

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA BLUME DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA VEGETAL PAU
FERRO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

PORTO ALEGRE

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIANA BLUME DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA BIOMASSA VEGETAL PAU
FERRO POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico - QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Luis Pereira
Dias

PORTO ALEGRE

2021

Juliana Blume de Oliveira

Avaliação Da Degradação Térmica Da Biomassa Vegetal Pau Ferro Por Análise Termogravimétrica (TGA)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias

Aprovado em:Porto Alegre, 21 de maio de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Julio Cesar Pacheco Vaghetti
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Klester dos Santos Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho a minha mãe Elisabete Blume que nos deixou há pouco tempo,
mas fez tanto por mim durante a sua vida. Obrigada por tudo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família e ao meu namorado Rafael, por sempre me apoiarem e incentivarem meus estudos.

Ao Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias e ao Alexandre Bazzo pela oportunidade e dedicação com o nosso trabalho. Agradeço também ao Julio Cesar Pacheco Vaghetti e ao Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) por todo suporte fornecido.

Aos meus amigos do ensino médio por estarem ao meu lado em todos os momentos, me apoiando e incentivando, o Bazinga será eterno. Especialmente a minha melhor amiga Nathalia pelo companheirismo, pois eu cheguei até aqui graças a nossas noites de estudo durante o ensino médio e todo incentivo que ela me forneceu.

A todos os amigos que fiz durante a graduação e que irei levar para a vida toda. Obrigada por todo companheirismo, toda força, todas horas de estudos, todas idas ao ru e todas as festas, vocês são inesquecíveis. Obrigada Natália, por ser minha primeira dupla na graduação e estar comigo durante todo o caminho. Obrigada Karen, minha última dupla na graduação e uma grande amiga. Obrigada Cinthia, pela parceria e apoio durante todos esses anos. Obrigada Billy, Guilherme e Vitor por todas as risadas, todos os momentos de estudo e todos os conselhos. Obrigada a todos que fizeram parte dessa jornada.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino gratuito e de qualidade. E, também, por todas as experiências vividas durante a graduação.

RESUMO

A *Caesalpinia ferrea*, também conhecida como pau-ferro, é uma árvore encontrada principalmente no Brasil e na Bolívia, sua madeira é amplamente utilizada na indústria de móveis e suas sementes na medicina popular. No entanto, estima-se que milhões de toneladas de resíduos dos seus frutos não comestíveis são gerados a cada ano. As fibras naturais encontradas nos frutos da *Caesalpinia ferrea* podem ser utilizadas em substituição às fibras sintéticas pois são provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, de baixo custo e provocam um menor impacto ambiental. O objetivo principal deste trabalho foi estudar os aspectos cinéticos e mecanísticos associados à degradação térmica do fruto não comestível de *Caesalpinia ferrea*, a fim de avaliar sua incorporação em materiais compósitos. A análise da composição química do material na forma de pó resultou: 14,5% de umidade, 5,0% de cinzas, 8,1% de extrativos de diclorometano, 23,1% de lignina, 49,3% de holocelulose, 28,8% de α -celulose e 20,5% de hemicelulose. Também foram feitas medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) da biomassa em diferentes pirólises isotérmicas (265, 313, 410 e 490 °C) nos quais se observaram os mesmos grupos funcionais. Com a análise térmica podemos ver que com o maior aumento da razão de aquecimento, a decomposição térmica passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. A partir das curvas de DTG concluímos que a ordem de degradação dos componentes da biomassa é: compostos de baixo peso molecular, hemicelulose, celulose e, por fim, lignina.

Palavras-chave: *Caesalpinia Ferrea*. Termogravimetria. TGA. FTIR. Compósito.

ABSTRACT

Caesalpinia ferrea, also known as ironwood, is a tree found mainly in Brazil and Bolivia, its wood is widely used in the furniture industry and its seeds in popular medicine. However, it is estimated that millions of tons of waste from its inedible fruits are generated each year. The natural fibers found in the inedible fruits of Caesalpinia ferrea can be used to replace synthetic fibers because they come from renewable, biodegradable, low-cost sources and cause less environmental impact. The main objective of this work was to study the kinetic and mechanistic aspects associated with the thermal degradation of the inedible fruit of Caesalpinia ferrea, in order to evaluate its incorporation in composite materials. The analysis of the chemical composition of the material in the form of a powder resulted: 14.5% moisture, 5.0% ash, 8.1% dichloromethane extracts, 23.1% lignin, 49.3% holocellulose, 28.8% α -cellulose and 20.5% hemicellulose. Infrared spectroscopy measurements with Fourier transform in the attenuated total reflectance mode (ATR-FTIR) of the biomass were also made in different isothermal pyrolysis (265, 313, 410 and 490 °C), in which the same functional groups were observed. With thermal analysis we can see that with the greatest increase in the heating rate, thermal decomposition starts to occur at higher temperatures. From the DTG curves we conclude that the order of degradation of the biomass components is: low molecular weight compounds, hemicellulose, cellulose and, finally, lignin.

Keywords: Caesalpinia Ferrea. Thermogravimetry. TGA. FTIR. Composite.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. OBJETIVO GERAL	10
1.1.1. Objetivos Específicos.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. MADEIRA.....	11
2.1.1 Celulose.....	11
2.1.2. Hemicelulose.....	13
2.1.3. Lignina.....	13
2.1.4. Extrativos E Substâncias Minerais.....	15
2.2. COMPÓSITOS.....	15
2.3. ANÁLISES.....	16
2.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	16
2.3.2. Termogravimetria (TG).....	17
2.4. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MADEIRA.....	17
2.4.1. Método de Friedman (FR)	19
2.4.2. Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	19
3. METODOLOGIA	21
3.1. MATERIAIS.....	21
3.2. MÉTODOS.....	21
3.2.1. Composição Química	21
3.2.2. Análise Estrutural e Morfológica.....	24
3.2.3. Análise Termogravimétrica.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	26
4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	27
4.3. COMPORTAMENTO TÉRMICO	28
5. AVALIAÇÃO DE CUSTOS	34
6. CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS	36

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da composição da parede celular vegetal. .	11
Figura 2 - Estrutura química do mero da celulose.....	12
Figura 3 - Modelo para a estruturação das fibras de celulose em regiões amorfas e cristalinas.	12
Figura 4 - Exemplos de monossacarídeos que compõem a hemicelulose: glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses).....	13
Figura 5 – a) Unidades precursoras da lignina; b) Estrutura proposta para a lignina.	14
Figura 6 – Espectros dos biocarvões nas temperaturas de 265, 313, 410 e 490°C. .	27
Figura 7 - Termogramas para a <i>Caesalpinia ferrea</i> nas diferentes taxas de aquecimento.....	29
Figura 8 - Curvas de DTG nas diferentes razões de aquecimento.....	30
Figura 9 - Dependência da energia de ativação e do fator pré-exponencial no grau de conversão para o uso de FR.	32
Figura 10 - Dependência da energia de ativação e do fator pré-exponencial no grau de conversão para o uso de KAS.....	32
Figura 11 - Efeito da pirólise na estabilidade térmica.....	33

1. INTRODUÇÃO

A árvore comumente conhecida como pau-ferro brasileiro (Pau Ferro) ou árvore do leopardo, nome científico *Caesalpinia ferrea*, família Leguminosae-Caesalpinoideae, é uma árvore encontrada principalmente no Brasil e na Bolívia (GAGNON *et al.*, 2013). *Caesalpinia ferrea* é uma subespécie de *Caesalpinia* que em seu limite mais extenso constitui um grupo pantropical de cerca de 150 espécies de cipós, arbustos e árvores, muitos dos quais crescem em solos áridos e especialmente nas florestas tropicais sazonalmente secas da América do Sul e Central (GAGNON *et al.*, 2013). As árvores *Caesalpinia ferrea* são de grande porte e apresentam abundante geração de frutos não comestíveis com formato de vagens de coloração marrom escura, os quais, recebem pouca atenção e, muitas vezes, são vistos apenas como um resíduo deixado no campo. As sementes apresentam valor comercial e sua extração pode ser feita manualmente com o uso de martelo, ou mecanicamente, com o uso de triturador de café. Embora as sementes de *Caesalpinia ferrea* sejam amplamente utilizadas na medicina popular e sua madeira na indústria de móveis até o nosso melhor conhecimento, não há informações abrangentes e disponíveis sobre sua produção, aplicação e quantificação dos resíduos constituídos de frutos não comestíveis (vagens). No entanto, é estimado que milhões de toneladas de resíduos de frutos não comestíveis de *Caesalpinia ferrea* são gerados a cada ano (GAGNON *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2016).

Devido ao fato das fibras vegetais serem de uma fonte renovável, biodegradável, de baixo custo e provocarem um menor impacto ambiental em comparação com as fibras sintéticas, as indústrias tem demonstrado interesse em utilizá-las como carga de reforço em matrizes poliméricas, a fim de melhorar o seu desempenho mecânico (MARTIN *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 1996). Entretanto, estes materiais possuem baixa resistência à degradação térmica causado principalmente pela presença de espécies voláteis que entram em ignição em baixas temperaturas. Características dessa natureza contribuem significativamente na limitação do uso de tais materiais como cargas de reforços em situações que exigem temperaturas mais elevadas (BIANCHI *et al.*, 2010). Nesse trabalho os resíduos de frutos não comestíveis de *Caesalpinia ferrea* na forma de pó foram utilizados para o estudo dos mecanismos de degradação térmica envolvidos.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação térmica e os parâmetros cinéticos da espécie vegetal pau ferro (*Caesalpinia ferrea*), por meio de medidas termogravimétricas.

1.1.1. Objetivos Específicos

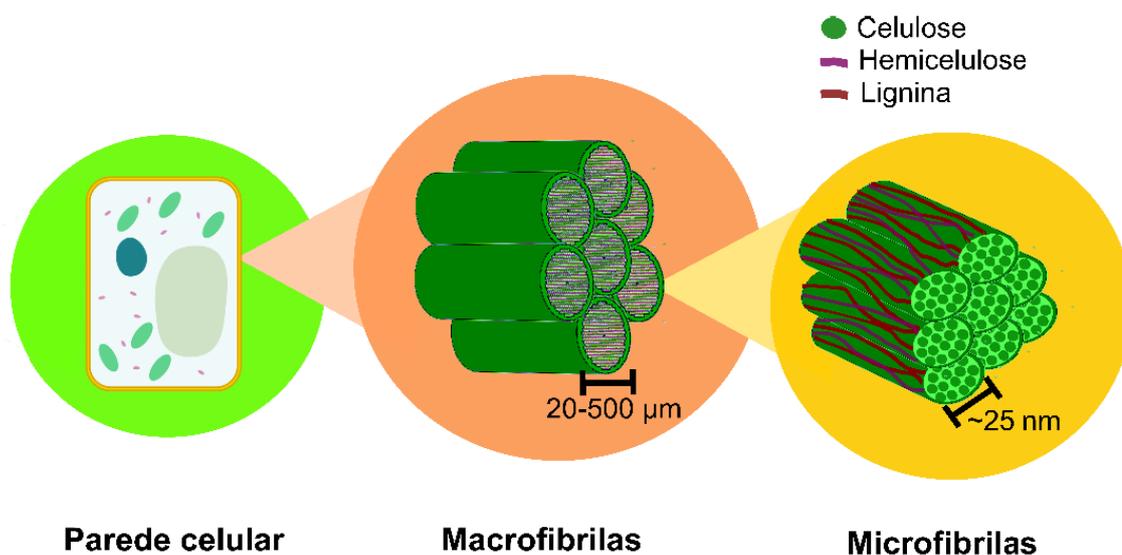
Estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial para a biomassa vegetal através dos métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman (FR).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. MADEIRA

A madeira é um produto renovável e biodegradável, podendo ser reaproveitada para diversos fins. A madeira é quimicamente composta por Carbono (até 50%), Oxigênio (até 44%) e Hidrogênio (até 6%). Os principais componentes macromoleculares constituintes da sua parede celular são: celulose, lignina, hemiceluloses e pequenas quantidades (geralmente menos de 10%) de extrativos e substâncias minerais (KLOCK *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2003; POLETTO, 2014; FPL, 2010). Na figura 1 é possível ver a distribuição destes componentes na célula vegetal, formada por cadeias de celulose estruturadas em microfibrilas e envoltas por hemicelulose e lignina, formando as macrofibrilas.

Figura 1 - Representação esquemática da composição da parede celular vegetal.



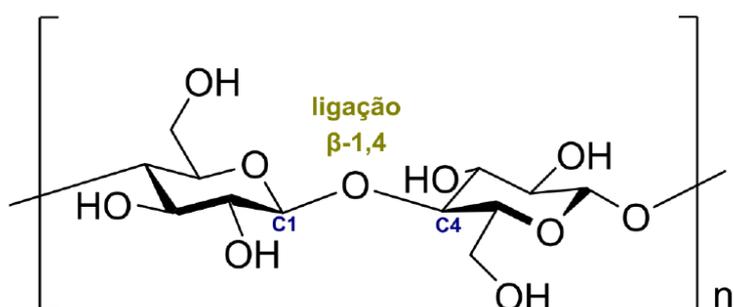
Fonte: Adaptado de SCOPEL, 2019.

2.1.1 Celulose

A celulose é o componente majoritário da parede celular, caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, possuindo boa resistência mecânica, baixa resistência ao calor e alta absorção de umidade. É constituída por unidades repetitivas de glicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas β -1,4 conforme a figura 2. Possui

uma estrutura cristalina e não-ramificada devido ao seu alto grau de polimerização. Cada unidade repetitiva contém três grupos hidroxila conferindo à celulose um alto caráter hidrofílico e formando fortes ligações secundárias entre as cadeias (OLIVEIRA, 2003; POLETTTO, 2014).

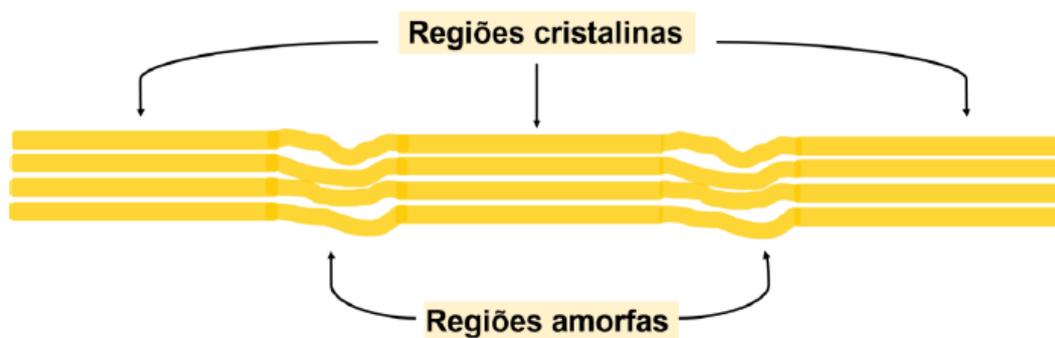
Figura 2 - Estrutura química do mero da celulose.



Fonte: SCOPEL, 2019.

As fibrilas de celulose são formadas por regiões cristalinas e regiões amorfas, conforme figura 3. Por causa da menor ordenação das cadeias, as regiões amorfas são mais susceptíveis à ação química e enzimática, quando comparadas às regiões cristalinas (POLETTTO, 2014; SCOPEL, 2019).

Figura 3 - Modelo para a estruturação das fibras de celulose em regiões amorfas e cristalinas.

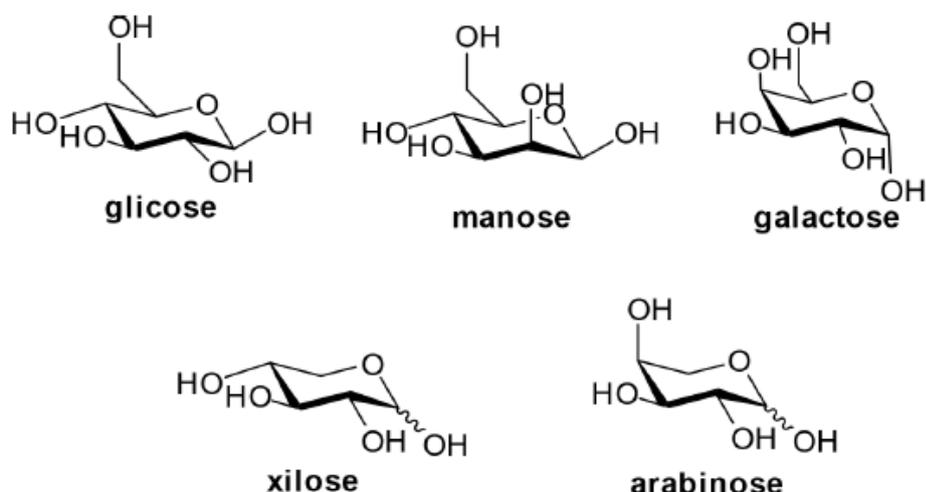


Fonte: SCOPEL, 2019.

2.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo formado pela união de hexoses e pentoses, de modo ramificado, diferindo da celulose nos seguintes aspectos: possuem diferentes unidades de açúcar, enquanto a celulose possui apenas glicose; é um polímero ramificado, dando origem à sua natureza amorfa; e, é um polímero de cadeia mais curta, possuindo grau de polimerização de 10 a 100 vezes inferior ao da glicose. São os compostos da madeira responsáveis pela formação da maior parcela de ácido acético durante a decomposição térmica (CAVINATO, 2018; OLIVEIRA, 2003; SCOPEL, 2019). A Figura 4 apresenta a estrutura de açúcares que podem formar a hemicelulose.

Figura 4 - Exemplos de monossacarídeos que compõem a hemicelulose: glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses).



Fonte: SCOPEL, 2019.

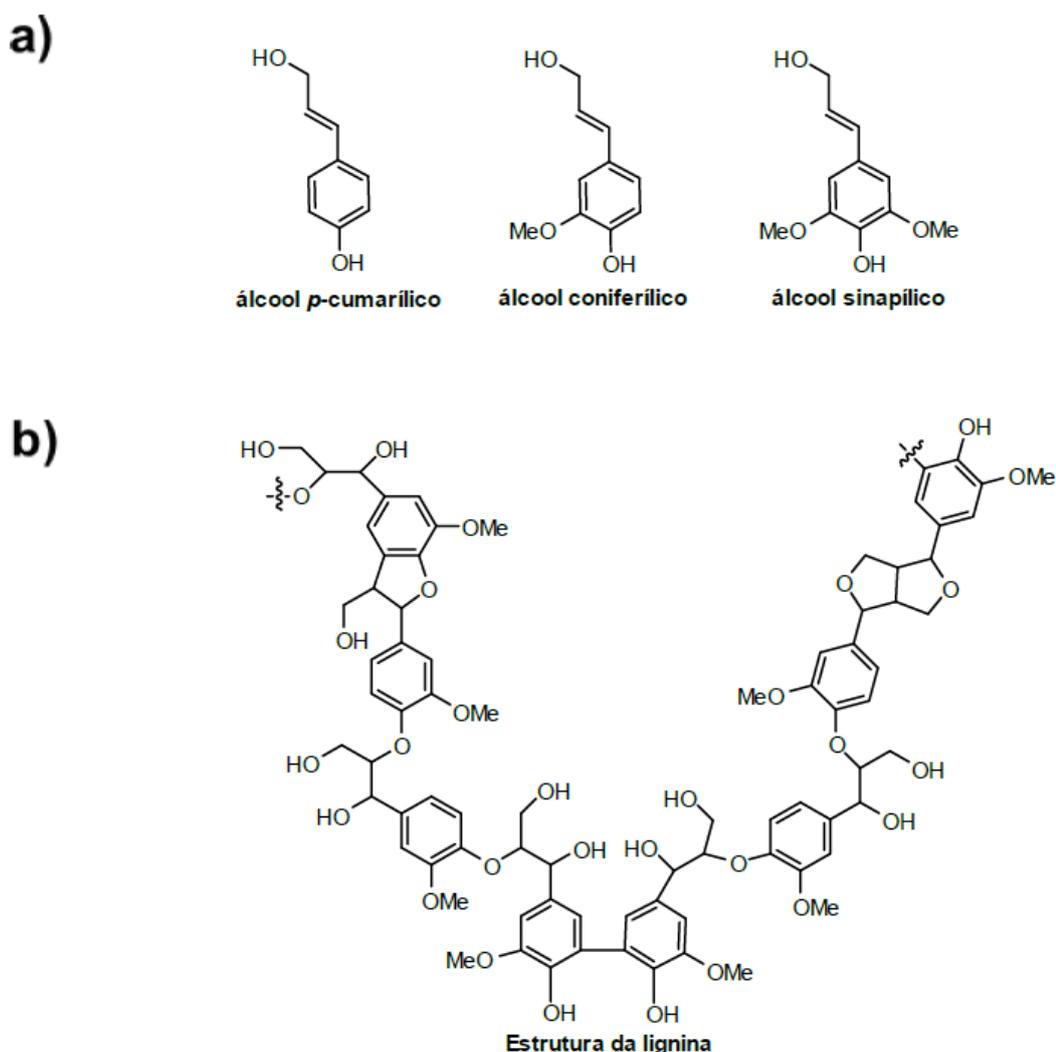
2.1.3. Lignina

A lignina é um polímero com estrutura tridimensional, amorfa e altamente ramificado, que é sintetizado a partir da polimerização de derivados de fenilpropanois: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (CAVINATO, 2018; HUEBRA, 2016; SCOPEL, 2019), representados na Figura 5a. A estrutura e a composição final da lignina na parede celular variam de planta para planta e dentro da própria planta (HUEBRA, 2016; SCOPEL, 2019). Essas estruturas precursoras estão unidas

principalmente por ligações éter arílicas β -O-4 e α -O-4, formando uma rede tridimensional (SCOPEL, 2019), conforme Figura 5b.

Os grupos alifáticos e aromáticos presentes na estrutura da lignina protegem os componentes polissacarídeos da parede celular, promovendo a resistência dos tecidos vasculares da planta e atuando como uma parede hidrofóbica impermeável (HUEBRA, 2016). A lignina também atua na defesa contra micro-organismos, proteção ultravioleta e transporte de água nas plantas, também é responsável pela resistência mecânica da madeira e é altamente resistente à degradação química e bioquímica (CAVINATO, 2018; SCOPEL, 2019).

Figura 5 – a) Unidades precursoras da lignina; b) Estrutura proposta para a lignina.



Fonte: SCOPEL, 2019.

2.1.4. Extrativos E Substâncias Minerais

Os componentes presentes em menor quantidade incluem compostos orgânicos, também chamados de extrativos pois podem ser extraídos por vários solventes e, os compostos inorgânicos, que não são extraídos pelos solventes. Esses componentes menores são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, tais como cor, odor, permeabilidade, densidade, dureza e a resistência natural ao ataque de fungos (POLETTTO, 2014).

Os extrativos são constituídos de ácidos graxos, álcoois, fenóis, terpenos, esteroides, resina, ceras e diversos outros compostos orgânicos menores, e, são responsáveis por 3 a 10% da composição da madeira, podendo chegar a 15% em algumas espécies tropicais. Os extrativos aceleram o processo de degradação da madeira pois são mais voláteis que a celulose, promovendo assim a inflamabilidade da madeira a temperaturas mais baixas, devido ao fato de serem compostos de massa molecular inferior (CAVINATO, 2018; POLETTTO, 2014).

Os compostos inorgânicos são os minerais presentes na madeira e, são estimados a partir do seu teor de cinzas. Os principais minerais são comumente encontrados na forma de óxidos dos quais destacam-se SiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 , Al_2O_3 , MgO e Fe_2O_3 (CAVINATO, 2018; SCOPEL, 2019).

2.2. COMPÓSITOS

Os materiais compósitos são definidos como um sistema formado por dois ou mais constituintes chamados de matriz, reforço ou cargas, separados por uma interface, que possuem composições e estruturas diferentes. Para um material ser considerado um compósito ele deve ter 3 características: seus componentes devem estar presentes em proporções acima de 5%, as fases constituintes devem ter diferentes propriedades e, ele deve ser produzido por misturas e combinações dos componentes por diversos meios. O objetivo de desenvolver um compósito é combinar diferentes propriedades a fim de obter um produto com propriedades mecânicas superiores, como rigidez, resistência e tenacidade. A matriz mais utilizada para materiais compósitos é a polimérica pois possuem um processamento relativamente simples, sem precisar de altas pressões ou altas temperaturas e, em geral, possuem

propriedades mecânicas ruins para algumas aplicações, o que pode ser melhorado com a adição de um agente de reforço (LOPES, 2017; POLETTO, 2017).

Devido à preocupação com o meio ambiente e ao alto volume de resíduos de madeira gerado no país, as fibras vegetais estão sendo utilizadas como reforço em matrizes poliméricas, como alternativa para os compósitos com fibras sintéticas. O uso de fibras vegetais como reforço possui muitas vantagens como: ser de origem de fonte renovável, biodegradável, sustentável, recicláveis, não são tóxicas, podem ser incineradas, baixo custo e têm propriedades mecânicas satisfatórias. Porém, as fibras naturais apresentam algumas desvantagens como pobre molhabilidade pelo polímero, incompatibilidade com algumas matrizes poliméricas e alta absorção de umidade. Suas propriedades físicas, mecânicas e químicas são influenciadas por todo o processamento, desde o plantio até o seu modo de incorporação no compósito (LOPES, 2017).

Algumas aplicações de materiais compósitos com reforço de fibras são na indústria mecânica, construção civil, setor moveleiro, automobilística, equipamentos esportivos, naval, aeronáutica etc. Compósitos à base de madeira são usados para uma série de aplicações não estruturais e estruturais em linhas de produtos que variam de painéis para fins de revestimento interno a painéis para uso externo e em móveis e estruturas de suporte em edifícios (LOPES, 2017; FPL, 2010).

2.3. ANÁLISES

2.3.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica bastante simples, utilizada para obter informações rápidas sobre a estrutura dos constituintes da amostra, a partir de pequenas quantidades e com um rápido tempo de análise (POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. O acessório de refletância total atenuada (ATR) é montado no compartimento de amostra do espectrômetro, sendo usado para se obter espectros de polímeros em forma de filmes, folhas planas, líquidos ou em

solução, desde que a amostra esteja em contato físico com a superfície do cristal (geralmente ZnSe, diamante ou germânio). A luz infravermelha passa pelo cristal e interage com a amostra, que está pressionada sobre o cristal. A partir disso, obtém-se um espectro com as características da substância (CANEVAROLO JR., 2007).

2.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma análise térmica baseada na medida da variação de uma massa de amostra em função do tempo ou temperatura. A análise é feita num equipamento chamado SDT, que é constituído basicamente de uma balança e um forno. Esta balança possui sensores de temperatura que permitem a pesagem contínua da amostra em função da temperatura. Já a termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada do TGA, realizada para que os degraus no gráfico de TGA se transformem em picos de fácil interpretação (CANEVAROLO JR., 2007).

2.4. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA MADEIRA

Durante a análise da degradação térmica de um material, é possível determinar os parâmetros cinéticos como a energia de ativação (E_a), que é a energia mínima necessária para excitar os reagentes para um estado ativo e o fator pré-exponencial (A), que é o número de colisões por unidade de tempo, ocorrendo com uma orientação adequada para que aconteça a reação. O conhecimento destes parâmetros cinéticos em conjunto com o conhecimento das propriedades térmicas é importante na estimativa do comportamento térmico dos polímeros e, são fundamentais para a otimização do projeto (MARCHESE, L., 2019; POLETTO *et al.*, 2010).

O estudo da cinética de degradação consiste na determinação do grau de conversão de decomposição (α), que pode ser determinado pela equação 1 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Sendo m_0 a massa inicial, m a massa em cada instante a uma temperatura T e m_∞ a massa final do experimento. A taxa de conversão em uma reação cinética é descrita pela equação 2 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (2)$$

Onde $k(T)$ é a constante de velocidade da reação em função da temperatura e $f(\alpha)$ representa a função que descreve a conversão da reação. Substituindo $k(T)$ pela equação de Arrhenius ($K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$) obtemos a expressão fundamental em que se baseiam os métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base em resultados de TG, equação 3 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

Onde A é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Diferentes métodos podem ser utilizados para o cálculo de parâmetros cinéticos, geralmente realizado por meio de aproximações diferenciais ou integrais. Os métodos utilizados para calcular os parâmetros cinéticos deste trabalho estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Equações aproximadas dos métodos cinéticos.

Método	Equação	X	Y
Friedman (FR)	$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$	$\frac{1000}{T}$	$\ln \frac{d\alpha}{dt}$
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT}$	$\frac{1000}{T}$	$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)$

Fonte: FOLTIN; LISBÔA, 2015.

A função $f(\alpha)$ pode assumir formas muito complexas, dependendo do tipo de pirólise. Foi considerado que a reação de pirólise em estudo possui uma cinética que segue uma função polinomial de ordem n , tal qual a Equação 4 (XAVIER *et al.*, 2010).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Os métodos utilizados são baseados no princípio isoconversional, que supõe que em uma análise não-isotérmica a taxa de reação em um determinado grau de conversão depende apenas da temperatura e calcula os parâmetros cinéticos a partir desta relação. Esses métodos são chamados de métodos livres pois não requerem

nenhum conhecimento pr vio do modelo de rea o (ALI; BAHATHAM; NAIBULHARAM, 2017; XAVIER *et al.*, 2010).

2.4.1. M todo de Friedman (FR)

O m todo de Friedman   um m todo diferencial, sendo o mais simples e o mais utilizado. Basta linearizar a equa o 3 para se obter a equa o do modelo de Friedman, equa o 5. Para determinar a energia de ativa o,   constru do um gr fico de $\ln \frac{d\alpha}{dt}$ versus sua temperatura em diferentes taxas de aquecimento linear, tendo como inclina o da reta o resultado de $-E_a/R$. O fator de pr -exponencial (A) pode ser determinado a partir da intercepta o de $\ln[A \cdot (1 - \alpha)^n]$ considerando $n = 1$ (FARIAS *et al.*, 2020; MARCHESE, L., 2019; XAVIER *et al.*, 2010).

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

2.4.2. M todo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O m todo de KAS   um m todo integral, onde o grau de converso da rea o   analisado como uma fun o da temperatura, devido a razo de aquecimento (β) da amostra ser uma fun o dependente da temperatura e do tempo ($\beta = \frac{dT}{dt}$). Substituindo a razo de aquecimento (β) na equa o 3 temos a equa o geral que descreve a taxa da rea o em um experimento n o-isot mico, equa o 6 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Integrando e rearranjando a equa o 6, tem-se a equa o 7:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

Onde $g(\alpha)$   conhecida como modelo de rea o integrada, chamada de "fun o integral". A vari vel de integra o pode ser definida substituindo E/RT por x , conforme equa o 8 (MARCHESE, L., 2019):

$$\int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} \cdot p(x) \quad (8)$$

Relacionando a equação 8 com a equação 7, tem-se a equação 9:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \cdot p(x) \quad (9)$$

Em que $p(x)$ representa também a integral da função. Agora, aplica-se o logaritmo para a linearização da Equação 9, obtendo a Equação 10:

$$\ln g(\alpha) - \ln p(x) = \ln \frac{AE_a}{\beta R} \quad (10)$$

No método de KAS, a proposta de solução numérica para o cálculo da integral foi dada por Murray e White (MARCHESE, L., 2019) conforme descrito na Equação 11, sendo $x = \frac{E_a}{RT}$:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (11)$$

Inserindo a equação 11 na equação 10 e rearranjando obtemos a relação final para o modelo KAS, equação 12:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de um gráfico de $\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)$ versus $1/T$, onde a inclinação da reta é igual a E_a/R (FARIAS *et al.*, 2020; MARCHESE, L., 2019; XAVIER *et al.*, 2010).

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

Os frutos não comestíveis de *Caesalpinia ferrea* (pau-ferro brasileiro) utilizados neste estudo foram coletados na área florestal da UFRGS, campus do vale de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Posteriormente, a biomassa foi lavada com água da torneira para retirada de sujeira, triturada, moída, peneirada (para se obter um pó com dimensão menor ou igual a 250 μ m), lavada com água destilada e, por fim, seca em estufa a 65 °C por 24h. O pó seco foi armazenado em recipientes fechados de vidro para análises posteriores.

3.2. MÉTODOS

A biomassa vegetal seca foi caracterizada por diferentes técnicas analíticas e espectroscópicas tais como análise elementar, cinzas, umidade, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e outras propriedades físico-químicas que se fizeram necessárias nas dependências do Instituto de Química/UFRGS.

3.2.1. Composição Química

Os procedimentos de análise da composição química da biomassa *Caesalpinia ferrea* foram realizados de acordo com os seguintes parâmetros (MORAIS *et al.*, 2010):

- Determinação de umidade, conforme a norma TAPPI T 550 om-08:

A análise foi realizada em um cadinho de porcelana, que foi limpo e seco em estufa. Depois foi levado para um dessecador com sílica gel por 30 min para resfriar até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o cadinho é pesado em uma balança analítica para se obter a massa do recipiente (MR). Após a tara da balança, é pesado aproximadamente 2,0000 g da biomassa e, tem-se a massa da amostra úmida (MAU). A seguir, o conjunto cadinho + amostra é colocado na estufa a 105°C por 3h, depois do decorrido tempo coloca-se novamente no dessecador com sílica gel por 30 min para resfriar até a temperatura ambiente. Depois de resfriado, o conjunto

cadinho + amostra deve ser pesado e a massa rapidamente anotada. O conjunto retorna à estufa por mais 30min e o procedimento de resfriamento-pesagem deve ser repetido até a obtenção de uma massa constante, para se aumentar a precisão e a exatidão da análise.

- Determinação de cinzas, conforme a norma TAPPI T 211 om-02:

Um cadinho de porcelana foi limpo e colocado em uma mufla a 525 °C por 1h. Após o resfriamento, coloca-se em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Pesa-se o cadinho vazio e, em seguida, adiciona-se 1,0000 g da amostra livre de umidade. O conjunto cadinho + amostra é colocado em uma mufla a 100°C que é aquecida lentamente até 525°C para que a amostra carbonize sem queimar, durante 1h. Após o resfriamento, o conjunto é colocado no dessecador para que atinja a temperatura ambiente e seja possível obter a massa do cadinho + cinzas. Repete-se as etapas de ignição, resfriamento e pesagem até se obter um peso constante.

- Determinação do teor de extrativos, conforme a norma TAPPI T 204 cm-97:

Este método determina a quantidade de material não volátil e solúvel que pode ser extraído da madeira, com um determinado solvente. Neste trabalho o solvente utilizado foi diclorometano, que consegue extrair substâncias como ceras, gorduras, resinas, esteróis e hidrocarbonetos não voláteis da amostra estudada.

Coloca-se o dedal de extração com 4,0000g da amostra em um aparelho de extração Soxhlet. Adiciona-se 150 mL de diclorometano à um balão de vidro que é conectado ao extrator. O conjunto é colocado sobre uma manta aquecedora e conectado ao condensador. Remove-se o balão para evaporar parcialmente o solvente no frasco de extração até um volume de 25 mL. O extrato é transferido para um prato de pesagem, previamente pesado, e é colocado na estufa a 105 °C por 1h. Após este tempo, é colocado em um dessecador por 30 min e por fim, pesado. Também é realizada uma análise em branco, utilizando somente o solvente, para calcular quanto da massa final é devido a contaminantes do solvente.

- Teor de lignina insolúvel em ácido, conforme a norma TAPPI T 222 om-02:

Este método é conhecido como lignina de Klason, nele a amostra é tratada com ácido sulfúrico diluído para dissolver os carboidratos presentes na madeira, restando apenas a lignina, que é filtrada e pesada.

Em um béquer, adiciona-se 1,0000g da amostra moída, sem umidade e sem extrativos. Em seguida se adicionam 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% resfriado (10 a 15 °C) lentamente, mexendo com um bastão de vidro até solubilizar todo o material. Após 24h, adicionar 306 mL de água destilada na solução e transferir o conteúdo para um balão de 1000 mL. Manter o material sob aquecimento e refluxo durante 4h. Um funil de vidro devidamente limpo, seco em estufa e pesado, é acoplado a um kitassato de 1000 mL. Transfere-se metade do conteúdo do balão para o funil e se recolhe o filtrado para determinar a quantidade de lignina, que pode ter solubilizado no ácido, a partir de uma leitura de absorvância de 280 nm a 215 nm. Após a filtração de toda a solução, o precipitado é enxaguado até que o pH do filtrado seja próximo ao pH da água utilizada. Coloca-se o funil com o precipitado em uma estufa a 105 °C até que este adquira um peso constante, depois ele é levado até o dessecador por 30 min e por fim, pode ser pesado.

- Teor de holocelulose (adaptado de MORAIS *et al.*, 2010):

O teor de holocelulose determina a quantidade de carboidratos totais presentes na célula vegetal, sendo determinado a partir da oxidação da lignina em meio ácido.

Primeiramente adiciona-se 3,0000 g da amostra vegetal, sem umidade e sem extrativos, em um Erlenmeyer de 500 mL. Depois, são adicionados 120 mL de água destilada, 2,5g de clorito de sódio 80% e, 1 mL de ácido acético glacial com pureza $\geq 99,85\%$. O Erlenmeyer foi tampado e colocado em banho-maria de 70°C por 1h, com agitação magnética. Após esse tempo, faz-se uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e mantém o Erlenmeyer no banho-maria por mais uma hora. Novamente, adiciona-se 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e prossegue-se com o aquecimento em banho por mais três horas. Por fim, o Erlenmeyer é transferido para um banho de gelo por 30 min. Com o auxílio de água destilada, o conteúdo do Erlenmeyer deve ser transferido para um funil, previamente seco em estufa por pelo menos duas horas a 105 °C, com uma agitação constante para evitar a perda de precipitado. Utiliza-se um kitassato acoplado com bomba de vácuo ligada para realizar a filtração. Após a filtração de toda a solução, o precipitado é enxaguado até que o pH do filtrado seja próximo ao pH da água utilizada, depois é feita uma lavagem com um pequeno volume, de cerca de 20 mL de acetona, seguida de mais um enxágue com bastante água destilada. Coloca-se o funil com o precipitado

em uma estufa a 105 °C até que este adquira um peso constante, depois ele é colocado em um dessecador por 30 min para atingir a temperatura ambiente e, por fim, pode ser pesado.

- Teor de alfa-celulose, conforme a norma TAPPI T 203 cm-99:

Segundo a definição da norma TAPPI T 203 cm-99 (2009), alfacelulose é a celulose não degradada, betacelulose é a celulose degradada, e gamacelulose é, principalmente, hemicelulose. A metodologia mais empregada para a determinação do teor de alfacelulose é a determinação da fração de holocelulose que não se dissolve em uma solução 17,5% (m/v) de hidróxido de sódio. Nessa solução, a betacelulose pode ser separada da gamacelulose por meio da acidificação a quente do meio, gerando um precipitado de betacelulose.

Deve-se pesar cerca de 1,0000 g da holocelulose seca obtida, e colocá-la em um balão de 100mL à temperatura ambiente. Adiciona-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%, após dois minutos de contato entre a solução e a celulose deve-se triturar o material por oito minutos. Terminado esse tempo, deve-se adicionar 40 mL de água destilada ao balão, e transferir o conteúdo, quantitativamente e sob agitação, para um funil, previamente limpo e seco em estufa por 2h a 105 °C, sobre um kitassato de 1000 mL. Lava-se bem o balão com mais água destilada, transferindo para o funil, e liga-se a bomba de vácuo, para agilizar o processo. O precipitado recolhido no funil deve ser enxaguado até que o filtrado tenha um pH próximo ao da água utilizada. O funil, então, deve ser levado para uma estufa a 105 °C, e secado até adquirir um peso constante. Após a secagem, deve-se colocar o conjunto funil-holocelulose em um dessecador por pelo menos 30 minutos, para atingir a temperatura ambiente e, por fim, medir a massa do funil somada à massa de alfacelulose.

O teor de hemicelulose presente na amostra foi calculado pela diferença entre a quantidade de holocelulose e α -celulose, de acordo com a equação: % hemicelulose = % holocelulose - % α -celulose.

3.2.2. Análise Estrutural e Morfológica

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em um

espectrômetro Perkin Elmer Impact 400 de 4000–400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (cristal de diamante a 45°). As amostras de *Caesalpinia ferrea* sofreram pirólise isotérmica a 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ nas temperaturas de 265, 313, 410 e 490 $^{\circ}\text{C}$ para posterior medida destes biocarvões no espectrômetro.

3.2.3. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600 utilizando as seguintes condições experimentais: aquisição de sinal de 12 pontos por minuto; temperatura inicial: 20 $^{\circ}\text{C}$; temperatura final: 700 $^{\circ}\text{C}$; a massa das amostras de *Caesalpinia ferrea* estava na faixa de 3,00 a 10,00 mg; taxa de aquecimento de 5, 10, 15, 20 e 35 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de nitrogênio de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os parâmetros Arrhenius (energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A)) foram calculados seguindo os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman (FR).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os procedimentos de análise da composição química da biomassa *Caesalpinia ferrea* foram realizados conforme procedimentos adaptados por Morais *et al.*, 2010 cujos resultados foram: 14,5% de umidade, 5,0% de cinzas, 8,1% de extrativos de diclorometano, 23,1% de lignina, 49,3% de holocelulose, 28,8% de α -celulose e 20,5% de hemicelulose. Os valores foram calculados com base no peso seco.

A Tabela 1 apresenta uma comparação da composição química comparativa da biomassa *Caesalpinia ferrea* com outras fibras lignocelulósicas. Pode ser observado que as amostras da biomassa *Caesalpinia ferrea* apresentam uma quantidade de lignina consideravelmente maior do que as outras biomassas, e o menor valor para a celulose, evidenciando que esses parâmetros devem influenciar diretamente nas propriedades térmicas da fibra.

Tabela 1 - Composição química de amostras selecionadas, em % m/m.

Fibra natural	Espécie	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos
Madeira	juta	61-71,5	12-20,4	11,8-13	2	-
	cânhamo	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	-	-
	kenaf (juta de java)	31-39	21,5	15-19	-	-
Resíduo agrícola	palha de arroz	41-57	33	8-19	8-38	-
	casca de arroz	35-45	19-25	20	14-17	-
Fruto	caesalpinia ferrea	28,8	20,5	23,1	5,0	8,1

Fonte: BLEDZKI; GASSAN, 1999; JACKSON, 1977; MARTÍ-FERRER *et al.*, 2006; MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000.

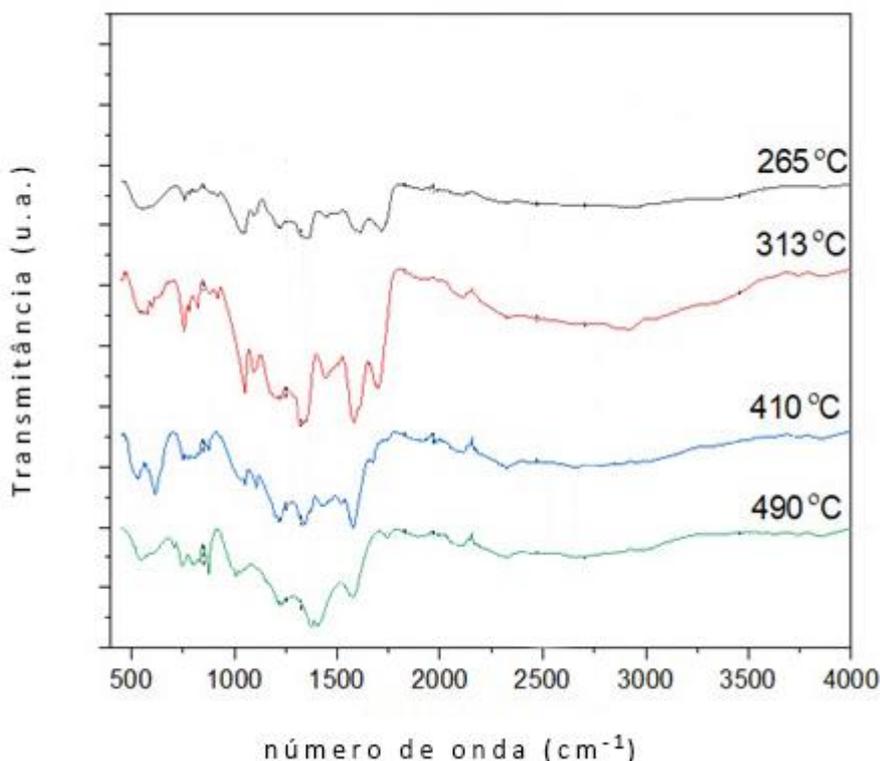
Comumente, uma maior quantidade de celulose na estrutura da fibra do material lignocelulósico permite uma maior resistência térmica devido à estrutura cristalina menos suscetível ao calor. Fibras que apresentam na sua constituição química maior quantidade de hemicelulose tendem a absorver mais umidade resultando em um aumento do platô térmico da curva de degradação térmica, por

exemplo, aumentando a faixa de temperatura de aplicação. Por outro lado, uma maior quantidade de extrativos pode acelerar o processo de degradação devido à sua menor temperatura de degradação. O maior teor de lignina proporciona a fibra lignocelulósica menor flexibilidade e colapsibilidade (proporção de aspecto) resultando em uma diminuição das propriedades de ligação interfibras como área ligada relativa e índice de força de ligação porque a flexibilidade da fibra diminui. Uma rede menos compacta é formada, aumentando a propriedade em massa (Li *et al.*, 2016).

4.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) dos biocarvões resultantes da pirólise isotérmica da biomassa são apresentados na Figura 6. O principal objetivo do uso de temperaturas abaixo de 500°C é manter os seus grupos funcionais.

Figura 6 – Espectros dos biocarvões nas temperaturas de 265, 313, 410 e 490°C.



Fonte: Autora, 2021.

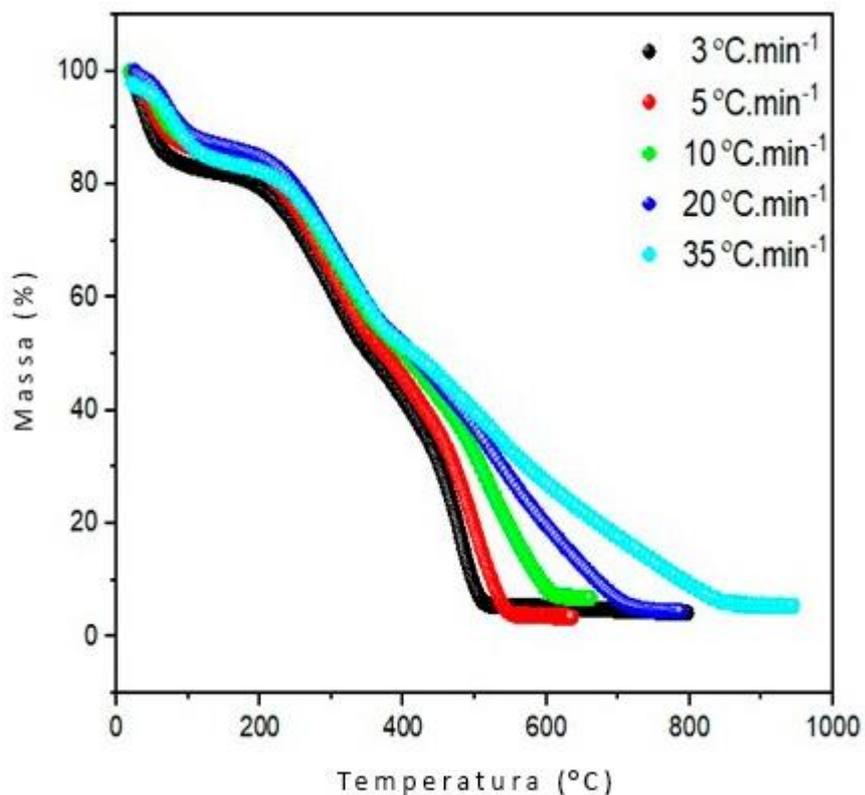
Em geral, pode-se notar um aumento da transmitância de alcanos e aromáticos, bem como de álcoois, fenóis e éteres a 313°C em comparação a outras temperaturas. Os mesmos grupos funcionais são observados independentemente da temperatura de pirólise, conforme constatado por PENG *et al.*, 2011. No entanto, ao comparar os espectros produzidos a 265°C com os produzidos a temperaturas mais altas (410 e 490°C), as principais diferenças são atribuídas à intensidade das bandas dos alcanos e das estruturas aromáticas.

Na região entre 1800 e 800 cm^{-1} temos a chamada região de “impressão digital” que é atribuída às vibrações de alongamento de diferentes grupos de componentes da madeira. A banda na região de 1700 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da carbonila, presente principalmente na hemicelulose, mas que pode também ser encontrada em outros componentes da madeira, como os extrativos (CAVINATO, 2018; POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). A banda em aproximadamente 1510 cm^{-1} decorre da vibração esquelética aromática C=C do anel benzênico, sendo característico da lignina. As bandas abaixo de 1460 cm^{-1} são complexas e se originam de várias vibrações de carboidratos e lignina (HOSSEINAEI *et al.*, 2012). A banda em aproximadamente 1420 cm^{-1} está relacionada a vibrações esqueléticas aromáticas do C-H na deformação plana da celulose (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012).

4.3. COMPORTAMENTO TÉRMICO

A Figura 7 apresenta os termogramas para a *Caesalpinia ferrea* nas diferentes taxas de aquecimento estudadas. Quando há um aumento da razão de aquecimento, a decomposição térmica passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas (BIANCHI *et al.*, 2010). Isso é esperado devido às diferenças na transferência de aquecimento. De acordo com KIM *et al.* (2006, p. 183), “a despolimerização da hemicelulose ocorre na faixa de 150 a 350 °C, a clivagem aleatória da ligação glicosídica da celulose entre 275 e 350 °C e a degradação da lignina de 250 até 500 °C”.

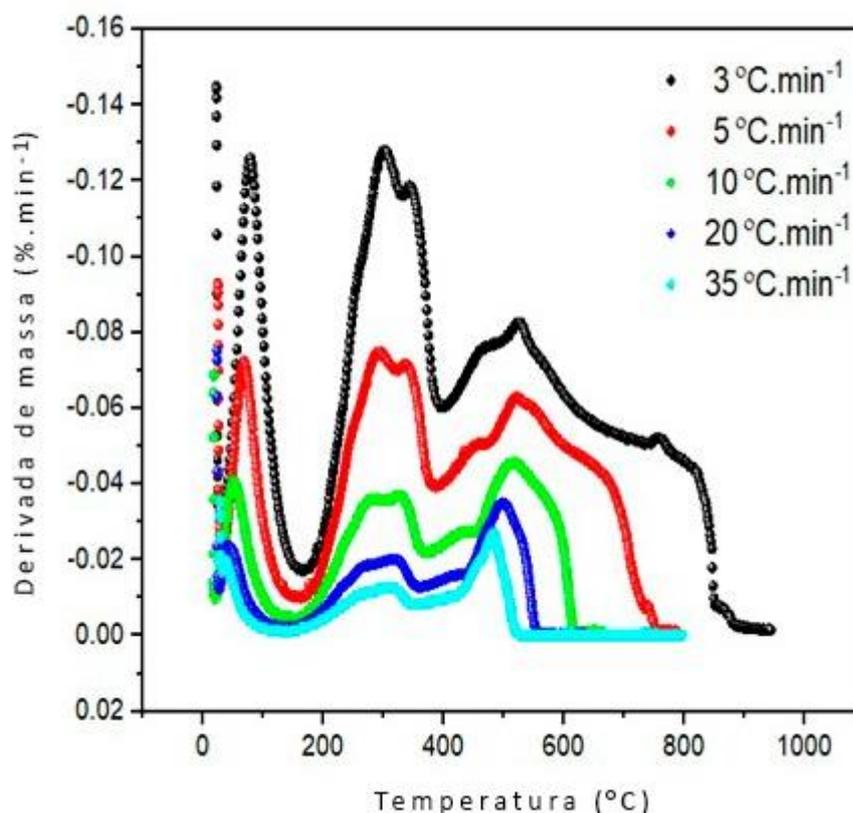
Figura 7 - Termogramas para a *Caesalpinia ferrea* nas diferentes taxas de aquecimento.



Fonte: Autora, 2021.

Na figura 8 temos as curvas de DTG nas diferentes razões de aquecimento. Devido à complexidade da estrutura da madeira, quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte ocorrem reações múltiplas que competem entre si, não ocorre uma separação bem definida dos picos de degradação e sim uma sobreposição destes conforme observado na figura 8 (BIANCHI *et al.*, 2010; POLETTI *et al.*, 2012).

Figura 8 - Curvas de DTG nas diferentes razões de aquecimento.



Fonte: Autora, 2021.

A perda de massa em torno de 100 °C é devido à evaporação da água e degradação de compostos de baixo peso molecular, que podem promover a inflamabilidade das fibras naturais em temperaturas mais baixas em decorrência de sua maior volatilidade e, assim, acelerar o processo de degradação (COELHO DE CARVALHO BENINI *et al.*, 2016; POLETTO; ORNAGHI JUNIOR; ZATTERA, 2015).

A primeira perda de massa ao redor de 300°C é a decomposição da hemicelulose, pectina e partes da lignina. A hemicelulose é o polímero menos estável da madeira, sendo completamente decomposto em aproximadamente 325 °C, liberando uma grande quantidade de ácido acético durante sua degradação térmica devido às reações de desacetilação (BIANCHI *et al.*, 2010; HOSSEINAEI *et al.*, 2012).

O seguinte pico, que ocorre um pouco acima de 300°C é devido à perda de peso promovida pela decomposição da celulose. A estrutura cristalina da celulose confere uma maior estabilidade se comparada com a hemicelulose que possui estrutura amorfa (HOSSEINAEI *et al.*, 2012; POLETTO *et al.*, 2012).

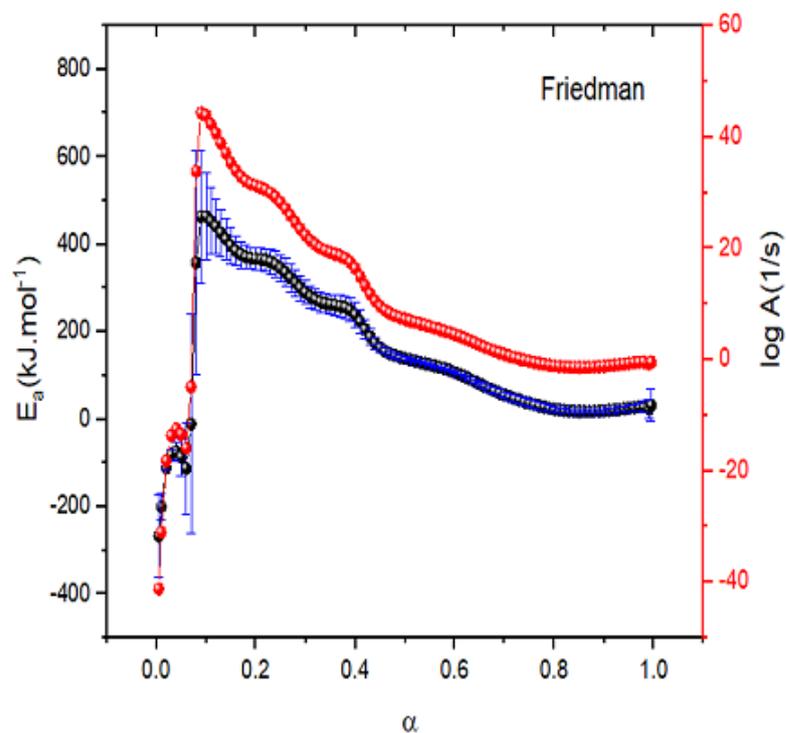
Conforme o aquecimento prossegue temos a formação das cinzas, onde o principal componente se decompondo é a lignina. Devido as ligações de éter aromático na sua estrutura, a lignina é o componente da madeira mais estável ao calor (HOSSEINAEI *et al.*, 2012). Acima de 400°C temos um pico relacionado aos processos de decomposição que envolve reações químicas simultâneas, como quebra de ligações C-C da lignina, desidratação, produção de derivados com cadeias insaturadas laterais e liberação de água, CO₂, CO e metano (COELHO DE CARVALHO BENINI *et al.*, 2016).

O modelo de degradação observado seguiu a via de reação de Waterloo, onde os componentes sólidos são decompostos em voláteis e carvão. Por exemplo, a celulose (sólida) se decompõe em voláteis (gás) e carvão (sólido). O carvão restante (sólido) se decompõe em voláteis (gás). Este modelo foi usado com sucesso por alguns autores (ALI; BAHATHAM; NAIBULHARAM, 2017; CABEZA *et al.*, 2015) e parece representar a decomposição de biomassas.

A dependência da energia de ativação foi estudada usando os métodos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman (FR). Ambos os métodos consideram que o modelo de reação em cada grau de conversão de uma determinada taxa de aquecimento constante e que nenhum conhecimento prévio do modelo de reação é necessário (VYAZOVKIN, 2006).

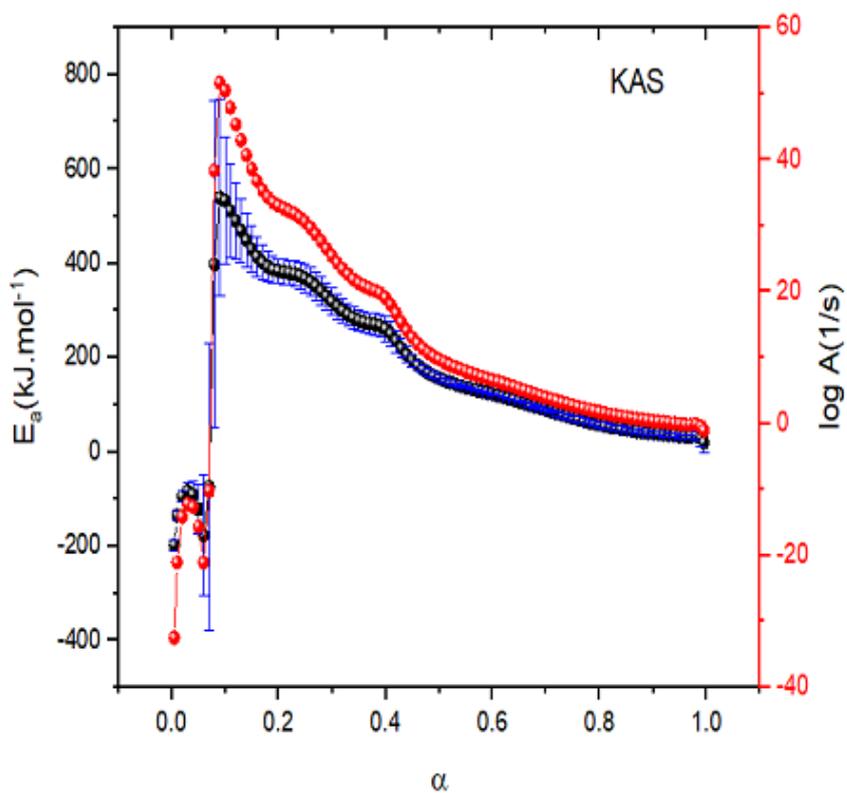
Os métodos diferenciais são menos precisos em relação aos valores de energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) em comparação com as abordagens integrais. No entanto, eles são mais sensíveis ao ruído de dados e podem ajudar a prever os parâmetros cinéticos (SBIRRAZZUOLI; GIRAULT; ELÉGANT, 1995). Portanto, eles se complementam. Construiu-se um gráfico para representar a dependência da energia de ativação e do fator pré-exponencial A no grau de conversão para o uso de FR (figura 9) e para o uso de KAS (figura 10).

Figura 9 - Dependência da energia de ativação e do fator pré-exponencial no grau de conversão para o uso de FR.



Fonte: Autora, 2021.

Figura 10 - Dependência da energia de ativação e do fator pré-exponencial no grau de conversão para o uso de KAS.

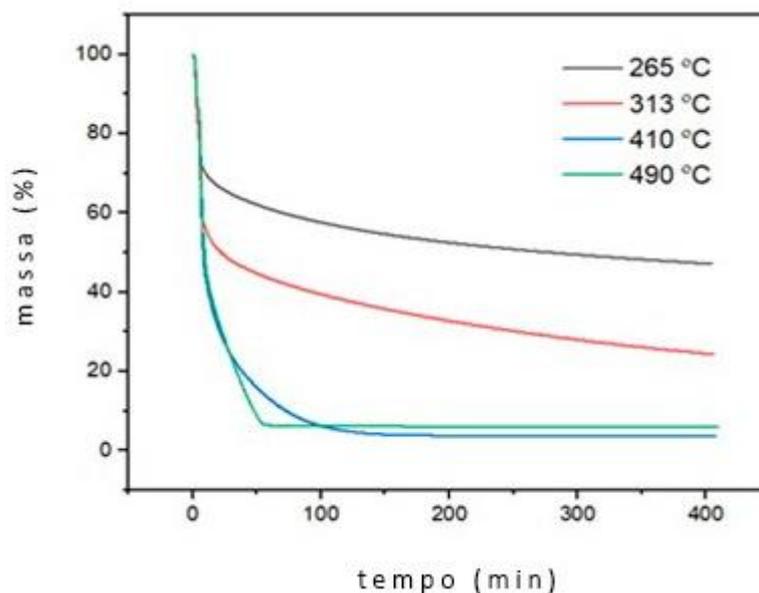


Fonte: Autora, 2021.

Para ambos os métodos, a dependência de E_a e A foi semelhante, ou seja, uma ligeira diminuição dos valores por grau de conversão. Este tipo de comportamento pode representar um mecanismo de degradação único ou unificação/sobreposição de diferentes mecanismos ou mesmo, uma dependência ligeiramente linear da energia de ativação do grau de conversão, que geralmente é determinado por um mecanismo de degradação de uma etapa, três etapas diferentes são obtidas para a fibra vegetal referida como celulose, hemicelulose e lignina. A energia de ativação parece seguir as características da celulose, enquanto a hemicelulose e a lignina afetam mais significativamente a ordem de reação. Resultados semelhantes foram obtidos por SUNPHORKA *et al.*, 2017 usando modelo de rede neural artificial para predição de parâmetros cinéticos de pirólise de biomassa a partir de seus constituintes.

As curvas isotérmicas foram feitas em 400 minutos com o objetivo de verificar o efeito da pirólise na estabilidade térmica da biomassa, Figura 11. Apesar de mantidos os principais grupos funcionais constatados pelo FTIR, a estabilidade térmica diminui notavelmente com a temperatura. Há uma perda gradual de massa a 265 e 313 °C, enquanto em temperaturas de pirólise mais altas, a diminuição é mais abrupta. Este resultado mostra uma influência evidente da pirólise nas propriedades isotérmicas.

Figura 11 - Efeito da pirólise na estabilidade térmica.



Fonte: Autora, 2021.

5. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para avaliar os custos de análise da *Caesalpinia ferrea*, é necessário considerar a quantidade de cada matéria-prima envolvida e o custo das análises realizadas. Primeiro se calcula o gasto referente aos principais solventes utilizados para a análise da composição química da biomassa. Levando em consideração a quantidade consumida de cada solvente, constrói-se a Tabela 2 que mostra a quantidade gasta de cada reagente, o preço de cada um e o valor gasto. Para uma estimativa realista dos custos de análise, foi feita uma pesquisa de preço no site de alguns fornecedores e realizada uma média entre os valores. Podemos perceber que o valor gasto com diclorometano foi superior em relação aos outros reagentes. O valor total gasto, considerando que as análises foram feitas em triplicata, foi de R\$ 49,95.

Tabela 2 - Custos de cada um dos reagentes envolvidos na análise da *Caesalpinia ferrea*.

REAGENTE	QUANTIDADE	PREÇO	VALOR GASTO
Diclorometano	300 mL	R\$ 40,00 por L	R\$ 12,00
Ácido Sulfúrico 72%	17 mL	R\$ 170,00 por L	R\$ 2,89
Clorito de Sódio 80%	7,5 g	R\$ 85,00 por kg	R\$ 0,64
Ácido Acético Glacial	3 mL	R\$ 40,00 por L	R\$ 0,12
Acetona	20 mL	R\$ 50,00 por L	R\$ 1,00
TOTAL:			R\$ 16,65

Fonte: Autora, 2021.

Para estimar o custo das análises realizadas utilizou-se o simulador disponível no site do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT). Na tabela 3 temos os valores cobrados por análise para as amostras da biomassa. Podemos perceber que os gastos com a pirólise do material foram superiores às outras análises, devido ao seu grande tempo de análise.

Tabela 3 - Custos envolvidos nas técnicas de infravermelho e termogravimetria.

ANÁLISE	VALOR GASTO
Pirólise	R\$ 1.199,66
TGA	R\$ 227,07
FTIR	R\$ 60,00
TOTAL:	R\$ 1.486,73

Fonte: Autora, 2021.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou o fruto não comestível oriundo da *Caesalpinia ferrea*, uma árvore comumente encontrada no Brasil e na Bolívia, através de técnicas de análise da composição química, análise estrutural e análise termogravimetria. A composição química mostrou uma quantidade muito baixa de celulose quando comparada a outras biomassas. Já a quantidade de lignina e extrativos foram consideravelmente maiores, influenciando diretamente no comportamento de degradação térmica, visto pela análise termogravimétrica. Este fato reflete diretamente a formação de estruturas desordenadas e porosas nas mais altas temperaturas. Os biocarvões produzidos na pirólise isotérmica em temperaturas abaixo de 500 °C, garantindo a manutenção dos principais grupos funcionais, foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. As vagens oriundas da biomassa *Caesalpinia ferrea* demonstram um grande potencial para a produção de biocarvões.

Estima-se que nos trabalhos futuros seja possível propor o mecanismo de degradação térmica a partir dos parâmetros cinéticos e viabilizar a incorporação dessa biomassa em materiais termoplásticos para desenvolver novos compósitos e avaliar suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ALI, I.; BAHATHAM, H.; NAIBULHARAM, R. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 235, n. March, p. 1–11, 2017.
- BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não- isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polimeros**, v. 20, n. 5, p. 395–400, 2010.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221–274, 1999.
- CABEZA, A.; SOBRÓN, F.; YEDRO, F. M.; GARCÍA-SERNA, J. Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. **Fuel**, v. 148, p. 212–225, 2015.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.
- CAVINATO, C. D. **Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação de espécies de madeiras provenientes da região amazônica**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.
- COELHO DE CARVALHO BENINI, K. C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; MILANESE, A. C.; ORNAGHI JR, H. L. Characterization of a New Lignocellulosic Fiber from Brazil: *Imperata brasiliensis* (Brazilian Satintail) as an Alternative Source for Nanocellulose Extraction. **Journal of Natural Fibers**, v. 14, n. 1, p. 112–125, 2016.
- FARIAS, B. M.; DA SILVA GUERRA, D. R.; MACHADO, L. F. G.; DOS SANTOS, F. H. D. B. Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 49400–49418, 2020.
- FOLTIN, J. P.; LISBÔA, A. C. L. Aplicação De Modelos Model-Free E Model-Fitting Na Cinética Da Pirólise De Xisto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. p. 367–372, 2015.
- FOREST PRODUCTS LABORATORY (FPL). **Wood handbook: Wood as an engineering material**. 7. ed. Madison: U.S.D.A, 2010.
- GAGNON, E.; LEWIS, G. P.; SOTUYO, J. S.; HUGHES, C. E.; BRUNEAU, A. A molecular phylogeny of *Caesalpinia sensu lato*: Increased sampling reveals new insights and more genera than expected. **South African Journal of Botany**, v. 89, p. 111–127, 2013.
- HOSSEINAEI, O.; WANG, S.; ENAYATI, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 686–694, 2012.

HUEBRA, L. DA S. **Avaliação Da Utilização Da Casca De Café Para a Produção De Um Derivado Celulósico**. 2016. 52 f. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016.

JACKSON, M. The alkali treatment of straws. **Animal Feed Science and Technology**, v. 2, p. 105–130, 1977.

KIM, H. S.; KIM, S.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1–2, p. 181–188, 2006.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. D.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. D. **Química da Madeira**. 3. ed. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 86 p.

LI, Z.; ZHANG, H.; WANG, X.; ZHANG, F.; LI, X. Further understanding the response mechanism of lignin content to bonding properties of lignocellulosic fibers by their deformation behavior. **RSC Advances**, v. 6, n. 110, p. 109211–109217, 2016.

LOPES, B. L. S. **Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos**. São Paulo: Blucher, 2017. 43 p.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais**. 2019. 66 f. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

MARTÍ-FERRER, F.; VILAPLANA, F.; RIBES-GREUS, A.; BENEDITO-BORRÁS, A.; SANZ-BOX, C. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1823–1831, 2006.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H.; SILVA, O. R. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. 40–46, 2009.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276–277, p. 1–24, 2000.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. 1. ed. Campina Grande: Embrapa, 2010. 54 p.

OLIVEIRA, E. DE. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no semi-árido nordestino**. 2003. 149 f. Tese (Pós Graduação em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.

PENG, X. Y. L. L.; YE, L. L.; WANG, C. H.; ZHOU, H.; SUN, B. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. **Soil and Tillage Research**, v. 112, n. 2, p. 159–166, 2011.

PEREIRA, L. D. P.; MOTA, M. R.; BRIZENO, L. A.; NOGUEIRA, F. C.; FERREIRA, E. G.; PEREIRA, M. G.; ASSREUY, A. M. Modulator effect of a polysaccharide-rich extract from *Caesalpinia ferrea* stem barks in rat cutaneous wound healing: Role of TNF- α , IL-1 β , NO, TGF- β . **Journal of Ethnopharmacology**, v. 187, p. 213–223,

2016.

POLETTI, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 375–379, 2010.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012.

POLETTI, M. **Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação da madeira através da caracterização de seus componentes**. 2014. 63 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

POLETTI, M. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 2, n. 4, p. 42–48, 2017.

POLETTI, M.; ORNAGHI JÚNIOR, H. L.; ZATTERA, A. J. Thermal Decomposition of Natural Fibers: Kinetics and Degradation Mechanisms. **Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Materials**, p. 515–546, 2015.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126.S1, p. E337–E344, 2012.

SBIRRAZZUOLI, N.; GIRAULT, Y.; ELÉGANT, L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 1. Application to single-peak methods: Freeman-Carroll, Ellerstein, Achar-Brindley-Sharp and multiple linear regression methods. **Thermochimica Acta**, v. 260, n. C, p. 147–164, 1995.

SCOPEL, E. **Aproveitamento integral do capim elefante na produção de etanol celulósico**. 2019. 130 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

SOUZA, M. L.; PEREIRA, N.; MATTOSO, L. H. C.; AGNELLI, J. A. M. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, p. 1–4, 1996.

SUNPHORKA, S.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Artificial neural network model for the prediction of kinetic parameters of biomass pyrolysis from its constituents. **Fuel**, v. 193, p. 142–158, 2017.

VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 45–51, 2006.

XAVIER, T. P.; LOSS, F. D.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S. Estudo da cinética da pirólise da casca de macadâmia: determinação da energia de ativação global usando modelos isoconversionais. **XIX Jornada em Engenharia Química**, Universidade Federal de Uberlândia, 2014