

# Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA

Otávio Bianchi, Charles Dal Castel, Ricardo V. B. de Oliveira  
Instituto de Química, UFRGS

Paula T. Bertuoli  
Departamento de Engenharia Química, UCS

Everton Hillig  
Departamento de Engenharia Florestal, UNICENTRO

**Resumo:** O conhecimento da estabilidade térmica da madeira e materiais celulósicos é um importante fator na utilização destes materiais de fontes naturais como carga de reforço em matrizes poliméricas. Entretanto, estes materiais possuem baixa resistência à degradação térmica causado principalmente pela presença de espécies voláteis que entram em ignição em baixas temperaturas. Características dessa natureza contribuem significativamente na limitação do uso de tais materiais como cargas de reforços em situações que exigem temperaturas mais elevadas. Neste trabalho é avaliada a degradação térmica de duas espécies de madeira, em atmosfera de nitrogênio, por meio de medidas termogravimétricas. Os parâmetros cinéticos de decomposição térmica foram estimados com o método proposto por Flynn-Wall-Ozawa (FWO). A Garapeira apresentou energia de ativação menor nas frações reação até 0,4. Na fração de reação de 0,9 foi observada a maior diferença de energia de ativação entre as espécies de madeira. O mecanismo de reação para duas espécies é basicamente controlado por difusão ( $D_n$ ) até a fração de reação de 0,8, sendo que após segue cinética de terceira ordem ( $F_3$ ).

**Palavras-chave:** Madeira, degradação térmica, energia de ativação, reação no estado sólido.

## Nonisothermal Degradation of Wood Using Thermogravimetric Measurements

**Abstract:** The thermal stability of wood and cellulosic materials is an important factor for applications of these natural renewable materials as fillers for reinforcing polymeric matrices. However, these materials have low thermal stability caused mainly by species that ignite at low temperatures. These characteristics contribute significantly to limit their use in situations where higher temperatures are required. In this work, the thermal degradation of two kinds of wood (Pinus and Garapeira) was evaluated using thermogravimetric measurements under nitrogen atmosphere. The parameters of thermal decomposition kinetics were estimated using the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method. The Garapeira wood showed lower activation energy at reaction degrees below 0.5, probably due to the presence of volatile compounds, such as oil and wax. The Pinus wood had different characteristics in the initial reaction degree (up to 0.4). After this point, however, Garapeira becomes more stable than Pinus due to the formation of more thermally stable species and because of the higher amount of lignin. Besides, the thermal degradation processes of both woods were found to be mainly controlled by diffusion ( $D_n$ ) of volatile species at reaction degrees up to 0.8, achieving a third order ( $F_3$ ) mechanism afterwards.

**Keywords:** Wood, thermal degradation, activation energy, solid state reaction.

## Introdução

O uso de materiais de origem natural como carga de reforço em polímeros vem aumentando gradativamente<sup>[1]</sup>. Embora a utilização dos compósitos polímero/madeira ou comumente chamados *Wood-Plastic Composites* (WPC's) tenha aumentado significativamente nos últimos anos, o uso dessa tecnologia ainda apresenta algumas limitações, como a baixa resistência à degradação térmica dos materiais celulósicos e a alta absorção de umidade<sup>[2-5]</sup>. Estes fatores podem vir a ser limitantes durante a produção dos WPC's.

A estabilidade térmica da madeira é um parâmetro muito importante na produção de WPC's. Tradicionalmente, esses materiais são preparados através de misturas com polímeros no estado fundido, que em muitos casos, é acima de 200 °C, temperatura na qual os processos termo degradativos já iniciaram<sup>[6]</sup>. A degradação da madeira, no entanto, pode levar a propriedades indesejáveis, como odor, descoloração e perda de resistência mecânica.

O conhecimento da cinética de degradação térmica pode ser uma ferramenta útil na escolha do tipo de material de origem natural para possível aplicação como reforço de polímeros sintéticos convencionais. Cabe lembrar que os materiais sintéticos e de origem natural muitas vezes estão sujeitos a incêndio e informações sobre a cinética de degradação térmica pode fornecer informações mais precisas sobre qual material é mais ou menos estável termicamente. Dentre os materiais naturais cabe mencionar: o algodão, a madeira e o papel<sup>[6,7]</sup>, que possuem alta ignição, devido à presença de componentes voláteis e tornam-se instáveis termicamente.

Le van<sup>[6]</sup> e White<sup>[8]</sup> comentam que a degradação térmica da madeira pode ser representada como a soma das reações térmicas da degradação dos componentes individuais, tais como, celulose, hemicelulose e lignina.

Neste contexto, a análise termogravimétrica (TGA) pode ser utilizada na determinação de reações de decomposição e na análise de estabilidade térmica deste tipo de material<sup>[9]</sup>. As perdas de massa podem ser avaliadas por unidade de tempo, no caso de experimentos isotérmicos, ou através do uso de um gradiente

constante de temperatura, também chamado de experimento não-isotérmico. Tal método, normalmente, é utilizado para avaliar as perdas de massa em função da temperatura<sup>[10]</sup>.

Dentre as madeiras utilizadas no pólo moveleiro da Serra Gaúcha, as espécies *Pinus taeda* uma madeira do tipo conífera (Pinus) e *Apuleia leiocarpa* uma madeira do tipo folhosa (Garapeira) têm destaque, tanto em função da quantidade usada, como do valor agregado. Estas madeiras são beneficiadas para fabricação de móveis, gerando uma significativa quantidade de resíduos, fortes candidatas ao uso em WPC's.

Assim, neste trabalho foi investigada a degradação térmica dessas duas espécies de madeira em condições não-isotérmicas. As energias de ativação serão determinadas pelo método proposto por Flynn-Wall-Ozawa (FWO)<sup>[11-13]</sup> e os mecanismos de reação no estado sólido, pelo método proposto por Criado<sup>[14-16]</sup>.

## Materiais

As amostras de madeiras utilizadas neste trabalho são provenientes de resíduos de diversas indústrias moveleiras da Serra Gaúcha, os quais foram caracterizados através de análise granulométrica, utilizando peneiras da série Tyler. Os diâmetros médios, calculados segundo método proposto por Gomide<sup>[17]</sup>, foram de 110  $\mu\text{m}$  para Pinus e de 190  $\mu\text{m}$  para a Garapeira.

A determinação dos constituintes básicos da madeira foi realizada segundo o método Klason, descrito na norma TAPPI tm 222<sup>[18]</sup>. A amostra de Pinus continha aproximadamente 12,6% de extrativos e água, 23,6% de lignina e 60,6% de holocelulose. Já a Garapeira, aproximadamente 14,0% de extrativos e água, 18,7% de lignina e 63,3% de holocelulose. O teor de resíduo remanescente da queima da madeira encontrado para o Pinus foi de 3,2% e para a Garapeira de 4%, conforme determinação realizada por termogravimetria (600 °C) em atmosfera de ar sintético.

## Métodos

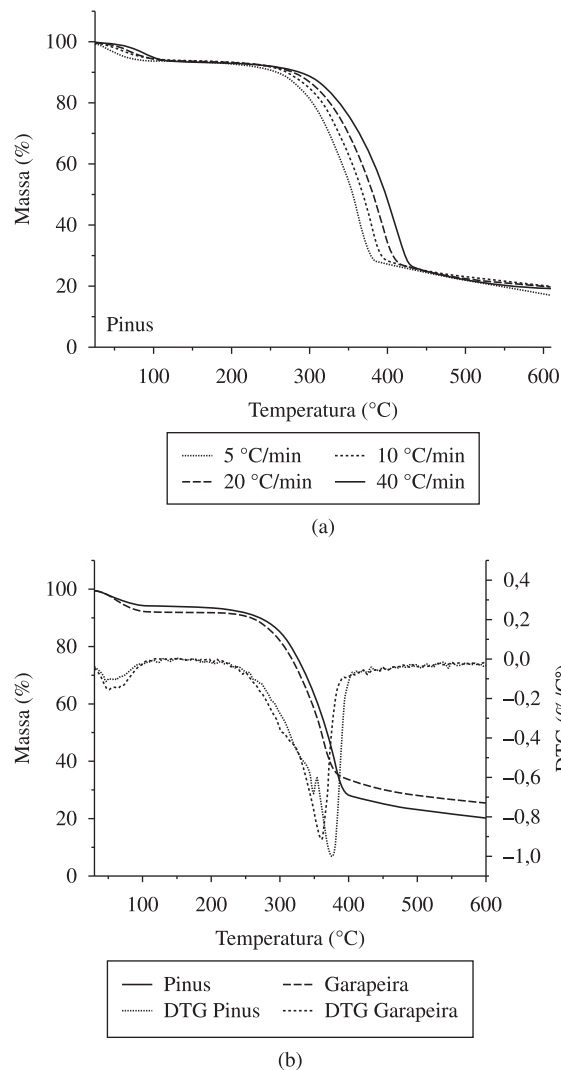
### Termogravimetria-TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50 em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) utilizando razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C. A massa utilizada em cada experimento foi de cerca de 15 mg.

## Resultados e Discussão

A degradação térmica de polímeros naturais em nitrogênio origina muitas de reações complexas, dificultando a previsão do mecanismo de reação. A análise de parâmetros cinéticos desse tipo de reação é difícil, já que múltiplas reações ocorrem em intervalos de tempo muito próximos<sup>[19]</sup>. Durante a degradação, pequenas moléculas, como óleos e componentes voláteis, entram em ignição e são eliminadas. Espécies de madeiras coníferas (*softwood*) como *Pinus Taeda* possuem em torno de 68% de holocelulose e 28% de lignina e o restante sendo composto por extrativos e material inorgânico<sup>[20]</sup>. Fukushima et al.<sup>[21]</sup> encontraram para amostra de *Pinus Taeda* 25,6% de lignina segundo a aplicação do método Klason. Yeh et al.<sup>[22]</sup> quantificaram a lignina de *Pinus Taeda* através de medidas de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) no estado sólido, obtendo um teor de lignina em torno de 30%; já no método Klason eles encontraram 27% de lignina. Por outro lado, madeiras do tipo folhosas (*hardwood*) como a *Apuleia Leiocarpa* há um pequeno aumento na quantidade de holocelulose para 75% e uma redução no teor de lignina para de 20%<sup>[20]</sup>.

A Figura 1a ilustra os termogramas da amostra de Pinus utilizando várias razões de aquecimento. Na Figura 1b são mostrados



**Figura 1.** Termogramas de TGA para: a) termogramas para amostra de Pinus em várias razões de aquecimento; e b) termogramas para amostras de Pinus e Garapeira a 10 °C/min em  $N_2$ .

os termogramas para as amostras de Pinus e Garapeira a 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Como esperado, quando há um aumento da razão de aquecimento a decomposição térmica passa ocorrer em temperaturas mais elevadas. Este tipo de comportamento foi observado nas duas amostras. Através das curvas da taxa de perda de massa (DTG) foi observada a máxima velocidade de perda em torno de 60 °C, que está relacionada basicamente a água. Na DTG também foi observado à máxima velocidade de perda de massa para as duas amostras de madeira, para a Garapeira 360 °C e para o Pinus 375 °C.

Ambas as espécies de madeira apresentaram perfis de curvas de perda de massa semelhante, até próximo a 400 °C, acima dessa temperatura a Garapeira perde menos massa que o Pinus. Este fato está relacionado com a possível formação de espécies mais estáveis durante o processo termo-degradativo, já que esta amostra possui maior quantidade de óleos, ceras e derivados celulósicos que acabam iniciando sua combustão em temperaturas menores, produzindo resíduos que podem acabar contribuindo na menor perda de massa em elevadas temperaturas<sup>[19]</sup>. A lignina por apresentar temperaturas de perda de massa mais elevadas que a celulose pode ser considerada muito mais estável termicamente<sup>[6,8]</sup>, por essa razão é que a máxima

velocidade de decomposição para amostra de Pinus (375 °C) está levemente deslocada para maiores temperaturas.

Quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte não há uma separação de eventos, mas sim uma sobreposição conforme observado tanto nas curvas de massa em função da temperatura, quanto nas curvas de DTG. Em geral, no intervalo de temperatura de 200 a 350 °C, ocorrem estágios múltiplos de decomposição como a competição entre a desidratação e a formação de componentes voláteis da celulose<sup>[23,24]</sup>.

Nessa faixa de temperatura, ocorre também a decomposição da hemicelulose, um componente menos estável que a celulose. Na degradação térmica da hemicelulose, há a liberação de uma grande quantidade de ácido acético devido às reações de desacetilação<sup>[6,8]</sup>. A degradação da hemicelulose normalmente ocorre entre temperaturas de 200 a 260 °C. Porém, a decomposição completa da celulose ocorre a temperaturas entre 300 e 500 °C<sup>[6,8]</sup>, como pode ser observado tanto para o Pinus quanto para a Garapeira. A celulose é a principal responsável pela produção de componentes voláteis inflamáveis, pois sua degradação acontece seguindo etapas de desidratação, hidrólise, oxidação, descarboxilação e por fim a transglicolização<sup>[6,8]</sup>.

Segundo Le Van<sup>[6]</sup>, a degradação térmica da celulose pode ser acelerada na presença de água, ácidos e oxigênio. Com o aumento da temperatura, surgem os radicais livres, que ocasionam o aparecimento de grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido<sup>[8,23,25]</sup>. Dessa maneira, a degradação térmica é acelerada quando há a presença de oxigênio na atmosfera do forno<sup>[6]</sup>.

Na termogravimetria não-isotérmica/dinâmica, os dados de perda de massa são função da temperatura e do gradiente empregado no experimento. Em uma reação no estado sólido, o grau de conversão ( $\alpha$ ) em um experimento não-isotérmico pode ser dado pela Equação 1<sup>[10]</sup>:

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

Na equação,  $m$  é a massa em cada instante a uma temperatura  $T$ ,  $m_0$  é a massa inicial e  $m_\infty$  a massa final do experimento.

A equação geral que descreve a taxa de conversão  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  em uma reação cinética de estado sólido é representada pela Equação 2<sup>[10,26]</sup>:

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

No qual  $k(T)$  é uma constante de velocidade de reação<sup>[26,27]</sup> e  $f(\alpha)$  representa uma função que descreve a conversão da reação. Substituindo a equação de Arrhenius na Equação 2, conforme procedimento adotado na literatura<sup>[26-28]</sup> obtém-se a Equação 3:

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

Os parâmetros como energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator de frequência ( $A$ ) podem ser estimados através da relação de Arrhenius, em que  $R$  e  $T$  são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente.

Como a temperatura da amostra pode ser controlada mediante determinada razão de aquecimento constante  $\left(\phi = \frac{dT}{dt}\right)$ , o grau de conversão da reação pode ser analisado como uma função da temperatura. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento ( $\phi$ ) utilizada no experimento. Portanto, a equação geral que descreve a taxa da reação em um experimento não-isotérmico é expressa pela Equação 4<sup>[10,26,28]</sup>:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

Diversos métodos foram desenvolvidos para a estimativa da energia de ativação em processos de degradação térmica. Entretanto, os parâmetros cinéticos estimados por diferentes métodos se assemelham quando avaliados em escalas semelhantes. Por outro lado, a resolução da equação geral (Equação 4) geralmente é realizada por meio de aproximações diferenciais ou integrais.

Dentre os métodos integrais e diferenciais mais utilizados na estimativa de parâmetros cinéticos, destacam-se os métodos de Kissinger<sup>[29]</sup>, de Coats-Redfern<sup>[30]</sup>, de Friedman<sup>[31]</sup>, de Freeman-Carroll<sup>[32]</sup>, de Flynn-Wall-Ozawa<sup>[11-13]</sup> e o de Vyazovkin<sup>[33]</sup>.

A utilização de métodos isoconversionais, como o FWO, para avaliação da cinética de decomposição térmica de materiais poliméricos e materiais multifásicos, como é o caso da madeira, elucida com mais clareza as mudanças no meio reacional, causadas principalmente por reações em pontos aleatórios e por heterogeneidade.

No método Flynn-Wall-Ozawa (FWO), o modelo que descreve a reação é independente das razões de aquecimento utilizadas nos experimentos, podendo ser representado através de uma função integral de conversão ( $g(\alpha)$ ) (Equação 5):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\phi R} p(x) \quad (5)$$

Onde, logaritmando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (6)$$

No qual  $\log \frac{AE_a}{\phi R}$  é um termo independente da temperatura.

Devido ao fato de que a integral de Arrhenius não possui solução analítica, muitas vezes é necessária a utilização de aproximações numéricas para estimativa de parâmetros cinéticos não isotérmicos. Nesse trabalho, a aproximação numérica utilizada para a integral de Arrhenius foi à proposta por Doyle<sup>[34]</sup> (Equação 7).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (7)$$

No qual  $x = \frac{E_a}{RT}$ , considerando um intervalo de  $\log p(x)$  entre  $20 < x < 60$ . Combinando as Equações 6 e 7 e rearranjando, chega-se a Equação de FWO (Equação 8) amplamente utilizada em estudos cinéticos de degradação térmica.

$$\log \phi = \log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

A utilização do método FWO requer a realização de experimentos em diferentes razões de aquecimentos, onde através desses experimentos, o grau de conversão  $\alpha$  é representado por uma relação linear de  $\log \phi$  vs.  $\frac{1}{T}$ . Através da aplicação do princípio isoconversional, não é necessário o conhecimento da função matemática que descreve o mecanismo de reação ( $g(\alpha)$ ) para o cálculo da energia de ativação. O termo  $\log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,31$  na Equação 8, é tratado como uma constante, a qual está contida informações sobre a  $g(\alpha)$ . Esta constante pode ser determinada através do coeficiente linear da relação  $\log \phi$  vs.  $\frac{1}{T}$ . A determinação da função que descreve o mecanismo de reação pode ser realizada

através da aplicação de outras considerações matemáticas, como a proposta por Criado et al.<sup>[14-16]</sup>.

Neste trabalho, o método FWO foi utilizado em uma faixa de temperatura de 200 a 600 °C.

A Figura 2 ilustra uma aplicação do método FWO para o Pinus, avaliado neste trabalho. Através de medidas termogravimétricas a 5, 10, 20 e 40 °C/min foi possível aplicar a relação  $\log \phi$  vs.  $\frac{1}{T}$  e obter a energia de ativação em cada grau de conversão específico. Em cada fração de conversão, ocorre a formação de compostos com diferentes níveis de estabilidade e degradação térmica.

A aplicação do método FWO foi satisfatória para o Pinus e Garapeira, para frações de 0,1-0,8 os coeficientes de correlação encontrados foram da ordem de 0,999. Para a fração de reação 0,9 os coeficientes de correlação encontrado ficaram em torno de 0,988.

A dependência entre a energia de ativação e a fração de decomposição para as duas amostras é mostrada na Figura 3. A Garapeira apresentou energia de ativação ligeira diferença nas frações reação até 0,4. Já o Pinus apresentou energia de ativação quase que constante entre os estágios iniciais e finais de degradação térmica. Na fração de reação de 0,9 foi observada a maior diferença de energia de

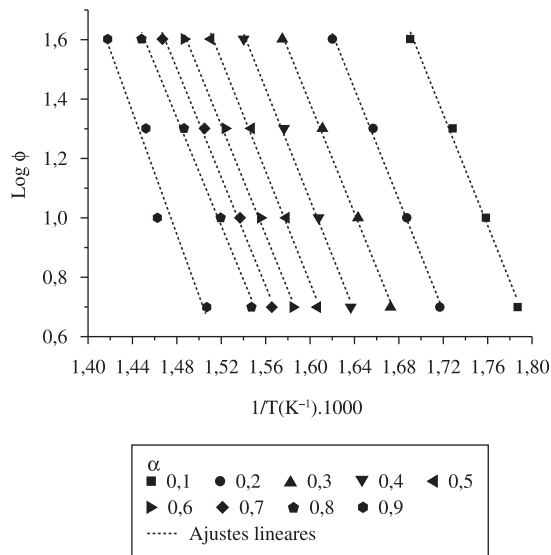


Figura 2. Exemplo do método FWO para o Pinus.

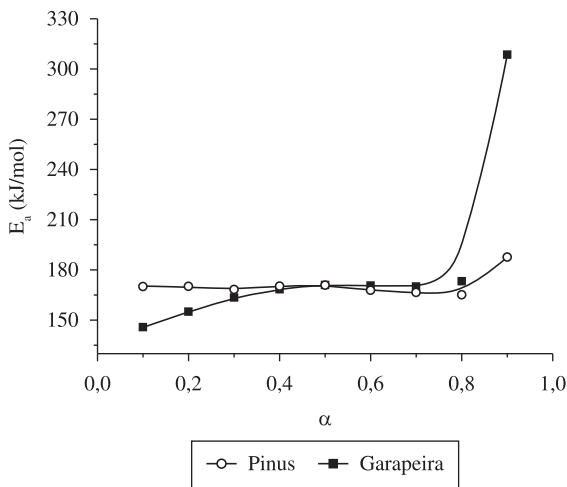


Figura 3. Dependência da energia de ativação com o grau de conversão da reação de decomposição.

ativação entre as espécies de madeira. Esta diferença entre as espécies também é perceptível nos termogramas apresentados na Figura 1b para amostra de Garapeira, que acima 400 °C tem a formação de uma quantidade muito maior de resíduos da degradação térmica.

Os valores de energia de ativação encontrados para as duas espécies de madeira foram semelhantes aos encontrados na literatura<sup>[19,25]</sup> para outras espécies de madeira.

Wo e Dollimore<sup>[19]</sup> estudaram a cinética de degradação térmica de uma série de madeiras através de termogravimetria em atmosfera de nitrogênio. Nesse estudo os autores utilizaram a aproximação integral de Prout-Tompkins a qual não utiliza o princípio isoconversional. Nesse caso a energia de ativação é representada por uma média global do processo degradativo e não por valores de energia em cada instante de reação<sup>[28]</sup>.

O fato da amostra de Garapeira ter apresentado uma menor energia de ativação em frações de decomposição menor, pode ser atribuído à composição química dessa madeira, que apresenta uma maior concentração de óleos, ceras e materiais voláteis, a qual gera ignição, conforme determinado através da quantidade de extrativos presentes na amostra. Após a queima desses compostos, provavelmente há o surgimento de uma camada de resíduo proveniente da queima na superfície da amostra restringindo a difusão de gases de queima<sup>[35]</sup>. Dessa maneira, há um aumento na energia de ativação devido à formação desses compostos mais estáveis termicamente.

A formação de compostos com maior ou menor estabilidade térmica está ligada diretamente ao tipo de arranjo estrutural e a quantidade dos componentes básicos de cada espécie de madeira, como por exemplo, a maior presença de holocelulose e lignina<sup>[6]</sup>.

Quando a degradação térmica é realizada em atmosfera oxidante há uma redução da energia de ativação nas frações mais altas (acima de 0,5) de reação, devido ao fato de que o oxigênio acelera esse tipo de reação de degradação térmica. Durante o processo degradativo em atmosfera oxidante ocorrem distúrbios causados pela competição entre a eliminação dos gases de queima e sua oxidação instantânea, que podem ocasionar em mudanças no processo difusional<sup>[36]</sup>.

A determinação do mecanismo de degradação térmica pode ser realizada através do método proposto por Criado et al.<sup>[14-16]</sup> que utiliza a função  $Z(\alpha)$  (Equação 9). Em outros modelos cinéticos, como o de Coats-Redfern, essa determinação se faz por meio de expressões algébricas que descrevem diferentes mecanismos de reações (Tabela 1) em estado sólido.

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \pi(x) T \quad (9)$$

No qual,  $x$  é  $\frac{E_a}{RT}$  e  $\pi(x)$  é uma função, obtida por aproximação da integração em relação à temperatura. Como a função  $\pi(x)$  não pode ser alcançada de forma algébrica, Peterson<sup>[37]</sup> propôs uma relação entre  $\pi(x)$  e a função  $Q(x)$  pela Equação 10:

$$\pi(x) = x e^x Q(x) \quad (10)$$

$Q(x)$  pode ser aproximada através do uso de expressões rotacionais<sup>[38,39]</sup> conforme a Equação 11:

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left( \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (11)$$

Assim, para valores de  $x > 20$  a expressão rotacional resulta em erros inferiores a 10<sup>-5</sup>%<sup>[40]</sup>.

Combinando as Equações 2, 9 e 10,  $Z(\alpha)$  pode ser definido conforme a Equação 12:

$$Z(\alpha) = f(\alpha)g(\alpha) \quad (12)$$

**Tabela 1.** Expressões algébricas para  $g(\alpha)$  e  $f(\alpha)$  frequentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido<sup>[28,40,41]</sup>.

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A <sub>2</sub> , nucleação e crescimento unidimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A <sub>3</sub> , nucleação e crescimento bidimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A <sub>4</sub> , nucleação e crescimento tridimensional	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
R <sub>1</sub> , contração unidimensional	$\alpha$	1
R <sub>2</sub> , contração de área	$[1-(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R <sub>3</sub> , contração de volume	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
D <sub>1</sub> , difusão unidimensional	$\alpha^2$	$(1/2)\alpha^{-1}$
D <sub>2</sub> , difusão bidimensional (equação de Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D <sub>3</sub> , difusão tridimensional (equação de Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$[(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}]$
D <sub>4</sub> , difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	$[1-(2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$	$[(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}]$
F <sub>1</sub> , primeira ordem	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
F <sub>2</sub> , segunda ordem	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F <sub>3</sub> , terceira ordem	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

Através do uso das Equações 4 e 12 é possível derivar a seguinte relação (Equação 13):

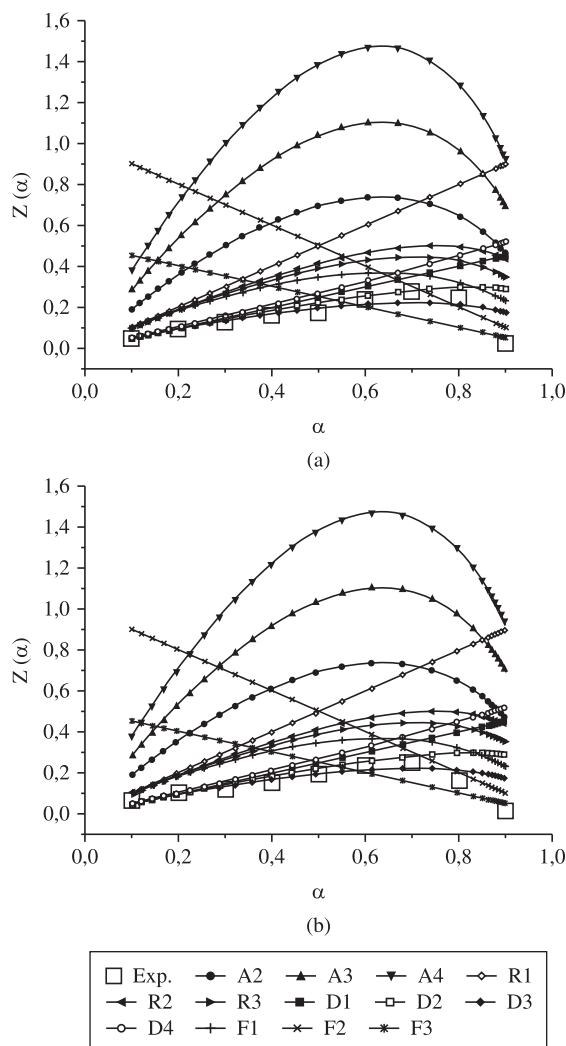
$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} Q(x) \quad (13)$$

Ainda através do uso da Equação 12, é possível realizar a construção da curva mestra  $Z(\alpha)$ , utilizando os diferentes modelos mostrados na Tabela 1. A Equação 13 é utilizada para representar os resultados experimentais, sendo possível comparar e identificar os mecanismos de degradação.

Por exemplo, caso os resultados experimentais aproximem-se das funções  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  do mecanismo A<sub>2</sub> a reação seguiria mecanismos do tipo nucleação e crescimento, já no caso de aproximar-se de R<sub>3</sub> o controle da reação é realizado pela fronteira através de contração de volume. Os modelos de nucleação e crescimento são descritos pela equação de Avrami, nesse tipo de mecanismo de reação em estado sólido a reação de decomposição inicia-se a partir de um ponto (núcleo) e se propaga em uma duas ou três dimensões<sup>[28,40,41]</sup>.

As curvas mestras  $Z(\alpha)$ , obtidas a partir do uso da Equação 12 e funções  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  são mostradas na Figura 4a e b. Para a determinação do mecanismo de reação, é realizada a comparação dos resultados obtidos pela Equação 12 e 13. A resolução da Equação 13 é feita por meio da utilização dos resultados experimentais a uma determinada razão de aquecimento, nesse caso foi utilizado 10 °C/min, em conjunto com os valores de energia de ativação obtidos pelo método FWO. Nas curvas mestras são observados os mecanismos simulados e a curva experimental na qual foi utilizada a aproximação da função rotacional ( $Q$ ). A determinação do mecanismo de reação é realizada com base no erro quadrático em cada grau de conversão.

O controle do processo de degradação térmica para as duas espécies de madeira basicamente se faz pela difusão (D<sub>n</sub>) até valores de conversão de 0,3. Após essa etapa, em ambas as amostras, o controle da reação é feito pelos mecanismos D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>, que estão associados a difusões em duas e três dimensões. Mecanismos semelhantes também foram encontrados em outras espécies de materiais celulósicos<sup>[19]</sup>. Na fração de reação de 0,9 o mecanismo de reação que melhor descreve estas reações para as duas amostras foi o F<sub>3</sub>. Esta mudança de mecanismo pode estar ligada ao fato de que em elevadas temperaturas o qual essa fração de reação é associada, só há basicamente resíduos provenientes do final do processo de degradação térmica.



**Figura 4.** Curvas mestras  $Z(\alpha)$  em função de  $\alpha$  utilizadas na determinação do mecanismo de decomposição para a) Pinus; e b) Garapeira.

Por se tratarem de eventos cinéticos complexos, a compreensão de alguns aspectos relativos à degradação térmica de materiais naturais é um parâmetro importante na escolha das espécies que

posteriormente poderão ser candidatas a inúmeras aplicações, como compósitos polímero/madeira. Por muitas vezes esses materiais celulósicos, como madeiras e fibras iniciam sua ignição em temperaturas normalmente inferiores a fusão de muitas matrizes poliméricas sintéticas e, portanto, acabam comprometendo a integridade do material.

## Conclusões

O estudo da degradação controlada de amostras de espécies de madeira pode ser uma ferramenta útil na determinação das propriedades térmicas desse material. Por meio da termogravimetria é possível avaliar qual amostra de madeira possui maior propensão à ignição e realizar, de forma mais criteriosa e segura, a escolha de espécies para possíveis aplicações, como compósitos polímero/madeira ou polímero/fibra natural.

A aplicação dos métodos cinéticos para a determinação da energia de ativação foi satisfatória, visto que os coeficientes de correlação para as frações de reação de 0,1-0,8 foram próximos de 1, já para fração de 0,9 o coeficiente ficou em torno de 0,988.

A Garapeira apresentou energia de ativação ligeira diferença nas frações reação até 0,4. Já o Pinus apresentou energia de ativação quase que constante entre os estágios iniciais e finais de degradação térmica. Na fração de reação de 0,9 foi observada a maior diferença de energia de ativação entre as espécies de madeira.

Os dados cinéticos em conjunção com os modelos utilizados sugerem que o mecanismo predominante de decomposição térmica seja controlado por difusão, principalmente no intervalo de fração de reação entre 0,1 a 0,8.

A degradação térmica de materiais poliméricos de origem natural, como celulose e lignina não pode ser encarado como um processo trivial, porém, através do uso de modelos cinéticos como os demonstrados nesse trabalho, pode ser uma ferramenta útil na avaliação de sistemas compósitos e misturas poliméricas.

## Referências Bibliográficas

- Correa, C. A.; Fonseca, C. N. P.; Neves, S., Razzino, C. A. & Hage Jr., E. - *Polímeros*, **13**, p.154 (2003).
- Shebani, A. N.; van Reenen, A. J. & Meincken, M. - *Thermochim. Acta*, **471**, p.43 (2008).
- Shebani, A. N.; van Reenen, A. J. & Meincken, M. - *Thermochim. Acta*, **481**, p.52 (2009).
- Albano, C.; González, J.; Ichazo, M. & Kaiser, D. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **66**, p.179 (1999).
- Nachtigall, S. M. B.; Graziela, S., Cerveira, G. S. & Rosa, S. M. L. - *Polym. Test.*, **26**, p.619 (2007).
- Le van S. L. - "Thermal degradation", in: *Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials*, Schniewin, D. & Arno, P. (ed), Pergamon Press, Oxford (1992).
- Gao, M.; Sun, C. & Zhu, K. - *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**, p.221 (2004).
- White, R. H. & Dietersberger, M. A. - "Wood products: thermal degradation and fire", in: *Encyclopedia of materials: science and technology*, Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J. & Mahajan, S. (ed.), Elsevier Science, Amsterdam (2001).
- Zattera, A. J.; Bianchi, O.; Zeni, M. & Ferreira, C. A. - *Polímeros*, **15**, p.73 (2005).
- Hatakeyama, T. & Quinn, F. X. - "Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science", Wiley, West Sussex, 1999.
- Flynn, J. H. & Wall, L. A. - *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **70A**, p.487 (1966).
- Ozawa, T. - *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2**, p.301 (1970).
- Bianchi, O.; Oliveira, R. V. B.; Fiorio, R.; Martins, J. De N.; Zattera, A. J. & Canto, L. B. - *Polym. Test.*, **27**, p.722 (2008).
- Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M.; Gotor, F. J. & Málek, J. - *J. Phys. Chem. A*, **106**, p.2862 (2002).
- Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Gotor, F. J.; Málek, J. & Koga, N. - *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72**, p.901 (2003).
- Pérez-Maqueda, L. A.; Criado, J. M. & Sánchez-Jiménez, P. E. - *J. Phys. Chem. A*, **110**, p.12456 (2006).
- Gomide, R. - "Operações unitárias - 1º volume: operações com sistemas sólidos granulares", Fca, São Paulo (1993).
- TAPPI TEST METHOD T222 om-02- "Acid-insoluble lignin in wood and pulp". in: *Tappi Test Methods*, Tappi Press, Atlanta (2002).
- Wu, Y. & Dollimore, D. - *Thermochim. Acta*, **324**, p.49 (1998).
- Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A. & Melo, D. C. - *Rev. Árvore*, **29**, p.461 (2005).
- Fukushima, R. S. & Hatfield, R. D. - *J. Agric. Food Chem.*, **49**, p.3133 (2001).
- Yeh, T. F.; Chang, H. M. & Kadla, J. F. - *J. Agric. Food Chem.*, **52**, p.1435 (2004).
- Qingfeng, L.; Chunxiang, L.; Yonggang, Y.; Fu, H. & Licheng, L.-J. - *Mol. Struct.*, **733**, p.193 (2005).
- Ming, G.; Biaocan, L.; Shou Sheng, Y. & Min, Z.-J. *Anal. Appl. Pyrolysis.*, **73**, p.151 (2005).
- Beall, F. C. & Eickner, H. W. - *U.S.D.A. For. Serv. Res. Pap. FPL*, **130**, p.1 (1970).
- Bianchi, O.; Fiorio, R.; Martins, J. De N.; Zattera, A. J.; Schuracchio, C. H. & Canto, L. B. - *J. Elastom. Plast.*, **41**, p.175 (2009).
- Régner, N. & Fontaine, S. - *Therm. Anal. Calorim.*, **64**, p.789 (2001).
- House, J. E. - "Principles of Chemical Kinetics", 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Oxford (2007).
- Kissinger, H. E. - *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **57**, p.217 (1956).
- Coats, A. W. & Redfern, J. P. - *Nature*, **201**, p.68 (1964).
- Friedman, H. L. - *J. Polym. Sci.: Part C*, **6**, p.183 (1964).
- Freeman, E. S. & Carroll, B. - *J. Phys. Chem.*, **62**, p.394 (1958).
- Vyazovkin, S. - *J. Therm. Anal. Calorim.*, **49**, p.1493 (1997).
- Doyle, C. D. - *Nature*, **207**, p.290 (1965).
- Janssens, M. L. - *Fire Mater.*, **28**, p.199 (2004).
- Leroya, V.; Cancellieri, D.; Leoni, E. & Rossi, J. L. - *Thermochim. Acta*, **497**, p.1 (2010).
- Paterson, W. L. - *J. Comput. Phys.*, **7**, p.187 (1971).
- Pérez-Maqueda, L. A. & Criado, J. M. - *J. Therm. Anal. Calorim.*, **60**, p.909 (2000).
- Tiptipakorn, S.; Damrongsakkul, S.; Ando, S.; Hemvichian, K. & Rimdusit, S. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, p.1265 (2007).
- Huadong, W.; Jie, Y.; Shengru, L.; Xiaojun, W.; Zheng, Y. & Guangxian, L. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **83**, p.229 (2004).
- Yinghong, C. & Qi, W. - *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, p.280 (2007).

Enviado: 12/01/10

Reenviado: 26/06/10

Aceito: 01/07/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000060