

AVALIAÇÃO TERMOCINÉTICA DA PIRÓLISE DA *Pachira aquatica* Aubl. TRATADA QUIMICAMENTE: UTILIZAÇÃO DO MÉTODO FRASER-SUZUKI PARA DESCRIÇÃO EFICIENTE DA BIOMASSA NA CONVERSÃO DE ENERGIA

Mateus S. Carvalho¹; Cesário F. Virgens²

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Campus Juvino Oliveira, Rodovia BA 415, km 3, Itapetinga – BA, 45700-000

²Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Salvador - BA, 41180-045

Palavras-Chave: Biomassa, Pirólise, Bioenergia.

Introdução

A crescente demanda global por energia intensificou o debate sobre sustentabilidade, visando reduzir os danos ambientais dos recursos fósseis e promover fontes renováveis. Uma alternativa viável é a produção de biocombustíveis e produtos químicos a partir da biomassa devido à sua renovabilidade e abundância. De fato, a conversão da biomassa em produtos químicos de interesse industrial pode ser realizada através de diversos métodos, sendo o termoquímico o mais preferido devido à sua flexibilidade e capacidade de utilizar os três principais componentes da biomassa, permitindo a melhoria dos produtos obtidos em processos catalíticos subsequentes. Entre os métodos termoquímicos, a pirólise se destaca como uma tecnologia simples e versátil, onde a biomassa é convertida na ausência de oxigênio, através de mecanismos complexos que envolvem reações de descarboxilação, desidratação, craqueamento, desidrogenação e rearranjo. No entanto, o bio-óleo resultante da pirólise é composto por uma variedade de compostos, o que pode resultar em propriedades indesejáveis, como baixo valor calorífico e alta viscosidade. Para contornar essas limitações, alternativas de aprimoramento são adotadas, sendo o tratamento químico (ácido ou alcalino) uma opção econômica para diminuir a complexidade da matriz lignocelulósica. O tratamento ácido é uma técnica eficaz que solubiliza a hemicelulose e parte da lignina, quebrando ligações glicosídicas e tornando a celulose mais acessível. Na pirólise da biomassa, esse tratamento é utilizado para reduzir o teor de cinzas e promover modificações estruturais no material, potencializando a produção de produtos químicos de interesse industrial.

Para determinar o potencial bioenergético da biomassa, é fundamental avaliar os parâmetros termocinéticos, otimizando as condições de pirólise. Entretanto, devido à elevada complexidade da matriz lignocelulósica, ainda existem lacunas no conhecimento sobre os mecanismos de pirólise da biomassa, o que exige a determinação dos parâmetros termocinéticos para uma melhor compreensão do processo. Os estudos sob condições não isotérmicas têm se tornado comuns, pois permitem investigar várias temperaturas simultaneamente, possibilitando a obtenção dos parâmetros de Arrhenius e termodinâmicos. A determinação dos parâmetros termocinéticos é uma maneira simples e econômica de avaliar a viabilidade da aplicação da biomassa para a produção de bioenergia.

Esses parâmetros são obtidos a partir de aproximações numéricas, como os métodos isoconversionais no entanto, para biomassa com matriz lignocelulósica, devido à sua elevada complexidade estrutural, esse procedimento não fornece resultados satisfatórios. Portanto, é necessário avaliar os parâmetros termocinéticos de cada componente individualmente

(mecanismo de múltiplas etapas) durante a pirólise, a fim de obter dados simulados mais próximos dos experimentais e um resultado geral mais preciso para todo o sistema.

Diversos estudos têm aplicado os mecanismos de deconvolução visando determinar os parâmetros termocinéticos da decomposição térmica dos componentes da matriz lignocelulósicas. Wang *et al.* (2024) determinaram os parâmetros termocinéticos da decomposição dos resíduos da casca da semente de macadâmia (MNSW) usando a deconvolução pelo método de Fraser-Suzuki, como uma ferramenta avaliação do mecanismo de múltiplas etapas. A decomposição térmica do MNSW foi dividida pelos autores em pseudo-hemicelulose, hemicelulose-lignina, hemicelulose-celulose, celulose e lignina, relacionados a decomposição dos componentes da matriz lignocelulósica (WANG *et al.*, 2024). Castro *et al.* (2021) avaliaram a influência do tratamento químico na decomposição térmica da semente do jambo vermelho (*Syzygium malaccense*) utilizando o método Fraser-Suzuki, combinado com métodos quimiométricos. Os autores observaram que a integração entre a análise termogravimétrica, a deconvolução pelo método Fraser-Suzuki e as ferramentas quimiométricas de análise multivariada foi eficaz na caracterização das rotas de pirólise, resultando em máxima gasificação e produção de biocombustíveis de alta qualidade (VIRGENS; CASTRO, 2021). Neste contexto, este trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros termocinéticos da pirólise da casca de fruta da *Pachira aquatica* Aubl., uma planta amplamente utilizada em paisagismo, após tratamento químico. Para isso, será utilizado o método Fraser-Suzuki, juntamente com os métodos isoconversionais de Friedman, KAS, FWO e Starink, com o intuito de avaliar seu potencial bioenergético.

Material e Métodos

A amostra natural (P) foi preparada seguindo procedimento descrito por (CARVALHO; VIRGENS, 2018). Subsequentemente, a casca foi tratada quimicamente com ácido fosfórico (VETEC) e sulfúrico (VETEC) na razão 1:10 e agitado em uma mesa agitadora (NOVA ETHIC MOD.19) por 24 h a 120 rpm. As amostras foram então lavadas com água deionizada e filtradas para remoção do excesso de ácido, e então os sólidos secos em estufa com circulação a ar (SL 100) a 378 K por 24 h. Os sólidos gerados foram então tamisados a 80 mesh e receberam os códigos Pap e Pas, para as amostras tratadas com os ácidos fosfórico e sulfúrico, respectivamente. As amostras também foram caracterizadas por difração de raios-X (Shimadzu, modelo XRD 600), infravermelho com transformada de Fourier (Spectrum 100 Perkin Elmer) e a análise termogravimétrica (Shimadzu TA60) realizada nas taxas 5, 10 e 15°C min⁻¹. Os dados da termogravimetria foram utilizados na determinação dos parâmetros termocinéticos,

Os parâmetros termocinéticos das biomassas e dos componentes da matriz lignocelulósica foram determinados utilizando o método de Fraser-Suzuki para deconvolução das curvas de DTG, e posteriormente aplicados os métodos isoconversionais de Friedman, FWO, KAS e Starink nos dados obtidos a partir da análise termogravimétrica. Todos os cálculos computacionais foram realizados utilizando o Microsoft Excel (Office 365, Microsoft Corporation, Estados Unidos). A Tabela 1 apresenta as equações dos métodos utilizados neste trabalho.

Tabela 1 Equações utilizadas na determinação dos parâmetros termocinéticos

Método	Equação	Ref.
Fraser-Suzuki	$y = a_0 \exp \left\{ -\ln(2) \left[\frac{\ln \left(1 + 2a_3 \frac{x - a_1}{a_2} \right)}{a_3} \right]^2 \right\}$	(DAS VIRGENS; CASTRO, 2021)
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_A}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_A}{RT}$	(FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965)
Kissinger-Ahakira-Sunose (KAS)	$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_A g(\alpha)} - \frac{E_A}{RT}$	(COATS; REDFERN, 1965; KISSINGER, 1956; OZAWA, 1992)
Friedman	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = [\ln(A) \times \ln(f(\alpha))] - \frac{E_A}{RT}$	(FRIEDMAN, 1964)
Starink	$\ln \frac{\beta}{T^{1.98}} = \text{const} - 1.0008 \frac{E_A}{RT}$	(SANTOS et al., 2022)

Resultados e Discussão

A **Figura 1a** apresenta o difratograma para todas as amostras onde é observado para as amostras tratadas quimicamente um pico em $2\theta = 22^\circ$ mais intensa, associado a celulose I relativa ao plano [0 0 2]. Esse comportamento é associado a remoção parcial da lignina e hemicelulose promovida pelo tratamento ácido. Observa-se também a presença de dois picos em $2\theta = 16^\circ$ e 35° que correspondem aos planos [1 0 1] e [0 4 0] respectivamente. Na **Figura 1b**, os resultados FTIR apresentam a banda características relacionadas ao alongamento das ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular nos grupos hidroxila (-OH) em 3330 cm^{-1} aproximadamente, presentes na estrutura da celulose.

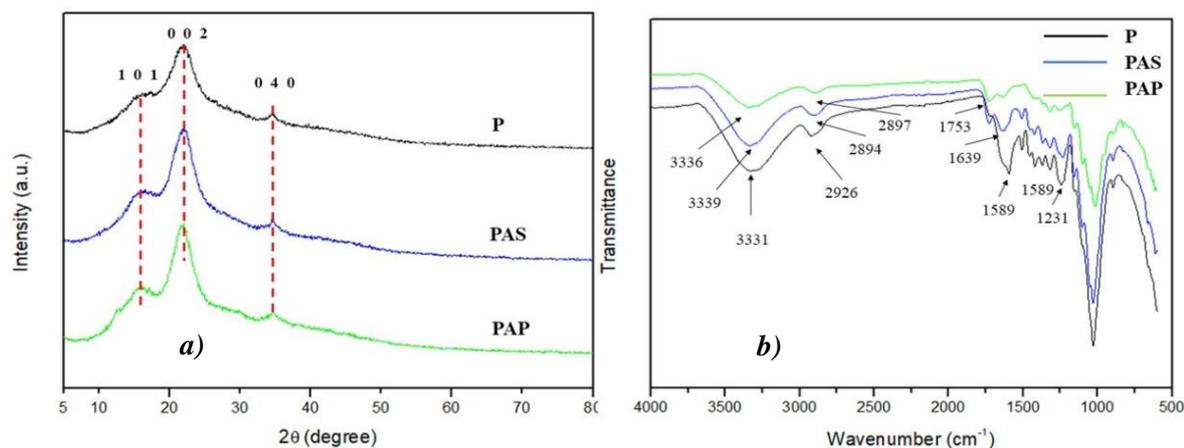


Figura 1 DRX (a) e FTIR (b) para a amostra natural (■) P e tratada quimicamente (■) Pas e (■) Pap.

Observa-se um sinal fraco em torno de 2900 cm^{-1} em todas as amostras, associado ao alongamento da ligação C-H, e um pico em aproximadamente 1590 cm^{-1} , correspondente aos anéis aromáticos presentes na lignina e aos grupos C=O. A supressão de bandas em baixos números de onda na amostra Pap indica a remoção parcial da lignina, reduzindo o conteúdo de anéis aromáticos. A Figura 2 mostra as curvas TG/DTA e os gráficos termogravimétricos diferenciais, que representam a degradação térmica das amostras P, Pap e Pas, submetidas a taxas de aquecimento de $5, 10$ e 15 °C min^{-1} . O DTA revela que o primeiro estágio, associado à umidade e caracterizado como exotérmico, é mais pronunciado em Pap. Como mostrado na Figura 2 (a, b e c), a perda de massa ocorre até cerca de 139 °C para Pap e 120 °C para P e Pas, corroborando às bandas de grupos hidroxila (-OH) a 3330 cm^{-1} identificadas na análise FTIR. A primeira etapa apresentou variações sutis entre as amostras, com uma perda de massa em torno de 10%. A segunda etapa, mais significativa, está relacionada à decomposição dos principais componentes da matriz lignocelulósica: hemicelulose, celulose e lignina. Nessa fase, a hemicelulose e a celulose, que são componentes da matriz lignocelulósica constituídos por açúcares (CARVALHO; VIRGENS, 2018; CORREIA et al., 2022), são decompostas na faixa de temperatura de $200\text{-}260\text{ °C}$ e $300\text{-}375\text{ °C}$, respectivamente. A tabela 2 sumariza as temperaturas dos eventos térmicos observados nas amostras.

Tabela 2 Faixa de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e perda de massa (%) para as amostras para os três eventos de decomposição

Amostra	1º estágio		2º estágio		3º estágio	
	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$-\Delta m$ (%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$-\Delta m$ (%)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$-\Delta m$ (%)
P	25 – 122	10.00	223 – 345	41.09	345 – 1000	87.98
Pap	25 – 139	11.40	192 – 300	50.91	300 – 1000	90.77
Pas	25 – 112	9.89	228 – 340	60.08	340 – 1000	92.70

A lignina é parcialmente decomposta devido à sua faixa de temperatura de decomposição mais ampla, que se estende até a terceira fase de decomposição. Nesse intervalo de temperatura, o sistema possui energia suficiente para romper as ligações C=O, -OH e C=C, produzindo produtos primários líquidos e gasosos, como água, monóxido de carbono e dióxido de carbono (CAMELO; CASTRO; VIRGENS, 2022; YOON et al., 2014). Com o aumento da temperatura, ocorrem reações de despolimerização, resultando na quebra das ligações glicosídicas e na formação de levoglucosanas (ZHANG; YANG; DONG, 2013). Entretanto, a principal decomposição da celulose, que ocorre na faixa de temperatura de 290-350 °C, envolve uma diminuição do grau de polimerização, geração de radicais livres com perda de água, formação de CO e CO₂ e, por fim, a formação de resíduos como carvão vegetal (ZHANG; YANG; DONG, 2013). Outros produtos também são gerados nessa etapa, principalmente aqueles associados a cadeias hidrocarbonadas de menor peso molecular, provenientes da quebra de cadeias laterais e de éteres aril-álquil α e β (CARVALHO; VIRGENS, 2018). Amostras submetidas a tratamento químico exibiram uma maior perda de massa durante essa fase em comparação com amostras não tratadas. Esse fenômeno pode ser atribuído à capacidade do tratamento químico de remover parcialmente os componentes lignocelulósicos e às características oxidantes dos ácidos utilizados na etapa de tratamento, que quebram as ligações estruturais da hemicelulose, celulose e lignina.

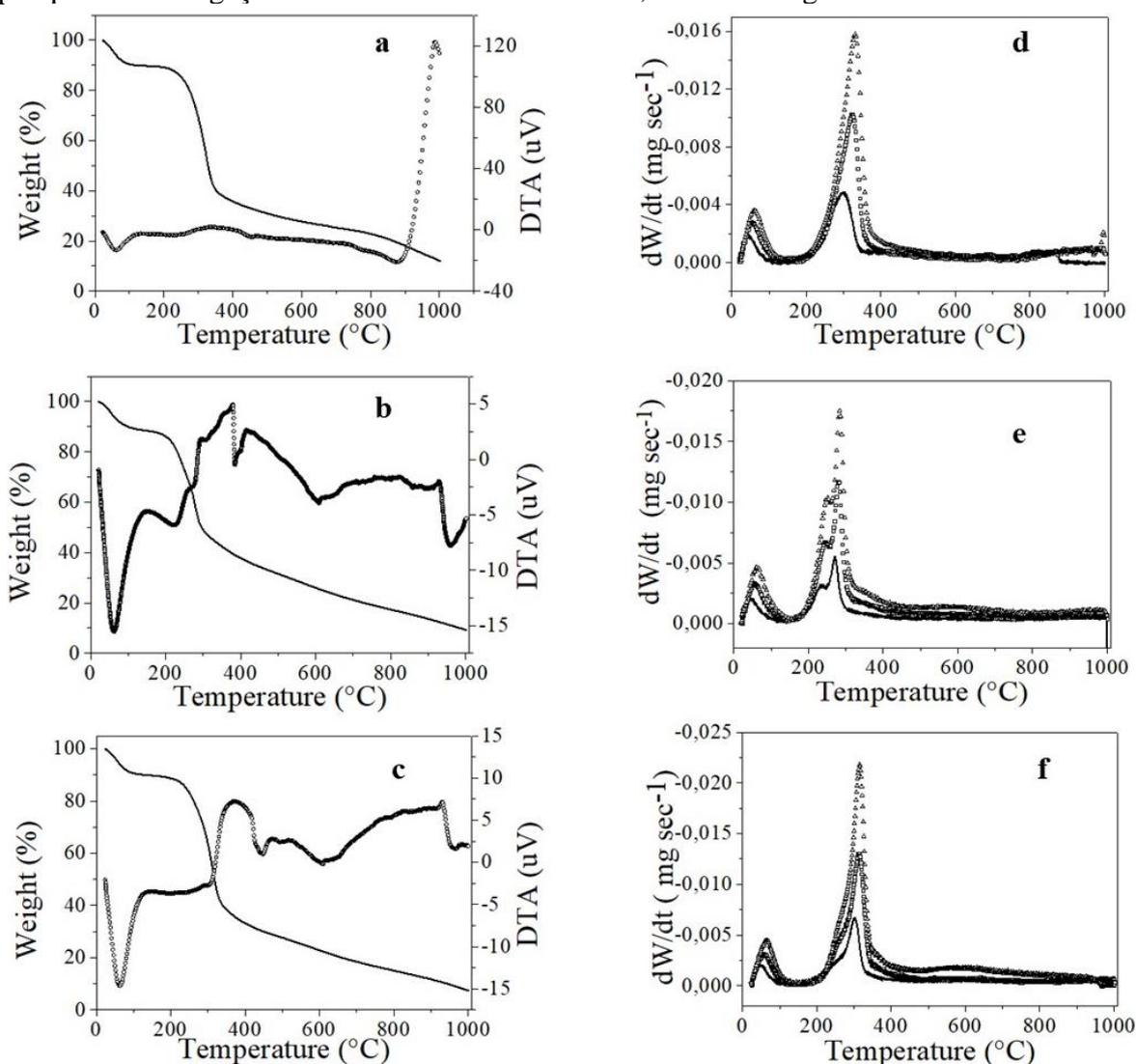


Figura 2. Gráficos de TG/DTA (a), (b), (c) e DTG (d), (e), (f) nas taxas de aquecimento: (■) 5 °C min⁻¹, (□) 10 °C min⁻¹ e (Δ) 15 °C min⁻¹ para as amostras P, Pap e Pas respectivamente.

O tratamento químico reduziu a temperatura na segunda etapa de decomposição, aumentando a perda de peso. Na terceira etapa, a degradação da lignina persiste até cerca de 500 °C, seguida por uma fase "pseudo-estacionária", com perda gradual de massa até 1000 °C, restando apenas resíduos inorgânicos. As curvas DTG (Figura 2 d, e, f) mostram o pico máximo de conversão na segunda etapa.

As amostras tratadas (Pap e Pas) apresentam um ombro e leve deslocamento, indicando clivagens e alterações estruturais na matriz lignocelulósica. O método Frase-Suzuki foi usado na deconvolução das curvas DTG, gerando três curvas associadas aos componentes lignocelulósicos: pseudo-hemicelulose (PH), pseudocelulose (PC) e pseudolignina (PL). Estudos anteriores do grupo determinaram a energia de ativação dos pseudo-componentes identificados na amostra P (PH: 66,02 kJ mol⁻¹; PC: 115,40 kJ mol⁻¹; PL: 168,59 kJ mol⁻¹) utilizando o método de Friedman, que apresentou o melhor ajuste na determinação dos parâmetros termocinéticos, por meio da deconvolução Fraser-Suzuki. A tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados na deconvolução utilizando o método de Fraser-Suzuki na taxa de 10°C min⁻¹.

As perdas de massa foram mais bem demonstradas nas curvas DTG (Figura 2 d, e, f), nas quais o máximo da taxa de conversão está relacionado à segunda etapa. Os picos aparecem dentro da mesma faixa de temperatura para as várias amostras. No entanto, nas amostras tratadas quimicamente (Pap e Pas), observa-se a presença de um ombro e um leve deslocamento, resultado do tratamento químico, que induz a clivagem e modificações estruturais na matriz lignocelulósica.

Tabela 3 Energia de ativação para os pseudo-componentes das amostras Pap e Pas.

Amostras	Parâmetros de Fraser-Suzuki				
	a_0 (K ⁻¹)	a_3	a_1 (K)	a_2 (K)	
PC	0,0082	0,1000	553,56	22,58	
Pap	PH	0,0059	0,1000	518,58	59,22
	PL	0,0012	0,0040	641,36	260,20
	PC	0,0088	0,1000	585,17	29,14
Pas	PH	0,0056	0,1000	552,87	80,49
	PL	0,0013	0,1000	651,71	100,16

A Tabela 4 apresenta o valor médio de energia de ativação para a decomposição dos pseudo-componentes das amostras Pap e Pas, utilizando os métodos de Friedman, FWO, KAS e Starink. Podemos observar a partir dos resultados que o ácido sulfúrico promoveu proporcionou uma maior redução da energia de ativação do evento associado à decomposição majoritariamente da lignina (PL). Este efeito está associado à capacidade do ácido sulfúrico promover e a hidrólise e despolimerização na estrutura da lignina.

Tabela 4 Energia de ativação para os pseudo-componentes das amostras Pap e Pas.

Método	E_A (kJ mol ⁻¹)					
	PH	Pap PC	PL	PH	Pas PC	PL
Friedman	155,26	237,44	119,92	124,73	205,34	60,46
FWO	157,12	233,45	169,53	125,73	199,91	63,95
KAS	156,65	236,41	167,71	123,06	200,62	56,02

Starink	156,87	236,59	168,00	123,33	200,85	56,42
---------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

Observa-se, a partir dos resultados de energia de ativação encontrada para a amostra Pap, que o ácido fosfórico tem um efeito menos intenso e menos agressivo em comparação ao ácido sulfúrico, preservando a estrutura aromática da lignina, mas ainda capaz de modificar sua estrutura. Isso ocorre devido à despolimerização parcial, que envolve a quebra de ligações éter (C-O-C) e C-C, além de processos de fosforilação e esterificação. De fato, o tratamento realizado com o ácido sulfúrico promoveu uma redução na energia de ativação, para todos os métodos avaliados, em todos os pseudo-componentes, apresentando maior redução a energia de ativação associada à decomposição do PL. Esses resultados sugerem que o tratamento químico promove caminhos reacionais diferentes, devido à modificação na estrutura do material, resultando em diferentes produtos de pirólise.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que o tratamento químico promoveu a redução do conteúdo de lignina das amostras. A presença de um pico amplo em $2\theta = 22^\circ$, relacionado ao plano [0 0 2], indica que não houve transição polimórfica entre a celulose I e a celulose II. Os valores de energia de ativação obtidos pelos métodos não isotérmicos para as amostras tratadas quimicamente mostram uma redução considerável, sobretudo no evento onde há majoritariamente a degradação térmica da lignina, favorecendo a decomposição térmica dos materiais em direção aos produtos químicos, na seguinte ordem: Pas > Pap > P indicando que o ácido sulfúrico, devido à sua força e capacidade de gerar espécies altamente reativas pode promover a desidratação da biomassa, levando-a à formação de produtos como carvão vegetal, bio-óleo e gases voláteis de maneira mais eficaz do que o ácido fosfórico que promove a formação de ligações fosfato com componentes da biomassa, como a celulose e a lignina resultando em uma decomposição mais lenta ou em uma distribuição de produtos diferente em comparação com o ácido sulfúrico. Na ordem apresentada a biomassa pura está em último lugar pois podemos inferir que sua decomposição é mais lenta e menos eficiente pois depende unicamente da energia térmica para quebrar as ligações químicas presentes na celulose, hemicelulose e lignina da biomassa.

Referências

CAMELO, E. R.; CASTRO, J. D. S.; VIRGENS, C. F. Thermokinetic evaluation of zircon oxide green synthesis mediated by plant extract of *Abelmoschus esculentus* L. Moench. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022.

CARVALHO, M. S.; VIRGENS, C. F. Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* Aubl.: Physico-chemical evaluation and characterization. *Microchemical Journal*, v. 143, 2018.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. *Polymer Letters*, v. 3, p. 917–920, 1965.

CORREIA, L. A. DA S. et al. *Pachira aquatica* fruits shells valorization: renewables phenolics through analytical pyrolysis study (Py-GC/MS). *Ciência Rural*, v. 52, n. 2, p. 1–11, 2022.

VIRGENS, C. F.; CASTRO, J. D. S. Screening of slow pyrolysis routes for maximum biofuel production from *Syzygium malaccense* biomass by TGA-FSD and chemometric tools. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n. 0123456789, 2021.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, v. 70A, n. 6, 1966.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, v. 6, n. 1, p. 183–195, 1964.

KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature with heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 57, n. 4, p. 2712, 1956.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 38, p. 1881, 1965.

OZAWA, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Acta. [s.l.: s.n.]*.

SANTOS, D. B. P. et al. Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 109, p. 296–305, 2022.

WANG, Y. et al. Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of macadamia nut shell waste using multicomponent Fraser-Suzuki kinetic model, kinetic triplet and thermodynamic parameters. *Journal of the Energy Institute*, v. 114, 1 jun. 2024.

YOON, S. Y. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 236, p. 341–347, 2014.

ZHANG, X.; YANG, W.; DONG, C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 19–27, 2013.