



Ana Carolina Marques Dourado

**Estudo da pirólise lenta da madeira reciclada
e avaliação do efeito oxidante de
nanopartículas de Fe_2CoO_4 e Co_3O_4**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019



Ana Carolina Marques Dourado

**Estudo da pirólise lenta da madeira reciclada
e avaliação do efeito oxidante de
nanopartículas de Fe_2CoO_4 e Co_3O_4**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. José Brant de Campos

Departamento de Engenharia Mecânica – UERJ

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais –
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de Fevereiro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ana Carolina Marques Dourado

Graduou-se em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Rio de Janeiro, Brasil).

Ficha Catalográfica

Dourado, Ana Carolina Marques

Estudo da pirólise lenta da madeira reciclada e avaliação do efeito oxidante de nanopartículas de Fe_2CoO_4 e Co_3O_4 / Ana Carolina Marques Dourado; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais , 2019.

v., 96 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais .

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Madeira reciclada;. 4. Análise termogravimétrica;. 5. Ferrita de cobalto;. 6. Óxido de cobalto;. 7. Pirólise lenta.. I. Navarro, Rogério Correia de Siqueira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais . III. Título.

CDD: 620.11

Ao meu querido avô Thomas que nos deixou no início deste mestrado, e à
minha amada avó Diva cuja memória já muito se perdeu, mas que mesmo
assim não me esquece.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Deus pelo dom da vida e por ter colocado pessoas incríveis em meu caminho que permitiram que mais esta etapa pudesse ser concluída.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Maria de Fátima Dourado e Carlos Dourado, por estarem sempre ao meu lado. Obrigada por todo suporte, não só financeiro, mas principalmente emocional durante os dias de maior desespero, sem o carinho de vocês nada disso seria possível.

Ao meu orientador, Rogério Navarro, pela bela parceria de longa data e pela oportunidade de trabalhar em mais um projeto desafiador.

Ao meu namorado Paulo Henrique que em mais esta etapa da minha formação acadêmica lidou com minhas faltas de forma leve, sempre levantando meu astral e me incentivando, obrigada pelo seu companheirismo.

Às (mais do que) amigas Julia Cardoso e Renata Nofal que foram essenciais nesse período, tornaram os dias no laboratório tão agradáveis que fizeram esses dois anos passarem muito rápido. Ao amigo Artur Serpa que está sempre disposto a parar o que está fazendo para pensar junto ou nos resgatar de qualquer aperto. Aos queridos amigos que tive o prazer de me aproximar durante o mestrado, em especial Eduardo Vasconcellos, Flavia Miranda, Juliana Sette, Pablo Esteban, Vitor Cataldo e Zeca Carvalho. Finalmente aos amigos que entenderam minha ausência e meus estresses, particularmente Gabriel Martins, Gerson Junior e Renan Medeiros.

Ao técnico Henrique Meira que está sempre pronto a ajudar todos os alunos do laboratório com o maior carinho e paciência e ao colega Carlos Leonny Fragoso que apoiou intelectualmente durante etapas cruciais deste trabalho.

Aos professores da casa XXI que sempre estão dispostos a tirar qualquer dúvida, em especial ao professor Rodrigo Souza que desde 2013 ajuda nos momentos de sufoco, nem que seja melhorando nosso humor.

Aos professores Roberto Avillez e Sônia Letichevsky pela ajuda nas análises de Difrátograma de Raios-X.

À empresa Chaco-Vaco pela confiança e apoio durante o trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Resumo

Dourado, Ana Carolina Marques; Navarro, Rogério Correia de Siqueira. **Estudo da pirólise lenta da madeira reciclada e avaliação do efeito oxidante de nanopartículas de Fe_2CoO_4 e Co_3O_4** . Rio de Janeiro, 2019. 96p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A demanda energética mundial está em constante crescimento e tal cenário faz aumentar a preocupação com impactos ambientais causados pelo consumo de combustíveis fósseis. Neste contexto, o estudo da pirólise da biomassa apresenta uma alternativa para a produção direta de calor de menor potencial deletério. Uma investigação foi realizada abordando o tema da reciclagem de madeira sobre a possibilidade de aproveitá-la a biomassa principal deste processo. Este trabalho apresenta a caracterização da madeira reciclada bem como da madeira de eucalipto provando a similaridade química entre as duas biomassas. Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelhos (FTIR) e difração de raios-X (DRX), além de análises de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS). Com o auxílio da técnica de termogravimetria (TG) foram realizados experimentos de pirólise lenta das amostras, a partir dos quais foram identificados eventos térmicos, caracterizados por perdas de massa. Para verificar um possível efeito oxidante dos óxidos Fe_2CoO_4 e Co_3O_4 , realizou-se também pirólise lenta da mistura da madeira reciclada com cada um dos óxidos, tendo sido identificados eventos térmicos que não estavam presentes nos experimentos com a madeira pura. Os principais eventos foram avaliados cineticamente por métodos *model-free* que permitem a determinação da energia de ativação sem assumir uma ordem de reação. Foram utilizados os métodos de Kissinger (KS) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), empregando os dados de experimentos realizados no TG com cinco taxas de aquecimento diferentes até 1100 °C. Para o evento térmico de maior importância, entre 200 e 390 °C tanto na madeira pura quanto na mistura, o ajuste de ambos os métodos foi satisfatório e está de acordo com a literatura.

Palavras-chave

Madeira reciclada; Análise termogravimétrica; Ferrita de cobalto; Óxido de cobalto; Pirólise lenta.

Abstract

Dourado, Ana Carolina Marques; Navarro, Rogério Correia de Siqueira (Advisor). **Study of the thermal behavior of recycled wood under slow pyrolysis and evaluation of the oxidative effect of Fe_2CoO_4 and Co_3O_4 nanoparticles.** Rio de Janeiro, 2019. 96p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

World's energy demand is constantly growing, and this scenario raises the concern about environmental impacts, many of them resulting from the constant manipulation of fossil fuels and their excessive use. In this context, the study of biomass pyrolysis presents an alternative for the direct production of heat that can be used in sustainable thermoelectric plants. To this end, a research has been carried out on the possibility of taking advantage of recycled wood as the main biomass of this process, an investigation that has been carried out along with a company in the field of wood recycling. This work presents the characterization of a recycled and a typical Brazilian eucalyptus wood with the purpose of proving their chemical similarity. Therefore, analysis of Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed. Thermogravimetric (TG) experiments were carried out with slow pyrolysis of recycled wood and eucalyptus wood, from which were identified thermal events, characterized by mass losses. To verify a possible oxidative effect of the compounds Fe_2CoO_4 and Co_3O_4 , slow pyrolysis of a mixture of the recycled wood with each of the oxides was also performed, and thermal events that were not present in the experiments with the pure wood were identified. The main thermal events were kinetic investigated with model-free methods which allows the determination of the activation energy without the need of a reaction order pre-stipulated. In this work were tested the Kissinger (KS) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) model-free methods and the TG data of five different heating rate were collected until 1100 °C. For the most relevant thermal event, which occurs from 200 to 390 °C (for recycled wood and its mixture with the oxides) the adjustment of both methods was fine and in accordance with literature.

Keywords

Recycled wood; Thermogravimetric analysis; Cobalt ferrite; Cobalt Oxide; Slow pyrolysis.

Sumário

1	Introdução	16
2	Objetivos	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	Revisão bibliográfica	20
3.1	Madeira	20
3.2	Processos de Decomposição Térmica	22
3.2.1	Gaseificação, Combustão e Liquefação	23
3.2.2	Pirólise	24
3.2.2.1	Efeito de óxidos na pirólise da biomassa	29
3.2.2.2	Cinética da Degradação Térmica da Biomassa	33
4	Fundamentação teórica	37
4.1	Método de Kissinger (KS)	38
4.2	Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	38
5	Materiais e métodos	39
5.1	Obtenção e preparo das Matérias-Primas	39
5.1.1	Cavaco de madeira reciclada	39
5.1.2	Eucalipto	39
5.2	Síntese dos óxidos	40
5.2.1	Espinélio Fe_2CoO_4	40
5.2.2	Co_3O_4	41
5.2.3	Avaliação Termodinâmica	41
5.3	Caracterização dos Reagente e dos Produtos	41
5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	42
5.3.2	Termogravimetria (TG)	42
5.3.3	Difratograma de Raios-X (DRX)	43
5.3.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
5.4	Avaliação Cinética	45
6	Resultados e discussões	46
6.1	Avaliação Termodinâmica	46
6.2	Caracterização das amostras de madeira e dos óxidos	50
6.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)	50
6.2.2	Termogravimetria (TG)	51
6.2.3	Difração de Raios-X (DRX)	56
6.2.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	59

6.3	Influência dos óxidos na pirólise da madeira reciclada	65
6.3.1	Termogravimetria (TG)	65
6.3.2	Difratograma de Raios-X (DRX)	68
6.4	Avaliação Cinética	69
6.4.1	Reações de pirólise da madeira reciclada	69
6.4.2	Reações de pirólise da madeira reciclada com o Fe_2CoO_4	77
6.4.3	Reações de pirólise da madeira reciclada com o Co_3O_4	82
7	Conclusão	87
8	Sugestões para trabalhos futuros	90
9	Referências bibliográficas	91
10	Anexo	95
10.1	Tabela FTIR	96

Lista de figuras

Figura 1.1 Estrutura molecular típica da celulose contida na madeira ^[6] .	17
Figura 1.2 Estrutura molecular típica da lignina contida na madeira ^[6] .	17
Figura 3.1 Difração de raio-X da celulose, adaptado ^[15] .	21
Figura 3.2 Espectros de FTIR de quatro amostras diferentes de madeir. bandas da faixa de 3800 a 2700 (A) e de 1800 a 800 (B), adaptado ^[17] .	22
Figura 3.3 Espectro de FTIR de três espécies de biomassa diferentes, adaptado ^[18] .	22
Figura 3.4 Rotas de conversão da biomassa, adaptado ^[3] .	23
Figura 3.5 Reações de decomposição de materiais ricos em carbono, adaptado ^[21] .	25
Figura 3.6 Curvas de TGA (a) e DTG (b) das quatro espécies de madeira estudadas, adaptado ^[17] .	27
Figura 3.7 Efeito da temperatura (a) e da vazão de N ₂ (b) na formação dos produtos da pirólise de sementes de algodão, adaptado ^[28] .	28
Figura 3.8 Efeito da massa de MgO na formação dos produtos da pirólise de sementes de algodão, adaptado ^[28] .	30
Figura 3.9 Perda de massa em função da temperatura de decomposição térmica da fibra de coco na ausência e na presença do catalisador Fe ₂ CoO ₄ (calcinação de 9 h) ^[32] .	31
Figura 3.10 Difrátogramas de raios-X dos catalizadores recém calcinados (a e b) e após reagirem (c e d). Fases cristalinas identificadas são indicadas pelas linhas verticais, adaptado ^[33] .	32
Figura 3.11 À esquerda é apresentada a energia de ativação (kJ mol ⁻¹) em função da conversão (%) para as fibras de algodão, adaptado ^[35] . À direita se encontram as curvas de energia de ativação (kJ mol ⁻¹) em função da conversão (valores absolutos) para os diferentes métodos avaliados [adaptado ^[8] .	34
Figura 3.12 Método de Kissinger aplicado aos dados experimentais do TG com quatro taxas de aquecimento ^[38] .	35
Figura 3.13 Métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (A) e Flynn-Wall-Osawa (B) aplicados aos dados experimentais do TG com quatro taxas de aquecimento para diferentes conversões ^[38] .	35
Figura 3.14 Método de Friedman aplicado para dados de TG da pirólise de biomassa para diferentes conversões ^[39] .	36
Figura 4.1 Dados fornecidos pela análise de TG (A) e a primeira derivada a partir da qual são obtidos os valores de T _m (B), adaptado ^[38] .	38

Figura 5.1 Fluxograma geral da síntese dos óxidos Fe_2CoO_4 (A) e Co_3O_4 (B).	40
Figura 5.2 Sistema de calcinação na manta.	41
Figura 5.3 Experimentos de TG com diferentes temperaturas para madeira reciclada.	44
Figura 5.4 Experimentos de TG com diferentes temperaturas para madeira de eucalipto.	44
Figura 6.1 Energia de Gibbs molar reacional para a redução do Co_3O_4 como função da temperatura.	46
Figura 6.2 Diagrama de Especiação do Co_3O_4 .	47
Figura 6.3 Diagrama de Gibbs em função da temperatura do Fe_2CoO_4 .	47
Figura 6.4 Diagrama de Especiação do Fe_2CoO_4 .	48
Figura 6.5 Diagrama de Especiação do Co_3O_4 na presença de carbono.	49
Figura 6.6 Diagrama de Especiação do Fe_2CoO_4 na presença de carbono.	49
Figura 6.7 Imagens de MEV das amostras de madeira de eucalipto (A) e da madeira reciclada (B).	50
Figura 6.8 Espectros de EDS das amostras de eucalipto e de madeira reciclada.	51
Figura 6.9 Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) Derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise da celulose e da lignina	52
Figura 6.10 Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) e derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise da madeira reciclada e de eucalipto.	54
Figura 6.11 Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) e derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4	56
Figura 6.12 Difrátogramas de Raios-X da madeira reciclada (A) e do eucalipto (B).	57
Figura 6.13 Difrátogramas de Raios-X da madeira reciclada e do eucalipto sobrepostos.	58
Figura 6.14 Difrátograma de Raios-X do Fe_2CoO_4 (A) e do Co_3O_4 (B).	58
Figura 6.15 Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina.	59
Figura 6.16 Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina entre 4000 e 2500 cm^{-1} .	60
Figura 6.17 Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina entre 2000 e 800 cm^{-1} .	60
Figura 6.18 Espectro de FTIR das madeiras reciclada e de eucalipto na faixa de comprimento de onda de 4000 a 2500 cm^{-1} .	61

Figura 6.19 Espectro de FTIR das madeiras reciclada e de eucalipto na faixa de comprimento de onda de 2000 a 800 cm^{-1} .	62
Figura 6.20 Espectros de FTIR do eucalipto antes e após tratamento térmico na faixa de 4000 a 2500 cm^{-1} .	63
Figura 6.21 Espectros de FTIR do eucalipto antes e após tratamento térmico na faixa de 2000 a 800 cm^{-1} .	63
Figura 6.22 Espectro de FTIR da madeira reciclada antes e após tratamento térmico na faixa de 4000 a 2500 cm^{-1} .	64
Figura 6.23 Espectros de FTIR da madeira reciclada antes e após tratamento térmico na faixa de 2000 a 800 cm^{-1} .	64
Figura 6.24 Comparação das curvas da perda de massa em função do tempo e da temperatura da madeira reciclada pura e na presença de catalisadores (A) e as primeiras derivadas correspondentes (B).	66
Figura 6.25 Difratoograma de Raios-X da amostra de madeira reciclada com Fe_2CoO_4 (A) e Co_3O_4 (B) após TG.	69
Figura 6.26 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .	70
Figura 6.27 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 40 K min^{-1} .	71
Figura 6.28 Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .	72
Figura 6.29 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 3 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .	73
Figura 6.30 Primeira derivada do TG da madeira pura com zoom no terceiro evento térmico.	75
Figura 6.31 Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 3 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .	76
Figura 6.32 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	78
Figura 6.33 Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	79
Figura 6.34 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 4 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	80
Figura 6.35 Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 4 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	81
Figura 6.36 Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Co_3O_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	83
Figura 6.37 Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Co_3O_4 de 10 a 30 K min^{-1} .	83
Figura 6.38 Primeira derivada da mistura de madeira reciclada com o Co_3O_4 para 10, 15, 20, 25 e 30 K min^{-1} .	85

Figura 6.39 DTG do experimento da madeira reciclada com o Co_3O_4 a 20 K min^{-1} após diferentes horas desde a calcinação. 86

Lista de tabelas

Tabela 6.1	Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da celulose e da lignina.	52
Tabela 6.2	Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da madeira reciclada e de eucalipto.	54
Tabela 6.3	Balanço de massa do processo de pirólise no TG das amostras.	55
Tabela 6.4	Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da madeira reciclada e dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 .	67
Tabela 6.5	Balanço de massa das reações de pirólise.	67
Tabela 6.6	Conversão por reação para cada caso.	68
Tabela 6.7	Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira.	72
Tabela 6.8	Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 3º evento térmico da madeira	76
Tabela 6.9	Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira com o Fe_2CoO_4	79
Tabela 6.10	Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 4º evento térmico da madeira com o Fe_2CoO_4	81
Tabela 6.11	Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira com o Co_3O_4	84
Tabela 10.1	Ligações características de cada banda no espectro de FTIR das Figuras 6.16 e 6.17.	96

"Curiosity is not a sin."

Albus Dumbledore, *Harry Potter and the Goblet of Fire*.

1

Introdução

A energia elétrica é essencial na vida de todas as pessoas e, segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), a demanda energética crescerá muito até 2040. Desta forma esforços não podem ser medidos para tentar suprir essa necessidade^[1]. O setor industrial é responsável por grande parte do consumo de energia na forma de calor chegando a dois terços da demanda de energia industrial e um quinto do consumo mundial ^[2].

Com a crescente preocupação com os impactos ambientais decorrentes da constante utilização de combustíveis fósseis, medidas alternativas menos agressivas ao meio ambiente vêm sendo exploradas, tais como a utilização de biomassa. Esta já vem sendo amplamente aproveitada como fonte de energia no setor e, além de produzir calor, também é matéria-prima para a obtenção de outros produtos com valor agregado como biocarvão, gás de síntese (H_2 e CO) e bio-óleos^[2,3].

A extração da madeira para a construção civil é responsável por quase 25 toneladas de CO_2 por metro cúbico de madeira serrada, levando em conta todo o processo^[4]. Tendo em vista a crescente preocupação com a exploração desenfreada da madeira, destacando-se o desmatamento da Floresta Amazônica, a implementação de uma rota de produção energética que aproveita a madeira já utilizada se mostra um interessante foco de pesquisa para suprir essa demanda e ainda oferecer um futuro sustentável para a utilização de energia^[5].

Para que o potencial energético deste material possa ser estudado, análises termogravimétricas (TG) são de extrema importância, uma vez que se trata de um método simples de avaliar as propriedades térmicas de um material. Difrações de Raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) também são cruciais para que a composição do material possa ser conhecida e assim poder predizer quais gases podem ser obtidos de processos de degradação térmica^[6].

Independentemente do tipo de biomassa, esta é essencialmente formada por carbono (50 %), oxigênio (44 %) e hidrogênio (6 %), arranjos como celulose, hemicelulose e lignina (Figuras 1.1 e 1.2). Ricos em grupos hidroxilas, os dois primeiros representam 65-70 % em peso, presentes

majoritariamente na primeira camada de células, enquanto que a lignina encontra-se numa camada mais interna do material e é formada por ligações C-O-C e C-C, compondo entre 23 e 34 % das madeiras, enquanto que a celulose se encontram entre 38 e 49 %, considerando massa seca. Traços de matéria inorgânica também se encontram presentes^[6]. Em se tratando de um material oriundo da construção civil, espera-se que neste venham atrelados cerâmicos e metálicos que devem ser levados em conta no processo, desafios que devem ser superados para que a madeira reciclada possa ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de energia.

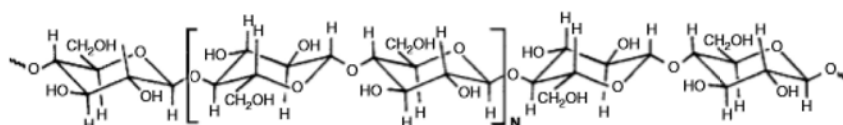


Figura 1.1: Estrutura molecular típica da celulose contida na madeira^[6].

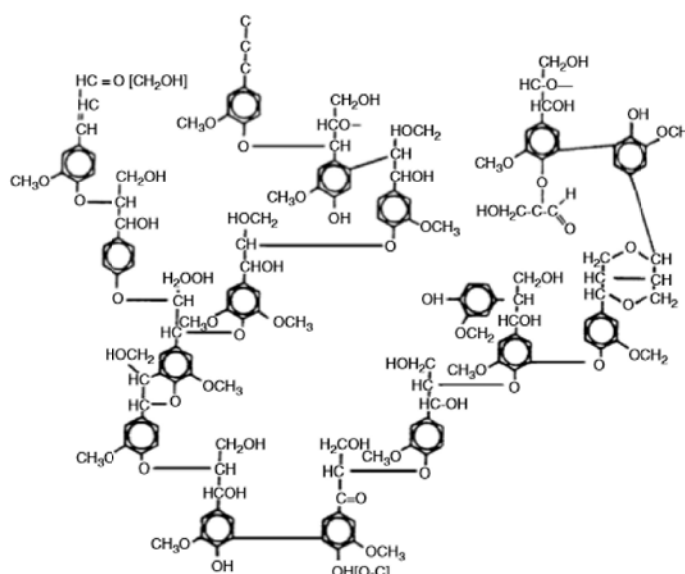


Figura 1.2: Estrutura molecular típica da lignina contida na madeira^[6].

A gaseificação é caracterizada pela transformação termoquímica de um material sólido ou líquido em um gasoso, sob a ação de uma atmosfera oxidante. Já a pirólise se trata de um processo similar, porém na ausência de oxigênio, ou seja, numa atmosfera inerte e, assim como na gaseificação, necessita de uma fonte de calor para que a degradação da matéria ocorra. A pirólise pode ser lenta, na qual a taxa de aquecimento é em torno de 0,01 a 2,0 °C s⁻¹, ou rápida cujo aquecimento acontece de 1000 a 10000 °C s⁻¹. Quando a matéria-prima se trata de biomassa, o produto da pirólise

lenta é o biocarvão enquanto que no processo rápido ocorre a formação de líquidos (bio-óleo) e ou gases, já no caso da gaseificação tem-se como produto final um gás combustível^[3,7].

Comumente estes métodos podem ser confundidos com a combustão que, resumidamente, se trata da oxidação de uma matéria orgânica para a obtenção de gás carbônico, água e calor. A principal diferença entre estes três está na fração de oxigênio utilizada para a obtenção dos produtos desejados. Enquanto que na combustão é realizada a oxidação completa do carbono à dióxido de carbono com proporções de O_2 iguais à atmosférica, na gaseificação outros compostos além de CO_2 e H_2O podem ser formados – sendo a fração mínima de O_2 necessária o mínimo teórico da combustão – e, na pirólise, a atmosfera é inerte^[7]. A utilização de sólidos como agentes oxidantes no processo de degradação da biomassa sob uma atmosfera inerte pode ser uma alternativa à utilização de fontes gasosas de oxigênio em processos de gaseificação, obtendo assim uma oxidação da biomassa de forma controlada.

A partir dos dados obtidos pelas análises termogravimétricas é possível avaliar cineticamente as reações de degradação térmica da madeira e aquelas incentivadas pela presença do óxido. Atualmente tem-se utilizado métodos *model free*, de forma que não há a necessidade de pré-determinar um modelo de reação para o cálculo da energia de ativação global, sendo esta obtida como função da temperatura ou da conversão, como uma alternativa aos métodos *model fitting*^[8,9].

Dentro do contexto apresentado, foi investigada a natureza química da madeira reciclada e suas possíveis impurezas, comparando-a com a madeira de eucalipto e estudou-se detalhadamente os processos térmicos, fazendo uso da técnica de FTIR para entender melhor quais reações ocorrem a certas temperaturas. A motivação deste trabalho se encontra também no estudo do efeito de agentes oxidantes nanoestruturados (Co_3O_4 e Fe_2CoO_4) no comportamento térmico da madeira reciclada além de apreciar o estudo cinético da degradação térmica da madeira reciclada na ausência e na presença de agentes oxidantes, com o objetivo de determinar a energia de ativação de algumas reações presente nos processos térmicos e comparar os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivos caracterizar a madeira oriunda de descartes moveleiros e da construção civil via degradação térmica da matéria-prima na ausência de oxigênio e as reações na presença e na ausência dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 .

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a madeira reciclada e o eucalipto através de DRX, MEV/EDS e FTIR;
- Sintetizar os óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 através de uma rota sol-gel, e comparar a influência de cada um na degradação térmica da madeira em atmosfera inerte por processos termogravimétricos;
- Identificar pelo TG as principais transformações caracterizadas por perdas de massa e avaliar cineticamente aquelas mais proeminentes, obtendo os valores de energia de ativação.

3

Revisão bibliográfica

3.1

Madeira

A biomassa é um dos poucos recursos renováveis que podem substituir os combustíveis fósseis e já é uma das maiores fontes de energia juntamente com o carvão e o óleo, além de ser uma fonte em potencial de hidrogênio e de biocarvão. Este último subproduto, além de poder ser usado como fonte de energia mediante combustão, configura um agente importante insumo utilizado no condicionamento do solo, auxiliando na retenção de nutrientes^[10]. Aos recursos dos quais a biomassa deriva estão incluídos madeira e seus resíduos, plantas e algas aquáticas, resíduos sólidos urbanos e agrícolas, restos de comida, entre outros, sendo a contribuição da madeira para a produção de energia de 64 %^[11–13].

A madeira, como toda matéria-prima ligninocelulósica, é essencialmente composta por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um biopolímero linear formado por unidades de açúcar, assim como a hemicelulose que, no entanto, é um polissacarídeo ramificado e de inferior peso molecular médio. A lignina por sua vez é um biopolímero ramificado de estrutura molecular complexa, formado por unidades de fenil-propano que conferem, a esta estrutura, ligações aromáticas. Dentre estes três componentes, a celulose é o único a possuir estrutura cristalina em sua forma natural, ou seja, não é amorfo, podendo assim ser identificado por análise de difração de raios-X. A Figura 3.1 apresenta um difratograma típico característico desta estrutura^[6,14,15].

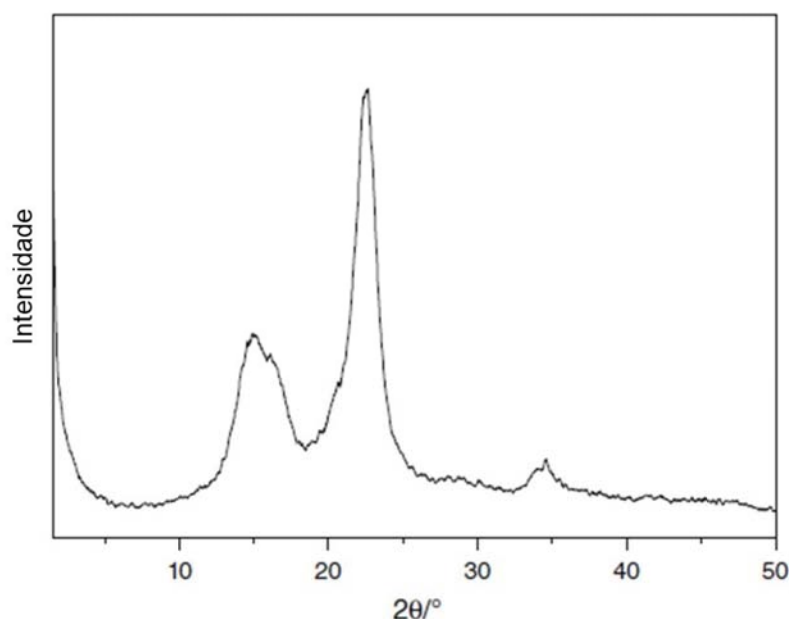


Figura 3.1: Difração de raio-X da celulose, adaptado^[15].

Um método bastante consolidado para estudar a natureza química de matérias-primas lignocelulósicas é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que permite a identificação de ligações químicas características de cada grupo funcional existente. A região de comprimento de onda limitada entre 4000 e 400 cm^{-1} é especialmente importante para amostras de natureza orgânica. A região intermediária do espectro, entre 1300 e 900 cm^{-1} , é considerada a como a impressão digital por ser uma porção do espectro que contém várias bandas características da madeira no geral^[16,17].

Estudos apresentam espectros de FTIR de quatro espécies diferentes de madeira – *Eucalyptus grandis* (EUG), *Pinus elliottii* (PIE), *Dipteryx odorata* (DIP) e *Mezilaurus itauba* (ITA) – e os resultados obtidos de absorbância estão apresentados da Figura 3.2^[17]. Em outro trabalho foram caracterizados três espécies diferentes de biomassa (CN – espiga de milho; PE – serragem de pinho; SW – palha) e foram gerados seus espectros a partir da transmitância (Figura 3.3)^[18]. Os trabalhos conseguiram identificar uma gama de ligações químicas apontadas nas análises através de picos (absorbância) ou bandas (transmitância) e mostraram que diferentes biomassas possuem composição química similar entre si.

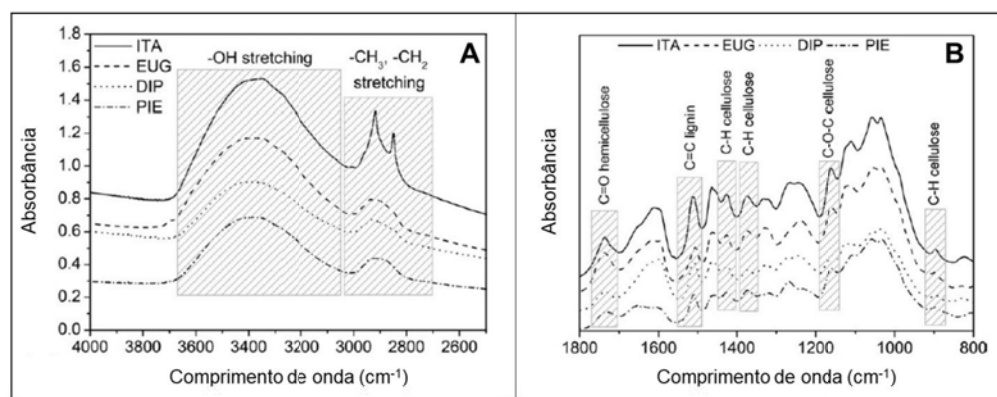


Figura 3.2: Espectros de FTIR de quatro amostras diferentes de madeira. bandas da faixa de 3800 a 2700 (A) e de 1800 a 800 (B), adaptado^[17].

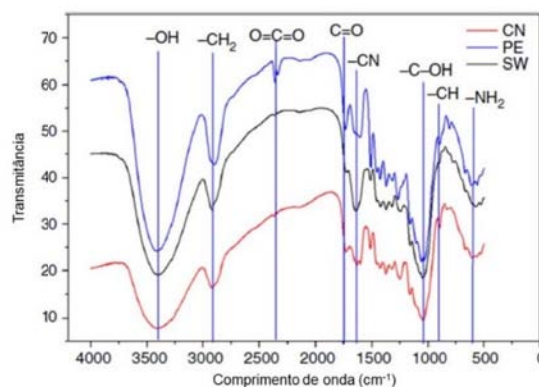


Figura 3.3: Espectro de FTIR de três espécies de biomassa diferentes, adaptado^[18].

3.2

Processos de Decomposição Térmica

A obtenção de materiais derivados de biomassa para serem posteriormente utilizados como fontes energéticas passa por alguma rota termoquímica ou bioquímica, consistindo a primeira em processos de gaseificação e/ou pirólise enquanto que a segunda rota se resume no pré-tratamento hidrolítico seguido de fermentação^[7].

A rota bioquímica é a mais antiga sendo usada na antiguidade pelo indianos e chineses para produção de gás metano para suprir necessidades energéticas locais a partir da digestão microbiana anaeróbica de restos de animais. Atualmente a fermentação é utilizada para a geração de etanol para combustíveis de automóveis. Nesses processos, as moléculas de biomassa são quebradas em moléculas menores por bactérias ou enzimas, não requerendo grandes investimentos com energia. Quando é realizada

uma digestão anaeróbica os principais produtos gerados são metano e dióxido de carbono além de resíduos sólidos, enquanto que da fermentação são obtidos produtos líquidos. A digestão aeróbica, também conhecida por compostagem, produz carbono, calor e sólidos com o auxílio de oxigênio. São processos lentos que, no caso de fermentação, levam horas, dias ou semanas para a reação se completar^[3,12].

A conversão termoquímica é mais recente, datando do período da Segunda Guerra Mundial. Neste processo a biomassa é convertida mais rapidamente que pela rota bioquímica, apresenta uma maior flexibilidade com relação à alimentação além de ser interessante por converter materiais considerados resíduos em matérias-primas cobiçadas (carvão, bio-óleo, gás combustível e calor) para diversos fins como, por exemplo, eletricidade. Existem quatro principais processos que permitem a degradação térmica da biomassa: Combustão, Pirólise rápida ou lenta, Gaseificação e Liquefação. A Figura 3.4 traz um resumo dos processos aos quais a biomassa pode ser submetida^[3,7,12,19].

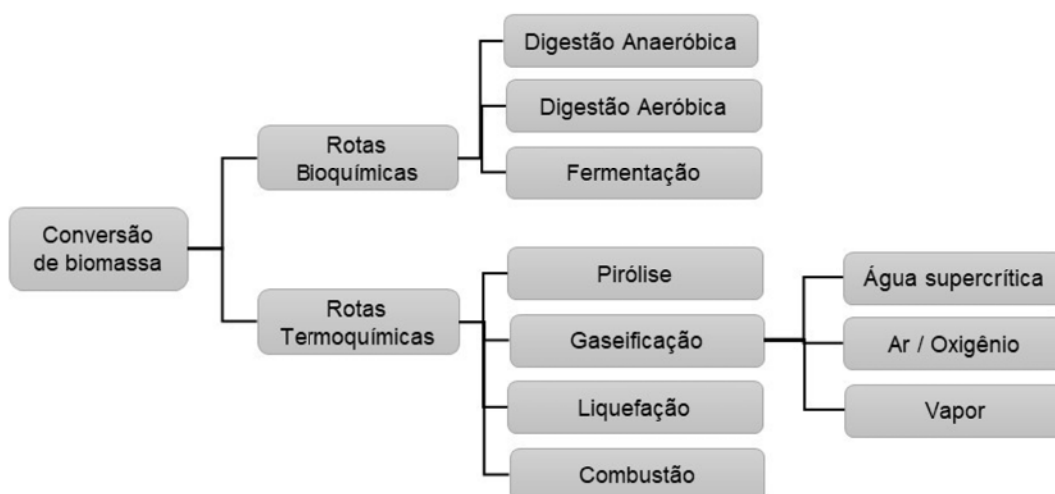


Figura 3.4: Rotas de conversão da biomassa, adaptado^[3].

3.2.1

Gaseificação, Combustão e Liquefação

A gaseificação é um processo a partir do qual um material sólido, líquido ou gasoso, contendo carbono, é convertido num produto gasoso sob a presença de oxigênio a altas temperaturas. A composição deste produto depende não só da alimentação como também do agente de gaseificação. A gaseificação da biomassa tem o objetivo de produzir gases combustíveis num processo que remove a água, o nitrogênio e o enxofre, e reduz a razão mássica carbono / hidrogênio (quanto maior a quantidade de

hidrogênio, maior a probabilidade do produto se manter em estado gasoso). Este processo permite também reduzir o oxigênio do material através de desidratação ou descarboxilação, aumentando assim sua densidade energética^[3,7,20].

Durante o processo, o material alimentado é parcialmente oxidado através de um agente de gaseificação, podendo ser um gás (ar, oxigênio, vapor subcrítico ou uma mistura destes), ou água supercrítica, uma técnica relativamente nova que visa a geração de hidrogênio. Ao entrar em contato com um material orgânico como a biomassa, o oxigênio reage com o carbono liberando CO, que pode ainda ser oxidado e gerar CO₂, liberando H₂ e H₂O. A gaseificação pode ocorrer a partir de um processo de pirólise, ou seja, após um tempo de degradação da biomassa na ausência de oxigênio, o mesmo passa a ser injetado no sistema de forma controlada, normalmente a temperaturas mais altas (700 °C) e a biomassa é então convertida em gases de síntese ricos em H₂ e CO. Raros são os casos nos quais a biomassa é diretamente conduzida a um processo de gaseificação sem antes ser submetida a uma pirólise^[3,7,10,13].

A combustão teve seu início com o descobrimento do fogo, mas na essência este processo trata de uma reação exotérmica entre oxigênio e hidrocarbonetos. A biomassa é convertida em H₂O e CO₂ liberando uma quantidade significativa de calor^[3].

Através da liquefação a biomassa sólida é transformada em combustíveis líquidos num processo hidrotérmico, obtendo-se bio-óleos e biocarvão. A matéria prima é colocada em contato com água a elevadas temperaturas (300-350 °C) com altas pressões em autoclaves (10-20 MPa)^[3].

3.2.2

Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição de materiais orgânicos caracterizado por ocorrer na total ausência, ou com quantidades insignificantes, de oxigênio. Por ser endotérmico, o sistema requer uma fonte externa de calor. Quando aplicada à biomassa, pode converter a alimentação em gases, líquidos e sólidos quebrando moléculas complexas de hidrocarbonetos. Usualmente, a pirólise está presente na primeira etapa de uma gaseificação, como fica claro na Figura 3.5. O processo de pirólise pode ser aplicado podendo gerar diferentes produtos que podem ser submetidos a outros processos como gaseificação e combustão, por exemplo^[3,7,21].

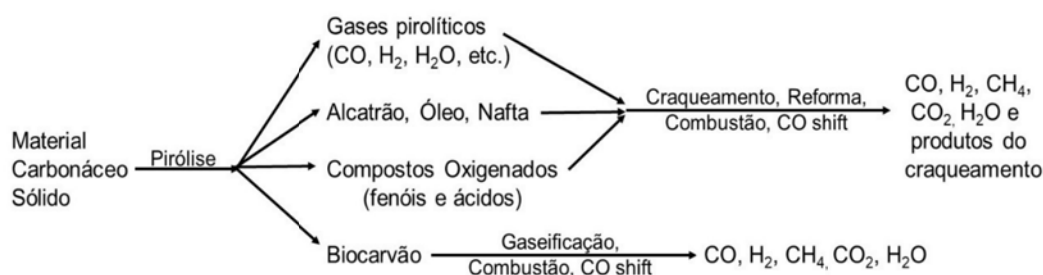


Figura 3.5: Reações de decomposição de materiais ricos em carbono, adaptado^[21].

Em geral pode-se dizer que, com relação aos produtos gerados numa pirólise de biomassa, a fração sólida – biocarvão – é composta principalmente de carbono (em torno de 85 %) podendo conter também oxigênio e hidrogênio, e tem sido objeto de estudo na redução das emissões de CO₂ além de ter se mostrado de grande auxílio na agricultura, melhorando propriedades físicas e químicas do solo. Como produtos líquidos tem-se os bio-óleos, que se trata de uma mistura de hidrocarbonetos complexos. E, por último, os gases, que podem ser condensáveis (vapores) ou não. Os vapores são formados de compostos de elevada massa molecular e, quando condensados, se juntam à fração de produto líquida, já os não condensáveis são uma mistura de moléculas menos pesadas, tais como hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e etileno. Quando o produto gasoso é uma mistura de H₂ e CO, este recebe o nome de gás de síntese, uma fonte interessante de combustíveis limpos além de possuir aplicações em processos industriais (produção de H₂, metanol, e amônia, por exemplo)^[3,7,22,23].

Recentemente a pirólise da biomassa tem recebido maior atenção devido à possibilidade de atingir alta produção de óleos de alta densidade, carvão e gases, produtos que podem ser usados para geração de energia ou como fonte de aquecimento para outros processos^[11,24].

Existem dois tipos principais de pirólise baseados na taxa de aquecimento, variável de processo de grande relevância. Numa pirólise lenta (ou convencional) o tempo de residência do material é entre 5 e 30 min com uma taxa de aquecimento pequena ($< 0,01 - 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) e pode-se obter produtos gasosos, líquidos ou sólidos (biocarvão). A carbonização é um tipo de pirólise lenta utilizada há centenas de anos com o principal objetivo de obter carvão^[3,7]. As propriedades deste material são influenciadas pelas condições sob as quais o processo é conduzido (como temperatura na qual

a pirólise ocorre, taxa de aquecimento imposta e vazão do gás) e pelo tipo de biomassa alimentada^[13,25].

Já na pirólise rápida é visada a maximização da produção de líquidos, na forma de bio-óleos ou de gases. Com uma taxa de aquecimento intermediária e com um tempo de residência menor que 2 s ($1000 - 10000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) o bio-óleo pode ser obtido se a temperatura de maior conversão for em torno de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ enquanto que para a geração de gás esta temperatura deve ser maior que $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3,7].

Como já foi apresentado neste capítulo (item 3.1), a madeira é principalmente composta de celulose, hemicelulose e lignina. Análises de conversão térmica são normalmente realizadas com o auxílio de termogravimetria para melhor entender o comportamento da biomassa durante o processo de pirólise.

Um estudo com mais de 60 amostras diferentes de biomassas com tamanhos e formas variados (entre 10^{-1} e 10^2 mm) numa faixa de temperatura que variou de 200 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi realizado por com o intuito de fornecer um guia das características da pirólise da biomassa^[26]. A partir desse trabalho fica evidente que este tipo de investigação é um desafio já que as informações que constam na literatura não se apresentam de forma clara. Não obstante, foi possível constatar que inicialmente acontece a evaporação da água presente na amostra, seguida pela primeira etapa de pirólise produzindo biocarvão e gases - tais como H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_xH_y não condensáveis e compostos orgânicos condensáveis -, resultantes da quebra de moléculas de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (substâncias como proteínas, açúcar ou amido, presentes em tecidos vegetais que podem ser separados por tratamento com solventes^[3]) com temperaturas de até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma segunda etapa pirolítica pode ocorrer caso os gases sejam convertidos a temperaturas mais elevadas, promovendo reações como craqueamento, reforma catalítica ou mesmo uma gaseificação com a partícula ainda não reagida. Alcatrão, uma substância volátil de fração pesada composta de hidrocarbonetos aromáticos produzida a altas taxas de aquecimento, pode ser obtido em temperatura de 450 a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e são convertidos em uma variedade de espécies gasosas, especialmente CO e hidrocarbonetos leves.

Um estudo feito a partir de análises termogravimétricas conduzidas em atmosfera inerte com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com quatro espécies diferentes de madeira – *Eucalyptus grandis* (EUG), *Pinus elliottii* (PIE), *Dipteryx odorata* (DIP) e *Mezilaurus itauba* (ITA). Concluiu-se que, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre a evaporação da água presente no material. A degradação

propriamente dita se inicia em torno de 300 °C com a hemicelulose e a principal degradação da celulose incide entre 350 e 370 °C, localizando-se nesta faixa de temperatura a maior taxa de decomposição (Figura 3.6). Ao observar atentamente os gráficos nota-se que, apesar de se tratar de madeira, existem pequenas diferenças no comportamento entre as diferentes espécies. A amostra DIP apresenta uma maior perda de massa relativa em comparação às outras (Figura 3.6 (A)). Quanto ao DTG da Figura 3.6 (B) pode ser visto uma variação sutil entre as curvas, mas no geral elas exibem dois picos, um mais evidente e um mais atenuado entre 250 e 300 °C, sugerindo mudanças no meio reacional^[17].

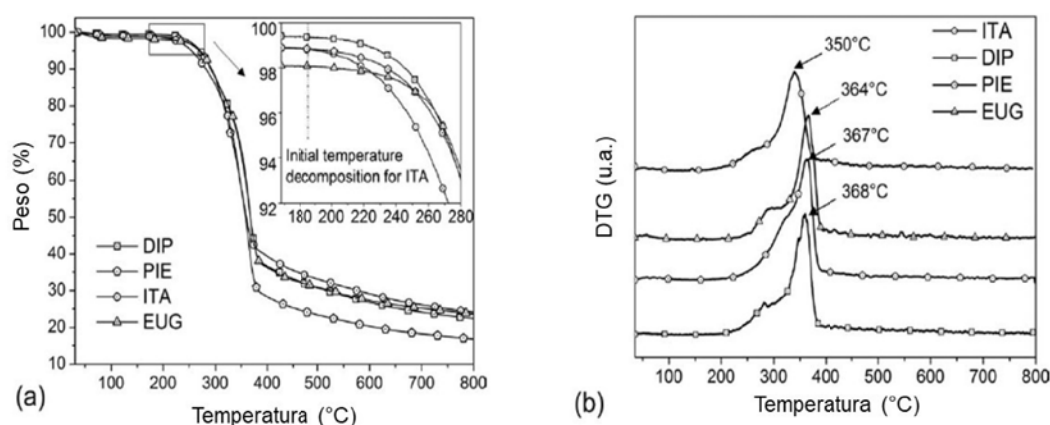


Figura 3.6: Curvas de TGA (a) e DTG (b) das quatro espécies de madeira estudadas, adaptado^[17].

De acordo com Kim *et al.*, 2006^[27], que realizaram os experimentos com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, a degradação térmica da hemicelulose acontece entre 150 e 350 °C enquanto que a quebra de ligações de celulose ocorrem entre 275 e 350 °C e a degradação da lignina se dá entre 250 e 500 °C, faixas também mencionadas por Carrier *et al.*, 2011^[14]. Seus experimentos foram realizados com bio-farinhas utilizadas em reforços na indústria, previamente tratadas para melhor adesão entre as fibras, em atmosfera inerte com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Parthasarathy *et al.*, 2014^[10] trouxeram em seu trabalho uma investigação de um processo de pirólise lenta de biomassa entre as temperaturas de 350 e 650 °C com taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e 30 °C min⁻¹. Constatou-se que a temperatura possui uma influência maior que a taxa de aquecimento sobre os produtos formados e uma influência ainda maior foi observada para uma taxa mais elevada. A baixas taxas de aquecimento notou-se que a produção de biocarvão era maior que a altas taxas de aquecimento, que é uma condição mais propícia para obtenção de líqui-

dos e gases. Neste mesmo artigo também consta um estudo que verificou que as reações térmicas da celulose e da lignina se correlacionam mais a baixas temperaturas ($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) favorecendo a formação de carvão. No entanto, os produtos voláteis são beneficiados com as reações que se dão em temperaturas maiores que $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pütün, 2010^[28] realizou um trabalho cujo objetivo foi investigar a influência da temperatura, da vazão de gás de arraste e a contribuição do MgO como catalisador. Para tanto, 5 g de semente de algodão foram colocadas inicialmente numa atmosfera de nitrogênio (N_2) com vazão de 100 mL min^{-1} com taxa de aquecimento de $70\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a 400, 500, 550 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um reator de leito fixo, mantendo-se uma situação isotérmica em cada temperatura por 30 min. Verificou-se que a produção de biocarvão decaiu com o aumento da temperatura, enquanto que a produção de bio-óleo aumentou até $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, caindo a temperaturas mais elevadas (Figura 3.7 (a)). A continuação da investigação procedeu com quatro vazões de N_2 , 50, 100, 200, 400 mL min^{-1} na temperatura constante ótima da pirólise, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a mesma taxa de aquecimento de $70\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As variações na vazão do gás de arraste influenciam do tempo de residência das espécies gasosas, minimizando o tempo de reações de secundárias, como a formação de biocarvão, sendo assim a formação de produtos mais voláteis é favorecida com o aumento da vazão de N_2 , e consequentemente, a formação de biocarvão diminui (Figura 3.7 (b)).

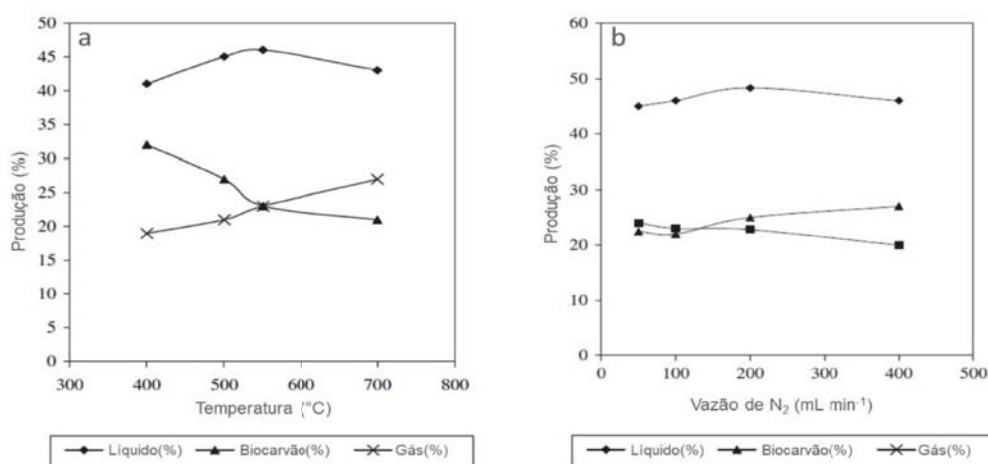


Figura 3.7: Efeito da temperatura (a) e da vazão de N_2 (b) na formação dos produtos da pirólise de sementes de algodão, adaptado^[28].

Os resultados da primeira parte do experimento (Figura 3.7 (A)) indicam uma formação mais acentuada de biocarvão a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (valor máximo

de 32 %), enquanto que a temperaturas mais elevadas houve o favorecimento da produção de bio-óleo e o biocarvão decaiu para 20 % a 700 °C. Os resultados estão de acordo com o que foi indicado por Parthasarathy *et al.*, 2014^[10], temperaturas baixas favorecem a formação de produtos sólidos e altas taxas de aquecimento, como no caso de Pütün, 2010^[28], estimula a produção de líquidos. A segunda parte do experimento (Figura 3.7 (B)) sugere que o aumento da vazão de nitrogênio beneficia a formação de produtos gasosos e diminui a produção de biocarvão.

3.2.2.1

Efeito de óxidos na pirólise da biomassa

Com o objetivo de otimizar os processos de pirólise da biomassa, catalisadores são amplamente estudados na tentativa de obter menores faixas de temperatura de degradação térmica, maiores conversões e / ou rotas alternativas que possibilitem obter outros produtos ^[10]. A ação catalítica de óxidos em processos de pirólise de biomassa tem sido amplamente estudada.

A influência do CaO na pirólise de pinheiro branco foi avaliada a 520 °C e mostrou que a quantidade de oxigênio no óleo formado, bem como a quantidade de ácidos fórmico e acético eram menores quando comparada com a pirólise da mesma biomassa sem um catalisador^[29].

Pütün, 2010^[28] avaliou em seu trabalho o efeito do MgO, calcinado a 600 °C, como catalisador na degradação térmica da semente de algodão. Foram avaliadas diferentes proporções dos óxidos – 5, 10, 15, 20 mm% da biomassa à 550 °C e 200 mL min⁻¹ N₂, condições determinadas como ótimas nas etapas anteriores do seu trabalho (item 3.2.2), com taxa de aquecimento de 70 °C min⁻¹. Foi possível observar que a quantidade de óleo produzida caiu e a formação de gás e biocarvão foram favorecidas conforme a massa de MgO aumentava (Figura 3.8). O mecanismo de atuação do MgO não foi elucidado no trabalho.

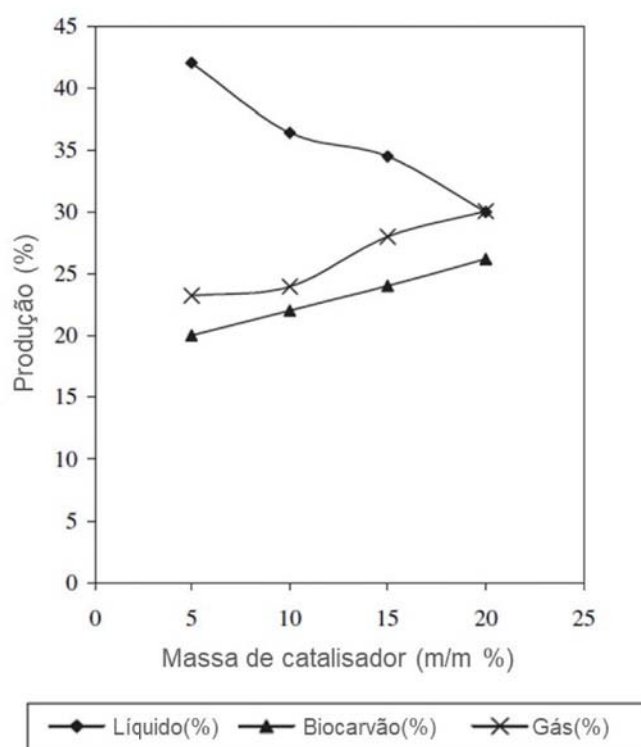


Figura 3.8: Efeito da massa de MgO na formação dos produtos da pirólise de sementes de algodão, adaptado^[28].

Zuo *et al.*, 2017^[18] apresentaram a influência catalítica da escória de cobre (composta majoritariamente de óxidos de ferro – 37,50 % de FeO e 18,90 % de Fe₃O₄ – mas também de CaO, Al₂O₃, MFe, SiO₂, Cu, MgO, S e Zn) sobre a pirólise de biomassa. Três estudos foram conduzidos num TG, no qual foi introduzida 10 mg de espiga de milho, serragem de pinho e palha em contato com o catalisador sob atmosfera de argônio (Ar) com vazão de 30 mL min⁻¹, sendo aquecidos com taxas de 10, 20 e 40 °C min⁻¹, respectivamente, até 900 °C. Concluiu-se que a escória de cobre permite o aumento da produção de H₂ e a redução de CO no produto.

Pesquisas apresentam a ferrita de cobalto (Fe₂CoO₄) incorporando nanopartículas de sílica e contendo grupos de ácido sulfônico sendo usado, com boa performance, como catalisador para a hidrólise de dissacarídeos (celobiose e sacarose) e de polissacarídeos (amido e celulose)^[30]. Existem também pesquisas que demonstram que a ferrita de cobalto exerce um papel importante da reforma do metano, na reforma a vapor do metanol e etanol e na decomposição do metanol, processos importantes para obtenção de hidrogênio^[31].

Monteiro, 2017^[32] apresentou em seu trabalho a influência a ferrita

de cobalto na pirólise da fibra de coco. Para a síntese deste material foi utilizada uma rota sol-gel no qual uma solução de nitrato de cobalto e de ferro com proporções de 1:2 foi adicionada a uma solução de PVA sendo mantida agitação e aquecimento por 24 h. Seguiu-se então a primeira etapa de calcinação a 350 °C por 2 h obtendo-se assim uma mistura de Fe_2O_3 e Co_3O_4 , que foi levada para a segunda calcinação a 1000 °C produzindo-se o espinélio Fe_2CoO_4 . Foram avaliadas três amostras diferentes deste espinélio sendo a diferença entre elas, o tempo de calcinação durante a síntese – 3, 6 e 9 h – todos a 1000 °C.

A biomassa juntamente com o catalisador, numa proporção de 1:1, foram alimentados num TG em atmosfera de N_2 aquecendo até 1000 °C numa taxa de 20 °C min^{-1} , de forma que, nos três casos, foi observado um efeito do Fe_2CoO_4 sobre a perda de massa final da fibra de coco, sendo o melhor resultado obtido quando utilizado o catalisador com 9 h de calcinação (Figura 3.9). A ação do catalisador pode ser observada pela perda de massa, em torno de 700 °C que, na curva da biomassa pura não estava presente. Tal reação estimulou a degradação de mais 30 % de material lignocelulósico que havia permanecido sem alteração no teste sem o óxido^[32].

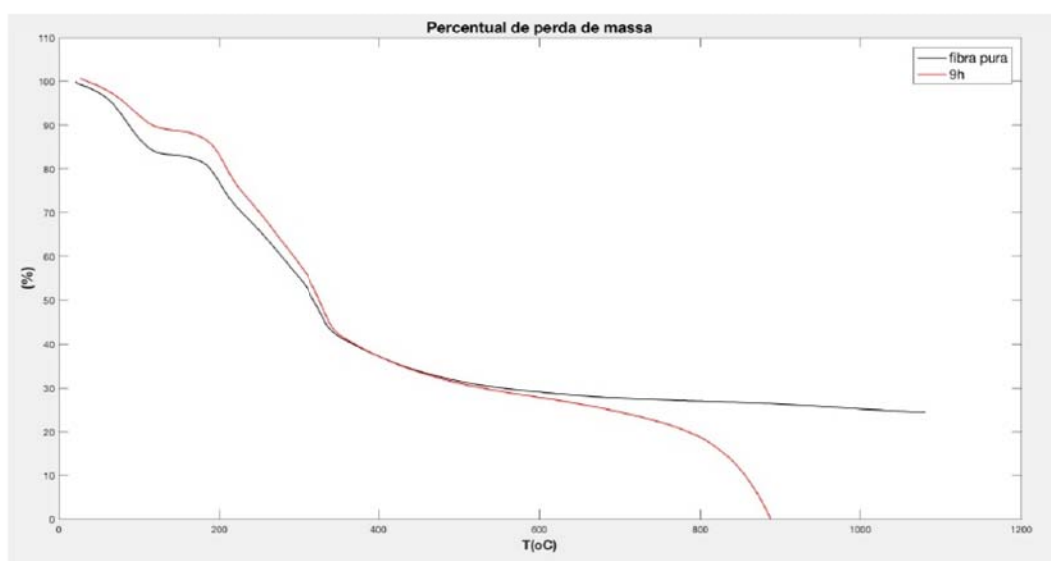


Figura 3.9: Perda de massa em função da temperatura de decomposição térmica da fibra de coco na ausência e na presença do catalisador Fe_2CoO_4 (calcinação de 9 h)^[32].

O efeito catalítico do óxido de cobalto (Co_3O_4) foi comparado com o de uma zeólita ZSM-5 impregnada Cobalto (método de impregnação por via úmida em $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na pirólise de uma biomassa comercial (Lignocel HBS 150-500). Para tanto produziu-se Co_3O_4 a partir da calcinação a

500 °C por 6 h de solução aquosa de nitrato de cobalto. Observou-se que a zeólita gerou uma maior conversão em bio-óleo, enquanto que o óxido de cobalto favoreceu a formação de produtos gasosos, dobrando a quantidade de CO_2 formado e mantendo a mesma quantidade de CO quando comparada com o processo na presença da zeólita. Esse aumento pode ser devido a diferença no mecanismo estimulado em comparação com a zeólita, mas também pode ser associada à redução do Co_3O_4 a CoO durante a pirólise, o que foi observado em análises de difratogramas de raios X (Figura 3.10) e microscopia eletrônica e transmissão. Pelo DRX do Co_3O_4 reagido (Figura 3.10 (b)) é possível identificar a presença de CoO e Co comprovando a redução do óxido de cobalto, o que libera moléculas de O_2 de forma controlada na atmosfera reacional da pirólise que podem provocar a oxidação da biomassa^[33].

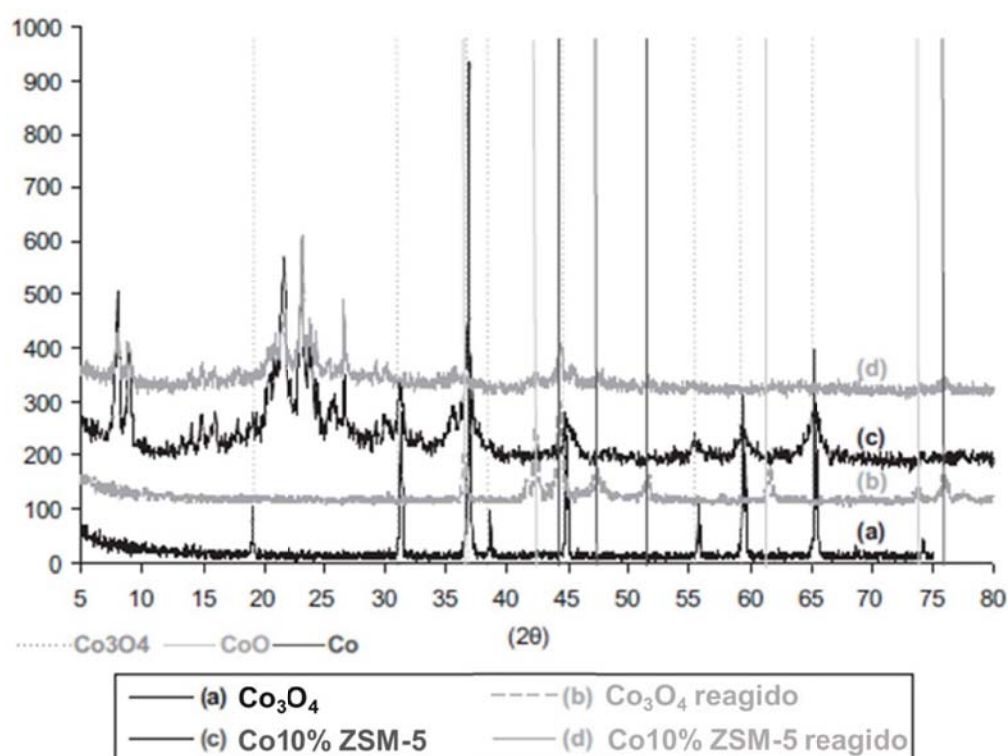


Figura 3.10: Difratogramas de raios-X dos catalizadores recém calcinados (a e b) e após reagirem (c e d). Fases cristalinas identificadas são indicadas pelas linhas verticais, adaptado^[33].

Os óxidos podem também ser explorados como fontes de oxigênio fornecendo-o de forma controlada em processos de pirólise, como mencionado no estudo anterior em que o Co_3O_4 se reduziu formando CoO. Uma vez o oxigênio sendo oferecido pelo óxido, a oferta limitada poderia vir a

beneficiar algumas reações. Na literatura não foram encontrados trabalhos que indicassem que tal estudo tivesse sido realizado.

3.2.2.2

Cinética da Degradação Térmica da Biomassa

A partir de estudos cinéticos é possível conhecer a energia de ativação de uma reação química, um parâmetro cinético de extrema importância^[34]. Os métodos existentes para avaliar os parâmetros cinéticos podem ser grosseiramente classificados como *model fitting* (tradução livre: ajuste de modelo) ou *model free* (tradução livre: livre de modelo). No primeiro caso os parâmetros cinéticos devem ser ajustados a equações de modelos cinéticos sendo que mais de um mecanismo de reação pode se ajustar satisfatoriamente aos dados. Em contrapartida, os métodos livres de modelos são caracterizados por não necessitarem a suposição de um modelo de reação, obtendo-se informações de energia de ativação e velocidade de reação a partir de funções que necessitam somente de informações da conversão ou da temperatura. A abordagem que atualmente tem sido mais usada para o estudo da conversão termoquímica da biomassa é aquela fundamentada no método isoconversional, avaliando a dependência da energia de ativação com a conversão baseada dados termogravimétricos obtidos em diferentes taxas de aquecimento^[8,9].

O método proposto por Vyazovkin foi utilizado para a estimativa da energia de ativação da reação de degradação térmica da celulose em fibras de algodão e de uma celulose sintética Avicel, estudando cinco diferentes taxas de aquecimento variando de 4 a 16 K min⁻¹ em ensaios termogravimétricos. Foi determinado o valor de 178 kJ mol⁻¹ para esta variável na amostra de algodão, enquanto que para a celulose sintética o valor obtido foi de 164 kJ mol⁻¹, uma diferença que, segundo os autores, pode ser associada a presença de materiais não celulósicos nas amostras de fibras de algodão (Figura 3.13 (A))^[35]. Outro trabalho avaliou a energia de ativação na reação de pirólise da celulose (Sigma-Aldrich) a partir do método de Flynn-Wall-Ozawa a partir de dados de TG variando de 5 a 20 K min⁻¹. Foram encontrados valores entre 129,58 e 149,35 kJ mol⁻¹^[36].

Mishra *et al.*, 2014^[8] estudaram via termogravimetria a pirólise de palha de arroz para taxas de aquecimento variando entre 5 e 40 °C min⁻¹ até 700 °C, comparando os métodos Vyazovkin, Friedman, Kissiner-Akahira-Sunose, Flynn-Wall-Ozawa, um método que utiliza um procedimento iterativo proposto por Cai *et al.*, 2009^[37], além de avaliar também o método Vyazovkin AIC (isoconversional avançado), no qual o método foi modificado de

forma a calcular a energia de ativação apenas num intervalo de conversão, tendo este apresentado os melhores resultados. Foi detectada a existência de duas zonas de conversão cujos valores médios de energia de ativação encontrados pelo método Vyazovkin AIC foram $155,787 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre 5-60 % e $236,743 \text{ kJ mol}^{-1}$ para 61-90 % (Figura 3.11 (B)), sugerindo a ocorrência de um mecanismo de decomposição complexo com mais de uma etapa.

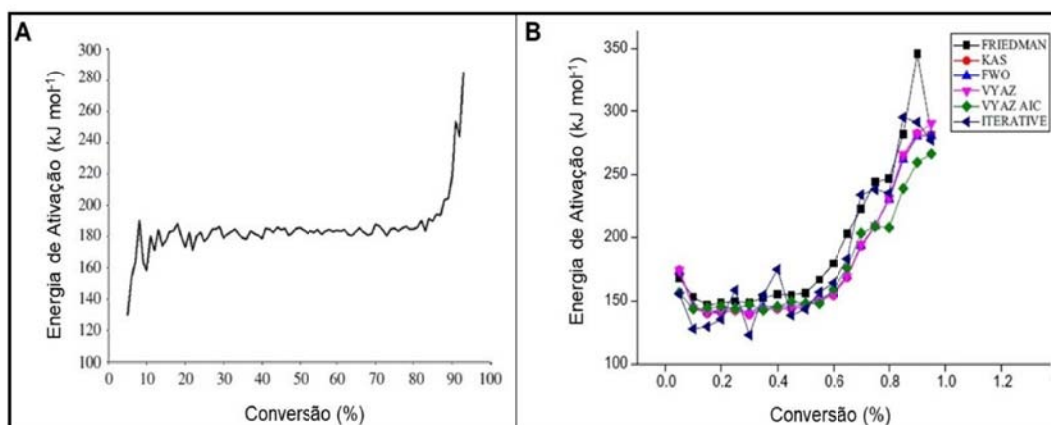


Figura 3.11: À esquerda é apresentada a energia de ativação (kJ mol^{-1}) em função da conversão (%) para as fibras de algodão, adaptado^[35]. À direita se encontram as curvas de energia de ativação (kJ mol^{-1}) em função da conversão (valores absolutos) para os diferentes métodos avaliados [adaptado^[8]].

Resíduo têxtil foi submetido a pirólise em quatro taxas de aquecimentos no TG (5, 10, 20 e 40 K min^{-1}) e a energia de ativação de degradação térmica foi determinada a partir de três métodos *model free* (Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa). No primeiro método apenas uma reta é ajustada a partir dos pontos obtidos para cada taxa de aquecimento, uma vez que se baseia na temperatura de máxima conversão, e o resultado é apresentado na Fig 3.12. O valor de energia de ativação obtido pelo ajuste é de $159,99 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os outros dois métodos ajustam uma reta para cada conversões, determinando assim um valor de energia de ativação para cada conversão (Figuras 3.13 A e 3.15 B), sendo os valores de energia de ativação médios para os métodos Kissinger-Akahira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa iguais a $167,05$ e $169,31 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente^[38].

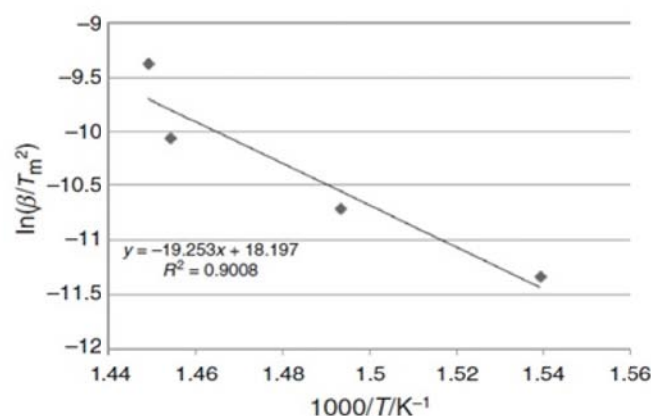


Figura 3.12: Método de Kissinger aplicado aos dados experimentais do TG com quatro taxas de aquecimento^[38].

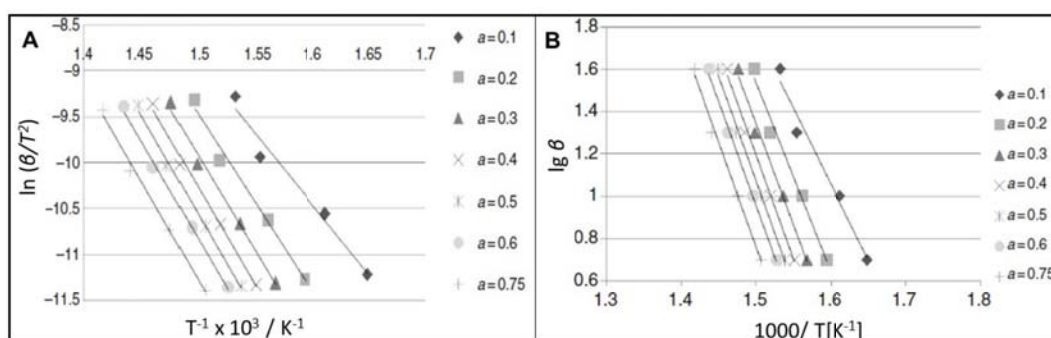


Figura 3.13: Métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (A) e Flynn-Wall-Osawa (B) aplicados aos dados experimentais do TG com quatro taxas de aquecimento para diferentes conversões^[38].

Lu *et al.*, 2009^[39] utilizaram o método de Friedman para averiguar a energia de ativação da pirólise de palha de trigo a partir de dados de TG com taxas de aquecimento iguais a 10, 20, 30 e 40 K min⁻¹. Assim como os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa, este também é avaliado para cada conversão, gerando uma reta sendo os pontos da reta obtidos a diferentes taxas. Foi observado que para conversões até 50 % a energia de ativação é estável e seu valor é em torno de 200 kJ mol⁻¹, enquanto que para conversões acima de 50 % os erros aumentam gerando valores irreais de energia de ativação (Figura 3.14).

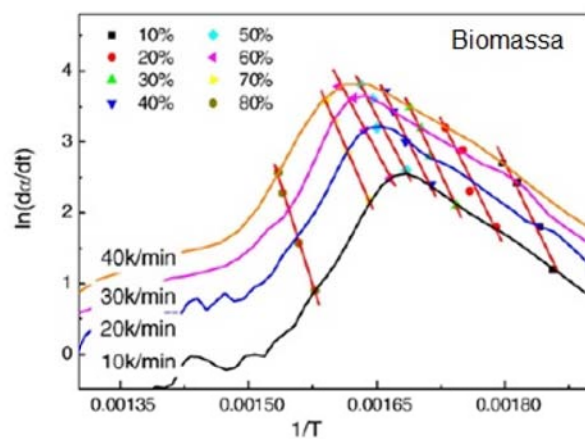


Figura 3.14: Método de Friedman aplicado para dados de TG da pirólise de biomassa para diferentes conversões^[39]

4

Fundamentação teórica

Os métodos cinéticos utilizados neste trabalho são os métodos de Kissinger (KS) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), ambos métodos que utilizam os dados fornecidos pelas análises termogravimétricas. Os resultados experimentais do TG fornecem a variação de massa com o decorrer do tempo (t) e o aumento de temperatura (T). A partir da definição de conversão (α) encontrada na Eq. 4-1 (na qual m_0 é a massa inicial da reação, m_t é a massa num determinado tempo t e m_f é a massa final da amostra) pode-se obter os resultados do TG como conversão em função da temperatura ($d\alpha/dT$) ou do tempo ($d\alpha/dt$), sendo este último a taxa de reação, e eles são relacionados a partir da taxa de aquecimento ($\beta = dT/dt$), que é constante (Eq. 4-2). A taxa de aquecimento experimental foi determinada por regressão linear utilizando toda a faixa de temperatura, desconsiderando somente os segundos iniciais de inércia térmica do equipamento.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4-1)$$

$$\frac{d\alpha}{dT}\beta = \frac{d\alpha}{dt} \quad (4-2)$$

A lei cinética é dada pela Eq. 4-3, na qual $k(T)$ é a equação de Arrhenius – sendo A o fator exponencial, E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases (Eq. 4-4) – e $f(\alpha)$ é uma função diferencial que dita o mecanismo de reação^[8,38].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4-3)$$

$$k(T) = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (4-4)$$

Desta forma pode-se unificar ($d\alpha/dT$) com a equação de Arrhenius e assim conseguir relacionar os dados fornecidos pelo TG com uma função da energia de ativação (Eq. 4-5).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \frac{-E_a}{RT} f(\alpha) \quad (4-5)$$

A integração da equação acima permite definir os diferentes métodos *model-free* sendo dois deles apresentados a seguir.

4.1

Método de Kissinger (KS)

O método de KS utiliza as informações apenas no ponto mínimo da derivada dos dados do TG (Figura 4.1), obtendo assim a temperatura T_m , cuja conversão é máxima (α_m). Sendo assim apenas uma reta será construída e partir dela a energia de ativação poderá ser calculada. Considerando $f(\alpha)$ como um modelo de ordem de reação genérico tem-se que $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (Eq. 4-6).

$$\frac{E_a \beta}{RT_m} = An(1 - \alpha_m)^{n-1} \exp \frac{-E_a}{RT_m} \quad (4-6)$$

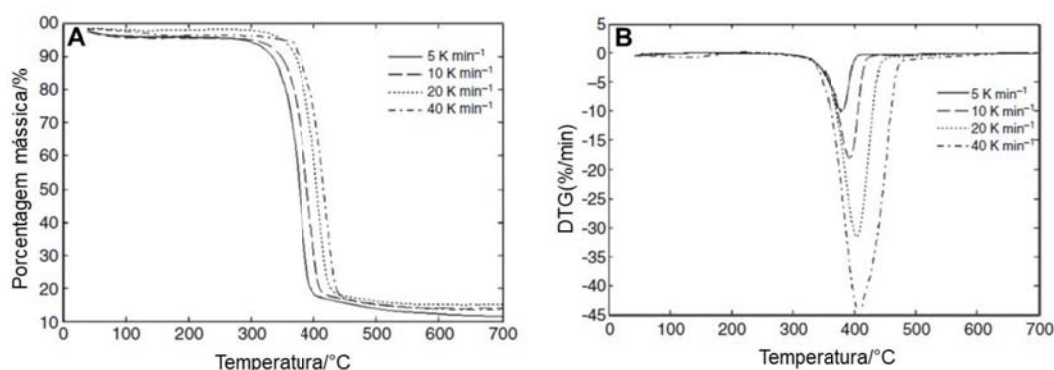


Figura 4.1: Dados fornecidos pela análise de TG (A) e a primeira derivada a partir da qual são obtidos os valores de T_m (B), adaptado^[38].

Rearranjando a Eq. 4-6 para evidenciar a energia de ativação tem-se uma reta de $\ln(\beta/T_m^2)$ em função de $1/T_m$ (Eq. 4-7) e, a partir do coeficiente angular ($-E_a/R$), pode-se determinar E_a assim como apresentado na figura 3.14^[38].

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln \frac{AR}{E_a} + \ln n(1 - \alpha_m)^{n-1} \quad (4-7)$$

4.2

Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O método KAS (Eq. 4-8) utiliza a forma integral $g(\alpha)$ para ditar o mecanismo da reação e utiliza diferentes valores de α e, conseqüentemente, diferentes valores de T calculados por interpolação a partir dos dados do TG. Obtém-se assim uma reta para cada α cujos pontos $\ln \frac{\beta}{T^2}$ e $1/T$ são obtidos a cada taxa de aquecimento e a energia de ativação é dada para cada conversão, como pode ser observado no gráfico da figura 3.15 (A)^[8].

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (4-8)$$

5

Materiais e métodos

5.1

Obtenção e preparo das Matérias-Primas

Para a realização do presente trabalho foram utilizadas duas matérias-primas lignocelulósicas. O cavaco de madeira reciclada foi o principal material estudado e, com o intuito de comparar o comportamento deste material com o de uma madeira virgem (sem nenhuma utilização prévia), foi caracterizado também o cavaco de eucalipto. O transporte aos quais os materiais foram submetidos durante a coleta pela empresa não foi controlado.

5.1.1

Cavaco de madeira reciclada

O cavaco reciclado (residual de madeira de poda e de construção civil) foi fornecido pela Chaco-Vaco Transporte Comércio e Beneficiamento de Madeira, uma empresa sediada em Duque de Caxias-RJ. O cavaco foi previamente triturado, homogeneizado, quarteado e classificado com reostato regulado em 5 vibrações por 30 minutos num agitador de peneiras Bertel. Da classificação foi selecionada uma fração contendo tamanho de partículas em torno de 150 μm . A amostra ficou secando por 1 hora a 50 °C numa estufa SolidSteel.

5.1.2

Eucalipto

O eucalipto foi fornecimento pela mesma empresa e o mesmo procedimento foi realizado para o seu preparo, sendo selecionado também uma fração do material com faixa granulométrica em torno de 150 μm . Este material foi utilizado durante o projeto como uma referência de uma madeira virgem.

5.2

Síntese dos óxidos

Para a avaliação de ação oxidante foram testados dois óxidos diferentes, sendo submetidos à metodologia de síntese apresentada nos fluxogramas da Figura. 5.1.

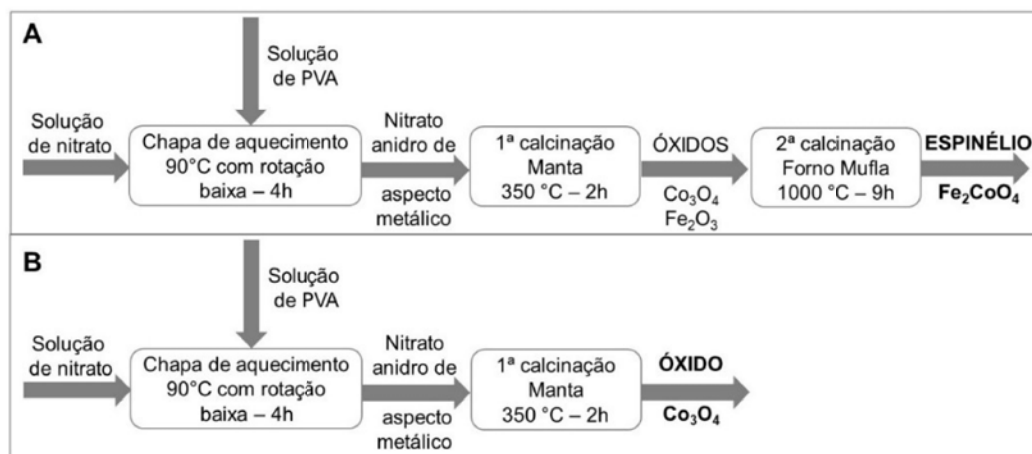


Figura 5.1: Fluxograma geral da síntese dos óxidos Fe_2CoO_4 (A) e Co_3O_4 (B).

5.2.1

Espinelio Fe_2CoO_4

A primeira etapa consistiu na confecção da solução de PVA. Para tanto foram dissolvidos, num Becker de 250 mL, 16,60 g de álcool polvinílico (PVA, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, Vetec) em 150 mL de água e levados para aquecimento a 60°C por 2 h, obtendo-se um gel viscoso incolor. Este material foi armazenado na geladeira e utilizado posteriormente na síntese do Co_3O_4 .

Em seguida foram produzidas, em balão volumétrico, soluções de nitrato 0,05 M. Diluiu-se 2,02 g de nitrato de ferro (III) nona-hidratado ($\text{FeN}_2\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) em 100 mL de água e 0,7275 g de nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) em 50 mL de água. Das duas soluções foram pipetados 80 mL e 40 mL respectivamente, de forma a obter uma proporção 2:1 dos nitratos, e transferidos para um Becker de 250 mL juntamente com 13,60 mL da solução de PVA. A mistura foi então aquecida por 4 h a 90°C numa chapa de aquecimento até que se obtivesse um pó metálico. Agitação baixa foi aplicada no início do aquecimento até que a mistura estivesse completamente homogeneizada.

O pó resultante do aquecimento foi levado a uma primeira etapa de calcinação na manta por 2 h a 350°C para obtenção de óxidos, um pó de

cor preta contendo uma mistura de Co_3O_4 e de Fe_2O_3 (Figura 5.2). Assim como a secagem, a primeira calcinação foi realizada numa capela devido a saída de gases NO_x .

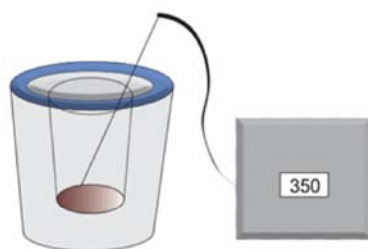


Figura 5.2: Sistema de calcinação na manta.

Finalmente, os óxidos foram transferidos para uma barquete e levados ao forno mufla a 1000 °C durante 9 h obtendo-se o espinélio Fe_2CoO_4 . O tempo de 9 h foi escolhido por já ter se mostrado eficiente em trabalhos anteriores realizados no departamento assim como as proporções utilizadas nesta metodologia – ver item 3.2.2.1^[32].

5.2.2

Co_3O_4

Além do espinélio de ferro e cobalto, outro óxido foi testado, o óxido de cobalto puro. Para tanto utilizou-se a mesma metodologia de preparo do item 5.2.1. demonstrada no fluxograma da figura 5.1. Preparou-se 100 mL de solução de nitrato a 0,05 M utilizando 1,46 g de nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado. A solução foi misturada com 11,3 mL de solução de PVA (ver item 5.2.1.), secada a 90 °C por aproximadamente 4 h e depois calcinada a 350 °C numa manta por 2 h.

5.2.3

Avaliação Termodinâmica

Foram realizadas simulações para obtenção dos diagramas de variação de energia de Gibbs e especiação para verificar a estabilidade dos óxidos puros no sistema estudado e o comportamento dos óxidos na presença do carbono sólido através do software HSC 6.0.

5.3

Caracterização dos Reagente e dos Produtos

Foram realizadas cinco técnicas diferentes ao longo do projeto com o objetivo de caracterizar as matérias-primas e os óxidos utilizados além de

identificar os produtos sólidos e gasosos gerados com o processo.

5.3.1

Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A superfície das matérias-primas foi previamente caracterizada através de MEV para que pudessem ser determinados os aspectos morfológicos. Através de EDS foi realizada uma análise semi-quantitativa dos principais componentes químicos presentes, tomando como maior foco a identificação dos elementos que integram as impurezas. Foi utilizado um equipamento de MEV Hitachi modelo TM-3000 acoplado um analisador de EDS da Oxford modelo SwiftEDS.

5.3.2

Termogravimetria (TG)

As amostras de madeira reciclada e eucalipto bem como os óxidos foram submetidos a testes de TG para que fossem indicadas as faixas de temperatura nas quais o material sofria algum tipo de degradação térmica, bem como a presença de uma possível atividade catalítica quando analisada uma mistura do material lignocelulósico com o cada óxidos. Foi utilizado um equipamento TG Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

Antes de qualquer análise é efetuada uma corrida com o cadinho vazio para gerar o branco que será posteriormente subtraído, de forma que as informações do cadinho não influenciam nos resultados. Os testes ocorreram sob as seguintes condições: faixa de temperatura de 25 °C a 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sob atmosferas inerte (N₂ – fluxo:20 mL min⁻¹) e oxidante (Ar sintético – 21 % O₂ e 79 % de N₂ – fluxo:50 mL min⁻¹), desta forma dois cenários foram comparados – a pirólise lenta e a gaseificação lenta. A partir dos resultados da TG foram geradas curvas da primeira derivada (DTG) em função do tempo para melhor determinar cada uma das faixas estudadas.

Primeiramente foram analisados 30 mg da amostra de madeira reciclada e 30 mg do eucalipto, já previamente tratados conforme item 5.1., em duplicata. Após identificadas as faixas de perda de massa mais significativas com o auxílio da DTG, foram efetuados testes em 6 faixas de temperatura diferentes, em ambas as atmosferas, nos dois materiais para que fossem obtidos como produto final o produto de cada reação separada para análises posteriores (FTIR). Também foram feitos testes em celulose e lignina puros para fins de comparação do produto final. Foram analisados

também o comportamento de amostras de celulose e lignina puros para comparar com as amostras estudadas.

Posteriormente, foram realizados testes com os dois óxidos. Eles foram analisados em separado primeiramente para analisar o comportamento de cada um quando submetidos a altas temperaturas. Uma vez testados, cada óxido foi misturado em proporção de 1:1 com a amostra de cavaco reciclada, mantendo-se a mesma massa de madeira utilizada nas análises com a amostra pura. A mistura foi realizada com um gral de ágata para garantir a aderência das partículas dos óxidos na superfície das fibras.

5.3.3

Difratograma de Raios-X (DRX)

DRX foram gerados com o intuito de conhecer os compostos presentes no material orgânico e inorgânico contendo os elementos identificados no EDS antes e depois da TG. Tal técnica se baseia no espalhamento dos Raios X pelos átomos excitados do material e pode ser aplicada a qualquer material contanto que este apresente arranjo atômico ordenado que possa ser detectado pela radiação incidente. Foi utilizado um equipamento Brucker Discover 8, tubo de cobre detector Lynxeye de alta performance e a análise entre 10 e 90° com passo 0,02 de 7 s cada.

As fibras da madeira reciclada e do eucalipto, já secas e peneiradas, foram submetidas ao DRX com o intuito de comparar as difrações do material reciclado com de uma madeira virgem, além de identificar os picos característicos de possíveis compostos das impurezas como gesso, cimento, entre outros.

Os óxidos puros também foram analisados para comprovação da eficiência de síntese. Os materiais já submetidos a análise de TG também foram analisados por esta técnica para verificação da total ou parcial degradação do material lignocelulósico, ou seja, comprovação da ausência de matéria orgânica.

5.3.4

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR foi aplicada nas amostras e nos materiais que saíram como produtos do tratamento térmico do TG para que fossem verificadas a presença ou a ausência de ligações químicas características de matéria orgânica. Foram realizados três testes até três temperaturas diferentes em ambos os materiais (Figuras 5.3 e 5.4) e os produtos sólidos de cada

temperatura foram então posteriormente analisados revelando assim qual faixa de temperatura é responsável pela degradação de cada substância.

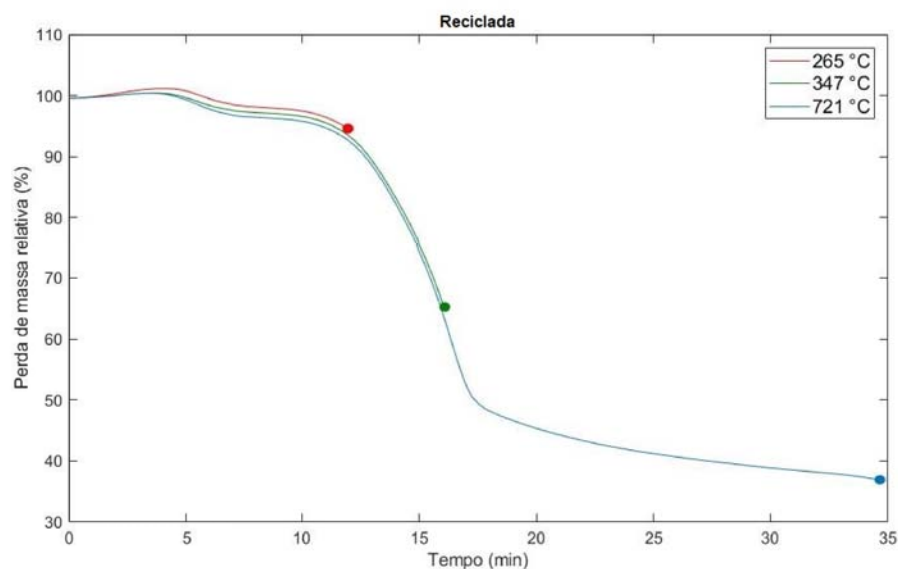


Figura 5.3: Experimentos de TG com diferentes temperaturas para madeira reciclada.

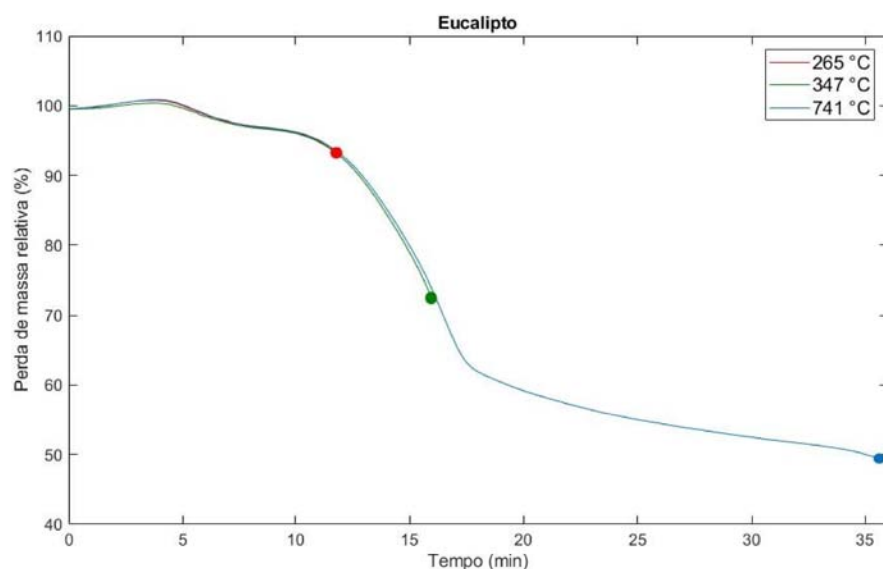


Figura 5.4: Experimentos de TG com diferentes temperaturas para madeira de eucalipto.

Através de frequências de vibrações específicas de cada ligação química, o equipamento mede o potencial do material absorver, transmitir ou refletir radiação localizada na região do comprimento de onda correspon-

dente ao infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). É gerado então um gráfico de transmitância (%) em função do comprimento de onda (cm^{-1}) a partir da quantidade absorvida (ou emitida) de um feixe de luz infravermelha incidente, identificando assim possíveis grupos funcionais presentes na amostra [40].

A amostra analisada foi diluída em KBr - um sal utilizado como padrão para técnicas deste tipo (também utilizado como branco) – na proporção de 2:200 num total de 0,200 g de material, e prensada para a geração de pastilhas. Para que os resultados fossem válidos era necessário que as curvas ficassem com amplitude de 50 %, de preferência com os pontos mínimo e máximo localizados entre 20 % e 90 %, respectivamente. Uma amplitude muito pequena indica pouca luz teria sido transmitida através da pastilha, nesse caso o material precisaria ser diluído efetuando-se o quarteamento da pastilha original e completando a massa à 0,200 g com KBr. Foi utilizado um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrometer Frontier.

5.4

Avaliação Cinética

Para a avaliação da energia de ativação das reações presentes no processo de pirólise da madeira da presença e na ausência dos óxidos, foram repetidos testes de TG em diferentes taxas de aquecimento (10, 15, 20, 25, 30 K min^{-1}). Os dados obtidos foram tratados no Excel de forma a ajustar em dois métodos *model free* (ver seção 4). Foram avaliados experimentalmente as taxas reais de aquecimento bem como o comportamento de cada reação nos modelos estudados obtendo os valores de energia de ativação aparente para cada reação.

6

Resultados e discussões

6.1

Avaliação Termodinâmica

No software HSC Chemistry 6.0 foi verificada a tendência dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 serem reduzidos através de diagramas de variação da energia de Gibbs (ΔG°) em função da temperatura e foi simulado o comportamento dos mesmos quando submetidos a temperaturas de até 1100°C em atmosfera inerte (N_2) com diagramas de especiação.

Primeiramente é averiguada a estabilidade do Co_3O_4 . Na Figura 6.1 é possível ver que este material tem a tendência a se reduzir formando CoO quando submetido a temperaturas maiores que 930°C , já que o ΔG° começa a assumir valores negativos. No diagrama de especiação (Figura 6.2) pode-se observar que o óxido Co_3O_4 começa a se reduzir a CoO liberando O_2 para a atmosfera a partir de 600°C , mas este não se reduz para cobalto metálico na faixa de temperatura estudada. Os gráficos justificam a perda de massa ocorrida quando o material é submetido ao TG.

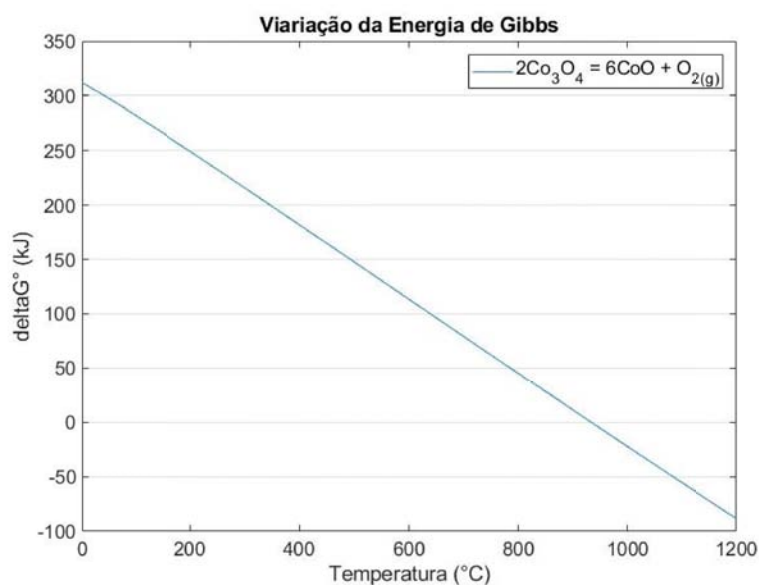


Figura 6.1: Energia de Gibbs molar reacional para a redução do Co_3O_4 como função da temperatura.

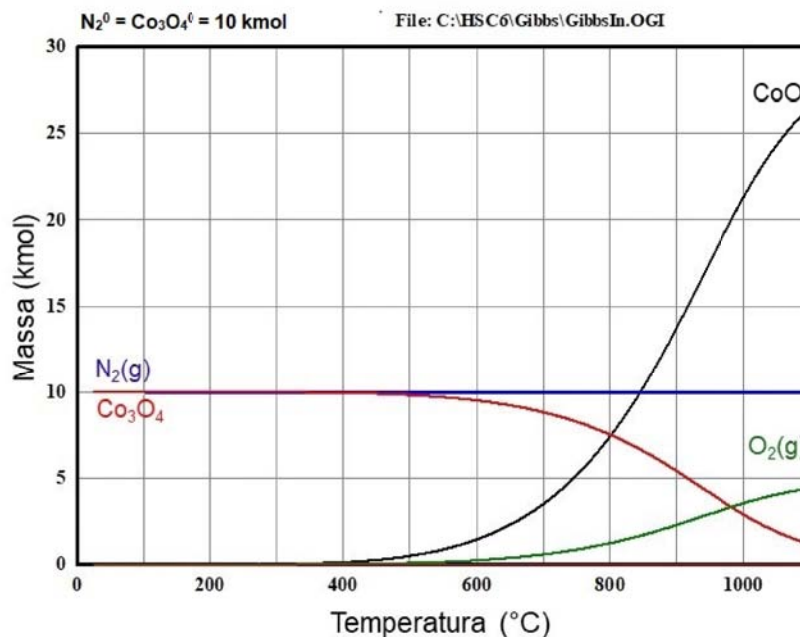


Figura 6.2: Diagrama de Especiação do Co_3O_4 .

Com relação ao espinélio de ferro e cobalto é possível observar que a variação de energia de Gibbs padrão do material (Figura 6.3) se mantém com valores positivos em toda a faixa avaliada, indicando que este material se mantém estável em toda a faixa de temperatura estudada, como aconteceu na prática no experimento realizado no TG.

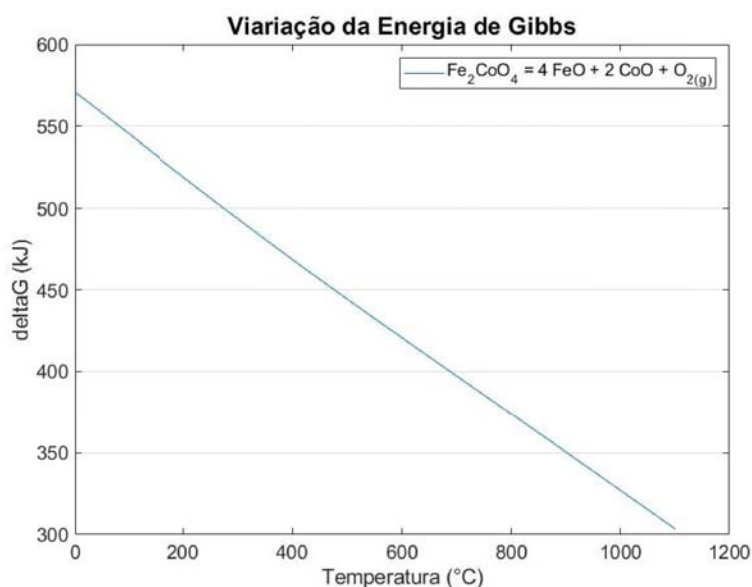


Figura 6.3: Diagrama de Gibbs em função da temperatura do Fe_2CoO_4 .

O espinélio se mantém com 10 kmol em temperaturas abaixo de 100

°C da simulação no diagrama de especiação, porém a partir de 200 °C o mesmo já começa a se decompor para formar predominantemente CoO e Fe_2O_3 (Figura 6.4). Tal efeito não ocorre quando o material foi submetido ao TG, mesmo a temperaturas altas, seguindo a tendência apresentada no diagrama de Gibbs, indicando que a cinética não foi favorecida ao longo do experimento.

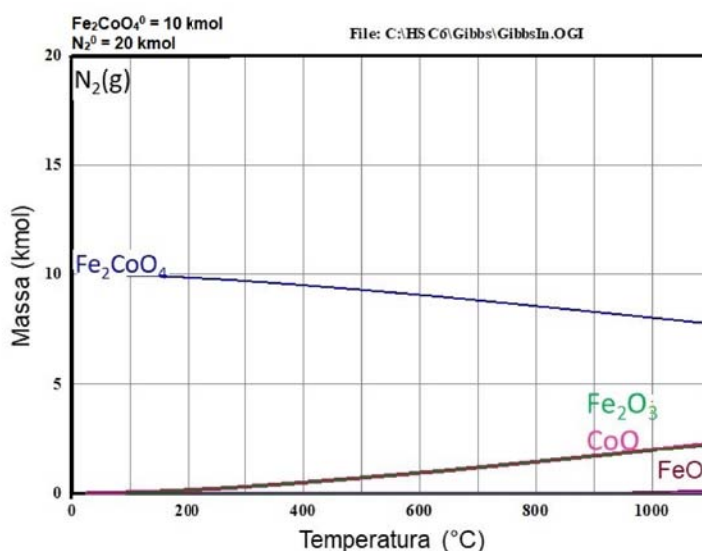


Figura 6.4: Diagrama de Especiação do Fe_2CoO_4 .

Para avaliar a termodinâmica das reações dos óxidos com a madeira, considerou-se a madeira como carbono sólido para fins de simulação.

No diagrama de especiação do Co_3O_4 na presença de carbono (Figura 6.5), no qual foi considerada uma mistura equimolar de de 10 kmol de Co_3O_4 e C, podemos ver que o óxido já se transforma todo em CoO e CO_2 mesmo em temperatura ambiente, indicando uma alta instabilidade deste material quando na presença de carbono. A temperaturas baixas, como em torno de 100 °C, o monóxido de cobalto começa a se reduzir para formar cobalto metálico e dióxido de carbono, e a 300 °C tem-se a máxima formação de Co (10 kmol), o CoO cai para 20 kmol e todo o carbono já reagiu com o oxigênio e se transformou em CO_2 .

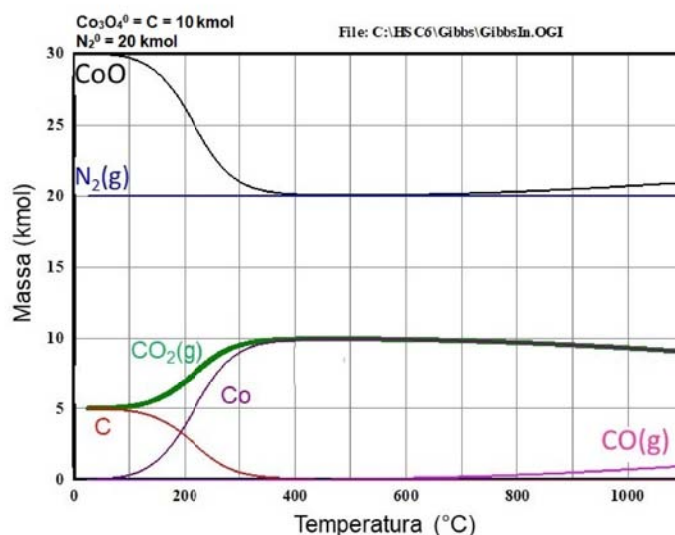


Figura 6.5: Diagrama de Especiação do Co₃O₄ na presença de carbono.

No caso do espinelho, cuja simulação também considerou uma mistura equimolar de 10 kmol de Fe₂CoO₄ e C, pode-se observar que pouco antes de 200 °C estes reagentes começam a formar produtos, sendo os prioritários FeO, Co e CO₂. A quantidade de Fe₂CoO₄ se reduz consideravelmente conforme são formados FeO, Fe₂O₃ e Fe, mas ele não é consumido nesta faixa de temperatura avaliada. Já o carbono reage completamente até 750 °C formando CO₂ e CO. Nota-se que em torno de 700 °C Co e CO₂ reagem parcialmente formando CO e CoO (Figura 6.6).

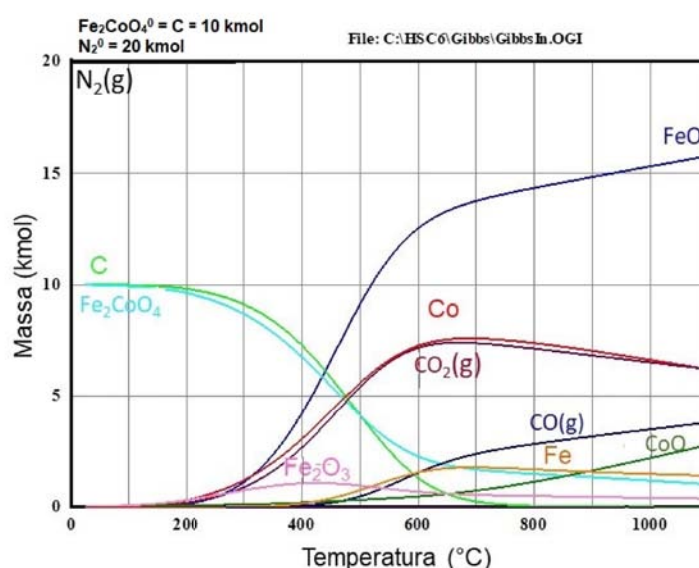


Figura 6.6: Diagrama de Especiação do Fe₂CoO₄ na presença de carbono.

6.2

Caracterização das amostras de madeira e dos óxidos

Conforme indicado no item 5.3 deste trabalho, as amostras de madeira reciclada e de eucalipto foram caracterizadas com o intuito de conhecer sua morfologia, identificar possíveis impurezas presentes nas amostras bem como de comparar o comportamento das amostras durante a degradação térmica. Os óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 também foram caracterizados via DRX com o objetivo de comprovar a eficácia da síntese, e submetidos a análises de TG para verificar a estabilidade térmica dos mesmos.

6.2.1

Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Análises de MEV/EDS foram realizadas com as amostras de madeira reciclada e de eucalipto cujos tamanhos de partículas se encontravam com valores próximos de $150\ \mu\text{m}$ antes de qualquer tratamento térmico. Ambas as imagens apresentadas na Figura 6.7 estão com aumento de 100 vezes e nelas é possível observar que as partículas possuem uma superfície muito similar, com fibras porosas de formato aproximadamente cilíndrico com significativa rugosidade superficial.

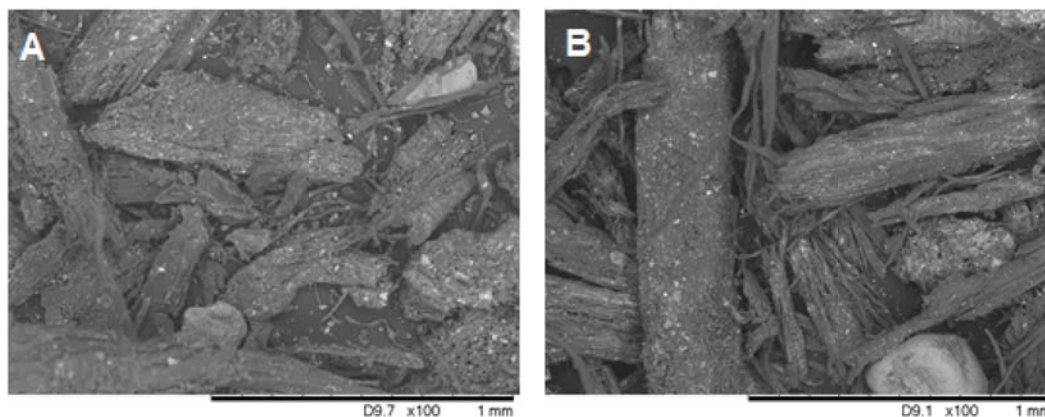


Figura 6.7: Imagens de MEV das amostras de madeira de eucalipto (A) e da madeira reciclada (B).

As partículas pequenas com contraste mais claro aderidas à superfície das fibras são impurezas características do material reciclado, ou decorrentes do transporte ao qual ambas as amostras estão sujeitas. São observadas também partículas maiores esbranquiçadas que se encontram liberadas das fibras e que possuem composição de cerâmicos. Como pode-se observar nos espectros de EDS abaixo (Figura. 6.8), foram identificados

elementos já esperados para matéria orgânica (carbono e oxigênio) mas também elementos que podem corresponder às impurezas, tais como potássio, magnésio, cálcio, alumínio, silício e ferro, além de cloro que já foi identificado como um composto da madeira de eucalipto ^[41]. É importante ressaltar que este tipo de análise é qualitativo e parte da informação do carbono pode ser proveniente da fita utilizada para fixar a amostra.

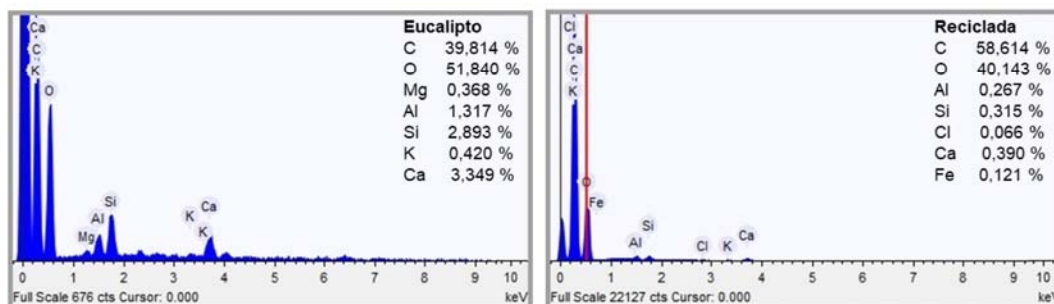


Figura 6.8: Espectros de EDS das amostras de eucalipto e de madeira reciclada.

6.2.2

Termogravimetria (TG)

Inicialmente foi investigado o comportamento de amostras de celulose e lignina puras para que pudessem ser posteriormente relacionados com os comportamentos das amostras de madeira. É possível notar nos gráficos da Figura 6.9 (A) a presença de dois eventos térmicos no experimento com a celulose e três referentes à lignina, todos associados a uma perda de massa mensurável.

Pelo gráfico de DTG pode-se determinar as faixas de temperatura (enumeradas na Figura 6.9 (B)) nas quais as reações ocorrem, valores indicados na Tabela 6.1 abaixo. De forma geral pode-se dizer que reações de degradação térmica das duas amostras se sobrepõem entre 30 e 500 °C, sugerindo que numa amostra lignocelulósica as reações presentes nesta faixa de temperatura podem ser atribuídas à decomposição de ambos os biopolímeros.

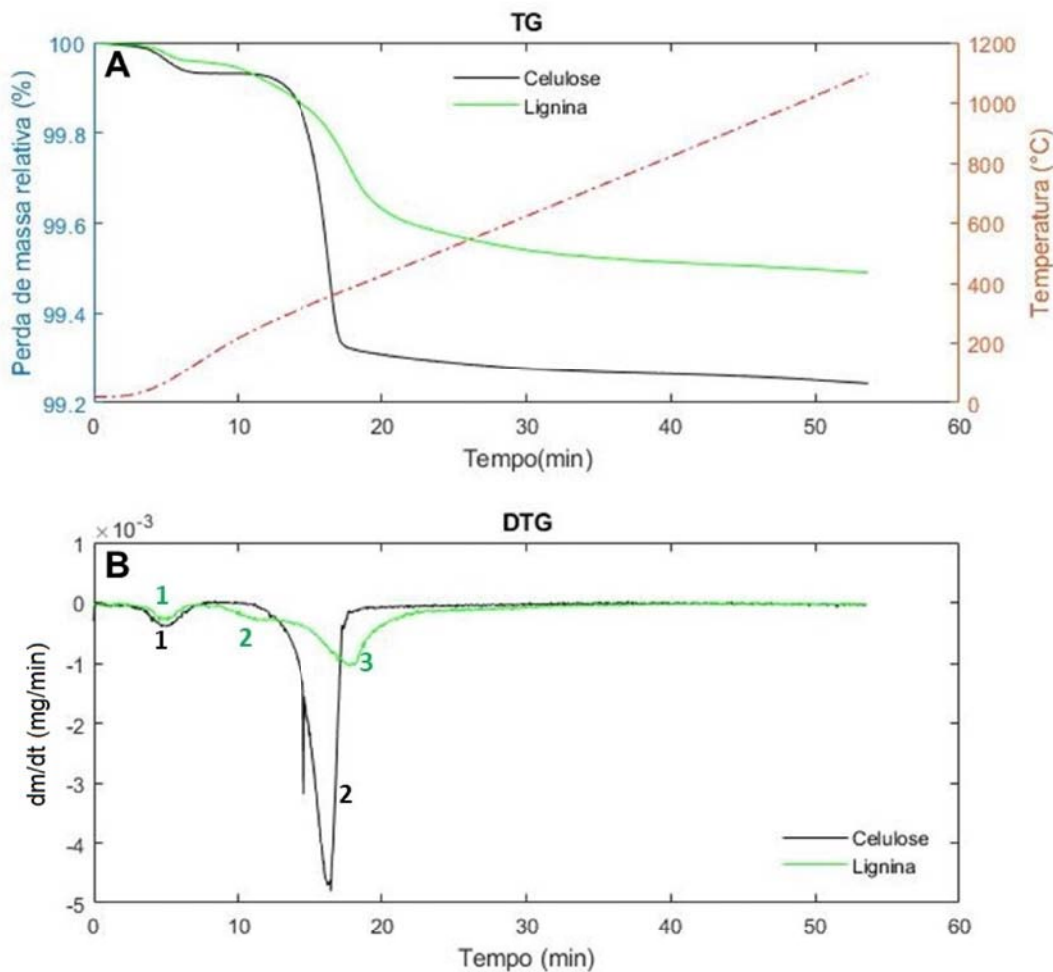


Figura 6.9: Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) Derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise da celulose e da lignina

Tabela 6.1: Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da celulose e da lignina.

Celulose	
Reação 1	35 °C – 135 °C
Reação 2	270 °C – 375 °C
Lignina	
Reação 1	35 °C – 155 °C
Reação 2	155 °C – 310 °C
Reação 3	310 °C – 465 °C

Na Figura 6.10 (A) são apresentados os gráficos de perda de massa em função do tempo e da temperatura das amostras de madeira reciclada e de eucalipto e nele encontram-se três perdas de massa principais para cada

material. A primeira está intimamente relacionada com a perda de água do material e a segunda corresponde à quebra das moléculas de celulose, hemicelulose e lignina segundo Kim *et al.*, 2006^[27] e Amin *et al.*, 2016^[13]. É identificada ainda uma terceira ocorrência térmica entre 685 e 770 °C que apesar de não se ter encontrado registros na literatura, supõe-se que também seja referente à degradação de componentes lignocelulósicos da madeira, uma vez que o mesmo sinal se encontra presente tanto na amostra de madeira reciclada quanto na amostra de eucalipto.

A partir do perfil da primeira derivada do TG (Figura 6.10 (B)) é possível observar com mais clareza os intervalos nos quais tais reações acontecem (Tabela 6.2) e comprovar que, mesmo com algumas diferenças, as faixas de decomposição térmica das estruturas poliméricas se mantêm as mesmas e a conversão a produtos gasosos também é relativamente próxima (enquanto que 55 % da massa alimentada de eucalipto converge a produtos voláteis, na madeira reciclada este percentual é de 61 %). É importante ressaltar também que as duas primeiras perdas de massa se encontram dentro do intervalo apresentado na Tabela 6.1 (35 a 465 °C) para as reações com celulose e lignina puros.

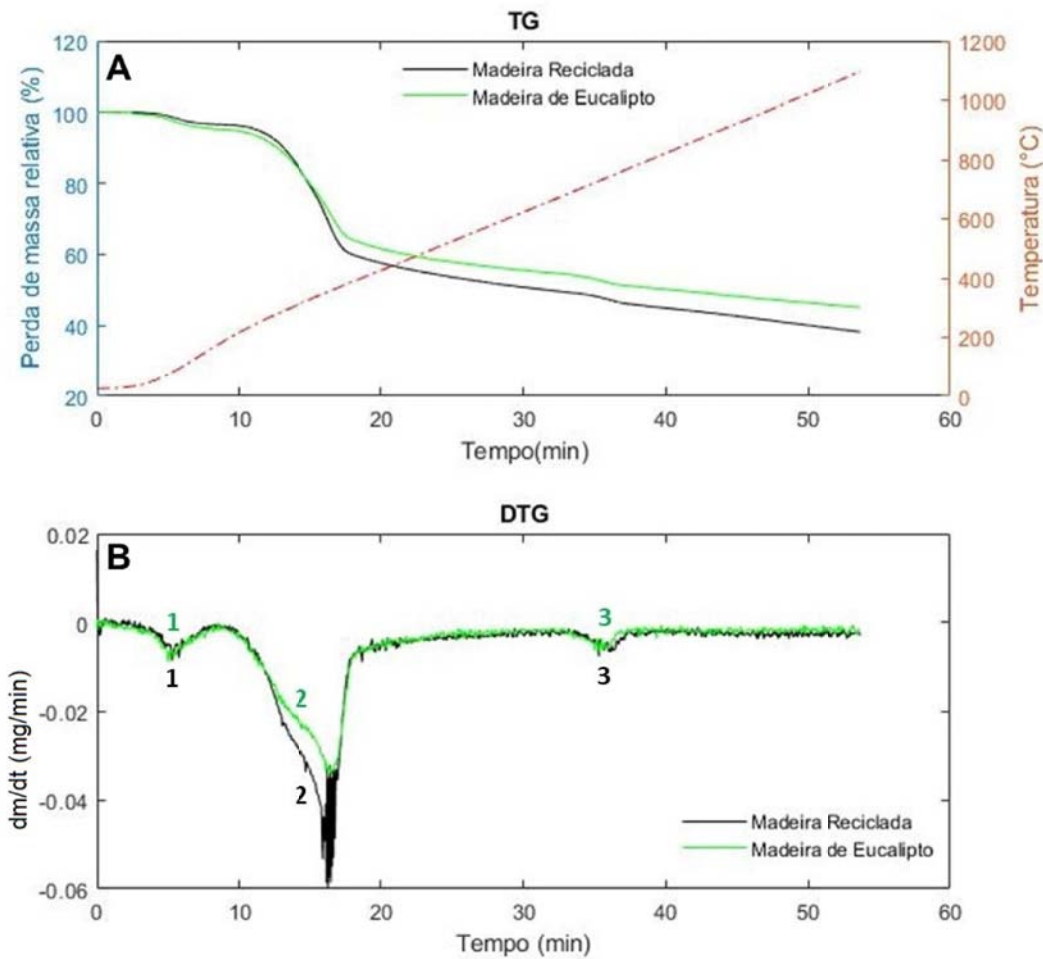


Figura 6.10: Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) e derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise da madeira reciclada e de eucalipto.

Tabela 6.2: Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da madeira reciclada e de eucalipto.

Madeira reciclada	
Reação 1	45 °C – 145 °C
Reação 2	200 °C – 390 °C
Reação 3	690 °C – 770 °C
Eucalipto	
Reação 1	50 °C – 145 °C
Reação 2	220 °C – 380 °C
Reação 3	685 °C – 755 °C

A partir das informações de perda de massa fornecidas pelo TG, foi realizado um balanço de massa. Para tanto foram repetidas duplicadas do

teste de TG para garantir uma informação mais segura, uma vez que o material alimentado é extremamente heterogêneo. Na Tabela 6.3 pode-se entender como massa perdida, a massa de produto gasoso formado ao final do processo e como massa final, o produto que permaneceu na fase sólida. Neste produto são consideradas as impurezas presentes no material bem como o biocarvão obtido.

Pelas informações fornecidas podemos afirmar que a madeira reciclada estudada gera em média até 30 % de produto sólido enquanto que a amostra de eucalipto apresenta até 40 %. Tal diferença pode ser explicada pela possibilidade do teor de lignina (componente majoritário deste tipo de biomassa) presente na amostra reciclada ser menor que na amostra de eucalipto sendo assim, apesar da quantidade de madeira ser maior nesta última, a quantidade de biocarvão formado é menor. Outro fator que deve ser levado em consideração são as impurezas presentes na amostra de madeira reciclada de forma que não se tem uma garantia de manter a mesma proporção fibras/impurezas em todos os experimentos, o que justificaria a discrepância entre os valores de massa final apresentados da Tabela 6.3. Uma vez que a massa final engloba impurezas e o biocarvão produzido pelo processo, é necessário o uso de outras análises para entender melhor sobre as impurezas presentes nos materiais.

Tabela 6.3: Balanço de massa do processo de pirólise no TG das amostras.

Teste	Massa perdida (%)	Massa Final (%)
Madeira de Eucalipto		
1	58,97	41,03
2	59,63	40,37
Madeira reciclada		
1	69,182	30,818
2	74,511	25,489

A seguir são apresentadas na Figura 6.11 (A) as análises termogravimétricas dos óxidos puros sendo possível observar que o espinelio não sofre nenhuma decomposição, se mantendo estável ao longo de todo o processo. Em contrapartida, o óxido de cobalto apresenta uma pequena perda de massa relacionada à redução parcial deste composto a monóxido de cobalto, com concomitante saída de oxigênio, o que fica evidente no DTG da Figura 6.11 (B).

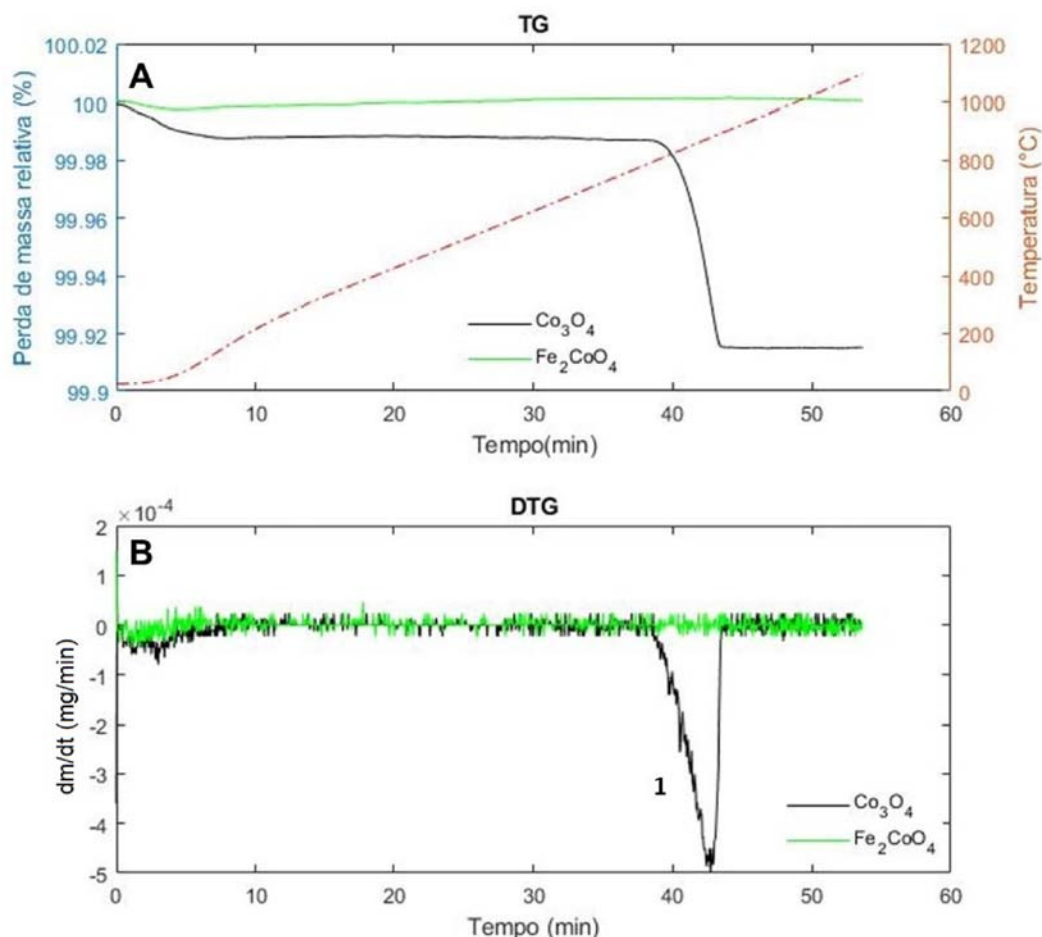


Figura 6.11: Curva da perda de massa relativa em função do tempo e da temperatura (A) e derivada da perda de massa em função do tempo e as reações presentes (B) na pirólise dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4

O evento térmico que engloba a redução do Co_3O_4 e a estabilidade do Fe_2CoO_4 na atmosfera reacional (N_2 até 1100 °C) foram melhor estudados numa avaliação termodinâmica.

6.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Nas duas amostras de madeira encaminhadas para o DRX, para análise de Rietveld com parâmetros fundamentais, foram identificados os três picos referentes à celulose que, dentre os compostos típicos de uma matéria orgânica lignocelulósica, é a única a apresentar cristalinidade – conforme indicam Filho *et al.*, 2009^[15]. A Figura 6.12 (A) apresenta o difratograma da madeira reciclada, enquanto que na Figura 6.12 (B) se encontra o difratograma da madeira de eucalipto.

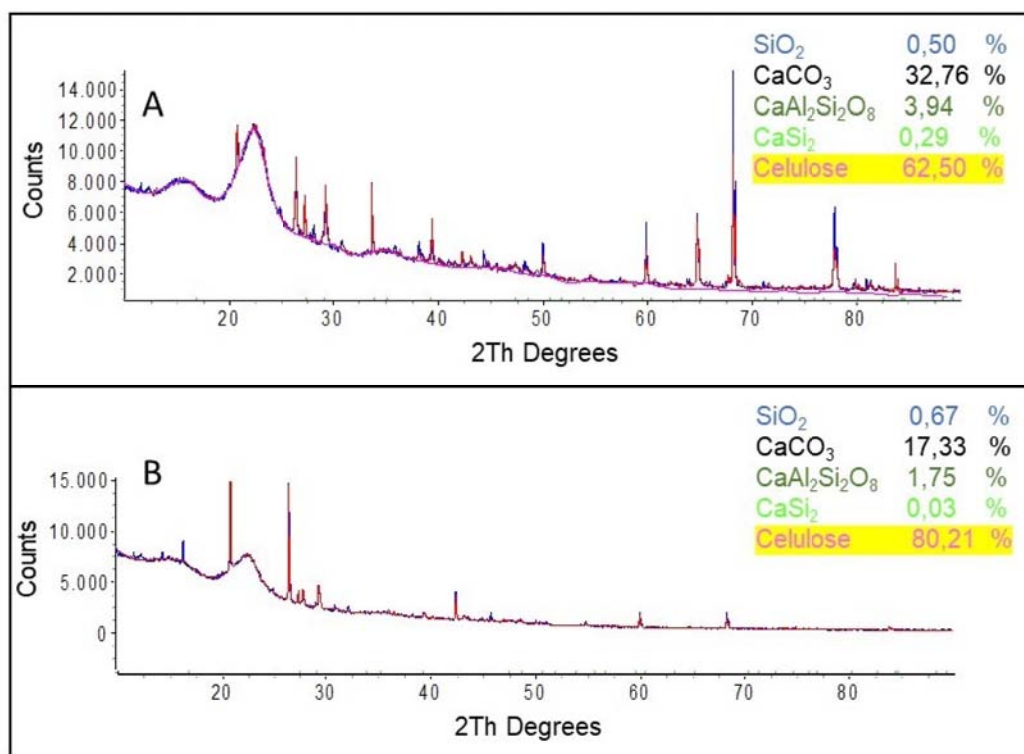


Figura 6.12: Difrátogramas de Raios-X da madeira reciclada (A) e do eucalipto (B).

Compostos inorgânicos foram identificados na amostra de madeira reciclada, tais como SiO₂ (quartzo), CaCO₃ (carbonato de cálcio), CaSi₂ (silicato de cálcio) e CaAl₂Si₂O₈ (aluminossilicato de cálcio). É importante ressaltar que a técnica nos fornece resultados em nível qualitativo, de forma que esta análise é empregada para identificação do composto e não para quantificá-lo.

Por serem submetidas ao mesmo veículo de transporte, é esperado que impurezas inorgânicas estejam presentes também na madeira de eucalipto (partículas estas observadas também nas imagens de MEV (Figura 6.7)). No entanto, quando comparados os dois difratogramas, como na Figura 6.13 abaixo, pode-se observar que os picos destes compostos nessa última amostra são menos intensos do que na amostra de madeira reciclada.

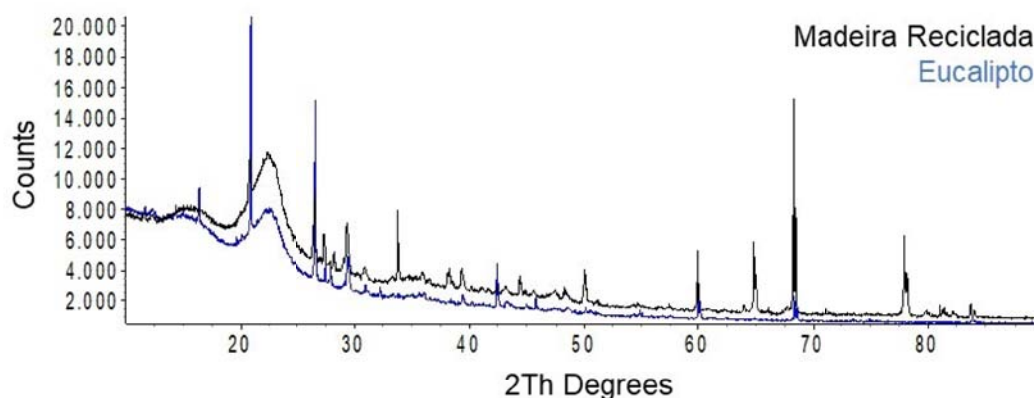


Figura 6.13: Difratomogramas de Raios-X da madeira reciclada e do eucalipto sobrepostos.

A seguir são apresentados os difratogramas de Raios-X da ferrita de cobalto e do óxido de cobalto. A partir dos gráficos é possível afirmar que a síntese de ambos os óxidos foi bem-sucedida (Figura 6.14). No caso do Co_3O_4 nota-se uma pequena quantidade de CoO no material decorrente de sua instabilidade, conforme indicado pelos diagramas da avaliação termodinâmica no item 6.1.

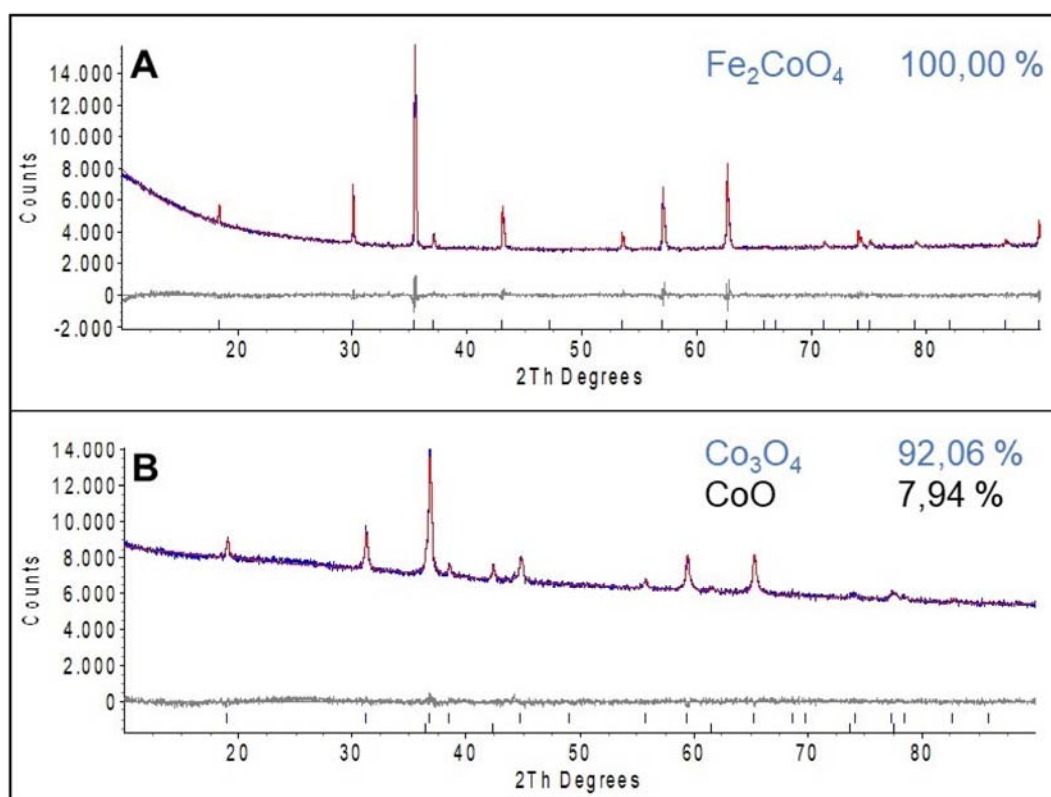


Figura 6.14: Difrátograma de Raios-X do Fe_2CoO_4 (A) e do Co_3O_4 (B).

6.2.4

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o auxílio de análises de FTIR foram gerados espectros de transmitância em função do comprimento de onda das amostras de madeira reciclada, de eucalipto, celulose e lignina (Figura 6.15). De uma maneira geral é possível constatar em função da posição das bandas que ambos os materiais apresentam espectros similares entre si.

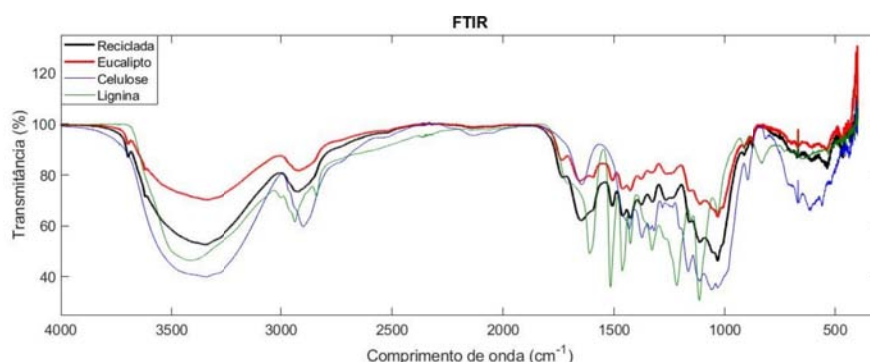


Figura 6.15: Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina.

Para uma melhor observação todos os gráficos de FTIR serão apresentados em duas regiões, a primeira de 4000 a 2500 cm^{-1} e a segunda de 2000 a 800 cm^{-1} . Entre 2500 e 2000 cm^{-1} não aparecem bandas nas amostras de madeira reciclada e de eucalipto e, a partir de 800 cm^{-1} não existem bandas consideráveis.

A partir dos gráficos das Figuras 6.16 e 6.17 pode-se averiguar que o formato das curvas das amostras se apresenta similar ao formato da curva da celulose, inclusive com bandas em torno de 1700 e 1300 cm^{-1} , e algumas bandas da lignina entre 1700 e 1000 cm^{-1} apresentam contribuição nas bandas das amostras.

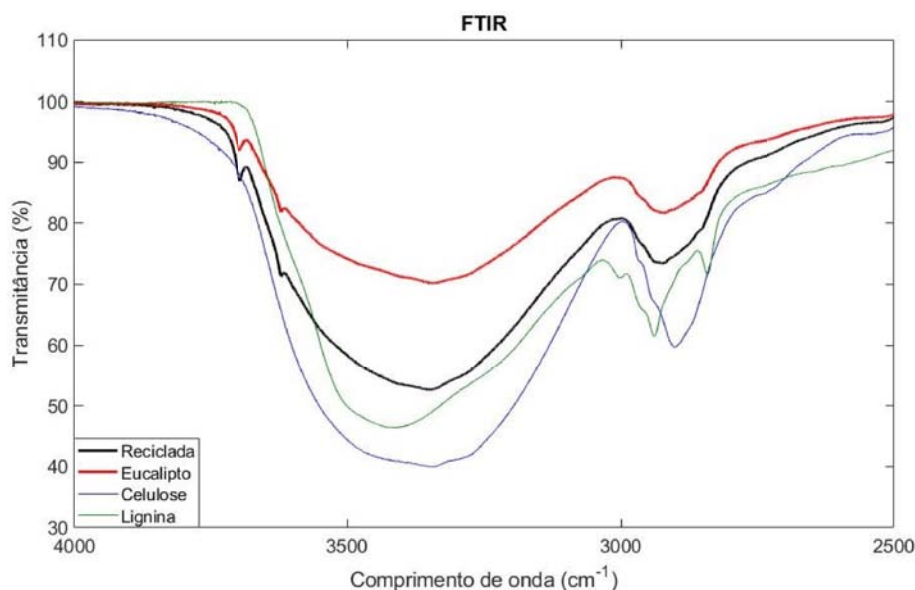


Figura 6.16: Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina entre 4000 e 2500 cm^{-1} .

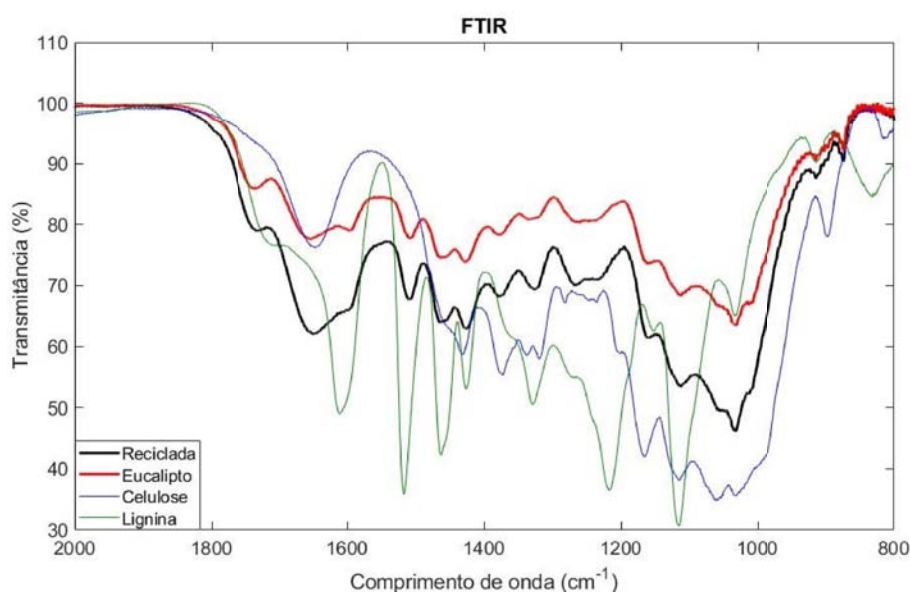


Figura 6.17: Espectros de FTIR das amostras de madeira reciclada, eucalipto, celulose e lignina entre 2000 e 800 cm^{-1} .

As bandas dos espectros da madeira reciclada e de eucalipto foram especificadas nos gráficos das Figuras 6.18 e 6.19 e foram então comparadas com a literatura de forma a identificar cada ligação caracterizada por cada banda (Tabela 10.1, em anexo). Como esperado, a maioria das ligações são de carbono-hidrogênio e carbono-oxigênio, o que é típico de um material lignocelulósico. As análises tornaram possível evidenciar que

a madeira reciclada apresenta, em sua maioria, as mesmas ligações que a madeira de eucalipto de forma que pode-se dizer que são quimicamente similares. Assim sendo, é seguro afirmar que os mesmos compostos voláteis obtidos após o processo de pirólise de uma madeira virgem podem também ser produzidos a partir de uma madeira reciclada.

De uma forma geral pode-se comparar os espectros das Figuras 6.18 e 6.19 com os exibidos por Poletto *et al.*, 2012^[17] e Zuo *et al.*, 2017^[18] em seus estudos sobre diferentes tipos de biomassa. É importante ressaltar que as bandas entre 4000 e 3600 cm^{-1} não foram especificadas uma vez que não foram encontradas informações sobre este intervalo de comprimento de onda.

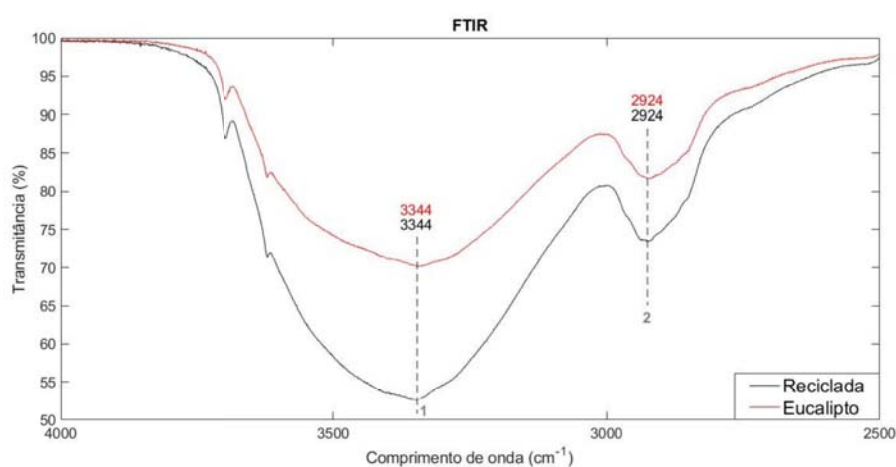


Figura 6.18: Espectro de FTIR das madeiras reciclada e de eucalipto na faixa de comprimento de onda de 4000 a 2500 cm^{-1} .

Na Figura 6.18, pode-se observar duas bandas (1 e 2) em 3344 e 2924 cm^{-1} que correspondem ao estiramento da ligação OH e de ligações de metileno (CH_2), respectivamente, ambas características da celulose^[16–18].

Na segunda região outras 16 bandas são identificadas e, apesar de muitas ligações apresentarem valores de comprimento de onda diferentes entre as duas amostras, diferença essa que está dentro da precisão do equipamento.

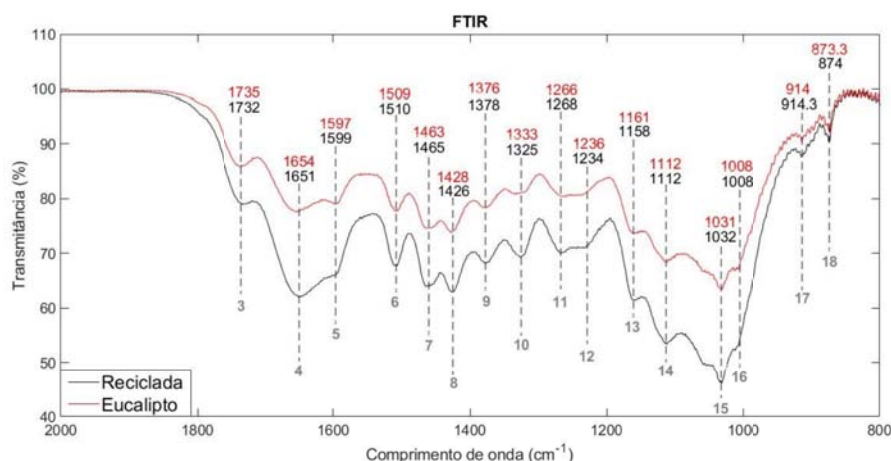


Figura 6.19: Espectro de FTIR das madeiras reciclada e de eucalipto na faixa de comprimento de onda de 2000 a 800 cm^{-1} .

De acordo com a literatura^[16–18], as bandas 5 e 11 são atribuídas a C=C / CO, vibrações de estiramento ou dobramento de grupos presentes na lignina, bandas 7, 8, 10, 14 e 16 podem corresponder a vibrações de estiramentos ou dobramento de CH e CO da lignina ou de unidades de carboidratos. A banda 6 deve estar associada à ligação C=C, característica da vibração aromática do anel benzeno na lignina^[6] e as duas bandas, 12 e 15, poderiam ser atribuídas as vibrações de deformação estiramento ou dobramento de C=O / C-H / C-O-C / C-O em carboidratos. A banda de número 3 corresponde à vibração de estiramento de C=O dos grupos carboxila e acetila na hemicelulose e a de número 9 está relacionada a vibrações de dobramento do C-H na celulose e na lignina. As bandas 4 e 13 podem estar associadas à presença de grupos amidas e / ou carboidratos, respectivamente e, finalmente, as bandas 17 e 18 estão associadas a benzenos dissustituídos. As ligações presentes na região de 4000 a 800 cm^{-1} estão melhor discriminadas na Tabela 10.1 que se encontra no anexo.

Nas estruturas da celulose e da lignina apresentadas na introdução deste trabalho (Figuras 1.1 e 1.2) é possível observar as ligações químicas mencionadas^[6]. É possível identificar, por exemplo, na estrutura da celulose as ligações de OH e CH₂, características deste material, bem como na estrutura da lignina, ligações de C=C, C-H e C-O-C, além do anel aromático.

Para que haja um melhor entendimento da degradação térmica da madeira e em quais faixas de temperatura as ligações mencionadas na Tabela 10.1 (anexo) são quebradas, foram realizadas investigações no TG com ambas as amostras. Conforme ilustrado nas Figuras 5.3 e 5.4, testes de TG foram interrompidos em três temperaturas diferentes e o

produto sólido de cada uma das reações foi analisado via FTIR, desta forma verificou-se quais ligações não estavam mais presentes a cada temperatura (Figuras 6.20-6.23).

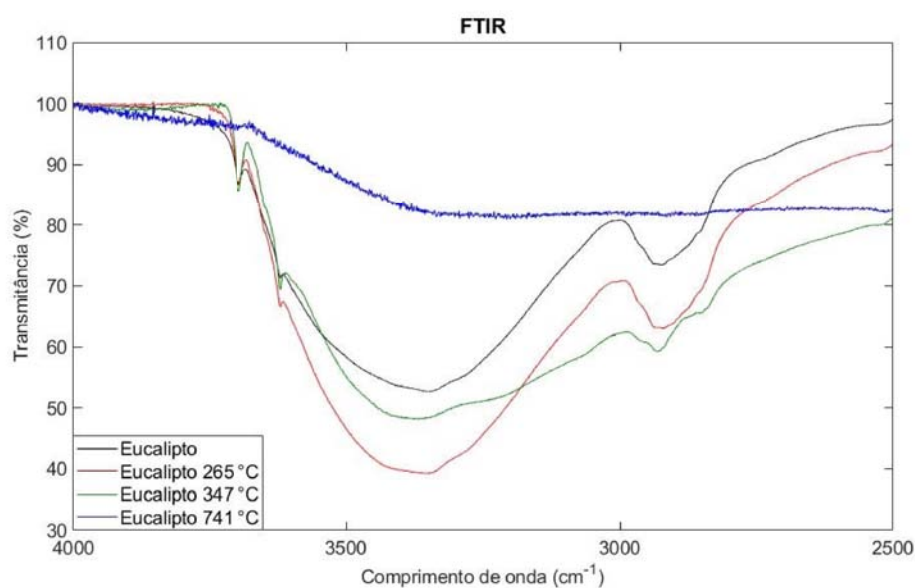


Figura 6.20: Espectros de FTIR do eucalipto antes e após tratamento térmico na faixa de 4000 a 2500 cm^{-1} .

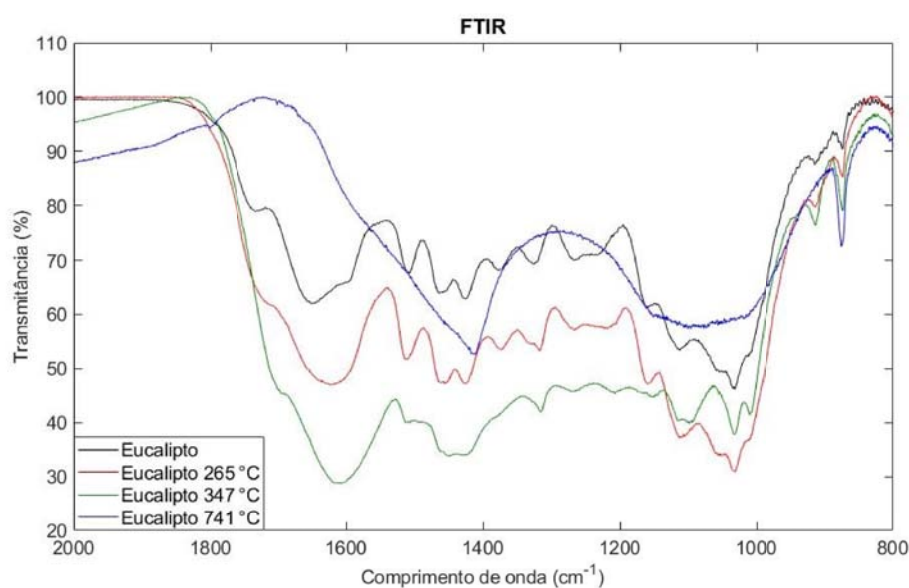


Figura 6.21: Espectros de FTIR do eucalipto antes e após tratamento térmico na faixa de 2000 a 800 cm^{-1} .

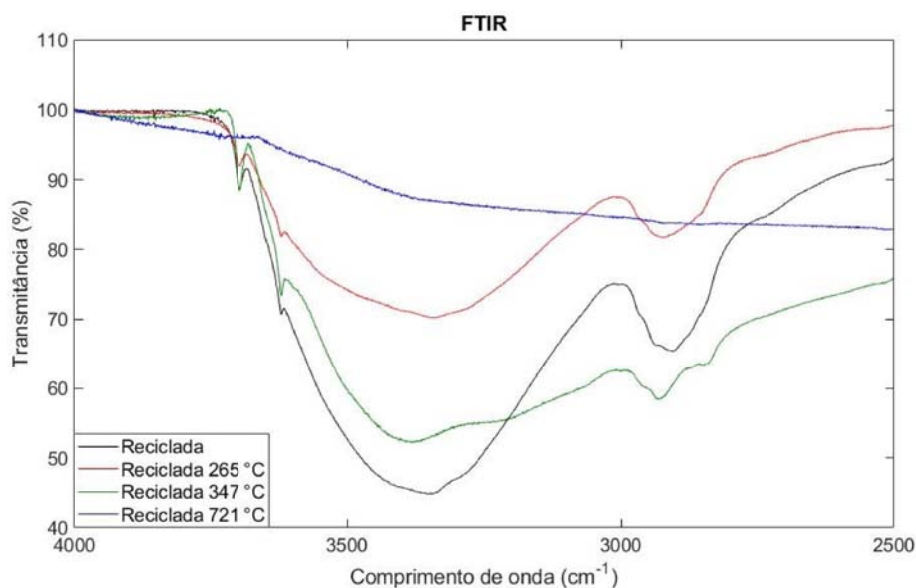


Figura 6.22: Espectro de FTIR da madeira reciclada antes e após tratamento térmico na faixa de 4000 a 2500 cm^{-1} .

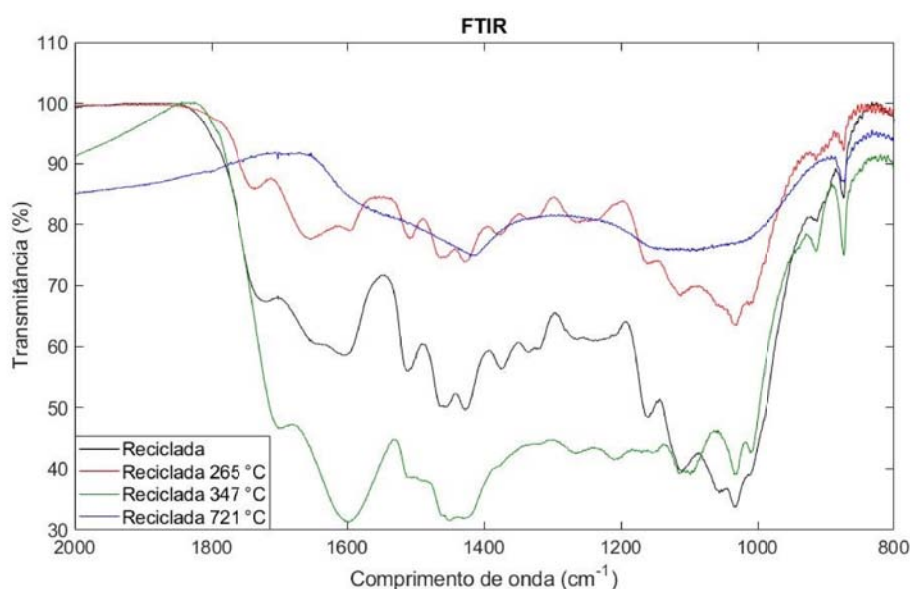


Figura 6.23: Espectros de FTIR da madeira reciclada antes e após tratamento térmico na faixa de 2000 a 800 cm^{-1} .

Podemos observar que, tanto na amostra de eucalipto quanto na de madeira reciclada, as bandas localizadas entre 4000 e 2500 cm^{-1} , mais características da celulose conforme já mencionado, só são quebradas a temperatura maiores que 347 °C, o que é comprovado pela curva que representa a última temperatura avaliada (>700 °C) que se mantém sem bandas. A partir de 2000 cm^{-1} ambas as amostras já apresentam modificações

em suas curvas de FTIR com os resultados das análises feitas a 347 °C, indicando que ligações como C=O, C-H, C-O-C e C-O, localizadas entre 1470 e 1155 cm⁻¹ e que são atribuídas à lignina já foram quebradas a esta temperatura. Observa-se também que as bandas relacionadas a amida e a carboidratos (1654, 1236 e 1161 para o eucalipto e 1651, 1234 e 1158 para a madeira reciclada) não se encontram mais presentes nesta temperatura de 347 °C sugerindo que estes compostos já se degradaram termicamente.

Tais resultados concordam com a literatura^[14,27] que afirma que a degradação da celulose e da lignina se inicia a partir de 250 - 275 °C. Na última temperatura analisada (>700 °C) o espectro já está completamente mudado, o que faz sentido uma vez que a essa temperatura espera-se que a maioria das ligações já tenham sido quebradas e reste apenas biocarvão.

6.3

Influência dos óxidos na pirólise da madeira reciclada

6.3.1

Termogravimetria (TG)

Visto que as duas amostras de madeira possuem um comportamento similar quando submetidas a processos de pirólise, a influência dos óxidos nestes processos foi avaliada somente em relação à madeira reciclada. Sendo assim, alimentou-se 30 mg da madeira e 30 mg do óxido (Fe₂CoO₄ ou Co₃O₄) de forma fixando-se a razão mássica em 1:1.

O primeiro óxido estudado foi o espinélio de ferro-cobalto (Fe₂CoO₄) que não demonstrou nenhuma reatividade até 780 °C, em que um evento térmico ausente no experimento com a madeira pura, se faz presente (Figura 6.24). A partir da curva de DTG observamos que as três primeiras reações ocorrem em intervalos similares aos da reação na ausência do espinélio (Figura 6.10), sendo a nova reação estimulada na faixa entre 780 e 1100 °C (Figura 6.24 (B)).

Em seguida foi observado o comportamento do óxido de cobalto (Co₃O₄) cuja reatividade pode ser observada a partir de 22 min (Figura 6.24(A)). Nota-se a ocorrência de uma nova reação que, de forma similar à do Fe₂CoO₄, leva à formação de voláteis, o que pode ser observado pela acentuada perda de massa. Após 26 min de pirólise a curva da perda de massa em função do tempo volta a se assemelhar a da madeira pura. Pelo DTG apresentado na Figura 6.24 (B) fica evidente, pelo terceiro pico, o surgimento do novo evento térmico com duração de 4 min, que se estende de 460 a 560 °C, e se mostra ausente na amostra de madeira reciclada

pura.

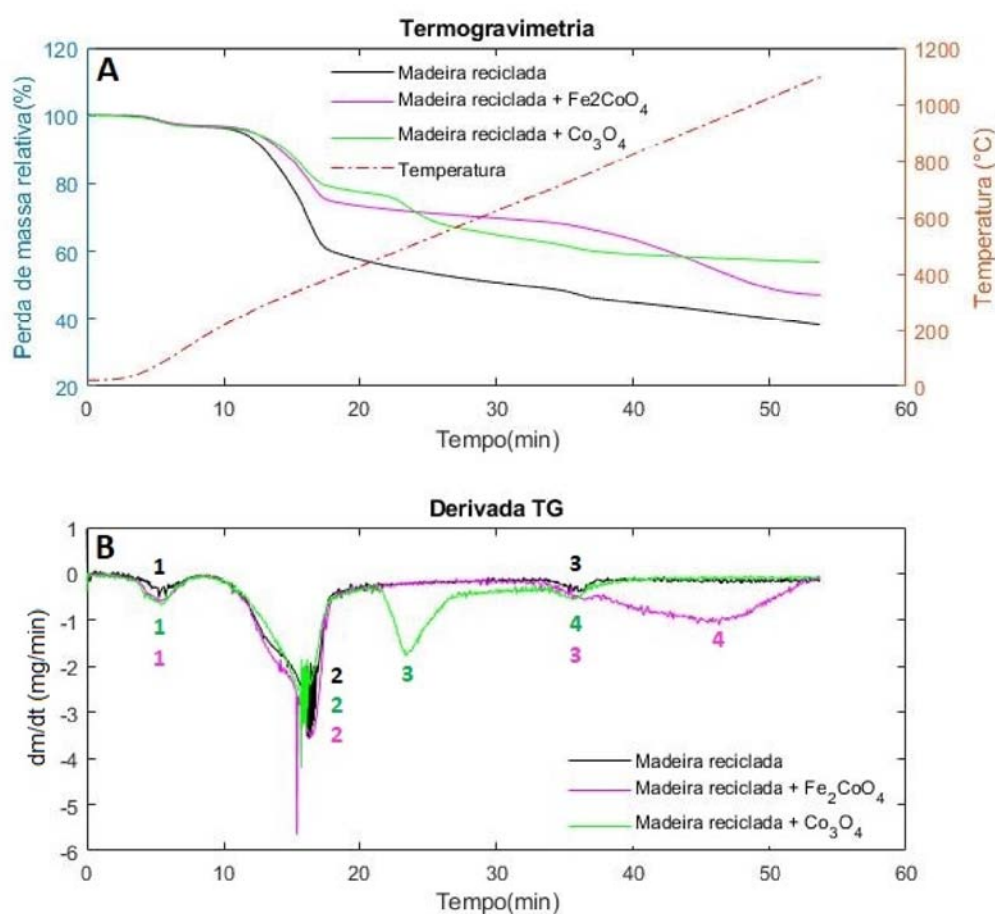


Figura 6.24: Comparação das curvas da perda de massa em função do tempo e da temperatura da madeira reciclada pura e na presença de catalisadores (A) e as primeiras derivadas correspondentes (B).

As faixas de temperatura nas quais ocorrem as reações de pirólise da madeira pura e da madeira com cada um dos óxidos, se encontram representadas na Figura 6.24, sendo os eventos térmicos relevantes, tanto na presença quanto na ausência dos óxidos, discriminados na Tabela 6.4. Pode-se observar que a faixa de temperatura correspondente à saída da água é a mesma nos três casos bem como os dois correspondentes à degradação térmica, mas nota-se também o novo evento estimulado pelo Fe_2CoO_4 de 780 a 1100 °C e o estimulado pelo Co_3O_4 de 460 a 560 °C.

Tabela 6.4: Faixas de temperatura de cada reação de degradação térmica da madeira reciclada e dos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 .

Madeira reciclada	
Reação 1	45 °C – 145 °C
Reação 2	200 °C – 390 °C
Reação 3	690 °C – 770 °C
Madeira reciclada + Fe_2CoO_4	
Reação 1	40 °C – 160 °C
Reação 2	200 °C – 390 °C
Reação 3	700 °C – 780 °C
Reação 4	780 °C – 1100 °C
Madeira reciclada + Co_3O_4	
Reação 1	37 °C – 160 °C
Reação 2	220 °C – 380 °C
Reação 3	460 °C – 560 °C
Reação 4	700 °C – 760 °C

A Tabela 6.5 fornece o balanço de massa das reações de degradação térmica da biomassa. Nela se encontram a massa da alimentação (m_0), a massa final de produto sólido (m_f , em mg), o percentual deste produto sólido (s , em %) e a conversão total da alimentação em produtos gasosos (x , em %). A conversão foi calculada usando a razão da massa de sólidos ao final do processo e da alimentação (Eq. 6.1). Pode-se observar que quase 62 % da biomassa alimentada na pirólise da madeira pura é convertida para gás enquanto que os produtos gasosos formados pela mistura da biomassa com os óxidos foram menores (52,85 % para a mistura com o espineló e 43,22 % para a mistura com o óxido de cobalto).

$$x = \left(1 - \frac{\text{massa final}}{\text{massa inicial}}\right) * 100 \quad (6-1)$$

Tabela 6.5: Balanço de massa das reações de pirólise.

	m_0 abs (mg)	m_f (mg)	$s(\%)$	$x(\%)$
Madeira Pura	30,80	11,77	38,21	61,79
Madeira + Fe_2CoO_4 (1:1)	60,70	28,62	47,15	52,85
Madeira + Co_3O_4 (1:1)	58,80	33,39	56,78	43,22

Em seguida são apresentadas as conversões para cada uma das

reações que aparecem na pirólise da madeira e que se repetem nos teste com os óxidos, sendo x_A a conversão do segundo evento térmico (que para madeira pura e sua mistura com o Fe_2CoO_4 se dá de 200 a 390 °C e para mistura com o Co_3O_4 , de 220 a 380 °C) e x_B a conversão no último evento (que ocorre de 690 a 770 °C para a madeira pura, de 700 a 780 °C para a madeira com o Fe_2CoO_4 e de 700 a 760 °C para a mistura com o óxido de cobalto) (Tabela 6.6).

Tabela 6.6: Conversão por reação para cada caso.

	x_A (%)	x_B (%)
Madeira Pura	38,18	6,34
Madeira + Fe_2CoO_4 (1:1)	23,27	4,59
Madeira + Co_3O_4 (1:1)	17,87	3,62

Avaliando os valores de conversão destes eventos fica claro que os óxidos influenciaram a conversão da madeira alimentada a produtos gasosos, uma vez que os produtos gasosos diminuíram com a adição dos óxidos à madeira na alimentação. Tal fato pode ser explicado pela redução do Fe_2CoO_4 e do Co_3O_4 como pode ser visto pelos diagramas de especiação (Figuras 6.5 e 6.6) na avaliação termodinâmica. Porém apenas com essa análise não é possível determinar exatamente quais produtos foram formados durante as reações, portanto faz-se necessário uma melhor investigação como análises de FTIR dos produtos sólidos ou Cromatografia Gasosa (CG) dos gases formados.

6.3.2

Difratograma de Raios-X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas nas amostras de madeira reciclada misturadas aos óxidos Co_3O_4 e Fe_2CoO_4 (Figura 6.25 (A) e (B)) que foram submetidas ao TG de forma que foi possível verificar que ambos os óxidos sofreram redução o final do teste (1100 °C) quando na presença da madeira reciclada. Os resultados indicam que o carbono presente da amostra orgânica pode ter auxiliado na redução dos óxidos como previamente apresentado pelos diagramas da avaliação termodinâmica.

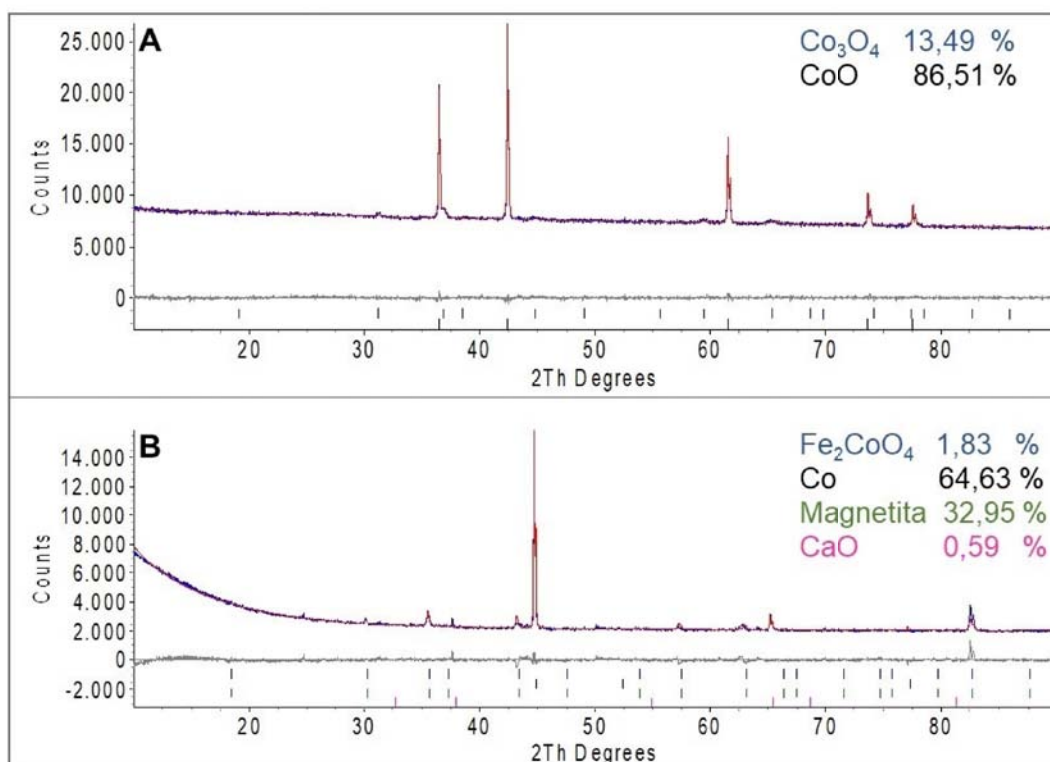


Figura 6.25: Difratoograma de Raios-X da amostra de madeira reciclada com Fe_2CoO_4 (A) e Co_3O_4 (B) após TG.

O Co_3O_4 , que já apresentava tendência a se reduzir ao ser submetido a temperaturas mais altas, quando na presença do carbono tem sua redução a CoO ainda mais estimulada, porém não chegando a formar cobalto metálico (Figura 6.31 (A)). Já o Fe_2CoO_4 , que como indicado na Figura 6.11 permanecia inalterado em toda faixa de temperatura estudada, após ser misturado com a madeira estimulou uma nova reação como pode ser visto pelo experimento no TG (Figura 6.24), e pelo DRX apresentado na Figura 6.31 (B) acima, no qual pode-se observar que o óxido se reduziu para formar cobalto metálico e óxido de ferro como previa o diagrama de especiação (Figura 6.6).

6.4 Avaliação Cinética

6.4.1 Reações de pirólise da madeira reciclada

Primeiramente serão apresentados os resultados da avaliação cinética dos dois eventos de degradação térmica da madeira reciclada (2 e 3 conforme mencionado no item 6.2.2 deste capítulo) sem a mistura com os

óxidos. Os resultados dos dois métodos *model-free* apresentados na fundamentação teórica deste trabalho serão comparados entre si e com a literatura. O método de Kissinger foi aplicado no evento 2 com a madeira reciclada a partir de testes de TG em cinco taxas de aquecimento (β) diferentes, de forma que foi traçada uma linha de tendência entre os cinco pontos formados por cada taxa e temperatura correspondente a máxima conversão T_m (Figura 6.26), encontrando uma energia de ativação global de $223,52 \text{ kJ mol}^{-1}$. É possível observar que o ponto referente à taxa de 30 K min^{-1} não está de acordo com os outros dados experimentais, enquanto que os outros quatro pontos encaixam melhor no modelo.

Ao desconsiderar a última taxa (Figura 6.27), o R^2 aumenta de 0,9106 para 0,9993, indicando um melhor ajuste e, portanto, um valor de energia de ativação mais confiável, $196,45 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ambos os valores calculados são maiores do que os encontrados na literatura ($159,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ para resíduo têxtil^[38], $167,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ for madeira de faia^[42], e $168,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e cavaco de madeira cipreste^[43]). Resolveu-se investigar uma taxa ainda mais alta (40 K min^{-1}) para averiguar como se daria o comportamento da reta e concluiu-se que para taxas mais altas o experimento não se encaixou no modelo uma vez que a inclinação da reta se tornou positiva, gerando uma energia de ativação negativa, o que é fisicamente impossível.

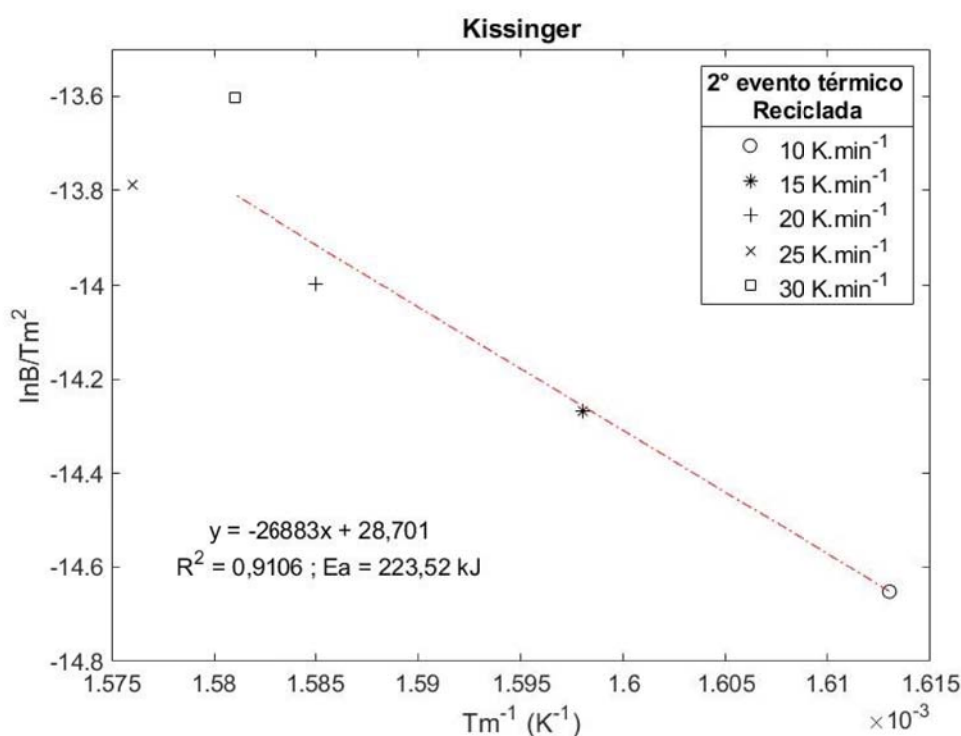


Figura 6.26: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .

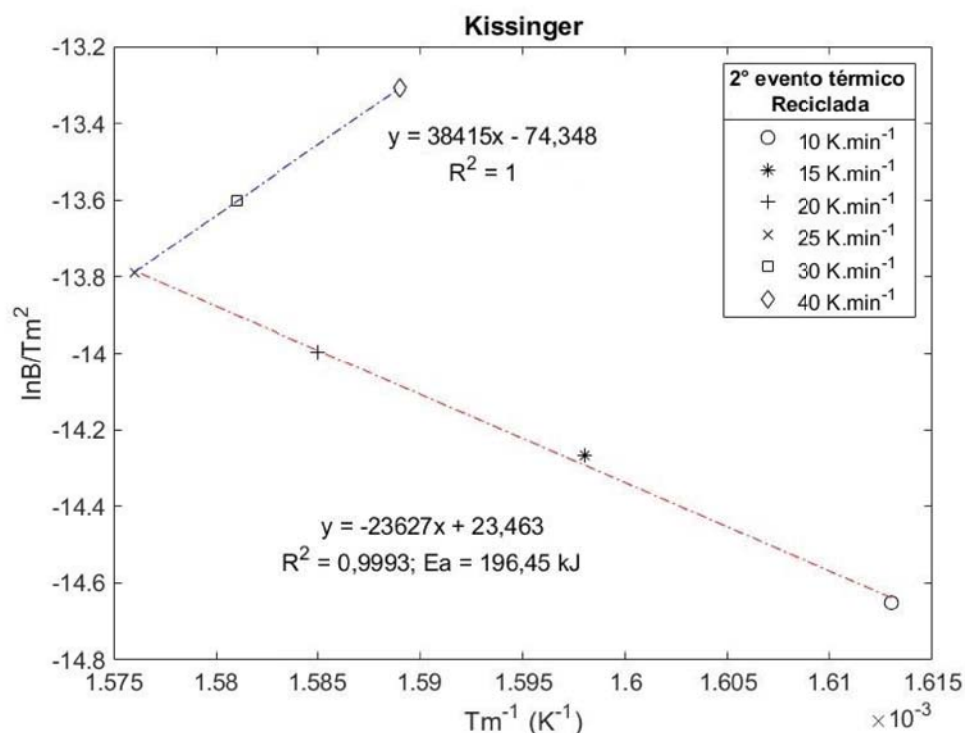


Figura 6.27: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 40 K min⁻¹.

A mesma reação foi avaliada com o método KAS (Figura 6.28), no qual são avaliadas as conversões separadamente e uma reta para cada uma é gerada com os valores das taxas de aquecimento e da temperatura em cada conversão. Pode-se observar que, mesmo considerando as 5 taxas de aquecimento, o ajuste dos dados experimentais com este método foi melhor, quando comparado com o método de KS, para até 70 % de conversão. A energia de ativação calculada variou entre 153 e 193 kJ mol⁻¹, sendo o valor médio para conversões entre 10 e 70 % de 181 kJ, um valor médio maior que aquele encontrado por ZHU *et al.*, 2015^[38] para o resíduo têxtil (167,05 kJ mol⁻¹) e que está contido na faixa calculada por MISHRA *et al.*, 2014^[8] entre 5 e 95 % de conversão (139,04 e 282,46 kJ mol⁻¹) para a palha de arroz. Na Tabela 6.7 se encontram as equações para cada reta, seus respectivos valores de R^2 e os valores de energia de ativação calculados para cada conversão.

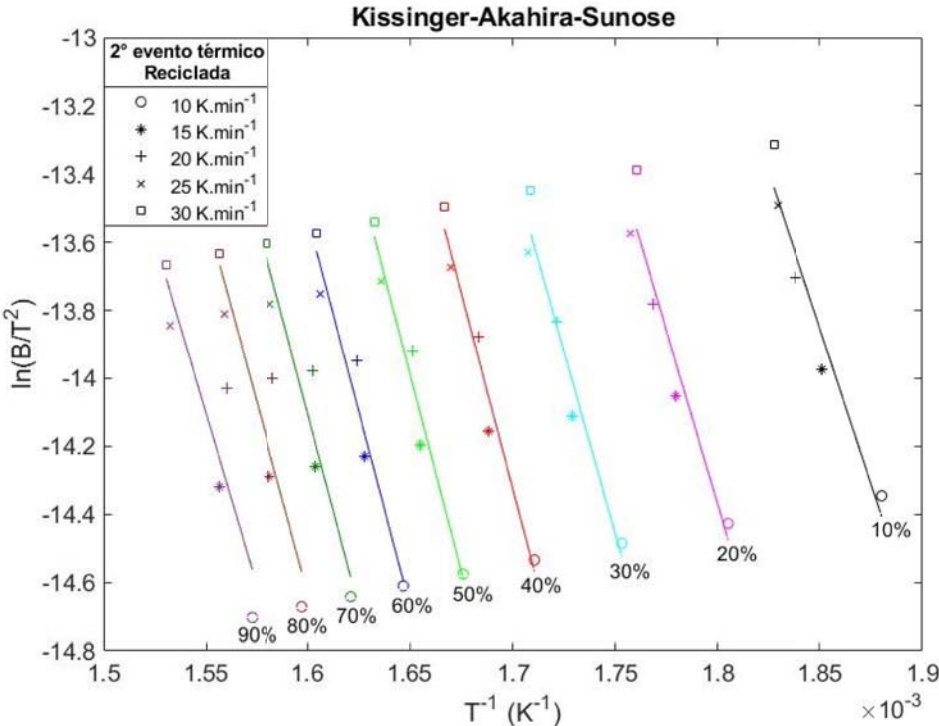


Figura 6.28: Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min⁻¹.

Tabela 6.7: Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira.

α (%)	Equação da reta	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
10	$y = -18359x + 20,11$	0,9470	153
20	$y = -20444x + 22,43$	0,9256	170
30	$y = -21454x + 23,09$	0,9473	178
40	$y = -23006x + 24,79$	0,9670	191
50	$y = -23249x + 24,37$	0,9689	193
60	$y = -22988x + 23,26$	0,9534	191
70	$y = -22834x + 22,43$	0,9188	190
80	$y = -22231x + 20,94$	0,8714	185
90	$y = -20415x + 17,54$	0,8302	170

A seguir são apresentados os resultados da avaliação cinética para terceira ocorrência térmica, que se dá entre 690 e 770 °C. Como pode ser observado na Figura 6.29, os pontos definidos pelos dados experimentais não se encaixam numa reta, apresentando um comportamento aleatório

de forma que a energia de ativação determinada para esta reação ($257,73 \text{ kJ mol}^{-1}$) está associada a um erro apreciável. Como pode ser observado pelo gráfico do TG exibido na Figura 6.10, cuja reação se deu a 20 K min^{-1} , a banda referente a esta última reação não apresenta um ponto mínimo tão bem definido quanto à banda referente a reação 2. Uma explicação para tal efeito pode ser obtida pelo fato de a reação ocorrer num intervalo de temperatura relativamente pequeno ($80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com uma perda de massa pouco significativa, o que dificulta a avaliação da primeira derivada do sinal e isto pode ser melhor observado na Figura 6.30 que evidencia o terceiro evento para as cinco taxas de aquecimento estudadas ($10, 15, 20, 25$ e 30 K min^{-1}).

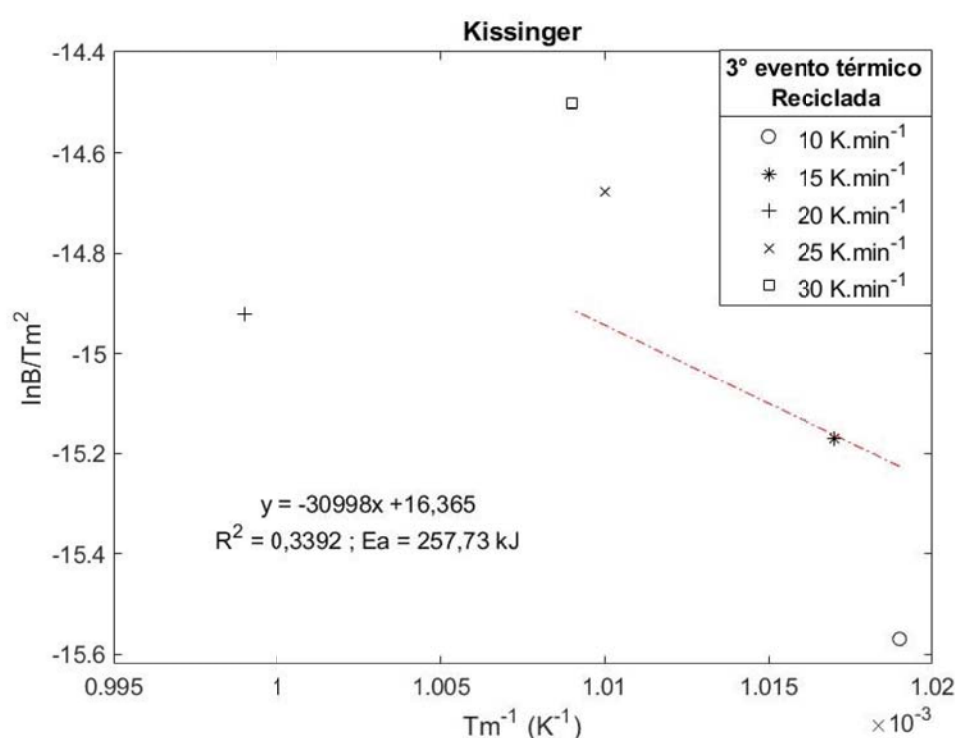
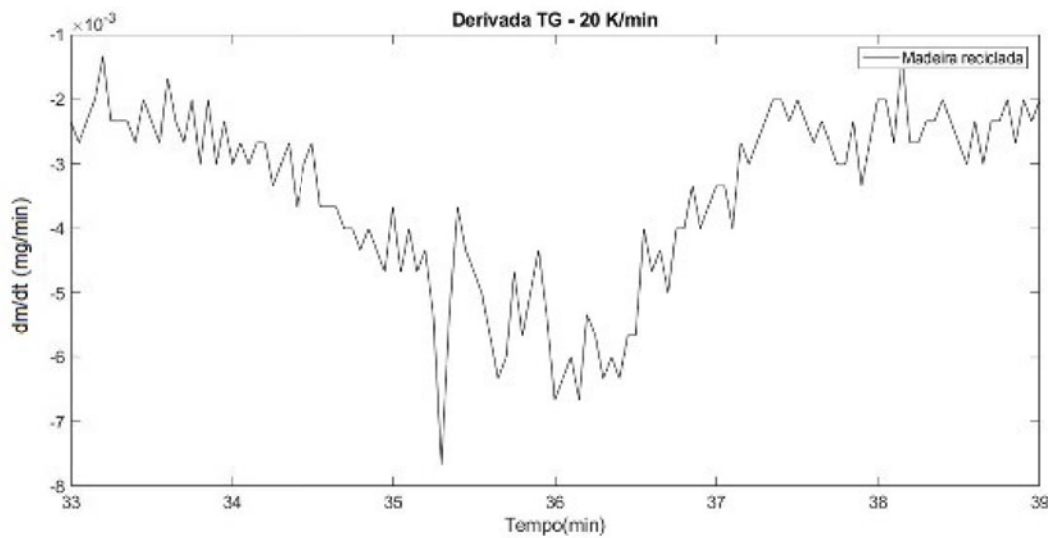
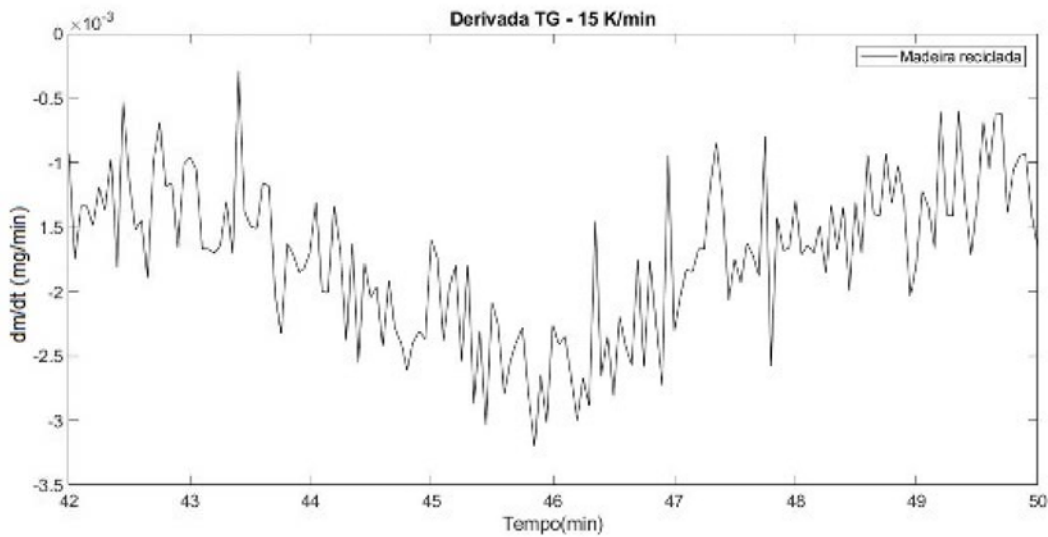
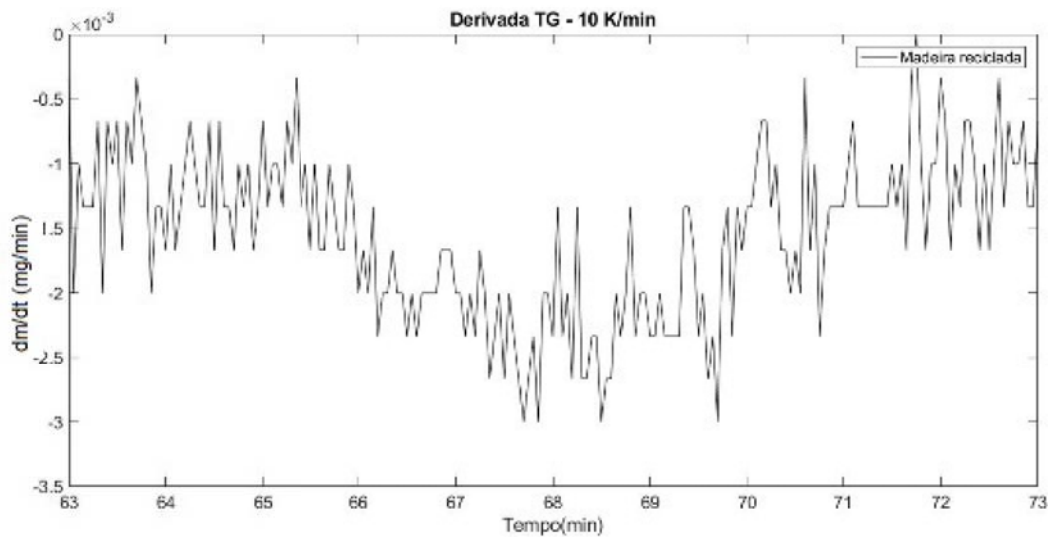


Figura 6.29: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 3 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min^{-1} .



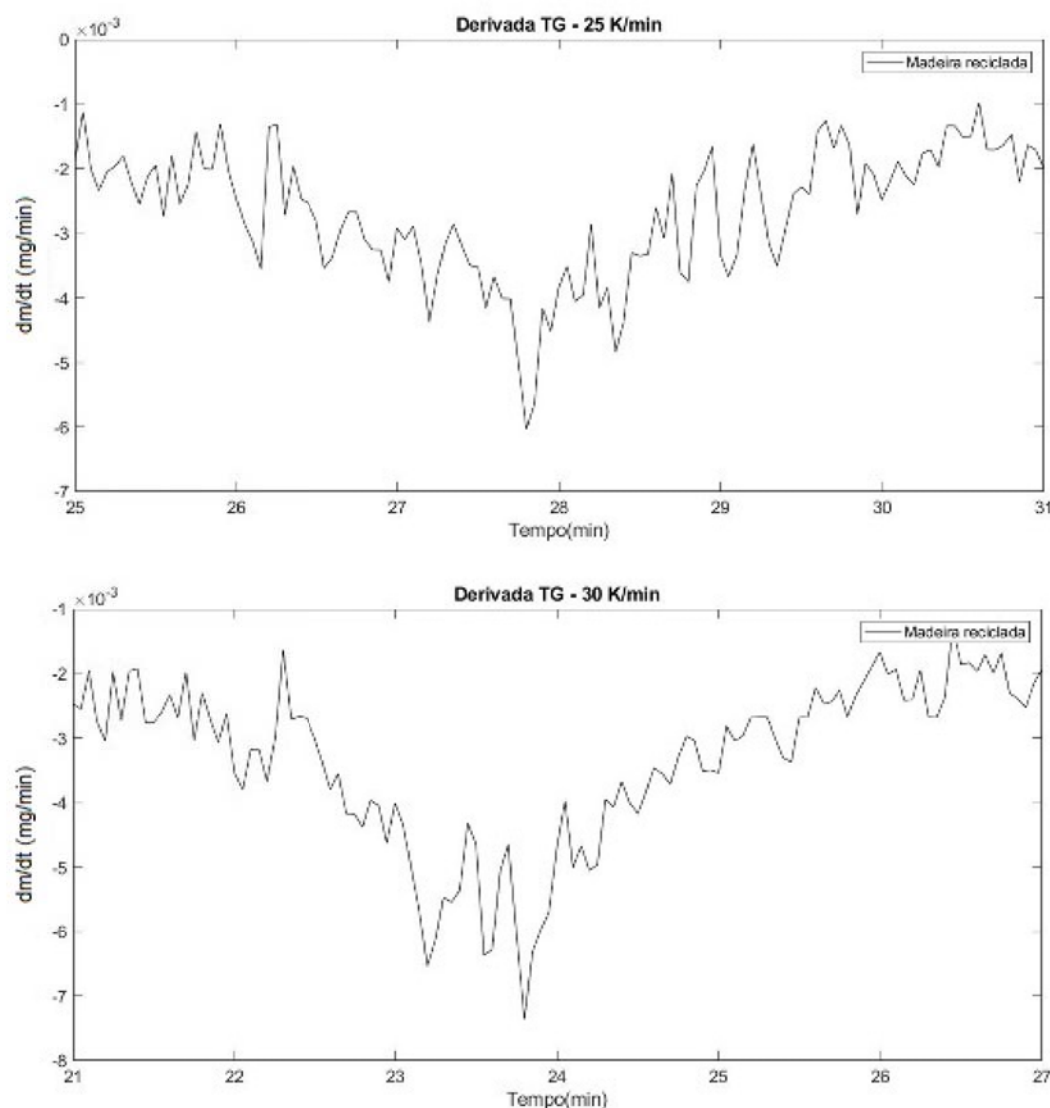


Figura 6.30: Primeira derivada do TG da madeira pura com zoom no terceiro evento térmico.

Apesar de no geral apresentar um ajuste melhor, o mesmo problema foi verificado no método KAS Figura 6.31, que, apesar de não utilizar a informação do ponto de máxima conversão, teve a avaliação das conversões dos dados comprometida devido à reduzida faixa de temperatura associada com a baixa perda de massa relativa. A Tabela 6.8 apresenta as equações das retas, os valores respectivos de R^2 e os valores de energia de ativação para cada conversão do 3º evento térmico.

Os valores de energia de ativação calculados para este intervalo (257 kJ mol^{-1} para o método de KS e uma média de 197 kJ mol^{-1} para KAS), apresentam ordem de grandeza maior que os valores determinados para o segundo evento térmico (200 a $390 \text{ }^{\circ}\text{C}$), o que é consistente do ponto de vista físico, já o ocorre em uma faixa de temperatura mais elevada ($690 -$

770 °C).

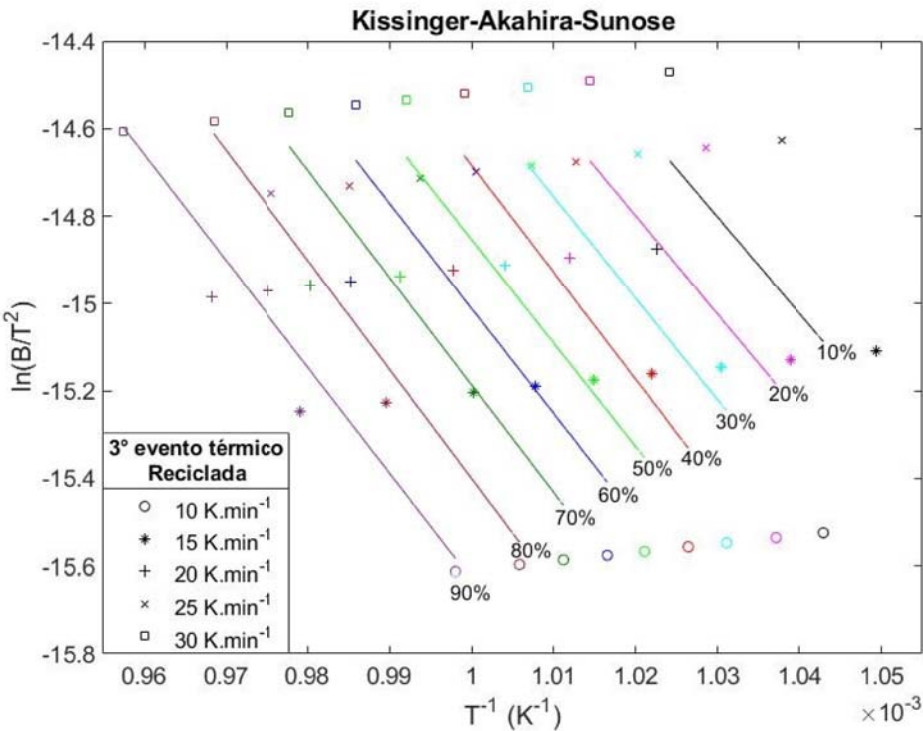


Figura 6.31: Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 3 da pirólise da madeira reciclada de 10 a 30 K min⁻¹.

Tabela 6.8: Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 3º evento térmico da madeira

α (%)	Equação da reta	R^2	E_a (kJmol ⁻¹)
10	$y = -22060x + 7,919$	0,3863	183
20	$y = -22486x + 8,137$	0,4647	187
30	$y = -23226x + 8,703$	0,5170	193
40	$y = -24514x + 9,831$	0,6057	204
50	$y = -23736x + 8,882$	0,6036	197
60	$y = -24048x + 9,037$	0,6478	200
70	$y = -24591x + 9,405$	0,7103	204
80	$y = -24981x + 9,581$	0,7906	208
90	$y = -24268x + 8,637$	0,8207	202

6.4.2

Reações de pirólise da madeira reciclada com o Fe_2CoO_4

Conforme mencionado previamente neste capítulo, as três primeiras reações que ocorrem durante os testes de pirólise com o espinélio ocorrem nos mesmos intervalos de temperatura das reações com a madeira reciclada pura. Como a primeira perda de massa (referente à saída da água) não foi avaliada cineticamente, e a terceira não apresentou um resultado satisfatório quanto ao ajuste dos dados, nesta etapa serão analisadas somente as reações 2 e 4 (200 – 390 °C e 780 – 1100 °C, respectivamente).

Ao ser analisado pelo método de KS, o segundo evento térmico da madeira reciclada na presença do Fe_2CoO_4 apresentou um ajuste linear satisfatório dos dados do TG (Figura 6.32), incluindo a taxa de 30 K min⁻¹, e a energia de ativação calculada (278,69 kJ mol⁻¹) foi maior que aquela determinada na ausência do óxido para a mesma faixa de temperatura. Por sua vez, o método KAS (Figura 6.33) se mostrou adequado apenas para conversões de 40 a 80 % e nesse intervalo a energia de ativação variou de 215 a 238 kJ mol⁻¹, com uma média de energia de ativação para este intervalo de 229 kJ mol⁻¹ (Tabela 6.9). Deve-se levar em consideração que, no caso da mistura da madeira com o espinélio, reações químicas distintas são estimuladas com maior oferta de oxigênio, agora não somente oriundo dos grupos presentes no interior das moléculas de matéria orgânica, mas também do óxido, e os possíveis produtos podem ser observados no diagrama de especiação do carbono com o Fe_2CoO_4 (Figura 6.6).

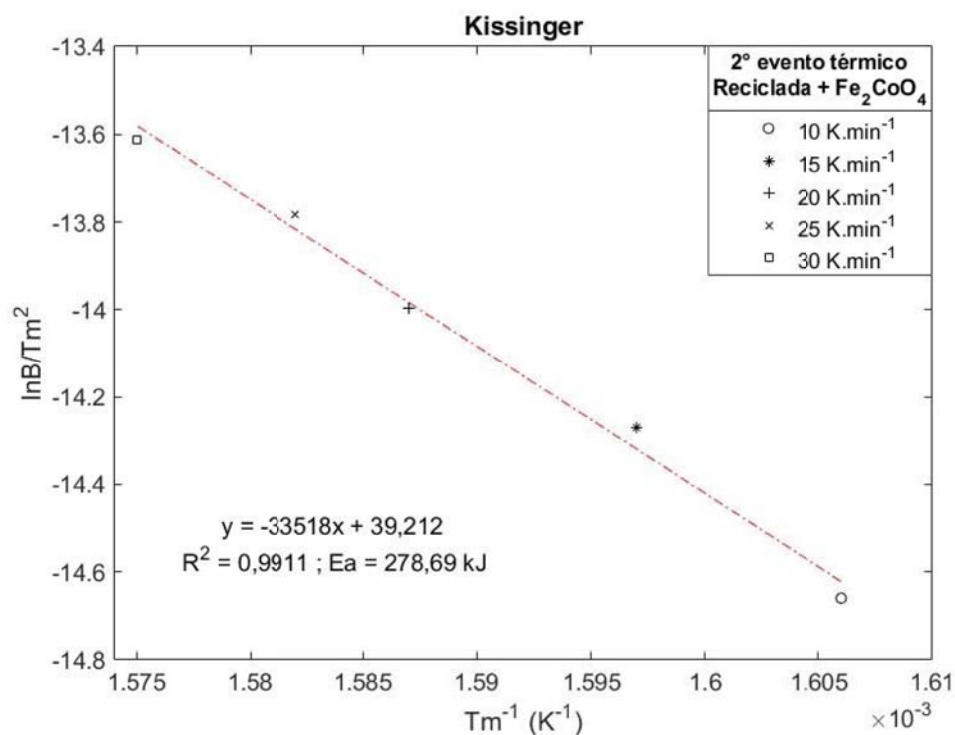


Figura 6.32: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 $K \cdot min^{-1}$.

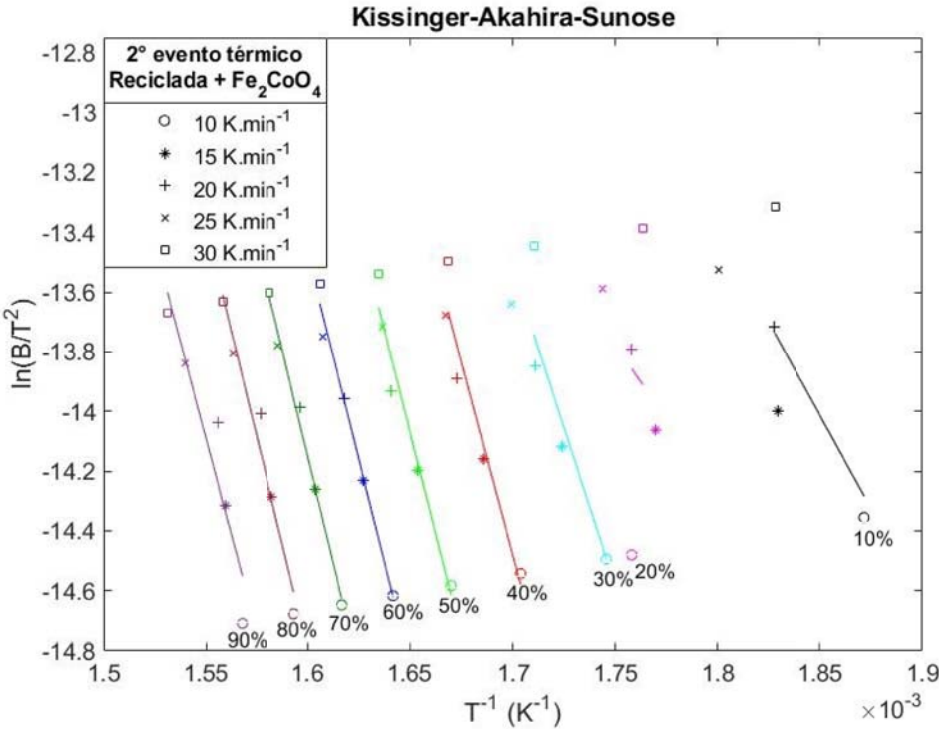


Figura 6.33: Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe₂CoO₄ de 10 a 30 K min⁻¹.

Tabela 6.9: Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira com o Fe₂CoO₄

α (%)	Equação da reta	R^2	Ea (kJmol ⁻¹)
10	$y = -12550x + 9,204$	0,6104	104
20	$y = -10136x + 3,963$	0,0512	84,3
30	$y = -21258x + 22,616$	0,8271	177
40	$y = -25880x + 29,516$	0,9284	215
50	$y = -27269x + 30,926$	0,9616	227
60	$y = -27600x + 30,691$	0,9855	229
70	$y = -28574x + 31,568$	0,9893	238
80	$y = -28349x + 30,561$	0,9604	236
90	$y = -26010x + 26,224$	0,8933	216

Assim como no 3º incidente térmico na pirólise da madeira reciclada (200 – 390 °C), o novo evento (4) estimulado pelo Fe₂CoO₄ não apresentou uma perda de massa significativa para um intervalo pequeno, o que leva a uma determinação imprecisa da primeira derivada prejudicando o ajuste do

métodos KS, e também gera valores imprecisos de conversão, impedindo uma boa análise dos dados pelo método KAS. O ajuste em ambos os métodos foi precário como pode ser visto nas Figuras 6.34 e 6.35 e na Tabela 6.10, de forma que outros experimentos devem ser realizados para investigar melhor este problema, que pode estar associado à natureza das reações estimuladas nesta faixa de temperatura serem especialmente sensíveis à taxa de aquecimento empregada.

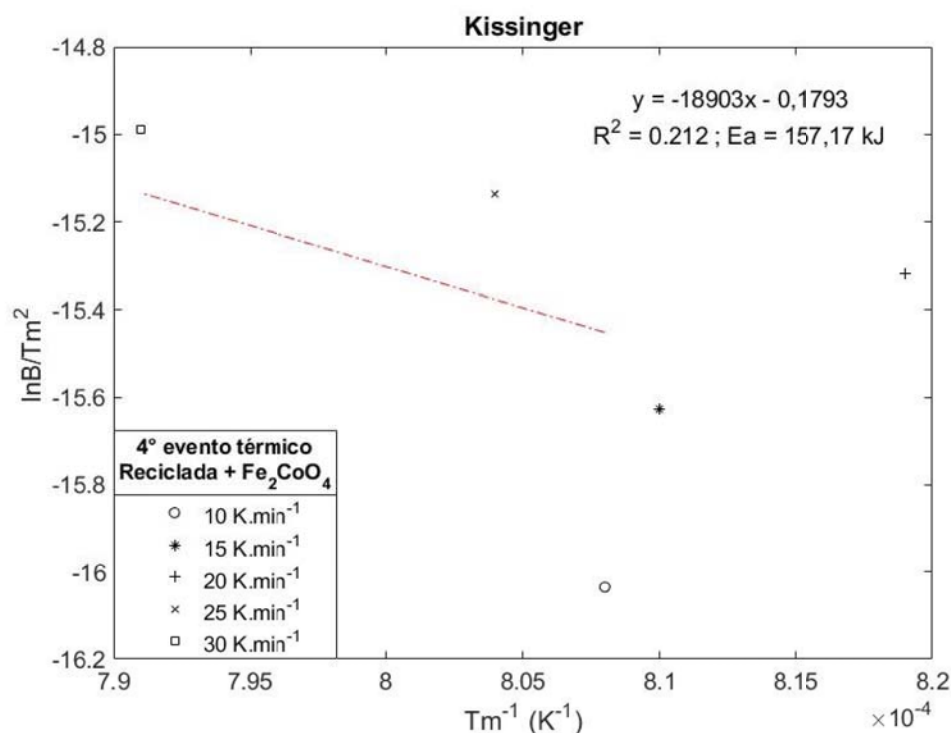


Figura 6.34: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 4 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

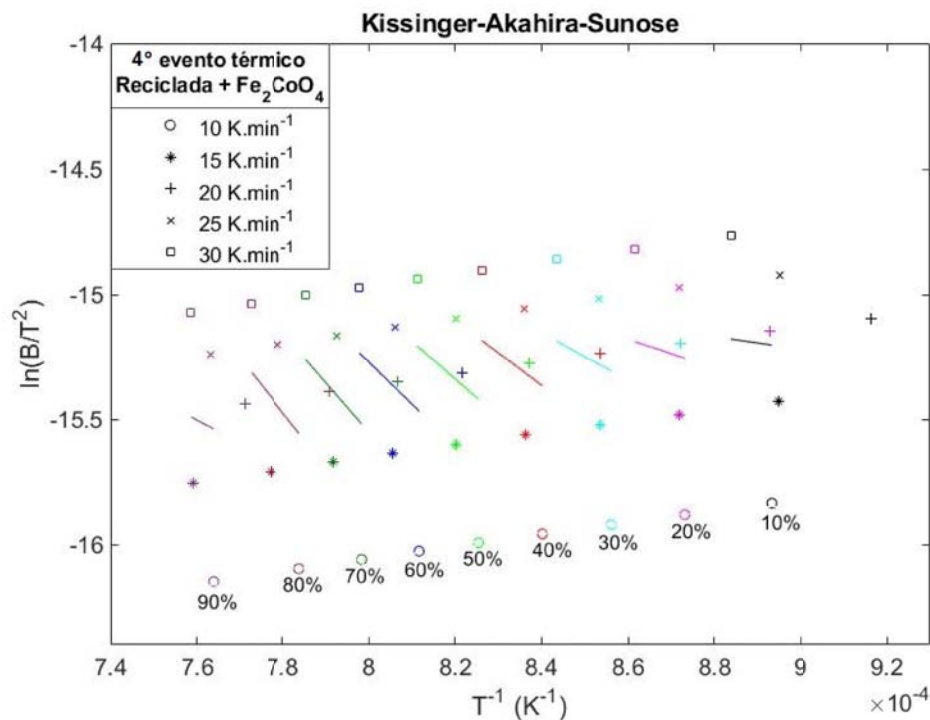


Figura 6.35: Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 4 da pirólise da madeira reciclada na presença de Fe_2CoO_4 de 10 a 30 K min^{-1} .

Tabela 6.10: Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 4º evento térmico da madeira com o Fe_2CoO_4

α (%)	Equação da reta	R^2	E_a (kJmol ⁻¹)
10	$y = -2455,1x - 13,01$	0,0047	20,4
20	$y = -5705,3x - 10,27$	0,0023	47,4
30	$y = -9577,8x - 7,107$	0,0553	79,6
40	$y = -13004x - 4,440$	0,0929	108
50	$y = -15153x - 2,912$	0,1149	126
60	$y = -17038x - 1,638$	0,1275	142
70	$y = -19912x + 0,380$	0,1425	166
80	$y = -21728x + 1,477$	0,1306	181
90	$y = -8904,5x + 8,736$	0,0111	74,0

Pode-se observar também pela análise de DRX do produto sólido da pirólise da mistura de madeira reciclada e Fe_2CoO_4 (Figura 6.25) que é possível que exista um efeito redutor por parte da madeira, o que pode influenciar os eventos estudados. Tal efeito pode também ser observado

pelo diagrama de especiação da Figura 6.6 que mostra a redução do espinélio a partir de 200 °C.

6.4.3

Reações de pirólise da madeira reciclada com o Co_3O_4

Por fim foram analisados eventos térmicos que ocorreram com a madeira na presença do óxido de cobalto (Co_3O_4). Novamente, não foram avaliados os eventos térmicos 1 (37 – 160 °C, correspondente a saída da água) e 4 (700 a 760 °C) que também estavam presentes nos experimentos com a madeira reciclada pura. Os dados do segundo evento (220 – 380 °C) obtidos pelo TG se ajustaram de forma aceitável ao modelo proposto por Kissinger, incluindo a taxa de 30 K min⁻¹, (Figura 6.36) indicando que a energia de ativação determinada é próxima do valor real esperado para o sistema. Tal valor (236,17 kJ mol⁻¹), assim como no evento que ocorre na presença do Fe_2CoO_4 , é maior do que na ausência de qualquer um dos óxidos. O método de KAS (Figura 6.37) também se mostrou com bom ajuste (Tabela 6.11), mas somente numa faixa de conversão (entre 40 e 70 % com uma média de 225,75 kJ mol⁻¹) e, assim como no estudo cinético da madeira com o espinélio, devem ser apreciadas as reações químicas que podem ser incitadas com maior oferta de oxigênio procedente do Co_3O_4 como pode ser verificado no diagrama de especiação da Figura 6.5.

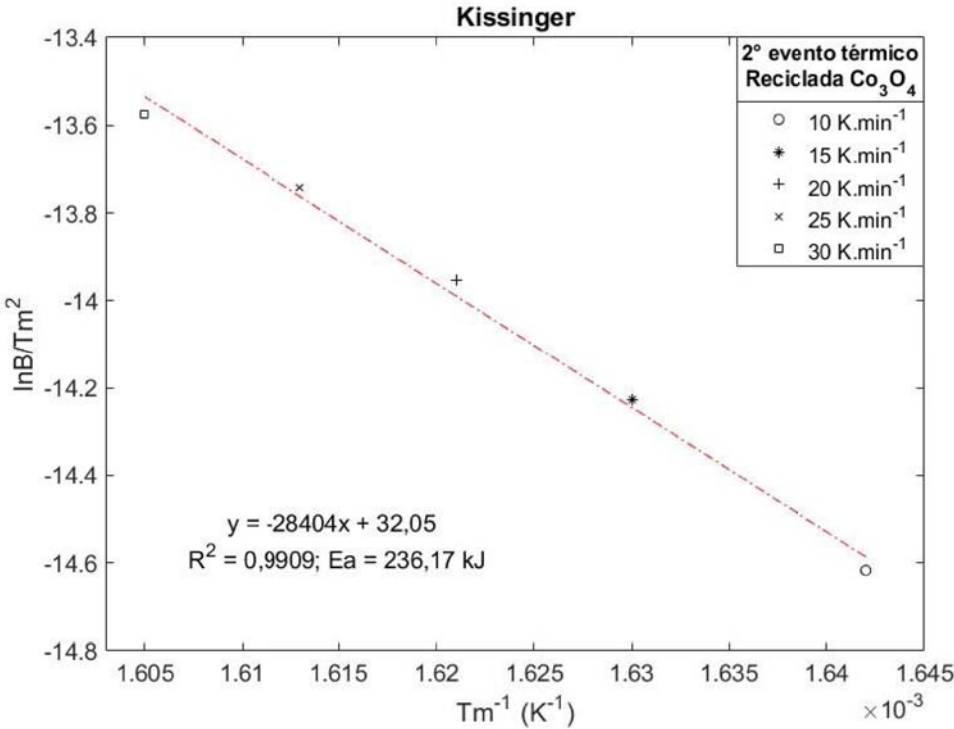


Figura 6.36: Método de KS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Co_3O_4 de 10 a 30 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

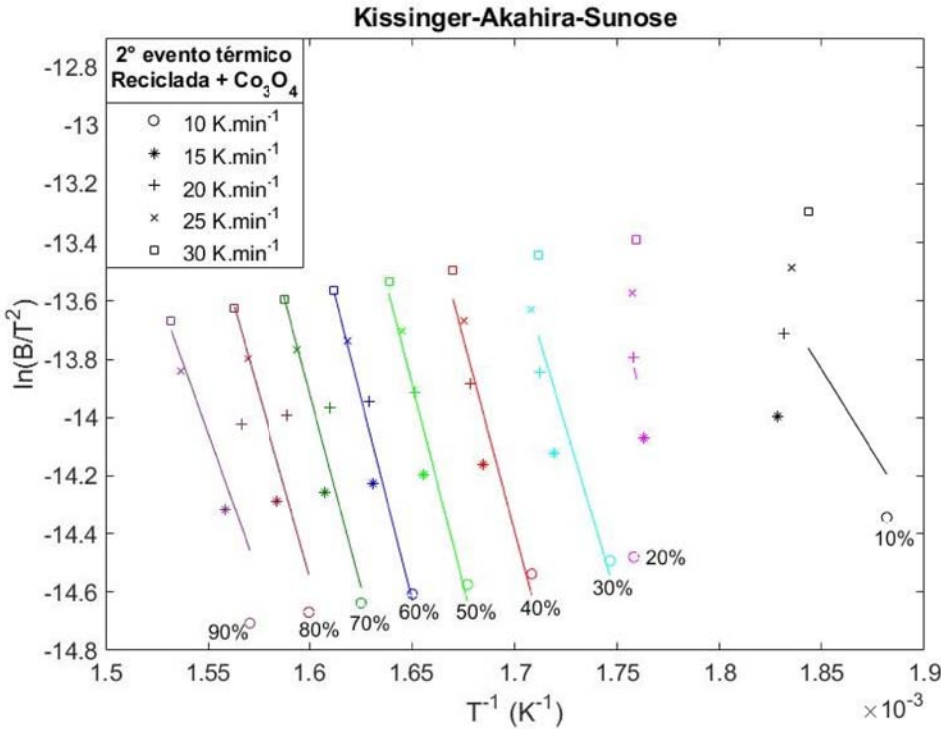


Figura 6.37: Método de KAS aplicado para os resultados de TG da reação 2 da pirólise da madeira reciclada na presença de Co_3O_4 de 10 a 30 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 6.11: Equações das retas, coeficiente de determinação e energia de ativação para cada conversão avaliada pelo método KAS no 2º evento térmico da madeira com o Co_3O_4

α (%)	Equação da reta	R^2	E_a (kJmol^{-1})
10	$y = -11360x + 7,180$	0,3547	94,4
20	$y = -29320x + 37,719$	0,0242	244
30	$y = -23628x + 26,722$	0,7921	196
40	$y = -26547x + 30,738$	0,9135	221
50	$y = -27654x + 31,745$	0,9573	230
60	$y = -27830x + 31,295$	0,9589	231
70	$y = -26604x + 28,651$	0,9014	221
80	$y = -24965x + 25,397$	0,8304	208
90	$y = -19753x + 16,562$	0,6987	164

A reação 3 desse processo estimulada pelo óxido de cobalto infelizmente não pode ser estudada porque tal material se mostrou altamente sensível ao tempo de armazenamento, parecendo ocorrer uma possível re-oxidação do cobalto em contato com o ar atmosférico. Esse efeito de envelhecimento impossibilitou que fossem obtidos dados confiáveis para que a cinética pudesse ser avaliada. Na Figura 6.38 são apresentados os sinais da primeira das cinco taxas analisadas neste estudo cinético e é possível observar a diferença entre o perfil da banda do terceiro evento térmico a 20 K min^{-1} em relação às outras taxas (destacados nas áreas pontilhadas). Nota-se que nos outros casos aparentemente existem dois eventos na mesma faixa de temperatura.

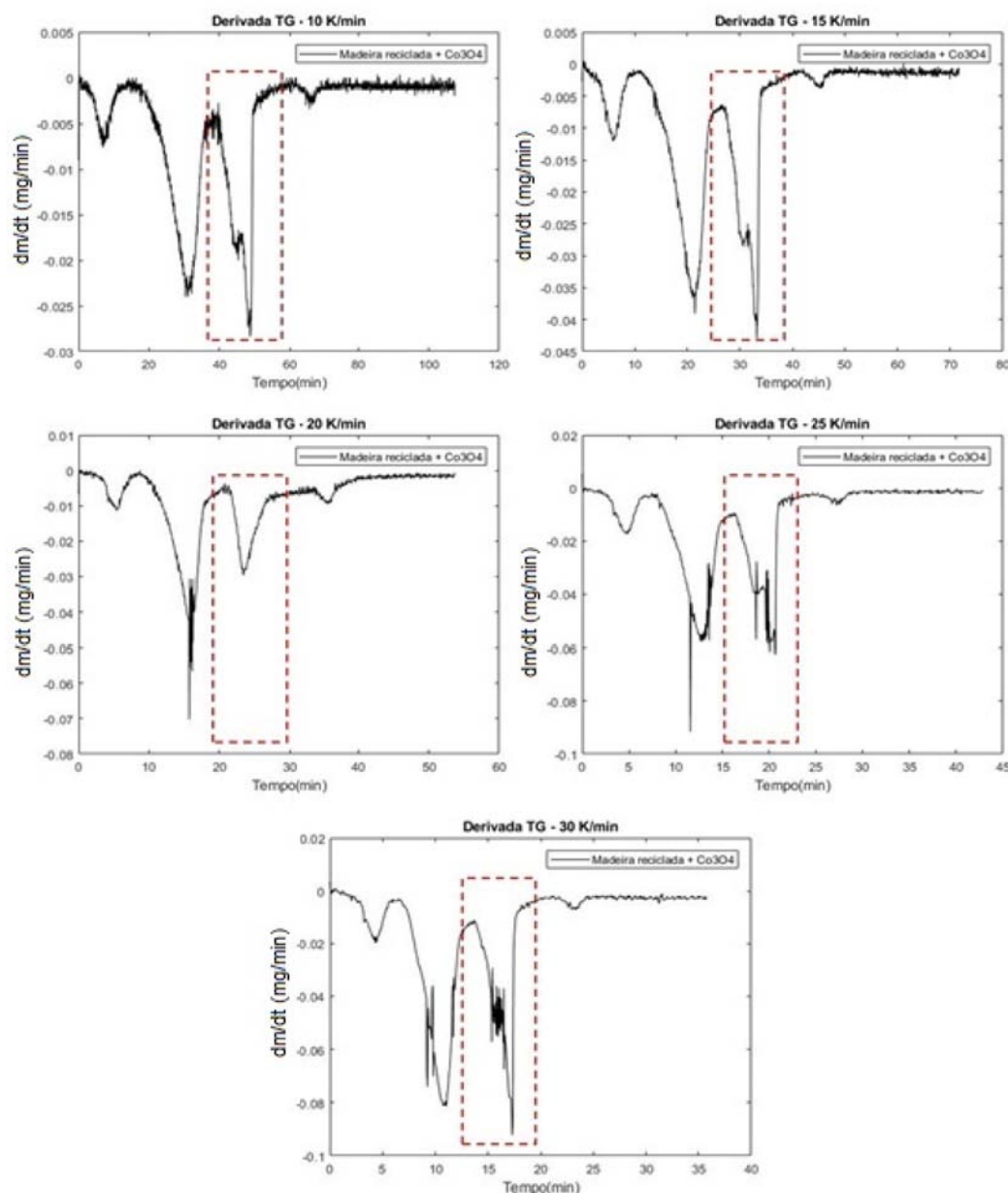


Figura 6.38: Primeira derivada da mistura de madeira reciclada com o Co_3O_4 para 10, 15, 20, 25 e 30 K min^{-1} .

Ao repetir o TG da mistura da madeira com o óxido de cobalto nesta mesma taxa observou-se um comportamento diferente dependendo do tempo do envelhecimento do material. A Figura 6.39 compara três experimentos de TG realizados com a mistura em dias diferentes, mostrando que tal efeito não pode ser ignorado e merece uma investigação mais aprofundada.

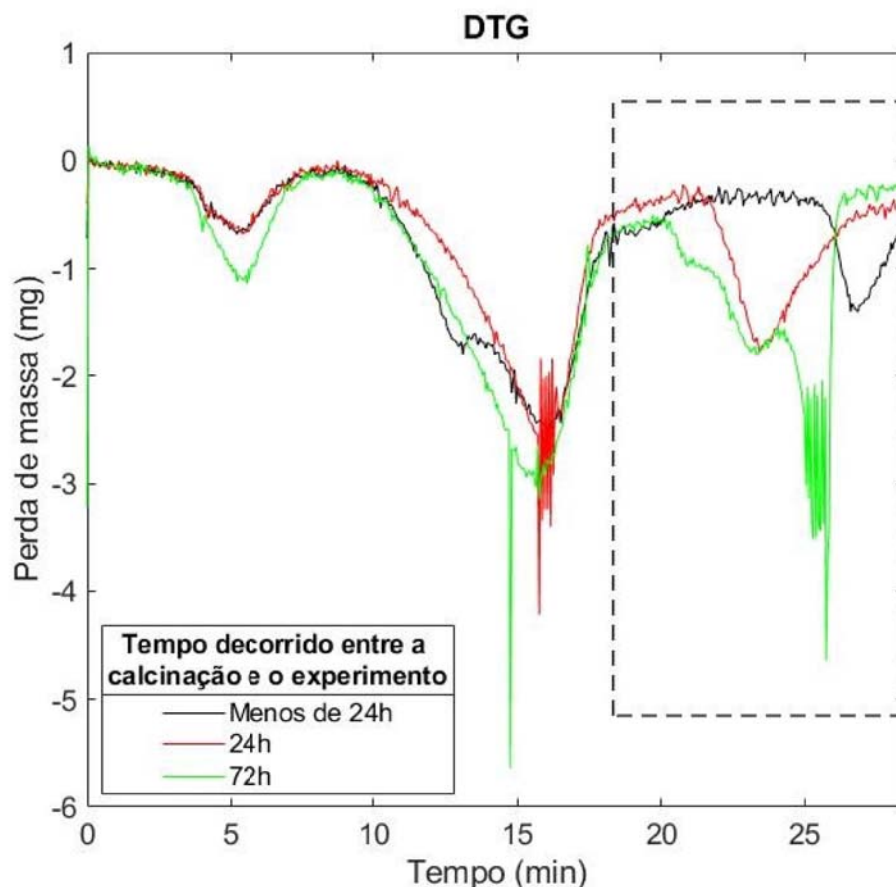


Figura 6.39: DTG do experimento da madeira reciclada com o Co_3O_4 a 20 K min^{-1} após diferentes horas desde a calcinação.

Na região destacada encontram-se os novos eventos térmicos estimulados pelo óxido de cobalto. No caso da pirólise realizada com óxido recém calcinado, o evento térmico ocorre entre 550 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que após 1 e 3 dias os eventos se dão de 460 a $560 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 430 a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. No entanto pode-se observar que, apesar das faixas de temperaturas serem próximas, o óxido após 3 dias parece estimular três eventos ao passo que o óxido utilizado no dia seguinte à sua calcinação parece estimular apenas um.

De acordo com os resultados apresentados, a madeira reciclada estudada apresenta características morfológicas e químicas muito semelhantes à madeira de eucalipto, conforme atestam as análises de MEV / EDS, FTIR e DRX, se tratam de fibras alongadas porosas compostas pelas mesmas ligações químicas. Ambas as amostras também apresentam comportamento semelhante durante a pirólise lenta sob atmosfera de N_2 , indicando que as mesmas reações devem estar envolvidas durante o aquecimento das amostras (45 – 145 °C; 200 – 390 °C e 690 – 770 °C para a madeira reciclada com 70 % de conversão e 50 – 145 °C; 220 – 380 °C e 685 – 755 °C para a madeira de eucalipto com 60 %).

Quanto aos óxidos Fe_2CoO_4 e Co_3O_4 , pode-se afirmar que a síntese de ambos foi bem-sucedida se tratando de amostras nanoestruturadas e a estabilidade térmica no TG em atmosfera de N_2 do primeiro foi comprovada, enquanto que o óxido de cobalto se reduziu a CoO em temperaturas maiores que 800 °C.

Os dados obtidos via TG para as amostras de madeira permitiram a identificação de três eventos térmicos que ocorreram nas mesmas faixas de temperatura para ambas as amostras. O primeiro evento (45 a 145 °C) está associado a dessorção de água, e a segundo (220 - 390 °C), à degradação térmica da celulose, hemicelulose e lignina. O terceiro e último evento (690 a 770 °C), ainda não apreciado na literatura, parece estar relacionado a alguma característica química específica do eucalipto e merece uma investigação mais profunda no futuro.

Num segundo momento, a madeira reciclada foi misturada com os óxidos Fe_2CoO_4 e Co_3O_4 , separadamente. Observou-se através de análises de TG que a ferrita de cobalto estimulou uma nova reação entre 780 e 1100 °C com uma perda de massa relativa de 52,85 %, enquanto que o óxido de cobalto provocou uma reação de 460 a 560 °C, cuja perda de massa relativa foi de 43,22 %, insinuando que a ação respectiva dos óxidos se concentra nessas faixas. Ao comparar os difratogramas de raios-x da madeira misturada com os óxidos após o TG com a madeira pura, observamos que os óxidos auxiliaram na conversão do material orgânico, podendo

ser observado pelo desaparecimento dos picos característicos da celulose nas análises após o TG da madeira com os óxidos. Analisando toda a faixa de temperatura (25 a 1100 °C), foi constatado que as perdas de massa relativa da madeira na presença dos óxidos foram maiores em comparação com a pirólise da madeira pura, fato que pode ser explicado pelo estímulo das novas reações químicas mencionadas acima ou pela redução dos óxidos a outros produtos sólidos. Isto pode ser comprovado pelos resultados de análise de DRX ao apresentarem frações de Fe_2O_3 , FeO , CoO , Co , indicando o efeito oxidante do Fe_2CoO_4 e do Co_3O_4 , e conforme sugerido também nos diagramas de especiação simulados pelo HSC. Como a ordem de magnitude das perdas de massa globais se mantiveram similares à da madeira pura, pode-se entender que a pirólise foi alcançada no que tange à quantidade de gases gerados pelo estímulo térmico.

A modelagem cinética com métodos KS e KAS para a madeira reciclada em relação ao segundo evento térmico (200 a 390 °C) resultou em energias de ativação de 196,45 e 181 kJ mol⁻¹, respectivamente. Embora ambas as abordagens tenham apresentado um bom ajuste, o método KAS mostrou-se levemente mais consistente com estudos anteriores com outras matérias-primas lignocelulósicas (167,05 kJ mol⁻¹ e 163 kJ mol⁻¹), mais ainda assim consideravelmente maior, o que pode ser devido a variação da quantidade de lignina, celulose e hemicelulose entre as diferentes biomassas. Em relação às misturas da madeira reciclada com cada óxido, os ajustes de ambos os métodos se mostraram satisfatórios para os eventos térmicos que acontecem na mesma faixa de 200 a 390 °C, porém resultaram em valores de energia de ativação ainda mais elevados (278,69 e 229 kJ mol⁻¹ para os métodos KS e KAS com o Fe_2CoO_4 e 236,17 e 225,75 kJ mol⁻¹ para o Co_3O_4). Novamente o efeito oxidante destes materiais pode ter causado essas diferenças, uma vez que a presença destes óxidos aumenta a oferta de oxigênio no sistema, podendo ter estimulado um caminho reacional diferente.

Em relação ao último evento térmico (690 – 770 °C) no experimento com a madeira pura, nenhuma abordagem alcançou um ajuste aceitável - para o Método KS, a primeira derivada do sinal foi definida com alta imprecisão devido ao método aplicado que se baseia em diferenças finitas que, com uma faixa de temperatura reduzida e baixos valores de perda de massa envolvidos, não permitiu um resultado satisfatório. Já para o KAS, a baixa perda de massa relativa para a faixa de temperatura reduziu a precisão dos valores de conversão determinados. Assim como o caso anterior, o ajuste do último evento térmico estimulado pelo Fe_2CoO_4 nesta

mesma faixa de temperatura não foi satisfatório. Como pode ser visto pela análise de DRX, houve de fato a formação de Co e Fe_3O_4 , comprovando a ação oxidante do Fe_2CoO_4 .

Finalmente, no que se refere ao Co_3O_4 , o óxido se mostrou altamente suscetível ao efeito sobre os eventos térmicos do tempo de armazenamento em contato com a atmosfera que parece estar associado à reoxidação do Co^{+2} em contato com o O_2 do ar, impossibilitando a obtenção de dados confiáveis para a determinação da energia de ativação.

Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados alcançados durante a execução da presente pesquisa, os seguintes trabalhos futuros podem ser vislumbrados:

- Acrescentar uma etapa de lavagem dos sólidos antes da etapa de cominuição para retirada das impurezas;
- Determinar os constituintes biopoliméricos – teores de lignina e celulose/hemicelulose – das amostras de madeira estudadas;
- Caracterizar criteriosamente através de análises de MEV, DRX e FTIR o biocarvão, produto da degradação térmica da madeira;
- Investigar de forma mais aprofundada o efeito do tempo de envelhecimento do óxido de cobalto (Co_3O_4) e estender o estudo ao óxido Fe_2CoO_4 ;
- Realizar novos experimentos de TG para taxas maiores que 30 K min^{-1} para a madeira pura como intuito de averiguar a energia de ativação nessas condições;
- Utilizar de outros métodos de análise térmica para o evento que ocorre entre 690 e 780 °C, de forma a permitir uma avaliação precisa da conversão, sem depender da determinação da massa da amostra (DSC, por exemplo), ou implementar uma melhor abordagem numérica para uma determinação mais precisa do sinal DTG, em comparação com um algoritmo de diferenças finitas;
- Analisar os gases gerados durante os eventos térmicos via FTIR e ou CG de maneira a se identificar/quantificar os principais produtos gasosos formados ao longo de cada evento térmico evidenciado ao longo do presente estudo.
- Analisar via DRX os sólidos formados após o 2º evento térmico (200 a 390 °C);
- Investigar a natureza nanoestruturada dos óxidos formados via MEV/-FEG e/ou MET;
- Averiguar o efeito da massa total da amostra nos eventos térmicos estudados;

[1] Demanda energética mundial crescerá menos até 2040, **Exame**, 12 nov. 2014. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/demanda-energetica-mundial-crescera-menos-ate-2040/>> Acesso em: 2 maio 2018.

[2] BELLEVRAT, E.; WEST, K. Commentary: Clean and efficient heat for industry, **The International Energy Agency**., 23 jan. 2018. Disponível em: <<https://www.iea.org/newsroom/news/2018/january/commentary-clean-and-efficient-heat-for-industry.html>> Acesso em: 5 jan. 2019.

[3] BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis and Torrefaction: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010. 364p.

[4] CORADIN, E. Pesquisa mostra o impacto da madeira extraída da Amazônia. **Agência USP de notícias**, São Paulo, 7 dez. 2012. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2012/12/10/exploracao-na-floresta-amazonica-e-responsavel-por-mais-de-65-toneladas-de-co2-por-m3-de-madeira-serrada/>> Acesso em: 2 maio 2018.

[5] EDWARDS, M. Forests and climate: redd+ at a crossroads **WWF Living Forests Report: Chapter 3 FORESTS and CLIMATE**, 2011.

[6] PETTERSEN R.; ROWELL, R. M. (Ed.) **Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2012. 473p.

[7] LORA, E.E.S.; VENTURINI, O.J. **Biocombustíveis**, Vol. 1, 1a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 588p.

[8] MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, n.169, p. 614-621, 2014.

[9] PIRES, D.C. **Estudo Cinético do Perclorato de Amônio por Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria**. São José dos Campos, 2004. 144p. Tese de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

[10] PARTHASARATHY P.; SHEEBA, K.N. Combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass for hydrogen generation—a review. **International Journal of Energy Research**, n. 39, p. 147–164, 2014

[11] BALAT. M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion**

and Management, n. 50, p. 3147–3157, 2009.

[12] BRIDGWATER, T. Review Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, n. 86, p. 1755–1768, 2006.

[13] AMIN, F.R. et al. Biochar applications and modern techniques for characterization. **Clean Technologies and Environmental Policy**, n. 18, p. 1457–1473, 2016.

[14] CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, n. 35, p. 298–307, 2011.

[15] DA SILVA FILHO, E.C. et al. X-ray diffraction and thermogravimetry data of cellulose, chlorodeoxycellulose and aminodeoxycellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 100, p. 315–321, 2009.

[16] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7a. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1963. 550p.

[17] POLETO, 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**, n. 126, p. E336–E343, 2012.

[18] ZUO, Z. et al. Thermogravimetric analysis of the biomass pyrolysis with copper slag as heat carrier: Pyrolysis characteristics and kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 129, p. 1233–1241, 2017.

[19] FIGUEIROA, J.E.J. **Processos Termoquímicos para Processamento de Bagaço de Cana-De-Açúcar: Pirólise em Leito Fixo e Gaseificação em Leito Fluidizado**. Campinas, 2015. 199p. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas.

[20] ARDILA, Y.C. **Gaseificação da Biomassa para a Produção de Gás de Síntese e Posterior Fermentação para Bioetanol: Modelagem e Simulação do Processo**. Campinas, 2015. 234p. Tese Doutorado - Universidade Estadual de Campinas.

[21] AHMED, I.; GUPTA, A.K. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper. **Applied Energy**, n. 86, p. 1813–1821, 2009.

[22] PETTER, F.A.; MADARI, B.E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, n. 16, p. 761–768, 2012.

[23] LUGATO, E. et al. An energy-biochar chain involving biomass gasification and rice cultivation in Northern Italy. **GCB Bioenergy**, n. 5, p. 192–201, 2013.

[24] DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, n. 41, p. 633–646, 2000.

[25] AHMED, I.I.; GUPTA, A.K. Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. **Applied Energy**, n. 91, p. 75–81, 2012.

[26] NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 37, p. 611–630, 2011.

[27] KIM, H.S. et al. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermo-chimica Acta**, n. 451, p. 181–188, 2006.

[28] PÜTÜN, E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. **Energy**, n. 35, p. 2761–2766, 2010.

[29] BULUSHEV, D.A.; ROSS, J.R.H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. **Catalysis Today**, n. 171, p. 1–13, 2011.

[30] DUTTA, S. Catalytic materials that improve selectivity of biomass conversions. **RSC Advances**, n. 2, p. 12575–12593, 2012.

[31] GENOVA, I. et al. Cobalt ferrite nanoparticles hosted in activated carbon from renewable sources as catalyst for methanol decomposition. **Catalysis Communications**, n. 55, p. 43–48, 2014.

[32] MONTEIRO, F.Z.R. **Estudo da decomposição térmica da fibra do coco verde na presença de um catalisador nano estruturado**. Rio de Janeiro, 2017. 78p. Tese de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

[33] ILIOPOULOU, E.F. et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 127, p. 281–290, 2012.

[34] FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4a ed. Rio de Janeiro: LTC, 1939. 853p.

[35] CABRALES, L.; ABIDI, N. On the thermal degradation of cellulose in cotton fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 102, p. 485–491, 2010.

[36] ZANATTA, E.R. et al. Estudo Cinético de Decomposição Térmica da Celulose. **Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia**, n. 01, p. 29–34, 2012.

[37] CAI, J.; CHEN, S. A New Iterative Linear Integral Isoconversional Method for the Determination of the Activation Energy Varying with the Conversion Degree. **Journal of Computational Chemistry**, n. 30, p. 1986–1991, 2009.

[38] ZHU, F. et al. Kinetics of pyrolysis of ramie fabric wastes from thermogravimetric data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 119, p. 651–657, 2014.

[39] LU, C.; SONG, W.; LIN, W. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis. **Biotechnology Advances**, n. 27, p. 583–587, 2009.

[40] FRAGOSO, C.L.R. **Caracterização de apatitas por análise de infravermelho**. Rio de Janeiro, 2013. 61p. Trabalho de Conclusão de Curso - Fundação Técnico-Educacional Souza Marques.

[41] PEREIRA, B.L.C. **Propriedades de Pellets: Biomassas, Aditivos e Tratamento Térmico**. Viçosa, 2014. 64p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa.

[42] ABDELOUAHED, L. et al. Comparative investigation for the determination of kinetic parameters for biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. 129, p. 1201–1213, 2017.

[43] VHATHVAROTHAI, N.; NESS, J.; YU, Q.J. An investigation of thermal behaviour of biomass and coal during copyrolysis using thermogravimetric analysis. **International Journal of Energy Research**, n. 38, p. 1145–1154, 2014.

10

Anexo

10.1

Tabela FTIR

Tabela 10.1: Ligações características de cada banda no espectro de FTIR das Figuras 6.16 e 6.17.

Banda	Comprimento de onda (cm^{-1}) Eucalipto	Comprimento de onda (cm^{-1}) Reciclada	Ligação
1	3344	3344	OH (Ligação hidrogênio intramolecular - celulose)
2	2924	2924	CH_2 (estiramento - celulose)
3	1735	1732	$\text{C}=\text{O}$ (vibrações de estiramento dos grupos carboxila e acetila - hemicelulose)
4	1654	1651	Amidas
5	1597	1599	$\text{C}=\text{C}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de estiramento ou dobramento - lignina)
6	1509	1510	$\text{C}=\text{C}$ (vibrações do esqueleto aromático do benzeno - lignina)
7	1463	1465	$\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de deformação, estiramento ou dobramento – lignina e carboidratos)
8	1423	1426	$\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de deformação, estiramento ou dobramento – lignina e carboidratos)
9	1376	1378	$\text{C}-\text{H}$ (dobramento – celulose / lignina)
10	1333	1325	$\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de deformação, estiramento ou dobramento – lignina e carboidratos)
11	1266	1268	$\text{C}=\text{C}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de estiramento ou dobramento - lignina)
12	1236	1234	$\text{C}=\text{O}$ / $\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibração de deformação ou estiramento – carboidratos)
13	1161	1158	Carboidratos e diferentes vibrações de $\text{O}-\text{H}$
14	1112	1112	$\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de deformação, estiramento ou dobramento – lignina e carboidratos)
15	1031	1032	$\text{C}=\text{O}$ / $\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibração de deformação ou estiramento – carboidratos)
16	1003	1008	$\text{C}-\text{H}$ / $\text{C}-\text{O}$ (vibrações de deformação, estiramento ou dobramento – lignina e carboidratos)
17	914	914,3	Benzenos dissustituídos
18	873,3	874	Benzenos dissustituídos