

Estudio del mecanismo de pirólisis de residuos de yuca mediante análisis termogravimétrico acoplado a la espectroscopia infrarroja

Estudo do mecanismo de pirólise de resíduos de mandioca por meio de análise termogravimétrica acoplada à espectroscopia no infravermelho

Study of the Mechanism of Pyrolysis of Cassava Residues Through Thermogravimetric Analysis Coupled to Infrared Spectroscopy

Katherine Pugliese Barbosa ^a
Loraine I. Dávila Caro ^b
York Castillo Santiago ^c
Alberto R. Albis Arrieta ^d
Diego M. Yepes Maya ^b
Angie L. Espinosa Sarmiento ^b
Juan B. Restrepo Betancourt ^d

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, kt.pugliese@gmail.com / 20550-900., Brasil.

^b Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Lorainedavilac@gmail.com diegoyepes@unifei.edu.br, angieespinosa@unifei.edu.br, / 35903-087, Brasil.

^c Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, yorkcastillos@gmail.com/ 24210-240, Brasil.

^d Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co, juanrestrepo@mail.uniatlantico.edu.co, / 081007, Colombia.

Resumen— En el presente trabajo se realizó la pirólisis de residuos de yuca mediante análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los residuos de biomasa de partida se caracterizaron a partir del poder calorífico, análisis inmediato y elemental. Los experimentos se realizaron utilizando tres velocidades de calentamiento (50, 75 y 100 K/min) en atmósfera inerte con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente (~25 °C) hasta 900 °C. Los resultados de la caracterización inicial mostraron que el bajo contenido en cenizas del 1,8% en masa y el alto poder calorífico de 15,2 MJ/kg, hacen de este residuo un candidato potencial para el uso energético. Durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte, los residuos de yuca experimentaron un evento principal de pérdida de masa a 339,57 °C para 50 y 75 K/min y un desplazamiento de 34 °C cuando se trató la muestra a 100 K/min. En los perfiles termogravimétricos, las muestras tratadas a 50 y 75 K/min tienen un comportamiento similar, sin embargo, se encontró una mayor pérdida de masa cuando la muestra se somete a 50 K/min, resultando en un 12,15% del char, sin embargo, a 50 K/min la tasa de descomposición es menor en el evento principal en comparación con las otras tasas de calentamiento más altas. Al analizar los espectros FTIR, se detectó la formación de bandas de estiramiento de CO₂, metano, grupo hidroxilo, metoxi y carboxilo asignadas a alcoholes, éteres y ácidos carboxílicos, respectivamente, producto de la descomposición de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Palabras clave— Residuos de biomasa, yuca, TG-DTG, FTIR, pirólisis.

Abstract— In the present work, pyrolysis of cassava residues was carried out through thermogravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The starting biomass residues were characterized based on calorific value, immediate and elementary analysis. The experiments were carried out using three heating rates (50, 75 and 100 K/min) in an inert atmosphere with a heating ramp from room temperature (~25 °C) to 900 °C. Initial characterization results showed that the low ash content of 1.8% by mass and the high calorific value of 15.2 MJ/kg make this residue a potential candidate for energy use. During the heat treatment in an inert atmosphere, the cassava residue experienced a main event of mass loss at 339.57 °C for 50 and 75 K/min and displacement by 34 °C when treating the sample at 100 K/min. In the thermogravimetric profiles, the samples treated at 50 and 75 K/min have similar behaviors, however, a greater loss of mass was found when the sample is submitted to 50 K/min, resulting in 12.15% of the carbonized, however at 50 K/min the decomposition rate is lower in the main event compared to the other higher heating rates. By analyzing the FTIR spectra, it was detected the formation of CO₂, methane, stretching bands of the hydroxyl, methoxy and carboxyl groups attributed to alcohols, ethers and carboxylic acids, respectively, decomposition product of cellulose, hemicellulose and lignin.

Keywords— Biomass residues, cassava, TG-DTG, FTIR, pyrolysis

Resumo— No presente trabalho foi realizada a pirólise dos resíduos de mandioca através de análise termogravimétrica acoplada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resíduos da biomassa de partida foram caracterizados a partir de poder calorífico, análise imediata e elemental. Os experimentos foram realizados usando três taxas de aquecimento (50, 75 e 100 K/min) em uma atmosfera inerte com uma rampa de aquecimento desde a temperatura ambiente (~25 °C) até 900 °C.. Os resultados da caracterização inicial mostraram que o baixo teor de cinzas do 1.8% em massa e o alto poder calorífico de 15.2 MJ/kg, fazem esse resíduo um candidato potencial para uso energético. Durante o tratamento térmico em atmosfera inerte, o resíduo de mandioca experimentou um evento principal de perda de massa a 339.57 °C para 50 e 75 K/min e se deslocou 34 °C ao tratar a amostra a 100 K/min. Nos perfis termogravimétricos, as amostras tratadas a 50 e 75 K/min possuem comportamentos similares, porém, encontrou-se uma maior perda de massa quando a amostra é submetida a 50 K/min, resultando em 12,15% do carbonizado, no entanto a 50 K/min a taxa de decomposição é menor no evento principal comparado com as outras taxas de aquecimento mais alta. Ao analisar os espectros de FTIR, detectou-se a formação de CO₂, metano, bandas de estiramento do grupo hidroxila, metoxi e carboxila atribuídas a álcoois, éteres e ácidos carboxílicos, respectivamente, produto da decomposição da celulose, hemicelulose e lignina.

Palavras chave— Resíduos de biomassa, mandioca, TG-DTG, FTIR, pirólise

I. INTRODUCCIÓN

A biomassa está composta por três grandes biopolímeros naturais: celulose, hemicelulose e lignina ¹. Não obstante, a utilização da biomassa como matéria-prima para a produção de biocombustíveis exige reduzir a complexidade dos biopolímeros que a compõem e transformá-los em moléculas mais simples.

A variedade de produtos químicos, biocombustíveis e energia a partir da biomassa, leva a uma grande diversidade de moléculas químicas, com características energéticas, representadas em novos processos mais eficientes e com menor impacto ambiental ². Além desse, a disponibilidade da biomassa lignocelulósica de resíduos agroindustriais representa um potencial para o desenvolvimento e implementação de tecnologias renováveis ³.

Nos últimos anos, o interesse do aproveitamento da biomassa como fonte de energia renovável, principalmente através das rotas de conversão termoquímica tem incrementado ^{4,5}. Entre essas tecnologias, pode-se destacar a pirólise, a qual econômica de transforma biomassa em bio-óleo, biochar e gases não condensáveis ⁶.

Sabendo que as características dos bioprodutos gerados pela pirólise rápida dependem das condições de operação e da matéria prima utilizada, este estudo tenta examinar as propriedades térmicas do material

lignocelulósica de resíduos provenientes do processo de produção do amido, correspondente principalmente à casca de mandioca, a partir das contribuições dos perfis térmicos da biomassa usando um TGA. É também um dos objetivos analisar os gases evoluídos em tempo real usando FTIR durante a pirólise.

II. METODOLOGIA

A) Materiais

A biomassa selecionada provém dos resíduos da indústria de amido no departamento de Sucre, Colômbia, especificamente da casca de mandioca (*Manihot esculenta*). A biomassa foi homogeneizada até obter um tamanho de partícula <150 µm. A caracterização da amostra foi realizada de acordo com as normas internacionais para análise imediata e elementar. Na análise imediata foram determinados o teor de umidade total, cinzas, matéria volátil e carbono fixo usando a norma ASTM D5142-90. Na análise elementar, foram quantificados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio (ASTM E777-17a, ASTM E778-15 e oxigênio por diferença) e enxofre total (ASTM E775). O poder calorífico foi determinado seguindo a norma ASTM E711.

B) Tratamento térmico

A pirólise da biomassa foi degradada termicamente em atmosfera inerte usando um analisador térmico SETSYS

EVOLUTION TGA-DTA/DSC no modo TG. 10-20 mg de amostra foram colocados em um suporte de amostra de alumina. O hélio foi utilizado como gás de arraste com vazão de 30 ml/min e três taxas de aquecimento (50, 75 e 100 K/min) foram avaliadas em uma faixa de temperatura entre a temperatura ambiente (~25 °C) e 900 °C. O equipamento permite acoplamento simultâneo com FTIR para a identificação dos gases de decomposição durante o tratamento térmico, o equipamento IRAFFINITY-1 trabalhou com uma faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} e no modo de absorbância.

III. RESULTADOS

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir da análise imediata, elemental e poder calorífico da biomassa residual.

Tabela 1. Caracterização inicial dos resíduos de mandioca.

Análise imediata (% massa)		
	Base úmida	Base seca
Umidade	10.93	---
Cinza	1.66	1.86
Matéria volátil	71.49	80.26
Carbono fixo	15.92	17.88
Poder calorífico superior (MJ/kg)		15.2
Análise elemental (% massa)		
	Base seca	
Carbono	44.91	
Hidrogênio	7.15	
Nitrogênio	1.23	
Enxofre	3.30	
Oxigênio	41.55	

Fonte: Autor.

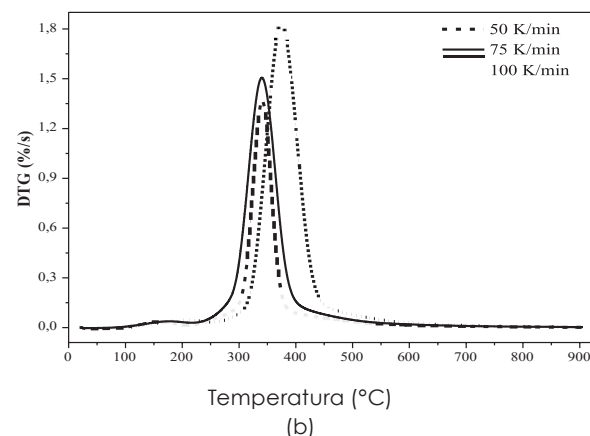
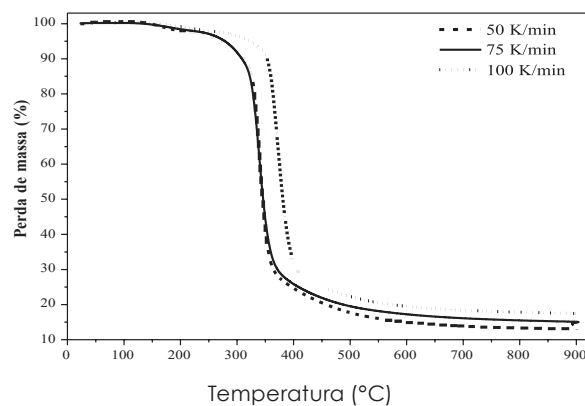


Fig. 1. Perfil termogravimétrico (TG) e térmico diferencial (DTG) da amostra de biomassa

Esses resultados demonstram um material com potencial para aplicação em processos termoquímicos de conversão de energia, como pirólise, combustão ou gaseificação devido ao seu elevado teor volátil (80.26%), baixo teor de cinzas e propriedades energéticas semelhantes à biomassas convencionais.

Com relação ao tratamento térmico, a Fig. 1 mostra o perfil termogravimétrico (TG) e térmico diferencial (DTG) da amostra de biomassa tratada nas diferentes taxas de aquecimento, onde no eixo das ordenadas é a porcentagem de perda de massa (%) para TG e o

DTG em unidades de %/s, todos normalizados para facilitar a comparação.

De acordo com a Fig.1(a) as curvas TG da amostra tratada a 50 e 75 K/min apresentam um comportamento similar, no entanto as perdas de massa são maiores quando a amostra é tratada a 50 K/min, finalizando a pirólise em um carbonizado de 12.5% em massa; para as velocidades de 75 e 100 K/min o carbonizado corresponde a 14.16% e 17.44%, respectivamente. Também é possível observar nas curvas TG que o evento de perda de massa da amostra tratada a 100 K/min está deslocada para temperaturas maiores comparado com as taxas de aquecimento menores. Isso é mais evidente nas curvas DTG da Fig. 1(b).

Os perfis DTG mostraram um único evento de perda de massa para as diferentes velocidades de aquecimento, o que indica uma única etapa de decomposição térmica durante a pirólise dos resíduos de mandioca.

A desvolatilização da biomassa é o resultado da decomposição de seus três principais componentes, celulose, hemicelulose e lignina ⁷. Em geral, os três componentes simultaneamente não são claramente definidos como eventos independentes, mas aparecem nas curvas DTG como um único evento para os resíduos de mandioca.

Fig. 1. TG (a) e DTG (b) de resíduos de mandioca durante a pirólise em diferentes taxas de aquecimento. Fonte: Autor.

Neste sentido, a 100 K/min a temperatura pico do evento atribuído à composição de lignocelulose se desloca 34 °C para temperaturas maiores durante a pirólise comparado com a temperatura pico da taxa de aquecimento mais baixa. A Tabela 2 mostra informação mais detalhada sobre as temperaturas características como temperatura de início e final de reação (Ti e Tf, respectivamente), temperatura pico (Tp) e velocidade de decomposição (DTG) da biomassa tratada às diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 2. Parâmetros deduzidos das curvas TG e DTG da pirólise de resíduos de mandioca.

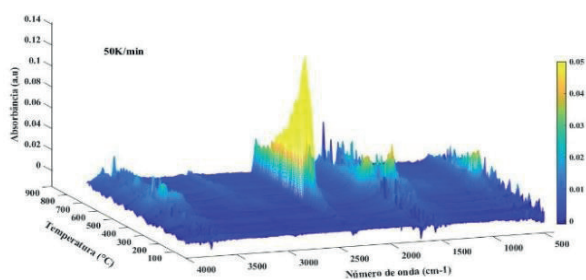
	Ti (°C)	Tf (°C)	Tp (°C)	DTG (%/s)
50 K/min	281.32	347.77	339.57	1.36
75 K/min	280.56	347.67	339.57	1.50
100 K/min	315.52	389.41	373.57	1.83

Fonte: Autor.

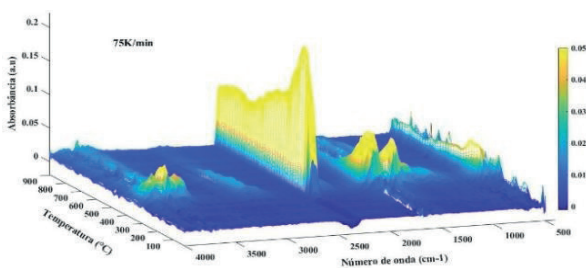
Os DTG informados na Tabela 2 evidenciam que com o aumento da velocidade de aquecimento houve um aumento da velocidade de decomposição no principal evento de perda de massa. O aquecimento rápido poderia impor uma taxa de decomposição mais rápida; o gráfico da curva DTG indicou que

A pirólise com maior taxa de aquecimento proporcionou maior taxa de decomposição e maiores faixas de temperatura de decomposição. Aumentar a taxa de aquecimento poderia causar um gradiente de temperatura maior entre a superfície e o interior das partículas, levando a uma temperatura média mais baixa no interior da partícula para a mesma temperatura de pirólise e, assim, deslocando a temperatura pico de decomposição no ponto máximo em uma temperatura mais alta ⁸.

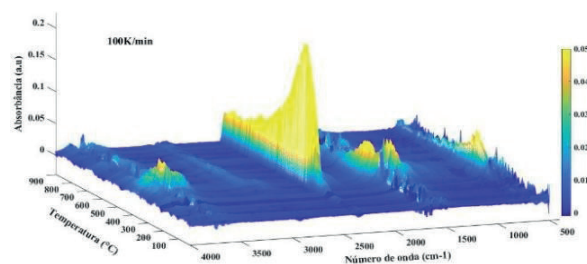
Por outro lado, os espectros de FTIR de resíduos de mandioca são mostrados na Fig. 2 a 50, 75 e 100 K/min. A Fig. 2 indica a evolução dos produtos gasosos durante a pirólise em função do número de onda e da temperatura. Os gases de decomposição são observados na faixa de temperatura ambiente até 900 °C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Espectros IR de gases volatilizados durante a pirólise de biomassa a taxas de aquecimento de 50, 75 e 100 K/min.

As bandas de absorção ao redor dos picos localizados entre 3990 e 3566 cm^{-1} possivelmente indicando a presença do grupo hidroxila, bem como as bandas características observadas em 1858-1304 cm^{-1} . Estas bandas indicam os diferentes tipos de grupos O-H associados que podem estar presentes nesta zona: como água, grupos carboxílicos, álcoois ou combinações destes ⁹. A presença de grupos hidroxilos na sua máxima absorção aparece entre 200 e 400 °C a 50 e 70 K/min e na amostra tratada a 100 K/min as bandas de estiramento deste grupo são mais intensas e se estendem até 500 °C.

Encontrou-se também que com o aumento da taxa de aquecimento é possível identificar vibrações de baixa intensidade associadas ao estiramento do grupo metilo (CH_3) simples como metano. A faixa de 3029-2650 cm^{-1} corresponde às vibrações de tensão da ligação C-H em alcanos e geralmente indica a presença do grupo metil em duas bandas, simétrica e assimétrica ¹⁰. Essas bandas de pouca intensidade aparecem entre 300 e 600 °C aproximadamente em todas as

taxas de aquecimento trabalhadas, sendo mais evidente nas taxas de aquecimento mais altas.

Para todas as taxas de aquecimento, os maiores picos de absorção estão associados à liberação de CO₂, que pode ser identificada pela existência única de bandas características em 2350 cm⁻¹ e 665 cm⁻¹ ¹¹; a evolução desse gás aumenta com a temperatura de pirólise da biomassa, atingindo sua máxima produção em 339 °C com absorbância de 1.36 para 50 K/min, a 340 °C com absorbância de 1.50 para 75 K/min e 370°C e uma absorbância de 1.83 para 100 K/min, sua evolução foi mantida ao longo do tratamento térmico.

IV. CONCLUSÃO

De acordo com as curvas TG-DTG da pirólise de resíduos de biomassa, as amostras sofreram um único evento de perda de massa associado à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina.

Verificou-se também que, as temperaturas iniciais, temperaturas finais e temperaturas máximas de reação mudaram para temperaturas mais altas à medida que a taxa de aquecimento aumentava.

Os valores finais de carbonização foram maiores para a velocidade de 100 K/min, seguido de 75 K/min e a 50 K/min registrou maior perda de massa.

A análise de FTIR identificou a presença de grupos hidroxilo e metilo, bem como uma absorção máxima das espécies de CO₂ atribuída ao pico com maior perda de massa durante a pirólise.

Os resultados sugerem que os resíduos da mandioca são potencialmente aproveitáveis para geração de energia por meio de processos térmicos.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico –CNPq., Brasil pelo apoio financeiro do projeto nro. 403582/2021-0; Chamada CNPq/MCTI/FNDCT N° 18/2021 - Faixa A - Grupos Emergentes.

L. Dávila Caro, agradece também a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudos de mestrado.

VI. REFERENCIAS

- [1] Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, Karishma S, Vo DVN. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol.* 2022;344(PB):126203. doi:10.1016/j.biortech.2021.126203
- [2] Tursi A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Res J.*

- 2019;6(2):962-979. doi:10.18331/BRJ2019.6.2.3
- [3] Okolie JA, Nanda S, Dalai AK, Kozinski JA. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization*. 2021;12(5):2145-2169. doi:10.1007/s12649-020-01123-0
- [4] Poveda-Giraldo JA, Solarte-Toro JC, Cardona Alzate CA. The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;138(January):110688. doi:10.1016/j.rser.2020.110688
- [5] Lepage T, Kammoun M, Schmetz Q, Richel A. Biomass-to- hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*. 2021;144(November 2020):105920. doi:10.1016/j.biombioe.2020.105920
- [6] Alhazmi H, Loy ACM. A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: Current and future trends. *Bioresour Technol Reports*. 2021;14(March):100682. doi:10.1016/j.biteb.2021.100682
- [7] Nanduri A, Kulkarni SS, Mills PL. Experimental techniques to gain mechanistic insight into fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A state-of-the-art review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021;148(July 2020):111262. doi:10.1016/j.rser.2021.111262
- [8] Weerachanchai P, Tangsathitkulchai C, Tansathitkulchai M. Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass. *Suranaree J Sci Technol*. 2010;17(4):387-400.
- [9] Huang H, Liu J, Liu H, Evrendilek F, Buyukada M. Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and by-products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses. *Energy Convers Manag*. 2020;207(February):112552. doi:10.1016/j.enconman.2020.112552
- [10] Larkin P. *INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY: PRINCIPLES AND SPECTRAL INTERPRETATION*. Vol 9. 1st ed. (Elsevier, ed.). Elsevier; 2011. doi:10.3390/rel9100297
- [11] Müsellim E, Tahir MH, Ahmad MS, Ceylan S. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Appl Therm Eng*. 2018;137(March):54-61. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050