

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

CAMILY DAIANE CAVINATO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DA CINÉTICA DE
DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES DE MADEIRAS PROVENIENTES DA REGIÃO
AMAZÔNICA**

CAXIAS DO SUL

2018

CAMILY DAIANE CAVINATO

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DA CINÉTICA DE
DEGRADAÇÃO DE ESPÉCIES DE MADEIRAS PROVENIENTES DA REGIÃO
AMAZÔNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Químico da Universidade de Caxias do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Matheus Poletto e coordenação do Prof. M.Sc. Tomás Augusto Polidoro.

CAXIAS DO SUL

2018

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Matheus Poletto pelas orientações, ideias, acompanhamento e disponibilidade ímpar na realização deste trabalho.

À empresa Madeireira Perimetral pela doação e caracterização das madeiras.

Aos meus pais, Mauricio e Cláudia Cavinato, por todo apoio e suporte, e por sempre terem acreditado em meu potencial para chegar até essa etapa.

Ao Eduardo Armiliato pelo apoio, ajuda e paciência em todos os momentos em que minha prioridade foi estudar.

Aos colegas de curso, em especial a Laís Piccoli, Patrícia Sandri, Patrícia Adler e Débora Canal pelo compartilhamento de conhecimentos, sonhos e experiências durante todo o período de graduação.

À banca examinadora, professores Dr. Otávio Bianchi e Me. Tomás Augusto Polidoro por aceitarem o convite para ampliar as discussões a respeito deste trabalho.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, a correlação entre os componentes da madeira (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos) e a estabilidade térmica de três espécies da Região Amazônica foi investigada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria e pela utilização dos métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa e Criado. As espécies estudadas foram *Cedrela odorata* L. (Cedro), *Marmaroxylon racemosum* Ducke Killip (Angelim rajado) e *Tectona grandis* (Teca). A espectroscopia no infravermelho evidenciou que as espécies Teca e Angelim possuem as bandas mais intensas de holocelulose e lignina, enquanto o Cedro possui as bandas mais discretas. A Teca possui também picos intensos para a celulose cristalina enquanto que o Angelim demonstrou a banda típica de celulose amorfa mais intensa. Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que na faixa de temperatura entre 180-220 °C o Cedro apresenta uma perda de massa mais significativa, iniciando seu processo de degradação próximo a 130 °C, enquanto o Angelim é próximo a 205 °C e a Teca em torno de 190 °C, indicando um maior teor de extrativos no Cedro, assim como uma estabilidade térmica inferior em relação às outras espécies analisadas. Na análise cinética ficou evidente que as três espécies possuem mecanismos de degradação diferentes, sendo a energia de ativação relativamente constante até a conversão de 50%. O método de Criado mostrou que o mecanismo de degradação da madeira ocorre por processos de difusão quando a conversão é inferior a 50%. Os resultados obtidos evidenciam a menor estabilidade térmica do Cedro frente às demais espécies e que o teor de extrativos acelera, em geral, a degradação térmica da madeira.

Palavras-chave: Degradação Térmica. Celulose. Extrativos. Lignina. Hemicelulose. Cinética de degradação.

ABSTRACT

In this work, the correlation between wood components (cellulose, hemicellulose, lignin and extractives) and the thermal stability of three species of the Amazon Region was investigated by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetry and by using of Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Criado methods. The species studied were *Cedrela odorata* L. (Cedar), *Marmaroxylon racemosum* Ducke Killip (Angelim brindle) and *Tectona grandis* (Teak). Infrared spectroscopy evidenced that the species Teak and Angelim have more intense bands of holocellulose and lignin, while the Cedar has more discrete bands. The Teak has also the most intense peaks for crystalline cellulose, while the Angelim demonstrated the typical band of amorphous cellulose more intense. The thermogravimetric results showed that in the temperature range between 180-220 °C the Cedar presents the most significant mass loss, beginning its degradation process around 130 °C, while the Angelim is near 205 °C and Teak around 190 °C, indicating a higher content of extractives in Cedar as well as low thermal stability in relation to the other species analyzed. The kinetic analysis showed that the three species has different degradation mechanisms according to the conversion, being the activation energy relatively constant until the conversion of 50%. Criado method showed that the wood degradation mechanism occurs by diffusion processes when the conversion is also less than 50%. The results show the lower thermal stability of Cedar in relation to the other species and the extractive content accelerates, in general, the thermal degradation of the wood.

Key-words: Thermal Degradation. Cellulose. Extractives. Lignin. Hemicellulose. Kinetics of degradation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVO GERAL.....	10
1.1.1	Objetivos específicos	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	MADEIRA	11
2.1.1	Composição Química	11
2.1.1.1	Celulose.....	12
2.1.1.2	Hemicelulose	14
2.1.1.3	Lignina	15
2.1.1.4	Cinzas e Extrativos.....	16
2.2	ESPÉCIES DE MADEIRA DA REGIÃO AMAZÔNICA	18
2.2.1	<i>Cedrela odorata</i> L. (<i>Cedro</i>)	19
2.2.2	<i>Marmaroxylon racemosum</i> Ducke Killip (<i>Angelim rajado</i>)	19
2.2.3	<i>Tectona grandis</i> (<i>Teca</i>)	20
2.3	DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA.....	20
2.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	22
2.4.1	Energia de Ativação	22
2.4.1.1	Método de Kissinger.....	24
2.4.1.2	Método de Flynn-Wall-Ozawa	25
2.4.2	Mecanismo de Degradação	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS	29
3.2	MÉTODOS	29
3.2.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30

4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	30
4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	32
4.3	ANÁLISE CINÉTICA.....	36
4.4	MECANISMO DE DEGRADAÇÃO	40
5	CONCLUSÃO	43
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição dos principais componentes de uma célula vegetal	12
Figura 2 - Estrutura parcial da celulose	12
Figura 3 - Estruturas químicas dos monômeros que compõem a hemicelulose	14
Figura 4 – Monômeros presentes na lignina	15
Figura 5 – Espectro de FTIR das espécies de madeira estudadas na região de 4000 a 2600 cm^{-1}	30
Figura 6 – Espectro de FTIR das espécies de madeira estudadas na região de 1800 a 700 cm^{-1}	31
Figura 7 - Curvas de TGA para as espécies estudadas na taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	33
Figura 8 - Curva de DTG para as espécies estudadas na taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	34
Figura 9 - Ajuste linear pela metodologia de Kissinger	36
Figura 10 – Método de FWO para a) Teca, b) Cedro e c) Angelim	38
Figura 11 - Dependência da energia de ativação com a temperatura e a taxa de conversão.....	39
Figura 12 - Curvas mestras de $Z(\alpha)$ em função de α utilizadas na determinação do mecanismo de decomposição	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de algumas espécies de madeira da floresta amazônica.....	19
Tabela 2 - Expressões algébricas para $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$	28
Tabela 3 – Temperaturas de Degradação Térmica e de Resíduo em 800 °C.....	34
Tabela 4 – Energia de ativação aparente pela metodologia de Kissinger e as temperaturas utilizadas para o cálculo	36

1 INTRODUÇÃO

A preocupação da sociedade com o meio ambiente faz com que o homem busque constantemente novas alternativas em diversos setores visando à minimização da geração de resíduos, a reciclagem e a sustentabilidade. O setor florestal que, apesar de não possuir considerável destaque dentre os maiores poluidores, é conhecido por utilizar recursos naturais em larga escala e por gerar grandes quantidades de resíduos de madeira, que possuem três destinos comuns: reaproveitamento na própria empresa para a geração de energia, comercialização e descarte (POLETTTO, 2014).

A Amazônia brasileira é uma das principais regiões produtoras de madeira tropical no Brasil e no mundo (VERISSIMO; PEREIRA, 2014). Somente em 2009 foram identificadas 2.226 madeireiras em funcionamento na Amazônia Legal, ano em que essas empresas extraíram em torno de 14,2 milhões de metros cúbicos de madeira em tora nativa, o que resultou na produção de 5,8 milhões de m³ de madeira processada e 8,3 milhões de m³ de madeira categorizada como resíduo do processamento, dos quais 2,1 milhões foram considerados resíduos sem nenhum aproveitamento, sendo queimados ou abandonados como entulho (HUMMEL et al, 2010).

Dessa forma, considerando a grande quantidade de resíduo de madeira proveniente da região amazônica, a possibilidade de reutilizar este material para servir o próprio setor ou, para ser utilizado em compósitos de maior valor agregado é extremamente atrativa, tanto do ponto de vista financeiro como ambiental (BIANCHI et al., 2010).

Na utilização como reforço em compósitos, resíduos de madeira são uma alternativa ao uso de fibras, devido a sua baixa abrasão durante o processamento, menor densidade, aumento do módulo elástico, menor custo, por serem materiais biodegradáveis, além de não serem nocivos à saúde. No entanto, a madeira também possui limitações, como baixa adesão, absorção de umidade e uma estabilidade térmica reduzida (BIANCHI et al., 2010; POLETTTO, 2014).

A instabilidade térmica é uma das maiores dificuldades na utilização da madeira em compósitos poliméricos. Tradicionalmente, esses materiais são preparados através de misturas com polímeros no estado fundido, onde, na maioria

dos casos, a temperatura de processamento é superior a 200 °C. Porém, mesmo em temperaturas inferiores, alguns componentes da madeira podem sofrer degradação térmica, despolimerização e descoloração, comprometendo o material. Isso faz com que o conhecimento prévio das propriedades físicas e químicas das espécies torne-se essencial para a máxima extração de todo o potencial da madeira, de modo a utilizar a melhor combinação de processamento, estrutura e propriedades na fabricação do compósito (BIANCHI et al., 2010; POLETTO, 2014).

Assim, o conhecimento da cinética de degradação térmica é uma ferramenta importante na escolha da espécie de madeira que possa vir a ser utilizada para o desenvolvimento de compósitos termoplásticos. Nesse contexto, o presente trabalho avalia a estabilidade térmica e a cinética de degradação de três espécies de madeira originárias da região amazônica através do estudo de seus principais componentes e de como esses influenciam a degradação térmica de cada espécie.

1.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o perfil de degradação térmica e cinética das madeiras *Cedrela odorata* L. (Cedro), *Marmaroxylon racemosum* Ducke Killip (Angelim rajado) e *Tectona grandis* (Teca), verificando se essas espécies podem ser utilizadas como carga de reforço em compósitos poliméricos.

1.1.1 Objetivos específicos

Relacionar os teores de extrativos, celulose, hemicelulose e lignina presentes nas espécies de madeira estudadas através de análise de FTIR.

Determinar a energia de ativação de cada espécie de madeira através dos métodos de Kissinger e de Flynn-Wall-Ozawa.

Determinar o mecanismo cinético de degradação térmica das espécies utilizando o método de Criado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MADEIRA

A madeira é um recurso natural que tem sido utilizado desde o princípio da humanidade como matéria-prima básica para edificações e produção de objetos devido às suas características físicas, mecânicas e a ampla disponibilidade (PEREIRA, 2013).

A madeira é formada por elementos celulares, que fornecem as características para a identificação da espécie em nível macroscópico, podendo ser classificada em Gimnospermas e Angiospermas. As Gimnospermas, madeiras de baixa densidade, são também conhecidas por resinosas, não porosas ou *softwoods*. O termo não porosas refere-se à ausência de vasos ou poros nessas madeiras. As Angiospermas, madeiras de alta e média densidade, são denominadas folhosas ou *hardwoods* (GONÇALVES, 2000; PEREIRA, 2013).

2.1.1 Composição Química

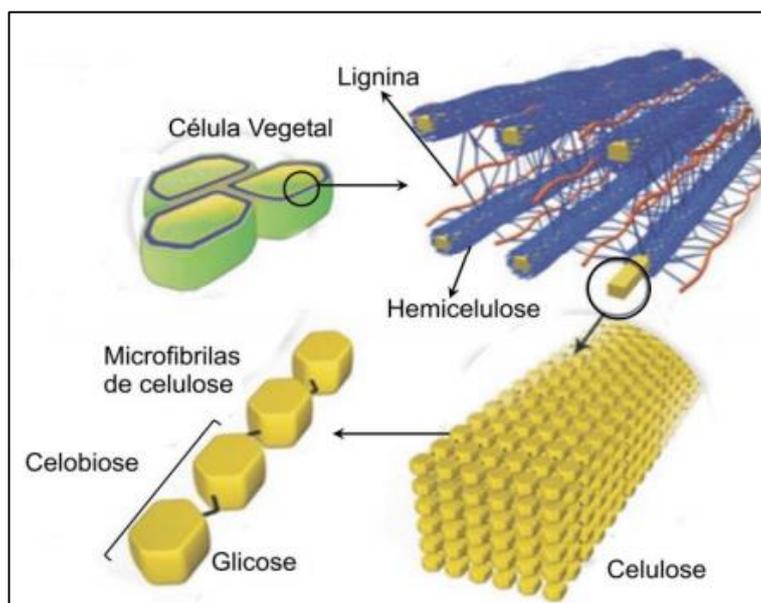
Os polissacarídeos, altamente difundidos no reino vegetal, são polímeros compostos por longas cadeias de monossacarídeos, unidas por ligações glicosídicas. A diversidade estrutural dos polissacarídeos varia de cadeias lineares a altamente ramificadas (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015).

Toda madeira é composta por celulose, lignina, hemicelulose e, em menor quantidade, extrativos e compostos inorgânicos, sendo a celulose e a hemicelulose os principais polissacarídeos da madeira. As variações nas características e nos teores de cada componente, assim como as diferenças na sua estrutura, são responsáveis pelas diferentes características químicas e físicas de cada espécie (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; FPL, 2010).

A celulose é um polímero natural que compreende de 40 a 50% da madeira. Já a hemicelulose é um conjunto de substâncias matriciais presentes entre as microfibrilas de celulose, correspondendo de 15 a 25% da sua composição. A combinação de celulose e hemicelulose é chamada de holocelulose. A lignina, por sua vez, é a substância que solidifica a parede celular (HON; SHIRAIISHI, 2001;

ROWELL, 2005). Na Figura 1 é possível observar detalhadamente a distribuição desses componentes.

Figura 1 - Distribuição dos principais componentes de uma célula vegetal

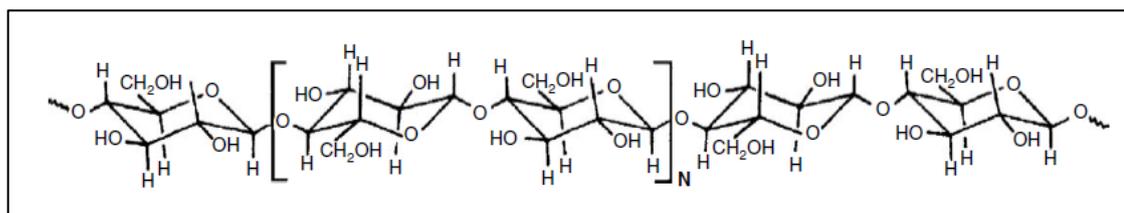


Fonte: adaptado de Yarris (2009 apud Ferreira, 2013).

2.1.1.1 Celulose

A celulose é um polímero natural, de alto peso molecular, linear e altamente ordenado (frequentemente cristalino), formado por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas, como mostrado na Figura 2. A unidade de repetição da cadeia de celulose é a celobiose, formada por duas unidades de açúcares. Cada unidade celular contém oito porções de celobiose. As cadeias moleculares, ligadas através de ligações de hidrogênio, são agrupadas em camadas (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; MORAIS, 2015; ROWELL, 2005).

Figura 2 - Estrutura parcial da celulose



Fonte: Rowell (2005).

O número de unidades de glicose na molécula de celulose é referido como o grau de polimerização (DP), onde a celulose da madeira possui um DP de, pelo menos, 9.000 (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015).

As microfibrilas de celulose têm tipicamente um diâmetro entre 10 e 30 nm e são constituídos por 30 a 100 moléculas de celulose. Elas estão dispostas na célula de forma helicoidal, com um ângulo característico para cada camada, denominado ângulo de microfibrilas. Esse ângulo determina a rigidez das fibras. Fibras vegetais são mais dúcteis se as microfibrilas tiverem uma orientação em espiral e, se estiverem orientadas paralelamente ao eixo da fibra, serão rígidas, inflexíveis e possuirão alta resistência à tração (JHON; THOMAS, 2008; ROWELL, 2005).

Regiões cristalinas de uma molécula são formadas à medida que a densidade de empacotamento aumenta. Na madeira, a celulose forma uma estrutura micro cristalina com regiões cristalinas e amorfas, porém a maior parte é altamente cristalina, podendo conter até 65% dessas regiões. A celulose cristalina é o componente mais rígido da madeira, já a celulose de menor densidade, amorfa, é organizada em série e em paralelo com cristalitos de celulose (ALMÉRAS et al., 2016; JHON; THOMAS, 2008; MORAIS, 2015; ROWELL, 2005).

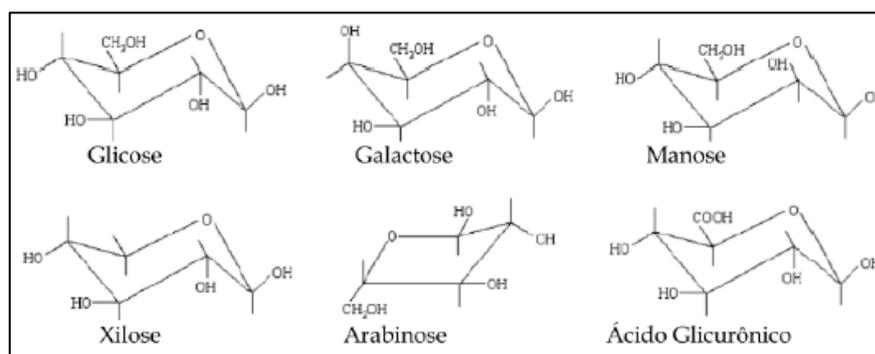
O grau de cristalinidade da celulose é um dos mais importantes parâmetros da estrutura cristalina. Diversas propriedades das fibras naturais estão relacionadas com a natureza da celulose e sua cristalinidade, como por exemplo, a resistência à tração e o módulo de Young, que geralmente aumentam com o aumento do teor de celulose cristalina (JHON; THOMAS, 2008). Poletto et al. (2012) afirmam que, conter um maior número de celulose de forma altamente organizada no interior do cristalito de celulose resulta em uma estrutura mais compacta e cristalina devido ao aumento da densidade das ligações de hidrogênio, o que leva a uma maior estabilidade térmica.

Ao estudar as fibras de celulose, Jhon e Thomas (2008) relataram a dificuldade de se isolar a celulose da madeira em uma forma pura, já que a celulose está intimamente associada com a lignina e a hemicelulose.

2.1.1.2 Hemicelulose

Com o papel principal de ligar as microfibrilas de celulose e fortalecer a parede celular, a hemicelulose compreende um grupo de polissacarídeos compostos por uma combinação de açúcares anelares com 5 e 6 átomos de carbono. Vários açúcares monômeros estão contidos na hemicelulose, incluindo xilose, manose, galactose e arabinose (Figura 3). Ao contrário da celulose, a composição da hemicelulose e da lignina é heterogênea, podendo ocorrer variações dentro de uma mesma espécie, e toda hemicelulose apresenta diferenças na estrutura entre espécies (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; JHON; THOMAS, 2008; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Figura 3 - Estruturas químicas dos monômeros que compõem a hemicelulose



Fonte: Resende (2003 apud Ferreira, 2013).

A hemicelulose é muito hidrofílica, solúvel em meio alcalino e facilmente hidrolisada em ácidos. Diferencia-se da celulose em três aspectos principais: contém várias unidades diferentes de açúcar, enquanto a celulose contém apenas unidades de glicose; exibe um grau considerável de cadeia ramificada, contendo grupos laterais pendentes que dão origem a sua natureza não cristalina, enquanto a celulose é um polímero linear; o grau de polimerização é de 10 a 100 vezes inferior ao da glicose, variando de 50 a 300, sendo um polímero de cadeia molecular curta (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; JHON; THOMAS, 2008).

Augustin, Nakatsubo e Yano (2018) ao avaliarem o efeito da esterificação na estabilidade térmica de celuloses extraídas da madeira, relataram o grande efeito da hemicelulose sob a estabilidade térmica. Segundo os autores, em função de ser

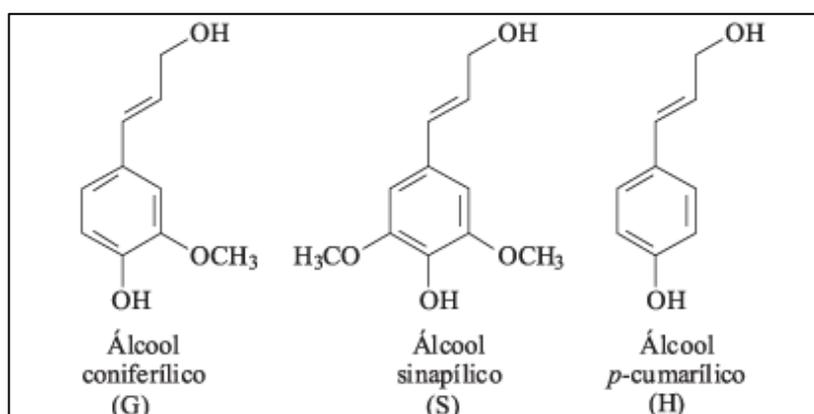
completamente amorfa e de possuir menor grau de polimerização, a hemicelulose apresenta estabilidade térmica inferior à celulose.

A maior atividade da hemicelulose na decomposição térmica pode ser atribuída à sua estrutura química, amorfa aleatória e com pouca força, o que possibilita que seja facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídos (JOHN; THOMAS, 2008; YANG et al., 2006). Ao analisar os efeitos da extração da hemicelulose em compósitos polímero-madeira, Hosseinaei et al. (2012) detectaram uma maior estabilidade térmica na madeira e nos compósitos após a extração da hemicelulose.

2.1.1.3 Lignina

A lignina é um polímero tridimensional, hidrofóbico e totalmente amorfo, consistindo de um arranjo complexo de constituintes alifáticos e aromáticos. Todas as ligninas da madeira são formadas por unidades de siringila (S), guaiacila (G) e *p*-hidroxifenila (H), formando a combinação dos três monômeros básicos apresentados na Figura 4. Outras unidades aromáticas também existem, uma vez que há uma grande variação de estruturas dentro de diferentes espécies (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; JHON; THOMAS, 2008; ROWELL, 2005).

Figura 4 – Monômeros presentes na lignina



Fonte: adaptado de Figueiredo et al. (2018).

Cerca de 70% da lignina está localizada na parede celular, estando associada à hemicelulose e, formando, em alguns casos, complexos de lignina e

carboidratos resistentes à hidrólise. O teor de lignina nas *hardwoods* está geralmente na faixa de 18 a 25%, enquanto nas madeiras *softwoods* o teor varia entre 25 e 35% (JHON; THOMAS, 2008; ROWELL, 2005).

A lignina confere resistência mecânica à madeira e é altamente resistente à degradação química e bioquímica, sendo o composto que dá rigidez às plantas (JHON; THOMAS, 2008; FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015). A modificação térmica causa alterações estruturais mais evidentes na lignina de madeira dura do que na macia, isso porque as ligninas de madeira *hardwoods*, em relação às ligninas de madeira *softwoods*, possuem um teor de siringila maior e uma menor energia de ativação. Outro fator que influencia é a baixa temperatura de transição vítrea (valor médio onde as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade), 135 °C em média, o que faz com que essas ligninas se despolimerizem mais facilmente (NANOU et al., 2018).

2.1.1.4 Cinzas e Extrativos

O cerne, parte interna do tronco, formado por células mortas, armazena compostos bioquímicos diversos, que são uma parte do sistema de proteção natural das madeiras. Os componentes bioquímicos menores são classificados como compostos orgânicos e inorgânicos, sendo divididos em duas classes: extrativos, que podem ser extraídos por diversos solventes, onde, em alguns casos, são classificados pelo solvente usado para extraí-los; e os que não podem ser extraídos, tais como os compostos inorgânicos. Esses constituintes menores são frequentemente responsáveis por determinadas características da planta, tais como cor, odor e resistência natural ao ataque de fungos (FPL, 2010; ROWELL, 2005; VALETTE, et al., 2017).

No caso de uma madeira como a Teca, conhecida pela sua estabilidade e resistência à água, estas propriedades são conferidas em grande parte pelas ceras e óleos formados e depositados no cerne. Muitas madeiras valorizadas economicamente pelas suas cores, como Mogno (*Swietenia mahagoni*) e o Jacarandá Brasileiro (*Dalbergia nigra*), devem o seu valor ao tipo e quantidade de extrativos no seu cerne. A utilidade de uma madeira para uma aplicação tecnológica também pode ser diretamente afetada por extrativos (FPL, 2010).

Os extrativos são sintetizados pela árvore durante sua vida para proteção. A composição e a quantidade de extrativos variam de acordo com a espécie e depende da parte da árvore, da sua origem geográfica, da estação em que a amostra foi coletada e das condições de crescimento da planta, como as concentrações de dióxido de carbono ou temperatura (FPL, 2010; VALETTE et al., 2017).

Os extrativos compõem, aproximadamente, de 3 a 10% da composição da madeira, podendo chegar a 15% em algumas espécies tropicais (SHEBANI; VAN REENEN; MEINCKEN, 2008). São um grupo de substâncias químicas constituídas principalmente de ácidos graxos, álcoois, fenóis, terpenos, esteroides, resina, ceras e diversos outros compostos orgânicos menores, podendo existir como monômeros, dímeros e polímeros. Glicerídeos e ácidos graxos, por exemplo, são extrativos comuns presentes em várias espécies (FU; ELIE; BRUNELLE, 2018; ROWELL, 2005).

A variabilidade dos extrativos afeta a decomposição e a degradação térmica da madeira. Extrativos são compostos de massa molecular inferior à da celulose e podem promover a inflamabilidade da madeira a temperaturas mais baixas, como resultado da sua maior volatilidade e, assim, acelerar o processo de degradação, de forma que a degradação de um componente pode acelerar a degradação dos outros componentes da madeira (POLETTTO et al., 2012; VALETTE et al., 2017).

Segundo Poletto et al. (2012), o teor inorgânico de uma espécie de madeira é geralmente referido como o seu teor de cinzas, medida aproximada de seus sais minerais e outros materiais inorgânicos. Os constituintes minerais compreendem principalmente potássio e cálcio, porém, magnésio, manganês, sódio, fósforo e cloro, também são encontrados. Em madeiras de florestas tropicais também é possível encontrar sílica. Os ânions mais comuns são os carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos. De maneira geral, madeiras de florestas temperadas possuem menos de 0,5% de cinzas, enquanto madeiras de zonas tropicais podem conter até 5% (KLOCK et al., 2005).

2.2 ESPÉCIES DE MADEIRA DA REGIÃO AMAZÔNICA

A região amazônica possui uma área de, aproximadamente, 7,8 milhões de quilômetros quadrados, distribuída em nove países, sendo que 64% da área total está localizada no Brasil. A Amazônia é uma das principais regiões produtoras de madeiras tropicais do mundo, estando as suas principais atividades econômicas relacionadas à indústria de exploração e processamento de madeira, além da mineração, de forma que as indústrias moveleiras e de madeira beneficiada de todo o país estão cada vez mais dependentes das madeiras da região amazônica. Em 2013 a receita bruta da indústria madeireira na Amazônia foi de US\$ 1,075 bilhões de dólares (MOULIN et al., 2017; VERISSIMO; PEREIRA, 2014).

A floresta da região amazônica é considerada majoritariamente tropical. As florestas tropicais, apesar de representarem apenas um quarto das florestas, armazenam cerca de metade da biomassa existente em todas as florestas do mundo. Em geral, metade dessa biomassa é composta por carbono. Em relação ao solo, entre os diversos minérios encontrados na floresta amazônica, destacam-se o ferro, o alumínio, o ouro, o manganês, o cobre, o estanho, o níquel, o diamante e a prata (VERISSIMO; PEREIRA, 2014).

A diversidade de espécies arbóreas é muito rica, aproximadamente 4.500 espécies diferentes são conhecidas. Entretanto, dados sobre a composição química dessas espécies são escassos na literatura. Muito se deve ao fato de que a composição química da madeira varia, entre outros fatores, de acordo com a idade das árvores, e na região amazônica a idade das árvores varia consideravelmente dentro de pequenas áreas (SANTANA; OKINO, 2007).

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de composição química de algumas espécies encontrados por Santana e Okino (2007), que, ao todo, analisaram 36 madeiras da região amazônica. Os autores relatam que oito das espécies analisadas apresentaram teores de extrativos próximos ou superiores a 10%. Poletto (2014) também relata que as espécies da região amazônica possuem teores de extrativos, em média, três vezes maiores que espécies da Serra Gaúcha.

Tabela 1 – Composição química de algumas espécies de madeira da floresta amazônica

Nome Científico	Nome popular	Ce (%)	H (%)	L (%)	Ci (%)	E (%)
<i>Carapa guianensis</i> Aubl.	Andiroba	46,5	20,6	32,9	0,3	3,1
<i>Cedrela odorata</i> L.	Cedro	48,1	18,5	33,1	0,5	5,4
<i>Cordia goeldiana</i> Huber	Freijó	50,0	17,7	32,3	0,5	3,7
<i>Couratari</i> sp.	Tauari	48,3	17,7	34,1	1,6	1,4
<i>Hymenaea courbaril</i> L.	Jatoba	42,8	25,8	31,4	0,3	8,5
<i>Hymenolobium petraeun</i> Ducke	Angelim-pedra	49,1	19,3	31,6	0,4	4,4
<i>Virola caducifolia</i> W.A. Rodrigues	Virola	47,2	24,2	28,5	0,5	1,5

Fonte: adaptado de Santana e Okino (2007).

Legenda: Ce, teor de celulose; H, teor de hemicelulose; L, teor de lignina; Ci, teor de cinzas; E, teor de extrativos.

2.2.1 *Cedrela odorata* L. (Cedro)

O cedro consiste em um grupo de cerca de sete espécies do gênero *Cedrela*, da família *Meliaceae*, que pertencem ao grupo das Angiospermas. Essas espécies são amplamente distribuídas na América, desde a parte sul do México até o norte da Argentina. O cedro é uma árvore considerada de porte médio a grande, podendo chegar a até 40 m de altura (BABALOLA et al., 2016; FPL, 2010).

A madeira, de tronco reto e cilíndrico, é caracterizada por um odor característico e seca facilmente. É utilizada quando se necessita de uma madeira de manejo fácil, leve, mas com uma granulação reta e durável. No mercado de comercialização de madeiras, a *C. odorata* L. está entre as mais procuradas, principalmente pela sua utilização na fabricação de vernizes e móveis (BABALOLA et al., 2016; FPL, 2010).

2.2.2 *Marmaroxylon racemosum* Ducke Killip (*Angelim rajado*)

O Angelim é naturalmente encontrado nas matas de terra firme da floresta amazônica. É uma árvore de porte médio a grande, de casca acinzentada, porém, com um diâmetro do tronco considerado pequeno, variando de 40 a 50 cm. A espécie, da família *Mimosaceae*, é a única do gênero *Marmaroxylon* e pertence ao grupo das Angiospermas (CHICHIGNOUD et al., 1990; FPL, 1994).

O Angelim é uma madeira dura, densa e de alta resistência mecânica. Possui boa resistência a fungos, cupins e insetos. Considerada uma madeira de difícil manejo, é utilizada em objetos decorativos, na construção civil, em laminados, na marcenaria de luxo, na carpintaria, entre outros (CHICHIGNOUD et al., 1990; FPL, 1994).

2.2.3 Tectona grandis (Teca)

Espécie da família *Verbenaceae*, do grupo Angiosperma, é considerada uma planta rústica e de rápido crescimento. Originária da Índia e da Indonésia, o plantio da Teca atualmente é desenvolvido em diversos países (FPL, 2010; LORENZI et al., 2003).

A madeira tem uma textura grossa e irregular, é bastante oleosa e a árvore possui altura entre 20 e 30 m. O cerne tem excelente estabilidade dimensional e um alto grau de durabilidade natural. É de fácil manejo manual e industrial. Comercialmente, possui alto valor agregado pela sua qualidade e durabilidade. Por não causar ferrugem ou corrosão quando em contato com o metal, é extremamente útil na indústria naval, na construção de tanques, cubas (o que tem despertado o seu cultivo nas regiões tropicais do Brasil) e, para equipamentos que exigem alta resistência a ácidos (FPL, 2010; LORENZI et al., 2003).

2.3 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA

A degradação térmica pode ser definida como a decomposição química de um material quando calor é aplicado, podendo ocorrer durante a combustão ou quando o material é exposto a temperaturas elevadas (ACC, 2008).

A madeira sofre degradação térmica à medida que se aquece, dando origem a gases voláteis e inflamáveis, se decompondo por aquecimento através de dois mecanismos diferentes. Compostos de baixa massa molar, como óleos e componentes voláteis, entram em ignição e são eliminados em temperaturas inferiores a 200 °C, de forma que a menor estabilidade térmica está relacionada a maiores quantidades de água e à volatilidade de compostos com menor massa molecular, como lipídios, ácidos graxos, ácidos resínicos e ceras, presentes nos

extrativos. Já em condições superiores a 200 °C ocorre à quebra de ligações químicas por desidratação, e através da eliminação da água, ocorre à liberação de radicais livres que ocasionam o aparecimento de grupos carbonila (C=O), carboxila (COOH) e hidroperóxido (ROOH), além da produção de gases voláteis, que se difundem da madeira para a atmosfera (BIANCHI et al., 2010; FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; POLETTO, 2016; SILVA et al., 2017; YANG et al., 2006).

A degradação térmica da madeira apresenta genericamente quatro estágios, sendo o inicial de perda de umidade, a partir de 200 °C; seguido da degradação da hemicelulose, que ocorre entre 200 e 315 °C; da degradação da celulose, que ocorre entre 300 e 400 °C e; finalmente, da degradação da lignina ocorrendo principalmente na faixa de 300 a 600 °C (BIANCHI et al., 2010; FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; SILVA et al., 2017; YANG et al., 2006).

O método comumente utilizado para a avaliação das propriedades térmicas da madeira é a análise termogravimétrica (TGA), que permite avaliar a degradação dos seus três compostos principais; celulose, hemicelulose e lignina, simultaneamente (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015). A metodologia de análise está baseada na medida da variação da massa da amostra causada pela liberação de voláteis durante a decomposição térmica, onde a massa de um substrato sendo aquecido a uma taxa específica é monitorada em função da temperatura ou do tempo. Por esse método, é possível também a obtenção da taxa máxima de reação, através da derivada primeira das curvas termogravimétricas, conhecida como derivada termogravimétrica (DTG) (BIANCHI et al., 2010; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

A sequência típica em que uma biomassa se degrada é: extrativos, hemicelulose, celulose e cinzas. A lignina começa a se decompor em temperaturas equivalentes às da degradação da hemicelulose e continua a se degradar lentamente em uma faixa muito ampla. A orientação do grau de polimerização, a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos são os fatores fundamentais que regulam o comportamento de decomposição térmica, de forma que, quanto maior o tamanho e o índice dos cristalitos de celulose, melhor é a estabilidade térmica do material. Assim, normalmente, a taxa de degradação da biomassa é controlada pela taxa de degradação da celulose (FLOCH; JOURDES; TEISSEDRE, 2015; POLETTO et al, 2012; SHEBANI; VAN REENEN; MEINCKEN, 2008; WHITE; CATALLO;

LEGENDRE, 2011; YANG et al., 2006). Bianchi et al. (2011) relatam ainda que a degradação térmica da celulose pode ser acelerada na presença de água, ácidos e oxigênio.

2.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

À medida que a taxa de aquecimento aumenta, o gradiente de temperatura dentro da partícula de biomassa aumenta, de forma que a taxa cinética de decomposição da biomassa eventualmente supera a taxa de transferência de calor. Em um dado momento, a cinética de degradação da biomassa é restrita por limitações de transferência de calor e análise cinética (BIANCHI et al., 2010; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Na análise da degradação térmica de um material, o estudo da cinética da reação é determinante para a definição dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), e para a definição do mecanismo de reação. Essa análise pode ser realizada através da identificação da temperatura em que a decomposição do material se inicia e do estudo da perda de massa em função da temperatura (FERREIRA, 2013).

2.4.1 Energia de Ativação

A análise dos valores da energia de ativação permite entender o comportamento de decomposição térmica das fibras naturais em relação ao processamento do composto polimérico (YAO et al., 2008). A energia de ativação é conhecida como a barreira de energia que se opõe a reação, sendo necessário superá-la para que a reação ocorra, enquanto que o fator pré-exponencial é uma medida da probabilidade de uma molécula com determinada E_a participar da reação (KISSINGER, 1956).

Análises térmicas sugerem que a energia de ativação é o fator predominante na equação da reatividade, isto porque a energia de ativação afeta, essencialmente, a sensibilidade térmica da taxa de reação, enquanto que o fator pré-exponencial está mais relacionado à estrutura do material (ELLA; YUANG; MAYS, 2005). O estudo da cinética de degradação consiste na determinação do grau de conversão

de decomposição (α), que pode ser determinado pela equação 1 (BIANCHI et al., 2010, POLETTTO et al., 2010).

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

Sendo m (g) a massa em cada instante a uma temperatura T , m_o a massa inicial e m_∞ a massa final. Assim, a taxa de conversão em função do tempo $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ em uma reação cinética pode ser descrita, de maneira genérica, pela equação 2:

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

Onde $k(T)$ é a constante de velocidade de reação em função da temperatura e $f(\alpha)$ representa a função que descreve o mecanismo de reação. A constante de velocidade pode ser obtida através da equação de Arrhenius, conforme a equação 3 (BIANCHI et al., 2010; POLETTTO et al., 2010):

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

Sendo E_a em J.mol^{-1} , R a constante dos gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Substituindo a equação 3 na equação 2, obtém-se a equação 4:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A f(\alpha) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

Ao se variar a taxa de aquecimento (β), é possível observar a dependência da temperatura e do tempo, de forma que $\left(\beta = \frac{dT}{dt}\right)$. Com as devidas substituições obtém-se a equação 5 abaixo, equação geral que descreve a taxa da reação em um experimento não isotérmico (BIANCHI et al., 2010; POLETTTO et al., 2010).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

A resolução da equação geral geralmente é realizada por meio de aproximações diferenciais ou integrais. Dentre os métodos utilizados, destacam-se as de Kissinger, de Coats-Redfern, de Friedman, de Freeman-Carroll, de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e o de Vyazovkin (BIANCHI et al., 2010).

A energia de ativação calculada por metodologias como a de FWO e de Kissinger, através da análise de TGA, é chamada de energia de ativação aparente, uma vez que representa a soma das energias de ativação das reações químicas e processos físicos que ocorrem simultaneamente durante a degradação térmica (YAO et al., 2008).

A variação da energia de ativação com o aumento da conversão pode ser atribuída à heterogeneidade da biomassa, na qual cada fração polimérica possui uma peculiar característica de desvolatilização (BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2014).

2.4.1.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger assume que a taxa de reação tem valor máximo no pico da derivada da curva termogravimétrica. É um método simples para avaliar a energia de ativação, pois não consegue avaliar a energia ao longo da conversão, parte do pressuposto de que quando a taxa de reação é máxima, a sua derivada em relação ao tempo é zero, e o valor máximo de $(d\alpha/dT)$ ocorre na temperatura de pico, T_p (POLETTTO et al., 2010). Assim, a equação de Kissinger pode ser definida conforme a equação 6:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) + \left(\frac{1}{T_p} \right) \left(\frac{-E_a}{R} \right) \quad (6)$$

No método de Kissinger $\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2} \right)$ é plotado contra $\left(\frac{1}{T_p} \right)$ para uma série de experimentos em diferentes taxas de aquecimento. A inclinação dessa linha se

refere a $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$. Esse método é válido para reações de primeira ordem (YAO et al., 2008; POLETTO et al., 2010).

2.4.1.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa

O método proposto por FWO é um dos mais utilizados para elucidar a cinética de degradação térmica de materiais poliméricos (POLETTO, 2016). A metodologia assume a taxa de aquecimento constante; $k(T)$ independente de α e $f(\alpha)$ independente da temperatura. Assim, as variáveis da equação 2 podem ser separadas e integradas para se obter a função integral de conversão $g(\alpha)$, conforme a equação 7, onde T_α é a temperatura na conversão α (BIANCHI et al., 2010; FLYNN; WALL, 1966; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} \int_\alpha^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (7)$$

O termo $p(x)$ representa a integral de temperatura. Logaritmando, obtém-se a equação 8:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\beta R} \quad (8)$$

A integral de temperatura não possui uma solução exata analítica, porém pode-se utilizar a aproximação numérica para a estimativa de parâmetros cinéticos não isotérmicos proposta por Doyle (1965 apud Bianchi et al., 2010 e White, Catallo e Legendre, 2011), que utiliza uma fórmula de interpolação empírica, onde se obtém, para valores de x entre 20 e 60, a equação 9.

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,4567x \quad (9)$$

Sendo $x = \frac{E_a}{RT}$ e combinando as equações 9 e 8, chega-se a Equação 10, conhecida como Equação de FWO (BIANCHI et al., 2010; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (10)$$

A utilização do método FWO requer a realização de experimentos em diferentes razões de aquecimentos, de modo que o grau de conversão (α) é representado por uma relação linear de $\log \beta$ vs. $\frac{1}{T}$, onde a E_a pode ser determinada através do coeficiente linear desta relação (BIANCHI et al., 2010; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Poletto, Zattera e Santana (2012) encontraram valores de energia de ativação variando de 174,8 a 206,4 kJ.mol⁻¹ e 175,1 a 173,8 kJ.mol⁻¹ para as espécies *Dipteryx odorata* e *Mezilaurus itauba*, respectivamente, para valores de α variando de 0,1 a 0,8 utilizando a metodologia FWO em atmosfera inerte. As duas amostras de madeira utilizadas pelos autores são provenientes do norte do estado do Mato Grosso, região amazônica. Em um estudo mais recente, Poletto (2016), analisando a energia de ativação de duas espécies de Pinus por FWO encontrou valores entre 150 e 197 kJ.mol⁻¹.

2.4.2 Mecanismo de Degradação

A cinética de degradação da madeira pode ser resumida por três reações independentes de primeira ordem, correspondentes às decomposições dos três principais componentes da madeira, as frações mais reativas de hemicelulose, celulose e lignina e, por fim, a fração remanescente de carboidratos (POLETTTO et al., 2010).

O mecanismo de degradação térmica para reações de estado sólido pode ser inferido através da metodologia de Pérez-Maqueda e Criado (2000). Ele é definido por um padrão de função $Z(\alpha)$ conforme equação 11:

$$Z(\alpha) = \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\beta} \pi(x) T \quad (11)$$

Onde $x = \frac{E_a}{RT}$ e $\pi(x)$ é uma aproximação da integral de temperatura, que não pode ser expressa como uma simples fórmula analítica, porém, Péterson (1971 apud Bianchi et al., 2010), propôs uma forma algébrica (equação 12) que pode ser alcançada através de uma relação entre $\pi(x)$ e a função $Q(x)$.

$$\pi(x) = x e^x Q(x) \quad (12)$$

$Q(x)$ pode ser aproximada pelo uso de expressões, conforme a equação 13, que resulta em erros inferiores a $10^{-5}\%$ para valores de x superiores a 20 (BIANCHI, et al., 2010; PÉREZ-MAQUEDA; CRIADO, 2000).

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (13)$$

Dessa forma, $Z(\alpha)$ pode ser definido pela Equação 14:

$$Z(\alpha) = f(\alpha) g(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} e^{\frac{E_a}{RT}} Q(x) \quad (14)$$

A segunda igualdade da equação 14 é utilizada para representar os resultados experimentais, assim, ao se comparar as curvas teóricas e a experimental é possível identificar os mecanismos de degradação. A partir das expressões de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, mostrados na Tabela 2, é possível realizar a construção da curva $Z(\alpha)$. A determinação do mecanismo de reação é realizada com base no erro quadrático em cada grau de conversão (BIANCHI et al., 2010; POLETTO, 2016).

Tabela 2 - Expressões algébricas para $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A ₂ , nucleação e crescimento unidimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A ₃ , nucleação e crescimento bidimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
A ₄ , nucleação e crescimento tridimensional	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
R ₁ , contração unidimensional	α	1
R ₃ , contração de volume	$[1 - (1 - \alpha)]^{1/3}$	$2(1 - \alpha)^{2/3}$
D ₁ , difusão unidimensional	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D ₂ , difusão bidimensional	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	$-[\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
D ₃ , difusão tridimensional (equação de Jander)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$\left[(3/2) [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} \right] (1 - \alpha)^{2/3}$
D ₄ , difusão tridimensional (equação de Ginstling-Brounshtein)	$\left[1 - \left(\frac{2}{3} \right) \alpha \right] - (1 - \alpha)^{2/5}$	$\left[(3/2) [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1} \right]$
F ₁ , primeira ordem	$[-\ln(1 - \alpha)]$	$(1 - \alpha)$
F ₂ , segunda ordem	$1/(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)^2$
F ₃ , terceira ordem	$1/(1 - \alpha)^2$	$(1/2)(1 - \alpha)^3$

Fonte: Bianchi et al. (2010).

Dessa forma, através da análise da conversão térmica de resíduos de madeira de baixa densidade (MDF), Ferreira (2013) identificou a difusão como o mecanismo controlador da combustão nesse material. Poletto (2014), ao analisar a cinética de degradação das espécies *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, *Mezilaurus itauba* e *Dipteryx odorata*, as duas últimas oriundas da Região Amazônica, relatou que todas apresentaram mecanismo de degradação por difusão para valores de conversão entre 10 e 40%. Bianchi et al. (2010), ao estudar a degradação térmica das espécies *Pinus taeda* e *Apuleia leiocarpa*, relatou que o processo de degradação térmica para ambas as espécies, basicamente ocorre por difusão até valores de conversão de 0,3, onde, após essa etapa, a difusão se faz em duas e em três dimensões. Porém, na fração de reação de 0,9 o mecanismo de reação que melhor descreveu as reações para as duas amostras foi o F₃.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram avaliadas três espécies de madeira da região amazônica, *Cedrela odorata* L. (Cedro), *Marmaroxylon racemosum* Ducke Killip (Angelim rajado) e *Tectona grandis* (Teca). As amostras são provenientes da região norte do estado do Mato Grosso e foram cedidas pela empresa Madeireira Perimetral, situada em Caxias do Sul - RS, como resíduo de processo. As madeiras foram doadas brutas, no formato de estacas e foram moídas em um moinho de facas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPol) até se alcançar um tamanho de partícula entre 200-300 μm .

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada como uma ferramenta para identificar os grupos químicos e funcionais das três amostras. Para a análise, foram elaboradas pastilhas de KBr utilizando 5 mg de amostra e 100 mg de KBr. As pastilhas foram secas em estufa a 105°C por 24 h. A análise de FTIR foi obtida através da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , sendo realizada no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, do LPol.

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada como ferramenta para verificar a degradação térmica das espécies de madeiras, através da contínua medição da perda de massa da amostra em função da temperatura. As análises foram realizadas na termobalança *Shimadzu*, modelo TGA-50, no LPol. A análise de TGA foi realizada nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, com faixa de temperatura de 23 a 700 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de ar sintético a um fluxo de 63 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. A massa para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

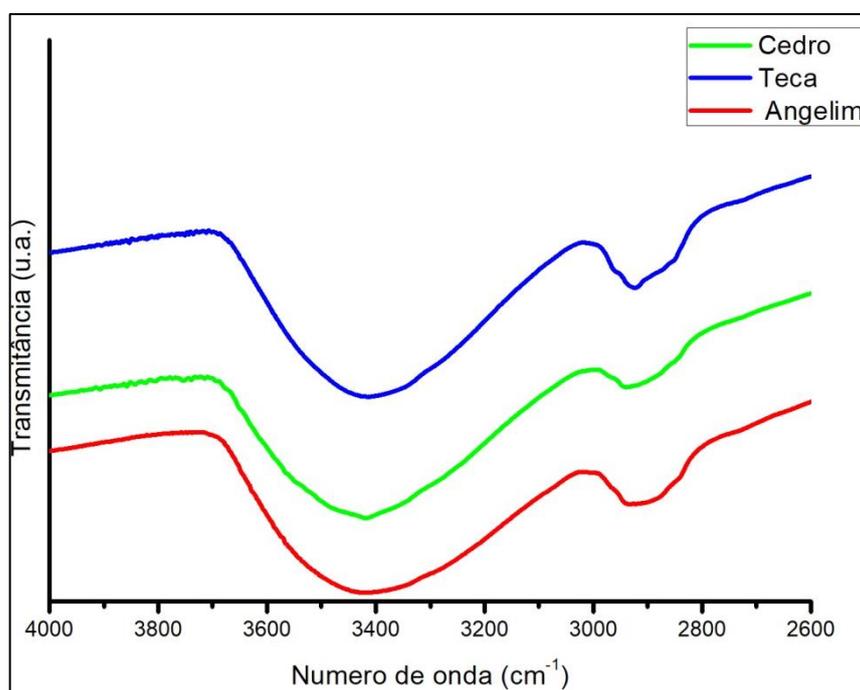
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Ao se analisar os espectros obtidos por FTIR das espécies Teca, Angelim e Cedro obteve-se, para as três espécies, espectros típicos de materiais lignocelulósicos, com pequenas diferenças, principalmente na região conhecida como impressão digital ou *fingerprint* (região de 1800-700 cm^{-1}), onde é possível identificar os principais grupos funcionais de cada espécie.

A Figura 5 apresenta o espectro da região de 4000-2600 cm^{-1} referente às vibrações de alongamento dos grupos O-H e C-H.

Figura 5 – Espectro de FTIR das espécies de madeira estudadas na região de 4000 a 2600 cm^{-1}



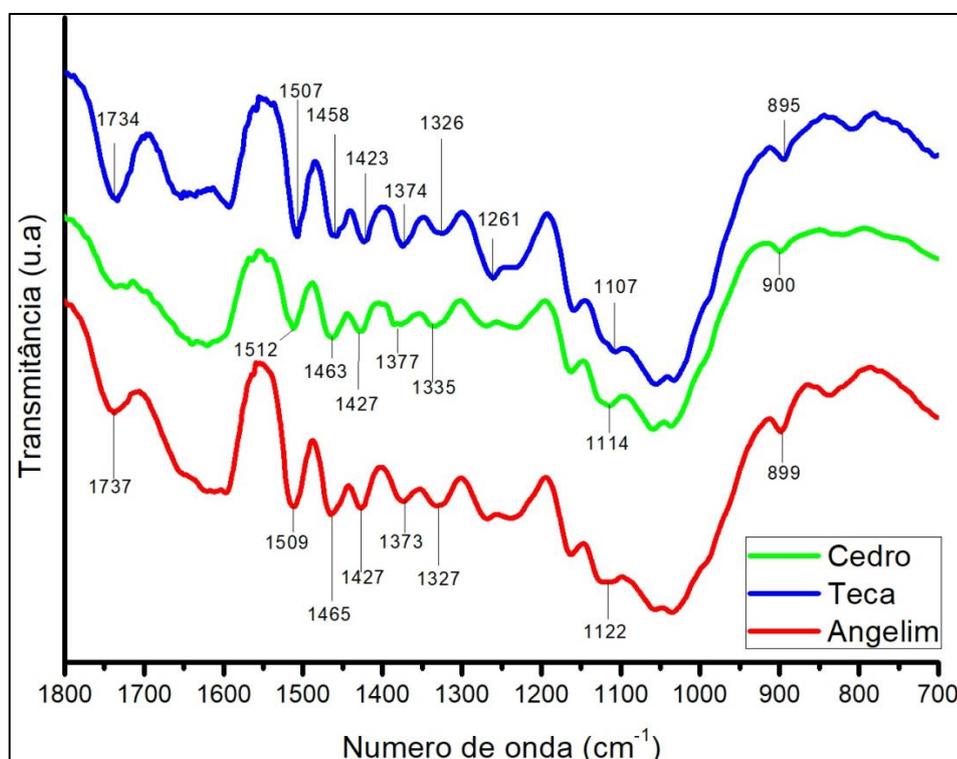
Fonte: O autor (2018).

Na Figura 5 é possível observar duas grandes bandas nas regiões de 3400 e 2900 cm^{-1} . A primeira está relacionada às hidroxilas e a segunda com os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos metil/metileno, que podem ser atribuídos principalmente aos extrativos. A vibração que aparece para as três

espécies na região de 3400 cm^{-1} é derivada de uma ligação intermolecular da celulose (grupos de hidroxila primários) (POPESCU; POPESCU; VASILE, 2010).

A Figura 6 mostra a região de *fingerprint*. A banda na região de 1735 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da carbonila, presente principalmente na hemicelulose, mas que pode também ser encontrada em outros componentes da madeira, como os extrativos. De todo modo, a literatura indica que teores de holocelulose mais expressivos são indicados por uma banda forte e ampla nessa faixa, assim como na faixa de 1374 cm^{-1} , atribuída às deformações nas ligações C-H na celulose e na hemicelulose (HOSSEINAEI et al., 2012; POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012). Dessa forma, analisando os espectros de FTIR para a região de 1800 a 700 cm^{-1} é possível inferir que, dentre as três amostras, o Cedro é a que apresenta menor teor de holocelulose, enquanto a Teca apresenta picos levemente mais intensos que o Angelim.

Figura 6 – Espectro de FTIR das espécies de madeira estudadas na região de 1800 a 700 cm^{-1}



Fonte: O autor (2018).

Segundo Poletto, Zattera e Santana (2012), a banda em 1505 cm^{-1} é proveniente da vibração nas ligações C=C do anel de benzeno, característica da lignina. Entre as espécies analisadas, a Teca é a que pode conter maior teor de lignina, enquanto o Cedro apresenta uma banda menos intensa. Li et al (2015) também observaram uma banda intensa para *Tectona grandis* em 1508 cm^{-1} atribuída a lignina.

A banda na região de 1463 cm^{-1} é gerada pela deformação nas ligações C-H na lignina e nos carboidratos, sendo principalmente indicador de lignina, assim como as bandas em 1328 e 1266 cm^{-1} , que demonstram, novamente, um pico menos intenso para o Cedro, enquanto o Angelim e a Teca possuem bandas semelhantes (LI et al., 2015).

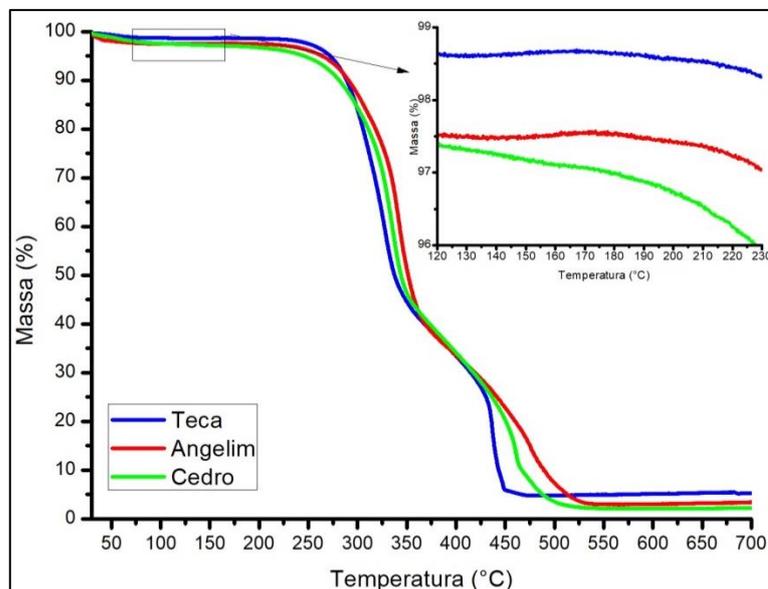
A banda na região de $1420-1430\text{ cm}^{-1}$ é associada ao teor de celulose cristalina, enquanto a banda a 898 cm^{-1} é atribuída à região amorfa da celulose (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012). Dessa forma, a Teca apresenta-se como a espécie com maior teor de celulose cristalina dentre as demais, uma vez que apresenta uma banda mais intensa na região de $1420-1430\text{ cm}^{-1}$, enquanto é possível verificar um pico mais intenso na banda de 899 cm^{-1} no Angelim. O Cedro apresenta o pico menos intenso para a celulose amorfa.

4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos na análise de TGA na taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para as três espécies avaliadas. Os resultados obtidos demonstram que, conforme reportado por Li et al. (2013), Kai et al. (2011) e Fang et al. (2006), o processo de decomposição térmica da madeira sob atmosfera oxidante pode ser dividido em 4 estágios distintos de perda de massa:

- a) desidratação, referente a evaporação da umidade do material;
- b) desvolatilização, referente à volatilização dos principais constituintes moleculares da biomassa e produção de cinzas;
- c) combustão, referente a decomposição da lignina e a combustão do carbono gerado no estágio anterior;
- d) combustão do resíduo, relacionada a combustão das cinzas.

Figura 7 - Curvas de TGA para as espécies estudadas na taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



Fonte: O autor (2018).

Na Figura 7 as três amostras apresentaram uma pequena perda de massa próxima a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída à evaporação da umidade e a degradação de compostos orgânicos leves (BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2014). Essa perda de massa é mais acentuada para o Cedro que, ao contrário das demais espécies, não apresenta leve estabilidade na perda de massa após os 100°C , não demonstrando assim, uma separação evidente entre os estágios de desidratação e desvolatilização.

Observando o detalhe da Figura 7 é possível verificar que na faixa de temperatura entre $180\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$, em que a madeira é comumente usada como reforço em polímeros termoplásticos, o Cedro apresenta uma perda de massa mais significativa em relação às outras espécies, comportamento esse que pode estar associado com maior teor de extrativos, enquanto que a Teca e o Angelim apresentam comportamento semelhante. (POLETTTO, ZATTERA, SANTANA, 2012).

O Cedro inicia seu processo de degradação mais pronunciado em torno de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, o Angelim próximo a $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a Teca entorno de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que indica que a utilização do Cedro como reforço em matrizes poliméricas pode levar a um compósito de propriedades indesejáveis devido a sua baixa estabilidade térmica.

A temperatura inicial de perda de massa, T_i , apresentada na Tabela 3, foi considerada como a temperatura na qual a amostra perde 3% da sua massa.

Concomitante com os demais resultados, o Cedro apresentou o menor valor de T_i , o que, segundo Poletto, Zattera e Santana (2012), pode estar associado ao maior teor e volatilidade dos extrativos e da hemicelulose nesta madeira. A Teca, que apresentou o maior valor de T_i , também possui o maior teor de cinzas, considerada como a porcentagem de massa restante a 800 °C, provavelmente devido a um maior teor de material inorgânico nessa espécie.

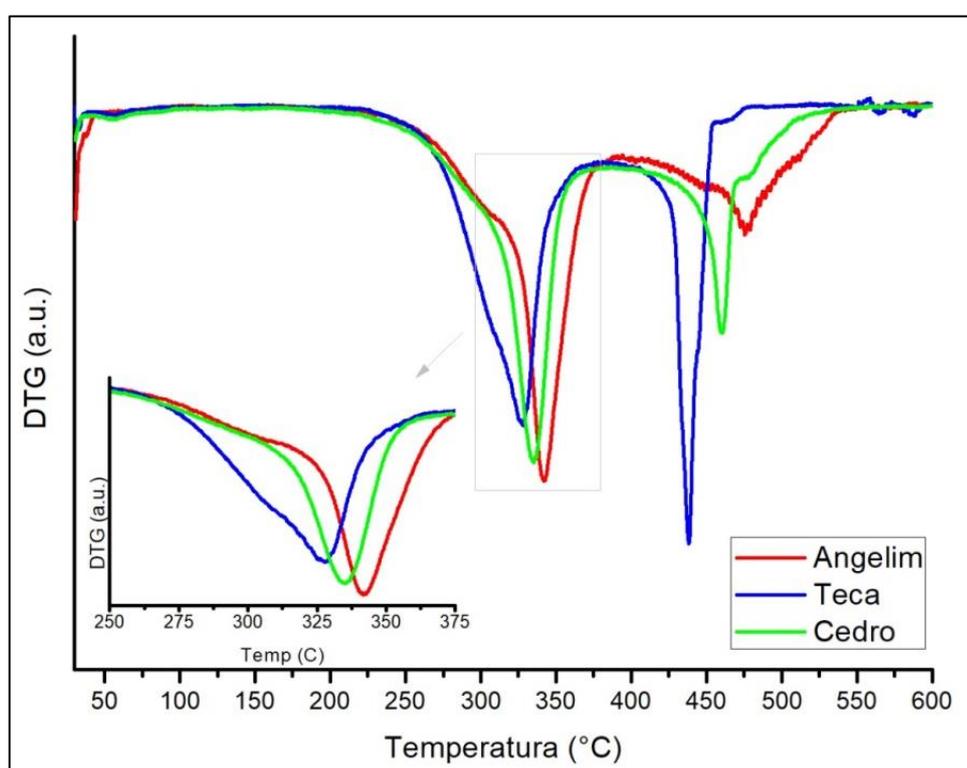
Tabela 3 – Temperaturas de Degradação Térmica e de Resíduo em 800 °C

Espécie	T_i (°C)	Temp. de Ombro (°C)	1º Pico DTG (°C)	2º Pico DTG (°C)	Resíduo em 800 °C (%)
Teca	257	-	328	438	6,69
Cedro	178	313	335	460	2,43
Angelim	231	311	342	475	3,87

Fonte: O autor (2018).

A Figura 8 apresenta a curva de DTG para as três espécies de madeira estudadas na taxa de 10 °C.min⁻¹, onde é possível verificar dois picos intensos, o primeiro referente ao estágio de desvolatilização e o segundo ao de decomposição.

Figura 8 - Curva de DTG para as espécies estudadas na taxa de 10 °C.min⁻¹



Fonte: O autor (2018).

O estágio de desvolatilização, encontrado na literatura geralmente na faixa de temperatura entre 200-400 °C para diferentes tipos de biomassa, condiz com os resultados encontrados para as três espécies (BALOGUN; LASODE; MCDONALD, 2014; FANG et al., 2006; FERNANDES et al., 2013; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013). Segundo Protásio et al. (2017), esse estágio é representado pela acentuada taxa de perda de massa da madeira, resultante da emissão, ignição e combustão homogênea dos materiais voláteis e componentes químicos majoritários na biomassa lignocelulósica.

O Cedro e o Angelim apresentaram, respectivamente, picos de temperatura de 335 e 342 °C, associados com a decomposição da celulose, além de um ombro próximo a 310°C relacionado à decomposição da hemicelulose (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013). Na Teca este pico foi menos intenso e ocorreu em 328°C, sem a presença do ombro característico da hemicelulose. Balogun, Lasode e McDonald (2014) ao analisarem a degradação térmica da Teca relataram o processo de desvolatilização entre 248 e 488 °C, sendo atribuída a degradação da hemicelulose até 263 °C.

O segundo pico, relacionado à etapa de combustão (oxidação das cinzas) ocorre, nas três espécies, na faixa de temperatura entre 375 e 550 °C. A lignina é o principal componente degradando nessa faixa de temperaturas, pois é a principal responsável pela formação de cinzas (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al, 2013). Esta segunda etapa caracterizou-se pela forte presença de lignina na Teca através de um pico bem acentuado, confirmando os resultados obtidos na análise de FTIR que demonstraram um teor mais elevado de lignina nessa espécie.

Na análise de DTG, foi possível observar também leves picos em temperaturas acima de 500 °C para as espécies Teca e Angelim. Segundo Fernandes et al. (2013) e Kai et al. (2011), em temperaturas acima de 500 ° C, ocorrem reações entre os gases formados e os resíduos sólidos gerados, formando produtos altamente combustíveis.

4.3 ANÁLISE CINÉTICA

A Tabela 4 apresenta os valores das energias de ativação aparentes pelo método de Kissinger calculadas através das temperaturas de pico de DTG nas taxas de 5, 10, 20 e 40 °C.min⁻¹. Apenas as temperaturas do primeiro pico foram utilizadas, pois, como já discutido anteriormente, este pico representa a decomposição da celulose, principal componente dos materiais lignocelulósicos.

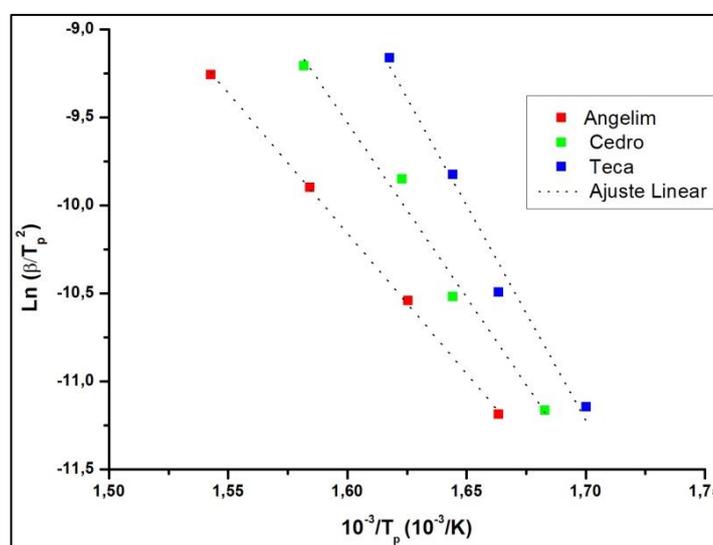
Tabela 4 – Energia de ativação aparente pela metodologia de Kissinger e as temperaturas utilizadas para o cálculo

Espécie	Kissinger		Temperaturas (°C)			
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	R	Taxa 5 (°C/min)	Taxa 10 (°C/min)	Taxa 20 (°C/min)	Taxa 40 (°C/min)
Teca	202,6	0,974	315	328	335	345
Cedro	164,9	0,978	321	335	343	359
Angelim	132,5	0,999	328	342	358	375

Fonte: O autor (2018).

A Figura 9 apresenta as parcelas lineares para a Teca, o Cedro e o Angelim pelo método de Kissinger.

Figura 9 - Ajuste linear pela metodologia de Kissinger



Fonte: O autor (2018).

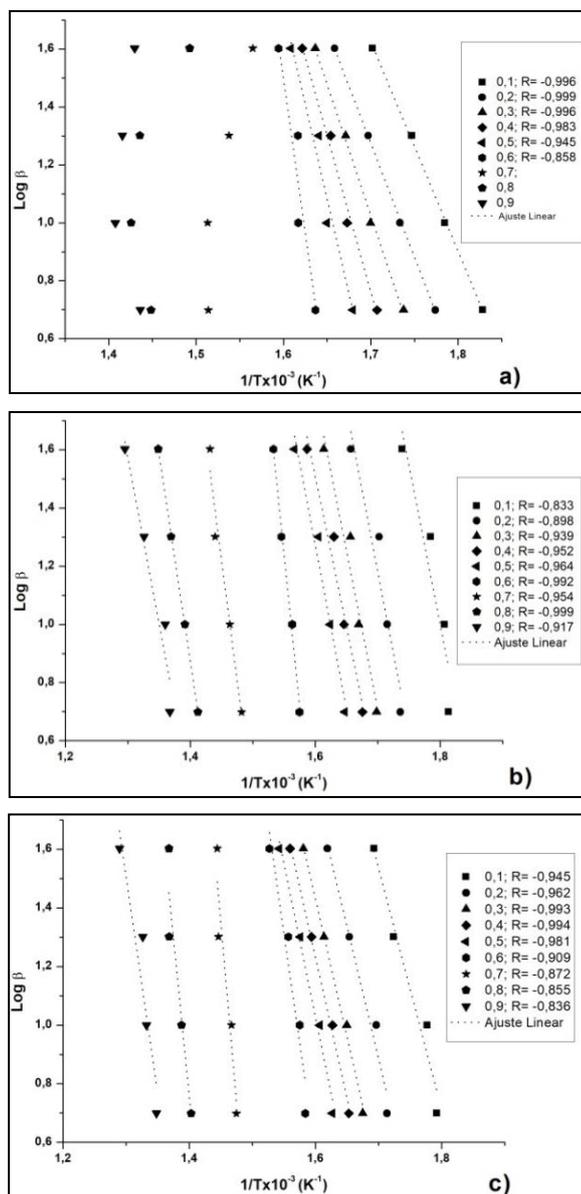
O cálculo de Kissinger é uma metodologia especial na determinação da energia de ativação por não exibir a tendência geral devido ao fato de que apenas os dados de determinadas taxas de conversão são usados (YAO et al. 2008). O coeficiente de correlação (R) para o método de Kissinger ficou próximo à unidade somente para o Angelim.

Yao et al. (2008), utilizando o método de Kissinger para 10 diferentes biomassas encontrou o valor médio de energia de ativação de $161,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, com valores variando de 146 a 176 kJ.mol^{-1} , sendo o ensaio conduzido em atmosfera inerte em taxas de 2 a $15 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Valores semelhantes foram encontrados por Poletto et al. (2010), para o Pinus ($148.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e o Eucalipto ($165.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$), os resultados também foram conduzidos em atmosfera inerte em taxas de 5, 10, 20 e $40 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Jaroenkhasemmesuk e Tippayawong (2016), ao analisarem a degradação térmica de uma serragem composta pela mistura de três espécies de madeira *hardwoods* (*T. grandis*, *Azelia xylocarpa*, e *Dalbergia oliveri*) em atmosferas de oxigênio e de nitrogênio, relataram que em atmosfera oxidante ocorre uma degradação mais rápida das amostras do que em atmosfera inerte, de forma que a condição oxidativa atinge menores temperaturas de pico, o que pode acarretar variações nos valores de energia de ativação.

A aplicação do método FWO para as três espécies pode ser visualizada na Figura 10. Segundo Yao et al. (2008) a posição das linhas, próximas e paralelas umas às outras, indica pequenas variações na energia de ativação de acordo com a conversão. Este comportamento foi detectado para a Teca até a conversão de 0,6. Não foi possível obter a linearização para frações maiores desta espécie devido aos baixos coeficientes de correlação. Para o Angelim e o Cedro há um comportamento semelhante com as conversões de 0,1-0,6 e de 0,7-0,9. O Angelim apresentou os menores coeficientes (na ordem de 0,8) para as frações mais altas, a partir de 0,7. Esses resultados demonstram que a energia de ativação possui uma maior variação em maiores conversões.

Figura 10 – Método de FWO para a) Teca, b) Cedro e c) Angelim



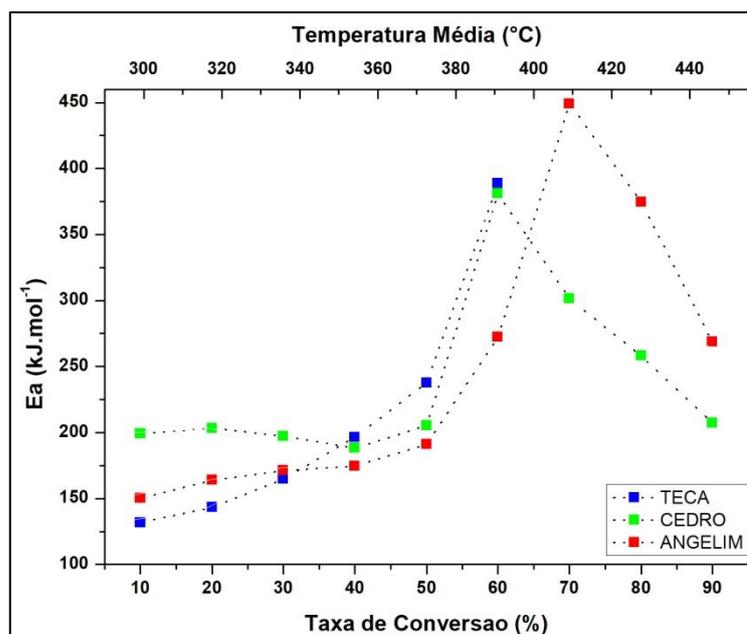
Fonte: O autor (2018).

A dependência entre a energia de ativação, a temperatura e a taxa de conversão para as três amostras é mostrada na Figura 11. A temperatura apresentada no gráfico é o resultado da média das temperaturas das três espécies para cada taxa de conversão.

Para o Cedro, a maior energia de ativação se deu em 60% da conversão, assumindo um valor de 381 kJ.mol^{-1} e, para o Angelim foi em 70% da conversão assumindo um valor de $449,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Já a Teca apresentou dependência sempre crescente, com o maior valor calculado em 60% de conversão, sendo de $388,6$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Balogun, Lasode e McDonald (2014) utilizando a metodologia de FWO para a Teca encontraram, para valores de conversão de 15 a 60%, valores de E_a oscilando entre 221 e 260 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e um pico de 300 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em 70% de conversão.

Figura 11 - Dependência da energia de ativação com a temperatura e a taxa de conversão



Fonte: O autor (2018).

Bianchi et al. (2010) relata que uma energia de ativação mais baixa em menores frações de conversão pode ser atribuída à uma maior concentração de óleos, ceras e materiais voláteis que entram em ignição. Após a queima desses compostos, ocorre a formação de uma camada de resíduo, restringindo a difusão dos gases de queima e aumentando a energia de ativação devido à formação desses compostos mais estáveis termicamente. Esse comportamento ficou bem evidente para a espécie Teca. Consoante, Balogun, Lasode e McDonald (2014) ao encontrarem para a Teca valores semelhantes, justificaram este comportamento devido à heterogeneidade da biomassa, onde cada fração polimérica possui uma característica peculiar de desvolatilização.

Relacionando os primeiros picos das curvas de DTG com a conversão, é possível inferir que a degradação principal da celulose ocorre, para as três espécies analisadas, entre 40 e 50% de conversão. Nesse intervalo, a Teca apresenta a maior

energia de ativação entre as espécies. Segundo Poletto et al (2010), os valores de E_a nesse ponto possuem relação direta com o teor de celulose. Essa informação vem ao encontro da análise de FTIR que demonstrou bandas mais intensas de holocelulose e de celulose cristalina para a Teca.

Observando a Figura 11 é possível verificar que, por volta de 60% de conversão tem-se um processo de degradação térmica diferente, com um acentuado aumento na energia de ativação, o que pode ser devido à decomposição de compostos de carbono com massa molar mais elevada, originários, principalmente da lignina. Resultados anteriores demonstraram que a Teca e o Angelim possuem maiores teores de lignina, sustentando a teoria de que valores mais inconsistentes e não lineares para estas espécies podem estar relacionados à composição.

Yao et al (2008) também relata que diferentes valores de energia de ativação em diferentes conversões sugerem mais de um mecanismo de decomposição, de modo que, a tendência não linear para conversões acima de 0,6 para as três espécies pode ser atribuída a uma mudança de mecanismo, da região de baixa para a região de alta conversão. Segundo os autores, a mudança do mecanismo de reação em maiores conversões pode ser causada pelas reações complexas de decomposição dos principais componentes de materiais lignocelulósicos, o que leva à complexidade de modelar todo o processo. Salienta-se que a conversão acima de 0,6, que corresponde a temperaturas acima de 380 °C, é menos significativa para compósitos poliméricos, uma vez que tanto a madeira quanto o polímero já sofreram um processo de degradação acelerada nessa temperatura.

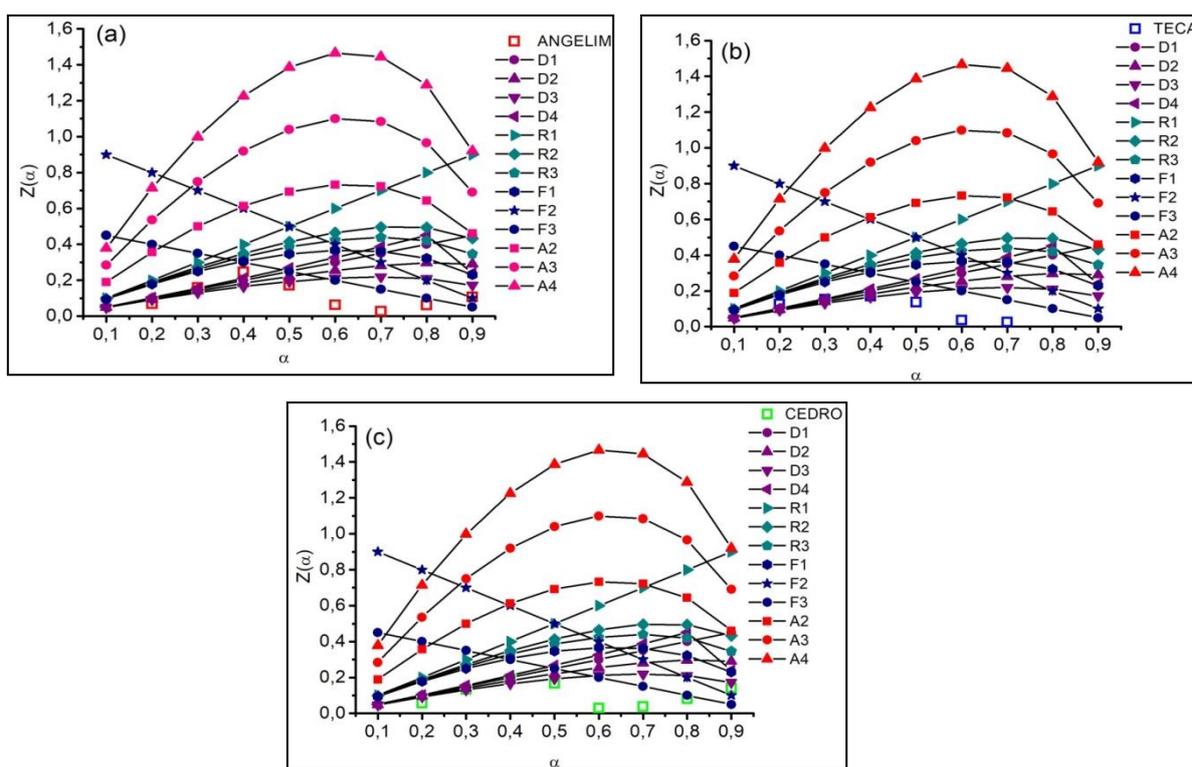
Jaroenphasemmesuk e Tippayawong (2016), analisando por FWO uma serragem composta, dentre outras madeiras *hardwoods*, pela Teca, encontram valores de E_a em atmosfera oxidante na faixa de 24 a 168 kJ.mol⁻¹, além de um decréscimo acentuado na energia de ativação para valores de conversão a partir de 0,5.

4.4 MECANISMO DE DEGRADAÇÃO

As curvas mestras $Z(\alpha)$, obtidas a partir do uso da Equação 14 e funções $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ são mostradas na Figura 12. A resolução da equação foi obtida por meio da utilização dos resultados experimentais na taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em

conjunto com os valores de energia de ativação obtidos pelo método FWO. Nas curvas mestras são observados os mecanismos simulados e a curva experimental na qual foi utilizada a aproximação da função rotacional (Q). Os mecanismos são separados em quatro grupos: An, Dn, Rn, e Fn, que descrevem, respectivamente: processos de formação de núcleos para a propagação da degradação térmica; processos de difusão que estão relacionados com a capacidade de transferência de calor ao longo da estrutura do material; mecanismos de reação controlados pela superfície da amostra; e a degradação aleatória de núcleos (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012).

Figura 12 - Curvas mestras de $Z(\alpha)$ em função de α utilizadas na determinação do mecanismo de decomposição



Fonte: O autor (2018).

O controle do processo de degradação térmica para as espécies de madeira basicamente se faz pela difusão (Dn) até valores de conversão de 0,5. O processo de degradação inicia-se provavelmente nos extrativos e, em seguida, na degradação de hemicelulose, celulose e lignina.

O comportamento das espécies sobreposto principalmente ao mecanismo D_3 , podendo estar associado aos maiores teores de extrativos e hemicelulose, e sua conseqüente degradação, que podem conduzir a uma maior volatilidade dos principais componentes da madeira em baixas temperaturas. Isso provavelmente pode promover uma aceleração na degradação da celulose por difusão, não apenas pela geração de calor da própria fonte de calor através das partículas, mas também pela propagação de gases quentes formados pela decomposição da amostra (COLLAZO et al, 2017; POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2012).

Após 50% de conversão, a metodologia de Criado não se adequa mais aos modelos, uma vez que, como já evidenciado anteriormente, após este valor de conversão, ocorrem mudanças no processo difusional, tendenciando a um processo com mais de um mecanismo de decomposição. Em conversões acima de 0,5 provavelmente ocorre a decomposição de compostos provenientes da lignina e de outras moléculas de maior massa molar. Segundo a literatura, a lignina inicia seu processo de degradação próxima a 300°C; as curvas de DTG mostram valores de pico entre 438 e 475 °C; e o processo começa a apresentar valores não lineares, tanto para a energia de ativação quanto para o mecanismo de degradação, a partir de 350°C, fase final da degradação da celulose e inicial da lignina.

Comportamento semelhante foi encontrado por Collazo et al. (2017) ao analisarem a degradação térmica do Capim Elefante. Os autores relataram um significativo decréscimo no comportamento de $Z(\alpha)$ após 0,55 de conversão, considerando como primeiro mecanismo a difusão em três dimensões (D_3) e após, o comportamento decrescente como tendência ao modelo reacional (F_3), correspondente a nucleação aleatória. Segundo os autores, neste tipo de mecanismo, a degradação é iniciada em pontos aleatórios que atuam como centro de crescimento para o desenvolvimento da reação de degradação.

Na conversão de 0,8, os valores de $Z(\alpha)$ voltam a aumentar para o Cedro e o Angelim, se adequando ao mecanismo F_3 , e em 0,9 ao mecanismo F_2 . Esta mudança de mecanismo pode estar ligada ao fato de que, em elevadas temperaturas, a qual essa fração de reação é associada, só existem basicamente resíduos provenientes do final do processo de degradação térmica (BIANCHI et al. 2010).

5 CONCLUSÃO

Em suma, os resultados demonstraram que a degradação térmica da madeira é altamente influenciada pela sua composição. O teor de extrativos, em geral, acelera o processo de degradação térmica da madeira, e assim pode acelerar a degradação da hemicelulose e lignina, resultando na degradação da celulose em baixas temperaturas. Os resultados termogravimétricos evidenciaram a menor estabilidade térmica do Cedro frente às demais espécies, que pode ser associada aos extrativos presentes nesta espécie.

As espécies Teca e Angelim apresentaram maior estabilidade térmica na faixa de 180-220 °C, e assim, são as espécies mais indicadas para o desenvolvimento de compósitos poliméricos, visto que acima de 200 °C o Cedro inicia um processo de degradação mais acelerado, que poderia comprometer seu uso como reforço em compósitos termoplásticos, dada a temperatura de processamento estar muito próxima a temperatura do início de sua degradação.

Com base nos resultados obtidos neste estudo, a degradação dos diferentes componentes da madeira promove variações nos valores de energia de ativação. Maiores teores de extrativos podem gerar maiores valores de energia de ativação para conversões mais baixas. A energia de ativação também foi afetada pelo teor de lignina em conversões mais altas, possivelmente associada a não linearidade dos resultados a partir de 50% de conversão, devido aos processos de degradação de compostos de carbono de elevada massa molar que ocorreram em conversões acima de 50%.

O processo de degradação térmica das espécies de madeira estudadas ocorre através de mecanismos de difusão até valores de conversão próximos a 50%. Nas taxas de 60 e 70%, o método de Criado não se adequa mais ao comportamento das espécies, pois ocorre um decréscimo nos valores de $Z(\alpha)$. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que, em conversões mais altas, mais de um mecanismo de decomposição pode estar ocorrendo, o que se deve, provavelmente, à degradação de compostos de elevada massa molar e de resíduos. Em valores de conversão de 80%, o comportamento das espécies Cedro e Angelim se assemelha ao mecanismo de nucleação aleatória de terceira ordem, e para valores de 90%, ao mecanismo de nucleação aleatória de segunda ordem.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se analisar mais profundamente a composição química de cada espécie através de análises químicas, bem como a estrutura e organização da celulose.

Sugere-se também o desenvolvimento de compósito termoplástico utilizando a espécie de madeira Teca e consequente avaliação das propriedades térmicas e mecânicas do produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUGUSTIN, M. B.; NAKATSUBO, F.; YANO, H. Improving the thermal stability of wood-based cellulose by esterification. **Carbohydrate Polymers**. v. 192, p. 28-36, 2018.

ALMÉRAS, T. et al. Contribution of cellulose to the moisture-dependent elastic behaviour of wood. **Composites Science and Technology**. vol. 138, p. 151-160, 2017.

BABALOLA, J. O. et al. Adsorption efficacy of *Cedrela odorata* seed waste for dyes: Non linear fractal kinetics and non linear equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3527-3536, 2016.

BALOGUN, A. O.; LASODE, O. A.; MCDONALD, A. G. Devolatilisation kinetics and pyrolytic analyses of *Tectona grandis* (teak). **Bioresource Technology**. v. 156, p. 57-62, 2014.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**. v. 20, p. 395-400, 2010.

CHICHIGNOUD, M. et al. Fichas técnicas de 83 especies de América Latina. In: _____. **Atlas de maderas tropicales de America Latina**. Editions Quae, 1990.

COLLAZZO, G.C. et al. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. **Applied Thermal Engineering**. v. 110, p. 1200–1211, 2017.

Conselho Americano de Química (ACC). Poliuretanos e Degradação Térmica. **Boletim Técnico: center for the polyurethanes industry**. Fev, 2008. Disponível em: <<https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/6938.pdf>>. Acesso em 02 jun. 2018.

ELLA, E.S.; YUAN, G.; MAYS, T.A. A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars, **Fuel** v. 84, p.1920–1925, 2005.

FANG, M. X. et al. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 77, n. 1, p. 22-27, 2006.

FERNANDES, E. R. K. et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 603-608, 2013.

FERREIRA, S. D. **Estudo da viabilidade da conversão térmica de resíduos de fibra de média densidade (MDF)**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

FIGUEIREDO, P. et al. Properties and chemical modifications of lignin: towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**. v. 93, p. 233-269, 2018.

FLOCH, A.; JOURDES, M. TEISSEDE, P. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: composition, interest, assays: a review. **Carbohydrate Research**. v. 417, p. 94-102, 2015.

FLYNN, J. H; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70A, p. 487-523, 1966

FOREST PRODUCTS LABORATORY (FPL). **Marmoxylon racemosum**. 1994. Disponível em: <https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/TechSheets/lesser_known_woods/html_Docs/marmoxylonracemosum.html>. Acesso em 04 abr. 2018.

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

FU, T.; ELIE, N.; BRUNELLE, A. Radial distribution of wood extractives in European larch *Larix decidua* by TOF-SIMS imaging. **Phytochemistry**. v. 150, p. 31-39, 2018.

GONÇALVES, M. T. T. **Processamento da madeira**. São Paulo: Ed. do Autor, 2000.

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. Nova York: Marcel Dekker Inc, 2001.

HOSSEINAEI, O. et al. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. **Composites**. v. 43, p.686-694, 2012.

HUMMEL, A.C. et al. **A atividade madeireira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados**. Belém: SFB e IMAZON, 2010. 32p

JAROENKHASEMMESUK, C.; TIPPAYAWONG, N. Thermal degradation kinetics of sawdust under intermediate heating rates. **Applied Thermal Engineering**. v. 103, p. 170-176, 2016.

JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 71, p. 343-364, 2008.

KAI, X. et al. The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL MANUFACTURING AND AUTOMATION, 2., 2011, Zhangjiajie. **Anais...** Zhangjiajie: IEEE, 2011. p. 1274-1278.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**. v. 57, p. 217-221, 1956.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3 ed. Curitiba: FUPEF, 2005.

LI, M. et al. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analyzed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LI, L. et al. Thermogravimetric and kinetic analysis of *Spirulina* wastes under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 152-157, 2013.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 562-574, 2013.

LORENZI, H. et al. *Verbenaceae*. In: _____. **Árvores exóticas no Brasil: madeiras, ornamentais e aromáticas**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2003, p. 363-368.

MORAIS, A. P. S. **Efeito do processo de auto-hidrólise e caracterização química da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis***. 2015. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2015.

MOULIN, J. C. et al. Efeito dos extrativos e temperatura de carbonização nas características energéticas de resíduos madeireiros da Amazônia. **Cerne**, v. 23, n. 2, p. 209-218, 2017.

NANOU, P. et al. The role of lignin in the densification of torrefied wood in relation to the final product properties. **Biomass and Bioenergy**. v. 111, p. 233-269, 2018.

PEREIRA, A. F. **Madeiras Brasileiras: Guia de combinação e substituição**. 1. ed. Blucher, 2013.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, p. 909-915, 2000.

POLETTO, 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.

POLETTO, M. et al. Materials produced from plant Biomass. Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**. vol. 13, p. 375-379, 2010.

POLETTO, M. et al. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148-153, 2012.

POLETTO, M. Thermogravimetric analysis and kinetic study of pine wood pyrolysis. **Ciência da Madeira**. v. 7, p. 111-118, 2016.

- POLETTI, M., ZATTERA, A. J., SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**. v. 126, p. 7-12, 2012.
- POPESCU, C. M; POPESCU, M. C.; VASILE, C. Structural changes in biodegraded lime wood. **Carbohydrate Polymers**. v. 70, p. 362-372, 2010.
- PROTÁSIO, T. P. et al. Combustion of biomass and charcoal made from babassunutshell. **Cerne**, v. 23, n.1, p. 1-10, 2017.
- ROWELL, R. M. **Wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- SANTANA, M. A. E.; OKINO, E. Y. A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**. vol 61, p. 469-477, 2007.
- SHEBANI, A. N., VAN REENEN, A. J., MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochemica Acta** v. 471, p. 43–50, 2008.
- SILVA, M. A. R. et al. Extração e caracterização térmica de hemicelulose proveniente de diferentes biomassas. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 14., 2017, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia, 2017, p. 92-96.
- VALETTE, et al. Antifungal activities of wood extractives. **British Mycological Society**. v. 31, p. 113-123, 2017.
- VERISSIMO, A. PEREIRA, D. Produção na amazônia florestal: características, desafios e oportunidades. **Parc. Estrat.** v. 19, p. 13-44. 2014
- WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 81, p. 1-33. 2011.
- YANG, H. et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.
- YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 90-98, 2008