

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA ACÁCIA NEGRA POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Fabiano de Souza Mello¹, Aline dos Santos Stolz², Fernando Dal Pont Morisso¹, Carin von Mühlen², Angela Beatrice Dewes Moura¹ e Izabel Cristina Riegel²

RESUMO

No Brasil, a acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) é plantada para fins comerciais, obtendo-se tanino, a partir da casca (teor acima de 40% em base seca), bem como celulose, madeira aglomerada e carvão vegetal. Neste trabalho, estudou-se o processo de pirólise da madeira de acácia negra através de análise termogravimétrica (TGA) e ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A primeira técnica determina a perda de massa da amostra, enquanto a segunda determina os fluxos de calor dos eventos térmicos, ambas durante um programa controlado de aquecimento. Os ensaios foram executados a partir da temperatura ambiente até 900°C no TGA e da temperatura ambiente até 500°C no DSC, sob atmosfera inerte (N₂), empregando-se uma taxa de aquecimento de 10C.min⁻¹. A variável empregada foi o fechamento ou não da célula porta-amostra durante o aquecimento, objetivando-se avaliar os efeitos da difusão dos gases no processo de pirólise da amostra. Comparando-se os resultados obtidos via TGA e DSC, concluiu-se que a madeira de acácia negra perde água em torno de 70°C, segundo um evento endotérmico, e que a pirólise dos materiais ligno-celulósicos ocorre acima de 370°C, exotermicamente. O fechamento da célula porta-amostras desloca a ocorrência do processo de pirólise dos materiais ligno-celulósicos para temperaturas maiores, assim como o evento de perda de água também é afetado no mesmo sentido. Ou seja, a não-difusão de gases ocasiona o deslocamento das reações exotérmicas. Este estudo contribui para uma melhor compreensão dos processos de pirólise da acácia negra, levando ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

Palavras-chave: Acácia Negra. Pirólise. Termogravimetria. DSC.

¹Grupo de Pesquisa em Tecnologia e Gerenciamento Ambiental.

²Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental da Feevale. E-mail: izabelriegel@feevale.br.

ABSTRACT

The present work aimed at investigating the conditions used in the measurements of the pyrolysis process of *Acacia mearnsii* De Wild. wood. The pyrolysis behavior was experimentally investigated through thermogravimetry (TGA) and differential scanning Calorimetry (DSC). The heat of pyrolysis varied according to the experimental conditions: opened *versus* closed systems. It was concluded that the acacia wood loses water around 70°C, according to an endothermic event and that the pyrolysis of lingo-cellulosic materials occurs above 370°C, exothermically. Closed systems shift the events to higher temperatures since the presence of the lid prevents the evaporation and diffusion of primary volatiles, promoting secondary char formation reactions. The obtained results contribute to better understand the 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. DSC.

INTRODUÇÃO

A acácia negra é uma das principais espécies florestais plantadas no Estado do Rio Grande do Sul, tendo uma grande importância econômica no Brasil, situando-se logo após as espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Desde a sua introdução no Rio Grande do Sul, em 1918, por Alexandre Bleckmann, a acácia negra passou a receber grande atenção por parte dos acacicultores. Em 1929, foram realizados os primeiros plantios florestais com objetivos comerciais no município de Estrela, RS (OLIVEIRA, 1960; 1968). As acácias habitam as regiões tropicais e subtropicais da América, África, Ásia e Austrália, entretanto, não ocorrem nas floras da Europa e da Nova Zelândia. Existem aproximadamente 700 a 800 espécies do gênero *Acácia*, ocorrendo naturalmente nas savanas e nas regiões da Austrália, África, Índia e América. Boa parte das espécies tem a forma de árvores e arbustos perenifólios e muitas também suportam períodos secos prolongados (CALDEIRA et al., 1998; LAMPRECHT, 1990).

A contribuição ambiental da acácia negra deve-se ao fato de caracterizar-se como recuperadora de solos pela capacidade simbiótica, permitindo a reposição de nitrogênio ao solo, contribuindo na formação de cobertura florestal devido ao seu rápido crescimento e fácil propagação. Desde o início do século passado, a acácia negra é cultivada em escala comercial. O principal produto florestal obtido é o tanino, obtido da sua casca e utilizado mundialmente no curtimento de couros e peles, entre outros. Um outro produto de importância comercial é o carvão vegetal, obtido a partir da pirólise da madeira do tronco dessas árvores, após o descascamento. A produção do carvão vegetal de acácia negra representa uma fonte de renda extra para a agricultura familiar desta região da qual depende um grande número de famílias. A produção desse carvão ainda é realizada de forma rudimentar, em fornos de barro e tijolos, baseada em conhecimentos empíricos que variam de produtor a produtor. A busca de um melhor entendimento do processo de carbonização (ou pirólise) tem sido a motivação deste trabalho.

A devolatilização é o primeiro passo para a produção de carvão vegetal por processos térmicos. Nessa etapa, é produzida uma grande quantidade de componentes voláteis. O comportamento do material de biomassa, durante a devolatilização, é resultado da soma dos comportamentos dos componentes individuais da biomassa: celulose, hemicelose e lignina (BIAGINI et al. 2006).

Vários autores (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; LIANG; KOZINSKI, 2000; NAKAI et al., 2007; GÓMEZ, 2004; LIN, 2006; RATH et al., 2003; SKODRAS, 2006) descrevem a pirólise de materiais

ligno-celulósicos como sendo a soma de reações independentes das macromoléculas constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. Para cada macromolécula existe um modelo cinético de duas reações. Assim, a pirólise da madeira pode ser representada pelo modelo apresentado na **Figura 1**.

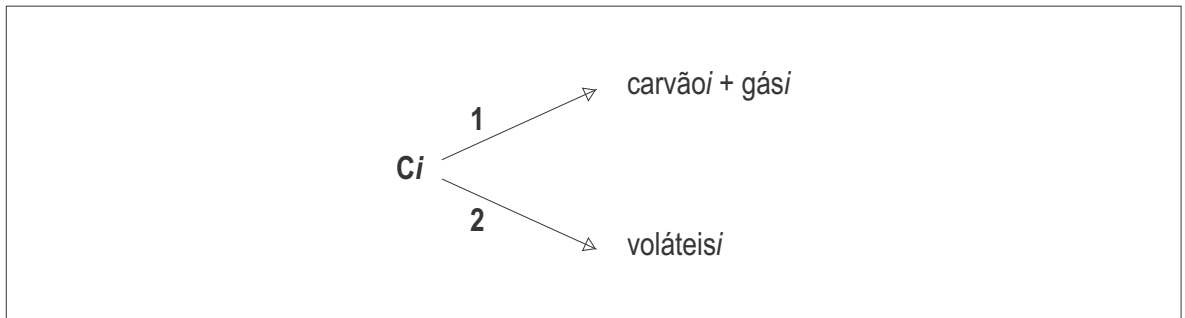


Figura 1: Representação esquemática das reações de pirólise de materiais ligno-celulósicos (RATH et al, 2003)

Na Figura 1, **C_i** indica a madeira ou os componentes da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). Neste modelo, a reação 1 representa a formação de carvão e gases, e a reação 2, a geração de materiais orgânicos voláteis. Esse modelo representa, de uma forma geral, o comportamento da degradação da madeira, em um sistema de aquecimento controlado, e é conhecido como processo primário de pirólise da madeira. Se a remoção dos voláteis não for eficiente, estes poderão reagir com o carvão, formado no processo primário, dando origem ao que é conhecido como processo secundário de pirólise da queima da madeira e constituem reações que ocorrem exotermicamente, ou seja, com a liberação de calor. O resultado final do calor da queima da madeira, se sendo ou exotérmico, dependerá do balanço das reações de queima primária e secundária, visto que nos processos primários, estão envolvidas reações endotérmicas. As quantidades formadas nestas duas reações, bem como a eficiência dos processos de conversão térmica, são fortemente dependentes das propriedades da madeira utilizada (composição, tamanho, textura, grau de cristalinidade e presença de impurezas) e das condições de processamento (temperatura, pressão e eficiência de arraste de voláteis), conforme apresentado por Antal e Morten (2003). Salienta-se que, quando comparado aos combustíveis fósseis (por exemplo, o carvão mineral), o carvão vegetal virtualmente não contém enxofre ou mercúrio e apresenta um baixo conteúdo de nitrogênio e cinzas (FONTES et al, 2005; ANTAL; MORTEN, 2003).

Um aumento da eficiência dos processos de conversão térmica pode ser alcançado através da análise e do entendimento de todos os aspectos que envolvem o processo de pirólise. Dentre os parâmetros que afetam a conversão térmica, pode-se apontar o calor de pirólise (KOUFOPANOS et al., 1991; JANSE; WESTERHOUT; PRINS, 2000).

No que se refere a estudos e resultados utilizando-se análise termogravimétrica (TGA), Raveendran, Ganesh e Khilar (1996) verificaram que a celulose se decompõe em uma estreita faixa de temperatura, entre 300 e 430°C, sendo que a faixa de decomposição da lignina situa-se entre 250 e 550°C, com um rendimento de formação de carvão na faixa de 45 – 50% do peso da amostra original. Já as hemiceluloses e xilanos, que são compostos termicamente mais instáveis, iniciam sua decomposição em temperaturas mais baixas que os demais componentes e apresentam um rendimento de formação de carvão de 30% em peso.

O presente estudo objetivou a análise da influência de condições experimentais na conversão e no calor de pirólise de madeira através de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória

diferencial (DSC). A primeira técnica determina a perda de massa da amostra, enquanto a segunda determina os fluxos de calor dos eventos térmicos, ambas durante um programa controlado de aquecimento. As amostras de madeira foram submetidas a ensaios em sistema aberto e fechado. Em sistema aberto, há maior eficiência na remoção dos voláteis gerados no processo primário de queima, minimizando as reações secundárias de queima, que são atribuídas às reações dos voláteis não removidos com o carvão formado.

1 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo utilizou galhos de *Acacia mearnsii* De Wild oriundos de resíduos de colheita de um produtor do município de Ivoti, localizado na região do Vale do Sinos. Previamente aos ensaios, os galhos tiveram suas cascas removidas e, posteriormente, a madeira foi seca em estufa com circulação de ar por duas horas a 70°C.

Os experimentos foram conduzidos via termogravimetria (TGA), em equipamento marca Shimadzu, modelo TGA-50, e via calorimetria exploratória diferencial (DSC), em equipamento marca Shimadzu, modelo DSC-60. Os ensaios foram conduzidos a partir da temperatura ambiente até 900°C, no equipamento de TGA e da temperatura ambiente até 500°C (aquecimento) e de 500°C até a temperatura ambiente (resfriamento), no equipamento de DSC, sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso de alta pureza, à taxa de 50 mL min⁻¹, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. No TGA, foi empregado um cadinho porta-amostra de platina e, no DSC, foram usados cadinhos de alumínio. A massa de amostra utilizada foi em torno de 5 mg e o fluxo de N₂ gasoso 50 mL min⁻¹.

Para avaliar os efeitos da difusão dos gases no processo de pirólise, foram empregadas as seguintes condições experimentais:

- sistema aberto, no qual a amostra colocada em cadinho aberto, com a área total superficial da amostra disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso;
- sistema fechado no qual a amostra foi colocada em cadinho fechado, possuindo apenas um orifício na tampa de tamanho aproximado de 1 mm, com uma área superficial menor disponível para a transferência de massa devido ao fluxo gasoso.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Nos ensaios de TGA, foram comparados os resultados obtidos nos experimentos empregando-se sistema aberto e fechado. Os resultados do perfil de perda de massa para as duas situações são mostrados na **Figura 2**. É possível visualizar duas etapas de devolatilização, indicadas pelas linhas pontilhadas no sentido vertical. A primeira etapa é referente à perda de água, que ocorre entre 60 e 120°C, e a segunda corresponde à degradação da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina), que ocorre entre 300° e 400°C.

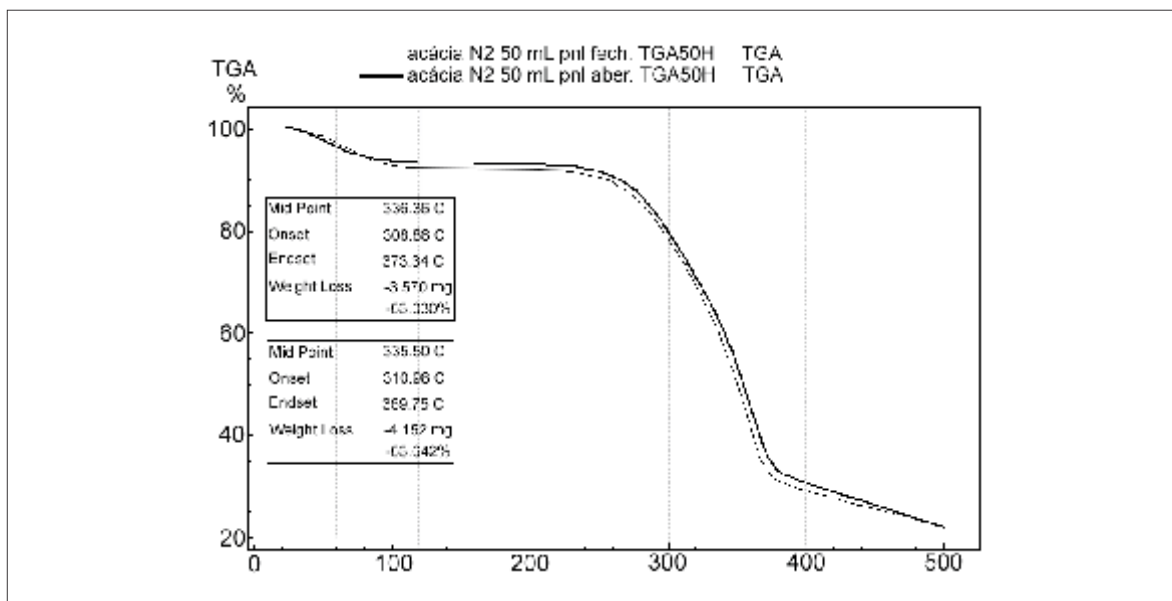


Figura 2: Comportamento da perda de massa da acácia negra em função da temperatura para sistema aberto e fechado

A taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ utilizada neste trabalho foi determinada em função de estudos anteriores (RIEGEL et al., 2008). Esses resultados são mostrados na **Figura 3**, que apresenta o perfil da perda de massa da madeira de acácia negra, sob atmosfera de nitrogênio, em diferentes taxas de aquecimento. Desses resultados, foi possível avaliar que as menores taxas de aquecimento favorecem a completa degradação da biomassa, justificando a escolha da taxa de aquecimento utilizada neste trabalho.

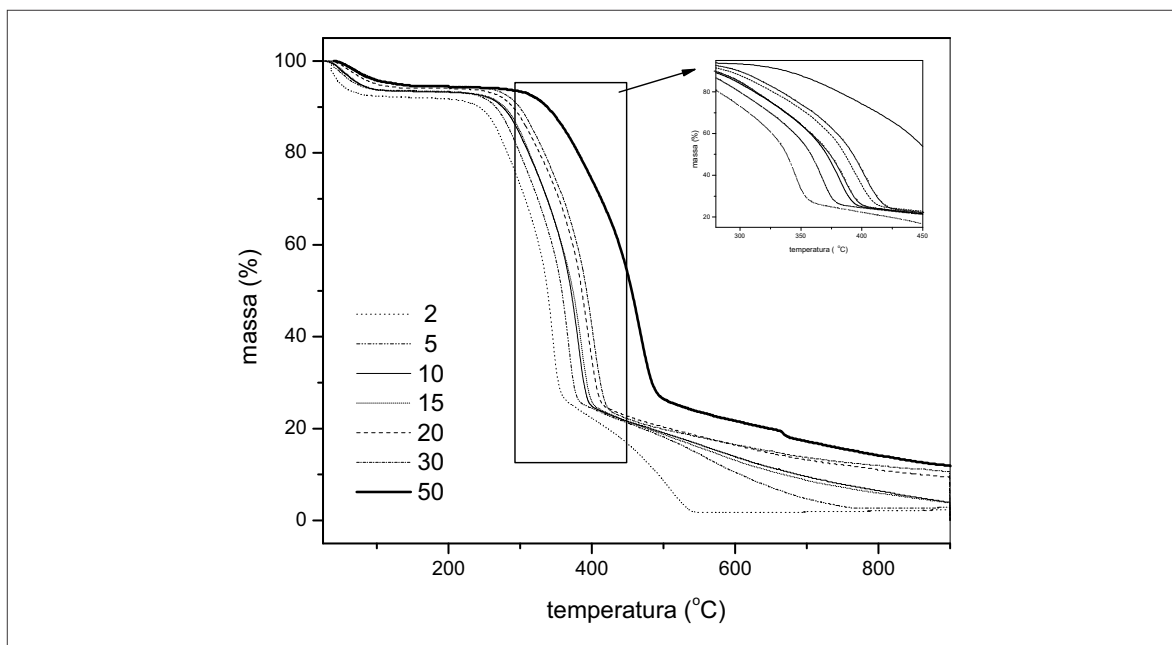


Figura 3: Comportamento da perda de massa da acácia negra em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento

Na **Figura 4**, são mostradas as curvas de perda de massa da acácia negra, obtidas via TGA, para os dois sistemas (fechado e aberto). Também é mostrada na figura, a conversão adimensional das curvas X(T). Essa adimensionalização segue o seguinte critério:

$$X(T) = \frac{m_0 - m_{(T)}}{m_0 - m_{final}} \quad (1)$$

sendo:

m_0 = massa inicial;

m_T = massa a uma certa temp T;

m_{final} = massa amostra final;

X(T) = conversão a uma certa temp T.

Comparando-se esses dois gráficos, verifica-se uma pequena influência do fechamento do cadinho nos eventos térmicos. É possível avaliar que ocorreu uma pequena diferença de perda de massa de 0,5% em sistema de cadinho fechado. Esta diferença é considerada não significativa, considerando a incerteza do método, ou seja, as condições de sistema aberto e fechado não influenciaram os resultados de perfil de perda de massa e conversão.

Seria esperado que, em sistemas abertos, a perda de massa ocorresse mais rapidamente do que em sistemas fechados devido ao favorecimento da evaporação e difusão dos gases primários (reação 2, Fig.1) e inibindo a reação de formação do carvão (reação 1, Fig.1) (RATH et. al, 2003). No entanto, esse efeito não foi observado, provavelmente, devido à pequena massa de amostra empregada (5mg) e à sensibilidade do equipamento.

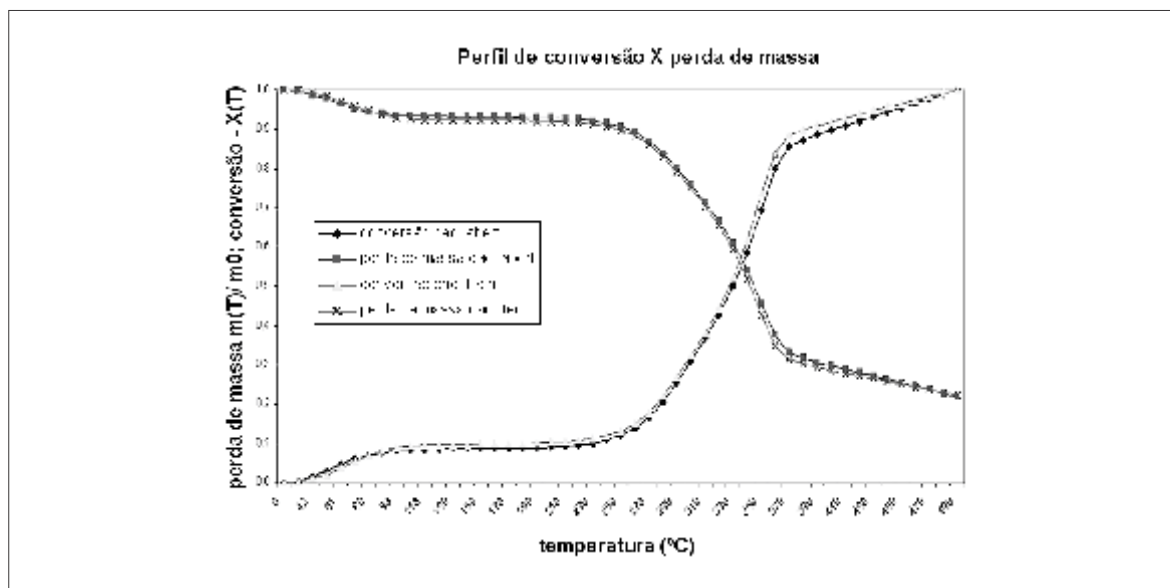


Figura 4: Comportamento da perda de massa e da conversão da acácia negra em função da temperatura em sistema aberto e fechado

2.2 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os ensaios via DSC também foram realizados para as situações de cadinho aberto e fechado. Os resultados do comportamento térmico são mostrados na **Figura 5**. Assim como nos ensaios via TGA, é possível visualizar dois eventos térmicos: um referente à devolatilização de água (em 52,91°C e 68,11°C, para cadinho aberto e fechado, respectivamente) e outro referente à degradação da biomassa (379,58°C e 389,99°C para cadinho aberto e fechado, respectivamente). Em ambos sistemas, esses comportamentos são caracterizados por eventos endotérmicos (associados à perda de água), que ocorrem entre 20 e 130°C, e exotérmicos (devido à devolatilização das macro moléculas), entre 220 e 430°C.

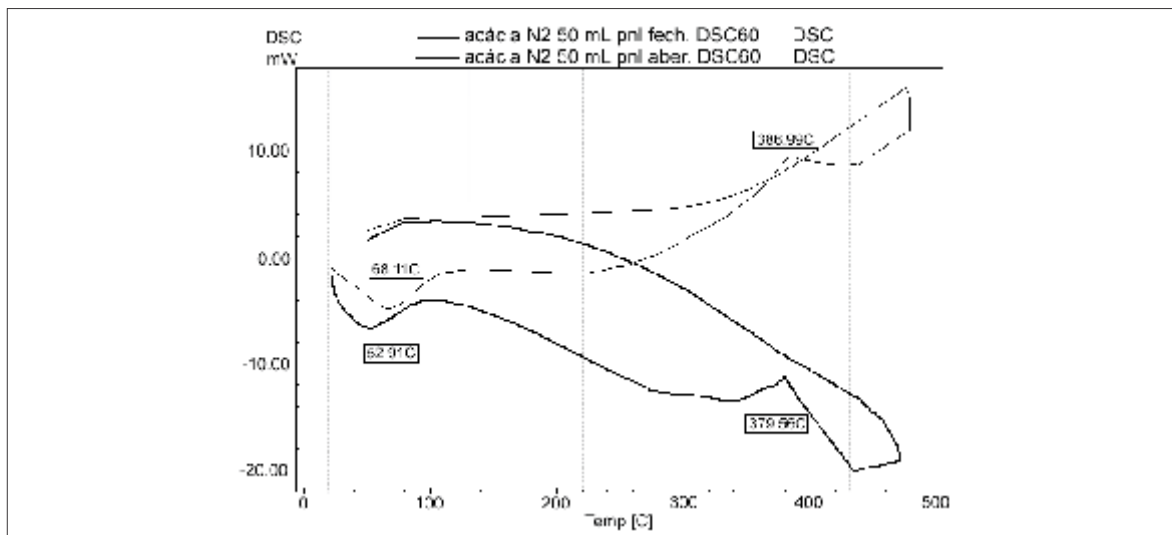


Figura 5: Resultado de DSC: sistema aberto x sistema fechado

Os gráficos da **Figura 5** podem ser relacionados com as curvas de TGA, como pode ser visualizado na **Figura 6**. Nestas figuras, também é mostrada a curva que representa a derivada dos valores de TGA para cada situação de estudo. Verifica-se que o rendimento é menor em sistema aberto, ou seja, a menor energia desenvolvida no evento exotérmico aponta para este comportamento. Para sistema aberto, obtém-se 102,9 J g^{-1} e, para sistema fechado, 241,24 J g^{-1} . Estes resultados estão também mostrados na **Tabela 1**. Os comportamentos observados evidenciaram que a não difusão de gases (sistema fechado) ocasiona o deslocamento do pico das reações exotérmicas (degradação das macromoléculas ligno-celulósicas), para maiores patamares de temperatura. Conforme literatura, as reações secundárias de decomposição são exotérmicas e influenciam no calor de pirólise da madeira.

Tabela 1: Valores calculados por TGA e DSC dos processos de pirólise da acácia negra em sistema aberto e fechado

	Perda de massa %	Energia J g^{-1}	Pico de DSC (°C)
Cadinho aberto	63,03	102,09	379,6
Cadinho fechado	63,64	241,24	387,0

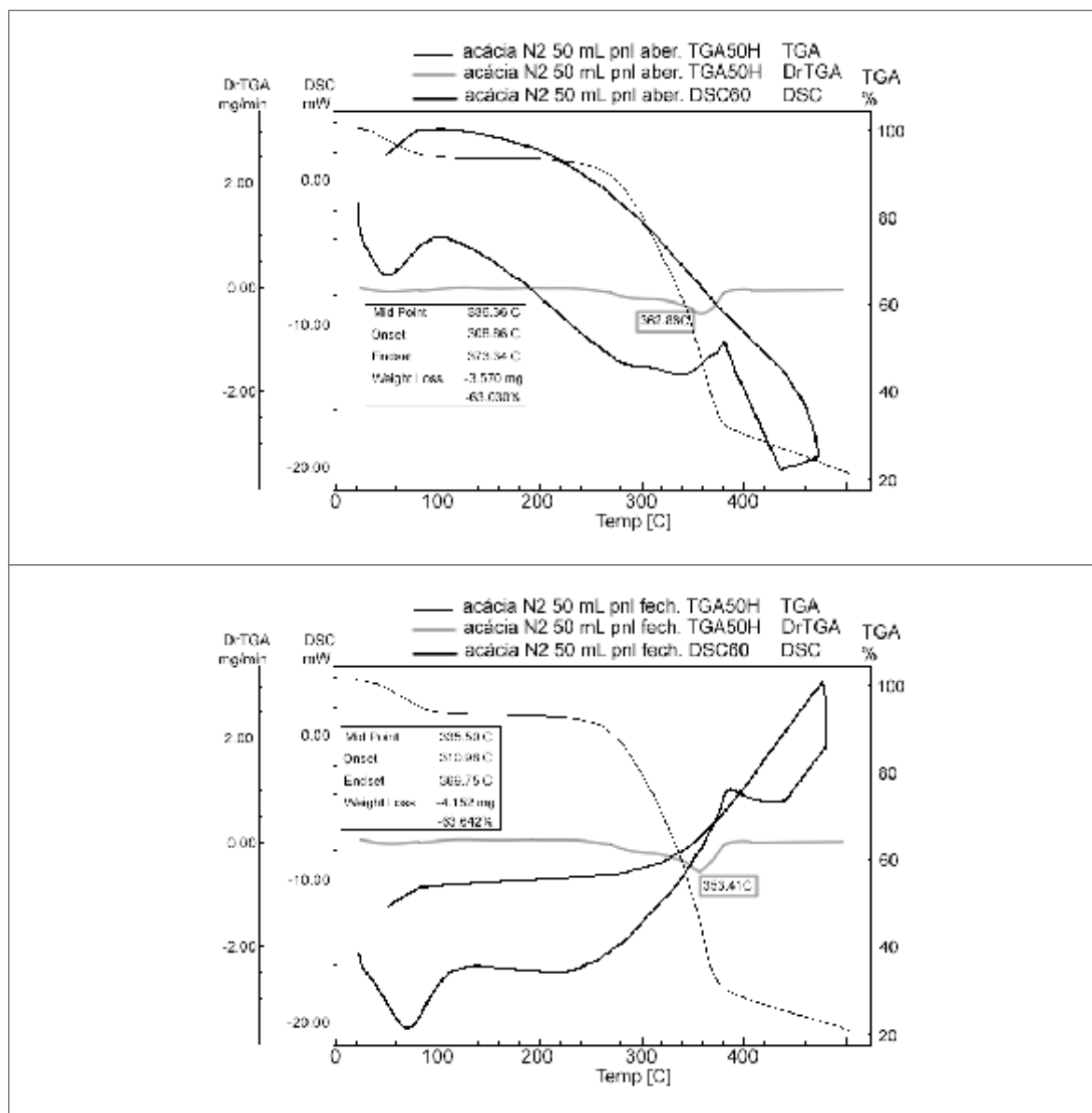


Figura 6: Comportamento térmico da pirólise de acácia negra via DSC e TGA, para sistema aberto (gráfico superior) e fechado (gráfico inferior)

CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudou-se o processo de pirólise da madeira de acácia negra através de análise termogravimétrica (TGA) e ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A variável empregada foi o fechamento ou não da célula porta-amostra durante o aquecimento, objetivando-se avaliar os efeitos da difusão dos gases no processo de pirólise da amostra.

Analisando-se os resultados obtidos via TGA e DSC, concluiu-se que a madeira de acácia negra perde água em torno de 70°C, segundo um evento endotérmico, e que a pirólise dos materiais ligno-

celulósicos ocorre acima de 370°C, exotermicamente. O fechamento da célula porta-amostras desloca a ocorrência do processo de pirólise dos materiais ligno-celulósicos para temperaturas maiores, assim como o evento de perda de água também é afetado no mesmo sentido. Ou seja, a não-difusão de gases ocasiona o deslocamento das reações exotérmicas.

Do que foi apresentado, acredita-se que este estudo contribui para uma melhor compreensão dos processos de pirólise da acácia negra, levando ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal.

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.

BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Washington, v. 45, p. 4486-4493, 2006.

CALDEIRA, M. V. W. et al. Quantificação de Tanino em Três Povoamentos de *Acacia mearnsii* De Wild. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 37, p. 81-88, 1998.

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.

FONTES, A. A. et al. Integração espacial no mercado mineiro de carvão vegetal. **Rev. Árvore**, Viçosa, v.29, n.6, p.937-946, 2005.

JANSE A.M.C.; WESTERHOUT R.W.J.; PRINS W. Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle. **Chemical Engineering and Processing**, v.39, n. 3, pp. 239-252, 2000.

KOUFOPANOS, C. A. et al. Modeling the pyrolysis of biomass particles: studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, p.907–915,1991.

LAMPRECHT, H. **Silvicultura nos trópicos: ecossistemas florestais e respectivas espécies arbóreas-possibilidades e métodos de aproveitamento sustentado**. Eschborn: Instituto de Silvicultura da Universidade de Göttingen, 1990. 343p.

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, J-C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 87, p. 487-495, 2006.

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, H. A. **Acácia negra e tanino no Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Tipografia Mercantil, 1960. v.1.

OLIVEIRA, H. A. **Acacia negra e tanino no Rio Grande do Sul**. Canoas,RS: La Salle,1968, v.2.

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.

RATH, J. et al. Heat of wood pyrolysis. **Fuel**, London, v. 82, p. 81-91, 2003.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and components. **Fuel**, London, v. 75, p. 987-998, 1996.

RIEGEL, I. C.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. S. I. Investigação Experimental da Pirólise da Acácia Negra (*Acácia Mearnsii De Wild*) cultivada no RS. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 32, n. 3, p. 523-533, 2008.

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.