



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DETERMINAÇÃO DAS ETAPAS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA UTILIZANDO  
MODELOS CINÉTICOS EM DIFERENTES FIBRAS VEGETAIS**

**STEFANY DOROSKEVICH AYRES**

Foz do Iguaçu  
2022

**DETERMINAÇÃO DAS ETAPAS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA UTILIZANDO  
MODELOS CINÉTICOS EM DIFERENTES FIBRAS VEGETAIS**

**STEFANY DOROSKEVICH AYRES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu

Foz do Iguaçu  
2022

**DETERMINAÇÃO DAS ETAPAS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA  
UTILIZANDO MODELOS CINÉTICOS EM DIFERENTES FIBRAS  
VEGETAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Coorientador: Prof. Dr. Heitor Ornaghi Jr.  
Mantova Indústria de Tubos Plásticos Ltda.

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Priscila Lemes  
UNILA

---

Dr. Francisco Maciel Monticeli  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA)

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022.

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Stefany Doroskevich Ayres

Curso: Engenharia de materiais

		Tipo de Documento
(X) graduação	(.....) artigo	
(.....) especialização	(X) trabalho de conclusão de curso	
(.....) mestrado	(.....) monografia	
(.....) doutorado	(.....) dissertação	
	(.....) tese	
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais	
	(.....) _____	

Título do trabalho acadêmico: **DETERMINAÇÃO DAS ETAPAS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA UTILIZANDO MODELOS CINÉTICOS EM DIFERENTES FIBRAS VEGETAIS.**

Nome do orientador(a): Rafael Drumond Mancosu

Data da Defesa: 29/07/2022

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2022.

---

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho aos meus pais pelo apoio incondicional durante toda a minha trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, Hector e Monica, por acreditarem no meu potencial e pelos gestos que sem dúvidas marcaram a diferença pra mim e me ajudaram a seguir adiante.

Agradeço aos meus professores e orientadores pelos conselhos e contribuições ao meu desenvolvimento acadêmico. Em especial, agradeço ao meu coorientador Heitor Ornaghi Jr por toda a ajuda brindada, pela disponibilidade, confiança e palavras de apoio que fizeram possível a realização desse trabalho.

Agradeço a banca presente pelo tempo brindado para as devidas correções e dicas que com certeza irão enriquecer o meu trabalho.

Agradeço as pessoas mais próximas a mim, que me acompanharam durante todo o processo, dentro e fora da faculdade. Também aos colegas de curso que de forma direta ou indireta contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui.

Gratidão a UNILA pela oportunidade de ensino de qualidade sem fronteiras, por nos permitir crescer não só como discentes, mas também como humanos.

DOROSKEVICH AYRES, Stefany. **DETERMINAÇÃO DAS ETAPAS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA UTILIZANDO MODELOS CINÉTICOS EM DIFERENTES FIBRAS VEGETAIS.** 2022. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMO

O uso de fibras vegetais como reforço em compósitos é uma alternativa em relação as fibras sintéticas no contexto da biodegradabilidade, onde é almejada a obtenção de compósitos resistentes que ocasionem um menor impacto ambiental em comparação aos materiais convencionais. No entanto, alguns estudos sobre fibras ainda podem ser inconclusivos quando se trata da sua estabilidade térmica devido à complexidade das mesmas com relação a sua estrutura e constituinte. Em busca da obtenção de dados mais específicos e de melhor entendimento da cinética de degradação das fibras, este trabalho visa determinar as etapas de degradação mediante a cinética de degradação das fibras de Buriti, Rami e Sisal. Os dados dos ensaios térmicos de termogravimetria (TGA) do trabalho intitulado "*Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers*" (2014) foram reutilizados visando a determinação das etapas de degradação utilizando o método avançado de Vyazovkin, trazendo uma abordagem diferente da apresentada pelo trabalho já existente. Após as várias etapas de análise, foi determinada a estabilidade das fibras, com uma final incongruência em relação aos dados teóricos apresentados.

**Palavras-chave:** Caracterização térmica. Fibras vegetais. Termogravimetria. Cinética de degradação. Estabilidade térmica.

DOROSKEVICH AYRES, Stefany. **DETERMINATION OF THE THERMAL DEGRADATION STEPS USING KINETIC MODELS IN DIFFERENT VEGETAL FIBERS**. 2022. 47 p. Final paper (Bachelor's Degree in Materials Engineering) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## ABSTRACT

The use of vegetal fibers as reinforcement in composites is an alternative to synthetic fibers in the biodegradability context, where composites that cause a lower environmental impact compared to conventional materials are required. However, some studies on fibers are still inconclusive regarding their thermal stability due to their complexity. Aiming to obtaining more specific data and a better understanding of the degradation kinetics of the fibers, the present study aims to determine the degradation kinetics of Buriti, Ramie, and Sisal fibers. The data from the thermogravimetry (TGA) from the study entitled “*Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers*” (2014) were reused, aiming to determine the degradation stages using the advanced method of Vyazovkin, giving a new approach to the aforementioned study. After many analytical stages, the stability of the fibers were determined, with a final incongruity with the theoretical data presented.

**Key words:** Thermal characterization. Vegetal fibers. Thermogravimetrics. Degradation kinetics. Thermal stability.

DOROSKEVICH AYRES, Stefany. **DETERMINACIÓN DE LAS ETAPAS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA UTILIZANDO MODELOS CINÉTICOS EN DIFERENTES FIBRAS VEGETALES**. 2022. 47 p. Trabajo Final de Grado (Graduación en Ingeniería de Materiales) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMEN

La utilización de fibras vegetales como refuerzo de compósitos es una alternativa estudiada en el contexto de la biodegradabilidad de diversos materiales, donde es deseada la obtención de compósitos resistentes que ocasionen un menor impacto ambiental en comparación a los materiales convencionales. Entretanto, algunos estudios sobre fibras aún pueden ser inconclusos cuando se trata de su estabilidad térmica debido a la complejidad de las mismas. En la búsqueda de obtención de datos más específicos y de una mejor comprensión sobre las fibras, este trabajo busca determinar las etapas de degradación mediante la caracterización de las propiedades térmicas de las fibras de Buriti, Rami y Sisal. Los datos de ensayos termogravimétricos (TGA) posteriores al secado de las fibras para una mejoría de la estabilidad térmica, fueron reutilizados del trabajo titulado “*Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers*” (2014) para la caracterización de las propiedades de las mismas, con el objetivo de realizar un análisis y comparación de las tres fibras en relación a los eventos de degradación y energía de activación con la utilización de diversos softwares y modelos cinéticos, trayendo un enfoque diferente del presentado por el trabajo ya existente. Luego de realizadas las etapas de análisis, la estabilidad de las fibras fue determinada, con una final incongruencia en relación a los datos teóricos presentados.

**Palabras clave:** Caracterización. Fibras vegetales. Termogravimetría. Cinética de degradación. Estabilidad.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GP	Grau de polimerização
TGA	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
EU-28	União Europeia
E <sub>a</sub>	Energia de ativação
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
N <sub>2</sub>	Nitrogênio molecular
IPDT	Modelo integral de decomposição de temperatura
T	Temperatura
f (α)	Grau de conversão

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 DESENVOLVIMENTO</b> .....	14
2.1 FIBRAS VEGETAIS .....	14
2.1.1 Celulose .....	15
2.1.2 Hemicelulose .....	16
2.1.3 Lignina .....	16
2.2 PIRÓLISE DAS FIBRAS VEGETAIS .....	17
2.3 MODELOS DE DEGRADAÇÃO .....	20
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	23
3.1 ENSAIOS REALIZADOS .....	24
3.1.1. Termogravimetria .....	24
<b>4. CARACTERIZAÇÃO</b> .....	25
4.1. MODELO INTEGRAL DE DECOMPOSIÇÃO DE TEMPERATURA .....	25
4.2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA .....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	29
5.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS .....	29
5.1.1 Eventos de degradação .....	29
5.1.2 Influência da taxa .....	31
5.1.3 IPDT .....	33
5.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA .....	34
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	43
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	44

## 1 INTRODUÇÃO

As fibras vegetais são constituídas essencialmente por celulose, hemicelulose e lignina. Uma vez que estes componentes possuem diferentes características térmicas, físicas e mecânicas e estão arrançados nas fibras em complexas estruturas físicas e em diferentes quantidades, as propriedades destas fibras lignocelulósicas também poderão variar. Outros componentes como ceras, pectina e água podem estar presentes nas fibras e influenciar negativamente essas propriedades. Porém podem ser removidas mediante tratamentos térmicos na fibra visando melhorar principalmente a adesão com matrizes poliméricas. Sendo assim, esses materiais podem ser usados em diferentes aplicações como reforço para compósitos poliméricos, materiais adsorvedores, componentes para as indústrias de construção civil, entre outras. (ORNAGHI JR et al, 2013)

A utilização das fibras na indústria é determinada pelas suas propriedades, que podem limitar as aplicações pelas diversas características térmicas, mecânicas e físicas de cada uma. Em particular, uma maneira de determinar a viabilidade de aplicação térmica é realizando análises de degradação térmica (TGA) onde, para um compósito polimérico, por exemplo, a temperatura de degradação da matriz polimérica deve estar abaixo da temperatura de degradação da fibra. Portanto, na temperatura de uso (onde não existe perda de massa significativa em função da temperatura) a fibra deverá se manter íntegra e suportar as tensões aplicadas à matriz de maneira apropriada.

Sendo assim, o conhecimento do processo de degradação é de extrema importância acadêmica e industrial para determinação da aplicabilidade do material e desenvolvimento de modelos cinéticos mais robustos que possam prever o comportamento térmico do material. O mecanismo de degradação das fibras lignocelulósicas é complexo, onde muitas reações podem ocorrer simultaneamente em uma mesma faixa de temperatura e a influência de um componente muitas vezes influencia o comportamento de outro, dificultando o conhecimento do papel de cada componente na degradação do material.

Diversos modelos cinéticos de degradação vêm sendo desenvolvidos, fornecendo uma compreensão detalhada dos possíveis produtos e subprodutos gerados do processo de degradação. No caso da cinética térmica, os mecanismos se baseiam principalmente em métodos isoconversionais diferenciais e integrais, fazendo destaque nos métodos de Friedman, Flynn-Ozawa-Wall e Kissinger pela facilidade na obtenção dos dados necessários para o cálculo da energia de ativação. No entanto, nenhum destes modelos permite a separação dos parâmetros cinéticos em reações simultâneas indicando possíveis

múltiplas etapas de degradação utilizando apenas as constantes de Arrhenius. (ORNAGHI JR et al, 2013). Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo determinar as etapas de degradação de diferentes fibras lignocelulósicas utilizando o método avançado de Vyazovkin de cálculo cinético.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 FIBRAS VEGETAIS

Os materiais lignocelulósicos compreendem celulose, hemicelulose, e lignina, formando uma estrutura complexa com propriedades anisotrópicas. As propriedades químicas e físicas como teor de umidade, composição química, densidade e cristalinidade afetam às características da decomposição térmica e a cinética de degradação (ORNAGHI et al., 2020; TIWARI e RAJ 2015).

Destaque ainda maior deve ser dado à utilização de fibras naturais de origem vegetal, em razão da enorme variedade de espécies passíveis de serem pesquisadas. Diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e usualmente são designadas como materiais lignocelulósicos. Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola e ainda há aquelas que são geradas de resíduos, principalmente pela agroindústria (SILVA et al., 2009). A produção de várias fibras lignocelulósicas no Brasil pode ser pesquisada, onde pode-se observar por exemplo um cultivo constante nos anos entre 2014 e 2017 entre 4 e 4,5 mil toneladas por ano da fibra juta malva, um cultivo maior da fibra de Sisal, entre 50 e 66 mil toneladas por ano e uma produção nacional de 1.325 toneladas de fibra de linho em 2015 (Conab, 2017). Esses dados mostram que o potencial produtivo de fibras lignocelulósicas no Brasil, assim como o seu mercado, métodos de extração, características morfológicas, propriedades e aplicações comuns têm sido de grande importância, como discutido por SATYANARAYANA e col. (2007).

A agroindústria gera inúmeras fontes de biomassa que não são satisfatoriamente e/ou adequadamente aproveitadas, transformando-as em rejeitos industriais. O setor de produção de biocombustíveis, como etanol e biodiesel, está entre os segmentos da agroindústria que mais geram biomassa como rejeito (DEMIRBAS, 2008). A produção de álcool a partir da cana-de-açúcar tem sido considerada, em escala mundial, como uma forma viável de produção de um possível combustível substituto dos combustíveis derivados de petróleo. De acordo com LORA e ANDRADE (2007), no Brasil, há 325 indústrias de álcool/açúcar que processam 426,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, gerando 121,15 milhões de toneladas de bagaço e palha. Em média, cada tonelada de cana-de-açúcar produz 150 kg de açúcar, 140 kg de bagaço e 140 kg de palha. Assim, a viabilidade econômica da produção de álcool pode ser otimizada agregando valor aos resíduos industriais oriundos do seu processo de produção. Na cadeia produtiva do

biodiesel também é gerado material lignocelulósico residual (palha, tronco, galhos, cascas e bagaço) proveniente das espécies oleaginosas como, por exemplo, soja, canola, mamona, algodão (ALBUQUERQUE et al., 2009), entre outras (ESCOBAR et al., 2008), das quais é extraído o óleo vegetal, principal matéria-prima do biodiesel (SILVA et al., 2009).

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. Isso implica auxiliar na redução da emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos da agroindústria, aumentando o potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, que surgiu em consequência do mecanismo de desenvolvimento limpo previsto no Protocolo de Kyoto (CARDOSO et al., 2008; SILVA et al., 2009).

De acordo com a EU-28 (União Europeia), a bioenergia, que inclui bioaquecimento, biocombustíveis para transporte e bioeletricidade, contribuirão à metade da meta de 20% de energia renovável da União Europeia para 2020. Em 2015, o consumo de bioenergia superou mais do dobro do consumo de óleos equivalentes em 2000. A aplicação principal da biomassa é na forma de calor. Precisamente, a biomassa lenhosa é responsável por cerca de 90% da energia primária fornecida anualmente, considerando todos os tipos de biomassa. Essa porcentagem representa cerca de 10% de toda a energia fornecida anualmente. Consequentemente, os materiais lignocelulósicos que incluem madeira e fibras vegetais são de importância para as necessidades futuras de energia. Devido a características inerentes como renovabilidade, alto rendimento e propriedades mecânicas específicas, os produtos de biomassa tem potencial para a aplicação em materiais compósitos (GIRIDHARAN,2019; NEVES et al., 2019a) ou como material principal para a produção de adsorvedores de óleos (LAZZARI et al., 2019). Adicionalmente, o crescimento das plantas reduz o CO<sub>2</sub> na atmosfera pela fotossíntese (PANG 2019; PROSKURINA et al., 2019; MONTICELI et al., 2020).

### 2.1.1 CELULOSE

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (ARAUJO et al., 2008). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Esta

unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009).

O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (ARAUJO et al., 2008; SILVA et al., 2009).

### 2.1.2 HEMICELULOSE

O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares (GABRIELI et al., 2010). A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. A hemicelulose é bastante hidrofílica, contém considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e GP (grau de polimerização) variando entre menos de 100 a no máximo 200 (YANG e WYMAN, 2008; SILVA et al., 2009).

### 2.1.3 LIGNINA

A lignina é o último dos principais componentes de materiais lignocelulósicos e está associada com a celulose e a hemicelulose. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (SILVA et al., 2009).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como uma espécie de “cimento” entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um

método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (JOHN E THOMAS, 2007; SILVA et al., 2009).

## 2.2 PIRÓLISE DAS FIBRAS VEGETAIS

A pirólise da biomassa lignocelulósica foi estudada extensivamente. Apesar de ocorrer alguns eventos simultâneos durante o processo de degradação, os principais componentes tendem a permanecer com suas características de degradação iniciais. Sabe-se que a hemicelulose em princípio contribui à estabilidade térmica e à absorção de água, a celulose possui um papel principal nos valores parâmetros de Arrhenius sendo também responsável pela faixa de maior degradação térmica e a lignina à “cauda” da curva de TG que é referente ao resíduo final do produto (YAO et al., 2008; CABEZA et al., 2015; ORNAGHI et al., 2019b). Portanto, a degradação térmica das fibras vegetais depende principalmente da composição química, que é diretamente influenciada por outros fatores, como condições climáticas e idade da biomassa, por exemplo. Nesse contexto, um conhecimento profundo da pirólise da biomassa, considerando cada componente, é extremamente importante para o desenvolvimento de novos e robustos modelos de degradação (ORNAGHI Jr. et al., 2020).

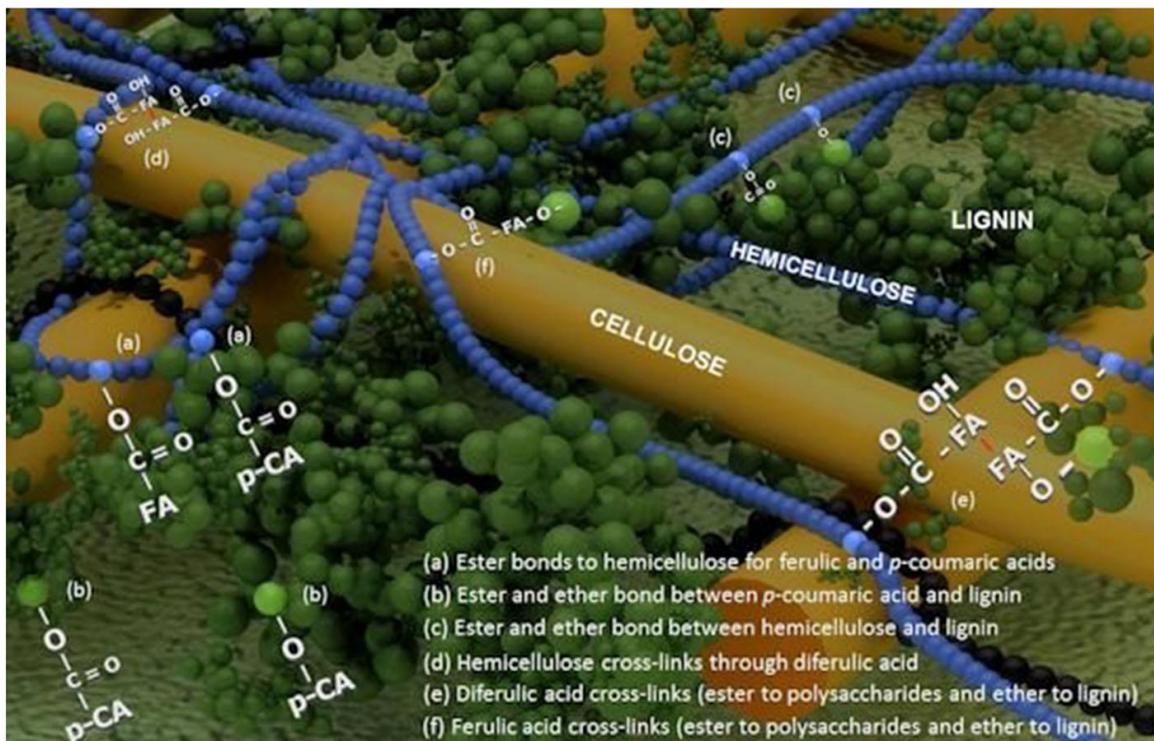
As interações celulose-hemicelulose e celulose-lignina durante a pirólise à temperatura de gasificação (800°C) foram investigadas por HOSOYA et al. (2007) com várias amostras de celulose combinadas com hemicelulose (glucomanano ou xilano) ou lignina de madeira. Com a variação entre os componentes, algumas interações podem ser observadas de maneira significativa, o que aconteceu por exemplo com a celulose-lignina, onde a lignina inibiu a polimerização térmica do levoglucosano formado a partir da celulose e propiciou a formação de produtos de baixo peso molecular de celulose com rendimento reduzido da fração de cinza; a celulose reduziu a formação secundária de cinza da lignina e otimizou a formação de alguns produtos derivados da lignina, incluindo o guaiacol, 4-metil-guaiacol e 4-vinil-guaiacol.

Em comparação, interações fracas foram observadas na pirólise da interação celulose-hemicelulose, já que as formações experimentais e estimadas não foram diferentes embora o rendimento (total) do alcatrão tendesse a diminuir ligeiramente com um pequeno aumento no rendimento do carvão em mistura. Esses resultados indicam que a interação celulose-hemicelulose não é significativa no rendimento do gás, alcatrão e cinzas. Por outro lado, na pirólise da celulose combinada com lignina de madeira, desvios mais

significativos foram observados entre o rendimento experimental e o estimado de frações de carvão e alcatrão; o rendimento da cinza diminuiu com o aumento do rendimento da fração de alcatrão pela mistura, e a composição do alcatrão foi afetada pela mistura celulose-lignina de madeira, comprovando que mesmo se as interações dos compostos não são significativas, efeitos consideráveis no comportamento da pirólise incluindo gás, alcatrão e formação de cinzas e a composição do produto foram obtidas entre a celulose e a lignina.

A complexidade das interações foi adaptada e representada por SANTIAGO et al. (2013) com a Figura 1, onde a estrutura física e ligações químicas entre os componentes da biomassa foram representadas.

**Figura 1** – Representação da estrutura física da biomassa mostrando as respectivas ligações químicas.



Fonte: SANTIAGO, 2013.

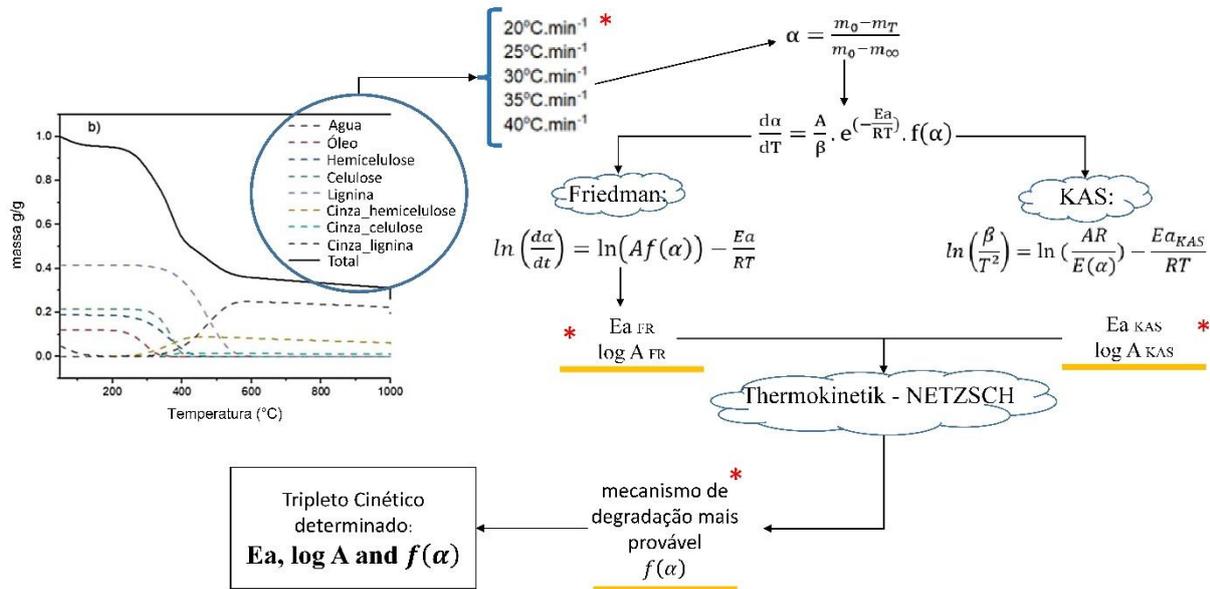
Ao observar a complexidade da composição biomássica, resulta plausível que o comportamento pirólítico não pode ser facilmente capturado pela adição dos componentes individuais. As espécies reativas que podem ser liberadas durante a pirólise rápida de biopolímeros individuais podem interagir de forma diferente. Assim, a distribuição do produto não seria o mesmo que uma simples sobreposição dos produtos de pirólise dos

componentes individuais (ORNAGHI Jr. et al., 2020).

CABEZA et al. (2015) desenvolveram um software onde as curvas de TG podem ser estimadas a partir dos dados da composição química inicial. A formação das cinzas da celulose, hemicelulose e lignina também foram avaliadas em função da temperatura. Com base no software e usando taxas de aquecimento distintas, cada componente (água, extratos, celulose, cinza da celulose, hemicelulose, cinza da hemicelulose, lignina, e cinza da lignina) pode ser individualmente estudadas sem uma “interferência” dos demais componentes. Esta abordagem é essencial, já que os componentes que tem uma grande resistência à degradação podem ser utilizados como barreira térmica em certos materiais poliméricos com ligações termicamente lábeis, dando mais valor agregado ao produto final. ORNAGHI et al. (2019b) aplicaram a ferramenta estatística F-test para estudar o mecanismo de degradação associado a três fibras lignocelulósicas diferentes (Rami, Juta e Kenaf) e os resultados indicaram uma reação auto catalítica como o mecanismo de degradação mais provável. O mesmo mecanismo de degradação foi identificado por CABEZA et al. (2015) seguindo diferentes procedimentos.

A degradação da celulose abrange celulose mais a cinza da celulose. E assim acontece com a hemicelulose e a lignina, em que a degradação dos componentes resulta em uma somatória de cinzas e voláteis – as cinzas permanecem na massa total enquanto que os voláteis não contribuem mais para a massa da fibra durante a pirólise. Portanto, uma contribuição significativa ao campo de estudo aqui contido é que os parâmetros de Arrhenius de cada componente presente na fibra lignocelulósica (incluindo água, extrativos e as respectivas cinzas para a celulose, hemicelulose e lignina) são estimados usando um modelo de degradação específico (reação de Waterloo) e as etapas são determinadas. Além disso, simulações dos mecanismos de degradação para componentes individuais e da curva de TG foram realizadas. O procedimento envolveu o ajuste de dados experimentais e identificação do mecanismo de degradação para estados sólidos teóricos mais comuns, simultaneamente, utilizando uma ferramenta estatística (F-test). As curvas de TG foram simuladas e os resultados foram discutidos separadamente para cada componente. O melhor ajuste para a curva de TG total apresentou três mecanismos de degradação que podem ser relacionados com celulose, hemicelulose e lignina. A cinza formada na degradação tem um papel importante por contribuir com os valores de energia de ativação. A figura 2 mostra um esquema representativo do procedimento utilizado no estudo mencionado (ORNAGHI et al., 2020).

**Figura 2** – Representação esquemática do procedimento utilizado para estimar os parâmetros de Arrhenius e o mecanismo de degradação mais provável.



\* Para cada componente (água, óleo, hemicelulose, celulose, lignina e cinzas)

Fonte: Adaptado de ORNAGHI Jr (2020).

## 2.3 MODELOS DE DEGRADAÇÃO

O estudo da cinética de degradação térmica, que envolve a compreensão dos parâmetros de Arrhenius (energia de ativação e fator pré-exponencial) e dos mecanismos de degradação é essencial para o avanço científico e tecnológico de novos modelos cinéticos da biomassa. Existe uma variedade de modelos que podem ser encontrados na literatura: modelos isoconversionais derivados e integrais, modelos estatísticos e modelos isoconversionais avançados. Esses métodos são baseados no comportamento das curvas de TG, considerando a perda de massa em função do tempo e temperatura e as reações envolvidas nas respectivas etapas de degradação, sendo que o primeiro considera o formato da curva para consolidar os mecanismos de degradação, enquanto o segundo considera parâmetros físico do comportamento do material que traria uma maior aproximação e possibilidade de modelagem de predição.

Métodos estatísticos simultaneamente comparam todos os modelos teóricos de degradação com as curvas experimentais. O modelo que melhor se ajustar às curvas é considerado o mecanismo de degradação mais provável. A utilização de métodos estatísticos para determinar o mecanismo de degradação mais provável foi investigado por ERCEG et al. (2018). Os autores utilizaram uma ferramenta estatística (F-test) para

determinar o mecanismo de degradação mais provável do poli (óxido de etileno) e constataram que o mecanismo de degradação mais provável foi o Avrami-Erofeev (tipo A), sendo que o processo ocorreu em uma única etapa (visualizado pela curva de DTG). OURIQUE et al. (2019) estudaram a cinética de degradação termo-oxidativa do poli(uretano-uréia) renovável obtido a partir de extratos de grãos de soja utilizando o F-test, e os resultados principais indicaram que um mecanismo de degradação de três etapas seria mais plausível em termos físicos para completar a avaliação estatística durante a simulação, do que os propostos na literatura baseada em outros métodos, sendo os mecanismos de degradação mais ocorrentes na biomassa a difusão, seguida por autocatálise. ORNAGHI Jr. et al. (2019a) estudaram a cinética de degradação térmica de elastômeros fluorados reforçados com nanofibras de carbono também utilizando o F-test. Os resultados sugeriram um processo de mecanismo de degradação autocatalítico de uma etapa induzido por impurezas residuais metálicas da produção de nanofibras de carbono, que aceleraram a degradação. Isso foi corroborado pelos menores valores de energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos para elastômeros fluorados puros, que mostraram uma dependência na celulose e a ordem de reação foi associada com hemicelulose. Além disso, as predições térmicas foram feitas utilizando temperaturas isotérmicas diferentes, baseadas nos parâmetros de Arrhenius, e o mecanismo de degradação entre 150 e 350 °C durante 150 minutos foi investigada. NEVES et al. (2019) estudaram a influência da modificação superficial do silano nas características da celulose microcristalina e, baseado no modelo de degradação proposto, a cinética parece seguir a ordem  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , independentemente do conteúdo de silano. Esse tipo de estudo é essencial porque permite que os procedimentos de ajuste livre de modelo sejam desenvolvidos para uma predição confiável das curvas de degradação térmicas baseadas em uma análise robusta e a verificação da consistência dos modelos, como os desenvolvidos por CABEZA et al. (2015) e ALI et al. (2017) (ORNAGHI et al., 2020).

Diferentemente dos métodos estatísticos que simultaneamente comparam todos os modelos teóricos disponíveis com as curvas experimentais, modelos isoconversionais utilizam o mecanismo (modelos mecanísticos) de degradação do monômero e propõe um modelo e a quantidade de etapas do processo de degradação. Alguns modelos são mais sensíveis à altas temperaturas (integrais) enquanto que outros ao sinal-ruído (derivados). ALI et al. (2017) estudaram a aplicação dos mecanismos (diferenciais e integrais) de modelo livre (model-free) e ajuste de modelo (model-fitting) de resíduos de casca de coco considerando reações paralelas independentes, e os resultados indicaram que a nucleação

de reação de ordem e os mecanismos de crescimento controlam a pirólise do estado sólido. O método integral foi considerado como o mais apropriado para o ajuste de dados experimentais à altas temperaturas em comparação ao método diferencial. Em todos os casos, é difícil separar o efeito de cada componente do outro pela sobreposição no domínio da temperatura específica. Mesmo para reações independentes em paralelo, onde cada componente é individualmente separado, os efeitos das cinzas correspondentes não foram considerados.

Uma alternativa para análise térmica de processos com múltiplas etapas e diferentes energias de ativação é a utilização de métodos isoconversionais avançados, como o método realizado por VYAZOVKIN e WIGHT (1999) que evita imprecisões associadas com aproximações analíticas da integral da temperatura. Este tipo de análise foi utilizado pelos autores para determinar a dependência da energia de ativação efetiva na conversão para dados da análise termogravimétrica isotérmica e não-isotérmica (dinâmica), e permitiu obter resultados consistentes apesar da complexidade da decomposição ( $\alpha \rightarrow 1$ ) onde a energia de ativação para a decomposição foi assignada a energia de ativação de sublimação, assim como para a decomposição inicial ( $\alpha \rightarrow 0$ ).

Esse trabalho tem por objetivo determinar a ocorrência de múltiplas etapas de degradação das fibras de Sisal, Buriti e Rami utilizando os parâmetros (energia de ativação e fator pré-exponencial) dos modelos cinéticos de Vyazovkin e comparando com o modelo isoconversional integral de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

### 3. METODOLOGIA

Antes da análise, as fibras de Buriti, Rami e Sisal podem passar por um processo de secagem para eliminação de água e aumento da estabilidade térmica. O comportamento térmico das fibras foi analisado após a secagem das mesmas a 105 °C por 1 hora. A Figura 3 mostra um esquema da parte inicial da metodologia.

**Figura 3** – Fluxograma esquemático do estudo realizado



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1. ENSAIOS REALIZADOS

#### 3.1.1. Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi efetuada utilizando um equipamento da marca “TA instruments”, modelo TGA-50 Shimadzu em uma atmosfera de N<sub>2</sub>. As análises (amostras de ~ 10 mg.) foram conduzidas de 25 a 900 °C em quatro taxas de aquecimento diferentes (5, 10, 20 e 40 °C min<sup>-1</sup>) (ORNAGHI JR et al., 2014).

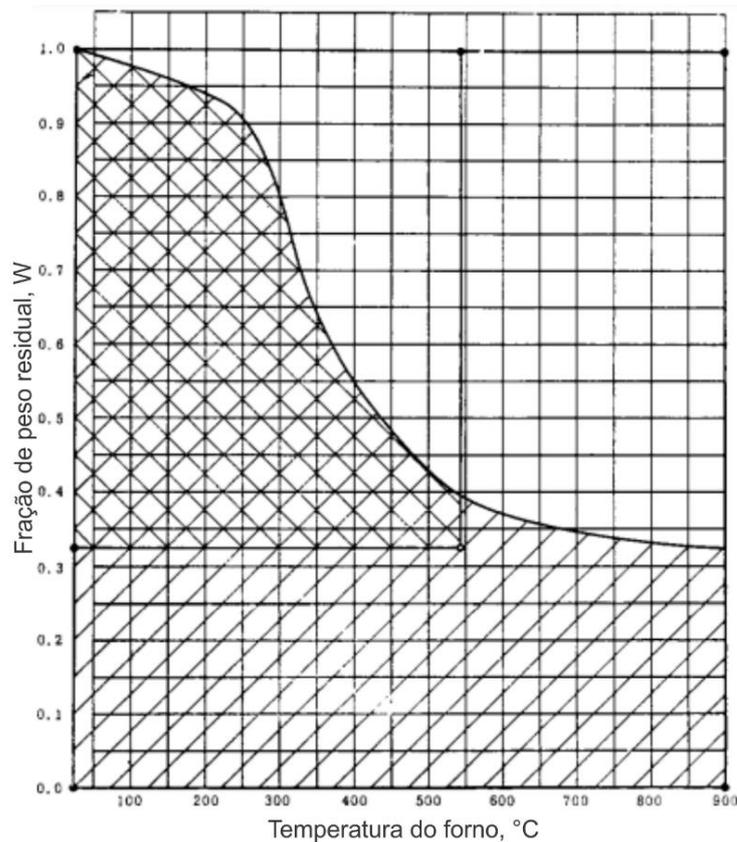
## 4. CARACTERIZAÇÃO

### 4.1. MODELO INTEGRAL DE DECOMPOSIÇÃO DE TEMPERATURA (IPDT)

A realização de análises termogravimétricos em atmosferas inertes é utilizado a anos como um método de predição da estabilidade térmica de polímeros experimentais, tal como foi realizado por DOYLE (1961), mediante o seu modelo Integral de Decomposição de Temperatura (IPDT).

Essencialmente, o IPDT foi desenvolvido somando os formatos das curvas dos dados normalizados obtidos do análise termogravimétrico efetuado na investigação, onde foram obtidas as áreas de termogramas da Figura 4:

**Figura 4** – Áreas de termograma estudadas pelo autor



Fonte: Adaptado de DOYLE (1961)

O IPDT finalmente pode ser calculado como:

$$IPDT (°C) = A * xK * (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A^* = \frac{S1 + S2}{S1 + S2 + S3} \quad (2)$$

$$K^* = \frac{S1 + S2}{S1} \quad (3)$$

Onde  $A^*$  é a área total da curva. Essa integração é obtida copiando a curva e os contornos da área plotada total em um papel, e logo cortando e pesando as peças em uma balança analítica. O pelo peso de toda a área retangular plotada,  $K^*$  corresponde a area com linhas duplamente cruzadas da Figura 4,  $T_f$  e  $T_i$  são as temperaturas de experimento final e inicial, respectivamente.

Teoricamente, maiores estabilidades térmicas levam a maiores valores de IPDT.

#### 4.2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Para a descrição dos parâmetros cinéticos de degradação, alguns métodos como o Flynn-Ozawa-Wall (FWO), Kissinger e Friedman podem ser aplicados com o intuito de relacionar o conteúdo dos principais componentes da fibra lignocelulósica com o comportamento térmico da fibra e o mecanismo de degradação.

O modelo isoconversional de FWO tem a vantagem da obtenção da determinação da energia de ativação sem que seja necessário conhecer a ordem da reação, pela presunção de que a função de grau de conversão  $f(\alpha)$  permanece constante para todos os valores de conversão  $\alpha$  em diferentes razões de aquecimento  $\beta$  (ARAÚJO et al., 2019). O cálculo nesse caso é efetuado pela equação (4):

$$\log \beta = \log \left( \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - \frac{0.4567E_a}{RT} \quad (4)$$

onde a inclinação da curva, representado por  $(-E_a/R)$  é determinado plotando  $\log \beta$  versus  $1/T$  em qualquer taxa de conversão dada.

No caso do método isoconversional de Vyazovkin, a presunção de um grau de conversão constante simplifica os procedimentos computacionais enquanto os valores de fatores mudam de forma correspondente com aumentos em o grau de conversão.

Para a aplicação da forma canônica do modelo de Vyazovkin, é assumido que a

notação para a versão em que a temperatura é um argumento da função termocinética:

$$g(\alpha) = \frac{A_a}{q_n} I(E_a, T_{a,n}) = \text{const} \quad (5)$$

No método isoconversional, os dados experimentais são analisados para vários graus de conversão assumidos,  $\alpha = \text{constante}$  obtida em taxas de aquecimento diferentes  $q_n = \text{variável}$ , e por tanto neste método  $A_a = \text{constante}$ , o que implica a equação (5) na seguinte forma:

$$J_n = \frac{I(E_a, T_{a,n})}{q_n} = \text{const} \quad (6)$$

De acordo com a suposição do método isoconversional, a somatória dos simpleses (6) é igual a:

$$\frac{J_1}{J_2} + \frac{J_2}{J_1} + \dots + \frac{J_1}{J_n} + \frac{J_n}{J_1} + \frac{J_2}{J_3} + \frac{J_3}{J_2} + \dots + \frac{J_2}{J_n} + \frac{J_n}{J_2} + \dots + \frac{J_{n-1}}{J_n} + \frac{J_n}{J_{n-1}} = N(N-1) \quad (7)$$

onde  $n$  se refere ao  $\alpha$  acima da curva de  $T$  para a taxa de aquecimento  $q_n$ , e  $N$  é a quantidade de taxas de aquecimento, de tal forma que  $n \leq N$ .

Para três taxas de aquecimento, marcadas como 2, 3 e 4, cada simplex deve ser igual a 2:

$$\frac{J_1}{J_2} + \frac{J_2}{J_1} + \frac{J_1}{J_3} + \frac{J_3}{J_1} + \frac{J_2}{J_3} + \frac{J_3}{J_2} = 3 \cdot 2 = 6 \quad (8)$$

A soma dos simpleses integrais (8), tomando em conta a taxa de aquecimento  $q_n$ , é registrada assumindo que:  $\frac{J_1}{J_2} = z_{12}$ ,  $\frac{J_1}{J_3} = z_{13}$ ,  $\frac{J_i}{J_j} = z_{ij} \equiv 1$ , e é escrito como,  $6 = 2 + 2 + 2$ , então o resultado obtido é:

$$\frac{(z_{12} - 1)^2}{z_{12}} + \frac{(z_{13} - 1)^2}{z_{13}} + \frac{(z_{23} - 1)^2}{z_{23}} = 0, \alpha = \text{const} \quad (9)$$

Entretanto, a equação (9) só é válida para a igualdade  $z_{12} = z_{13} = z_{23}$ . Na notação geral da equação (9) para a taxa de aquecimento  $N$ , o resultado é:

$$\sum_{j=i+1}^{j=N} \sum_{l=1}^{i=N-1} \frac{(z_{lj} - 1)^2}{z_{lj}} = 0 \quad (10)$$

onde  $E$  irá substituir  $E_a$ , que determina a relação para os dois primeiros ratios:

$$z_{12} = \frac{\frac{e^{-x_1}}{q_1 x_1} W(x_1)}{\frac{e^{-x_2}}{q_2 x_2} W(x_2)} \text{ onde } T_2 > T_1 \quad (11)$$

onde os polinomiais  $W(x_i)$  para as primeiras quatro ordens foram determinadas por SENUM E YANG (1977).

No caso mais simples, como por exemplo, na equação de Coats-Redfern, é suficiente assumir  $W(x_i) = \frac{1}{x_i} = \frac{RT_i}{E}$ , e após a operação logarítmica, o seguinte formato é obtido:

$$\ln \frac{q_2}{q_1} + 2 \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0 \quad (12)$$

Isso possibilita a determinação direta da energia de ativação  $E$  para um grau de conversão constante a partir da equação (13):

$$E = \frac{RT_1 T_2 \left( \ln \frac{q_2}{q_1} + 2 \ln \frac{T_1}{T_2} \right)}{T_2 - T_1}, \alpha = const \quad (13)$$

que geralmente é expressada como:

$$E = \frac{RT_i T_j \left( \ln \frac{q_j}{q_i} + 2 \ln \frac{T_i}{T_j} \right)}{T_j - T_i}, \alpha = const, j > i. \quad (14)$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

O comportamento térmico das fibras foi estudado de três maneiras distintas: i) primeiramente foi calculado o IPDT, ii) posteriormente foram discutidos os eventos de perda de massa das fibras e por último iii) a influência das taxas de aquecimento no comportamento térmico das fibras.

#### 5.1.1 Eventos de degradação

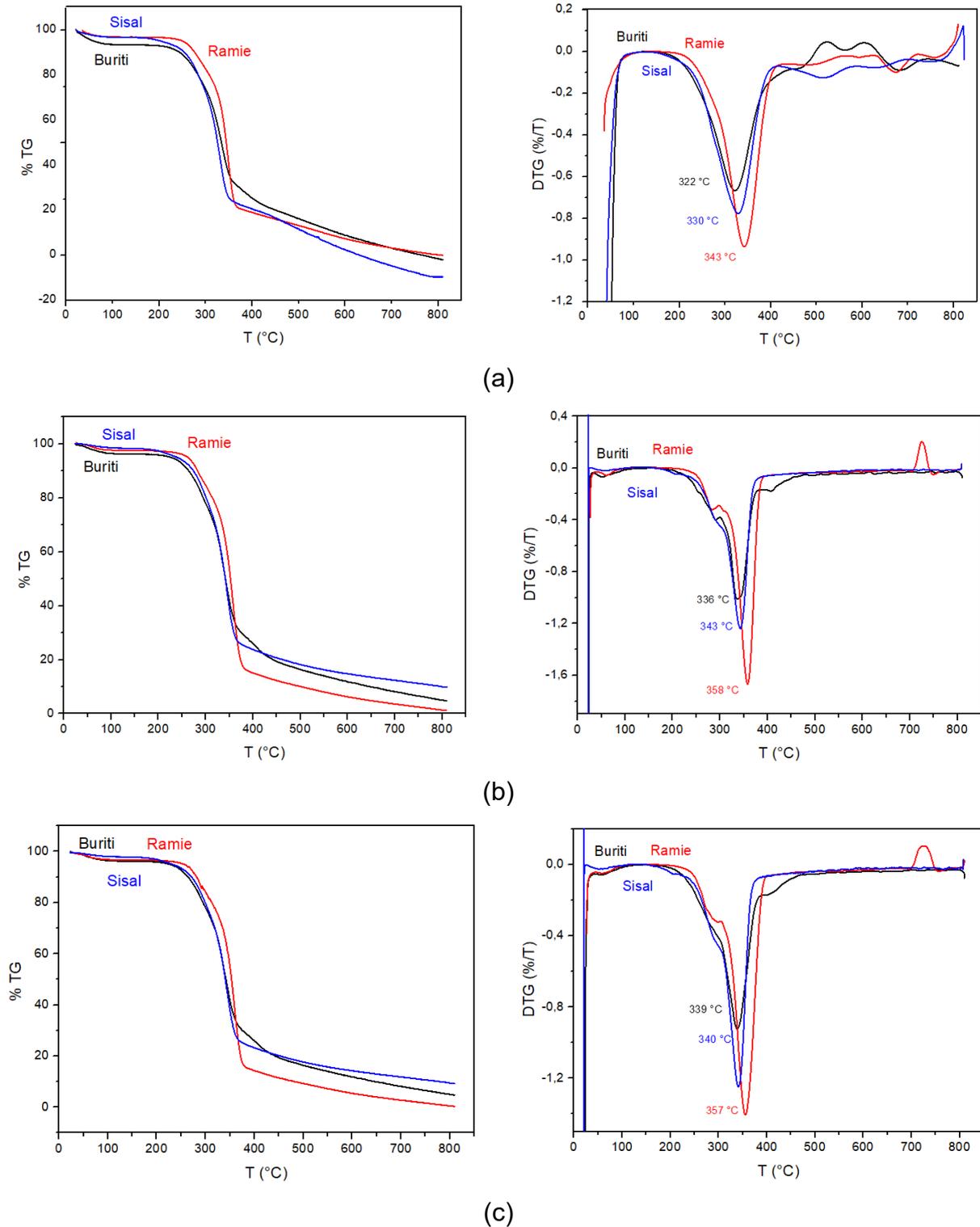
Com uma análise do comportamento global das fibras (similares para as três fibras), podem ser observados na Figura 5 dois principais eventos que são identificados com as curvas de DTG. Além do evento principal, observado pelo máximo da degradação na DTG, outro evento secundário identificado como um ombro do evento principal é observado. Esses eventos são atribuídos à degradação da hemicelulose e a celulose, respectivamente.

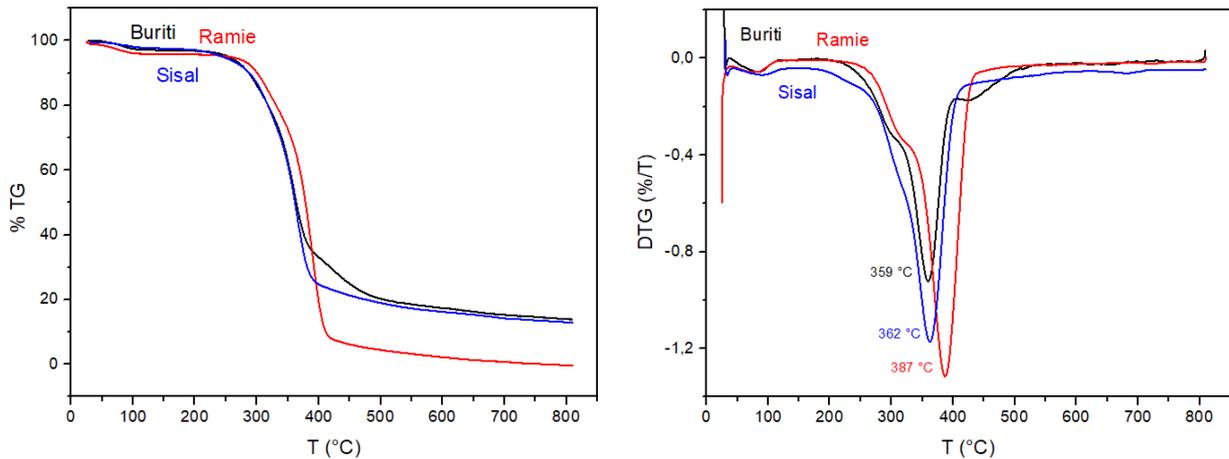
O primeiro evento observado ocorre ao redor de 100 °C, onde aproximadamente 2 – 4% do peso de todas as fibras foi perdida pela evaporação de componentes e extrativos que não foram eliminados pela secagem, como óleos que tem uma densidade maior que a água. Também é observado que o Buriti e o Sisal começam a degradar a temperaturas relativamente baixas, devido aos respectivos conteúdos de extrativos, já que eles volatilizam a temperaturas relativamente baixas. Nessa taxa de temperatura, a degradação associada com a celulose, pectina e a quebra das ligações glicosídicas entre a celulose e algumas partes da lignina podem ocorrer. A última etapa está associada com a  $\alpha$ -celulose e lignina. À medida que a análise se aproxima a temperatura de 280 °C é possível observar o evento secundário nos gráficos de DTG, mais pronunciados nas taxas de 10 e 20 °C/min, onde ocorre a taxa máxima de decomposição correspondente as ligações glicosídicas da celulose e pectina. Além disso, a secagem da fibra aumenta a estabilidade térmica aparente em aproximadamente 250 °C para o Sisal e o Rami.

Na faixa de temperaturas entre 330 a 390 °C ocorre a última etapa mais pronunciada, associada a degradação de  $\alpha$ -celulose e lignina presentes nas fibras. De acordo com ROMANZINI et al. (2012), a lignina se decompõe lentamente durante toda a faixa de temperatura. Entretanto, a decomposição mais pronunciada ocorre na terceira etapa de degradação (celulose). Considerando que as estruturas químicas das fibras estão arranjadas de forma diferente, eles se decompõem a temperaturas diferentes (REDDY et al. 2009). Após a etapa de degradação de  $\alpha$ -celulose e parte da lignina, é observado na

curva da fibra de Buriti que a degradação na parte final não ocorre devido a presença de anéis aromáticos na cadeia que confere uma maior estabilidade térmica.

**Figura 5** – Curvas de TG e DTG para as fibras de Buriti, Rami e Sisal nas taxas de (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min e (d) 40°C/min.





(d)

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 1 mostra a diferença nos valores máximos dos picos de DTG para cada fibra em suas respectivas taxas.

**Tabela 1** – Valores máximos dos picos de DTG.

FIBRAS	5 °C/min [°C]	10 °C/min [°C]	20 °C/min [°C]	40 °C/min [°C]
Buriti	322	336	339	359
Ramie	343	358	357	387
	330	343	340	362

Fonte: Elaborado pelo autor

De modo geral podemos ressaltar que alguns eventos são mais pronunciados em taxas menores como será melhor discutido na seção 5.1.3. Como pode ser observado na diferença de curvas, à medida que a taxa aumenta ocorre a diminuição de estímulo do material com relação a temperatura e, portanto, a resposta se torna defasada e os principais eventos se deslocam para maiores temperaturas.

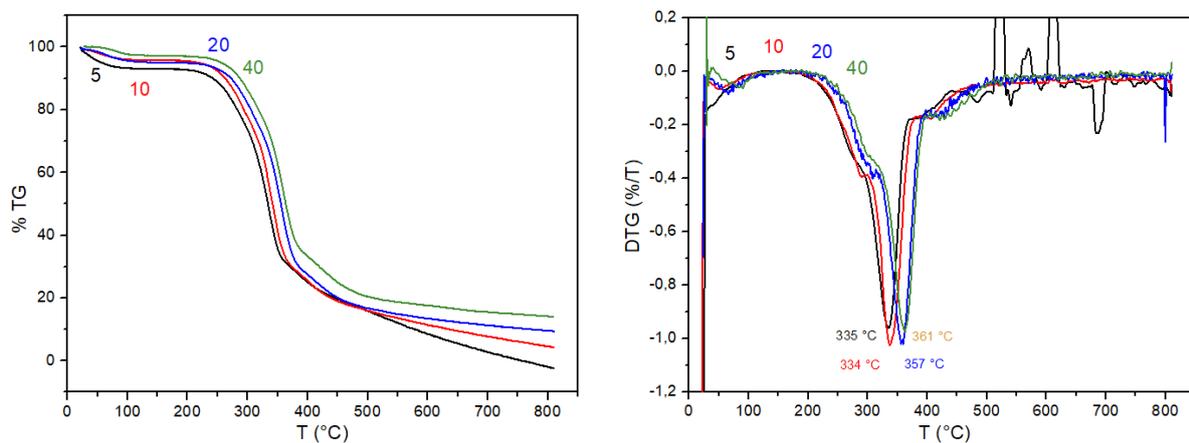
Finalmente podemos dizer que a estabilidade das fibras é relativa ao conteúdo e a complexidade de cada uma, e em todas as taxas é possível observar a estabilidade na sequência: Rami>Sisal>Buriti.

## 5.1.2 Influência da taxa

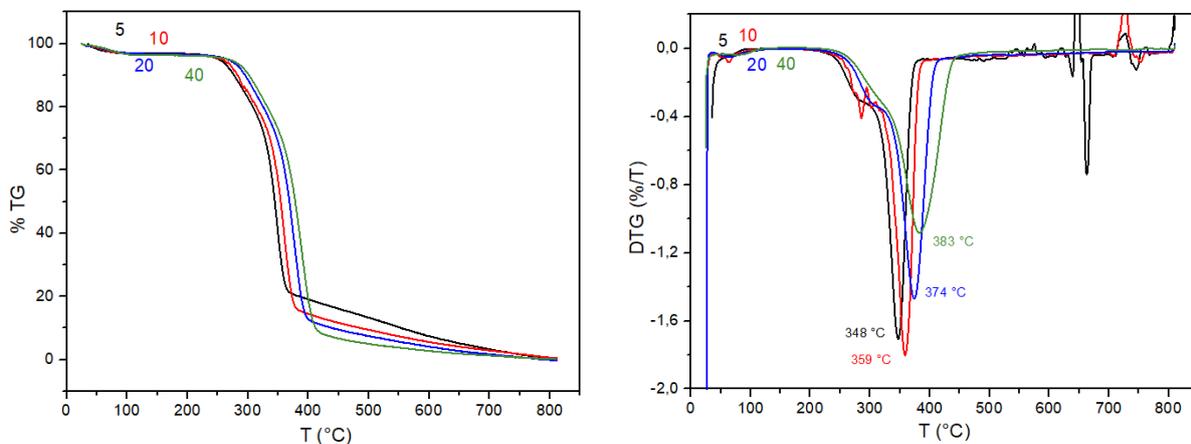
A influência das taxas de aquecimento em cada fibra pode ser observada na Figura 6, onde o aumento da taxa resulta em maiores deslocamentos pelo tempo de resposta que o material tem com essa diferença de temperatura, e os estágios principais de perda de massa ocorrem entre 250 e 350 °C.

Em relação ao evento principal, o menor deslocamento observado entre as diferentes taxas nas curvas de DTG indica uma maior resistência à temperatura da fibra, onde as cadeias estão se movimentando com menor facilidade e o evento é dificultado, indicando uma possível energia de ativação maior. O aumento de temperatura pode ocasionar distintas reações na fibra, dependendo das suas propriedades. Por exemplo, uma mudança mais abrupta significa que esse material é menos resistente a temperatura.

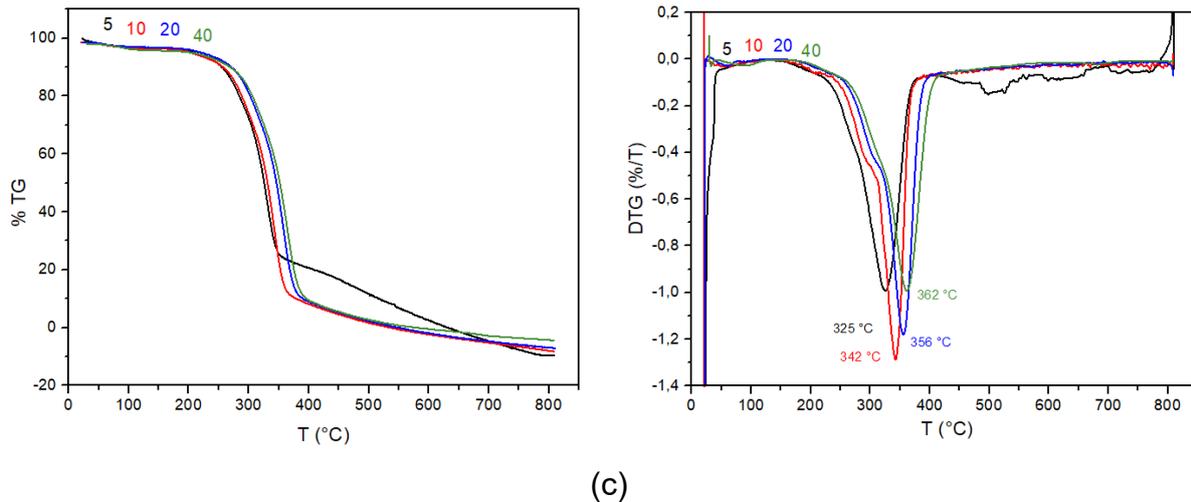
**Figura 6** – Curvas de TG e DTG em diferentes taxas de aquecimento para as fibras de (a) Buriti, (b) Rami e (c) Sisal.



(a)



(b)



Fonte: Elaborado pelo autor

Também podemos observar nos gráficos que um ombro é formado nas fibras ao redor de 300°C, decorrente da estabilidade da fibra que permite essa resposta às diferentes taxas de temperatura. Segundo YAO et al. (2008), a presença de conteúdo significativo de hemicelulose pode resultar no aparecimento de um ombro a 300°C nas curvas de DTG.

### 5.1.3 IPDT

O IPDT (calculado para a taxa de 10°C/min) mostrou os maiores valores para a fibra de Buriti (342,33 °C), seguindo pela fibra de Sisal (335,36° C), e por último a fibra de Rami (318,83 °C). Conforme inicialmente proposto por Doyle, o IPDT fornece pesos distintos para cada porção integrada da curva.

Quando aplicado para as fibras lignocelulósicas, uma vez que o processo de degradação é muito mais complexo do que o proposto inicialmente por Doyle para polímeros como o poliestireno, teflon e 6-6 nylon, valores que não condizem com a curva observada são obtidos. Se compararmos a estabilidade térmica do evento principal discutida na seção 5.1.1 (Rami>Sisal>Buriti) com os valores de IPDT, observamos que as estabilidades não seguem a mesma tendência e os resultados se invertem.

Esses valores não concordam com o comportamento em termos de estabilidade térmica discutidos a seguir, porque as amostras que possuem mais lignina, como o Buriti, possuem menor perda de massa no estágio final de degradação, levando a diferentes pesos das diferentes áreas estimadas pela equação proposta por Doyle.

## 5.2 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

As possíveis mudanças na cinética de degradação térmica para cada fibra foram calculadas com a ferramenta SoftwareX, onde os parâmetros de Arrhenius foram determinados pelos métodos de FWO e Vyazovkin para três faixas de temperaturas escolhidas.

Na primeira faixa foi avaliada a curva na sua totalidade, de 50°C a 800°C, na segunda faixa foi considerada a etapa onde ocorrem os eventos principais, de 100°C a 450°C, e na última faixa foi considerado o início dos eventos principais até o final da curva, de 100°C até 800°C.

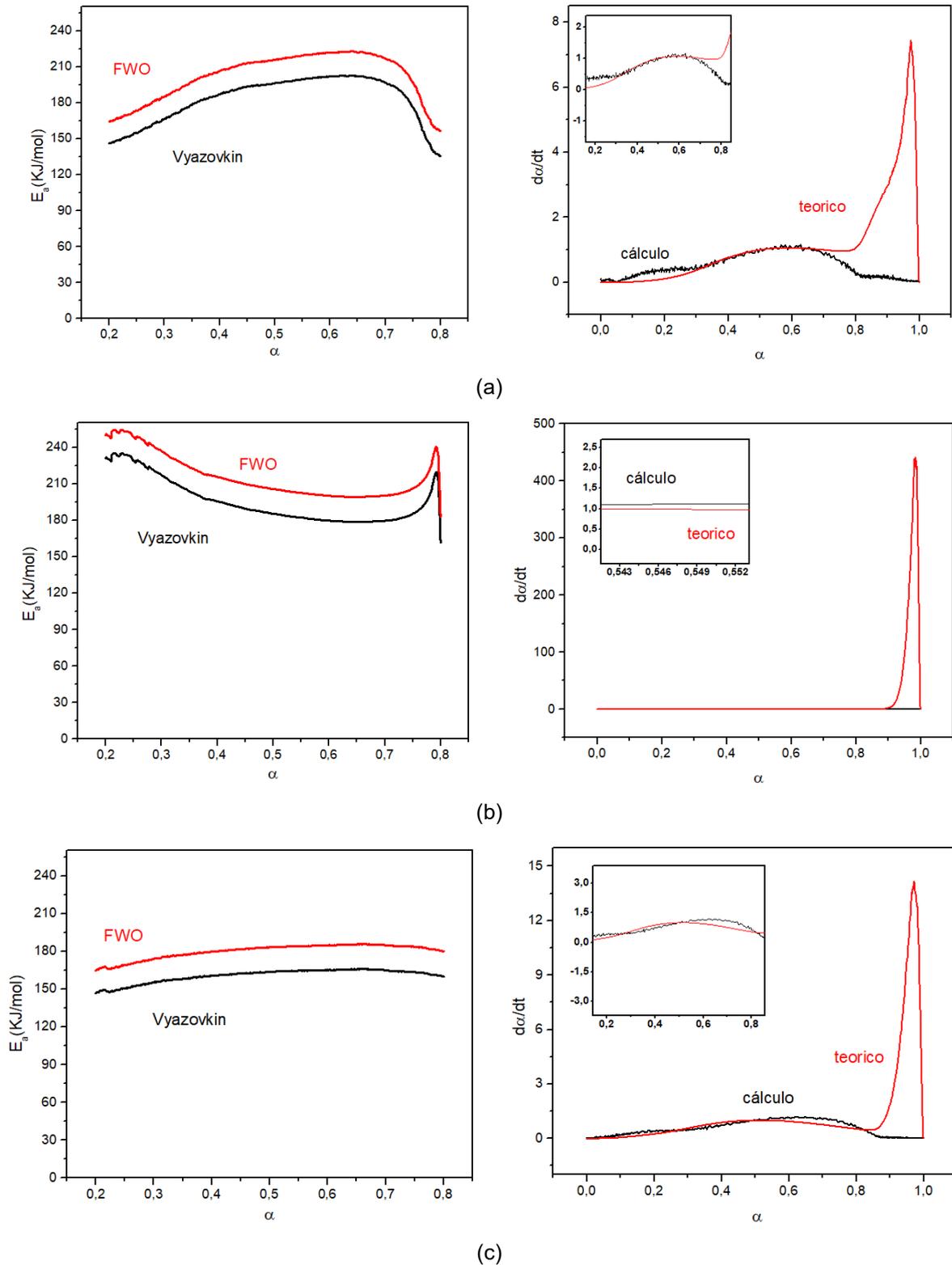
Na Tabela 2 são resumidos os resultados principais de 50°C a 800°C, na tabela Tabela 3 de 100°C a 450°C e na Tabela 4 para a faixa de 100°C a 800°C, onde são observados os valores da energia de ativação, os fatores pré-exponenciais, os parâmetros do modelo de reação e o erro relativo. Cada parâmetro será discutido por separado. As Figuras 8, 9 e 10 ilustram os gráficos resultantes das análises, onde a energia de ativação para os métodos de Vyazovkin e FWO é comparada com relação a conversão ( $\alpha$ ), assim como também as curvas de  $da/dt$  vs.  $\alpha$  dos resultados teóricos e práticos para determinar os erros relativos.

**Tabela 2** – Dados obtidos na faixa de 50°C a 800°C.

	Energia de ativação [KJ/mol <sup>-1</sup> ]		Fator pre- exponencial [S <sup>-1</sup> ]	Parâmetros do modelo de reação			Erro relativo [%]
	Vyazovkin	FWO		m	n	p	
Buriti	182,51	202,37	4701,32	0,1	1,99	0	10,4
Rami	195,24	215,74	13181,89	0,1	1,99	0	9,1
Sisal	160,45	180,07	70,91	0,1	1,99	0	3,22

Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 7** – Gráficos de comparação dos métodos de Vyazovkin e FWO, e dos resultados teóricos e experimentais na faixa de 50°C a 800 °C para as fibras de (a) Buriti, (b) Rami e (c) Sisal.



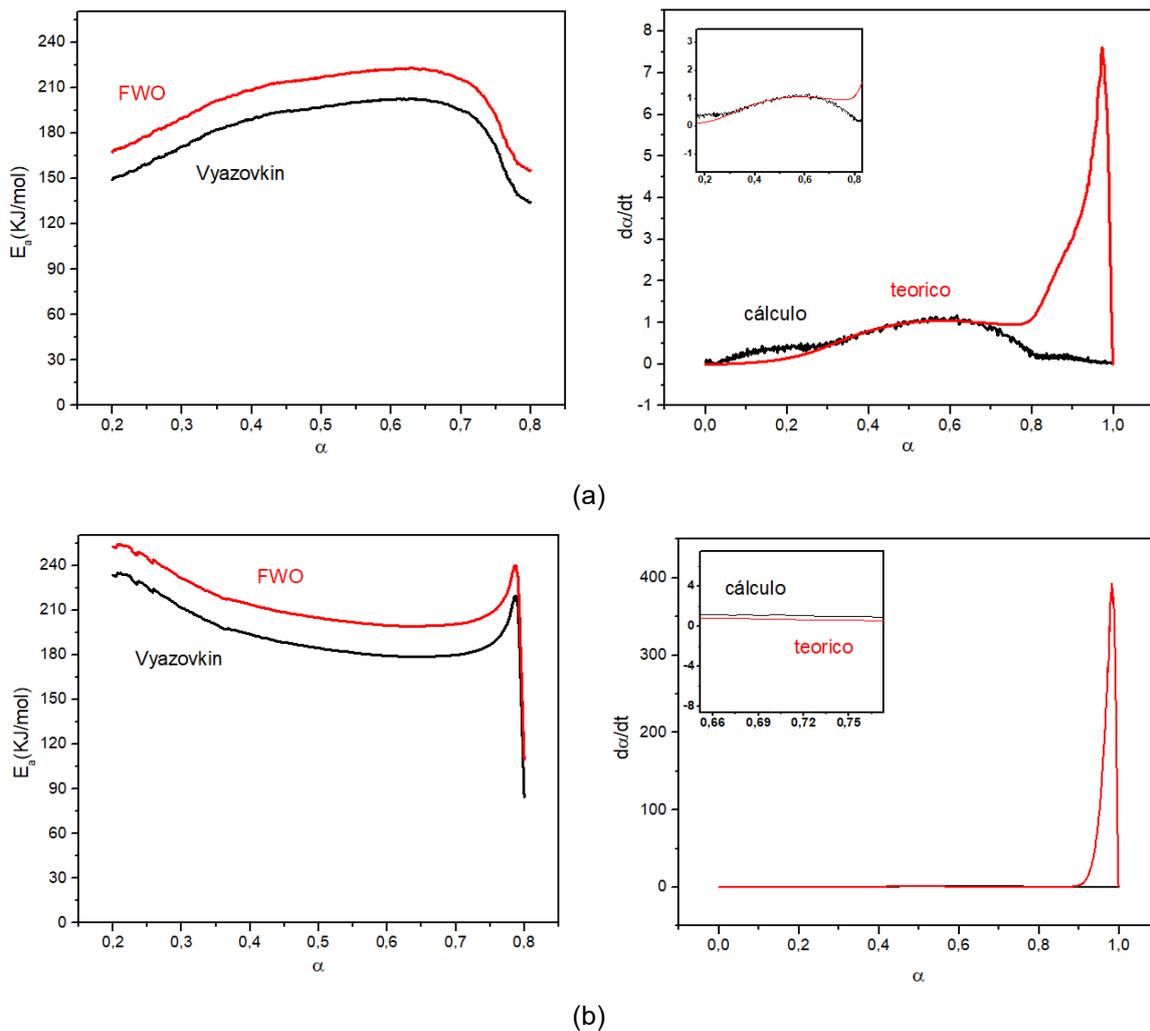
Fonte: Elaborado pelo autor

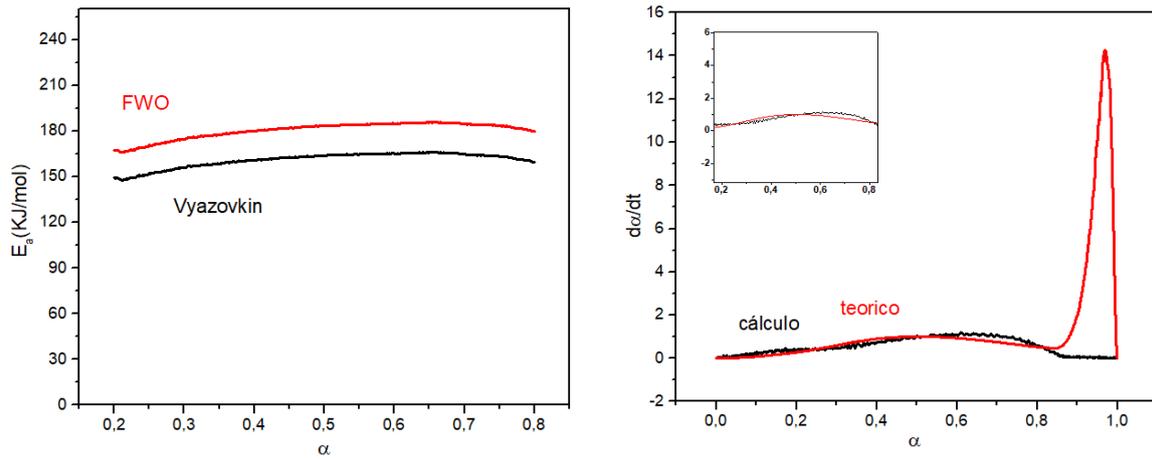
**Tabela 3** – Dados obtidos na faixa de 100°C a 800°C.

	Energia de ativação [KJ/mol <sup>-1</sup> ]		Fator pre- exponencial [S <sup>-1</sup> ]	Parâmetros do modelo de reação			Erro relativo [%]
	Vyazovkin	FWO		m	n	p	
Buriti	183,36	203,28	5423,93	0,1	1,99	0	10,1
Rami	193,27	213,84	8933,73	0,1	1,99	0	9,49
Sisal	160,7	180,34	73,54	0,1	1,99	0	3,03

Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 8** – Gráficos de comparação dos métodos de Vyazovkin e FWO, e dos resultados teóricos e experimentais na faixa de 100°C a 800 °C para as fibras de (a) Buriti, (b) Rami e (c) Sisal.





(c)

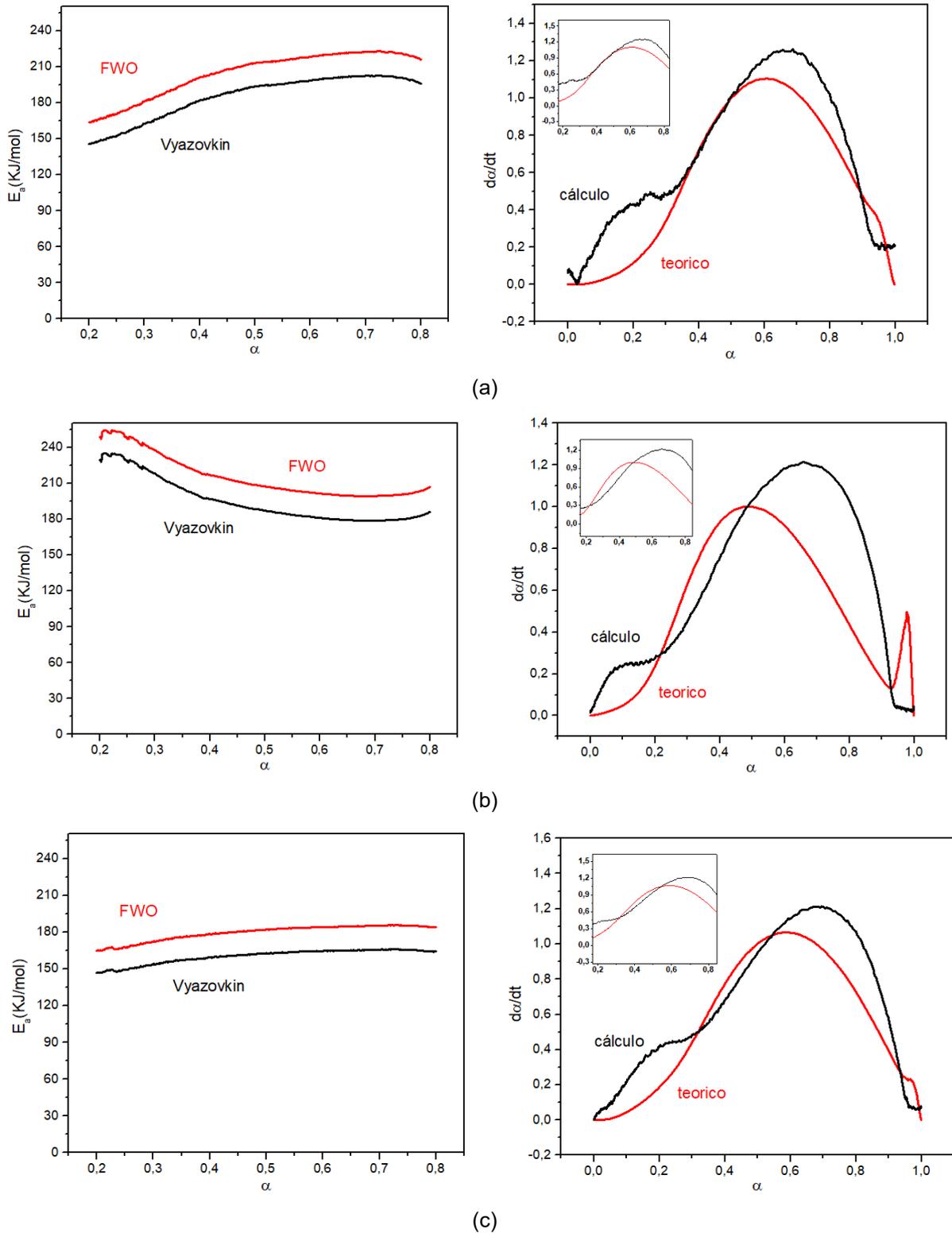
Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 4** – Dados obtidos na faixa de 100°C a 800°C.

	Energia de ativação [KJ/mol <sup>-1</sup> ]		Fator pre- exponencial [S <sup>-1</sup> ]	Parâmetros do modelo de reação			Erro relativo [%]
	Vyazovkin	FWO		m	n	p	
Buriti	184,73	204,39	7457,56	0,10	1,71	0	9,61
Rami	194,61	215,08	13081,73	0,10	1,99	0	9,15
Sisal	160,00	179,49	77,66	0,30	1,56	0	3,53

Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 9** – Gráficos de comparação dos métodos de Vyazovkin e FWO, e dos resultados teóricos e experimentais na faixa de 100 a 450 °C para as fibras de (a) Buriti, (b) Rami e (c) Sisal.



Fonte: Elaborado pelo autor

O comportamento com maior linearidade e proximidade entre as curvas teóricas e práticas na curva  $d\alpha/dt$  vs.  $\alpha$  é observado para  $\alpha = 0,2$  a  $0,8$ , que é a faixa pré-determinada escolhida para análise e indicada pelo software devido aos erros intrínsecos nas taxas de conversão menores que  $0,2$  e maiores que  $0,8$ . As faixas fora da predeterminação refletem os múltiplos processos que ocorrem na fibra pela sua complexidade. Para valores de  $\alpha < 0,2$  por exemplo é observada uma inconstância muito grande entre os valores teóricos e práticos devido aos processos de sublimação, evaporação e degradação que ocorrem na primeira faixa. Para valores de  $\alpha > 0,8$ , a variação é referente a extrativos remanescentes da amostra, como cinzas da hemicelulose e celulose que afetam os processos de degradação posteriores a ele, e no final da faixa quando todos os eventos concluírem ainda afetam o resultado final.

A tendência linear das curvas de  $E_a$  vs.  $\alpha$  na faixa de conversão  $\alpha = 0,2 - 0,8$  também foi obtido por YAO et al. (2007), onde a energia de ativação permaneceu sem mudanças ou com leves mudanças à medida que o processo de decomposição térmica avançava nas fibras após do estágio inicial, para logo permanecer constante até alcançar o valor de  $\alpha = 0,6$ . Os autores concluíram que o aumento da energia de ativação após  $\alpha = 0,2$  implicou uma possível aceleração do processo de decomposição principal, que está se aproximando ao equilíbrio no estágio inicial. Finalmente, os valores moderados de desvio padrão para a energia de ativação implicam que o mecanismo de degradação (ou a unificação dos mecanismos múltiplos de reação) para as fibras permaneceram sem mudanças para todo o intervalo de conversão selecionado e pode ser atribuído as baixas temperaturas, que nesse caso foram de  $310^\circ\text{C}$ .

O fator pré-exponencial ( $A$ ) é usado normalmente como parâmetro de ajuste, e não representa para esses sistemas algum significado físico e não é considerado para representar o mecanismo de reação, mas ele é utilizado na equação de Arrhenius para a determinação de  $d\alpha/dt$ , onde temos nas Equações 15 e 16 as expressões fundamentais dos métodos analíticos para o cálculo de parâmetros cinéticos em base aos dados do TGA:

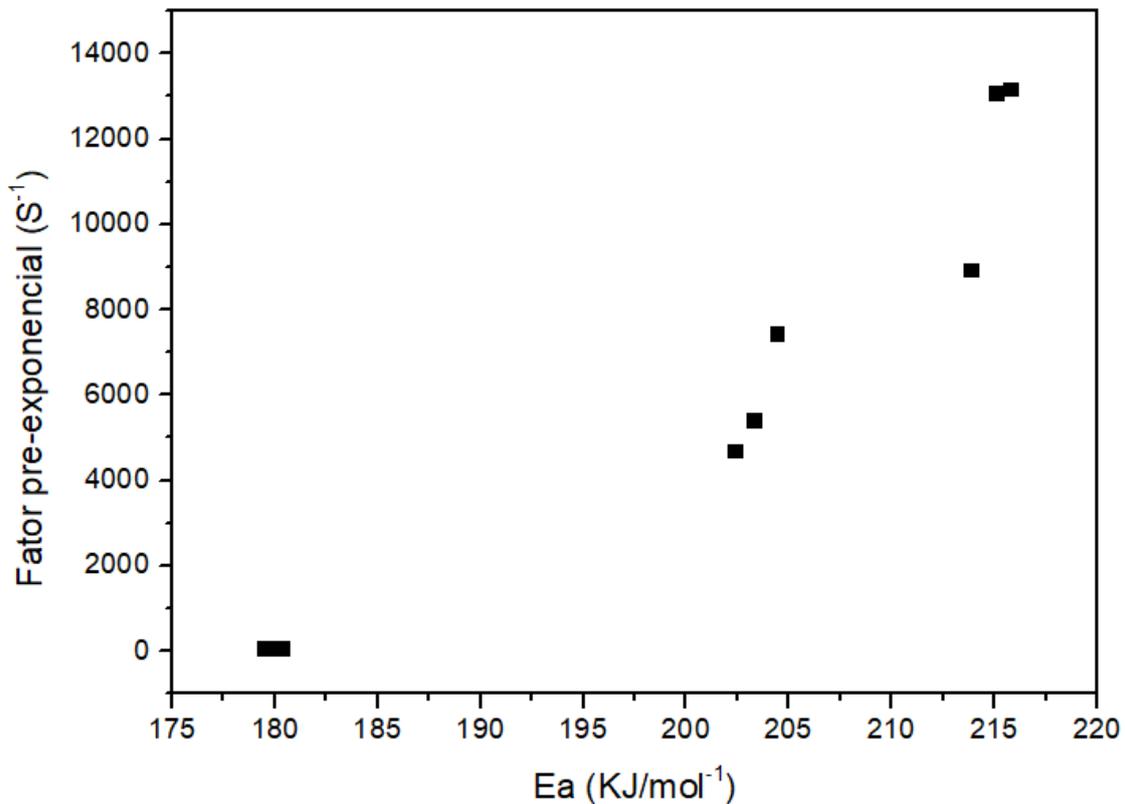
$$d\alpha/dt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (15)$$

$$d\alpha/dt = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (16)$$

onde  $E$  se refere a energia de ativação aparente (KJ/mol),  $A$  é o fator pré-exponencial (min

<sup>1</sup>), e  $T$  é a temperatura absoluta. Também é observado na Figura 10 um efeito compensatório do fator pré-exponencial com a energia de ativação, onde existe uma tendência dos valores aumentarem em relação ao outro.

**Figura 10** – Efeito compensatório entre a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os parâmetros de modelo de reação indicam que o processo ocorreu de maneira difusional, como foi estudado por SESTAK e BERGGREN (1971). Os autores analisaram as reações do estado sólido em temperatura crescente, e chegaram a descrições matemáticas de mecanismos possíveis no estado sólido, onde os mecanismos tem relação direta com os parâmetros de modelo  $m$ ,  $n$  e  $p$ . Com essas descrições, chegaram a combinações de parâmetros ilustrados na Tabela 5, onde o nosso resultado somente pode ser compatível com o processo de difusão, já que temos os valores de  $p=0$  em todos os casos, então só teremos combinações de  $n$  e  $m$ .

**Tabela 5** – Modelos de reação para as distintas combinações de parâmetros.

Combinação de			Modelo de reação
m	n	p	
○	○	○	Reação de limite de fase
○	X	○	Reação de limite de fase (reação de decaimento unimolecular)
X	○	○	Nucleação, crescimento linear do núcleo, difusão lineal
○	○	X	Difusão
X	X	○	Nucleação, últimos estágios de crescimento lineal do núcleo
○	X	X	Crescimento do núcleo
X	○	○	Injustificado
X	X	X	Qualquer caso complicado, injustificado

Fonte: Elaborado pelo autor

É importante salientar que estudos mais recentes demonstram que outros mecanismos mais complexos como autocatalítico ou quebra de cadeias vêm sendo implementados para estes tipos de materiais e parecem corroborar com o mecanismo difusional obtido neste estudo. Fisicamente, o calor fornecido pelo equipamento entra em contato primeiramente através da superfície da amostra e depois esse calor migra por difusão até o centro da mesma. Após esse processo difusional ocorrer, quando as primeiras cadeias são quebradas, as mesmas aceleram o processo posterior de degradação por apresentarem uma velocidade maior, gerando assim um processo autocatalítico.

Os últimos valores tabelados são do erro relativo (%), e um valor menor a 10% indica um processo de uma única etapa (KERCHE et al., 2022). Apesar dessa afirmação, é possível observar um valor maior a 10 para a fibra de Buriti quando foi analisada a curva em sua totalidade, mas não quando a análise foi feita na faixa das etapas principais. Isso significa que o valor não necessariamente vai se referir a uma múltipla etapa, mas sim a influência que os extrativos e componentes de baixa massa molar podem exercer nos resultados globais dos parâmetros, podendo ser referente aos eventos de evaporação, sublimação, entre outros. Portanto, apesar da complexidade das interações deste tipo de material, a única etapa de degradação observada utilizando o método de Vyazovkin se deve principalmente à celulose. Se houvesse um outro componente que promovesse um processo de degradação distinto da celulose, uma diferença do erro relativo seria esperada

na faixa de temperatura analisada.

## **6. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O processo de materiais com estruturas complexas contendo diferentes componentes se mostrou ser dependente principalmente da celulose. A influência principal da hemicelulose se mostra nos estágios iniciais da degradação e na absorção de água, enquanto que a lignina não mostrou influência significativa na cinética de degradação.

Esse estudo demonstrou que ao menos que os componentes presentes possuam interações e/ou componentes com características de degradação cinéticas bem distintas, o principal fator contribuidor para o cálculo cinético será aquele cujo composto terá a maior quantidade presente.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE Jr., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends **Renewable Energy**, v. 34, n. 3, p. 857-859, 2009.
- ARAÚJO, E. C.; BOSCHI, R. F.; DOMINGUES, M. G.; NUNES, L. E.; SILVA, A. C.; FIDEL, J. A. Determinação dos parâmetros cinéticos e simulação computacional do perfluoropoliéter (PFPE) empregado como lubrificante sintético. **Quimica nova**, v. 42, n. 7, p. 760-767, 2019.
- ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural À bres: Coupling agent effect. **Polym Degrad Stab**, v. 93, n. 10, p 1770, 2008.
- CARDOSO, A. A. MACHADO, C. M.D. e PEREIRA, E.A. **Biocombustível, o mito do combustível limpo**. Disponível em <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/03-QS-3207.pdf>. Acesso em: 01 mai. 2022.
- CONAB. Companhia Nacional de abastecimento. **Conjuntura especial**. Disponível em: [https://www.conab.gov.br/uploads/arquivos/16\\_07\\_28\\_17\\_46\\_03\\_Sisal\\_conjuntura\\_jul\\_2016.pdf](https://www.conab.gov.br/uploads/arquivos/16_07_28_17_46_03_Sisal_conjuntura_jul_2016.pdf). Acesso em: 25 abr. 2022.
- CONAB. Companhia Nacional de abastecimento. **Boletim da biodiversidade**, v. 1, n. 1, 2017.
- CORREA, C. A., FONSECA, C. N. P., NEVES, S., RAZZINO, C. A., HAGE, E. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13 n. 3, p. 154-165.2003
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, 2008.
- DOYLE, C. D. Estimating termal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. **Analytic chemistry**, v. 33, p. 77-79, 1961.
- ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YANEZ, E. F. C.; ALMAZAN, O. Biofuels: Environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2008. Disponível em: doi:10.1016/j.rser.2008.08.014. Acesso em: 01 mai. 2022.
- GABRIELII, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L. Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen Wood. **Carbohydrate Polymers** v. 43, p. 367-374, 2010.
- GIRIDHARAN, R. Preparation and property evaluation of glass/Rami fibers reinforced epoxy hybrid composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 167, p. 342-345, 2019.
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin

interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 80, p. 118-125, 2007.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate polymers**, n. 71, p. 743, 2008.

KERCHE, E. F.; NEVES, R. M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J.; SCHREKKER, H. S. The influence of ionic liquid concentration on microcrystalline cellulose modification. **Carbohydrate polymer technologies and applications**. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100211>. Acesso em: 13 jul. 2022.

LAZZARI, L. K.; ZAMPIERI, V. B.; NEVES, R. M.; ZANINI, M.; ZATTERA, A. J.; BALDASSO, C. A study on adsorption isotherm and kinetics of petroleum by cellulose cryogels. **Cellulose**, v. 26, p. 1231–1246, 2019.

LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Disponível em: doi:10.1016/j.rser.2007.12.004. Acesso em: 29 abr. 2022.

MONTICELLI, F. M.; NEVES, R. M.; ORNAGHI, H. L. **Using an artificial neural network (ANN) for prediction of thermal degradation from kinetics parameters of vegetable fibers**. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03684-2>. Acesso em: 27 abr. 2022.

ORNAGHI JR, H. L.; ALVES, F. C.; BIANCHI, O.; DA SILVA, J. V.; PETZHOLD, C. L. **Simulação da cinética de degradação de diferentes tipos de fibras vegetais: mecanismo de degradação autocatalítico**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/337392395>. Acesso em: 20 jun. 2022.

ORNAGHI JR, H. L.; POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C. Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers. **Cellulose**, v. 21, p. 177-188, 2014.

ORNAGHI JR, H. L.; ORNAGHI, F. G.; NEVES, R.; MONTICELI, F. Mechanisms involved in thermal degradation of lignocellulosic fibers: a survey based on chemical composition. **Cellulose**, v. 27, p 4949–4961, 2020.

PANG, S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, v. 37, n. 4, p. 589-597, 2019.

PROSKURINA, S.; JUNGINGER, M.; HEINIMÖ, J.; TEKINEL, B.; VAKKILAINEN, E. **Global biomass trade for energy— Part 2: Production and trade streams of wood pellets, liquid biofuels, charcoal, industrial roundwood and emerging energy biomass**. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/bbb.1858>. Acesso em: 28 abr. 2022.

REDDY, K. O.; MAHESWARI, C. U.; REDDY, D. J. P.; RAJULU, A. V. Thermal properties of Napier glass fibers. **Mater Res**, v. 15, p. 415-420, 2012.

ROMANZINI, S.; ORNAGHI JR, H. L.; AMICO, S. Z.; ZATERRA, A. J. Preparation and characterization of RamiRamiRamie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid

composites. **Mater Res**, v. 15, p. 415-420, 2012.

SANTIAGO, R.; RIOS, J. B.; MALVAR, R. A. Impact of cell wall composition on maize resistance to pests and diseases. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 4, p. 6960–6980, 2013.

SANTOS, R. A.; BRANDÃO, W. **Territorio Sisal**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/> . Acesso em: 25 abr. 2022.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARAES, J. L.; WYPCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites Part A Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, 2007.

SENUM, G. I.; YANG, R. T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. **Journal of thermal analysis**, v. 11, p. 445-447, 1977.

SESTAK, J.; BERGGREN, G. **Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures**. Institute of solid state physics of the Czech Academy of sciences, Prague, 1971.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009 YANG, B.; WYMAN, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5756-5762, 2008.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate. **Chemistry of materials**, v. 11, n. 11, p. 3386-3393, 1999.

