

# INVESTIGAÇÃO DAS FOLHAS DA ESPÉCIE FLORESTAL Clitoria fairchildiana R.A. HOWARD PARA A SUBSEQUENTE GERAÇÃO DE BIOCARVÃO ATRAVÉS DA PIRÓLISE LENTA EMPREGANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

<u>Laiana S. Bacelar</u><sup>1</sup>; Murilo C. P. Marçal<sup>2</sup>; Cesário F. Virgens<sup>1</sup>

- 1. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia, Rua Silveira Martins 2555.
- 2. Universidade do Estado da Bahia, Curso de Licenciatura em Química, Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Rua Silveira Martins 2555.

Palavras-Chave: Síntese verde, pirólise lenta, análise térmica.

## Introdução

Nos últimos anos, processos variados de reaproveitamento podem ser aplicados com a finalidade de minimizar o impacto causado pela grande quantidade de resíduos urbanos. Dentre esses processos, pode-se destacar a pirólise lenta — processo de conversão termodinâmica para a formação de produtos de alto interesse comercial (Ordóñez, 2014). Diante disto, a espécie florestal *Clitoria fairchildiana* R.A. HOWARD foi investigada com a finalidade de avaliar, inicialmente os aspectos físico-químicos e termodinâmicos da folha para a subsequente geração de biocarvão, ressalta-se o estudo inédito diante da investigação desta espécie. Assim, neste trabalho, a folha da *Clitoria fairchildiana* foi caracterizada usando as técnicas convencionais do estado sólido, a fim de analisar os constituintes majoritários da biomassa, uma vez que, conhecendo os grupos presentes, o material torna-se uma possível alternativa para a geração de biocarvão e produção de energia.

#### Material e Métodos

A metodologia adotada no presente trabalho foi dividida em duas etapas: coleta e tratamento da biomassa, seguida das caracterizações convencionas da Química do Estado Sólido.

#### Coleta e tratamento da biomassa

As folhas da espécie *Clitoria fairchildiana* foram coletadas no primeiro bimestre de 2023, nas árvores às margens da reitoria da Universidade do Estado da Bahia, no *campus* I, na cidade de Salvador. O material foi lavado sucessivas vezes com água corrente, com o intuito de remover impurezas e resíduos sólidos associados à exposição urbana. Em seguida, o material foi deixado em banho com água ultrapura (Milli-Q), por um período de 2 horas. Todo o material foi seco em estufa por circulação de ar, a 50 °C, moído em moinho de facas e tamisado à granulometria de 30 mesh, gerando a amostra, com nomenclatura CF-N (*Clitoria fairchildiana* Natural).

## Técnicas de caracterizações empregadas

A biomassa natural foi caracterizada utilizando-se as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios X, Análise termogravimétrica e a sua derivada (TG/DTG). A análise de espectroscopia no infravermelho

foi realizada em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum 100 Perkin Elmer FT-IR, na faixa de  $4000-400~\text{cm}^{-1}$ . Os ensaios termogravimétricos (TG) foram realizados sob pressão atmosférica, utilizando um termoanalisador TG/DTA (modelo Shimadzu TA/60) empregando cerca de  $8,000~\text{mg} \pm 0,001~\text{mg}$  da amostra em atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo constante de  $50~\text{mL.min}^{-1}$ , mantendo a atmosfera inerte. A análise foi realizada em quatro taxas de aquecimento, para avaliar o comportamento térmico da amostra  $\beta = (5/10/15/20)~\text{°C min}^{-1}$ . A Difração de Raios X, foi realizada com fonte CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =1,5406 Å) e varredura de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  no equipamento XRD 6000 da Shimadzu.

#### Resultados e Discussão

Análise no espectro do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No espectro FTIR, Figura 1, observa-se a banda de 3300 cm<sup>-1</sup>, atribuída a deformação axial da ligação O-H, associada à biopolímeros majoritários presentes na amostra, sendo eles: celulose, hemicelulose, lignina e pectina (Gnanasambandam, 2000). A banda em 2900 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações C-H sp<sup>2</sup> de alongamento dos ácidos alifáticos (Li, *et al.*, 2007), presente na pectina. O pico observado em 1630 cm<sup>-1</sup>, pode ser atribuído às vibrações de alongamento das ligações de grupos carboxílicos (Guibavd, *et al.*, 2003), corroborando para a presença de pectina e as bandas em 1530 e 1380 cm<sup>-1</sup> correspondem às vibrações assimétricas e simétricas de C=O de grupos carboxílicos. A vibração de grupos ácidos alifáticos no pico de 1200 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a deformação de grupos C=O e ao alongamento de formação de grupos – OH de ácidos carboxílicos e fenóis. Os picos observados na região de 1050 cm<sup>-1</sup> são referentes a vibração de alongamento de C-OH de álcoois e ácidos carboxílicos (Guibavd, *et al.*, 2003), confirmando a presença de lignina da amostra.

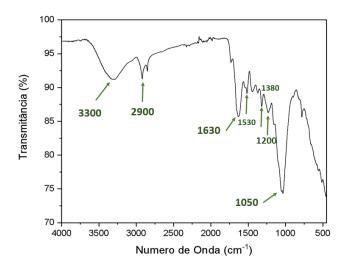


Figura 1 – Espectro FTIR da amostra CF-N

Análise da Difração de Raios-X da biomassa

Ao observamos o difratograma gerado da amostra CF-N, Figura 2, evidenciamos a presença da celulose I em  $2\theta = 21^{\circ}$  quando comparada com as fichas cristalográficas (Muley, *et al.*, 2016), apresentando um padrão de halos amorfos, influenciando diretamente nas suas propriedades. Acredita-se que com um tratamento básico na amostra natural, como já realizado no grupo de pesquisa, pode conduzir o halo amorfo na região de  $2\theta = 20$ -30, à

estabilidade da fase e, possivelmente, à uma mudança de fase, conduzindo a cristalinidade da celulose do tipo II.

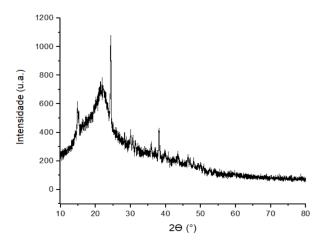
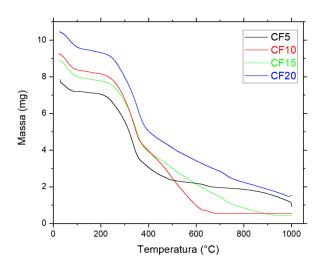


Figura 2 – Espectro DR-X da amostra CF-N

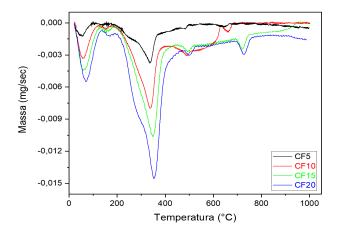
## Análise termogravimétrica (TGA) da amostra CF-N

O termograma da Figura 3, apresenta um comportamento térmico nas taxas de aquecimento  $\beta = (5/10/15/20)$  °C min<sup>-1</sup>. Os termogramas revelam um perfil de decomposição térmica de perda de massa com aumento da temperatura nas diferentes taxas de aquecimento, onde pode-se notar alteração na conformidade à medida que elevamos a taxa de aquecimento, isso pode ser atribuído a heterogeneidade da biomassa. Verifica-se ainda que, ao aumentarmos a taxa de 5 para 10 °C min<sup>-1</sup> fica evidente que a estabilidade térmica passa a ser mais favorável, conduzindo uma melhor cinética de decomposição da biomassa. Na Figura 4, o DTG confirma essas perdas de massa, onde o primeiro intervalo com decaimento de massa entre 25-200 °C, refere-se a perda de umidade, como os voláteis comuns nos materiais lignocelulósicos, como pode ser evidenciado no FTIR - Figura 1, no número de onda 3300 cm<sup>-1</sup>, tal como parte do processo de decomposição térmica da celulose. Nos intervalos aproximados entre 250 °C a 400 °C, ocorre o início da decomposição da lignina, a degradação da hemicelulose e pectina, é possível também observar a presença da celulose, em concordância com os resultados obtidos. Podemos inferir que no intervalo de 600-750 °C ocorre a degradação da lignina, uma vez que é uma molécula altamente complexa e a sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura. Uma vez que a técnica de TG é um conversor pirolítico, podemos inferir que neste mesmo intervalo (600-750 °C), ocorre a conversão térmica da biomassa em carvão, seguida de uma pseudofase estacionária até 1000 °C (Antunes, 2020).



**Figura 3** – Curva TG da amostra CF-N,  $\beta = (5/10/15/20)$  °C min<sup>-1</sup>

O perfil DTG, Figura 4 evidencia dois picos referentes a decomposição dos principais componentes presentes na amostra e, portanto, a geração de bioprodutos como gases e sólidos. É observado uma padronização encontrada em materiais lignocelulósicos, sendo esta, a degradação da hemicelulose nos intervalos de 200-370 °C, decomposição de lignina e celulose dentre 250-400 °C e degradação da lignina em uma ampla faixa, superior a temperatura de 420 °C, como já discutido no TG (Figura 3). Outrossim, observa-se uma homogeneização maior presente nos picos, a decomposição da celulose e formação do bioproduto sólido também ocorrem mais rapidamente, como esperado. É nítido a presença de eventos térmicos em temperaturas acima de 400 °C à decomposição da lignina (Paulino, 2022), e um pico acentuado causado pela decomposição da celulose em gases condensáveis como metanol, ácido acético e os gases CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.



**Figura 4** - Curva (DTG) da amostra CF-N,  $\beta = (5/10/15/20)$  °C min<sup>-1</sup>

# Conclusões

As investigações realizadas na espécie *Clitoria fairchildiana* R. A. Howard sugeriram que, quando  $\beta = 10^{\circ}$ C min<sup>-1</sup> a estabilidade térmica passa a ser mais favorável dentre as faixas estudadas, conduzindo uma melhor cinética de decomposição. Ficou evidenciando ainda que dentre os constituintes majoritários da biomassa, destaca-se a lignina, sendo o principal



contribuinte para geração de carvão em processos pirolíticos, indicando que a biomassa é promissora para ser empregada na unidade de pirólise instalada no grupo de pesquisa.

# Agradecimentos

A CAPES, pela concessão da bolsa de Mestrado ao Programa de Pós-graduação em Química Aplicada pela infraestrutura concedida.

#### Referências

ANTUNES, I. (2020). Biocarvão gerado através da pirólise lenta do quiabo (Abelmoschus esculentus (L.) Moench): Caracterização e desempenho catalítico na redução do cristal de violeta. Tese de mestrado, Universidade do Estado da Bahia.

GNANASAMBANDAM, R.; Protor, A. (2000). Adv. Food Biochem. 68, 327.

GUIBAVD, G.; TIXIER, N.; BOUJU, A.; BAUDU, M. (2003). Chemosphere, 52, 1701.

LI, F. T., Yang, H., Zhao, Y., Xu, R. (2007). Chin. Chem. Lett. 18, 325.

MULEY, P. D. et al. (2016). A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. **Energy Conversion and Management Baton Rouge**, n. 117, p. 273–280.

ORDÓÑEZ, Y. J. R.; TANNOUS, K. (2014). Estudo Cinético da Pirólise de Biomassas Mediante o Método das Reações Paralelas Independentes. Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

PAULINO, A. (2022). Investigação da eficiência dos precursores (nitrato, sulfato e cloreto) para a geração de óxido simples mediado pelo extrato da biomassa - **Clitoria fairchildiana R. A. HOWARD**. Tese de mestrado, Universidade do Estado da Bahia.