

ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA CELULOSE

KINETIC STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF CELLULOSE

ELCIANE REGINA ZANATTA¹ ; FABIANO BISNELLA SCHEUFELLE²;
THIAGO OLINEK REINEHR³ ; EDSON ANTONIO DA SILVA⁴ ; JOÃO BATISTA OLIVEIRA DOS SANTOS⁵^{1,2,3,4}Universidade Estadual do Oeste do Paraná⁵Universidade Federal de São Carlos¹elciane@hotmai.com, ²fabianoscheufelle@gmail.com,³eng.tor@live.it, ⁴edsondeq@hotmail.com, ⁵joabatista35@yahoo.com.br

Resumo

O conhecimento dos parâmetros cinéticos envolvidos nas reações de termoconversão são fundamentais para o projeto e otimização de reatores de pirólise de biomassa. Neste trabalho foram obtidos dados experimentais da decomposição térmica por meio de experimentos de termogravimetria (TG) que foram realizados em uma TERMOBALANÇA, marca Labsys/Setaram TG DTA/DSC, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso, N₂ de alta pureza 99.999 %, à taxa de 30 cm³.min⁻¹. Os ensaios dinâmicos foram executados a temperatura de 333 K até 1173 K aproximadamente e foram empregadas taxas de aquecimento de: 5, 10, 15, 20 k.min⁻¹. Os parâmetros cinéticos de decomposição térmica foram estimados com o método proposto por Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Também foram testados diferentes modelos para descrever a taxa de reação: nucleação e crescimento, reação química generalizada e de primeira ordem. Os resultados obtidos para energia de ativação da celulose foi de 129.58 – 149.35 kJ.mol⁻¹, pelo método de Flynn-Wall-Ozawa, de 160.10 kJ.mol⁻¹, pelo método de reação química de primeira ordem, de 161.09 kJ.mol⁻¹, pelo método de reação química de ordem generalizada, e de 136.69 kJ.mol⁻¹, pelo método de nucleação ordem generalizada, que foi o que melhor representou a cinética de decomposição da celulose.

Palavras-chave: Celulose. Termogravimetria. Parâmetros cinéticos.

Abstract

The knowledge of the kinetic parameters involved in the thermoconversion reactions are fundamental for the project and optimization of the reactors of pyrolysis of biomass. In this work experimental data of the thermal decomposition were obtained by means of thermogravimetry experiments (TG) that were performed in a TERMOBALANÇA, Labsys/Setaram TG DTA/DSC, under continuous flux of gas nitrogen, N₂ of high purity 99.999%, to a rate of 30 cm³.min⁻¹. The kinetic tests were performed to a temperature of 333 K to 1173 K. The kinetic parameters of thermal decomposition were estimated with the proposed method by Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Also, different models were tested to describe the rate of reaction: nucleation and growing, widespread chemical reaction and of first order. The results obtained for the energy of cellulose activation was of 129.58 – 149.35 kJ.mol⁻¹, by the Flynn-Wall-Ozawa method, of 160.10 kJ.mol⁻¹, by the method of chemical reaction of first order, of 161.09 kJ.mol⁻¹, by the method of chemical reaction of widespread order, and of 136.69 kJ.mol⁻¹, by the method of widespread order nucleation, that was the best one that represented the kinetic of cellulose decomposition.

Key Words: Celulose. Thermogravimetry. Kinetic Parameters.

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis, desta forma é importante a busca de outras fontes energéticas. Neste contexto, a biomassa proveniente de resíduos agrícolas e industriais mostra-se como uma alternativa energética, por motivos ambientais (conversão de biomassa em produtos energéticos com aceitáveis impactos ambientais) ou econômicos (alternativas aos combustíveis fósseis).

Os recursos biomássicos incluem madeira e seus resíduos, produtos agrícolas, e seus subprodutos, resíduos sólidos municipais, resíduos animais, sobras do processamento de alimentos, plantas aquáticas e algas. A biomassa é constituída por uma mistura de componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose, principal componente da biomassa, é o polímero mais abundante da terra. É um polímero formado por uma cadeia linear de moléculas de glicose ligadas.

A pirólise é a degradação térmica de uma substância orgânica em condições deficientes do oxigênio da atmosfera. A quantidade relativa de produtos gasosos, líquidos e sólidos depende principalmente das condições de pirólise, como temperatura e taxa de aquecimento, assim como da natureza do material.

O projeto de um reator que empregue o processo de pirólise de biomassa requer o conhecimento dos parâmetros cinéticos. O conhecimento dos parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius (a energia de ativação E , o fator pré-exponencial k_0 , e a ordem aparente de reação n) permite o modelamento matemático dos processos de emissão de substâncias voláteis e combustão da biomassa. As técnicas de análises térmicas, em particular a Análise Termogravimétrica (TG) permite a obtenção de tais informações de maneira simples e rápida.

O presente trabalho teve como objetivo realizar as análises térmicas em atmosfera inerte de nitrogênio puro, e determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise da celulose, para modelar e simular o processo de termoconversão.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A perda de massa na reação de pirólise pode ser avaliada num processo em que a amostra é submetida a

uma taxa de aquecimento constante, também chamado de experimento não-isotérmico. Tal método, normalmente, é utilizado para avaliar as perdas de massa em função da temperatura de aquecimento (HATAKEYAMA & QUINN, 1999). Assim a energia de ativação, E_a , pode ser determinada utilizando curvas termogravimétricas não isotérmicas em diferentes razões de aquecimento (FERNANDES, 2006).

Neste caso, a taxa de perda de massa é expressa pela seguinte Equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (01)$$

Em que: t é o tempo (min), T é a temperatura (K), α é a conversão da reação dada por $\alpha = (W_0 - W) / (W_0 - W_\infty)$, W_0 é o peso inicial da amostra, W_∞ é o peso final da amostra, e W é o peso da amostra em qualquer temperatura. A taxa de reação é dada por $d\alpha/dt$ em min^{-1} , $f(x)$ é o modelo da reação, k_0 é o fator pré-exponencial (K^{-1}), E é a energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). O modelo de reação pode assumir diversas formas (SAHA et al. 2008), neste trabalho foram aplicados os métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN & WALL, 1966, OZAWA, 1970 e BIANCHI et al. 2008) para cálculo da energia de ativação, e de nucleação e crescimento, e de reação química para modelagem e simulação, e cálculo dos parâmetros cinéticos, tanto para reação de primeira ordem, como para ordem generalizada.

Os métodos de determinação de parâmetros cinéticos, como o desenvolvido por Flynn e Wall (FLYNN & WALL, 1966), que utilizam análise termogravimétrica e taxas de aquecimento constante, são os mais utilizados por requererem menor tempo de experimento. Entretanto, o método de Flynn e Wall é limitado para decomposições de estágios simples e de cinéticas de primeira ordem (RIGOLI et al. 1996, e ACAR et al. 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

A alfa celulose utilizada foi adquirida da empresa Sigma - Aldrich Chemie GmbH. Os experimentos de termogravimetria (TG) foram realizados em uma TERMOBALANÇA, marca Labsys/Setaram TG DTA/DSC,

sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso, N₂ de alta pureza 99,999 %, à taxa de 30 cm³.min⁻¹ no departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Os ensaios dinâmicos foram executados a temperatura de 333 K até 1173 K aproximadamente e foram empregadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 k.min⁻¹.

3.1 MÉTODO FLYNN-WALL-OZAWA

O método de Flynn e Wall requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento (RIGOLI et al. 1996). O método considera que a energia de ativação de um material em uma determinada perda de massa (conversão) é proporcional ao coeficiente d[~]/d(1/T), em que uma dependência linear é observada entre o inverso da temperatura absoluta em uma determinada porcentagem de perda de massa, 1/T, em relação ao logaritmo da razão de aquecimento, \dot{T} , aplicada (KATSIKAS & POPOVIC, 2003).

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(x) - 2.315 - 0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (02)$$

A Equação 02 utiliza a aproximação numérica utilizada para a integral de Arrhenius proposta por Doyle (1965). Através da aplicação do princípio isoconvencional, não é necessário o conhecimento da função g(x) para o cálculo da energia de ativação. O termo log(AE_a/R) - log g(x) - 2.31 da Equação 02 é tratado como uma constante na qual está contida informações sobre a função g(x).

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

A Equação 02 que descreve a cinética da reação em função do tempo foi reescrita em função da taxa de aquecimento \dot{T} , representada pela seguinte Equação:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (03)$$

Rearranjando a Equação 03 tem-se que:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) dT \quad (04)$$

A integração da Equação 04 resulta na seguinte expressão:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) dT \quad (05)$$

A integral na variável temperatura foi resolvida numericamente para cada temperatura. A função g(á) depende do modelo da cinética utilizada. Os modelos de reação química generalizada, modelo de nucleação e crescimento de primeira ordem foram testadas.

Modelo de reação química:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (06)$$

Modelo de nucleação e crescimento:

$$f(\alpha) = \frac{1}{n} (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{1-n} \quad (07)$$

Onde para primeira ordem (n=1), f(á) possui a mesma forma para ambos os modelos:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (08)$$

E na forma integrada os modelos tomam as seguintes formas:

Primeira ordem:

$$\alpha(T) = 1 + \frac{-Y(n-1) - 1}{(-1)^{-n}} \frac{1}{1-n} \quad (09)$$

Reação química:

$$\alpha(T) = 1 - \exp \left(- Y^{\frac{1}{n}} \right) \quad (10)$$

Nucleação e crescimento:

$$(11) \quad \alpha(T) = 1 - \exp(-Y)$$

Sendo que:

$$(12) \quad Y = \frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

3.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos da reação foram estimados utilizando o método de otimização Simplex Downhill (NELDER & MEAD, 1967) minimizando a função objetivo representada pela seguinte Equação:

$$(13) \quad F_{ERRO} = \sum_{j=1}^{ndad} (\alpha_j^{EXP} - \alpha_j^{MOD})^2$$

Em que: α_j^{EXP} é a conversão medida experimentalmente no ponto j , α_j^{MOD} é a conversão calculada pelo modelo a partir do conjunto de parâmetros que estão sendo otimizados (E, K_0, n) e da temperatura T_j no ponto j . $ndad$ é o número de dados experimentais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 01 apresenta as curvas termogravimétricas experimentais obtidas nas diferentes razões de aquecimento para a celulose. As curvas mostram uma perda de massa entre 333 e 900 K, devido à volatilização da amostra de celulose. Como esperado quando há um

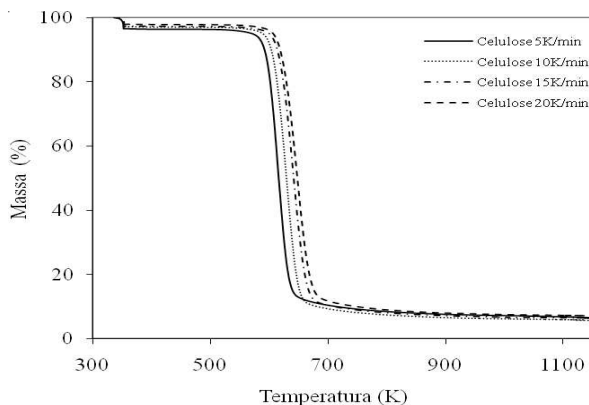


Figura 01: Curvas termogravimétricas experimentais para a celulose a taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 k.min⁻¹.

A Figura 02 mostra que o modelo cinético de primeira ordem conforme sugerido por Flynn-Wall-Ozawa para determinação da energia de ativação da celulose é condizente para o tipo de perda de massa que ocorre neste processo de termoconversão devido a linearidade apresentada nas curvas de logaritmo de diferentes razões de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta para diferentes porcentagens de conversão.

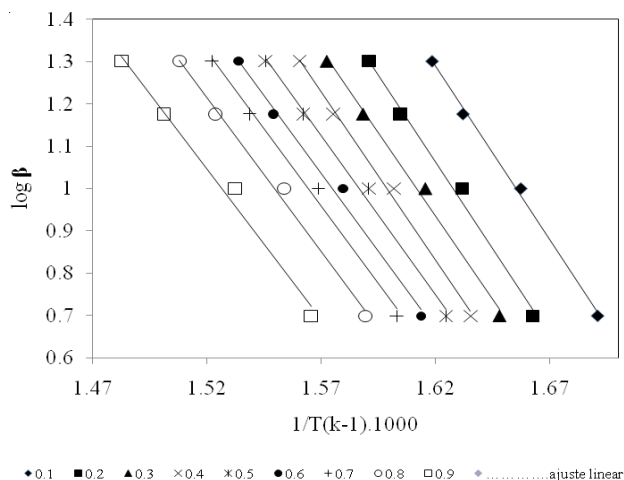


Figura 02: Curvas experimentais de log β em função de $1/T(k-1).1000$ para a celulose.

A dependência entre a energia de ativação e a fração de decomposição para a amostra é mostrada na Figura 03.

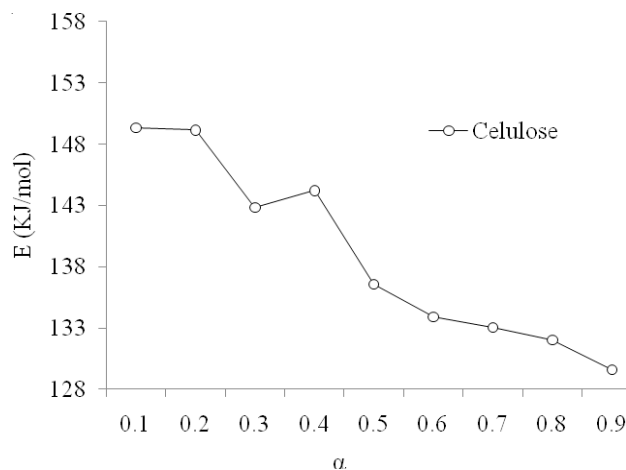


Figura 03: Dependência experimental da energia de ativação da celulose com o grau de conversão da reação de decomposição.

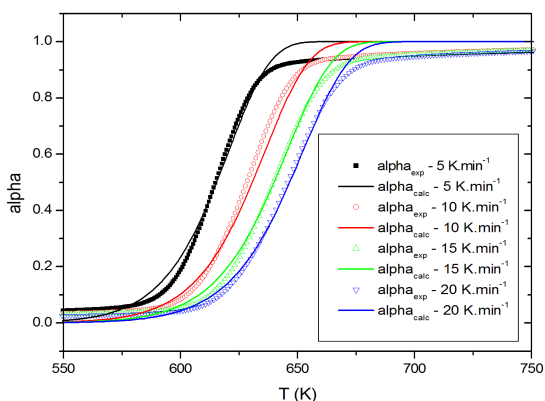
A celulose apresenta maior energia de ativação para as frações inferiores de conversão, conforme aumenta a conversão a energia de ativação diminui possivelmente devido a formação de compostos mais aceitáveis térmicamente. Nas conversões mais elevadas, a energia de ativação começou a diminuir rapidamente como todo o processo mais lento. Pode-se dizer que a maior ou menor energia de ativação está ligada diretamente ao tipo de arranjo estrutural existente e aos componentes básicos da amostra.

A Tabela 01 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente para a reação de decomposição da celulose por diferentes métodos, Lin et al. (2009), encontrou $198.00 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e 14.8 s^{-1} para $\log k_0$. Tang (1967) encontrou $147.00 \text{ kJ.mol}^{-1}$, para a energia de ativação. Esta diferença pode ser devido a variação nos métodos experimentais, entre as condições operacionais e na composição química da amostra.

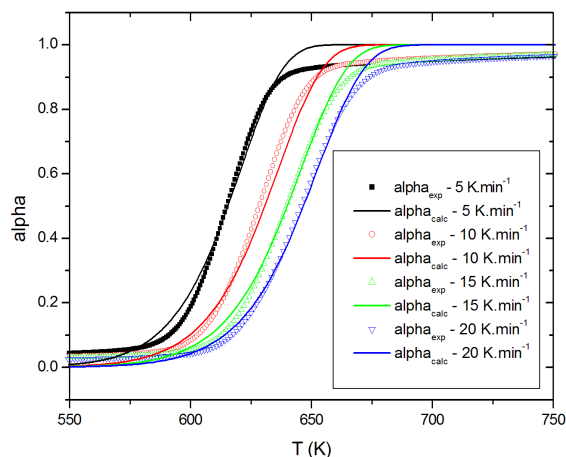
Tabela 01: Parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente para a reação de decomposição da celulose por diferentes métodos.

	Flynn-Wall-Ozawa	Modelo Reação química generalizada	Modelo Nucleação e Crescimento generalizada	Reação química e Nucleação primeira ordem
$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	129.58 -149.35	161.09	136.69	160.98
$\log k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	-	22.20	25.02	29.68
n	1	1.01	0.77	1
$R^2 \text{ (}\beta=5\text{)}$	-	0.9984	0.9988	0.9984
$R^2 \text{ (}\beta=10\text{)}$	-	0.9990	0.9993	0.9990
$R^2 \text{ (}\beta=15\text{)}$	-	0.9990	0.9994	0.9990
$R^2 \text{ (}\beta=20\text{)}$	-	0.9991	0.9995	0.9991

(a)



(b)



Os resultados apresentados na Figura 04, mostram que os modelos utilizados predisseram os dados experimentais das curvas de TG para a celulose. E que o modelo de nucleação e crescimento com a ordem de reação generalizada, devido a melhor correlação dos dados obtidos, foi o que melhor representou os dados de TG experimentais. Assim, pode-se usar o modelo de nucleação e crescimento de ordem generalizada para controlar a decomposição da amostra de celulose.

(c)

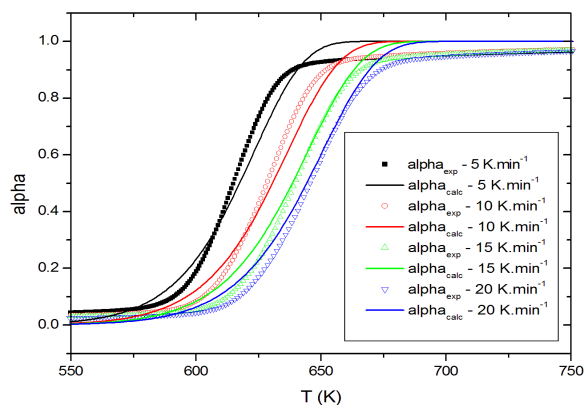


Figura 04: Comparação entre simulação e perda de massa experimental durante a decomposição da celulose em quatro diferentes taxas de aquecimento para: (a) modelo de reação química ordem generalizada, (b), nucleação e crescimento ordem

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a decomposição térmica da celulose que mostrou-se tratar-se de uma reação endotérmica. A energia de ativação foi determinada empregando dois métodos. No método de Flynn-Wall-Ozawa a energia de ativação ficou na faixa de 129.58-149.35 kJ.mol⁻¹ e variou com a composição. No demais métodos foram obtidos diferentes valores, dependendo do modelo cinético utilizado (modelo de reação química generalizada, modelo de nucleação e crescimento ordem generalizada, e para ambos os modelos de primeira ordem). Todos os modelos testados descreveram bem o comportamento da cinética da celulose, o coeficiente de correlação foi superior a 0.998. O melhor resultado foi obtido com o modelo de nucleação de ordem generalizada. Os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho podem ser usados para auxiliar a descrever o processo de decomposição de diferentes tipos de biomassa.

6. REFERÊNCIAS

- ACAR, I., POZAN, G. S., OZGUMUS, S., "Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) modified with poly(lactic acid)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, n. 5, pp. 2747-2755, 2008.
- BIANCHI, O.; OLIVEIRA, R. V. B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. DE N.; ZATTERA, A. J. & CANTO, L. B. *Polym. Test.*, 27, p.722 (2008).
- DOYLE, C. D. *Nature*, 207, p.290 (1965).
- FERNANDES, N. S.; ARAÚJO, S. A. & IONASHIRO, M. *Eclética Química*, 31, p.39-43 (2006).
- FLYNN, J. H., WALL, L. A., "A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data". *Journal of Polymer Science Polymer Letters*, v. 4, n. 19, pp. 323-330, 1966.
- FLYNN, J. H. & WALL, L. A.-*J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 70A, p.487 (1966).
- HATAKEYAMA, T. & QUINN, F. X. "Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science", Wiley, West Sussex, 1999.
- KATSIKAS, L. & POPOVIC, I. G. *The journal of physics chemistry B*, 107, p.7522-7525 (2003).
- LIN, Y. C.; CHO, J.; TOMPSETT, G. A.; WESTMORELAND, P. R.; HUBER, G. *Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. Department of Chemical Engineering, 159 Goessmann Laboratory, University of Massachusetts Amherst, 2009.*
- MAMLEEV, V. BOURBIGOT, S. *Chem. Eng. . Sci* 60 2005, pp 747-766.
- MELLO, B. A. *Modelagem e Simulação de Sistemas. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões*, 2007.
- NELDER J. A.; MEAD, R., "A simplex method for function minimization", *The Computer Journal*, 7, 308-315, 1967.
- OZAWA, T. J. *Therm. Anal. Calorim.*, 2, p.301 (1970).
- RIGOLI, I. C., CAVALHEIRO, C. C. S., NEUMANN, M. G., CAVALHEIRO, E. T. G., "Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, n. 6, pp. 3295-3300, 2007.
- TANG, W. K. *U.S. Fr. Ser. Res. Pap. FPL* 1967, 71.

Artigo aceito para publicação nos Anais do ENDITEC VIII - 2011, e ajustado para publicação nesta edição, aprovada por parecer de avaliadores internos especializados no tema