



21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL DE AMOSTRAS DE BIOMASSA AMAZÔNICA UTILIZANDO TERMOGRAVIMETRIA

Ananda Melo da Rocha, ananda-melo@live.com¹
Alan Nogueira Carneiro, alancarneiro90@hotmail.com¹
Rene Francisco Boschi Gonçalves, renefbg@gmail.com¹

¹ Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará (UFPA) – Rua Augusto Correa, 01 – 66075-110 – Belém/PA

Resumo: Desde o século passado, diversos foram os procedimentos de envelhecimento acelerado dos mais diversos materiais, e os métodos propostos a fim de prever e avaliar sua estabilidade, com objetivo de verificar se houve qualquer modificação substancial de suas características físico-químicas. No entanto, existe uma falta de conhecimento acerca dos parâmetros cinéticos necessários para a caracterização da biomassa, atualmente usada como substituta de combustíveis fósseis. O presente trabalho apresenta um estudo do envelhecimento de caroços de açaí, amplamente encontrados como resíduos na Amazônia, avaliando a diminuição da energia de ativação de sua decomposição ao longo do tempo. A importância deste estudo está em avaliar a vida útil do material, evitando sua autoignição de modo que seu manuseio e armazenamento sejam garantidos de forma segura. Utilizando métodos termogravimétricos (métodos de Ozawa, Kissinger e isoconversional), as curvas TG/DTG foram obtidas para várias razões de aquecimento, a partir das quais os parâmetros de Arrhenius foram calculados utilizando a temperatura máxima observada na DTG. O procedimento consistiu em manter as amostras num forno a uma temperatura constante de 110° C durante três meses. A cada 7 dias, foram coletadas amostras para a análise TG, em três razões de aquecimento diferentes (5, 10 e 15 °C min⁻¹). Os resultados mostram uma diminuição de aproximadamente 50% da energia de ativação da biomassa. Isto indica uma aceleração das reações de decomposição de hemicelulose/celulose presentes na biomassa, provavelmente devido à formação de ligações cruzadas na rede molecular e também alguma decomposição preliminar dos constituintes em moléculas menores.

Palavras-chave: biomassa, açaí, termogravimetria, envelhecimento acelerado.

1. INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo, o homem descobriu diversas maneiras de produzir energia, a exemplo daquelas advindas de usinas: hidrelétricas, solares, térmicas, nucleares, eólicas, entre outras. Contudo, é sabido que nem todos os meios são sustentáveis e limpos. A partir disso, surge a necessidade de encontrar fontes alternativas para obter energias cada vez mais limpas e que não causem danos irreversíveis ao meio ambiente (Manolis *et al.*, 2016). Segundo Lora *et al.* (2008), tem origem em resíduos sólidos urbanos – animais, vegetais, industriais e florestais – e, voltada para fins energéticos, abrange a utilização desses vários resíduos para a geração de fontes alternativas de energia.

É de conhecimento que a biomassa é uma fonte renovável em descoberta, inclusive, que contém grande potencial à medida que novas pesquisas comprovam este fato (Kan *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2015). Existe um potencial considerável para a modernização do uso dos combustíveis de biomassa na produção de vetores energéticos convenientes, como eletricidade, gases e combustíveis automotivos, ao mesmo tempo em que se preservam usos tradicionais de biomassa (Frank *et al.* 2005). Um ponto importante a ser ressaltado é a utilização em grande escala desse recurso em diversos países em desenvolvimento, eliminando a ideia de que a biomassa é um combustível para países subdesenvolvidos.

Para se utilizar a biomassa como fonte de energia é necessário processar ou pré-tratar o material de forma apropriada. Há muitos tipos de biomassa provenientes de materiais vegetais como a biomassa de madeira, amido / biomassa açucarada, biomassa oleosa, microorganismos e biomassa celulósica, sendo esta última a mais abundante molécula

orgânica na Terra, e em conjunto com hemicelulose relacionada são os principais componentes das paredes celulares de plantas (Godfrey *et. al.* 2012).

Dadas as condições climáticas favoráveis, terras disponíveis e a experiência acumulada ao longo do tempo, a biomassa teve um papel fundamental na busca de uma variedade de fontes de energia sustentável no país (Frank *et. al.* 2005). Na região amazônica, há uma grande diversidade de espécies que, possivelmente, têm um caráter enérgico, como o açaí, onde cerca de 80% do total desse fruto após ser processado transforma-se em resíduo, ainda sem destinação econômica adequada, sendo jogado sem nenhum tratamento em rios e lixões (Farinas *et al.*, 2009). Nestas condições, o resíduo torna-se um problema ambiental, possibilitando proliferação de insetos e pragas, além de gerar grande quantidade de gases, oriundos de sua decomposição.

Ao redor do mundo, diversos tipos de biomassa são estocados por longos períodos, em diversas condições e sistemas de armazenamento. Contudo, assim como todo material orgânico, deve-se considerar os efeitos de envelhecimento no material, conhecidos por gerarem quedas nos parâmetros cinéticos dos componentes do material (Gonçalves *et al.*, 2013).

O caroço de açaí é um tipo de biomassa lignocelulósica largamente encontrado no norte do Brasil, o qual possui potencial para ser utilizado como fonte alternativa e sustentável de energia. Utilizando diferentes métodos para estimar seus parâmetros cinéticos usando termogravimetria, como os métodos de Ozawa e Kissinger e isoconversional, objetivava-se neste trabalho o estudo sobre o envelhecimento da biomassa em questão, avaliando o grau de perda de propriedades energéticas do material com o tempo.

2. METODOLOGIA

2.1. Determinação dos parâmetros cinéticos

Três métodos diferentes foram utilizados para a determinação de todos os parâmetros cinéticos a partir da decomposição de celulose e hemicelulose.

De acordo com o método de Ozawa, uma equação linear pode ser estabelecida utilizando a seguinte relação entre a taxa de aquecimento ($\log \beta$) e o inverso da temperatura absoluta (T_p^{-1}):

$$\log \beta = a.T_p^{-1} + b \quad (1)$$

Onde:

β = razão de aquecimento ($K s^{-1}$);

$a = -0,4567 E_a/R$

b = constante

R = constante dos gases ideais ($kJ K^{-1} mol^{-1}$)

E_a = energia de ativação ($kJ mol^{-1}$)

O método de Kissinger baseia-se no deslocamento de temperatura correspondente ao pico mais alto da DTG, para cada velocidade de aquecimento. A energia de ativação é determinada por regressão linear simples, utilizando vários resultados experimentais gerados para diferentes taxas de aquecimento. Este método é descrito pela seguinte equação:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (2)$$

Onde:

T_m = pico de temperatura a cada taxa de aquecimento (K);

A = fator de frequência (s^{-1}).

O método isoconversional foi o terceiro método utilizado. A cinética global da reação de desvolatilização, onde k é a constante de velocidade, pode ser representada pela equação:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (3)$$

Em que C representa o grau de conversão no ponto analisado. Substituindo 0 e f para os valores iniciais e finais da massa (w), respectivamente, obtém-se a seguinte relação:

$$C = \frac{w-w_f}{w_0-w_f} \quad (4)$$

A partir das equações anteriores, é possível chegar a uma expressão linear que relaciona a variação de massa com os parâmetros de Arrhenius:

$$-\ln \left[\frac{-1}{w_0 - w_f} \frac{dw}{dt} \right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln \left[\frac{w - w_f}{w_0 - w_f} \right] \quad (5)$$

A equação acima possui a forma $y = P + Qx + Rz$, onde:

$$y = -\ln \left[\frac{-1}{w_0 - w_f} \frac{dw}{dt} \right];$$

$$P = \ln A;$$

$$Q = -\frac{E_a}{R};$$

$$x = \frac{1}{T};$$

$$R = n;$$

$$z = \ln \left[\frac{w - w_0}{w_0 - w_f} \right].$$

Todas as constantes acima (P, Q e R) podem ser estimadas usando uma regressão de multilinear através dos dados obtidos na análise termogravimétrica.

2.2 Experimental

Os caroços de açaí utilizados na análise foram recolhidos, triturados (até obter partículas com diâmetro médio de 0,5 mm) e armazenados inicialmente num forno de temperatura constante a 110 °C, considerando que é necessário ter um teor de umidade inferior a 15% neste tipo de experiência.

A cada sete dias, pequenas amostras de biomassa foram retiradas para as análises termogravimétricas, mantendo o restante do material fora da estufa durante o menor tempo possível.

As análises de TG foram realizadas numa balança termogravimétrica modelo F1 Libra Netzsch TG 209, alternando entre 10 °C min⁻¹ em uma semana, e na semana seguinte para razões de aquecimento de 5, 10 e 15 °C min⁻¹, respectivamente. Foi utilizada atmosfera inerte (N₂) com fluxo de 40 mL min⁻¹, a fim de evitar o processo de combustão e garantir que a amostra se decompõe unicamente por efeito da temperatura do meio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise termogravimétrica permite a análise de várias propriedades da composição do material (Figura 1). As etapas que constituem a decomposição da biomassa são: decomposição da hemicelulose, representada pela zona 1 e decomposição de celulose, na zona 2. É interessante notar que concentrações elevadas de celulose e hemicelulose tendem a gerar um nível mais elevado de energia liberada durante a combustão.

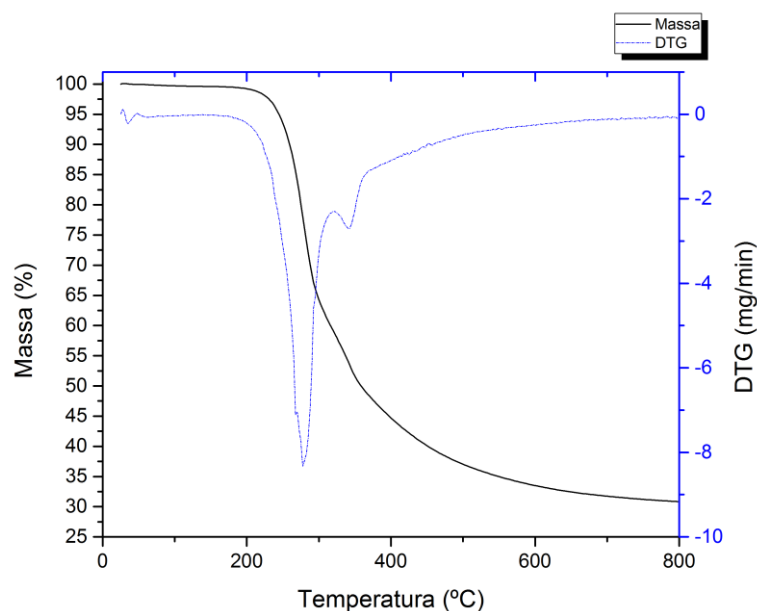


Figura 1. Curva TG/DTG de amostra de caroço de açaí

A Figura 2 apresenta a variação das energias de ativação de cada zona de acordo com o tempo de envelhecimento acelerado. Alguns dados dispersos estão presentes nas ilustrações, não permitindo um bom ajuste entre os dados. No entanto, fica clara a queda dos níveis de energia de ativação da zona 2 (degradação de celulose). A zona 1 sofreu baixa variação da energia de ativação no período.

A variação observada na zona 2 é maior do que o esperado para ensaios de envelhecimento (cerca de 20%), como as amostras apresentaram valores de 60-80 kJ mol^{-1} e inicialmente 20-40 kJ mol^{-1} após vários dias. A tabela completa obtida através dos parâmetros de Arrhenius pode ser observada abaixo.

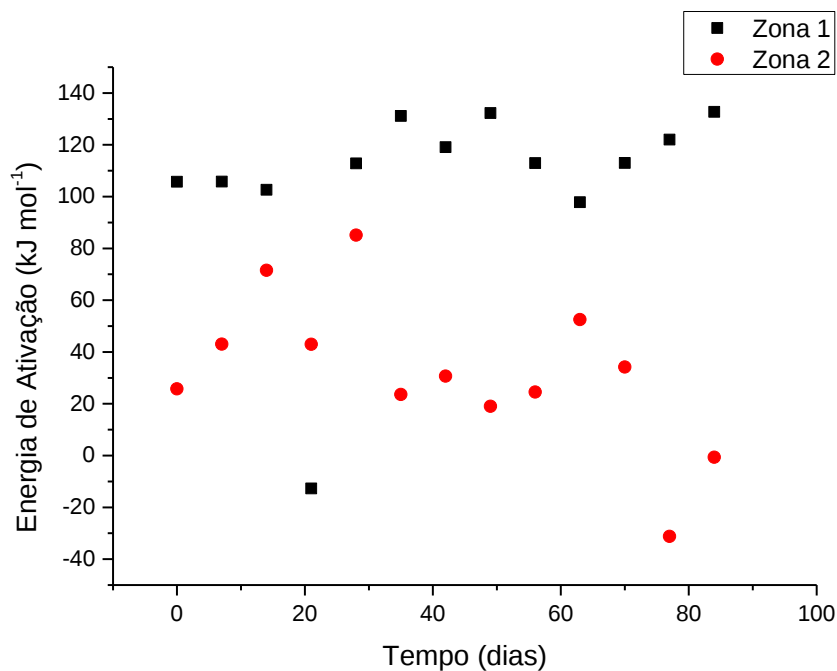


Figura 2. Variação da energia de ativação durante o envelhecimento acelerado das amostras.

Tabela 1. Resultados obtidos pelo método Isoconversional

Tempo (dias)	Zona	A (s^{-1})	Ea (kJ mol^{-1})	n
0	1	2,24E+10	105,744	0,91
0	2	3,34E+02	25,752	0,33
7	1	1,34E+10	105,822	0,96
7	2	8,80E+03	43,022	0,39
14	1	8,93E+09	102,622	0,84
14	2	2,91E+06	71,519	0,45
21	1	2,01E-03	-12,697	0,62
21	2	4,32E+03	42,970	0,38
28	1	1,13E+11	112,802	0,95
28	2	4,57E+07	85,119	0,48
35	1	5,99E+12	131,145	1,09
35	2	1,57E+02	23,615	0,20
42	1	3,19E+11	119,073	1,05
42	2	5,31E+02	30,667	0,31
49	1	6,24E+12	132,282	1,12
49	2	4,63E+01	19,013	0,16

56	1	1,16E+11	112,938	0,90
56	2	2,66E+02	24,543	0,27
63	1	1,45E+09	97,847	-2,07
63	2	4,00E+04	52,496	0,31
70	1	7,97E+10	113,014	0,91
70	2	1,18E+03	34,168	0,31
77	1	7,29E+11	122,031	1,02
77	2	1,73E-03	-31,208	0,03
84	1	7,21E+12	132,747	1,00
84	2	7,24E-01	-0,643	0,18

Os parâmetros cinéticos sofreram variações significativas ao longo do tempo de envelhecimento. Não há correlação ou tendência aparente, contudo, observa-se nas Figuras 1 e 2 um claro comportamento de queda da energia de ativação para a decomposição da água e da celulose. A hemicelulose apresenta energia de ativação aparentemente constante ao longo do tempo.

A variação nos resultados pode ser devida à não-homogeneidade da estrutura molecular da amostra, de sua superfície ao centro. Os caroços de açaí sofreram mais efeito do envelhecimento em sua superfície, mas para a realização das análises, foram micronizados e certa parte do pó foi utilizada na análise. Possivelmente, a distribuição das amostras não estava homogênea, apresentando a variação observada na figura 1.

Os métodos de Ozawa e Kissinger apresentaram melhores resultados em relação a variação da energia de ativação. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos por ambos os métodos e a Figura 2 mostra as variações e equações para ambas as zonas 1 e 2.

A energia de ativação da decomposição hemicelulose variou linearmente com o tempo dentro do forno, enquanto a decomposição da celulose apresentou uma variação polinomial. Todos os coeficientes de determinação são maiores que 0,93, possibilitando a determinação de uma equação para simular e avaliar este parâmetro através do tempo.

Tabela 2 – Determinação da energia de ativação de acordo com métodos de Ozawa e Kissinger

Tempo (dias)	Zona	Ea (kJ mol ⁻¹)	
		Ozawa	Kissinger
0	2	132,81	129,59
14		124,60	121,18
24		112,16	107,90
38		90,38	85,10
52		90,32	84,76
0	3	157,06	153,05
14		152,37	148,16
24		143,40	138,45
38		111,98	105,42
52		41,80	31,96

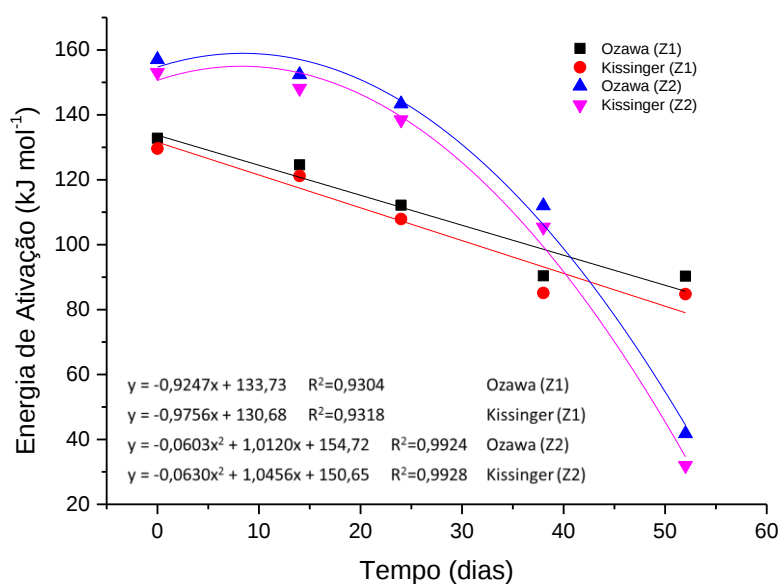


Figura 3. Variação da energia de ativação (Ozawa e Kissinger)

Diferentemente dos resultados obtidos pelo método isoconversional, o comportamento observado pelos métodos de Ozawa e Kissinger apresentaram uma visível tendência de queda ao longo do tempo. A energia de ativação do processo de decomposição da hemicelulose diminui linearmente, sofrendo queda de aproximadamente 30% após 52 dias em processo de envelhecimento acelerado. No caso da decomposição da celulose, a energia de ativação sofreu queda com tendência polinomial de ordem 2, demonstrando queda de 70% em relação à energia de ativação inicial.

É interessante notar que, além da energia de ativação, o fator de frequência e a ordem de reação também apresentaram um comportamento de queda ao longo do estudo. Este comportamento demonstra claramente que a amostra sofreu efeitos consideráveis de envelhecimento ao longo do teste, possivelmente pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias orgânicas, quebra de moléculas poliméricas em espécies menores, de menor energia de volatilização, causando enrijecimento e fragilização da estrutura. Como consequência, nota-se pela queda nos parâmetros cinéticos que há maior facilidade de iniciar reações com o material envelhecido, sejam elas de decomposição ou combustão, ou seja, houve aumento significativo da reatividade da biomassa. Em termos de cinética, novos mecanismos e reações de maior velocidade estão disponíveis, conforme a diminuição da cadeia e aumento de ligações e sítios ativos.

A diferença principal entre os métodos é devida à necessidade de realização de ensaios em diversas razões de aquecimento para os métodos de ozawa e kissinger, enquanto para o método isoconversional apenas uma projeção linear de uma razão de aquecimento gera os resultados do ensaio. A utilização de diversas razões de aquecimento minimiza os efeitos de não-homogeneidade das amostras e da consideração de processo de primeira ordem, bastante inconsistente para várias etapas da decomposição do material.

4. CONCLUSÃO

Os parâmetros cinéticos para a decomposição térmica de amostras de caroços de açaí foram obtidos com a degradação de hemicelulose e de celulose, de acordo com três métodos de análise dos dados obtidos com as respectivas curvas TG e DTG. As amostras foram submetidas a um ensaio de envelhecimento acelerado, para analisar a variação dos parâmetros de Arrhenius ao longo do tempo. Embora os cálculos gerados pelo método isoconversional tenha gerado dados dispersos, foi possível observar as variações em cada zona. Os métodos de Ozawa e Kissinger, no entanto, apresentaram boas variações com ajustes lineares e polinomiais, permitindo outras avaliações. A energia de ativação para ambas as zonas 1 e 2 sofreu redução de 30% e 70% respectivamente, diminuindo grandemente a energia necessária para inflamar as amostras e aumentando também o perigo de armazenar este material por largos períodos, especialmente em ambientes quentes.

5. REFERÊNCIAS

- Lora, E. E., Cortez, L. A. B., Gomez, E. O., 2008, "Biomassa para energia" Campinas, Unicamp.
 Rosillo-Calle, F., Bajay, S. V., Rothman, H., 2005, "Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira", 2. ed. Campinas, Unicamp.
 Boyle, G., 2012, "Renewable energy: power for a sustainable future", 3rd ed. Oxford, England: Oxford University Press.

- Goldemberg, J., Lucon, O., 2011, “Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento”, 3. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- Gonçalves, R. F. B., Silva, M. O., Guerra, D. R. S., Nogueira, M. F. M., 2015, “Evaluation of briquettes made from amazonian biomass waste”, of Vilarinho, Castro & Russo. (Org.). Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities. 1ed. London, UK: Taylor & Francis Group / CRC Press/Balkema,, v. 1, p. 103
- Gonçalves, R. F. B., Rocco, J. A. F. F., Iha, K., 2013, “Thermal Decomposition Kinetics of Aged Solid Propellant Based on Ammonium Perchlorate AP/HTPB Binder”, of Amal Ali Elkordy. (Org.). Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, 1ed: Intech, p. 1-474. 107.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J., 2016, “Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, Renewable and Sustainable Energy Reviews”, Vol. 57, Pages 1126–1140.
- Manolis, E. N., Zagas, T. D., Poravou, C. A., Zagas, D. T., 2016, “Biomass assessment for sustainable bioenergy utilization in a Mediterranean forest ecosystem in northwest Greece, Ecological Engineering”, Vol. 91, pp. 537–544
- Ozawa, T., “Bulletin of the Chemical Society of Japan”, 38 (1965) 1881
- Russel, John B., 1994, “Química geral”, 2. ed. São Paulo, Brazil.
- Farinas C. S., Santos R. R. M., Neto V. B., Pessoa J. D. C., 2009,, “Aproveitamento do Caroço do Açaí como Substrato para a Produção de Enzimas por Fermentação em Estado Sólido”, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento São Carlos, SP.

6. RESPONSABILIDADE AUTORAL

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho. ”

AGING STUDIES OF AMAZONIAN BIOMASS SAMPLES USING THERMOGRAVIMETRY

Ananda Melo da Rocha, ananda-melo@live.com¹

Alan Nogueira Carneiro, alancarneiro90@hotmail.com¹

Rene Francisco Boschi Gonçalves, renefbg@gmail.com¹

¹ Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará (UFPA) – Rua Augusto Correa, 01 – 66075-110 – Belém/PA

Abstract. For the last century, many different accelerated aging procedures and evaluation methods have been proposed for predicting and evaluating the stability of different materials. However, there is lack of knowledge on the kinetic parameters for biomass, nowadays used as replacement for fuel coals. The present study shows an aging study of açai berry cores, commonly found as waste in Amazonia, for evaluating the decrease on the activation energy for the material combustion. This study is important to evaluate a shelf-life for the material, avoiding auto-ignition and guaranteeing a safe storage and handling. Based on thermogravimetric methods (Ozawa and Kissinger), the TG curves were obtained for several heating rates, and the Arrhenius parameters were then calculated using the maximum temperature observed in the DTG. The procedure consists of keeping the samples in an oven at a constant temperature of 110 °C for three months. Every 7 days, samples were collected for TG analysis. Every 7 days, samples were collected for TG analysis in three different heating rates (5, 10 and 15 °C min⁻¹). The results show a decrease of approximately 50% of the biomass activation energy. This indicates an acceleration of decomposition reactions of hemicellulose/cellulose present in the biomass, probably due to formation of crosslinks in the molecular network and also some preliminary decomposition of the constituents in smaller molecules.

Keywords: biomass, açai, thermogravimetry, aging analysis.