

ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DE CELULOSE POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DE ALTA PRESSÃO

STUDY OF KINETIC CELLULOSE PYROLYSIS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS UNDER ELEVATED PRESSURE

Alfredo NAPOLI¹; Philippe GALLET²; Nabila BOUTAHAR³

RESUMO - A biomassa florestal lignocelulósica é uma das principais fontes de energia renováveis no mundo. O carbono vegetal gerado pela natureza através da fotossíntese pode potencialmente ser considerado como um vetor energético neutro do ponto de vista das emissões de gases de efeito estufa, desde que produzido através de plantações sustentáveis. A celulose é o principal componente da biomassa (50% em base seca) e sua conversão em energia de alta densidade como o carvão vegetal, é relativamente baixa (< 15%). Este trabalho tem como finalidade, apresentar os primeiros resultados do estudo cinético da pirólise de celulose pela técnica de análise termogravimétrica em alta pressão (ATG-AP). Os objetivos são (i) avaliar a influência da pressão sobre a cinética da reação da pirólise e, (ii) determinar o rendimento final em carvão vegetal. Depois de uma breve apresentação do equipamento desenvolvido no laboratório, uma descrição mais detalhada é feita tendo em consideração as dificuldades técnicas para medir o peso em condições de alta pressão (efeito de Arquimedes). O trabalho foi realizado com amostras de microcristalina sigmacell celulose type 50 de Sigma-Aldrich (30 mg), com condições de pressão entre 0,1 MPa e 1 MPa, a uma taxa constante de aquecimento até 1000° C. A atmosfera inerte necessária para manter as condições de pirólise foram obtidas através da vazão constante do gás nitrogênio (30 ml/min). Os resultados indicam um aumento importante (>60%) no rendimento de carvão vegetal em comparação com as condições atmosféricas de pirólise e sugere um envolvimento significativo das reações secundárias de pirólise.

Palavras-chave: processos termoquímicos, carvão vegetal, biorefinaria.

ABSTRACT - Forestry lignocellulosic biomass is a major renewable energy sources in the world. Carbon generated by Nature through photosynthesis process, could potentially be considered as a neutral energy carrier in term of the greenhouse gas emissions, if it is produced through sustainable plantations use. Cellulose is the main component of biomass (50% in weight on a dry basis) and its conversion into high density energy carrier like charcoal, gives relatively low charcoal yield (< 15%). This paper aims to present our first results of the cellulose pyrolysis kinetic study at elevated pressure by specific Thermogravimetric Analysis (TGA). The aims are (i) to assess the influence of pressure on the pyrolysis reaction kinetics and, (ii) to determine charcoal yield benefit. After a brief presentation of the equipment developed in the laboratory, a more detailed description is done about the treatment of the technical constraints like weigh measurement at elevated pressure (buoyancy). The work was done with commercial microcrystalline Sigmacell cellulose type 50 (30 mg) provided by Sigma-Aldrich, for pressure conditions between 0.1 MPa and 1 MPa, and at a constant heating rate up to 1000 °C. The inert atmosphere conditions were performed by carrying in constant nitrogen gas flow rate (30ml/min). The results indicate a significant

¹ Professor visitante do Departamento de Ciências Florestais da UFLA, CIRAD, alfredo.napoli@cirad.fr

² Pesquisador da Unidade de Pesquisa Produção e uso das madeiras tropicais, CIRAD, philippe.gallet@cirad.fr

³ Técnico da Unidade de Pesquisa Produção e uso das madeiras tropicais, CIRAD, nabila.boutahar@cirad.fr

increase (>60%) of the charcoal yield compared to atmospheric condition results and suggest a significant involvement of secondary pyrolysis reactions.

Keywords: thermochemical processes, charcoal, Biorefinery.

INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero orgânico mais importante na terra e representa uma substância natural renovável das mais abundantes (DEMIRBA, 2001). Esta posição lhe dá múltiplos usos na área de energia renovável, tanto em combustão, como em pirólise lenta, em pirólise flash ou em gaseificação. Nesta área, a pirólise é um passo essencial pois atua como um processo preliminar em qualquer processo de conversão termoquímica (DEMIRBA, 2001; BRIDGEWATER, 1999).

Muitos estudos sobre a cinética de celulose têm sido realizados nas últimas décadas (GRONLI et al., 1999, MOK e ANTAL, 1983; STENSENG et al., 2001). O mecanismo de decomposição o mais escolhido tem com base o modelo de Shaizadeh Broido (BROIDO e NELSON, 1975) com duas fases. Estes autores descrevem uma primeira fase a baixa temperatura correspondente a uma despolimerização com pequena perda de massa e a produção de um composto de celulose “anidro ou ativa”. Em altas temperaturas, a decomposição segue dois diagramas competitivos como indicado na Figura 1.

A reação cinética 1 aparece para temperaturas até 300 ° C e corresponde a reações de desidratação, rearranjo estrutural com a formação de grupos carbonila, das moléculas de H₂O, de CO₂, de CO e do carvão sólido. A fase 2, que ocorre em temperaturas mais altas, correspondente à despolimerização de celulose via as cadeias finais e produz principalmente volátil primário, incluindo o componente principal levoglucosan. Posteriormente, o carvão formado na superfície através da reação cinética da fase 1 age como isolante termico e reduz a pirólise de celulose, limitando a transferência de calor.

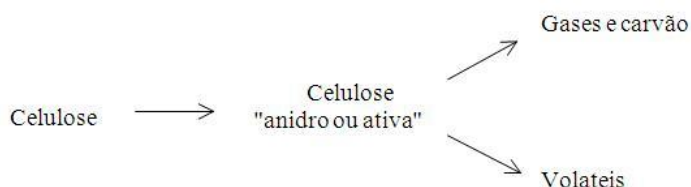


Figura 1 - O esquema de Broido-Shafizadeh para as principais etapas de pirólise da cellulose.

Muitos estudos focam sobre a cinética da pirólise de celulose, porém, estes têm sido geralmente realizados à pressão atmosférica. Existem poucos estudos que abordam a cinética da pirólise de celulose em alta pressão. No início, foram realizados estudos para aumentar o rendimento da pirólise. Neste sentido, alguns autores começaram a estudar os mecanismos secundário de reação da pirólise (ANTAL et al.; 1998; ANTAL; VARHEGYI, 1995). A pressão de pirólise parece ser um parâmetro importante. Mok et al. (1992) indica que a pressão aumenta o rendimento em carvão. Estes resultados foram posteriormente confirmados por Richard e Antal (1993). Isso levanta a questão da interpretação e da compreensão dos fenômenos que regem a produção de carvão vegetal. Temos o direito de fazer as perguntas sobre a natureza desses fenômenos. Será que as cinéticas de decomposição dos componentes principais mudaram? Ou então, será que a transferência de calor e/ou de massa consegue melhorar as reações à alta pressão? Finalmente, será que as reações secundárias de pirólise são favorecidas a altas pressões para a produção de carvão vegetal?