

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDO LUDGERO SPIEKERMANN

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CINÉTICA DA SEMENTE DE ABACATE E DOS  
BIOCARVÕES OBTIDOS UTILIZANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

FERNANDO LUDGERO SPIEKERMANN

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CINÉTICA DA SEMENTE DE ABACATE E DOS  
BIOCARVÕES OBTIDOS UTILIZANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico • QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias  
Orientador

Porto Alegre  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CIP - Catalogação na Publicação

Spiekermann, Fernando Ludgero  
Caracterização química e cinética da semente de  
abacate e dos biocarvões obtidos utilizando análise  
termogravimétrica / Fernando Ludgero Spiekermann. --  
2021.  
46 f.  
Orientador: Sílvio Luis Pereira Dias.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2021.

1. Semente de abacate. 2. Termogravimetria. 3. TGA.  
4. Biomassa. I. Dias, Sílvio Luis Pereira, orient.  
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a minha família pelo suporte e paciência, que é, e sempre será, minha base para tudo.

Ao Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias pela oportunidade, dedicação e conhecimentos transmitidos ao longo de nosso trabalho, um exemplo de docente e ser humano. Agradeço também ao Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) por todo suporte fornecido e por último, mas não menos importante, a Júlio Cesar Pacheco Vaghetti pelos anos de convivência na Bolsa PREMIUM, com quem aprendi muito e principalmente, criei uma amizade especial. Agradeço ao mestrando Régis Barlem Machado e ao pós-doutorando Geraldo Beyer Machado pela dedicação e valiosa contribuição na parte experimental.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros (LaPOL) que abriram a porta para que iniciasse minha vida na pesquisa, agradecimento especial a Andrea Bercini, Victor Hugo e Prof<sup>a</sup>. Ruth Campomanes.

Aos meus amigos de colégio e trabalho por estarem ao meu lado em todos os momentos dispostos a me ouvir e ajudar em qualquer ocasião.

A todos os amigos que fiz durante a graduação e que irei levar para a vida toda. Obrigada por todo companheirismo, toda força, todas as horas de estudos, todas as idas ao RU e todas as festas, vocês são inesquecíveis e tem um lugar no meu coração.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul por me proporcionar a oportunidade de conhecer pessoas sensacionais e desfrutar da estrutura e ensino gratuito de qualidade. A UFRGS me transformou como pessoa, crescendo em meu desenvolvimento pessoal durante o período do curso de graduação. Espero retribuir.

## RESUMO

As maiores plantações de abacate (*Persea americana*) encontram-se no México enquanto o Brasil figura entre os dez maiores produtores do mundo. O abacate é um fruto muito nutritivo, rico em ácidos graxos que são utilizados em diversos campos da indústria. No entanto, o consumo de abacate resulta em resíduos como casca e semente, partes não consumidas na alimentação, acarretando em milhões de toneladas de dejetos destes insumos. Apesar do aumento nas pesquisas sobre reaproveitamento destes materiais, ainda é um campo a ser explorado. A semente de abacate quando incinerado forma um carvão de origem vegetal, possuindo diferentes propriedades, que de acordo com suas características, pode ser empregado no tratamento de efluentes e solos, aplicação em compósitos e carvão ativado. Logo o reciclo da semente ganha espaço no âmbito da sustentabilidade, como uma fonte renovável, biodegradável de baixo custo e impacto ambiental. Os objetivos desse trabalho são determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica da biomassa semente de abacate (*P. Americana*) pelos métodos Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose e Ozawa-Flynn-Wall. A análise química do pó da semente de abacate (PSA) resultou em: 11,2 % de umidade, 2,6 % de cinzas, 5,8 % de extrativos de diclorometano, 15,9 % de lignina, 64,5 % de holocelulose, 12,7 % de  $\alpha$ -celulose e 51,8 % de hemicelulose. Como medida de determinação qualitativa foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) em diferentes taxas de aquecimento isotérmicas (5, 10, 20 e 25 °C/min) onde observaram se os mesmos grupos funcionais resultantes da análise de composição química. Foi evidenciado que para a taxa de aquecimento de 25 °C/min a biomassa sofreu degradação em temperaturas maiores quando comparadas a taxa de aquecimento de 5 °C/min. A derivada das curvas termogravimétricas (DTG) mostra a ordem em que os compostos saem da matriz. Analisando a DTG, simultaneamente com o acréscimo de energia térmica, percebe-se que compostos de baixo peso molecular representam as primeiras curvas de degradação, seguidos por hemicelulose, celulose e, por fim, lignina.

**Palavras-chave:** Semente de abacate; Termogravimetria; TGA; Biomassa.

## **ABSTRACT**

The largest plantations of avocado (*Persea americana*) are found in Mexico, while Brazil ranks among the ten largest producers in the world. Avocado is a very nutritive fruit, rich in fatty acids that are widely used in different industries. However, the consumption of avocado results in residues such as skin and seeds, parts that are discarded, resulting in millions of tons of waste from these inputs. Despite increasing research on the reuse of these materials, it is still a field to be explored. The avocado seed incineration forms a vegetable charcoal which, according to its characteristics, has different properties that can be used in the treatment of effluents and soils, it has application in chemical compound and as activated charcoal. In that way, seed recycling gains space in the scope of sustainability, as a renewable source, biodegradable, low-cost and cause less environmental impact. The aim of this work is to determine the kinetic aspects associated with the thermal degradation of the avocado seed biomass (*P. americana*) using the Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose and Ozawa-Flynn-Wall methods. The analysis of the chemical composition of the material in the form of a powder resulted: 11.2 % moisture, 2.6 % ash, 5.8 % dichloromethane extracts, 15.9 % lignin, 64.5 % holocellulose, 12.7 %  $\alpha$ -cellulose and 51.8 % hemicellulose. Infrared spectroscopy measurements with Fourier transform in the attenuated total reflectance mode (ATR-FTIR) of the biomass were also made in different heating rate (5, 10, 20 and 25 °C), in which the same functional groups were observed. The thermal analysis evidenced that the heating rate of 25 °C/min the biomass degradation occurs at higher temperatures when compared to the heating rate of 5 °C/min. The derivative of thermogravimetric curves (DTG) shows the order in which the chemical compounds exit the matrix. Analyzing the DTG, simultaneously with the thermal energy increasing, it evidenced that low molecular weight compounds represent the first degradation curves, followed by hemicellulose, cellulose and, finally, lignin.

**Keywords:** Avocado Seed; Thermogravimetry; TGA; Biomass.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da composição da parede celular vegetal. ....	13
Figura 2 - Ligações Glicosídicas formadoras da molécula de celulose .....	14
Figura 3 – Modelo para a estruturação das fibras de celulose em regiões amorfas e cristalinas.....	14
Figura 4 - Exemplos de monossacarídeos que compõem a hemicelulose .....	15
Figura 5 – Estrutura da Lignina com os principais álcoois precursores destacados.....	16
Figura 6 - Espectros dos biocarvões nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 25 °C/min.....	31
Figura 7 - Termogramas para a semente de abacate nas taxas de aquecimento de 5 °C; 10 °C, 20 °C e 25 °C/min .....	32
Figura 8 – Curvas de DTG nas taxas de aquecimento (5 °C; 10°C; 20 °C e 25°C/min) .....	33
Figura 9 - Efeito da pirólise na estabilidade térmica. ....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Equações Cinéticas .....	20
Tabela 2 - Composição química de amostras selecionadas, em % m/m.....	29
Tabela 3 - Valores obtidos de energia de ativação, $E_a$ para diferentes taxas de conversão constantes para $R^2 \geq 0,9$ .....	35
Tabela 4 - Custo dos reagentes envolvidos na caracterização da semente de abacate .....	37
Tabela 5 - Custos das técnicas de infravermelho e termogravimetria .....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

A - Fator pré-exponencial  
ATR - Refletância total atenuada  
FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier  
DTG - Derivada de análise térmica  
 $E_a$  - Energia de ativação  
FR - Friedman  
G - guaiacila  
H - p-hidroxifenila  
KAS - Kissinger-Akahira-Sunose  
LAMAT - Laboratório Multiusuário de Análise Térmica  
MAU - Massa da amostra úmida  
MR - Massa do recipiente  
NaOH - Hidróxido de Sódio  
OFW - Ozawa-Flynn-Wall  
PSA - Pó da Semente de Abacate  
S - siringila  
SDT - Simultaneous DSC TGA  
TGA - Análise Termogravimétricas  
ZnSe - Seleneto de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>12</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>13</b>
3.1	BIOMASSA	13
3.1.1	<b>Celulose</b>	<b>13</b>
3.1.2	<b>Hemicelulose</b>	<b>15</b>
3.1.3	<b>Lignina</b>	<b>15</b>
3.1.4	<b>Extrativos e Substâncias Minerais</b>	<b>16</b>
3.1.5	<b>Semente de Abacate</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>ANÁLISES</b>	<b>18</b>
4.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	18
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	18
4.3	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA SEMENTE DE ABACATE	19
4.4	MÉTODO DE FRIEDMAN (FR)	20
4.5	MÉTODO DE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS)	21
4.6	MÉTODO DE OZAWA-FLYNN-WALL (FOW)	22
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>24</b>
5.1	MATERIAIS	24
5.2	MÉTODOS	24
5.2.1	<b>Composição Química</b>	<b>24</b>
5.2.2	<b>Análise Estrutural e Morfológica</b>	<b>28</b>
5.2.3	<b>Análise Termogravimétrica</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>29</b>
6.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	29

## SUMÁRIO

6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DEFOURIER (FTIR).....	30
6.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	31
<b>7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS.....</b>	<b>37</b>
<b>8 CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O abacate (*Persea americana miill*) é um fruto pertencente ao gênero *Persea* da família Lauracea, cultivada em quase todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo (CERQUEIRA *et al.*, 2020). Os dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e agricultura, mostram que o México é o maior produtor da fruta com 1.889.354 toneladas cultivadas em 2016, enquanto, no mesmo ano, o Brasil produziu 195.492 toneladas (*Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018*). No cenário nacional, são plantados abacateiros em quase todos os estados, sendo uma das plantas frutíferas mais produtivas por unidade de área cultivada (TANGO; TURATTI, 1992).

O abacate é constituído por casca, poupa e semente, onde este último representa de 10 a 25 % do peso bruto do fruto. A semente é composta majoritariamente por estruturas fenólicas como flavonoides, ácidos fenólicos, antocianinas, catequinas e as proantocianidinas (BAZZO, 2015).

A parte não consumida na alimentação acarreta na formação de toneladas de resíduos que causam contaminação ambiental associada à decomposição, proliferação microbiológica e acúmulo químico (BAZZO *et al.*, 2016). Entretanto, as sementes contêm uma grande quantidade de óleo e polifenóis extraíveis que atraíram a atenção das indústrias farmacêuticas e de cosméticos, notadamente pelas suas características físicas e químicas (CERQUEIRA *et al.*, 2020). Ainda em termos de reciclo e sustentabilidade, as sementes de abacate podem ser manipuladas e utilizadas para o tratamento de efluentes, direcionando os resíduos a uma aplicação viável tanto economicamente quanto sustentavelmente (LEITE *et al.*, 2018).

Apesar das iniciativas já existentes de otimização no aproveitamento do fruto, esta ainda é uma área que pode ser explorada em relação as partes não comestíveis do abacate. Nesse sentido, esse trabalho buscou avaliar os parâmetros cinéticos da degradação da semente de abacate utilizando técnicas termogravimétricas.

## 2 OBJETIVO GERAL

Determinar a cinética de degradação térmica da semente de abacate (*Persea americana*). Sendo caracterizada quimicamente, junto com seus biocarvões, a partir de técnicas termogravimétricas.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

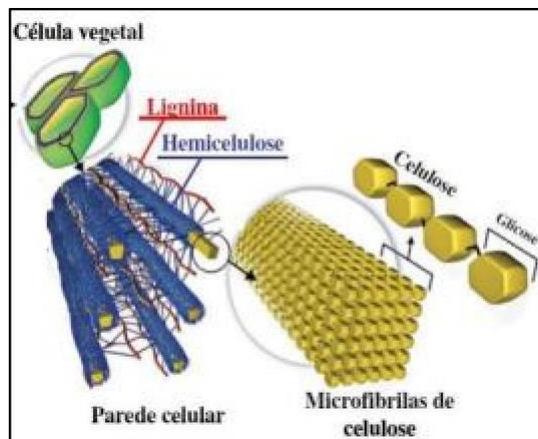
Aplicar os modelos matemáticos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman (FR) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW) para a avaliação da energia de ativação durante a degradação térmica da semente de abacate.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 BIOMASSA

Biomassa refere-se geralmente à matéria orgânica derivada das plantas e que é gerada por fotossíntese. É um produto renovável e biodegradável, que conta com inúmeras possibilidades de reciclo deste material. (MONTEIRO, 2017). Os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular de vegetais são: celulose, lignina, hemiceluloses e substâncias minerais (KLOCK *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2003; POLETTO, 2014; FPL, 2010). Existem também, quantidades de extrativos que são compostos extracelulares, ou seja, não estão presentes na parede celular, mas são substâncias que conferem algumas das propriedades físico-químicas a biomassa (MONTEIRO, 2017). Na Figura 1 é possível ver a distribuição destes componentes na célula vegetal formada por cadeias de celulose estruturadas em microfibrilas e envoltas por hemicelulose e lignina, formando as macrofibrilas.

Figura 1 - Representação esquemática da composição da parede celular vegetal.

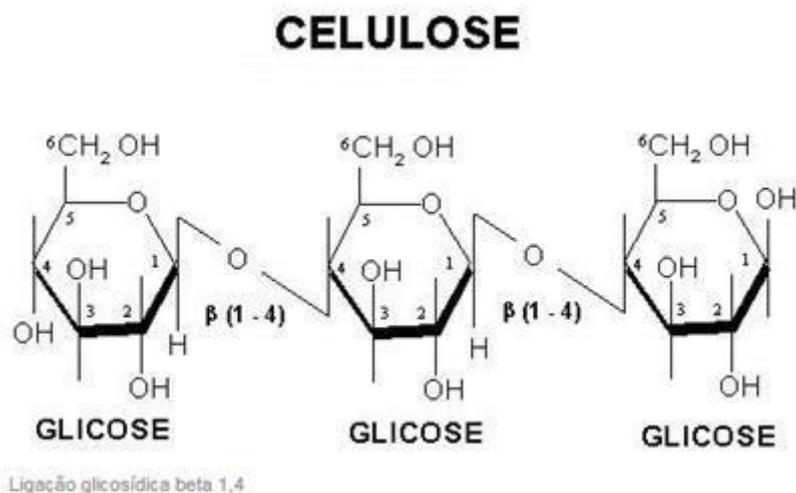


Fonte: Adaptado de FREITAS, 2017.

##### 3.1.1 Celulose

A celulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  é o principal componente da parede celular da fibra vegetal e é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose) e por isso é classificado como homopolissacarídeo (MONTEIRO, 2017). As unidades repetitivas de glicose formam ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 conforme a Figura 2.

Figura 2 - Ligações Glicosídicas formadoras da molécula de celulose.

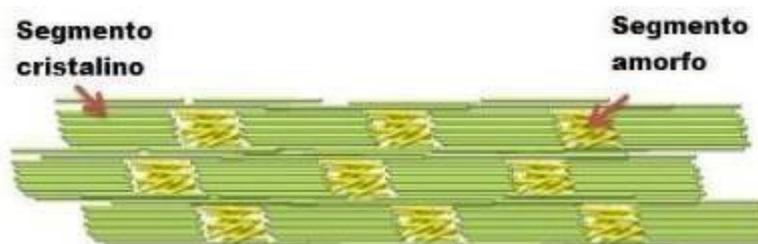


Fonte: RINALDI, 2008.

A celulose possui uma estrutura cristalina e não ramificada devido ao seu alto grau de polimerização. A conformação cadeira dos meros de celulose é estabilizada devido a fortes ligações equatoriais que diminuem a flexibilidade da molécula (LU, 2017). Cada unidade repetitiva contém seis grupos hidroxila conferindo à celulose um alto caráter hidrofílico e formando fortes ligações secundárias entre as cadeias (OLIVEIRA, 2003; POLETTTO, 2014).

A estrutura para formação das microfibrilas consiste no conjunto de várias cadeias de celulose. Estas cadeias possuem diferentes morfologias ao longo de seu comprimento, são constituídas de regiões cristalinas e amorfas, conforme representado na Figura 3. A heterogeneidade reduz a capacidade de empacotamento das cadeias tornando as zonas amorfas mais propícias à ação química e enzimática, quando comparadas às zonas cristalinas (POLETTTO, 2014; SCOPEL, 2019).

Figura 3 - Modelo para a estruturação das fibras de celulose em regiões amorfas e cristalinas.

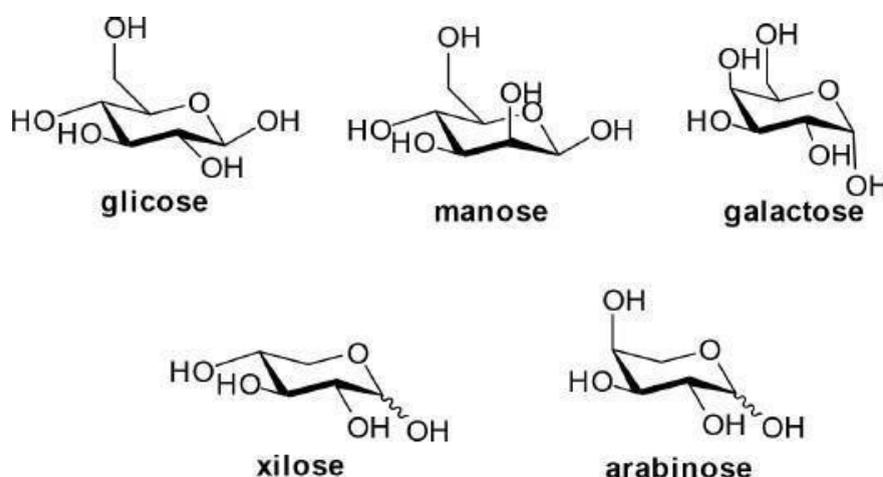


Fonte: Adaptado de MONTEIRO, 2017.

### 3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo amorfo, heterogêneo e ramificado, que é cercado pela lignina, esta por sua vez, fornece uma capa protetora para as cadeias de hemicelulose e celulose (MOHAN *et al.*, 2006). É formado pela união de diferentes monômeros de açúcares como glicose, manose, galactose, xilose e arbinose. A variedade de conformações que podem ser geradas com a ligação destes açúcares forma um polímero ramificado com cadeia amorfa e curta, possuindo grau de polimerização de 10 a 100 vezes inferior quando comparado a glicose. (CAVINATO, 2018; OLIVEIRA, 2003; SCOPEL, 2019). A Figura 4 mostra os diferentes monômeros capazes de se ligarem formando hemicelulose.

Figura 4 - Exemplos de monossacarídeos que compõem a hemicelulose.



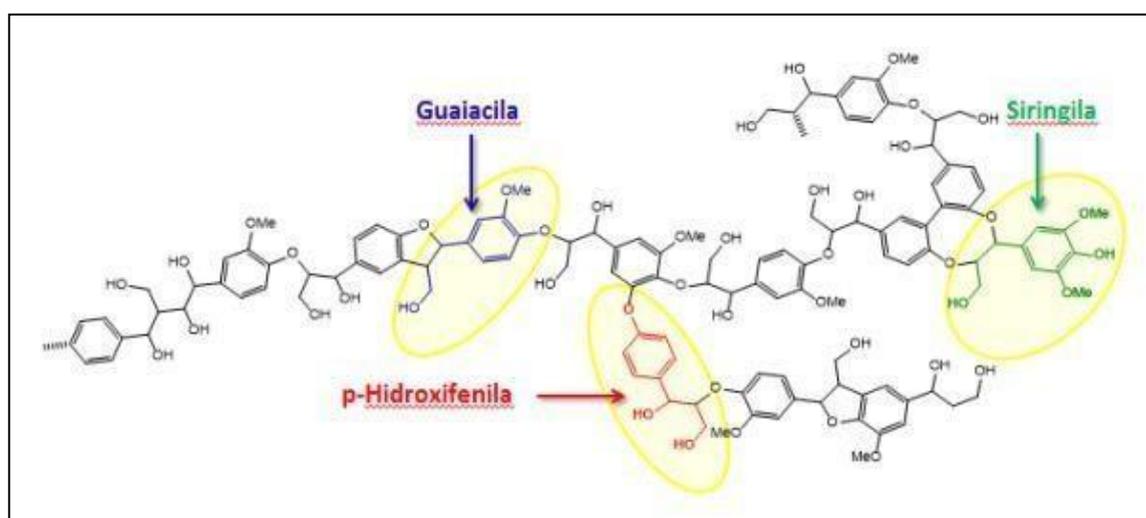
Fonte: SCOPEL, 2019.

### 3.1.3 Lignina

A lignina é uma resina reticulada, amorfa e sem estrutura exata. É composta por um conjunto irregular de diversos grupos polifenólicos ligados entre si de forma ramificada, apresentando assim, uma estrutura tridimensional complexa (Monteiro, 2017). A lignina não possui uma estrutura definida, podendo ter diferentes composições de acordo com o tipo de planta e, inclusive, suas moléculas podem diferir dentro de um mesmo vegetal (SCHENA *et al.*, 2015). A estrutura da lignina é resultante da polimerização enzimática desidrogenativa de três álcoois aromáticos (monolignóis): álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico. As

subestruturas fenólicas que se originam a partir desses monolignóis são chamadas p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), como apresentado na Figura 5 (OLIVEIRA *et al.*, 2015). A combinação dos grupos polifenólicos forma uma estrutura tridimensional obtida através de ligações éter arílicas  $\beta$ -O-4 e  $\alpha$ -O-4 (SCOPEL, 2019). Esta união de moléculas confere a lignina um conteúdo de carbono cerca de 50% maior do que o encontrado nos polissacarídeos, aumentando o peso molecular gerando uma maior estabilidade térmica quando comparada a outros polissacarídeos (MONTEIRO, 2017). A principal função da lignina é atuar como ligante na aglomeração dos componentes celulósicos e fibrosos. Também serve como um escudo contra a destruição das fibras celulósicas pela ação microbiana ou fúngica (SCHENA *et al.*, 2015).

Figura 5 - Estrutura da Lignina com os principais álcoois precursores destacados.



Fonte: SCOPEL, 2019.

### 3.1.4 Extrativos e Substâncias Minerais

Os componentes presentes em menor quantidade incluem compostos orgânicos, também chamados de extrativos, pois podem ser extraídos por vários solventes e influenciam nas propriedades físicas da biomassa vegetal, como o cheiro, cor, resistência a microrganismos, entre outras. Os extrativos são substâncias solúveis em solventes orgânicos neutros e em água, que em grande parte, são formados por substâncias voláteis, sendo, portanto, de grande importância para a queima direta da biomassa (MONTEIRO, 2015).

As classes de compostos que podem ser extraídos das biomassas incluem: gorduras, ceras, alcaloides, proteínas, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais (MONTEIRO, 2015). Os extrativos possuem baixa massa molecular, e, portanto, são mais voláteis e inflamáveis que os demais compostos presentes na biomassa, fazendo com que a degradação da biomassa ocorra em baixas temperaturas (CAVINATO, 2018; POLETTO, 2014).

As fibras possuem pequenas quantidades de compostos minerais, comumente conhecidos como cinzas. Em geral, o conteúdo dos componentes inorgânicos não passa de 1 % da massa seca. Os mais comuns são o cálcio, magnésio, potássio, sódio, fósforo, silício, ferro, cobre e manganês na forma de carbonatos, cloretos, oxalatos, fosfatos e silicatos (MONTEIRO, 2015).

### **3.1.5 Semente de Abacate**

A composição química do abacate varia de acordo com o local de plantio, espécie de fruto, clima, entre outros fatores.

A composição da semente também é dependente das condições impostas ao fruto. Em geral, está presente na estrutura da semente de abacate compostos fenólicos como flavonoides, ácidos fenólicos, antocianinas, catequinas e as proantocianidinas. A semente *in natura* possui uma grande quantidade de oxigênio (48,4 %) e carbono (44,6 %) tendo ainda, em sua composição, hidrogênio (6,3 %) e nitrogênio (0,7 %) (BAZZO, 2015).

## 4 ANÁLISES

### 4.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica rápida utilizada para obter informações, essencialmente, qualitativas sobre a estrutura dos constituintes de uma determinada amostra. (SKOOG *et al.*, 2010).

O modo de operação em refletância total atenuada (ATR) consiste no contato da amostra com um cristal, que não apresenta interferência no infravermelho, geralmente o cristal é feito de Germânio, ZnSe ou diamante. A aparelhagem de um FTIR consta de uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho. A luz infravermelha passa pelo cristal e penetra 5  $\mu\text{m}$  na amostra, nesta interação parte da energia é absorvida para que ocorram estiramentos, desdobramentos e vibrações moleculares. O restante da energia segue refletindo pelo cristal até a chegada no detector, onde a diferença entre energia de entrada e energia saída corresponde a energia absorvida pela amostra. Esta diferença é comparada a um banco de dados para a obtenção do espectro. (SKOOG *et al.*, 2010).

### 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A termogravimetria é realizada em um equipamento chamado SDT (Simultaneous DSC TGA). Consiste em um forno com duas balanças ultrasensíveis, uma delas comporta um cadinho vazio de referência, enquanto a outra comporta um cadinho com amostra. Nestas balanças estão acoplados termopares para controle de temperatura. O forno eleva a temperatura do ambiente até a desejada, com a taxa de aquecimento e tipo de atmosfera previamente determinadas pelo operador. A balança realiza a pesagem contínua da amostra em função da temperatura ou tempo até o final da análise. Já a termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada do TGA. Ou seja, conforme a amostra perde massa ela gera uma curva onde a derivada é a inclinação desta curva, conforme a mesma varia a derivada também varia, gerando um gráfico com picos de perda de massa (CANEVAROLO JR., 2006).

### 4.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA SEMENTE DE ABACATE

Durante a análise da degradação térmica de um material, é possível determinar os parâmetros cinéticos como a energia de ativação ( $E_a$ ), que é a energia mínima necessária para excitar os reagentes para um estado ativo e o fator pré-exponencial ( $A$ ), que é o número de colisões por unidade de tempo, ocorrendo com uma orientação adequada para que aconteça a reação. O conhecimento destes parâmetros cinéticos em conjunto com o conhecimento das propriedades térmicas é importante na estimativa do comportamento térmico dos polímeros e, são fundamentais para a otimização do projeto (MARCHESE, 2019; POLETTO *et al.*, 2010).

O estudo da cinética de degradação consiste na determinação do grau de conversão de decomposição ( $\alpha$ ), que pode ser determinado pela Equação 1 (BIANCHI *et al.*, 2010).

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

Sendo  $m_0$  a massa inicial,  $m$  a massa em cada instante a uma temperatura  $T$  e  $m_\infty$  a massa final do experimento. A taxa de conversão em uma reação cinética é descrita pela Equação 2 (BIANCHI *et al.*, 2010).

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

Onde  $k(T)$  é a constante de velocidade da reação em função da temperatura  $f(\alpha)$  representa a função que descreve a conversão da reação. Substituindo  $k(T)$  pela equação de Arrhenius  $(K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}})$  obtemos a expressão fundamental em que se baseiam os métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base em resultados de TGA, Equação 3 (BIANCHI *et al.*, 2010).

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

Onde  $A$  é o fator de frequência,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta. Diferentes métodos podem ser utilizados para o

cálculo de parâmetros cinéticos, geralmente realizado por meio de aproximações diferenciais ou integrais. Os métodos utilizados para calcular os parâmetros cinéticos deste trabalho estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Equações cinéticas

Método	Equação
Friedman (FR)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}$
Ozawa-FLynn-Wall (OFW)	$\log(\emptyset) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567\left(\frac{E_a}{RT}\right)$

FONTE: FOLTIN, LISBÔA, 2015.

A função  $f(\alpha)$  pode assumir formas muito complexas, dependendo do tipo de pirólise. Foi considerado que a reação de pirólise em estudo possui uma cinética que segue uma função polinomial de ordem n, tal qual a Equação 4 (XAVIER *et al.*, 2014).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{Equação 4})$$

Os métodos utilizados são baseados no princípio isoconversional, que supõe que em uma análise não-isotérmica a taxa de reação em um determinado grau de conversão depende apenas da temperatura e calcula os parâmetros cinéticos a partir desta relação. Esses métodos são chamados de métodos livres pois não requerem nenhum conhecimento prévio do modelo de reação (ALI; BAHATHAM; NAIBULHARAM, 2017; XAVIER *et al.*, 2010).

#### 4.4 MÉTODO DE FRIEDMAN (FR)

O método de Friedman é um método diferencial, sendo o mais simples e o mais utilizado. Basta linearizar a Equação 3 para se obter a equação do modelo de Friedman, Equação 5. Para determinar a energia de ativação, é construído um gráfico

de  $\ln \frac{d\alpha}{dt}$  versus sua temperatura em diferentes taxas de aquecimento linear, tendo como inclinação da reta o resultado de  $-E_a/R$ . O fator de pré-exponencial (A) pode ser determinado a partir da interceptação de  $\ln[A \cdot (1 - \alpha)^n]$  considerando  $n = 1$  (FARIAS *et al.*, 2020; MARCHESE, 2019; XAVIER *et al.*, 2010).

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 5})$$

#### 4.5 MÉTODO DE KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS)

O método de KAS é um método integral, onde o grau de conversão da reação é analisado como uma função da temperatura, devido a razão de aquecimento ( $\beta$ ) da amostra ser uma função dependente da temperatura e do tempo  $\beta = \frac{dT}{dt}$ . Substituindo a razão de aquecimento ( $\beta$ ) na Equação 3 temos a equação geral que descreve a taxa da reação em um experimento não-isotérmico, Equação 6 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{Equação 6})$$

Integrando e rearranjando a Equação 6, tem-se a Equação 7:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $g(\alpha)$  é conhecida como modelo de reação integrada, chamada de “função integral”. A variável de integração pode ser definida substituindo  $E/RT$  por  $x$ , conforme Equação 8 (MARCHESE, 2019):

$$\int_{T_i}^{T_f} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} \cdot p(x) \quad (\text{Equação 8})$$

Relacionando a Equação 8 com a Equação 7, tem-se a Equação 9:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \cdot p(x) \quad (\text{Equação 9})$$

Em que  $p(x)$  representa também a integral da função. Agora, aplica-se o logaritmo para a linearização da Equação 9, obtendo a Equação 10:

$$\ln g(\alpha) - \ln p(x) = \ln \frac{AE_a}{\beta R} \quad (\text{Equação 10})$$

No método de KAS, a proposta de solução numérica para o cálculo da integral foi dada por Murray e White (MARCHESE, L., 2019) conforme descrito na Equação 11, sendo  $x = \frac{E_a}{RT}$ :

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (\text{Equação 11})$$

Inserindo a Equação 11 na Equação 10 e rearranjando obtemos a relação final para o modelo KAS, Equação 12:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 12})$$

Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de um gráfico de  $\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right)$  versus  $1/T$ , onde a inclinação da reta é igual a  $E_a/R$  (FARIAS *et al.*, 2020; MARCHESE, 2019; XAVIER *et al.*, 2010).

#### 4.6 MÉTODO DE OZAWA-FLYNN-WALL (FOW)

O método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Flynn e Wall e Ozawa é baseado na aproximação de Doyle para reações químicas heterogêneas:

$$\log (\emptyset) = \log \left( \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Equação 13})$$

Na equação (13),  $g(\alpha(T))$  é uma função conversional,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante geral dos gases e  $A$  é um fator pré-exponencial. O princípio isoconversional FWO é baseado na suposição de que a taxa de reação em um

determinado grau de conversão é apenas uma função da temperatura. Portanto, para taxas de aquecimento diferentes em um grau de conversão constante ( $\alpha(T)$ ), uma relação linear é observada traçando  $\log \phi$  vs.  $1/T$ , e a energia de ativação ( $E_a$ ) é obtida como a inclinação da linha reta.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 MATERIAIS

Os frutos de abacate foram comprados em um mercado na cidade de Porto Alegre, Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. A semente foi separada manualmente do restante da fruta. Em seguida, para retirada da sujeira bruta, a biomassa foi lavada com água da torneira. Para obter o PSA de granulometria igual ou menor a 250  $\mu\text{m}$ , as sementes foram trituradas, moídas e peneiradas em peneira de dimensões de granulometria equivalente. Subsequentemente, o pó foi lavado com água deionizada e posto em forno à 75 °C durante 24h para secagem do material. O PSA foi armazenado em recipientes fechados de vidro para análises posteriores.

### 5.2 MÉTODOS

Para caracterização da biomassa vegetal seca foram utilizadas técnicas analíticas de análise elementar, análise termogravimétrica, teor de cinzas, umidade e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e demais aspectos físicos e químicos, conforme necessário, utilizando a estrutura do Instituto de Química/UFRGS.

#### 5.2.1 Composição Química

Os procedimentos de análise da composição química da biomassa de semente de abacate foram realizados de acordo com os seguintes parâmetros (MORAIS *et al.*, 2010):

- Determinação de umidade, conforme a norma TAPPI T 550 om-08:

A análise foi realizada em um cadinho de porcelana, que foi limpo e seco em estufa. Depois foi levado para um dessecador com sílica gel por 30 min para resfriar até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o cadinho é pesado em uma balança analítica para se obter a massa do recipiente (MR). Após a tara da balança, é pesado aproximadamente 2,0000 g da biomassa e, tem-se a massa da amostra úmida (MAU). A seguir, o conjunto cadinho + amostra é colocado na estufa a 105 °C por 3h, depois do decorrido tempo coloca-se novamente no dessecador com sílica gel por 30 min para resfriar até a temperatura ambiente. Depois de resfriado, o conjunto

cadinho + amostra deve ser pesado e a massa rapidamente anotada. O conjunto retorna à estufa por mais 30 min e o procedimento de resfriamento-pesagem deve ser repetido até a obtenção de uma massa constante, para se aumentar a precisão e a exatidão da análise.

- Determinação de cinzas, conforme a norma TAPPI T 211 om-02:

Um cadinho de porcelana foi limpo e colocado em uma mufla a 525 °C por 1h. Após o resfriamento, coloca-se em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Pesa-se o cadinho vazio e, em seguida, adiciona-se 1,0000 g da amostra livre de umidade. O conjunto cadinho + amostra é colocado em uma mufla a 100 °C que é aquecida lentamente até 525 °C para que a amostra carbonize sem queimar, durante 1h. Após o resfriamento, o conjunto é colocado no dessecador para que atinja a temperatura ambiente e seja possível obter a massa do cadinho + cinzas. Repete-se as etapas de ignição, resfriamento e pesagem até se obter um peso constante.

- Determinação do teor de extrativos, conforme a norma TAPPI T 204 cm-97:

Este método determina a quantidade de material não volátil e solúvel que pode ser extraído da madeira, com um determinado solvente. Neste trabalho o solvente utilizado foi diclorometano, que consegue extrair substâncias como ceras, gorduras, resinas, esteróis e hidrocarbonetos não voláteis da amostra estudada.

Coloca-se o dedal de extração com 4,0000 g da amostra em um aparelho de extração Soxhlet. Adiciona-se 150 mL de diclorometano à um balão de vidro que é conectado ao extrator. O conjunto é colocado sobre uma manta aquecedora e conectado ao condensador. Remove-se o balão para evaporar parcialmente o solvente no frasco de extração até um volume de 25 mL. O extrato é transferido para um prato de pesagem, previamente pesado, e é colocado na estufa a 105 °C por 1h. Após este tempo, é colocado em um dessecador por 30 min e por fim, pesado. Também é realizada uma análise em branco, utilizando somente o solvente, para calcular quanto da massa final é devido a contaminantes do solvente.

- Teor de lignina insolúvel em ácido, conforme a norma TAPPI T 222 om-02:

Este método é conhecido como lignina de Klason, nele a amostra é tratada com ácido sulfúrico diluído para dissolver os carboidratos presentes na semente de abacate, restando apenas a lignina, que é filtrada e pesada.

Em um béquer, adiciona-se 1,0000 g da amostra moída, sem umidade e sem extrativos. Em seguida se adicionam 17,0 mL de ácido sulfúrico 72 % resfriado (10 a 15 °C) lentamente, mexendo com um bastão de vidro até solubilizar todo o material. Após 24h, adicionar 306 mL de água destilada na solução e transferir o conteúdo para um balão de 1000 mL. Manter o material sob aquecimento e refluxo durante 4h. Um funil de vidro devidamente limpo, seco em estufa e pesado, é acoplado a um kitassato de 1000 mL. Transfere-se metade do conteúdo do balão para o funil e se recolhe o filtrado para determinar a quantidade de lignina, que pode ter solubilizado no ácido, a partir de uma leitura de absorvância de 280 nm a 215 nm. Após a filtração de toda a solução, o precipitado é enxaguado até que o pH do filtrado seja próximo ao pH da água utilizada. Coloca-se o funil com o precipitado em uma estufa a 105 °C até que este adquira um peso constante, depois ele é levado até o dessecador por 30 min e por fim, pode ser pesado.

- Teor de holocelulose (adaptado de MORAIS *et al.*, 2010):

O teor de holocelulose determina a quantidade de carboidratos totais presentes na célula vegetal, sendo determinado a partir da oxidação da lignina em meio ácido.

Primeiramente adiciona-se 3,0000 g da amostra vegetal, sem umidade e sem extrativos, em um Erlenmeyer de 500 mL. Depois, são adicionados 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio 80 % e, 1 mL de ácido acético glacial com pureza  $\geq 99,85$  %. O Erlenmeyer foi tampado e colocado em banho-maria de 70 °C por 1h, com agitação magnética. Após esse tempo, faz-se uma nova adição de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e mantém o Erlenmeyer no banho-maria por mais uma hora. Novamente, adiciona-se 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, e prossegue-se com o aquecimento em banho por mais três horas. Por fim, o Erlenmeyer é transferido para um banho de gelo por 30 min. Com o auxílio de água destilada, o conteúdo do Erlenmeyer deve ser transferido para um funil, previamente seco em estufa por pelo menos duas horas a 105 °C, com uma agitação constante para evitar a perda de precipitado. Utiliza-se um kitassato acoplado com bomba de vácuo ligada para realizar a filtração. Após a filtração de toda a solução, o precipitado

é enxaguado até que o pH do filtrado seja próximo ao pH da água utilizada, depois é feita uma lavagem com um pequeno volume, de cerca de 20 mL de acetona, seguida de mais um enxágue com bastante água destilada. Coloca-se o funil com o precipitado em uma estufa a 105 °C até que este adquira um peso constante, depois ele é colocado em um dessecador por 30 min para atingir a temperatura ambiente e, por fim, pode ser pesado.

- Teor de alfa-celulose, conforme a norma TAPPI T 203 cm-99:

Segundo a definição da norma TAPPI T 203 cm-99 (2009), alfacelulose é a celulose não degradada, betacelulose é a celulose degradada, e gamacelulose é, principalmente, hemicelulose. A metodologia mais empregada para a determinação do teor de alfacelulose é a determinação da fração de holocelulose que não se dissolve em uma solução 17,5 % (m/v) de hidróxido de sódio. Nessa solução, a betacelulose pode ser separada da gamacelulose por meio da acidificação a quente do meio, gerando um precipitado de betacelulose.

Deve-se pesar cerca de 1,0000 g da holocelulose seca obtida, e colocá-la em um balão de 100 mL à temperatura ambiente. Adiciona-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5 %, após dois minutos de contato entre a solução e a celulose deve-se triturar o material por oito minutos. Terminado esse tempo, deve-se adicionar 40 mL de água destilada ao balão, e transferir o conteúdo, quantitativamente e sob agitação, para um funil, previamente limpo e seco em estufa por 2h a 105 °C, sobre um kitassato de 1000 mL. Lava-se bem o balão com mais água destilada, transferindo para o funil, e liga-se a bomba de vácuo, para acelerar o processo. O precipitado recolhido no funil deve ser enxaguado até que o filtrado tenha um pH próximo ao da água utilizada. O funil, então, deve ser levado para uma estufa a 105 °C, e secado até adquirir um peso constante. Após a secagem, deve-se colocar o conjunto funil-holocelulose em um dessecador por pelo menos 30 min, para atingir a temperatura ambiente e, por fim, medir a massa do funil somada à massa de alfacelulose.

O teor de hemicelulose presente na amostra foi calculado pela diferença entre a quantidade de holocelulose e  $\alpha$ -celulose, de acordo com a equação:

$$\% \text{ hemicelulose} = \% \text{ holocelulose} - \% \alpha\text{-celulose.}$$

### 5.2.2 Análise Estrutural e Morfológica

As medidas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Impact 400 de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (cristal de diamante a 45°). As amostras de Semente de abacate sofreram pirólise isotérmica a 50  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  nas temperaturas de 265, 299, 353 e 475  $^{\circ}\text{C}$  para posterior medida destes biocarvões no espectrômetro.

### 5.2.3 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimétricas derivadas (DTG) foram obtidas em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600 utilizando as seguintes condições experimentais: aquisição de sinal de 12 pontos por minuto; temperatura inicial: 20  $^{\circ}\text{C}$ ; temperatura final: 700  $^{\circ}\text{C}$ ; a massa das amostras de semente de abacate estava na faixa de 3,00 a 10,00 mg; taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 25  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Os parâmetros Arrhenius (energia de ativação ( $E_a$ ) e fator pré-exponencial ( $A$ )) foram calculados seguindo os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Friedman (FR) e Ozawa-Flynn-Wall (FOW).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os procedimentos de análise da composição química do PSA foram realizados conforme procedimentos adaptados por Morais *et al.*, 2010 cujos resultados preliminares foram: 11,2 % de umidade, 2,6 % de cinzas, 5,8 % de extrativos de diclorometano, 15,9 % de lignina, 64,5 % de holocelulose (12,7 % de celulose e 51,8 % de hemicelulose). Os valores foram calculados com base no peso seco.

A Tabela 2 apresenta uma comparação da composição química da biomassa da semente de abacate com outras fibras lignocelulósicas. Pode ser observado que as amostras da biomassa de semente de abacate apresentam uma quantidade de hemicelulose consideravelmente maior do que as outras biomassas e menor valor para a celulose evidenciando que esses parâmetros devem influenciar diretamente nas propriedades térmicas da fibra.

Tabela 2 - Composição química de amostras selecionadas, em % m/m

Fibra natural	Espécie	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extrativos
	Juta <sup>1</sup>	61-71,5	12-20,4	11,8-13	2	-
	Cânhamo <sup>2</sup>	70,2-74,4	17,9-22,4	3,7-5,7	-	-
Madeira	kenaf (juta dejava) <sup>3</sup>	31-39	21,5	15-19	-	-
	palha de	41-57	33	8-19	8-38	-
Resíduo agrícola	arroz <sup>4</sup>					
	casca de arroz <sup>4</sup>	35-45	19-25	20	14-17	-
Semente	semente de abacate	12,7	51,8	15,9	2,6	5,8

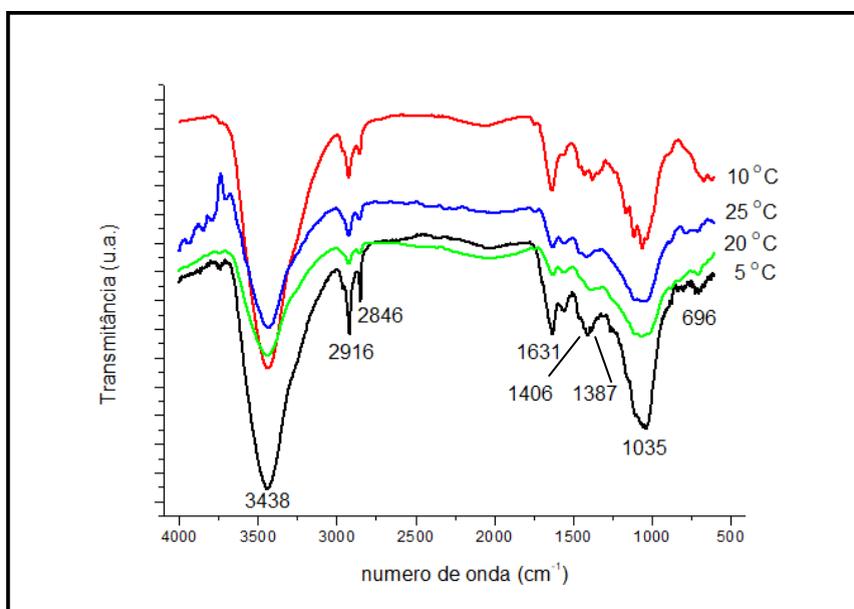
Fonte: <sup>1</sup> BLEDZKI; GASSAN, 1999; <sup>2</sup> JACKSON, 1977; <sup>3</sup> MARTÍ-FERRER *et al.*, 2006; <sup>4</sup> MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000.

Usualmente, uma maior quantidade de celulose na estrutura da fibra do material lignocelulósico permite uma maior resistência térmica devido à estrutura cristalina menos suscetível ao calor. Fibras que apresentam na sua constituição química maior quantidade de hemicelulose tendem a absorver mais umidade resultando em um aumento do platô térmico da curva de degradação térmica, por exemplo, aumentando a faixa de temperatura de aplicação. Por outro lado, uma maior quantidade de extrativos pode acelerar o processo de degradação devido à sua menor temperatura de degradação. O maior teor de lignina proporciona a fibra lignocelulósica menor flexibilidade e colapsibilidade (proporção de aspecto) resultando em uma diminuição das propriedades de ligação interfibras como área ligada relativa e índice de força de ligação porque a flexibilidade da fibra diminui. Uma rede menos compacta é formada, aumentando a propriedade em massa (LI *et al.*, 2016).

## 6.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) da biomassa semente de abacate em diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Figura 6. O principal objetivo desse estudo foi o de avaliar se a biomassa semente de abacate preserva os seus grupos funcionais quando submetida a diferentes taxas de aquecimento.

Figura 6 - Espectros dos biocarvões nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 25 °C/min.



Fonte: Autor, 2021.

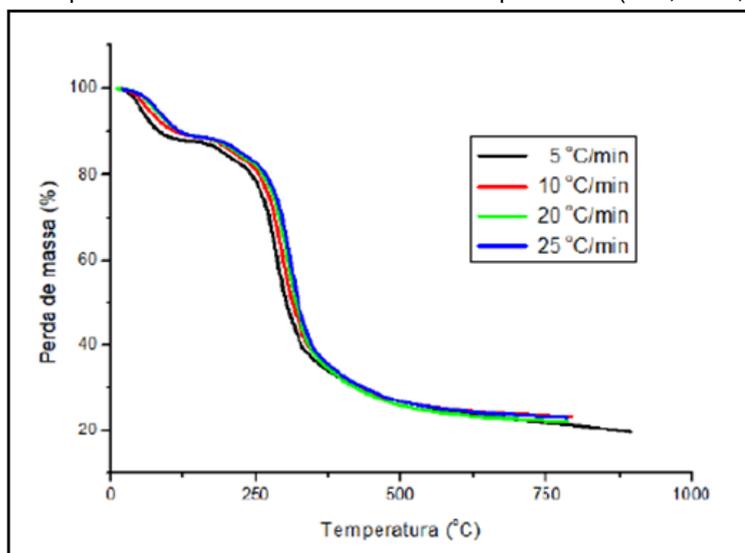
A Figura 6 mostra o espectro de FTIR-ATR foi registrado entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  onde foram observadas as seguintes bandas: banda forte em 3440  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao grupo O-H; duas bandas nítidas em 2916 e 2846  $\text{cm}^{-1}$  são associadas ao estiramento C-H simétrico e assimétrico; uma banda em 1631  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento assimétrico de carboxilatos ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ); pequenas bandas em 1406 e 1387  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas a modos de anel, de anéis aromáticos e à flexão O-H, respectivamente; a banda em 1035  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao alongamento C-O de grupos fenólicos e álcoois; e a banda em 695  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído a curvatura C-H fora do plano nos anéis aromáticos. Os grupos funcionais mais importantes presentes na semente de abacate são mantidos mesmo após a variação da taxa de aquecimento e incluem (i) grupos O-H provavelmente de álcoois e fenóis, (ii) anéis aromáticos, (iii) grupos carboxilatos  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  e (iv) grupamentos C-H de compostos aromáticos e cadeias alifáticas (BAZZO *et al.*, 2016, LEITE *et al.*, 2018).

### 6.3 COMPORTAMENTO TÉRMICO

A Figura 7 apresenta os termogramas para a biomassa semente de abacate nas taxas de aquecimento estudadas (5 °C; 10 °C; 20 °C e 25 °C/min). Quando há um aumento da razão de aquecimento, a decomposição térmica passa a ocorrer

em temperaturas mais elevadas (BAZZO *et al.*, 2016). Isso é esperado devido às diferenças na transferência de aquecimento. De acordo com KIM *et al.* (2006, p. 183), “a despolimerização da hemicelulose ocorre na faixa de 150 a 350 °C, a clivagem aleatória da ligação glicosídica da celulose entre 275 e 350 °C e a degradação da lignina de 250 até 500 °C”.

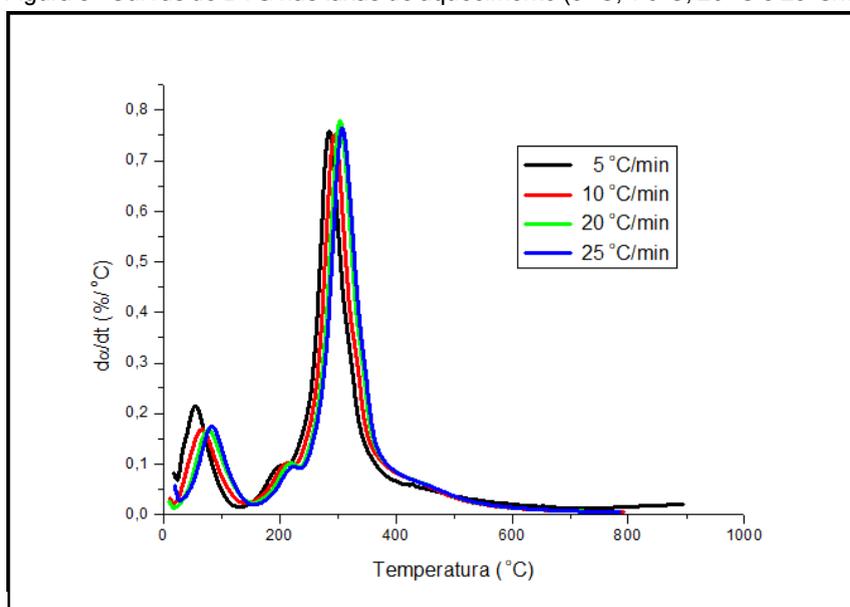
Figura 7 - Termogramas para a semente de abacate nas taxas de aquecimento (5 °C; 10 °C; 20 °C e 25 °C/min).



Fonte: Autor, 2021.

Na Figura 8 temos as curvas de DTG para a semente de abacate nas taxas de aquecimento estudadas em 5 °C; 10 °C; 20 °C e 25 °C/min. Devido à complexidade estrutural da biomassa, quando a degradação térmica ocorre em atmosfera inerte seguem-se inúmeras reações múltiplas que competem entre si, resultando em uma sobreposição dos picos de degradação devido a separação pouco definida dos picos conforme pode ser observado na Figura 8 (POLETTI *et al.*, 2012).

Figura 8 - Curvas de DTG nas taxas de aquecimento (5 °C; 10 °C; 20 °C e 25 °C/min).



Fonte: Autor, 2021.

A perda de massa em torno de 100 °C é devido à evaporação da água e degradação de compostos de baixo peso molecular, que podem promover a inflamabilidade das fibras naturais em temperaturas mais baixas em decorrência de sua maior volatilidade e, assim, acelerar o processo de degradação (COELHO DE CARVALHO BENINI *et al.*, 2016).

A primeira perda de massa observável ao redor de 200 °C é devido principalmente a decomposição da hemicelulose. A hemicelulose é o polímero menos estável da biomassa, sendo completamente decomposto em aproximadamente 325 °C, liberando uma grande quantidade de ácido acético durante sua degradação térmica devido às reações de desacetilação (BIANCHI *et al.*, 2010; HOSSEINAEI *et al.*, 2012).

O seguinte pico observável ao redor de 300 °C é devido à perda de peso promovida pela decomposição principalmente da hemicelulose e de parte da celulose. A estrutura cristalina da celulose confere uma maior estabilidade se comparada com a hemicelulose que possui estrutura amorfa (HOSSEINAEI *et al.*, 2012; POLETTO *et al.*, 2012).

Acima de 400 °C é possível observar um leve pico relacionado aos processos de decomposição que envolve reações químicas simultâneas, como quebra de ligações C-C da lignina, desidratação, produção de derivados com cadeias

insaturadas laterais e liberação de água, CO<sub>2</sub>, CO e metano (COELHO DE CARVALHO BENINI *et al.*, 2016).

Conforme o aquecimento prossegue temos a formação das cinzas, onde o principal componente se decompondo ainda é a lignina. Devido as ligações de éter aromático na sua estrutura, a lignina é o componente da biomassa mais estável ao calor (HOSSEINAEI *et al.*, 2012).

O modelo de degradação observado seguiu a via de reação de Waterloo, onde os componentes sólidos são decompostos em voláteis e carvão. Por exemplo, a celulose (sólida) se decompõe em voláteis (gás) e carvão (sólido). O carvão restante (sólido) se decompõe em voláteis (gás). Este modelo foi usado com sucesso por alguns autores (ALI; BAHATHAM; NAIBULHARAM, 2017; CABEZA *et al.*, 2015) e parece representar a decomposição de biomassas.

A dependência da energia de ativação foi estudada usando os métodos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman (FR). Ambos os métodos consideram que o modelo de reação em cada grau de conversão de uma determinada taxa de aquecimento constante e que nenhum conhecimento prévio do modelo de reação é necessário (VYAZOVKIN, 2006).

Os métodos diferenciais são menos precisos em relação aos valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e do fator pré-exponencial ( $A$ ) em comparação com as abordagens integrais. No entanto, eles são mais sensíveis ao ruído de dados e podem ajudar a prever os parâmetros cinéticos (SBIRRAZZUOLI; GIRAULT; ELÉGANT, 1995). Portanto, eles se complementam. A Tabela 3 representa a dependência da energia de ativação ( $E_a$ ) no grau de conversão para o uso de FR.

Tabela 3 – Valores obtidos de energia de ativação,  $E_a$  para diferentes taxas de conversão constantes para  $R2 \geq 0,9$ .

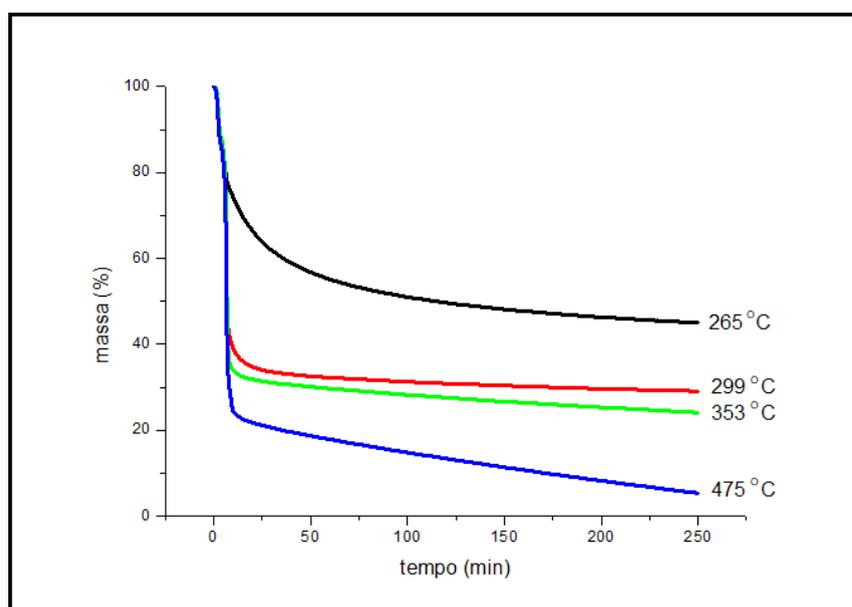
<b>Método</b>	<b>OFW</b>	<b>KAS</b>	<b>FRIEDMAN</b>
$\alpha$	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
0,1	119,1	114,5	125,2
0,15	157,4	151,4	165,5
0,2	186,2	179,1	195,8
0,25	195,5	188,0	205,6
0,3	194,4	186,9	204,5
0,35	193,4	185,9	204,5
0,4	194,1	186,6	204,1
0,45	195,1	187,6	205,2
0,5	194,5	187,0	204,5
0,55	194,5	187,0	204,5
0,6	193,9	186,4	203,9
0,65	193,9	186,5	203,9
0,7	194,5	187,1	204,5
0,75	200,4	192,9	206,4
0,1	119,1	114,5	125,2

Fonte: Autor, 2021

Para os métodos aplicados, a dependência da energia de ativação foi semelhante, ou seja, uma ligeira diminuição dos valores por grau de conversão. Este tipo de comportamento pode representar um mecanismo de degradação único ou unificação/sobreposição de diferentes mecanismos ou mesmo, uma dependência ligeiramente linear da energia de ativação do grau de conversão, que geralmente é determinado por um mecanismo de degradação de uma etapa, três etapas diferentes são obtidas para a fibra vegetal referida como celulose, hemicelulose e lignina. A energia de ativação parece seguir as características da celulose, enquanto a hemicelulose e a lignina afetam mais significativamente a ordem de reação. Resultados semelhantes foram obtidos por (SUNPHORKA *et al.*, 2017) usando modelo de rede neural artificial para predição de parâmetros cinéticos de pirólise de biomassa a partir de seus constituintes.

As curvas isotérmicas foram feitas em 250 min com o objetivo de verificar o efeito da pirólise na estabilidade térmica da biomassa, Figura 9. Apesar de mantidos os principais grupos funcionais constatados pelo FTIR, a estabilidade térmica diminui notavelmente com a temperatura. Há uma perda gradual de massa a 265 e 313 °C, enquanto em temperaturas de pirólise mais altas, a diminuição é mais abrupta. Este resultado evidencia a influência da pirólise nas propriedades isotérmicas.

Figura 9 - Efeito da pirólise na estabilidade térmica.



Fonte: Autor, 2021

## 7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

As principais fontes de gastos envolvidas neste estudo estão relacionadas ao consumo de reagentes e o pagamento das análises realizadas. Portanto, é natural fazer o somatório das mesmas para determinação do valor total. A Tabela 4 abaixo traz a relação do preço e quantidades dos solventes utilizados para o desenvolvimento da análise de composição química do PSA. Os valores mostrados na Tabela 4 foram obtidos a partir da média dos preços encontrados em sites de diferentes fornecedores. Conforme os dados, nota-se que o solvente de maior custo foi o diclorometano, isso devido a quantidade de reagente empregada na análise. Por fim, o gasto calculado para uma análise foi de R\$ 17,27, entretanto os testes foram realizados em triplicata, totalizando assim R\$ 51,81.

Tabela 4 - Custo dos reagentes envolvidos na caracterização da semente de abacate

REAGENTE	QUANTIDADE	PREÇO	VALOR GASTO
<b>Diclorometano</b>	300 mL	R\$ 40,00 por L	R\$ 12,00
<b>Ácido Sulfúrico 72%</b>	17 mL	R\$ 195,00 por L	R\$ 3,15
<b>Clorito de Sódio 80%</b>	7,5 g	R\$ 92,00 por kg	R\$ 0,69
<b>Ácido Acético Glacial</b>	3 mL	R\$ 55,00 por L	R\$ 0,17
<b>Acetona</b>	20 mL	R\$ 63,00 por L	R\$ 1,26
<b>TOTAL:</b>			<b>R\$ 17,27</b>

Fonte: Autor, 2021.

Outra fonte de gasto a ser considerada são os custos envolvidos nas técnicas de infravermelho e termogravimetria. Os valores aproximados foram obtidos a partir do simulador disponível no site do Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT). A Tabela 5 apresenta os valores unitários de cada análise para as amostras da biomassa vegetal. Os gastos com a pirólise do biomaterial foram superiores às outras análises, pois esta técnica emprega um período de tempo em isoterma longo, fato que encarece o teste, quando comparado as outras técnicas.

Tabela 5 - Custos das técnicas de infravermelho e termogravimetria

<b>ANALISE</b>	<b>VALOR GASTO</b>
<b>Pirólise</b>	R\$ 1.398,87
<b>TGA</b>	R\$ 250,00
<b>FTIR</b>	R\$ 70,00
<b>TOTAL</b>	R\$ 1.718,87

Fonte: Autor, 2021.

Portanto, o custo final se dá pelo somatório de todos os gastos envolvidos, (1.718,87 + 51,81) totalizando um valor estimado de R\$ 1.770,87.

## 8 CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou uma das porções não consumidas do fruto de abacate, a semente. Elas foram obtidas a partir de frutos comprados, após higienizadas e trituradas foram submetidas as análises de composição química, análise estrutural e análise termogravimetria. Com base na composição química foi possível averiguar que a semente de abacate possui quantidades de celulose inferiores ao ser comparado a outras biomassas.

A semente de abacate apresentou um teor intermediário de lignina em relação aos demais compostos, entretanto, os extrativos se mostravam consideravelmente maiores, influenciando diretamente no comportamento de degradação térmica. Isso se deve ao fato de que ambos possuem maior estabilidade térmica que os demais compostos, logo impedem o processo de difusão de outros elementos menos voláteis, que em taxas mais altas de aquecimento degradam de forma desordenada formando estruturas porosas e conseqüentemente, levando mais tempo para se desprender da matriz, resultando em curvas de degradação em temperaturas mais elevadas, como visto nos termogramas.

Os biocarvões produzidos na pirólise isotérmica em temperaturas abaixo de 500 °C mantiveram seus grupos funcionais principais, como comprovado na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Entretanto, para as pirólises isotérmicas de maiores temperaturas, pode-se perceber uma perda de massa acentuada.

A energia de ativação está diretamente relacionada à decomposição de hemicelulose e da celulose os componentes majoritários do pó de semente de abacate. A perda de massa da hemicelulose inicia em 200 °C enquanto a perda de massa de celulose, que possui maior estabilidade térmica devido a sua cristalinidade, inicia em 300 °C, temperatura em que praticamente toda hemicelulose já foi consumida.

A partir dos modelos cinéticos empregados pode se constatar que a energia de ativação apresentou uma correlação, aproximadamente constante, com a conversão durante o processo de degradação térmica da semente de abacate.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, I.; BAHATHAM, H.; NAIBULHARAM, R. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 235, n. March, p. 1-11, 2017.

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (Persea americana mill) como absorvente na remoção do corante violeta cristal**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

BAZZO, A., ADEBAYO, M. A., DIAS, S. L., LIMA, E.C., VAGHETTI, J.C., OLIVEIRA, E.R., LEITE, A.J., & PAVAN, F. A. Avocado seed powder: characterization and its application for crystal violet dye removal from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, Porto Alegre. v. 57, 15873-15888, 2016.

BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não- isotérmica de madeira através de termogravimetria- TGA. **Polimeros**, v. 20, n. 5, p. 395-400, 2010.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

CABEZA, A.; SOBRÓN, F.; YEDRO, F. M.; GARCÍA-SERNA, J. Autocatalytic kinetic model for thermogravimetric analysis and composition estimation of biomass and polymeric fractions. **Fuel**, v. 148, p. 212-225, 2015.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 280 p.

CAVINATO, C. D. **Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação de espécies de madeiras provenientes da região amazônica**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

CERQUEIRA, C. J.; BARRETO, A.G.; VALENTE, C. G.; NERY, R. B. T.; MACHADO, S. A. B. **Avaliação de ácidos graxos em óleo extraído de polpa e semente de abacate por diferentes métodos de extração.** 2020.3 f. Resumo (Graduação). SENAI CIMATEC. Salvador. 2020.

COELHO DE CARVALHO BENINI, K. C.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; MILANESE, A. C.; ORNAGHI JR, H. L. Characterization of a New Lignocellulosic Fiber from Brazil: *Imperata brasiliensis* (Brazilian Satintail) as an Alternative Source for Nanocellulose Extraction. **Journal of Natural Fibers**, v. 14, n. 1, p. 112-125, 2016.

FARIAS, B. M.; DA SILVA GUERRA, D. R.; MACHADO, L. F. G.; DOS SANTOS, F. H. D. B. Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 49400-49418, 2020.

FOLTIN, J. P.; LISBÔA, A. C. L. Aplicação De Modelos Model-Free E Model-Fitting Na Cinética Da Pirólise De Xisto. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. p. 367-372, 2015.

**Food and Agriculture Organization of the United Nations.** Disponível em <<https://www.fao.org/home/en/>>, acessado em setembro 2021.

FOREST PRODUCTS LABORATORY (FPL). Wood handbook: Wood as an engineering material. 7. ed. Madison: U.S.D.A, 2010.

FREITAS, C. E. S. **Potencial de fungos do trato digestório de ovinos para utilização como probiótico.** 2017. 79 f. Tese (Doutorado em zootecnia) – Universidade Estadual do Sudoeste da Baha, Itapetinga, 2017.

HOSSEINAEI, O.; WANG, S.; ENAYATI, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 686-694, 2012.

JACKSON, M. The alkali treatment of straws. **Animal Feed Science and Technology**, v. 2, p. 105-130, 1977.

KIM, H. S.; KIM, S.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1-2, p. 181-188, 2006.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. D.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. D. **Química da Madeira**. 3. ed. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. 86 p.

LEITE, A. B.; SAUCIER, C.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S; UMPIERRES, C. S.; MELLO, B. L.; SHIRMARDI, M.; DIAS, S. L.P.; SAMPAIO, C. H.; Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds, **Environmental Science and Pollution Research** V. 25, 7647-7661, 2018.

LI, Z.; ZHANG, H. WANG, X.; ZHANG, F.; LI, X. Further understanding the response mechanism of lignin content to bonding properties of lignocellulosic fibers by their deformation behavior. **RSC Advances**, v. 6, n. 110, p. 109211-109217, 2016.

LU Y, LI GS, LU YC, FAN X, WEI XY. Analytical Strategies Involved in the Detailed Componential Characterization of Biooil Produced from Lignocellulosic Biomass. **Int J Anal Chem**. 2017.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais**. 2019. 66 f. Trabalho de conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

MARTÍ-FERRER, F.; VILAPLANA, F.; RIBES-GREUS, A.; BENEDITO-BORRÁS, A.; SANZ-BOX, C. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: Effect of different coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1823-1831, 2006.

MOHAN, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, 20(3), 848–889. 2006.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, p. 1-24, 2000.

MONTEIRO, F. Z. R. **Estudo da decomposição térmica da fibra do coco verde na presença de um catalisador nano estruturado**. 2017. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. D. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica**. 1. ed. Campina Grande: Embrapa, 2010. 54 p.

OLIVEIRA, D. R.; OLIVEIRA, D. LOMONACO V.; ROSA, M. F. **Estudo da despolimerização da lignina obtida da fibra prensada do mesocarpo do dendê através da técnica de irradiação por micro-ondas**. 2016. 56 f. Trabalho de conclusão de curso. (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2015.

OLIVEIRA, E. DE. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no semi-árido nordestino**. 2003. 149 f. Tese (Pós Graduação em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.

POLETTO, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 375-379, 2010.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148-153, 2012.

POLETTI, M. **Avaliação da estabilidade térmica e da cinética de degradação da madeira através da caracterização de seus componentes.** 2014. 63 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural Differences Between Wood Species: Evidence from Chemical Composition, FTIR Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126.S1, p. E337-E344, 2012.

RINALDI, R.; PALKOVITS, R.; SCHÜTH, F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**. V. 47(42), p. 8047-8050. 2008.

SBIRRAZZUOLI, N.; GIRAULT, Y.; ELÉGANT, L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 1. Application to single-peak methods: Freeman-Carroll, Ellerstein, Achar-Brindley-Sharp and multiple linear regression methods. **Thermochimica Acta**, v. 260, n. C, p. 147-164, 1995.

SCHENA, T.; ALLAN D.; S. POLIDORO; ANDERSON, M. C. **Pirólise da fibra da casca de coco: caracterização do bio-óleo antes e após a aplicação de dois processos de melhoramento.** 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Porto Alegre, 2015.

SCOPEL, E. **Aproveitamento integral do capim elefante na produção de etanol celulósico.** 2019. 130 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica.** 8 ed. São Paulo - SP: Cengage Learning, cap. 24 e 26. 2010.

SUNPHORKA, S.; CHALERMSINSUWAN, B.; PIUMSOMBOON, P. Artificial neural network model for the prediction of kinetic parameters of biomass pyrolysis from its constituents. **Fuel**, v. 193, p. 142-158, 2017.

Tango, J.S.; TURATTI, J.M.; Óleo de abacate. In: **ABACATE- cultura, matéria prima, processamento e aspectos econômicos**. Campinas. ITAL. 1992. cap.4. P.156-192.

VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics: Staying free of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 1, p. 45-51, 2006.

XAVIER, T. P.; LOSS, F. D.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S. Estudo da cinética da pirólise da casca de macadâmia: determinação da energia de ativação global usando modelos isoconversionais. **XIX Jornada em Engenharia Química**, Universidade Federal de Uberlândia, 2014.