

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA PIRÓLISE DA ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* de Wild.) CULTIVADA NO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL¹

Izabel Riegel², Angela B. D. Moura², Fernando Dal Pont Morisso², Fabiano de Souza Mello³

RESUMO – Este trabalho reporta um estudo experimental que objetivou a investigação dos efeitos da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo na eficiência e nos parâmetros cinéticos da decomposição da madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) plantada no Rio Grande do Sul. O processo da pirólise da acácia-negra foi investigado por análise termogravimétrica (TGA), e os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de ensaios dinâmicos e isotérmicos. Os ensaios dinâmicos foram conduzidos desde a temperatura ambiente até 900 °C, sob taxas de aquecimento que variaram de 2 a 50 °C.min⁻¹. Os ensaios isotérmicos foram realizados entre 250 e 750 °C, ao aquecer a amostra até a temperatura desejada e mantendo-se nessa temperatura por 2 h. Os dados cinéticos obtidos dinamicamente foram tratados segundo os métodos de Ozawa e Kissinger. Já os parâmetros cinéticos conseguidos isotermicamente foram calculados ao considerar que a reação de pirólise segue uma cinética de primeira ordem em todo o intervalo de tempo e temperatura empregados. Os resultados denotaram a aplicabilidade dos métodos adotados, visto que os valores da energia de ativação do processo de pirólise, além de se aproximarem entre si, isto é, 170-180 kJ.mol⁻¹, segundo modelos dinâmicos, e 140 kJ.mol⁻¹, segundo o método isotérmico, aproximaram-se também dos valores reportados na literatura sobre a pirólise de compostos celulósicos (150-200 kJ.mol⁻¹). Os resultados contribuem para a melhor compreensão dos processos de pirólise da biomassa, em especial da acácia-negra, o que pode levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

Palavras-chave: Acácia-negra, pirólise, termogravimetria e energia de ativação.

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF THE PYROLYSIS OF *Acacia mearnsii* de Wild. HARVESTED IN RIO GRANDE DO SUL, BRAZIL

*ABSTRACT – The present work aimed at investigating the effects of temperature, heating rate and time on the efficiency and kinetics parameters of the pyrolysis process of *Acacia mearnsii* De Wild. wood. The pyrolysis behavior was experimentally investigated through thermogravimetry (TGA). The kinetics parameters were obtained from dynamic and isothermal runs. Dynamic runs were performed from room temperature to 900 °C under heating rates ranging from 2 to 50 °C.min⁻¹. Isothermal experiments were carried out from 250 to 750 °C, by heating the sample to the desired temperature and keeping at that temperature for 2 hours. The dynamically obtained data were evaluated according to the Ozawa and Kissinger methods. On the other hand, the isothermally obtained ones were treated considering that the pyrolysis reaction follows a first order reaction over the entire range of time and temperature. The results evidenced the applicability of the methods since the activation energy for the pyrolysis process calculated from both methods resulted very similar, i.e., 170-*

¹ Recebido em 08.06.2007 e aceito para publicação em 19.05.2008.

² Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário FEEVALE, Novo Hamburgo-RS. E-mail: <angelab@feevale.br>.

³ Graduação em Engenharia Industrial Química. Centro Universitário Feevale, FEEVALE.

180 kJ.mol⁻¹ from dynamic models and 140 kJ.mol⁻¹ from the isothermal method, as well as resulted very close to previously reported values for the activation energy of cellulose pyrolysis (150-200 kJ.mol⁻¹). The results contribute to better understand biomass pyrolysis processes, in particular the *A. mearnsii* pyrolysis, leading to an improvement of the presently applied methods for charcoal biomass conversion.

Keywords: Acacia mearnsii De Wild., pyrolysis, thermogravimetry and activation energy.

1. INTRODUÇÃO

Tem sido de grande interesse encontrar alternativas que gradualmente venham a substituir a atual matriz energética baseada na extração de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a utilização de material oriundo da biomassa, para a produção de energia, recebe considerável importância. O emprego de compostos celulósicos como madeira, por exemplo, para a obtenção de energia e outros fins tem-se mostrado vantajosa, pois, além de ser obtida de fontes renováveis, sua utilização oferece meios de se aproveitar resíduos oriundos das atividades agrícola e florestal (ANTAL; MORTEN, 2003).

O carvão vegetal é um subproduto florestal resultante da pirólise da madeira, processo também conhecido como carbonização ou destilação seca da madeira. Comparado aos combustíveis fósseis (por exemplo o carvão mineral), o carvão vegetal virtualmente não contém enxofre ou mercúrio e apresenta baixo conteúdo de nitrogênio e cinzas (FONTES et al., 2005; ANTAL; MORTEN, 2003). Um problema tipicamente relacionado à utilização do carvão vegetal é a elevada variabilidade de suas propriedades em virtude das características da madeira que lhe deu origem. A madeira é um material intrinsecamente complexo, composto de diversos compostos, os quais variam de espécie para espécie e, até mesmo, entre indivíduos da mesma espécie. Há variações também em função de outros fatores como o sistema de produção e a qualidade do solo (OLIVEIRA et al., 2006).

No processo de pirólise, a madeira é aquecida em ambiente fechado, na ausência ou presença de quantidades controladas de oxigênio, a temperaturas acima de 300 °C, desprendendo vapor d'água, líquidos orgânicos (furanos, derivados carbonílicos, álcoois, ácidos e hidrocarbonetos alifáticos) e gases não-condensáveis, ficando, como resíduo, o carvão (ANTAL; MORTEN, 2003; FONTES et al., 2005). Muitos produtos condensáveis e produtos derivados destes são emitidos

pelos chaminés dos fornos, sendo a sua constituição e composição altamente dependentes dos parâmetros de processo (ANTAL et al., 2000; LIN, 2006; SYRED et al., 2006), como temperatura, pressão, fluxo e natureza do gás ambiente, além das características da matéria-prima como a composição (NAKAI et al., 2007), o tamanho, a textura, o grau de cristalinidade e a presença de impurezas (ANTAL; MORTEN, 2003). Se não coletadas e dispostas apropriadamente, as emissões podem contaminar o ambiente (HALOUANI; FARHAT, 2003). Sabe-se que a manipulação das variáveis de processo leva à maior eficiência de pirólise, reduzindo a quantidade de matéria-prima consumida, além de minimizar a liberação de cargas poluentes e a necessidade de disposição dos resíduos e tratamento de efluentes e emissões (NAKAI et al., 2007).

O gênero *Acacia* possui cerca de 1.200 espécies arbóreas e arbustivas (BINKLEY; GIARDINA, 1997), sendo mais de 800 espécies endêmicas originárias da Austrália (YAZAKI, 1997). *Acacia mearnsii* De Wild., conhecida como acácia-negra, constitui uma planta de crescimento rápido com idade média de corte entre 5,5 e 7 anos. A acácia-negra contém altos percentuais de tanino em sua casca, de até 40% em base seca (HUANG et al., 1993 apud BORGES JÚNIOR et al., 2004), sendo a madeira amplamente utilizada para a produção de carvão em países como China, Brasil, Índia e África do Sul. No Brasil, a acácia-negra é plantada para fins comerciais, principalmente no Estado do Rio Grande do Sul, cobrindo cerca de 140.000 ha (TONIETTO; STEIN, 1997). A maioria dessas plantações encontra-se em pequenas propriedades rurais, com participação de mais de 10.000 produtores (HIGA et al., 1998). A madeira é utilizada na fabricação de celulose, aglomerado e obtenção de energia pela produção de carvão vegetal (CALDEIRA et al., 2002, 2003, 2004). Da casca é extraído o tanino, que é empregado na indústria farmacêutica e coureira, entre outras (BYRNE; NAGLE, 1997). Entre as vantagens do cultivo da acácia-negra está o fato de que a planta

fixa nitrogênio no solo, sendo útil na recuperação de áreas degradadas. Adicionalmente, a forma e modo de ancoragem de suas raízes tornam essa espécie auxiliar no combate e controle da erosão.

A pirólise da biomassa é um fenômeno complexo que envolve uma variedade de processos químicos e físicos que ocorrem por meio de reações paralelas e algumas vezes competitivas (RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996; SKODRAS et al., 2006). Muitos trabalhos têm estudado o processo de pirólise da biomassa celulósica, com base em modelos que não seguem rigorosamente as etapas e mecanismos físico-químicos envolvidos na decomposição dos principais componentes (celulose, hemiceluloses e lignina). Apesar de representarem aproximações, esses métodos têm-se mostrado de grande aplicação prática por serem capazes de prever a conversão final, apresentando resultados próximos aos valores experimentais (BIAGINI et al., 2002; ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1996). O estudo da cinética de pirólise é essencial para o entendimento do mecanismo e dos modelos matemáticos dos processos de pirólise, os quais podem levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal. Além disso, à medida que o comportamento da pirólise está diretamente relacionado à composição química do carvão, os parâmetros cinéticos correspondentes obtidos a partir da análise térmica podem ser usados para a caracterização da biomassa (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999).

Os métodos térmicos de análise estão sendo muito utilizados na investigação dos processos de pirólise da biomassa, especialmente a análise termogravimétrica (TGA), em combinação com diversas outras técnicas (LIANG; KOZINSKI, 2000; GÓMEZ et al., 2004; PINHEIRO; FIGUEIREDO, 2005; NAKAI et al., 2007). Há duas abordagens experimentais para a obtenção de dados, via termogravimetria: termogravimetria dinâmica e isotérmica. Na primeira abordagem, as amostras são submetidas a um programa controlado de temperatura, usualmente à taxa constante. Já na segunda as amostras são aquecidas à temperatura de reação e são posteriormente mantidas nessa temperatura por um tempo predeterminado (MA; HILL; HENG, 1991; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

Este trabalho reporta um estudo experimental que teve como objetivo a investigação dos efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e tempo na eficiência e parâmetros cinéticos da decomposição da madeira de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) plantada no Rio Grande do Sul.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, utilizaram-se galhos de *Acacia mearnsii* De Wild. oriundos de resíduos de colheita de um produtor do Município de Ivoti, localizado na região do Vale dos Sinos. A escolha desse município se deveu à constatação de que suas características geográficas e climáticas são muito similares às características médias da região do Vale dos Sinos. O Vale dos Sinos é uma região próxima da capital Porto Alegre e situa-se a nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 29 e 30 graus sul, com altitudes que variam entre as cotas 600 e 60. Os solos são principalmente argilo-arenosos. As precipitações são bem distribuídas ao longo do ano, com média anual de 2.162 mm. A temperatura média mensal encontra-se na faixa dos 19 °C. A umidade relativa do ar possui pequena variação ao longo do ano, situando-se em média entre 72% e 86% (MAGNA, 1996; ATLAS, 2007).

Os experimentos de termogravimetria (TGA) foram realizados com equipamento marca Shimadzu, modelo TGA-50, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso de alta pureza, à taxa de 50 mL.min⁻¹. Após a retirada da casca, foram cortados cilindros da madeira com 2 mm de altura e 6 mm de diâmetro (dimensões do cadinho portas-amostra), resultando em amostras de aproximadamente 5,3 mg ($\pm 5\%$). As amostras foram analisadas sem secagem prévia.

Foram conduzidos experimentos dinâmicos e isotérmicos. Os ensaios dinâmicos foram executados a partir da temperatura ambiente até 900°C ao empregarem as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20, 30 e 50 °C.min⁻¹. Os ensaios isotérmicos foram realizados dentro do intervalo de devolatilização das amostras, de 250 a 750°C, segundo intervalos de 50 ou 100 °C. A partir da temperatura ambiente, as amostras foram aquecidas até a temperatura isotérmica desejada, à taxa de 50 °C.min⁻¹. Nesta temperatura, foram mantidas pelo período de 2 h.

Os dados cinéticos foram obtidos com base em modelos apresentados na literatura (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001; BIAGINI et al., 2002). Na análise de dados obtidos por meio dos ensaios isotérmicos, assumiu-se que a reação de pirólise tenha ocorrido segundo uma reação de primeira ordem ("single first order kinetics" - SFOR) (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001; BIAGINI et al., 2002). Já os dados obtidos a partir dos experimentos dinâmicos foram tratados segundo os métodos de Ozawa e Kissinger (BIGDA; MIANOWSKI, 2006; BIAGINI et al., 2002; MA; HILL; HENG, 1991), os quais assumem que, considerando uma conversão fixa, a temperatura na qual ocorre a principal reação de decomposição desloca-se em função das taxas de aquecimento aplicadas. Em ambos os casos (ensaios isotérmicos e dinâmicos), as constantes de velocidade foram consideradas como seguindo a lei de Arrhenius (ATKINS, 1998).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios Dinâmicos

Curvas típicas de TGA da pirólise da acácia-negra, obtidas a várias taxas de aquecimento, podem ser vistas na Figura 1. Para todas as taxas, as amostras apresentaram duas etapas evidentes de devolatilização (macro etapas). A primeira, a temperaturas mais baixas, que podem ser atribuída à perda de água e a segunda, a temperaturas mais altas, que podem ser atribuídas à degradação da biomassa, cujos componentes principais são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Em particular, uma terceira etapa foi observada para taxas de aquecimento menores (2 e 5°C.min⁻¹), nas temperaturas mais elevadas. Sabe-se que, nas taxas de aquecimento menores, as reações ocorrem de forma a minimizar a superposição de eventos que são deslocados para temperaturas mais baixas. Segundo Órfão et al. (1999), a decomposição da lignina inicia em temperaturas baixas; no entanto, ela continua ocorrendo até em torno de 900 °C. A terceira etapa observada pode, então, ser atribuída à decomposição da lignina remanescente, a qual não foi observada, de forma diferenciada, nas taxas de aquecimento maiores. Observa-se também na Figura 1 que, em todas as amostras, o início da principal etapa de perda de massa ocorreu entre 220 e 290 °C, dependendo da taxa de aquecimento empregada.

Com o objetivo de avaliar quantitativamente o processo de devolatilização em função da taxa de aquecimento, determinou-se a temperatura em que foi atingida certa conversão fixa, T_{α} . A conversão, em porcentual, é definida pela equação 1.

$$a = \frac{W_0 - W}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

em que W_0 = massa inicial da amostra e W = massa da amostra em determinada temperatura ou tempo experimental.

A temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa, relativa ao evento principal de devolatilização, $T_{\text{máx}}$, para cada taxa de aquecimento, foi calculada a partir da primeira derivada (DTG) das curvas mostradas na Figura 1. Os dados numéricos encontram-se no Quadro 1. Neste quadro, α_{∞} corresponde ao porcentual mássico de biomassa remanescente em 900 °C, ou seja, o resíduo final da pirólise. Conforme esperado, a temperatura correspondente ao evento principal de devolatilização, $T_{\text{máx}}$, e o resíduo final em 900 °C, aumentaram com o aumento da taxa de aquecimento. Conforme Antal et al. (2000), a conversão final da biomassa está relacionada com o porcentual de lignina no material de partida, em que os resultados do Quadro 1 e o perfil das curvas da Figura 1 apontam para esse fato. Os resultados indicaram que a maioria dos produtos voláteis oriundos da pirólise desvolatilizou nas temperaturas inferiores a 500°C, conforme citado por Branca et al. (2005) para a pirólise de compostos celulósicos.

Segundo Antal e Morten (2003), Órfão et al. (1999), Órfão e Figueiredo (2001) e Syred et al. (2006), há quatro fases envolvidas na pirólise de material celulósico oriundo da biomassa. Até 150 °C ocorre a perda de água adsorvida. Na região entre 230-260°C, pode ser observado o início da decomposição dos biopolímeros (principalmente hemiceluloses), acompanhado da perda de gases como monóxido e dióxido de carbono e líquido leves, como ácido acético e metanol. Entre 240-400°C ocorre a intensa cisão das cadeias poliméricas (depolymerização) da celulose, acompanhada do início da decomposição da lignina, sendo a decomposição da celulose o processo dominante nessa etapa. A decomposição da lignina remanescente é observada a seguir, acontecendo acima de 400°C. À medida que a temperatura é aumentada posteriormente, ocorre a liberação de produtos mais pesados.

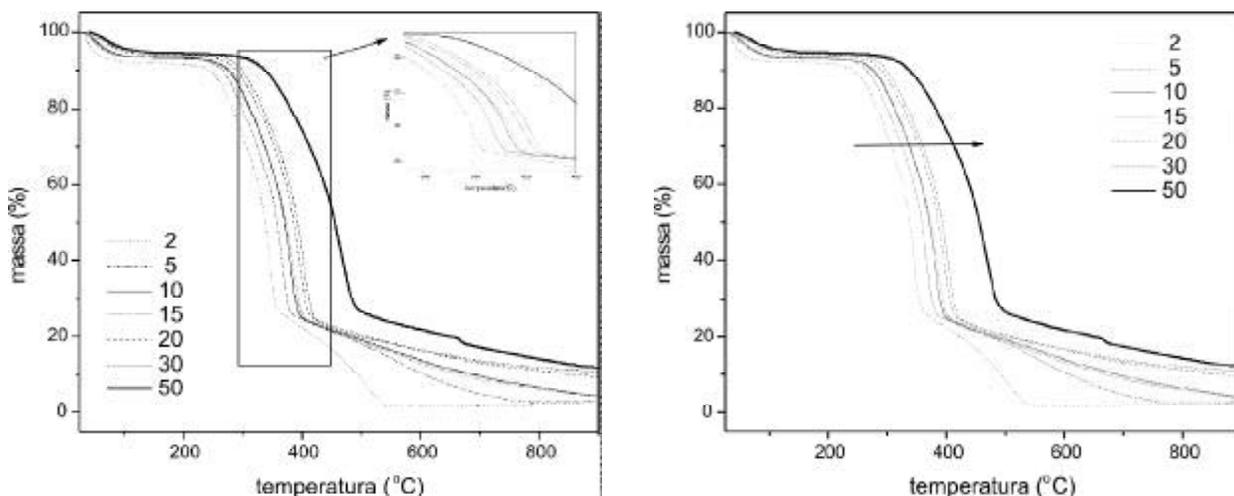


Figura 1 – Perfil da perda de massa da acácia-negra em função da temperatura nas diferentes taxas de aquecimento. Na região entre 300 °C e 450 °C, as curvas, da esquerda para a direita, correspondem às taxas de 2, 5, 10, 15, 20, 30 e 50 °C min⁻¹, respectivamente (conforme inserto).

Figure 1 – Mass loss profile of *Acacia mearnsii* as a function of temperature for different heating rates. Between 300 °C and 450 °C, from left to right, the curves correspond to the rates 2, 5, 10, 15, 20, 30 and 50 °C min⁻¹, respectively (as seen by the insert).

Quadro 1 – Dados da pirólise da acácia-negra a partir das curvas da Figura 1

Table 1 – Data obtained from *Acacia mearnsii* pyrolysis according to the curves from Figure

Taxa (°C min ⁻¹)	T_{α} (°C) ^a					T_{\max} (°C) ^b	α_{∞} (%) ^c
	5	15	25	50	75		
2	50,9 ±1,9	271,8 ±4,9	298,7 ±5,0	341,0 ±3,7	378,2 ±5,9	347,6 ±2,5	2,35 ±0,35
5	70,8 ±1,4	285,6 ±1,7	312,8 ±3,2	358,2 ±2,3	393,4 ±4,9	360,3 ±3,6	2,91 ±0,21
10	74,1 ±1,1	298,3 ±2,1	327,67 ±3,1	374,5 ±5,0	402,7 ±5,7	384,6 ±5,0	3,82 ±0,46
15	80,1 ±6,5	301,6 ±3,8	328,8 ±4,5	376,3 ±3,7	404,4 ±0,6	389,2 ±2,0	3,88 ±0,51
20	93,5 ±6,9	313,2 ±3,7	343,0 ±2,0	387,2 ±1,5	419,8 ±3,7	398,1 ±2,7	9,31 ±0,57
30	108,7 ±9,8	314,2 ±5,6	344,0 ±4,9	388,5 ±6,1	436,3 ±21,8	395,8 ±9,7	9,39 ±0,76
50	121,5 ±0,1	323,3 ±1,8	353,2 ±2,3	399,7 ±0,5	441,0 ±15,2	408,9 ±0,7	10,63 ±0,92

^a Temperatura correspondente à conversão α (de 5 a 75%).

^b Temperatura correspondente à máxima taxa de perda de massa.

^c Conversão na temperatura de 900 °C, dada em percentual mássico em relação à massa inicial.

Analisando as curvas experimentais obtidas (Figura 1) e levando-se em consideração as quatro etapas mencionadas anteriormente, pode-se observar que a perda de água adsorvida (primeira fase) ocorreu aproximadamente a uma mesma faixa de temperatura, independentemente da taxa de aquecimento aplicada.

No entanto, o percentual de perda de massa nessa etapa decresceu com a taxa de aquecimento, ou seja, determinou-se uma perda de água de 8% em relação à massa inicial na taxa de 2 °C.min⁻¹ e 5,5% na taxa de 50 °C.min⁻¹. Adicionalmente, o início da decomposição da biomassa (segunda fase) deslocou-se em cerca de 90°C,

comparando-se as curvas obtidas a 2 e 50 °C.min⁻¹, correspondendo a 207,3 e 291,2 °C, respectivamente. Nota-se, a partir dos resultados, que a segunda e terceira fases se sobrepuseram, resultando na segunda macroetapa da perda de massa apontada nas curvas. A temperatura final deste processo foi deslocada em cerca de 130 °C, quando se compararam novamente as curvas obtidas a 2 e 50 °C.min⁻¹ (359,5 e 492,4 °C, respectivamente). Em conseqüência, a quarta fase, atribuída principalmente à decomposição da lignina, foi observada somente nas menores taxas de aquecimento, 2 e 5 °C.min⁻¹. Em taxas de aquecimento maiores, essa etapa pôde ser detectada apenas como um suave decréscimo da massa em função da temperatura, provavelmente ocorrendo concomitantemente com a liberação de produtos pesados. Os valores expostos no Quadro 1 para o percentual de massa a 900 °C, α_{∞} , refletem o exposto em relação ao efeito do aumento da taxa de aquecimento.

Com relação ao efeito da taxa de aquecimento na estrutura do carvão, cabe mencionar que os estudos de Byrne e Nagle (1997) concluíram que taxas de aquecimento menores favorecem a preservação da estrutura básica celular da madeira, sem causar a formação de fissuras e outros defeitos, levando a um aumento das propriedades mecânicas do carvão produzido, abrindo novas possibilidades de aplicação desse material.

3.2. Cinética da Pirólise da Acácia-Negra a partir dos Ensaio Dinâmicos

Nos métodos dinâmicos, a obtenção da energia de ativação de uma reação se baseia na premissa de que o deslocamento da temperatura é função da energia de ativação do processo, comparando-se duas ou mais curvas em um ponto de igual conversão.

Os dados experimentais do deslocamento da temperatura na conversão fixa (Quadro 1) foram analisados de acordo com os métodos propostos por Kissinger e Ozawa (MA; HILL; HENG, 1991; BIAGINI et al., 2002).

A taxa correspondente à decomposição térmica do sólido pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente da conversão, $f(\alpha)$ (equação 2).

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

em que T é a temperatura absoluta; α a taxa de conversão, conforme a equação 1; e $\frac{d\alpha}{dt}$ é a velocidade da reação, ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

De acordo com a relação de Arrhenius (ATKINS, 1998), o termo dependente da temperatura é dado pela equação 3

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

em que E é a energia de ativação; A o fator pré-exponencial; e R a constante universal dos gases. Portanto, a Equação 2 pode ser reescrita como apresentado na equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \quad (4)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\phi = \frac{dT}{dt}$ na equação 4, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura, sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa ϕ (equação 5).

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} dT \quad (5)$$

A função $f(\alpha)$ depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Integrando a equação 5, a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{\text{máx}}$, sendo $\alpha = \alpha_{\text{máx}}$, resulta na equação 6.

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{\text{máx}}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_{\text{máx}}} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (6)$$

Em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. Em função da complexidade, Biagini et al. (2002) e Órfão e Figueiredo (2001) simplificaram a questão, assumindo que a reação de pirólise se trata de uma reação que obedece a uma cinética de ordem n , ficando a função definida como apresentada na equação 7.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Ozawa usou uma aproximação empírica à integral da equação 6, que resultou na equação 8.

$$\log \phi = -0.4567 \frac{E}{RT} + \left(\log \frac{AE}{R} - \log g(\alpha) - 2.315 \right) \quad (8)$$

Portanto, considerando a mesma conversão, um gráfico relacionando $\log \phi$ em função de $\frac{E}{RT}$ deve resultar

em uma linha reta, cuja inclinação será de $-0.4567 \frac{E}{R}$.

Uma série de retas paralelas é esperada quando a energia de ativação não depende da conversão α .

Kissinger, no entanto, usou a técnica da integração por partes sucessivamente para gerar a equação 9, baseada na temperatura da máxima taxa de perda de massa, $T_{\text{máx}}$:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_{\text{máx}}^2} \right) = \left[\ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E}{RT_{\text{máx}}} \quad (9)$$

Construindo o gráfico $\ln \left(\frac{\phi}{T_{\text{peak}}^2} \right)$ em função de

$\frac{1}{T}$, à conversão constante, chega-se à obtenção de

uma linha reta, cuja inclinação será $-\frac{E}{R}$. A função

$f(\alpha)$ é considerada como a equação 7. Esse método é apenas válido para temperaturas no entorno da temperatura $T_{\text{máx}}$.

Na Figura 2 está demonstrado o tratamento dos dados segundo o método de Ozawa. Os dados considerados correspondem à faixa de conversão entre 5-75%, para que todas as curvas pudessem ser incluídas no cálculo (conforme os resultados apresentados no Quadro 1), pois nas taxas de aquecimento mais elevadas a conversão final não atinge 90%. O não- paralelismo da curva correspondente a 5% de conversão denota um comportamento cinético diferente do das demais. Conforme mencionado, a etapa de perda de água ocorreu entre 8 e 5,5% de conversão, justificando, portanto, essa diferença, por corresponder a um processo diferente do ocorrido nas demais conversões. O valor da energia de ativação em cada conversão foi obtido a partir do

cálculo do coeficiente angular das retas, tendo resultado em $E_{5\%} = 164,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e considerando os demais valores de conversão, a energia de ativação obtida foi de $E_{15\%} - 75\% = 178,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. O coeficiente de correlação do ajuste linear dos pontos resultou em $R_{5\%} = 0,979$; $R_{15\%} = 0,991$; $R_{25\%} = 0,987$; $R_{50\%} = 0,989$; e $R_{75\%} = 0,968$.

A análise, segundo Kissinger, pode ser vista na Figura 3. O coeficiente de correlação dos dados obtidos resultou em $R = 0,977$ e o valor da energia de ativação calculada, em $E = 169,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

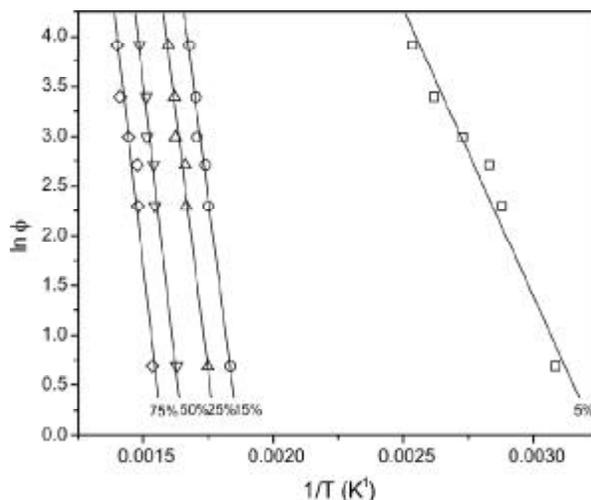


Figura 2 – Gráfico de Ozawa para a pirólise da acácia-negra.
Figure 2 – Ozawa plot for the *Acacia mearnsii* pyrolysis.

A análise, segundo Kissinger, pode ser vista na Figura 3. O coeficiente de correlação dos dados obtidos resultou em $R = 0,977$ e o valor da energia de ativação calculada, em $E = 169,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Os valores das energias de ativação calculadas para o processo de pirólise, segundo os dois métodos dinâmicos, aproximaram-se entre si, isto é, 180 kJ.mol^{-1} para o método de Ozawa e 170 kJ.mol^{-1} segundo o método de Kissinger.

3.3. Cinética da Pirólise da Acácia-Negra a partir dos Ensaio Isotérmicos

Os ensaios isotérmicos foram realizados entre $250 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram submetidas a um programa linear de aumento da temperatura, à taxa de $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente, até a temperatura de ensaio, e mantidas nessa temperatura por 2 h.

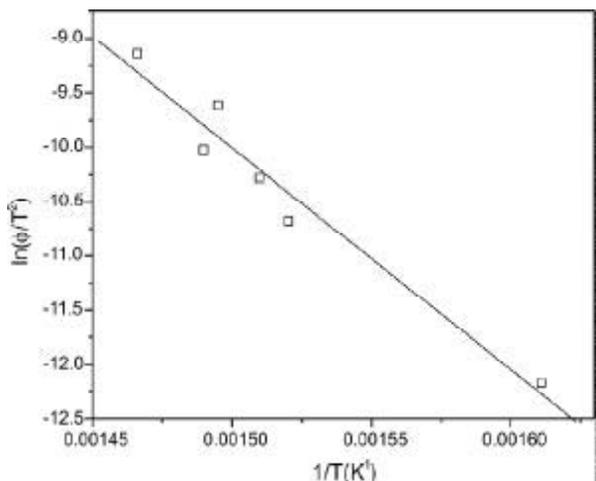


Figura 3 – Gráfico de Kissinger para a pirólise da acácia-negra. $R=0,977$ e $E=169,9$ kJ.mol⁻¹.

Figure 3 – Kissinger plot for the pyrolysis of *Acacia mearnsii* wood. $R=0,977$ and $E=169.9$ kJ.mol⁻¹.

A eficiência termogravimétrica da biomassa é definida como apresentado na equação 10.

$$\eta_{\text{bio}} = \frac{W}{W_0} \quad (10)$$

De acordo com a equação 1, $\alpha + \eta_{\text{bio}} = 1$.

A relação entre a eficiência termogravimétrica da biomassa, η_{bio} , e o tempo de ensaio é apresentada na Figura 4. Observa-se, nessa figura, que quanto maior a temperatura isotérmica, mais rapidamente ocorre o decréscimo da η_{bio} e somente nas temperaturas acima de 400 °C a η_{bio} final decresce a zero. Para ilustrar esse efeito, na Figura 5 relaciona-se a eficiência termogravimétrica ao término do ensaio, η_{bio} , com a temperatura isotérmica. A partir do conhecimento da variação do grau de devolatilização com o tempo, pode-se calcular a constante de velocidade do processo, na temperatura e na eficiência gravimétrica constantes, assumindo que a devolatilização ocorra segundo uma reação de primeira ordem (SFOR), segundo a equação 11.

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \quad (11)$$

sendo k a constante de velocidade. Assumindo-se que esta obedeça à lei de Arrhenius, k pode também ser definida como apresentado na equação 12.

$$k = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (12)$$

em que A = fator pré-exponencial, E = energia de ativação e T = temperatura absoluta. Linearizando a equação 12, tem-se a equação 13.

$$\ln(1-\alpha) = -kt \quad (13)$$

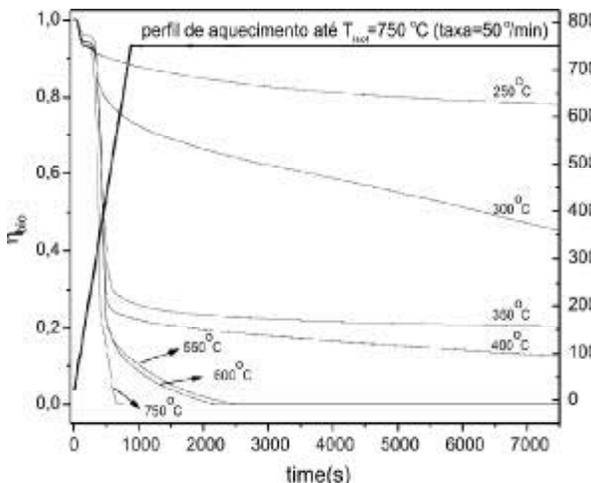


Figura 4 – Eficiência termogravimétrica em função da temperatura isotérmica e do tempo.

Figure 4 – Thermogravimetric efficiency as a function of the isothermal temperature and time.

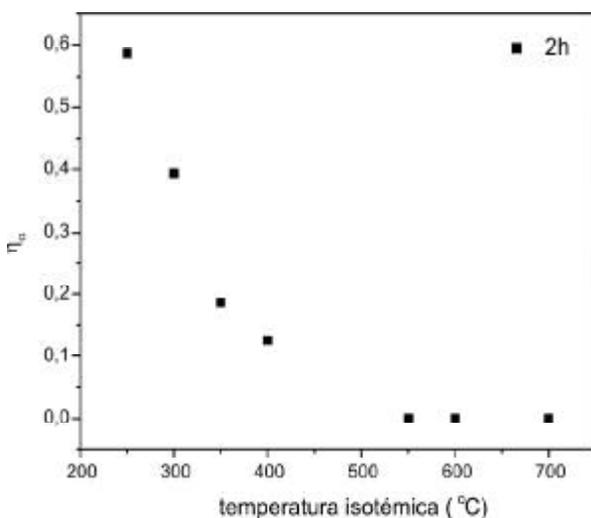


Figura 5 – Eficiência gravimétrica final em função da temperatura isotérmica.

Figure 5 – Final residue thermogravimetric efficiency as a function of the isothermal temperature.

A partir das curvas da Figura 4, obtiveram-se as relações em função do tempo, em todas as temperaturas isotérmicas (Figura 6). Pode-se observar que em todas as temperaturas isotérmicas, a relação entre $\ln(1-\alpha)$ e o tempo não apresentou comportamento linear em todo o intervalo de tempo utilizado. Nota-se, nessa figura, além disso, que o perfil das curvas foi altamente afetado pela temperatura de ensaio, indicando que a reação global de devolatilização no intervalo de 2 h apresenta mais de uma constante de velocidade. Portanto, de acordo com os perfis e a faixa de η_{bio} das curvas, tomaram-se os seguintes intervalos de α para o cálculo de k : de 0 a 75%, de 75% a 90% e de 90% a 100%, levando ao cálculo de k_1 , k_2 e k_3 , respectivamente. Constatase que foi possível o cálculo da constante de velocidade em todas as curvas isotérmicas, a constante k_2 nas temperaturas de 300 a 750°C e a constante k_3 apenas nas temperaturas de 400 a 750°C (Figuras 4 e 6).

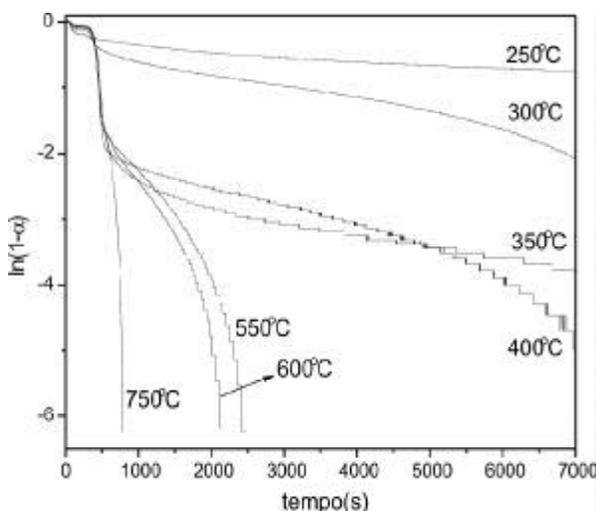


Figura 6 – Relação entre $\ln(1-\alpha)$ e o tempo dos ensaios isotérmicos conduzidos nas temperaturas indicadas.

Figure 6 – $\ln(1-\alpha)$ as a function of time at the indicated isothermal temperatures.

O gráfico que relaciona as constantes de velocidade e as respectivas temperaturas isotérmicas encontra-se na Figura 7. Por meio do ajuste linear dos pontos, calculou-se o coeficiente angular das retas resultantes, a partir dos quais se obtiveram as energias de ativação correspondentes aos intervalos de α considerados, segundo a equação 13.

Os valores das energias de ativação relativas às faixas de α consideradas são $= 45,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $= 48,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$; e $= 44,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$, cujo somatório resulta em 138 kJ.mol^{-1} .

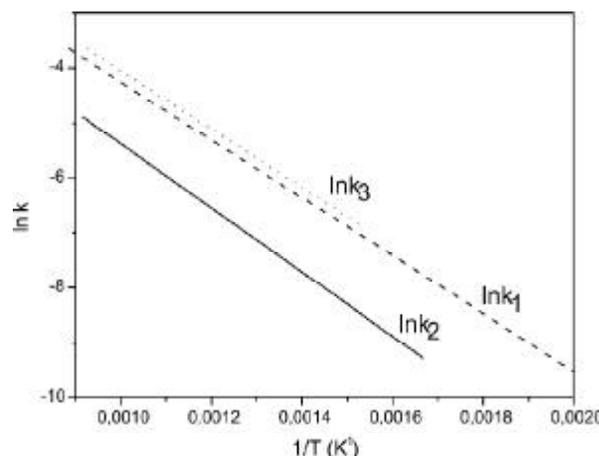


Figura 7 – Gráfico de Arrhenius para a pirólise isotérmica da acácia-negra com a energia de ativação E , obtida pelo ajuste linear dos dados experimentais ($R_1 = 0,967$, $R_2 = 0,994$, $R_3 = 0,954$), e a constante k , dada em s^{-1} .

Figure 7 – Arrhenius plot for the isothermal pyrolysis of *Acacia mearnsii* to activation energy E obtained from the linear fitting of the experimental data ($R_{k1} = 0.967$, $R_{k2} = 0.994$, $R_{k3} = 0.954$) and the rate constant k is given in s^{-1} .

4. CONCLUSÕES

Por meio de ensaios dinâmicos, obtidos por análise termogravimétrica (TGA), observou-se que o perfil de perda de massa do processo de pirólise da acácia-negra envolveu duas macroetapas em todas as taxas de aquecimento empregadas (de 2 a $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), associadas à decomposição de celulose e hemicelulose, respectivamente. Uma terceira etapa pôde ser observada empregando-se menores taxas de aquecimento, isto é, 2 e $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Essa terceira etapa foi atribuída à decomposição da lignina remanescente. A energia de ativação do processo foi calculada segundo os métodos dinâmicos de Osawa e Kissinger, resultando em 170 kJ.mol^{-1} e 180 kJ.mol^{-1} , respectivamente.

Por meio de ensaios isotérmicos, por 2 h, observou-se que, quanto maior a temperatura isotérmica, mais rápida a decomposição da biomassa. Em temperaturas

acima de 400 °C, a eficiência da biomassa decaiu a zero. O valor da energia de ativação do processo de pirólise da acácia-negra, empregando-se o modelo isotérmico, resultou em 140 kJ.mol⁻¹.

Os valores obtidos pelos métodos dinâmicos e pelo método estático, além de serem próximos entre si, aproximaram-se dos valores reportados na literatura sobre a pirólise de compostos celulósicos (150 - 200 kJ.mol⁻¹). Os resultados evidenciaram que as abordagens experimentais, dinâmica e estática, levam a resultados comparáveis e, dessa forma, contribuem para a melhor compreensão dos processos de pirólise da acácia-negra, levando ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário Feevale, pelo apoio recebido por intermédio da Pró-Reitoria de Pesquisa, Tecnologia e Inovação e pela disponibilização da estrutura da Central Analítica do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.

6. REFERÊNCIAS

- ANTAL, M. J.; MORTEN, G. The art, science, and technology of charcoal production. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v.42, n.8, p.1619-1640, 2003.
- ANTAL, M. J. et al. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v.39, n.11, p.4024-4031, 2000.
- ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 6. ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. 1014 p.
- ATLAS sócio econômico do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.scp.rs.gov.br/atlas/atlas.asp?menu=511>>. Acesso em: 04 ago. 2007.
- BIAGINI, E.; LIPPI, F.; PETARCA, L.; TOGNOTTI, L. Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation. **Fuel**, London, v.81, p.1041-1050, 2002.
- BIGDA, R.; MIANOWSKI, A. INFLUENCE OF HEATING RATE ON KINETIC QUANTITIES OF SOLID PHASE THERMAL DECOMPOSITION. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 84, p.453-465, 2006.
- BINKLEY, D.; GIARDINA, C. Nitrogen fixation in tropical forest plantations. In: NAMBIAR, E.K.S.; BROWN, A.G. (Eds.) **Management of soil, nutrients and water in tropical plantation forests**. Canberra: ACIAR; CSIRO; CIFOR, 1997. p.297-337.
- BRANCA, C.; COLOMBA, B.; RUSSO, C. Devolatilization in the temperature range of 300-600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gaseification. **Fuel**, London, v.84, p.37-45, 2005.
- BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, Elmsford, v.35, n.2, p.259-266, 1997.
- CALDEIRA, M. V. W. et al. Avaliação da eficiência nutricional de três procedências australianas de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). **Rev. Árvore**, Viçosa, v.26, n.5, p.615-620, 2002.
- CALDEIRA, M. V. W. et al. Conteúdo e exportação de micronutrientes em acácia-negra (*Acacia Mearnsii* De Wild.), procedência batemans bay (Austrália). **Rev. Árvore**, Viçosa, v.27, n.1, p.9-14, 2003.
- CALDEIRA, M. V. W. et al., Eficiência do uso de micronutrientes e sódio em três procedências de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). **Rev. Árvore**, v.28, n.1, p.39-47, 2004.
- FONTES, A. A. et al. Integração espacial no mercado mineiro de carvão vegetal. **Rev. Árvore**, v.29, n.6, p.937-946, 2005.
- GÓMEZ, C. J. et al. Further applications of a revisited summative model for kinetics of biomass pyrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v.43, n.4, p.901-906, 2004.
- HALOUANI, K.; FARHAT, H. Depollution of atmospheric emissions of wood pyrolysis furnaces. **Renewable Energy**, Oxford, v.28, p.129-138, 2003.
- HIGA, A. R. et al. Desarrollo de sistemas de producción para acacia negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). In: CONGRESSO LATINOAMERICANO IUFRO, 1., 1998, Valdivia. **Resumos...** Valdivia: IUFRO, 1998. 1 CD-ROM.
- LIANG, X. H.; KOZINSKI, J. A. Numerical modeling of combustion and pyrolysis of cellulosic biomass in thermogravimetric systems. **Fuel**, London, v.79, p.1477-1486, 2000.

- LIN, Jeng-Chyan M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v.87, p.487-495, 2006.
- MA, S.; HILL, J. O.; HENG, S. A. kinetic analysis of the pyrolysis of some australian coals by non-isothermal thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v.37, p.1161-1177, 1991.
- MAGNA ENGENHARIA. **Simulação de uma proposta de gerenciamento dos recursos hídricos na bacia do rio dos Sinos, RS**: Relatório. Porto Alegre : [s.n.], 1996. 4 v.
- NAKAI, T. et al. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. **Building and Environment**, Oxford, v.42, n.3, p.1236-1241, 2007.
- OLIVEIRA, E. et al. Estrutura anatômica da madeira e qualidade do carvão de *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. **Rev. Árvore**, Viçosa, v.30, n.2, p.311-318, 2006.
- ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials- three independent reactions model. **Fuel**, London, v.78, p.349-358, 1999.
- ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.380, p.67-78, 2001.
- PINHEIRO, P. C. C.; SEYE, O.; FIGUEIREDO, F.J. The influence of carbonization temperature and carbonization heating rate in the charcoal production. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 18., 2005, Ouro Preto. **Proceedings...** Rio de Janeiro: ABCM, 2005. p.1-8.
- RAVEENDRAN, K.; GANESHA, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, London, v.75, n.8, p.987-998, 1996.
- SKODRAS, G. et al. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived Feedstock. **Ind. Eng. Chem. Res**, Washington, v.45, p.3791-3799, 2006.
- SYRED, C.; et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v.85, p.1566-1578, 2006.
- TONIETTO, L.; STEIN, P.P. Silvicultura da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) no Brasil. **Florestar Estatístico**, São Paulo, v.4, n.12, p.11-16, 1997.
- ZAKRZEWSKI, R. Pyrolysis kinetics of wood comparison of iso-and polythermal thermogravimetric methods. **Electronic Journal of Polish Agricultural Universities**, Cracow, v.6, n.2, 2003. Disponível em: <<http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue2/wood/art-04.pdf>> Acesso em: 10 fev. 2007.
- YAZAKI, Y. Acacia story: a potential tannin-producing species. **Australian Forestry**, Queen Victoria, v.60, n.1, p.2428, 1997.