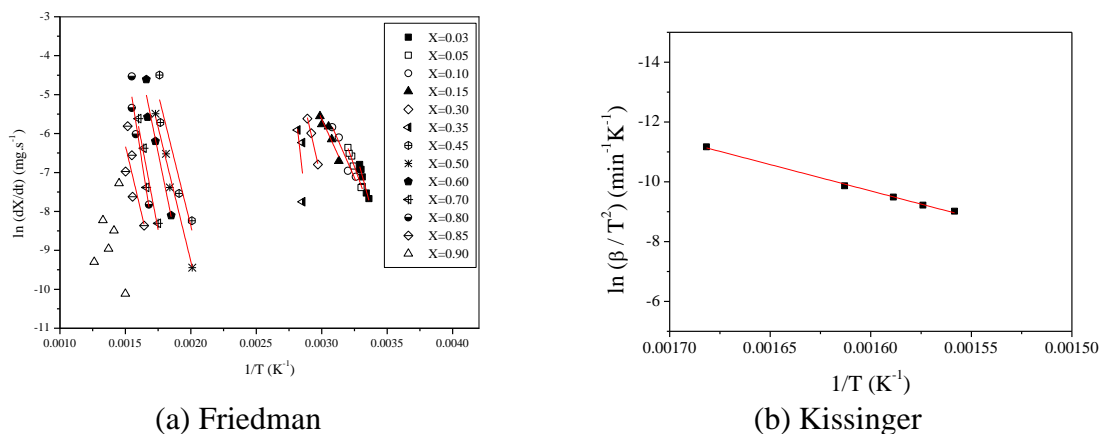
Dos ensaios termogravimétricos foram obtidas curvas apresentadas na Figura 1. O perfil de decomposição obtido foi semelhante para as diferentes taxas de aquecimento.

Figura 1 – Curvas experimentais: (a) TG; e (b) DTG do endocarpo de coco.



Na curva de TG (Figura 1(a)), tem-se a secagem da biomassa (até 400K) seguida da devolatilização (400-900K), etapa em que se registra a maior perda de massa. Nas curvas DTG (Figura 1(b)), o primeiro pico indica a perda de água. Os dois picos seguintes representam a degradação da hemicelulose (525-580K) e da celulose (590-660K). Acima de 660K, a degradação da lignina prossegue contínua e suavemente (SANTOS et al., 2012). Além disso, os extrativos presentes no material também influenciam sua taxa de degradação térmica global. O cálculo de E_a por métodos isoconversionais (Tabela 1) foi realizado para $0,03 < X < 0,90$. Na Figura 2, são apresentados os resultados das regressões lineares.

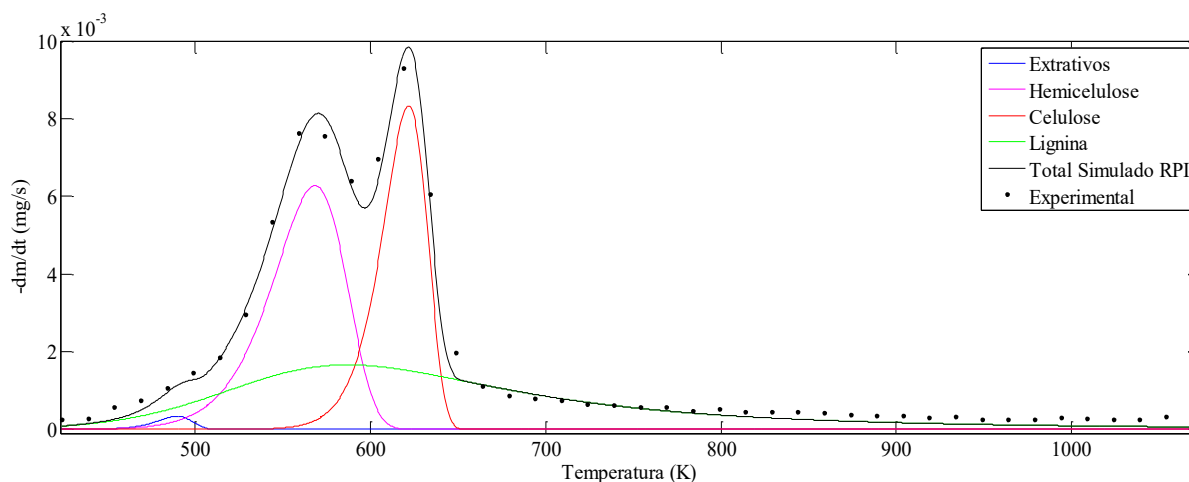
Figura 2: Resultados das regressões lineares usando (a) Friedman e (b) Kissinger.



Na abordagem isoconversional, as linhas paralelas da regressão indicam que as reações seguem o mesmo mecanismo para o intervalo de conversão. O não paralelismo da linha para conversões acima de 90% (Figura 2(a)), indica que há mudanças no mecanismo e, consequentemente, diferentes valores de E_a . Tal fato pode ser atribuído à degradação da lignina, que segue uma cinética de terceira ordem. Utilizando o método de Friedman, obteve-se uma E_a média de 133,3 kJ/mol ($R^2 = 0,9236$), enquanto pelo método de Kissinger E_a foi de

146,3 kJ/mol ($R^2 = 0,9963$). A Figura 3 mostra curvas DTG para uma taxa de aquecimento de 30 K min⁻¹:

Figura 3: Curvas DTG experimental e simulada pelo modelo RPI



A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos e as frações de massa estimadas.

Tabela 3 – Resultados do modelo RPI para pirólise do endocarpo de coco.

β (K/min)	Parâmetros	Extrativos	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Desvio (%)
5	c_i	0,07	0,28	0,26	0,32	3,34
	k_0	$5,08 \cdot 10^{19}$	$9,13 \cdot 10^9$	$4,27 \cdot 10^{19}$	$4,6 \cdot 10^2$	
	E_a	195,55	128,57	249,55	60,6	
10	c_i	0,08	0,33	0,26	0,33	5,87
	k_0	$5,26 \cdot 10^{19}$	$3,18 \cdot 10^9$	$1,49 \cdot 10^{19}$	8,67	
	E_a	197,65	122,81	244,06	63,95	
20	c_i	0,08	0,32	0,27	0,36	3,65
	k_0	$3,36 \cdot 10^{19}$	$7,39 \cdot 10^9$	$3,46 \cdot 10^{19}$	$5,62 \cdot 10^2$	
	E_a	194,67	126,21	250,5	56,59	
30	c_i	0,08	0,3	0,25	0,36	2,68
	k_0	$3,74 \cdot 10^{19}$	$8,21 \cdot 10^9$	$3,84 \cdot 10^{19}$	$4,18 \cdot 10^2$	
	E_a	195,85	125,66	249,97	53,57	

A composição química da biomassa estimada usando o modelo RPI foi semelhante à determinação experimental (Tabela 1). Além disso, os valores de E_a estimados estão de acordo com os dados da literatura (Alvarenga *et al*, 2016). O valor de E_a médio obtido para a hemicelulose foi de $125,5 \pm 1,9$ kJ mol⁻¹, dentro da faixa de 80-150 kJmol⁻¹ relatada na literatura. Para a celulose, o valor médio obtido foi de $248,8 \pm 2,4$ kJ mol⁻¹, também dentro da

faixa de 145-285 kJ mol⁻¹. O valor médio estimado de E_a para a lignina foi $56,8 \pm 4,6$ kJ mol⁻¹. Para os extrativos, a E_a média foi de $195,8 \pm 1,0$ kJ mol⁻¹.

4. CONCLUSÃO

Os resíduos de coco têm um bom potencial para a produção de bio-óleo devido ao alto teor de matéria volátil (81,65% em peso) e HHV (18,2 MJ/kg). A cinética de desvolatilização foi estudada utilizando métodos isoconversionais e o modelo RPI. Valores semelhantes foram calculados para E_a global por métodos de Friedman (133,3 kJ/mol) e Kissinger (146,3 kJ/mol). Os valores de E_a do modelo RPI para extrativos, hemicelulose, celulose e lignina foram 194,7-197,7, 122,8-128,6, 244,1-250,5 e 53,0-64,0 kJ/mol, respectivamente e são coerentes com os dados reportados na literatura para biomassa lignocelulósica. Além disso, as frações mássicas dos subcomponentes estimadas pelo modelo RPI foram próximas das medidas experimentais.

6. REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, L. M.; XAVIER, T. P.; BARROZO, M. A. S.; BACELOS, M. S.; LIRA, T. S. 2016. Determination of activation energy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry. *Waste Manage.* 53, 68-75.
- CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C.. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. *Revista Brasileira de Fruticultura.* v.31. n.3. 2009. p. 837-846.
- LOBATO Jr. F.S.; STEFFEN V.; ARRUDA, E.B.; BARROZO, M. A. S.; 2008. Estimation of drying parameters in rotary dryers using differential evolution. *Journal of Physics Conference Series*, 135, 1–8.
- MORAIS, J. P. S.. Procedimentos para análise lignocelulósica./por João Paulo Saraiva Moraes, Morsyleide de Freitas Rosa e José Manoel Marconcini.- Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. 54 p. (Embrapa Algodão/ Documentos, 236).
- SANTOS, K.G., LIRA, T.S., GIANESELLA, M., LOBATO, F.S., MURATA, V.V., BARROZO, M.A.S. 2012. Bagasse pyrolysis: A comparative study of kinetic models. *Chem. Eng. Commun.* 199 (1), p. 109-121.
- SIENGCHUM, T.; ISENBERG, M.; CHUANG, S. S.C. Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study. *Fuel.* v. 105. 2013. p. 559-565.