



**INSTITUTO FEDERAL DA BAHIA**  
**CAMPUS SALVADOR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**FILIFE BRASILEIRO DA FONSECA**

**PERFIL TERMOCINÉTICO E TERMODECOMPOSIÇÃO DA LEUCENA  
(*LEUCAENA LEUCOCEPHALA*)**

Salvador  
2024

**FILIFE BRASILEIRO DA FONSECA**

**PERFIL TERMOCINÉTICO E TERMODECOMPOSIÇÃO DA LEUCENA  
(*LEUCAENA LEUCOCEPHALA*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, ofertado pelo campus Salvador do Instituto Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: André Rosa Martins

Coorientador: Cesário Francisco das Virgens

Salvador

2024

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS DO IFBA, COM OS  
DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

F676p Fonseca, Filipe Brasileiro da

Perfil termocinético e termodecomposição da leucena (*Leucaena leucocephala*) / Filipe Brasileiro da Fonseca; orientador André Rosa Martins; coorientador Cesário Francisco das Virgens -- Salvador, 2024.

76 p.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) -- Instituto Federal da Bahia, 2024.

1. Biomassa. 2. Leucena. 3. Óxido de estrôncio. 4. Óxido de nióbio. 5. Pirólise. I. Martins, André Rosa, orient. II. Virgens, Cesário Francisco das, coorient. III. TÍTULO.

CDU 53



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA  
R. Emídio dos Santos - Bairro Barbalho - CEP 40301-015 - Salvador - BA - [www.portal.ifba.edu.br](http://www.portal.ifba.edu.br)

## **PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO**

### **PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGEM**

#### **PERFIL TERMOCINÉTICO E DE TERMODECOMPOSIÇÃO DA LEUCENA (*LEUCAENA LEUCOCEPHALA*)**

**Filipe Brasileiro da Fonseca**

Produto(s) Gerado(s): Dissertação

Orientador: Prof. Dr. André Rosa Martins – PPGEM/IFBA

Co-orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens – UNEB

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. André Rosa Martins

Orientador do PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Profª. Dra. Tharsia Cristiany de Carvalho Costa

Examinadora Interna ao PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Profª. Dra. Flávia Silva Cunha

Examinadora Externa ao PPGEM – Instituto Federal da Bahia – IFBA

Prof. Dr. Caio Luis Santos Silva

Examinador Externo ao IFBA – Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profª. Dra. Priscila Ferreira Oliveira

## Examinadora Externa ao IFBA – Instituto Federal Baiano – IF BAIANO

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora em 01/08/2024.

Em 01 de agosto de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE ROSA MARTINS, Professor Efetivo**, em 01/08/2024, às 20:51, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **THARSIA CRISTIANY DE CARVALHO COSTA, Professor Efetivo**, em 02/08/2024, às 07:36, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Caio Luis Santos Silva, Usuário Externo**, em 09/08/2024, às 08:52, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIA SILVA CUNHA, Professor do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico - Campus Lauro de Freitas**, em 09/08/2024, às 17:12, conforme decreto nº 8.539/2015.



Documento assinado eletronicamente por **Priscila Ferreira de Oliveira, Usuário Externo**, em 26/08/2024, às 16:24, conforme decreto nº 8.539/2015.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site [http://sei.ifba.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&acao\\_origem=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ifba.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&acao_origem=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0) informando o código verificador **3640221** e o código CRC **891A707A**.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria imensamente de expressar mais sinceros agradecimentos, primeiramente ao meu coorientador Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens por todo apoio à minha pesquisa e disponibilizar a estrutura de seu laboratório para a realização das análises. Ao meu orientador, Prof. Dr. André Rosa Martins, que nessa jornada se tornou um grande amigo e pelo seu inestimável apoio, inspiração e orientação ao longo do mestrado, além de ser um educador único e admirável.

Além disso, gostaria de agradecer imensamente a toda a banca avaliadora, cujos valiosos comentários e sugestões contribuíram significativamente para o aperfeiçoamento desta dissertação.

Também gostaria de demonstrar minha gratidão aos meus colegas e amigos do programa de pós-graduação, que proporcionaram um ambiente colaborativo e enriquecedor ao longo dos últimos dois. Em especial, agradeço a minha grande amiga Mayara Oliveira por todo o auxílio, conversas e fins de semana no laboratório. Sem você, esse estudo não seria possível.

Expresso minha gratidão a todas as pessoas que me auxiliaram com as análises experimentais para este estudo de pesquisa. A Rafael Ramos pela ajuda nas análises de pirólise analítica, a UNIFACS através da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Leila Maria Aguilera e a Roberto Dean pela ajuda nas análises dos teores de umidade e cinzas, a Antônia Oliveira pela ajuda nas análises de TG, DTG e FTIR, ao CETENE pelo auxílio nas análises de DRX e em especial a Mateus Carvalho pela imensa ajuda com a aplicação dos modelos isoconvencionais e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Flávia Silva Cunha na análise dos resultados de pirólise e pelas admiráveis ajudas.

Finalmente, devo um agradecimento profundo à minha esposa Andrea Almeida, cujo amor e apoio incondicional me motivaram a seguir em frente nos momentos mais desafiadores. Agradeço também especialmente aos meus pais, Lenise Brasileiro, Manoel Fonseca, Reinaldo Brasileiro e a minha segunda mãe Luiza Johnson, por acreditarem em mim e por me fornecerem a base necessária para alcançar meus objetivos. Sem vocês, tudo teria sido em vão. Esta conquista também é de vocês.

## RESUMO

O Brasil possui uma vegetação abundante, rica e que é utilizada em diversos setores industriais e comerciais, o que reflete na alta produção de resíduos vegetais. Isso associado à tecnologia da pirólise catalítica pode ser utilizado para a produção de matéria-prima para o setor químico, agregando valor econômico e ambiental aos resíduos. A leucena (*Leucaena leucocephala*) tem se destacado em função de sua abundância no território brasileiro. A leucena é uma planta que pertence à família Leguminosae (*Fabaceae*). Este trabalho investigou (i) as propriedades termocinéticas e de termodecomposição de diferentes partes da biomassa (caule, vagem e semente), (ii) o perfil de termodecomposição na presença de catalisadores compostos por óxidos de nióbio e estrôncio. O material foi coletado de árvores de leucena na cidade de Salvador, Bahia, Brasil e sua preparação consistiu em lavagem, secagem, trituração e peneiramento. Os catalisadores foram preparados a partir do oxalato de nióbio, nitrato de estrôncio calcinados em diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C). As amostras foram caracterizadas por medida de umidade e cinzas, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e foram analisadas em um pirolisador a 550 °C acoplado ao cromatógrafo gasoso com espectroscopia de massas. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X e a biomassa apresentou teores de umidade na faixa de 2% a 5% e cinzas abaixo de 3%, mostrando-se promissoras para termodecomposição através de pirólise. Os resultados de infravermelho apresentaram bandas semelhantes entre as três partes da leucena, associadas à presença de celulose, hemicelulose e lignina. Uma discreta diferença no perfil da amostra da semente pode ser atribuída à presença de grupos nitrogenados e em função do alto teor de umidade em comparação às demais partes da leucena. Os resultados de termodecomposição mostraram no perfil da biomassa diferenças quando na presença dos catalisadores óxido de nióbio, óxido de estrôncio e a associação dos óxidos, indicando efeito significativo na formação de produtos com potencial para serem utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica, como ácido acético (Amostras contendo a mistura de óxidos de nióbio e estrôncio), fenóis (Amostras contendo óxido de estrôncio) e Aldeídos (Amostras contendo óxido de nióbio). Os resultados de parâmetros cinéticos revelam que, para a faixa de conversão  $\alpha = 0,15 - 0,70$ , o princípio da isoconversionalidade permaneceu válido, tendo a semente a menor energia de ativação igual a  $91,79 \text{ kJmol}^{-1}$  (método isoconvencional Friedman) e mesmo quando aplicados diferentes métodos termocinéticos. Desta forma, a leucena mostrou-se uma biomassa promissora para fins de extração de produtos com elevado valor agregado.

**Palavras-chave:** Biomassa. Leucena. Óxido de estrôncio. Óxido de nióbio. Pirólise. Termocinética.

## ABSTRACT

Brazil has abundant and rich vegetation that is used in several industrial and commercial sectors, which is reflected in the high production of plant residues. This, associated with catalytic pyrolysis technology, can be used to produce raw material for the chemical sector, adding economic and environmental value to the residues. Leucaena (*Leucaena leucocephala*) has stood out due to its abundance in Brazilian territory. Leucaena is a plant that belongs to the Leguminosae (Fabaceae) family. This work investigated (i) the thermokinetic and thermodecomposition properties of different parts of the biomass (stem, pod and seed), (ii) the thermodecomposition profile in the presence of catalysts composed of niobium and strontium oxides. The material was collected from leucaena trees in the city of Salvador, Bahia, Brazil and its preparation consisted of washing, drying, crushing and sieving. The catalysts were prepared from niobium oxalate and strontium nitrate calcined at different temperatures (400 °C, 600 °C, 800 °C and 1000 °C). The samples were characterized by moisture and ash measurements, Fourier transform infrared spectroscopy and were analyzed in a pyrolyzer at 550 °C coupled to a gas chromatograph with mass spectroscopy. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and the biomass presented moisture contents in the range of 2% to 5% and ash below 3%, showing promise for thermodecomposition through pyrolysis. The infrared results showed similar bands among the three parts of leucaena, associated with the presence of cellulose, hemicellulose and lignin. A slight difference in the profile of the seed sample can be attributed to the presence of nitrogenous groups and to the high moisture content compared to the other parts of leucaena. The thermodecomposition results showed differences in the biomass profile when in the presence of the catalysts niobium oxide, strontium oxide and the combination of oxides, indicating a significant effect on the formation of products with potential to be used in the food and pharmaceutical industries, such as acetic acid (samples containing the mixture of niobium and strontium oxides), phenols (samples containing strontium oxide) and aldehydes (samples containing niobium oxide). The results of kinetic parameters reveal that, for the conversion range  $\alpha = 0.15 - 0.70$ , the isoconversionality principle remained valid, with the seed having the lowest activation energy equal to 91.79 kJmol<sup>-1</sup> (Friedman isoconventional method) and even when different thermokinetic methods were applied. Thus, leucaena proved to be a promising biomass for the extraction of products with high added value.

**Keywords:** Biomass. Leucena. Strontium oxide. Niobium oxide. Pyrolysis. Thermokinetics.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mapa de incidência da leucena no Brasil.....	2
<b>Figura 2.</b> Estrutura e composição da leucena .....	9
<b>Figura 3.</b> Planta inteira de Leucena ( <i>Leucaena leucocephala</i> ) em Salvador, Bahia, Brasil.....	16
<b>Figura 4.</b> Secagem das amostras de Leucena em estufa a aproximadamente 100 °C...	17
<b>Figura 5.</b> Partículas das mostras de Leucena retidas na peneira de 250 µm.....	17
<b>Figura 6.</b> Mufla utilizada na preparação dos catalisadores.....	18
<b>Figura 7.</b> Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica das diferentes partes da leucena.....	27
<b>Figura 8.</b> Curvas de perda de massa das diferentes partes da leucena .....	28
<b>Figura 9.</b> Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) do caule da leucena.....	29
<b>Figura 10.</b> Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da semente de leucena.....	30
<b>Figura 11.</b> Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da vagem de leucena.....	30
<b>Figura 12.</b> Espectro FTIR do caule, semente e vagem da leucena <i>in natura</i> .....	31
<b>Figura 13.</b> Difratoograma do catalisador de óxido de nióbio não calcinado.....	36
<b>Figura 14.</b> Difratoograma do catalisador óxido de nióbio calcinado nas temperaturas 600, 800°C e 1000°C.....	37

<b>Figura 15.</b> Difratoograma do catalisador óxido de estrôncio não calcinado nas temperaturas 600°C, 800°C e 1000°C.....	38
<b>Figura 16.</b> Difratoograma dos catalisadores óxido de nióbio e óxido de estrôncio não calcinados.....	40
<b>Figura 17.</b> Difratoograma dos catalisadores óxido de nióbio e óxido de estrôncio calcinados nas temperaturas 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.....	40
<b>Figura 18.</b> Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule de leucena associado ao catalisador óxido de nióbio.....	43
<b>Figura 19.</b> Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule de leucena associado ao catalisador óxido de estrôncio.....	44
..	
<b>Figura 20.</b> Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule de leucena associado aos óxidos de nióbio e estrôncio.....	45

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

- Quadro 1** – Identificação das amostras geradas a partir da calcinação dos catalisadores.....18
- Quadro 2** – Identificação das amostras geradas a partir da mistura do caule de leucena e dos óxidos de nióbio e estrôncio.....19
- Quadro 3** – Detalhamento das fases obtidas através da difração de Raios X dos catalisadores de nióbio, estrôncio e sua associação.....42
- Tabela 1** – Teor de umidade das amostras de leucena *in natura*.....26
- Tabela 2** – Teor de cinzas das amostras de leucena *in natura*.....26
- Tabela 3** – Energia de ativação e índice de correlação, para o caule da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha=0,20$  -  $0,55$ .....33
- Tabela 4** – Energia de ativação e índice de correlação, para a vagem da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha=0,25$  -  $0,70$ .....33
- Tabela 5** – Energia de ativação e índice de correlação, para a semente da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha=0,15$  -  $0,70$ .....34
- Tabela 6** – Área percentual dos grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule da leucena associado aos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio.....46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT** – Associação Brasileira de normas técnicas
- ASTM** – Sociedade Americana de Testes e Materiais
- CBMM** – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
- COD** – *Crystallography Open Database*
- DRX** – Difração de raios X
- DTG** – Termogravimetria derivada
- FTIR** – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GCMS** - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- GEPCEMAH** – Grupo de Estudo e Pesquisa em Ciências, Energia, Meio ambiente e Humanidades
- H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Sr** – Nitrato de estrôncio tetra-hidratado
- HNbO<sub>3</sub>** – Hidroxi(dioxo)nióbio
- ICSD** – *Inorganic Crystal Structure Database*
- KAS** – Método cinético de decomposição térmica Kissinger-Akahira-Sunose
- L** – Caule de leucena *in natura*
- LNb1000** – Caule de leucena e óxido de nióbio calcinado a 1000 °C
- LNb400** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 400 °C
- LNb600** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 600 °C
- LNb800** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 800 °C
- LSr1000** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 1000 °C
- LSr400** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 400 °C
- LSr600** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 600 °C
- LSr800** – Caule de leucena e óxido de estrôncio calcinado a 800 °C
- LSrNb1000** – Caule de leucena e óxidos de nióbio e estrôncio calcinados a 1000 °C
- LSrNb400** – Caule de leucena e óxidos de nióbio e estrôncio calcinados a 400 °C
- LSrNb600** - Caule de leucena e óxidos de nióbio e estrôncio calcinados a 600 °C
- LSrNb800** - Caule de leucena e óxidos de nióbio e estrôncio calcinados a 800 °C
- MEV** – Microscopia eletrônica de varredura
- N<sub>2</sub>** – Nitrogênio

**N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** – Tetróxido de nitrogênio

**Nb(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>** – Oxalato de nióbio

**Nb<sub>0</sub>** – Óxido de nióbio não calcinado

**Nb1000** – Óxido de nióbio calcinado a 1000 °C

**Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>** – Fase cristalina monóclica de nióbio

**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – Pentóxido de nióbio

**Nb400** – Óxido de nióbio a 400 °C

**NBR** – Norma brasileira

**OFW** – Método cinético de decomposição térmica Ozawa-Flynn-Wall

**Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** – Dinitrato de estrôncio

**Sr1000** – Óxido de estrôncio calcinado a 1000 °C

**Sr600** – Óxido de estrôncio calcinado a 600 °C

**Sr800** – Óxido de estrôncio calcinado a 800 °C

**SrNb** – Mistura dos óxidos de nióbio e estrôncio não calcinada

**SrNb1000** – Mistura dos óxidos de nióbio calcinada e estrôncio a 1000 °C

**SrNb400** – Mistura dos óxidos de nióbio e estrôncio calcinada a 400 °C

**SrNb600** – Mistura dos óxidos de nióbio e estrôncio calcinada a 600 °C

**SrNb800** – Mistura dos óxidos de nióbio e estrôncio calcinada a 800 °C

**SrO** – Óxido de estrôncio

**SrO<sub>10</sub>** – Fase cristalina tetragonal de estrôncio

## LISTA DE SÍMBOLOS

**A** – Fator pré-exponencial

**C** – Percentual do teor de cinzas

**E<sub>α</sub>** – Energia de ativação

**g(α)** – Modelo de reação integral

**n** – Ordem da reação

**Ø** – Taxa de aquecimento

**R** – Constante universal dos gases ideais

**R<sup>2</sup>** – Índice de correlação nos métodos isoconvencionais

**T** – Identificação do óxido de estrôncio não estequiométrico de fase tetraédrica na difração de raios X do catalisador óxido de estrôncio

**T** – Temperatura da curva DTG

**U** – Percentual do teor de umidade da

**α** – grau de conversão

**Δ** – Identificação do Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> na difração de raios X do catalisador óxido de nióbio

**ε** – Identificação do óxido de estrôncio não estequiométrico de fase tetraédrica na difração de raios X do catalisador óxido de estrôncio

**η** – Identificação do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na difração de raios X do catalisador óxido de estrôncio

**θ** – Identificação do Sr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> na difração de raios X da associação dos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio

**λ** – Identificação do SrO<sub>10</sub> na difração de raios X do catalisador óxido de estrôncio

**ξ** – Identificação do NbO na difração de raios X do catalisador óxido de nióbio

**Y** – Identificação do Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> na difração de raios X da associação dos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio

**φ** – Identificação do SrO na difração de raios X do catalisador óxido de estrôncio

**ψ** – Identificação do Nb<sub>16.8</sub>O<sub>42</sub> na difração de raios X da associação dos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio

**ω** – Identificação do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na difração de raios X do catalisador óxido de nióbio

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>3.</b>	<b>Revisão bibliográfica.....</b>	<b>6</b>
<b>3.1.</b>	<b>Biomassa.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.</b>	<b>Aproveitamento de resíduos agrícolas e florestais.....</b>	<b>7</b>
<b>3.3.</b>	<b>Leucena (<i>Leucaena leucocephala</i>).....</b>	<b>9</b>
<b>3.4.</b>	<b>Pirólise.....</b>	<b>10</b>
3.4.1.	Pirólise catalítica.....	11
3.4.2.	Pirólise de biomassas.....	12
<b>3.5.</b>	<b>Modelos cinéticos de decomposição térmica de biomassa.....</b>	<b>13</b>
<b>3.6.</b>	<b>Catalisadores dos óxidos de nióbio e de estrôncio.....</b>	<b>14</b>
<b>5.</b>	<b>Materiais e métodos.....</b>	<b>16</b>
<b>5.1.</b>	<b>Preparação das amostras.....</b>	<b>16</b>
5.1.1.	Coleta e obtenção das biomassas de leucena.....	16
5.1.2.	Síntese dos catalisadores.....	17
<b>5.2.</b>	<b>Caracterização das amostras.....</b>	<b>20</b>
5.2.1.	Teor de cinzas e umidade.....	20
5.2.1.1.	Teor de cinzas.....	20
5.2.1.2.	Teor de umidade.....	21
5.2.2.	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	21
5.2.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....	22
5.2.4.	Difração de Raios X (DRX).....	22
5.2.5.	Pirólise.....	23
5.2.6.	Parâmetros termocinéticos da conversão pirolítica.....	24
<b>6.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>26</b>
<b>6.1.</b>	<b>Perfil termocinético e termodecomposição da leucena.....</b>	<b>26</b>
6.1.1.	Teor de cinzas e umidade da <i>leucena in natura</i> .....	26

6.1.2. Pirólise analítica leucena <i>in natura</i> .....	27
6.1.3. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) da leucena <i>in natura</i> .....	28
6.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da leucena <i>in natura</i> .....	31
6.1.5. Análise de decomposição térmica da leucena <i>in natura</i> utilizando os modelos FWO, KAS e Friedman.....	32
<b>6.2. Termodecomposição catalítica da leucena utilizando óxidos de nióbio e de estrôncio.....</b>	<b>36</b>
6.2.1. Difração de Raios X dos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio.....	36
6.2.1.1. Difração de Raios X do óxido de nióbio.....	36
6.2.1.2. Difração de Raios X do óxido de estrôncio.....	38
6.2.1.3. Difração de Raios X dos sólidos contendo a associação dos óxido de nióbio e de estrôncio.....	39
6.2.2. Pirólise catalítica do caule da leucena utilizando os catalisadores óxido de nióbio, óxido de estrôncio e sua associação.....	42
<b>7. Conclusões.....</b>	<b>47</b>
<b>8. Referências.....</b>	<b>49</b>
<b>9. Anexos.....</b>	<b>60</b>

## **1. Introdução**

A utilização do petróleo e seus combustíveis derivados no Brasil tem sido uma questão de grande relevância diante das discussões dos problemas ambientais que circulam sobre esta sensível temática. O petróleo é responsável por mais de 30% da matriz energética brasileira, sendo fundamental para garantir o pleno funcionamento de setores como o de transportes e indústria, essenciais para o desenvolvimento social e econômico do país (Pinto, 2018).

É crucial levar em consideração os impactos ambientais causados pelo uso indiscriminado do petróleo como fonte principal de energia, pois a queima dos combustíveis fósseis libera grandes quantidades de gases poluentes na atmosfera, contribuindo significativamente para o aquecimento global e alterações climáticas (Oliveira, 2017<sup>a</sup>).

Diante deste cenário, é fundamental o desenvolvimento e investimento em políticas públicas voltadas para a diversificação da matriz energética. Conforme evidenciado por Carvalho (2021), a transição para uma economia de baixo carbono é essencial para garantir a segurança e sustentabilidade energética do país a longo prazo, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa e os impactos negativos sobre o meio ambiente. Neste caso, é interessante repensar o papel do petróleo na matriz energética brasileira, buscando alternativas mais sustentáveis e inovadoras.

O uso de biomassas como fonte energética alternativa no Brasil tem se mostrado uma alternativa relevante e sustentável para reduzir a exponencial dependência em relação aos combustíveis fósseis. De acordo com estudos de Santos (2018) as biomassas apresentam um potencial considerável para a geração de energia de cunho renovável e “verde”, contribuindo para a redução dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis derivados do petróleo.

A diversificação da matriz energética brasileira através do uso de biomassas não só possibilita a redução das emissões de gases de efeito estufa, mas também estimula o desenvolvimento econômico e tecnológico do país.

A leucena (*Leucaena leucocephala*) é considerada uma espécie de leguminosa perene exótica oriunda da América central, trazida ao Brasil por volta da década de 1940 (Serrão, 1993). A planta desenvolve-se principalmente em regiões, no Brasil destacadas pela Figura 1 (em que as cores apenas destacam as delimitações regionais), que possuem precipitações pluviométricas altas e temperaturas médias de 10 a 40 °C e tem atualmente sua utilização concentrada principalmente na alimentação animal e recuperação de áreas degradadas (Oliveira, 2018). No entanto, Oliveira (2017<sup>b</sup>) destaca o potencial dessa planta como fonte de energia sustentável. A partir da transformação da biomassa em pellets ou em pó com granulometria controlada, é possível aproveitar seu poder calorífico para geração de eletricidade e calor. Há diversos benefícios associados ao cultivo da leucena, como sua rápida taxa de crescimento, tornando-a uma opção interessante de biomassa. Entretanto, a leucena também é reconhecida como uma das 100 piores espécies invasoras do mundo e em muitas regiões do país é considerada como praga pois, "Sua rápida disseminação pode resultar em impactos negativos sobre a biodiversidade local e competir com espécies nativas", disse Oliveira (2018).



**Figura 1** – Mapa de incidência da leucena no Brasil. (Fonte: Queiroz, 2022)

A partir do estudo de decomposição térmica da biomassa de leucena pode-se avaliar os produtos obtidos a partir deste processo, utilizando, por exemplo, o a técnica

de pirólise como fonte energética. Neste processo, é realizada a conversão termoquímica da biomassa para a produção de energia.

A pirólise é um processo termoquímico de conversão utilizada para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de fontes renováveis, como a biomassa, visando a substituição das fontes fósseis. Para isso, a biomassa é submetida a um aquecimento programado na ausência de oxigênio produzindo produtos sólidos (biocarvão), líquidos (bio-óleo) e gasosos, de composição diversa, resultados de múltiplas reações oriundas da degradação, por influência térmica, de uma ou mais substâncias em atmosfera inerte.

O processo de pirólise pode ser classificado em diferentes tipos, como a pirólise lenta, rápida e flash, dependendo das taxas de aquecimento e do tempo de residência.

A pirólise lenta é caracterizada por uma taxa de aquecimento baixa e um tempo de residência longo, resultando principalmente na produção de biocarvão. A pirólise rápida, por outro lado, foca na produção de bio-óleo, ocorrendo em altas taxas de aquecimento e curtos tempos de residência.

A pirólise flash, a mais extrema das três, maximiza a produção de gases devido a taxas de aquecimento extremamente altas e tempos de residência muito curtos (Duong, 2020) e (Tekin, 2014).

A compreensão do processo requer a identificação das variáveis termocinéticas e termodinâmicas, essenciais para determinar os mecanismos reacionais da pirólise e avaliar o potencial bioenergético da biomassa empregada. Entre as variáveis termocinéticas mais importantes estão a taxa de aquecimento e temperatura final e o tempo de permanência, que influenciam diretamente a distribuição e a composição dos produtos obtidos. Além disso, a natureza característica da biomassa, incluindo teor de umidade, composição lignocelulósica e tamanho das partículas, impacta significativamente os rendimentos e a qualidade dos produtos finais. Variáveis termodinâmicas como a energia de ativação e as entalpias de reação também desempenham um papel crucial no entendimento do processo de pirólise e na

otimização das condições operacionais para maximizar a eficiência energética (Bridgewater, 2012).

Existem diversos modelos termocinéticos, entre os quais merecem destaque os modelos isoconversionais propostos por Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Esses modelos são amplamente utilizados em estudos de cinética térmica por permitirem uma análise mais precisa e detalhada das reações termoquímicas sem a necessidade de suposições a priori sobre o mecanismo de decomposição (Nascimento, 2023).

O modelo de Friedman se baseia na derivada da conversão em função da temperatura, permitindo a estimativa de parâmetros cinéticos variando a taxa de aquecimento. Já o método KAS utiliza múltiplas taxas de aquecimento para calcular a energia de ativação em diferentes conversões, sendo um dos métodos mais antigos e bem aceitos pela comunidade científica.

Por sua vez, o método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) considera a análise em diferentes taxas de aquecimento para a determinação da energia de ativação sem precisar conhecer a função de decomposição prévia, o que torna o método mais versátil e aplicável em diversas situações. Além disso, a determinação dos parâmetros termocinéticos através da análise termogravimétrica (TG) oferece uma abordagem quantitativa fundamental para a caracterização de materiais, permitindo a medição direta da perda de massa em função da temperatura, e desta forma, complementando os estudos isoconversionais (Carvalho, 2022).

Este presente justifica-se pelo fato de que o uso de resíduos de biomassa representa um desafio e, ao mesmo tempo, uma grande oportunidade para a sustentabilidade e redução dos impactos ambientais das atividades humanas.

Resíduos de biomassa, como sobras agrícolas, restos de madeira e resíduos orgânicos urbanos, podem ser reaproveitados para a produção de energia, biocombustíveis e biofertilizantes, reduzindo a dependência de recursos fósseis. No entanto, para os segmentos industrial e agrícola sendo os grandes geradores desses resíduos, a implementação desse uso enfrenta obstáculos significativos, incluindo a necessidade de tecnologias avançadas para a conversão eficiente dos resíduos,

questões logísticas relacionadas à coleta e armazenamento, e a viabilidade econômica das operações (Balat, 2008).

No Brasil, as políticas públicas para o uso de resíduos de biomassa na geração de produtos com alto valor agregado e energia têm se mostrado cada vez mais significativas no âmbito da matriz energética sustentável do país, tal como, o projeto de Lei N°761/2019 (anexo 1) da comissão de Minas e Energia do estado de Minas Gerais.

O Projeto de Lei (PL) 761/19, propõe incentivos fiscais e subsídios para projetos de biomassa, vindo ao encontro dessa necessidade cada vez mais latente, favorecendo o desenvolvimento de tecnologias e infraestrutura necessária para a produção de energia a partir de resíduos orgânicos, agrícola e florestais.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Determinar o perfil termocinético e de termodecomposição da leucena (*Leucaena leucocephala*).

### **2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar as propriedades físico-químicas da biomassa de leucena;
- Obter o perfil termocinético das diferentes partes da leucena (caule, vagem e semente);
- Definir o perfil termodecomposição das diferentes partes da leucena (caule, vagem e semente);
- Determinar o perfil de termodecomposição do caule da leucena na presença de catalisadores de óxido de níobio e estrôncio.

### **3. Revisão bibliográfica**

#### **3.1. Biomassa**

O conceito de biomassa refere-se a toda matéria orgânica de origem vegetal ou resíduos de animais usada como fonte de energia renovável. Esses materiais podem ser transformados em formas utilizáveis de energia, como calor, eletricidade ou combustíveis líquidos, por meio de processos como combustão direta, gasificação, pirólise, digestão anaeróbica e fermentação alcoólica. O conceito baseia-se na captura da energia solar pelas plantas durante a fotossíntese, armazenando-a em forma de energia química. Segundo Demirbas (2009), a biomassa é considerada neutra em carbono porque o dióxido de carbono liberado durante sua combustão é compensado pelo dióxido de carbono absorvido pelas plantas durante seu crescimento. Assim, é uma alternativa promissora frente aos combustíveis fósseis tradicionais (Campos, 2021).

Historicamente, a utilização de biomassa como fonte de energia remonta aos primórdios da civilização humana, quando os primeiros homens descobriram o fogo e começaram a queimar madeira para obter calor. Com o surgimento da Revolução Industrial, o uso de combustíveis fósseis aumentou significativamente, relegando a biomassa a um papel secundário (Bright, 2010). Somente nas últimas décadas, com a crescente preocupação com as mudanças climáticas e a busca por fontes de energia sustentáveis, a biomassa voltou a ganhar importância no cenário energético global (Brown, 2022). O interesse renovado impulsionou investimentos em pesquisa e desenvolvimento para otimizar as tecnologias de conversão e melhorar a eficiência energética (Jaroz, 2017).

Um dos principais benefícios ambientais da biomassa é relacionado à redução das emissões de gases de efeito estufa. Comparada aos combustíveis fósseis, a biomassa emite menos dióxido de carbono, contribuindo assim para a mitigação das mudanças climáticas (Smith, 2009). Além disso, a utilização de resíduos agrícolas e florestais para a produção de energia evita o acúmulo e a decomposição desses materiais no ambiente, reduzindo a emissão de metano, um gás com potencial de aquecimento global muito superior ao do dióxido de carbono (Dijk, 2015). Outro

benefício é a diminuição da poluição do ar, já que a queima eficiente da biomassa libera menos poluentes tóxicos comparativamente ao carvão e ao petróleo (McCarthy, 2014).

Do ponto de vista econômico, a biomassa apresenta várias vantagens. A utilização de resíduos orgânicos para a produção de energia pode gerar novas fontes de renda para agricultores e produtores rurais, promovendo o desenvolvimento rural (Walker, 2018). Além disso, a biomassa pode contribuir para a segurança energética ao diversificar a matriz energética e reduzir a dependência de combustíveis fósseis importados (Almeida, 2020). Este aspecto é crucial para países em desenvolvimento, onde a importação de petróleo representa uma grande parcela dos custos (Ferreira, 2011). Segundo a Agência Internacional de Energia Renovável (2018), o setor de bioenergia gerou aproximadamente 3,18 milhões de empregos globalmente, enfatizando seu potencial econômico (Freitas, 2019).

Em termos de políticas públicas, a promoção da biomassa como fonte de energia requer investimentos em infraestrutura e incentivos para pesquisa e desenvolvimento. Governos ao redor do mundo estão implementando regulamentações e subsídios para impulsionar a produção e o uso de biomassa (Mills, 2019). Por exemplo, a União Europeia estabeleceu metas ambiciosas de energia renovável, incluindo a biomassa, para reduzir suas emissões de gases de efeito estufa (European commission, 2021). No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) visa aumentar a participação do biodiesel, derivado da biomassa, na matriz energética nacional, promovendo benefícios ambientais e econômicos (Saraiva, 2015). Esses esforços são essenciais para garantir que a biomassa desempenhe um papel importante na transição energética global (Neves, 2019).

### **3.2. Aproveitamento de resíduos agrícolas e florestais**

A utilização de biomassa como fonte de energia renovável tem se tornado cada vez mais comum em todo o mundo, principalmente devido à sua abundância e ao seu potencial para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. A biomassa é composta

por materiais orgânicos que podem ser obtidos a partir da agricultura, da silvicultura e do processamento industrial, sendo uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis (Carvalho, 2021).

No setor agrícola, os resíduos provenientes de suas atividades, tais como palha de cereais, bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz, são exemplos de biomassa que podem ser utilizados na geração de energia. Esses resíduos geralmente são descartados no solo ou queimados a céu aberto, o que contribui para a poluição do ar e do solo. No entanto, quando esses resíduos são aproveitados adequadamente, eles podem gerar energia renovável. No Brasil, estima-se que cerca de 287 milhões de toneladas de resíduos de biomassa sejam geradas anualmente, provenientes das atividades industriais e do setor agrícola (Ministério de Minas e Energia, 2020).

Na área florestal, os resíduos provenientes do manejo das florestas também têm um grande potencial energético (Oliveira, 2017<sup>a</sup>). Galhos, folhas e serragem são exemplos de biomassa florestal que podem ser utilizados na produção de energia térmica ou elétrica. Além disso, a recuperação de áreas degradadas pode gerar matéria-prima para a produção de biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos (Santos, 2018).

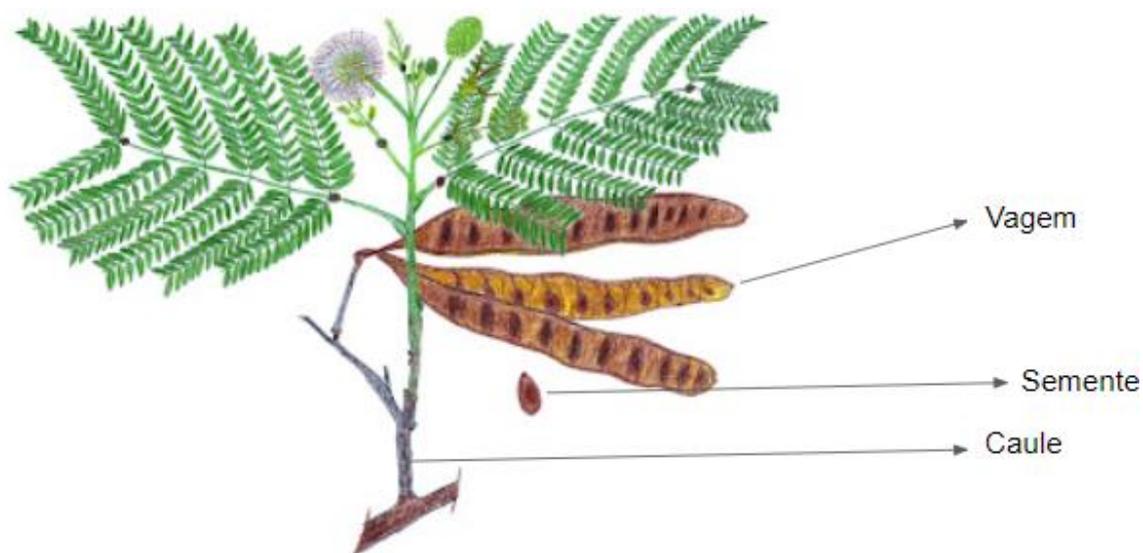
O aproveitamento dos resíduos de biomassas agrícolas e florestais traz diversos benefícios ambientais e econômicos. Em primeiro lugar, a utilização desses resíduos contribui para a redução da dependência dos combustíveis fósseis, promovendo a diversificação da matriz energética e aumentando a segurança energética do país. Além disso, o uso da biomassa como fonte de energia reduz as emissões de gases causadores do aquecimento global, ajudando no combate às mudanças climáticas.

Do ponto de vista econômico, Parente (2021) diz que o aproveitamento dos resíduos de biomassas agrícolas e florestais pode gerar empregos nas áreas rurais e promover o desenvolvimento socioeconômico das comunidades locais. Além disso, a geração de energia a partir da biomassa pode contribuir para a diminuição dos custos com eletricidade e calor em diversos setores da economia (Alves, 2020).

O aproveitamento dos resíduos de biomassas agrícolas e florestais representa uma oportunidade única para promover a transição para uma economia mais sustentável e resiliente. Por meio da utilização desses materiais orgânicos como fonte de energia renovável, é possível reduzir os impactos ambientais negativos associados aos combustíveis fósseis e criar novas oportunidades para o desenvolvimento sustentável (Origo energia, 2021). É fundamental que governos, empresas e sociedade civil trabalhem juntos para incentivar o uso responsável da biomassa como parte integrante da matriz energética global.

### 3.3. Leucena (*Leucaena leucocephala*)

A leucena, cujo nome científico é *Leucaena leucocephala*, é uma árvore de rápido crescimento originária das regiões tropicais e subtropicais da América Central e do Sul (Goés, 2021). É uma espécie muito versátil e adaptável, sendo utilizada em diversas áreas, desde a agrofloresta até a recuperação de áreas degradadas (Drumond, 2010) e sua estrutura pode ser observada pela Figura 2.



**Figura 2** – Estrutura e composição da leucena. (Fonte: Ana de Angelis, 2012)

Uma das características mais marcantes da leucena é sua capacidade de fixar nitrogênio no solo por meio de uma simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*. Isso faz com que ela seja uma excelente opção para adubação verde, contribuindo para

melhorar a fertilidade do solo e aumentar a produtividade das culturas que são plantadas posteriormente (Drumond, 2010).

Além disso, a leucena possui um sistema radicular profundo e ramificado, o que ajuda na prevenção da erosão do solo. Suas folhas são ricas em proteínas e minerais, tornando-a uma fonte nutritiva tanto para animais como para humanos (Franco, 1986). Na alimentação animal, a leucena pode ser utilizada como forragem verde ou feno, proporcionando um alimento de alta qualidade nutricional (Kluthcouski, 1980).

Como citado por Leão (2011) outra vantagem da leucena é sua capacidade de se desenvolver em solos pobres e secos, tornando-a uma ótima opção para áreas degradadas ou com baixa fertilidade. Além disso, seu rápido crescimento permite que seja utilizada como cerca viva ou cortina corta-vento em sistemas agroflorestais (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2016).

Seu uso adequado pode trazer inúmeros benefícios para o meio ambiente e para a agricultura sustentável. No entanto, é fundamental realizar um manejo adequado e consciente para garantir que seus impactos sejam positivos e duradouros.

Apesar de todos os benefícios que a leucena oferece, é importante ressaltar que ela também apresenta algumas desvantagens (Drumond, 2010). Por ser uma espécie exótica invasora em alguns locais, deve-se ter cuidado ao introduzi-la em novas áreas para evitar impactos negativos no ecossistema local. Além disso, o consumo excessivo das folhas da leucena por animais pode causar intoxicação devido à presença de substâncias tóxicas (Porto, 2016).

### **3.4. Pirólise**

A pirólise, como relatado por DIAS (2008), é um processo termoquímico que envolve a decomposição de materiais orgânicos através da aplicação de calor em atmosfera inerte (ausência de oxigênio), o que impede a combustão efetiva do material submetido a técnica.

O ensaio, em regra, é realizado sob temperaturas que variam de 300 °C a 900 °C, a depender do material e do objetivo principal da análise (Vasconcelos, 2008). A forma de garantir a ausência de oxigênio e evitar oxidação do material é geralmente utilizar gases como nitrogênio ou argônio para garantir a inertização da atmosfera. Não há um padrão estabelecido para o tempo de ensaio, podendo apresentar variações significativas desde alguns minutos até várias horas, a depender da característica da amostra, o que também influencia diretamente na natureza, eficiência e o rendimento dos produtos obtidos sejam eles das famílias de bio-óleos, biogases ou carvões vegetais (Sousa, 2014).

O ensaio de pirólise possui diversas variáveis, implicando complexidade e dificuldade em sua aplicação. Entre as principais dificuldades na realização da pirólise, destacam-se o controle preciso da temperatura, o manutenção da atmosfera completamente inerte e a gestão dos subprodutos gerados, que podem ser tóxicos ou corrosivos. Além disso, a heterogeneidade dos materiais e a necessidade de equipamentos especializados são fatores que podem complicar o ensaio (Vasconcelos, 2008). Tendo em vista esses motivos e para assegurar a obtenção de um resultado fidedigno é importante averiguar a necessidade de calibração adequada dos sensores de temperatura e a verificação da pureza do gás inerte.

#### **3.4.1. Pirólise de biomassas**

Os métodos cinéticos de decomposição térmica da biomassa desempenham um importante papel na avaliação do comportamento das substâncias e matérias orgânicas no decorrer do processo de pirólise. De acordo com Santos (2015), "a análise cinética fornece informações valiosas sobre as mudanças estruturais e composicionais que ocorrem na biomassa durante a sua decomposição térmica". Desta forma, os métodos permitem determinar parâmetros como: energia de ativação, ordem da reação e temperatura de pico de decomposição, corroborando com a compreensão dos processos envolvidos na conversão termoquímica da biomassa em certos bioprodutos.

A pirólise de biomassa de leucena (*Leucaena leucocephala*) é utilizada para avaliar a capacidade de obtenção de diversos produtos principalmente bio-óleos,

gases combustíveis e carvões vegetais. Durante esse processo, a biomassa é submetida a altas temperaturas, em atmosfera inerte, resultando na decomposição térmica dos componentes orgânicos. Bridgwater (2012) indica que, além da eficiência energética, a leucena apresenta potencial para a geração de produtos com alto valor agregado devido à sua composição química favorável.

A biomassa é decomposta em componentes voláteis e sólidos carbonáceos (Bridgwater, 2012). A Leucena, possui lignina e hemicelulose, podendo ser eficientemente convertidos em bio-óleos, que podem ser utilizados como combustível ou como matéria-prima para a produção de produtos químicos (Stefanidis, 2014).

Ademais, Demirbas (2009) e Veses (2014) também destacam o papel crucial dos parâmetros de reação e das propriedades intrínsecas da biomassa na determinação da qualidade e do perfil dos produtos obtidos através da pirólise.

#### **3.4.2. Pirólise catalítica**

A pirólise catalítica é uma técnica de decomposição térmica de materiais orgânicos na presença de um catalisador. Esse processo ocorre em alta temperatura, normalmente entre 300 °C e 700 °C, em uma atmosfera com baixa ou nenhuma concentração de oxigênio, resultando na quebra das macromoléculas em frações menores e mais úteis (Demirbas, 2007). O uso de catalisadores é crucial nesse processo, pois eles ajudam a reduzir a temperatura necessária para a decomposição e aumentam a eficiência e seletividade da conversão de biomassa e resíduos em produtos, além de diminuir a quantidade de subprodutos indesejáveis (Bridgwater, 2012).

A aplicação da pirólise catalítica é vasta, abrangendo desde a conversão de biomassa em biocombustíveis líquidos até a produção de produtos químicos de valor agregado (Miandad, 2019). Um dos principais usos é a transformação de resíduos plásticos em combustíveis alternativos e produtos petroquímicos, contribuindo significativamente para a mitigação do problema ambiental causado pelo descarte inadequado desses materiais (Gunasekaran, 2016).

Uma das particularidades da pirólise catalítica é a escolha do catalisador, que pode variar amplamente dependendo da matéria-prima utilizada e dos produtos desejados (Wang, 2017). Catalisadores como zeólitas, metais suportados e óxidos mistos são frequentemente usados devido à sua alta atividade e estabilidade térmica. Por exemplo, as zeólitas são eficazes na produção de hidrocarbonetos aromáticos a partir de biomassa, enquanto os metais suportados são mais adequados para a produção de olefinas e alquenos a partir de resíduos plásticos (Wang, 2017). A eficiência do catalisador é um fator crítico que determina a excelência do processo de pirólise catalítica (Aneke, 2015).

Além disso, a pirólise catalítica apresenta vantagens como a flexibilidade no tipo de material analisado, que pode incluir uma ampla gama de resíduos sólidos, e a capacidade de operar em diferentes escalas, desde plantas piloto até instalações industriais (Diaz, 2020). No entanto, existem desafios a serem enfrentados, como a desativação do catalisador devido ao acúmulo de coque e a necessidade de regeneração frequente, bem como os custos associados aos catalisadores e à infraestrutura necessária (Ahmed, 2016).

### **3.5. Modelos cinéticos de decomposição térmica de biomassa**

A modelagem cinética é uma ferramenta vastamente utilizada na descrição e previsão do comportamento de sistemas químicos e biológicos ao longo do tempo (Seinfeld, 2016). Este conceito envolve a formulação de equações matemáticas com base nas leis fundamentais da cinética química, que descrevem a velocidade das reações e as concentrações dos reagentes e produtos em função do tempo (Oliveira, 2019).

De acordo com Fogler (2021), a cinética química oferece um entendimento aprofundado dos processos reacionais permitindo a análise detalhada dos mecanismos de reação, além de possibilitar a otimização de processos industriais, desenvolvimento de novos produtos, entre outras aplicações (Levenspiel, 2012).

A aplicação dos métodos cinéticos tem sido amplamente vislumbrada na literatura, contribuindo para que tecnologias mais eficientes e sustentáveis se desenvolvam. Segundo Román (2020), "a modelagem cinética é essencial para otimizar os processos de pirólise e maximizar a produção de produtos desejados, como bio-óleo e biochar". Assim, os estudos cinéticos proporcionam importantes perspectivas para a melhoria dos sistemas de conversão termoquímica de certas biomassas, promovendo avanços consideráveis na área da bioenergia renovável.

Neste cenário, tem-se os métodos cinéticos de decomposição térmica Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Friedman são ferramentas conhecidas e utilizadas para analisar a cinética de reações químicas em diferentes materiais (Smith, 2010).

Os métodos OFW, KAS e Friedman são ferramentas fundamentais para estudar a cinética de decomposição térmica em diversos materiais. Ao utilizar esses métodos, os pesquisadores podem obter informações cruciais sobre as características termodinâmicas e cinéticas das reações químicas em condições controladas

### **3.6. Catalisadores dos óxidos de nióbio e estrôncio**

Os óxidos de nióbio e de estrôncio são catalisadores largamente estudados por conta de suas propriedades únicas e pelas diversas aplicações na indústria química (Raba, 2016). O nióbio é um metal de transição que forma pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), enquanto o estrôncio é um metal alcalino-terroso que forma o óxido de estrôncio (SrO) (Santos, 2022).

Nesse contexto, Lage (2022) diz que o nióbio e o estrôncio desempenham papéis cruciais ao atuar como catalisadores que podem alterar a cinética das reações e melhorar o rendimento do processo de termodecomposição. Além disso Santana (2021) sugere que esses catalisadores podem influenciar a distribuição dos produtos, modificar as temperaturas de decomposição e potencializar a produção de determinados produtos ou reduzir o surgimento de subprodutos indesejáveis, como coque e gases não condensáveis.

Nos processos das reações de oxidação seletiva de hidrocarbonetos, fotocatalise e síntese de produtos químicos finos tem-se comumente usado o óxido de nióbio (Liu, 2019). Sua alta atividade catalítica está relacionada à presença de sítios ativos superficiais e à sua capacidade de interagir com as moléculas reagentes. Além disso, o óxido de nióbio possui uma boa estabilidade térmica, sendo capaz de suportar altas temperaturas sem perder sua atividade catalítica.

Por outro lado, o óxido de estrôncio também apresenta propriedades catalíticas notáveis. De acordo com Wang (2020), "o óxido de estrôncio tem sido amplamente utilizado como catalisador em reações redox, reforma a vapor do metano e produção de hidrogênio". A presença do óxido estrôncio permite a atuação como agente redutor ou oxidante nas reações químicas, facilitando a conversão dos substratos em produtos desejados.

Além das suas propriedades individuais, a combinação dos óxidos de nióbio e estrôncio em sistemas bifuncionais tem se mostrado promissora em várias aplicações catalíticas, sustentando-se na premissa de que a sinergia existente entre dois materiais pode culminar em uma conversão dos reagentes e seletividade dos produtos mais eficientes (Zhang, 2018), é observado que a interação entre o nióbio e o estrôncio cria novos sítios ativos na superfície do material, permitindo a realização de reações mais complexas com maior eficiência.

Em suma, o óxido de nióbio e o óxido de estrôncio são catalisadores versáteis com propriedades únicas que os tornam valiosos para diversas aplicações na indústria química. De acordo com os estudos de Rohini (2021) e Hirao (2021), seu uso individual ou combinado pode proporcionar avanços significativos no desenvolvimento de novos processos catalíticos mais eficientes e sustentáveis. Mais pesquisas são necessárias para explorar todo o potencial desses materiais e otimizar seu desempenho em diferentes cenários industriais.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Preparação das amostras

#### 4.1.1. Coleta e obtenção das biomassas de leucena

Para a realização deste trabalho, foram coletadas vagens, sementes e caule da leucena (Figura 3) na cidade de Salvador (Brasil).



**Figura 3** – Planta inteira de leucena (*Leucaena leucocephala*) em Salvador, Bahia, Brasil. (Fonte: Autor, 2023)

As amostras do material coletado foram trituradas em um moinho de facas, lavadas com água destilada, para retirada de impurezas e seguida de secagem em estufa a  $100 \pm 5$  °C (Figura 4).



**Figura 4** – Secagem das amostras de Leucena em estufa a aproximadamente 100 °C.

(Fonte: Autor, 2023)

Após a trituração e secagem as amostras foram submetidas à separação granulométrica utilizando um conjunto de peneiras com diâmetros entre 150 e 850  $\mu\text{m}$ . Baseado nos padrões adotados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa GEPCEMAH, utilizou-se as partículas que ficaram retidas na peneira de 250  $\mu\text{m}$  (Figura 5). Foram produzidas as amostras oriundas das diferentes partes da planta vagem, semente e caule da leucena.



**Figura 5** – Partículas das mostras de Leucena retidas na peneira de 250  $\mu\text{m}$ . (Fonte: Autor, 2023)

#### **4.1.2. Síntese dos catalisadores**

Os catalisadores foram preparados pelo tratamento térmico do oxalato de nióbio doado pela CBMM com puera de 99,9% e dinitrato de estrôncio da

marca Synth P.A. Cerca de 10g do oxalato de nióbio foram pesadas em uma balança analítica, colocadas em cadinhos separados e aquecidos em mufla (Figura 6) com rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> a 400 °C por 2 horas.



**Figura 6** – Mufla utilizada na preparação dos catalisadores. (Fonte: Autor, 2024)

O procedimento foi repetido para todas as amostras, com as temperaturas de 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Da mesma forma, o procedimento foi realizado utilizando o dinitrato de estrôncio e a mistura oxalato de nióbio e dinitrato de estrôncio na proporção Nb:Sr equimolar. A identificação das amostras está disposta no Quadro 1.

**Quadro 1** – Identificação das amostras geradas a partir da calcinação dos catalisadores.

Amostra	Composição da amostra	Temperatura de calcinação (°C)
Sr400	Óxido de estrôncio	400
Sr600		600
Sr800		800
Sr1000		1000
Nb400	Óxido de nióbio	400
Nb600		600
Nb800		800
Nb1000		1000
SrNb400	Mistura óxidos de nióbio e de estrôncio	400
SrNb600		600
SrNb800		800
SrNb1000		1000

A biomassa do caule (Amostra L) foi misturada mecanicamente aos catalisadores, na proporção mássica biomassa/catalisador 2:1, gerando as amostras para misturas com os óxidos de acordo ao Quadro 2.

**Quadro 2** – Identificação das amostras geradas a partir da mistura do caule de leucena e dos óxidos de nióbio e estrôncio.

<b>Amostra</b>	<b>Composição da amostra</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>
L	Caule da leucena	Sem calcinação
LSr400	Caule da leucena + óxido de estrôncio	400
LSr600		600
LSr800		800
LSr1000		1000
LNb400	Caule da leucena + óxido de nióbio	400
LNb600		600
LNb800		800
LNb1000		1000
LSrNb400	Caule da leucena + mistura óxidos de nióbio e de estrôncio	400
LSrNb600		600
LSrNb800		800
LSrNb1000		1000

As amostras descritas nos quadros 1 e 2 foram utilizadas para a caracterização e determinação do perfil de termodecomposição da leucena através das análises de termogravimetria e pirólise catalítica.

O processo de síntese dos catalisadores foi realizado no laboratório de pesquisa em química do estado sólido da Universidade do Estado da Bahia.

## 5.2. Caracterização das amostras

### 5.2.1. Teor de cinzas e umidade

A medida dos teores de cinza e umidade foi utilizada para avaliar suas respectivas influências sobre o rendimento (potencial poder calorífico) das amostras de caule, semente e vagem da biomassa de leucena *in natura*.

As análises laboratoriais para a medição dos teores de cinza e umidade foram realizadas no laboratório de análises do departamento de química e engenharia da UNIFACS.

#### 5.2.1.1. Teor de cinzas

As amostras foram caracterizadas por determinação do teor de cinzas, cujos padrões de análise foram definidos seguindo a norma ASTM D1102-84 (2007).

O método envolveu a separação das partes da leucena em cadinhos refratários individuais e a pesagem em balança analítica seguida de sua incineração em uma mufla por um período de 2 horas após o atingimento da temperatura 550 °C.

A porcentagem de cinzas foi calculada através da Equação 1, considerando a massa livre de umidade obtida a partir da massa das cinzas após a incineração da amostra.

$$C (\%) = \frac{(Massa\ inicial - Massa\ final)}{Massa\ final} * 100 \quad (1)$$

Onde:

- C = Teor de cinzas em %
- Massa inicial = Massa da amostra (g) antes da secagem, desconsiderando a massa do cadinho.
- Massa final = Massa da amostra (g) após a incineração, desconsiderando a massa do cadinho.

### 5.2.1.2. Teor de umidade

A determinação do teor de umidade pelo método gravimétrico foi a opção adotada para avaliar a leucena subdivida em caule, vagem e semente, pois esta metodologia é regida pela norma ABNT NBR 14929 (2017). O processo gravimétrico se caracteriza pela utilização de balança analítica e uma estufa dotada de circulação mecânica de ar com termostato para controle de temperatura, além de ser possível monitorar e definir o tempo de execução do ensaio.

A medição da umidade pelo método gravimétrico consistiu primeiramente na pesagem em uma balança analítica de um cadinho contendo a leucena, processada apenas no moinho de facas, determinando sua massa úmida (massa inicial) e logo após ocorreu a secagem em um período de 2 horas na estufa com temperatura de  $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ , onde determinou-se a massa do sistema seco (massa final).

A norma ABNT NBR 14929 determina o teor de umidade conforme a Equação 2, sendo:

$$U (\%) = \frac{(Massa\ inicial - Massa\ final)}{Massa\ final} * 100 \quad (2)$$

Onde:

- U igual ao teor de umidade em %
- Massa inicial igual a massa da amostra (g) antes da secagem, desconsiderando a massa do cadinho.
- Massa final igual a massa da amostra (g) após a secagem, desconsiderando a massa do cadinho.

### 5.2.2. Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas a fim de verificar a variação de massa em função da temperatura e estabilidade térmica das amostras de vagem, caule e semente da leucena *in natura*.

Os sólidos foram analisados por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), sob as condições de temperatura iniciando em 25 °C até 1000 °C, rampa de aquecimento 10 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera de Nitrogênio, com vazão constante de 50 mL.min<sup>-1</sup>. O equipamento utilizado foi modelo DTG – 60H (Shimadzu, Tokyo, Japan).

As análises de termogravimetria e termogravimetria derivada foram realizadas no laboratório de pesquisa química do estado sólido da Universidade do Estado da Bahia.

### **5.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Na busca pela determinação dos grupos funcionais nas amostras, foram realizadas análises utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) nas amostras de biomassa da leucena.

As medições foram em equipamento modelo Spectrum TWO da PerkinElmer, contendo acessório de refletância total atenuada horizontal (UATR). O sistema utilizou um cristal de diamante/seleneto de zinco (ZnSe) para as análises. Todos os espectros foram obtidos na faixa de 450 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras por espectro.

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas no laboratório de pesquisa química do estado sólido da Universidade do Estado da Bahia.

### **5.2.4. Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada para analisar e identificar as fases cristalinas de sólidos diversos. Este método é especialmente valioso para determinar a organização atômica em sólidos, identificar fases cristalinas e avaliar parâmetros de rede.

As amostras submetidas a análise de difração de raios X foram as óxido de nióbio, óxido de estrôncio e da mistura dos óxidos de nióbio e estrôncio (Quadro 1).

As análises foram realizadas a fim de avaliar e compreender estruturalmente os catalisadores para auxiliar no entendimento de possível influência no perfil termocinético e de termodecomposição da leucena.

Para isso, foi utilizado um difratômetro modelo XRD 6000 - SHIMADZU, sob os seguintes parâmetros e configurações do equipamento: variação angular ( $2\theta$ ) de 10-80°; radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda$  de 1,5406 Å; voltagem de 40 kV; corrente de 30 mA; e velocidade de exposição de  $2^\circ\text{min}^{-1}$ .

A identificação de fases das amostras analisadas foi realizada mediante o uso do software *X'Pert HighScore Plus* (Malvern Panalytical, Reino unido) e a identificação de fases foi realizada mediante consulta as fichas ICSD.

As análises de difração de raios X foram realizadas no laboratório dos departamentos de engenharia e pós graduação do Instituto Federal da Bahia e no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

#### **5.2.5. Pirólise**

O processo de pirólise analítica foi utilizado neste trabalho para identificação e a quantificação dos compostos gerados pelas amostras quando submetidas ao processo de termodecomposição.

As amostras de biomassa da leucena *in natura* misturas dos óxidos de nióbio e estrôncio foram avaliadas em um sistema de pirólise utilizando um micropirolisador Frontier®, modelo EGA-PY-3030D acoplado a um GC-MS Shimadzu® modelo QP-2020 NX. Foi utilizada a coluna RTX1701 (60 metros, 0,25 mm de diâmetro interno, filme de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura e faixa de temperatura de 20 °C até 280 °C). Os ensaios no micropirolisador ocorreram utilizando hélio como gás inerte, com vazão de 400 mL.min<sup>-1</sup>, na temperatura de 550 °C.

As análises de pirólise analítica foram realizadas no laboratório de análises do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 5.2.6 Parâmetros termocinéticos da conversão pirolítica

Os métodos de Friedman, KAS e FWO foram utilizados para determinar os parâmetros termocinéticos da conversão pirolítica das amostras. Todos os cálculos necessários foram realizados através de inteligência de cálculo no software Microsoft Excel (Office 365, Microsoft Corporation, Estados Unidos).

Utilizando os dados obtidos a partir da análise térmica realizada previamente e as premissas matemáticas desenvolvidas através da aplicação dos métodos isoconversionais de Friedman, KAS e FWO.

O método proposto por Ozawa, Flynn e Wall é baseado na Equação 3. Esse método permite determinar a energia de ativação da reação com base nas taxas de aquecimento observadas em diferentes temperaturas e para sua aplicação são utilizados os dados de análise de termogravimetria.

$$\text{coeficiente angular} = \frac{d(\log \emptyset)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,4567 \left(\frac{E_{\alpha}}{R}\right) \quad (3)$$

Onde:

- R igual a constante universal dos gases ideais;
- $E_{\alpha}$  igual a energia de ativação aparente;
- $\emptyset$  igual a taxa de aquecimento;
- T igual a temperatura da curva DTG;

Já o método desenvolvido por Kissinger, Akahira e Sunose (KAS), utiliza a Equação 4.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_{\alpha} \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (4)$$

Onde:

- A igual ao fator pré-exponencial;
- $E_{\alpha}$  igual a energia de ativação;
- T igual a temperatura da curva DTG;
- $\beta$  igual a taxa de aquecimento;
- g ( $\alpha$ ) igual ao modelo de reação integral;
- R igual a constante universal dos gases ideais.

A energia de ativação ( $E_{\alpha}$ ) pode ser determinada por meio do coeficiente angular da reta obtida do gráfico de  $\ln(\beta/T^2) \times 1/T$ , cujo valor é  $-E_{\alpha}/R$  e a intersecção com o eixo y nos fornece o valor do fator pré-exponencial A.

A aplicação deste método proporciona uma abordagem simplificada para calcular a energia de ativação da reação termoanalítica considerando as variações na taxa de aquecimento em função da temperatura.

Por fim, o método de Friedman (Equação 5) se fundamenta no gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)$  para um valor específico de conversão em relação à temperatura recíproca em diferentes taxas de aquecimento linear. A energia de ativação e o fator de frequência podem ser obtidos para cada fração de conversão. A energia de ativação é extraída da inclinação ( $E_{\alpha}/R$ ) e o fator de frequência é determinado a partir da intersecção de  $\ln(A(1-\alpha)^n)$ , com n igual a 1.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Onde:

- A sendo o fator pré-exponencial;
- $E_{\alpha}$  igual a Energia de ativação;
- T igual a temperatura da curva DTG;
- n igual a ordem da reação;
- $\alpha$  igual ao grau de conversão;
- R igual a constante universal dos gases ideais.

Diferente dos demais, este método permite estimar tanto a energia de ativação quanto o fator pré-exponencial da reação com base na análise das curvas de decomposição térmica do material.

## 6. Resultados e Discussão

### 6.1. Perfil termocinético e termodecomposição da leucena *in natura*

#### 6.1.1. Teor de cinzas e umidade da leucena *in natura*

Na Tabela 1 é demonstrado que as amostras de leucena apresentaram teores de umidade abaixo de 5%, enquanto os teores de cinza, dispostos na Tabela 2, ficaram entre 1% e 3%. Os valores de teor de umidade foram 3,85%; 1,79%; 4,72% para caule, semente e vagem respectivamente. Para os teores de cinza foram 1,3%; 2,4% e 1,3%, caule, semente e vagem respectivamente.

**Tabela 1** – Teor de umidade das amostras de leucena *in natura*.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Teor de umidade
Caule	0,52	0,500	<b>3,85%</b>
Semente	0,56	0,550	<b>1,79%</b>
Vagem	0,53	0,505	<b>4,72%</b>

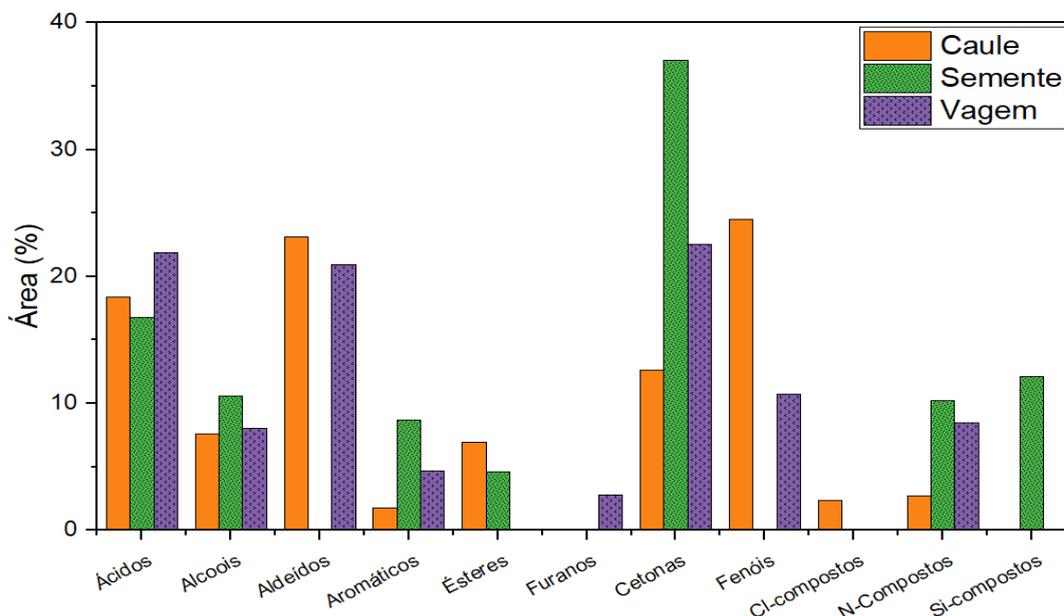
**Tabela 2** – Teor de cinzas das amostras de leucena *in natura*.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Teor de cinzas (%)
Caule	0,502	0,500	<b>1,3</b>
Semente	0,560	0,550	<b>2,4</b>
Vagem	0,530	0,505	<b>1,3</b>

Os baixos valores de umidade e cinza, independentemente da parte da planta, apontam para o potencial da leucena enquanto biomassa, tendo em vista que altos teores de cinza e umidade prejudicam o rendimento energético, enquanto o teor de cinza aumenta o resíduo, o que dificulta a manipulação da biomassa (Demribas, 2004).

### 6.1.2. Pirólise analítica da leucena *in natura*

A Figura 5 apresenta os resultados de pirólise analítica das três partes da leucena.



**Figura 7** – Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica das diferentes partes da leucena.

Semelhante aos estudos realizados por Kan (2016), foram identificados principalmente os grupos ácidos, álcoois, aldeídos, aromáticos, ésteres, furanos, hidrocarbonetos, cetonas e fenóis. Os resultados indicam que a quantidade relativa dos produtos formados é alterada de forma significativa conforme a parte da planta que está sendo analisada. Foi possível observar produção similar de ácidos (variando entre 16% e 22%) e álcoois (variando entre 7% e 10%) e uma diferença significativa na produção dos demais grupos orgânicos. A produção de aldeídos foi alta nas amostras de caule e vagem, 23% e 20%, respectivamente. Porém foi praticamente nula na amostra da semente.

Entretanto, a semente apresentou uma produção de cetona significativamente mais alta (37%). A produção de ésteres, menor que 10% na semente e caule, não foi identificada na amostra da vagem.

A produção de fenóis foi consideravelmente mais alta no caule (24%), sendo também a única parte da planta a apresentar compostos clorados (2%). Por outro lado, a semente destacou-se na produção de compostos nitrogenados e foi a única parte a apresentar compostos com silício (12%), o que corrobora com os resultados obtidos

no teor de cinzas em que a semente foi a parte da leucena com maior valor (2,4%). O não surgimento de fenóis para a semente também pode estar relacionada ao teor de cinzas apresentado pela amostra.

No entanto, um teor elevado de cinzas pode acarretar em problemas no processo de pirólise, principalmente no rendimento, já que as cinzas são a porção remanescente da biomassa após a queima (Cherney, 2013). Segundo Vale (2011), valores superiores a 7% comprometem severamente o rendimento da pirólise o que não foi constatado nas análises da leucena *in natura*.

### 6.1.3. Análise Termogravimétrica e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) da leucena *in natura*

As curvas termogravimétricas das diferentes partes da leucena são mostradas na Figura 8. As amostras apresentaram perfis de perda de massa semelhantes. Uma variação de massa inicial (15%) é observada em todas as amostras até cerca de 200 °C e pode ser atribuída à perda de umidade e liberação de voláteis.

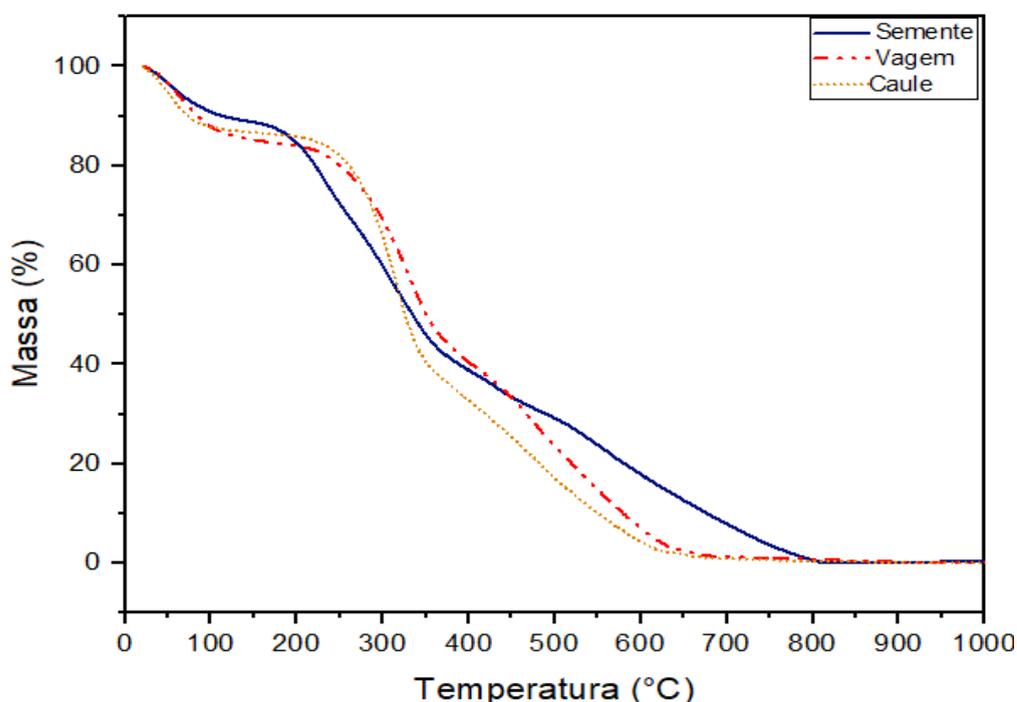


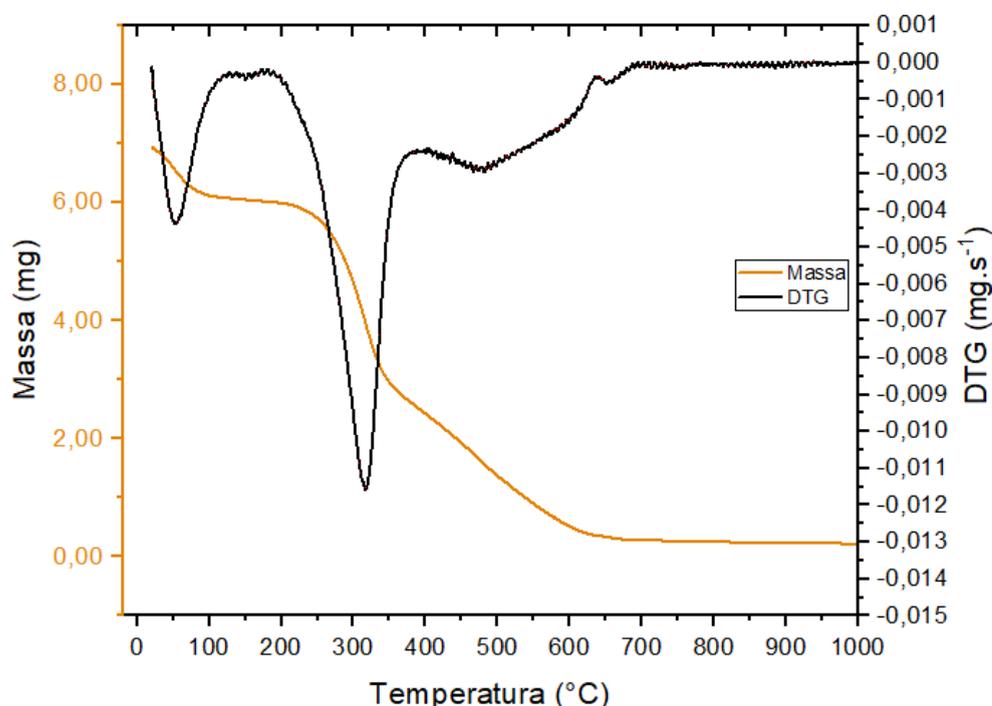
Figura 8 – Curvas de perda de massa das diferentes partes da leucena.

Uma variação significativa inicia por volta de 200 °C a 350 °C (com aproximadamente 30% de perda de massa) pode ser atribuída à degradação da hemicelulose (Sarkar, 2012).

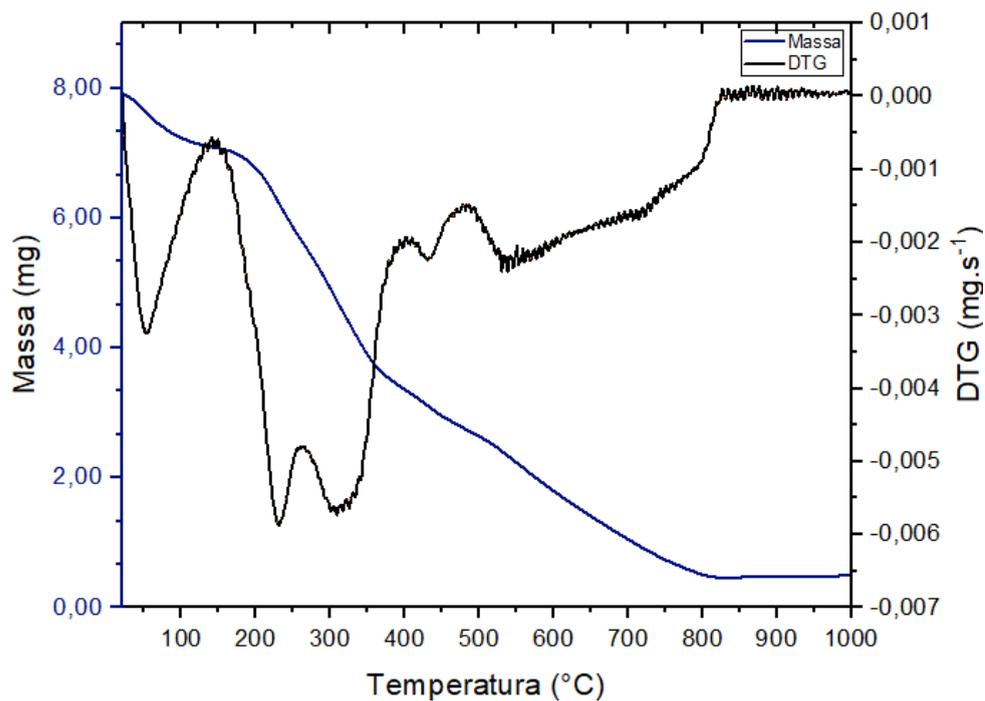
A partir de 350 °C, a perda de massa pode ser atribuída à decomposição da celulose e lignina (Petrechen, 2016). Em cerca de 700 °C as amostras com caule e vagem, com menos de 5% da massa inicial estabilizaram-se. A amostra com semente, no entanto, apresenta estabilidade a partir de 850 °C, isso pode ser atribuído à concentração mais alta de compostos contendo silício (Williams, 2012).

Dentre os produtos resultantes da pirólise, os ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e oxigenados mistos como furanos são produtos primários da decomposição de hemicelulose e celulose (Félix, 2016). Os compostos fenólicos e aromáticos são comumente atribuídos também a decomposição da lignina, sendo os fenólicos amplamente utilizados na indústria farmacêutica para produção de resinas e adesivos (Brown, 2020).

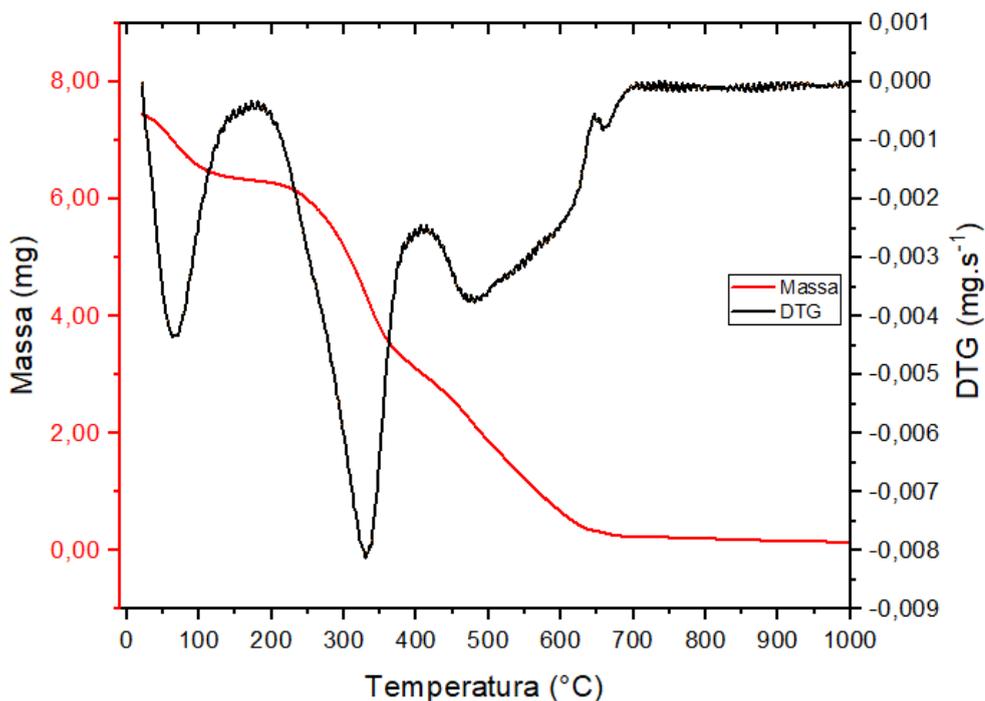
Uma análise detalhada do processo de decomposição térmica para as amostras de leucena *in natura* pode ser observada nas Figuras 9, 10 e 11, em que o processo de pirólise é dividido em três estágios principais.



**Figura 9** – Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) do caule da leucena.



**Figura 10** – Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da semente de leucena.



**Figura 11** – Curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da vagem de leucena.

A liberação de umidade e voláteis é observada na primeira etapa de perda mássica (até 100 °C), com valor máximo em 59,1 °C. Como também destacado nos estudos de Burhenne (2013), a segunda etapa de perda mássica significativa é

conhecida como pirólise ativa (200 - 440 °C) e é o principal estágio de degradação do material. Para esta etapa são atribuídas a liberação de compostos voláteis e a degradação da hemicelulose (200 - 315 °C), o pico intenso em 302,9 °C refere-se à hemicelulose que começa a se degradar entre 200 e 240 °C. A decomposição da celulose e parte da lignina ocorre na faixa de 315 - 440 °C.

Entre 440 e 700 °C ocorre a terceira etapa, conhecida como pirólise passiva, nela ocorre a degradação da lignina, cujo processo produz uma lenta perda de massa (Liu, 2019).

#### 6.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) da leucena *in natura*

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier do caule (I), vagem (II) e semente (III) da leucena podem ser vistos a partir da Figura 12, permitindo e análise detalhada das bandas identificadas.

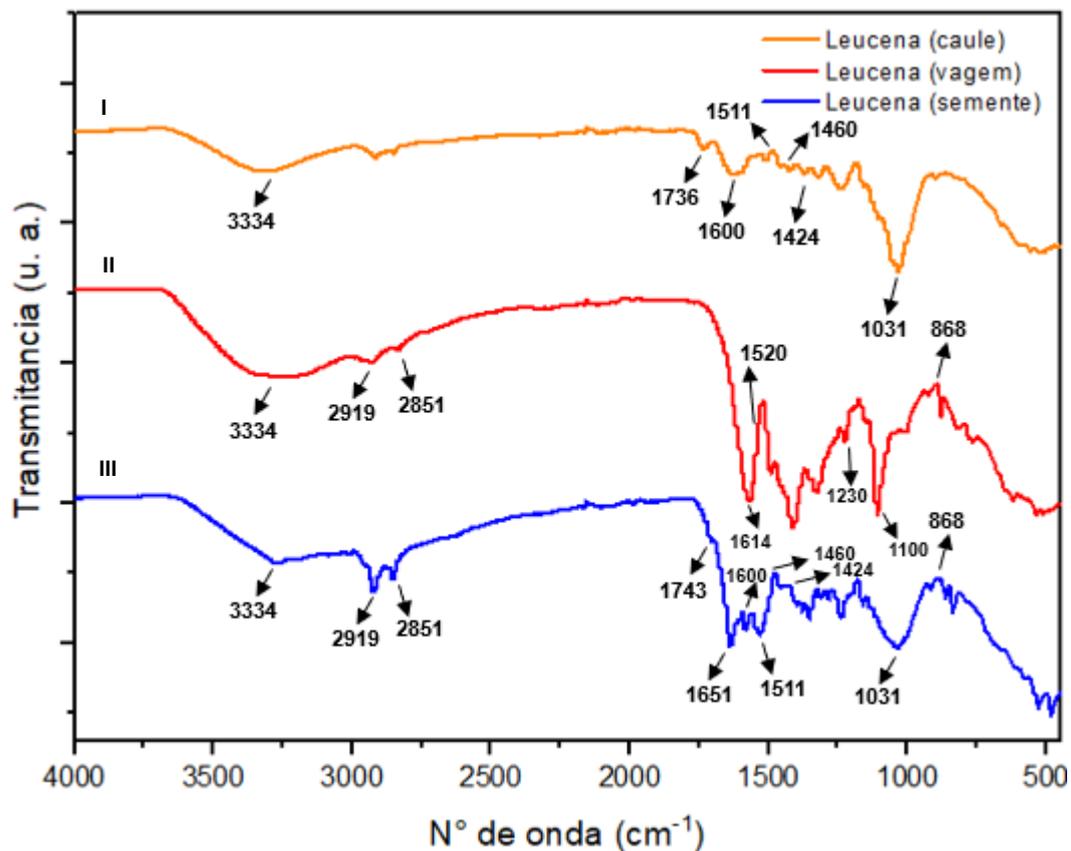


Figura 12 – Espectro FTIR do caule, semente e vagem da leucena *in natura*.

As amostras apresentam bandas entre  $3302\text{ cm}^{-1}$  e  $3334\text{ cm}^{-1}$  associadas a grupos -OH, devido à água presente no material (Sun, 2004). Essas bandas também estão associadas a presença dos grupos carboxílicos, álcoois e fenóis (Abatal, 2022). Possivelmente, para a semente, esta banda sinaliza apenas a presença do grupo álcoois e carboxílicos, pois vide a pirólise analítica não houve formação de fenóis nesta parte da leucena.

As bandas em  $1736\text{ cm}^{-1}$  para o caule e na semente em  $1743\text{ cm}^{-1}$  de forma menos intensa, segundo Sun (2004), dizem respeito as vibrações C=O, intrínsecas a hemicelulose, oriundas das estruturas acetil e ácido carboxílico.

De acordo com Pires (2013), em materiais lignocelulósicos, as absorções mais frequentes aparecem em regiões acima de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , e são atribuídas a vibrações do anel aromático associado a estiramentos de grupos C=O, vibrações do anel aromático e deformações -CH assimétricas, respectivamente.

Os espectros também apresentam bandas entre  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de lignina no material (Jin, 2011). Para o caule e a vagem da leucena as bandas entre  $1736\text{ cm}^{-1}$  e  $1614\text{ cm}^{-1}$  representam vibrações C=O originadas das estruturas acetil e ácido carboxílico característicos da hemicelulose (Ruiz, 2013), este pode ser evidenciado na semente na banda  $1651\text{ cm}^{-1}$ .

Deformações C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  em lignina e hemicelulose e vibrações de flexão plana de  $\text{CH}_2$  de celulose e lignina são observadas nas três amostras, em  $1454\text{ cm}^{-1}$  e  $1424\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, o que também foi evidenciado nos estudos de Akcay (2023).

As bandas entre  $1024\text{ cm}^{-1}$ , para a semente,  $1031\text{ cm}^{-1}$  para caule e  $1100\text{ cm}^{-1}$  para a vagem podem ser associados a estiramentos do grupo C-O da celulose e hemicelulose (Mukul, 2019).

#### **6.1.5. Análise da decomposição térmica da leucena *in natura* utilizando os modelos FWO, KAS e Friedman**

A análise da decomposição térmica da leucena *in natura* foi realizada a fim de compreender os mecanismos de degradação térmica e formular processos (como o

de pirólise) de conversão eficiente de biomassa (Jones, 2019). Segundo Vyzoski (2016), a aplicação dos modelos isoconvencionais FWO (Flynn-Wall-Ozawa), KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) e Friedman permitem uma avaliação detalhada das energias de ativação envolvidas.

As Tabelas 3, 4 apresentam os resultados de energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) encontrados para a pirólise do caule e vagem respectivamente, utilizando os métodos de Friedman, FWO e KAS para índices de correlação ( $R^2$ ) maiores ou iguais a 0,80, visto que esse valor é comumente usado como base em diversas literaturas dessa natureza, a exemplo dos estudos de Silva (2017).

**Tabela 3** - Energia de ativação e índice de correlação, para o caule da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha=0,20 - 0,55$ .

$\alpha$	Energia de ativação - $E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )					
	Friedman	$R^2$	FWO	$R^2$	KAS	$R^2$
0,20	121,58	0,98	124,91	0,98	122,63	0,98
0,25	130,88	0,99	133,61	0,99	131,47	0,99
0,30	137,49	0,96	140,00	0,97	137,98	0,96
0,35	137,43	0,93	139,75	0,94	137,53	0,93
0,40	136,66	0,91	139,09	0,92	136,68	0,91
0,45	134,74	0,90	137,16	0,91	134,51	0,89
0,50	126,79	0,87	129,47	0,88	126,30	0,86
0,55	121,71	0,80	124,76	0,83	121,17	0,80

**Tabela 4** - Energia de ativação e índice de correlação, para a vagem da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha=0,15 - 0,70$ . (Continua)

$\alpha$	Energia de ativação - $E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )					
	Friedman	$R^2$	FWO	$R^2$	KAS	$R^2$
0,25	109,88	0,98	112,75	0,98	109,60	0,98
0,30	124,41	0,99	126,42	0,99	123,64	0,99
0,35	135,76	0,99	137,37	0,99	134,89	0,99
0,40	142,38	0,99	143,73	0,99	141,35	0,99
0,45	144,07	0,99	145,30	0,99	142,80	0,99
0,50	134,75	0,96	135,59	0,96	132,37	0,95
0,55	136,48	0,92	138,37	0,93	135,00	0,92
0,60	130,31	0,83	132,75	0,85	128,58	0,83
0,65	138,79	0,84	140,93	0,86	136,60	0,84
0,70	146,72	0,82	148,69	0,84	144,25	0,82

Os resultados revelam que, para a faixa de conversão  $\alpha = 0,20 - 0,55$  para o caule e de  $\alpha = 0,25 - 0,70$  para a vagem, a isoconversionalidade permaneceu válida, com mínima variação nas energias de ativação, mesmo quando aplicados diferentes métodos termocinéticos. Nota-se, ademais, uma consistência notável entre as energias de ativação para as faixas especificadas, mesmo ao comparar diferentes abordagens metodológicas neste estudo.

As energias de ativação para a semente podem ser vistas na Tabela 5, onde constata-se que foi a parte da leucena *in natura* que apresentou menor energia de ativação no método Friedman de  $91,79 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,97$ ) e de  $97,21 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $R^2 = 0,98$ ) para o método FWO, ambas no ponto de conversão  $\alpha = 0,15$ . Este ponto também difere das demais partes da leucena que começaram a apresentar valores de  $R^2$  maior ou igual a  $0,80$  a partir de  $\alpha = 0,20$ .

**Tabela 5** - Energia de ativação e índice de correlação, para a semente da leucena utilizando os métodos isoconversionais de Friedman, FWO e KAS na faixa de conversão  $\alpha = 0,15 - 0,70$ .

$\alpha$	Energia de ativação - $E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )					
	Friedman	$R^2$	FWO	$R^2$	KAS	$R^2$
0,15	91,79	0,97	97,21	0,98	94,60	0,97
0,20	105,22	0,99	109,40	1,00	107,00	0,99
0,25	112,85	0,99	116,77	1,00	114,46	1,00
0,30	124,47	0,99	127,64	0,99	125,56	0,99
0,35	135,45	0,99	137,93	0,99	136,05	0,99
0,40	157,72	1,00	158,93	1,00	157,82	1,00
0,45	175,70	0,99	176,20	0,99	175,68	0,99
0,50	186,86	0,99	186,77	0,99	186,51	0,99
0,55	192,97	0,98	192,60	0,98	192,30	0,98
0,60	227,33	0,96	225,43	0,97	226,29	0,96
0,65	248,84	0,97	246,05	0,98	247,23	0,97
0,70	287,89	0,88	283,49	0,89	285,73	0,88

Por outro lado, valores de maior dimensão obtidos para energia de ativação da semente em comparação com outras biomassas, a exemplo do acetato de celulose, se mostram mais interessante, vide os estudos realizados por Mendonça (2023) que ao analisar a cinética de degradação térmica para o acetato de celulose *in natura* pelo método FWO encontrou valor de energia de ativação igual a  $233,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\alpha = 0,80$ )

e para a semente seu valor máximo para o mesmo método é igual a  $283,49 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\alpha = 0,70$ ).

É relevante destacar que, em algumas faixas de conversão, o modelo de FWO demonstrou um desempenho superior, apresentando índices de correlação mais robustos em comparação com os métodos de Friedman e KAS.

No entanto, à medida que ocorre a degradação térmica da leucena, há uma diminuição nos índices de correlação, sugerindo que, a partir da faixa de conversão  $\alpha > 0,5$ , os modelos aplicados tornam-se menos adequados, indicando a presença de mecanismos reacionais complexos. De fato, acima de  $\alpha = 0,5$ , o sistema possui energia suficiente para a decomposição da lignina, gerando compostos aromáticos, resultado de múltiplas reações de descarbonilação, desoxigenação e desidratação (Wang, 2020).

Ao analisar unicamente a energia de ativação com o objetivo de extrair produtos de alto valor agregado dos grupos identificados no processo de pirólise da leucena, observa-se que a menor energia de ativação característica da semente faz dela a parte mais interessante para este fim.

Uma menor energia de ativação resulta em uma reação mais rápida e exige um menor consumo energético (Silva, 2017) em comparação com as partes que apresentam maior energia de ativação.

Em outras palavras, a sementes permitirá uma extração mais eficiente e econômica dos produtos desejados. Porém é válido frisar que na pirólise analítica o caule, por exemplo, apresentou formação de grupos com possibilidade de obtenção de produtos com alto valor agregado.

Outro ponto é que a semente da leucena é utilizada, junto a vagem e folhas, majoritariamente para fins de alimentação animal (Oliveira, 2017<sup>a</sup>), o que torna sua disponibilidade menor em comparação ao caule que é unicamente resíduo após usos convencionais da leucena, como o citado anteriormente.

Isto traz à luz a discussão sobre custo *versus* benefício, tendo em vista que para escala industrial e comercial a alta disponibilidade e fácil acesso aos recursos são fundamentais o que, neste caso, torna o caule uma opção mais viável.

A partir desta constatação e por uma otimização no número de amostras para a determinação da termodecomposição catalítica da leucena com catalisadores dos óxidos de nióbio e de estrôncio além de sua associação foi concebida unicamente com o caule da leucena.

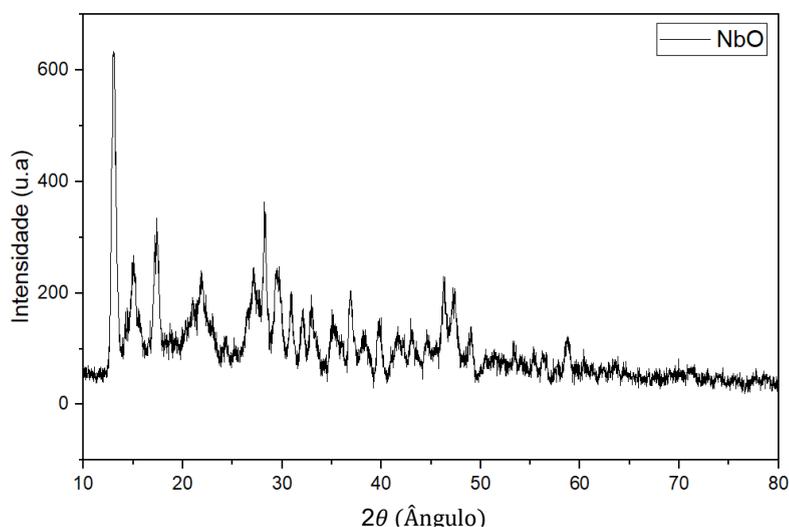
## **6.2. Termodecomposição catalítica da leucena utilizando catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio.**

A termodecomposição catalítica foi realizada utilizando-se uma mistura do caule da leucena com catalisadores de nióbio, estrôncio e sua associação. Além disso, para auxiliar na interpretação dos resultados da pirólise catalítica foram realizadas análises de difração de raios X dos catalisadores. O Quadro 3 apresenta informações detalhadas das fases identificadas nas amostras de catalisadores calcinados a 600° C, 800° C e 1000 °C obtidas através da difração de raios X.

### **6.2.1. Difração de raios X dos catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio**

#### **6.2.1.1. Difração de raios X do óxido de nióbio**

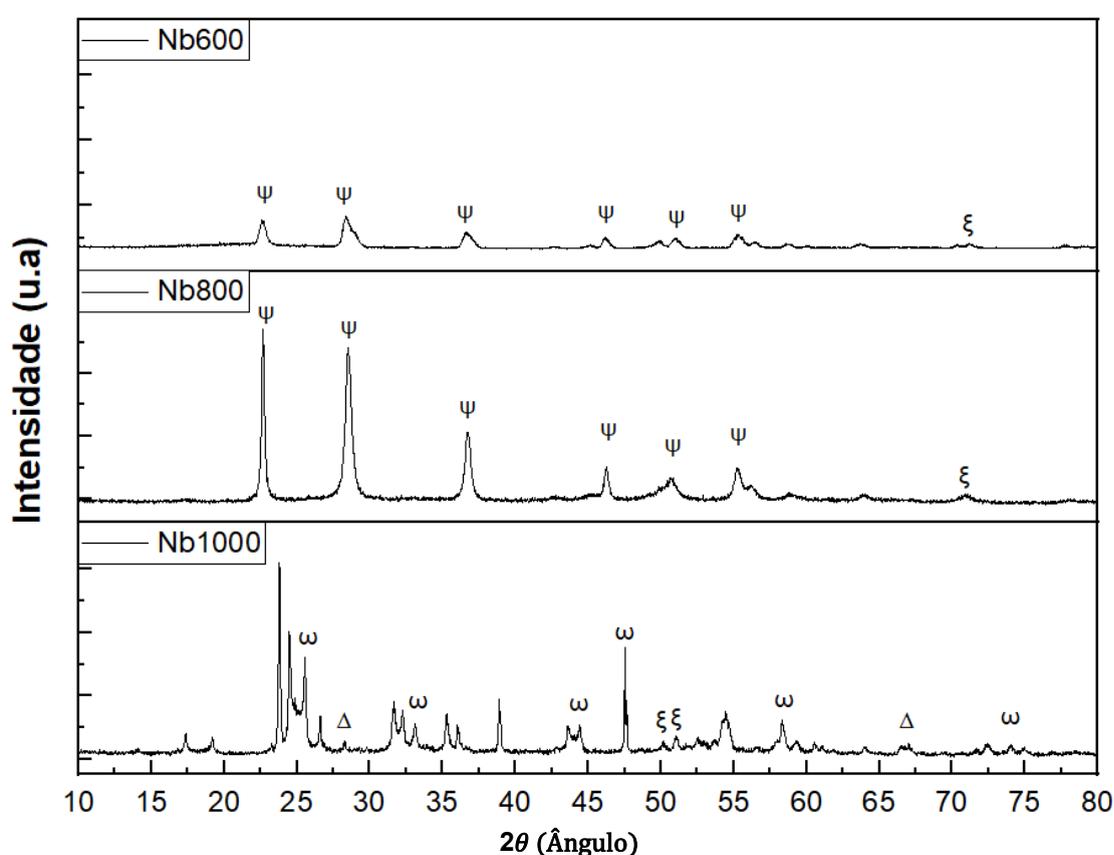
Na Figura 13, pode-se observar o difratograma da amostra do percussor do óxido de nióbio não calcinado (NbO), exibindo uma variedade de picos mal definidos, o que pode refletir uma diversidade de fases e baixa estabilidade estrutural, conforme mencionado por Valencia-Balvín (2014), já que para os óxidos desta natureza apenas a partir de 400 °C os picos começam a se estruturar e apresentar-se como fase cristalina definida.



**Figura 13** – Difratograma da mistura dos catalisadores de óxido de nióbio não calcinada.

Esta confirmação é visível na Figura 12, que exibe os difratogramas das amostras de óxido de nióbio calcinadas nas temperaturas de 600 °C (Nb600), 800 (Nb800) e 1000 °C (Nb1000). Em  $2\theta$  (ângulo) de 22,71°, 28,49°, 36,94°, 46,33°, 50,78° e 55,34°, é possível observar picos que são atribuídos à fase  $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$  (ICSD 001840). Esses picos são indicados pelo símbolo  $\psi$  e caracterizam uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 6,175 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,175 \text{ \AA}$  e  $c = 3,930 \text{ \AA}$ .

Para o difratograma da amostra Nb1000 foi identificado a presença do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ICSD 25765), ilustrado pelo símbolo  $\omega$ .



**Figura 14** – Difratograma do catalisador óxido de nióbio nas temperaturas 600 °C, 800 °C e 1000 °C.

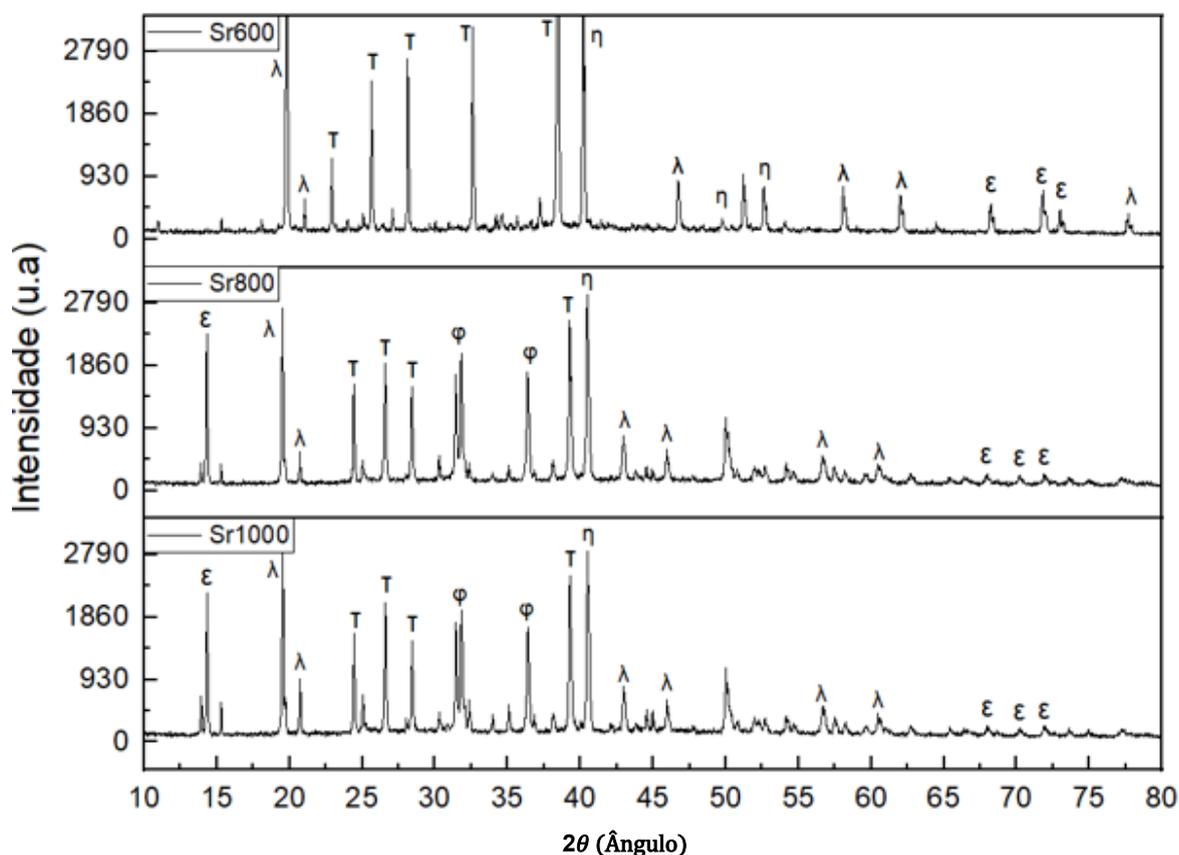
As posições e as intensidades relativas dos picos observados no difratograma sugerem que a amostra era predominantemente composta por pentóxido de nióbio. No difratograma foram detectados picos em  $2\theta$  (ângulo) = 25,54°, 33,20°, 44,38°, 47,52° e 58,36°. A fase identificada  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  corresponde a um polimorfo pertencente ao sistema monóclica, com parâmetros de rede  $a = 21,153 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,823 \text{ \AA}$  e  $c = 19,356 \text{ \AA}$ .

Os picos em  $2\theta$  (ângulo) =  $28,02^\circ$  e  $66,90^\circ$ , identificados por  $\Delta$ , para a amostra Nb1000 são referentes a presença de  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$  (ICSD 24089) de estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede  $a = 3,835 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,720 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,900 \text{ \AA}$ .

Também foi visto nas amostras Nb600 e Nb1000 a presença de  $\text{NbO}$  ( $\xi$ ), de ICSD 95729, nos ângulos  $2\theta = 50,06^\circ$ ,  $50,92^\circ$  e  $70,94^\circ$ , apresentando estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede  $a = 3,936 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,152 \text{ \AA}$  e  $c = 3,656 \text{ \AA}$ .

### 6.2.1.2. Difração de raios X do óxido de estrôncio

Os resultados de difração de raios X para amostras de óxido de estrôncio calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , dispostos na Figura 13 revelam modificações nas estruturas cristalinas conforme a temperatura de calcinação aumenta



**Figura 15** – Difratograma do catalisador óxido de estrôncio nas temperaturas  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ .

A  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  observa-se predominantemente a presença das fases de  $\text{SrO}_{10}$  (COD 9015804) tendo estrutura tetragonal e parâmetros de rede  $a$  e  $b = 6,410 \text{ \AA}$  e  $c = 5,807 \text{ \AA}$  e óxido de estrôncio não estequiométrico (COD 9015804)

também de estrutura tetragonal e parâmetros de rede  $a$  e  $b = 6,410 \text{ \AA}$  e  $c = 5,807 \text{ \AA}$ . As fases são representadas no difratograma pelos símbolos  $\lambda$  e T respectivamente.

Os picos indicados em  $2\theta$  (ângulo) para a fase  $\lambda$  são  $19,92^\circ$ ,  $20,66^\circ$ ,  $43,14^\circ$ ,  $46,06^\circ$ ,  $46,66^\circ$ ,  $56,72^\circ$ ,  $57,98^\circ$ ,  $61,92^\circ$  e  $77,70^\circ$ . Assim como para a fase T = a  $22,88^\circ$ ,  $24,45^\circ$ ,  $28,36^\circ$  e  $39,21^\circ$ .

Da mesma forma, porém em menor incidência, pode ser observado nas três amostras duas fases  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\eta$ ) monóclica de ICSD 33998 e o óxido de estrôncio não estequiométrico de fase tetraédrica ( $\epsilon$ ) de COD 1521431. Tendo a primeira um pico em  $2\theta$  (ângulo) =  $40,60^\circ$  com parâmetros de rede  $a = 5,917 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,758 \text{ \AA}$  e  $c = 6,441 \text{ \AA}$  e a última picos iguais a  $68,18^\circ$ ,  $71,86^\circ$ ,  $73,20^\circ$  com parâmetros de rede  $a$  e  $b = 3,563 \text{ \AA}$  e  $c = 6,616 \text{ \AA}$ . As amostras Sr800 e Sr1000 também apresentaram picos desta fase em  $14,34^\circ$ .

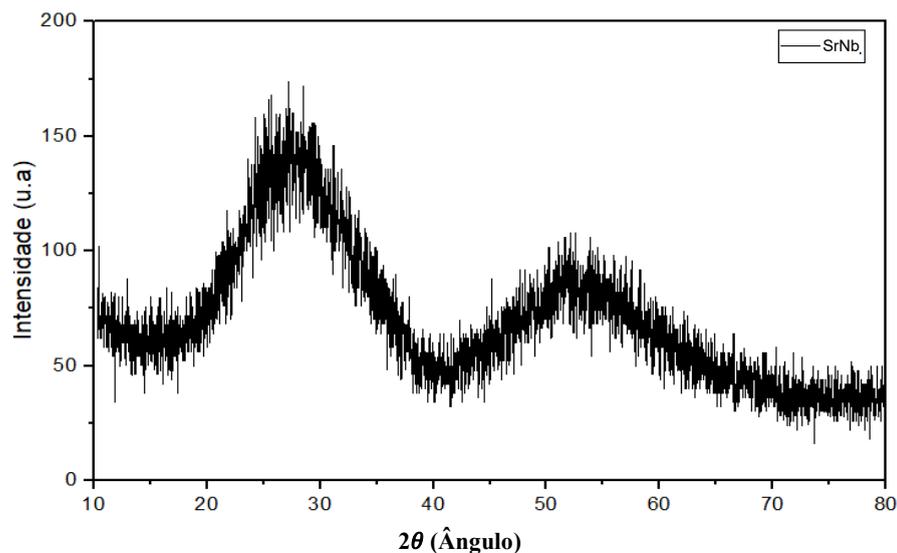
De acordo com Dufner (2021), a calcinação a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  geralmente resulta em uma fase inicial de cristalização, indicando uma possível presença de materiais amorfos ou de baixa cristalinidade, além do processo de descarbonatação não está completamente realizado.

Conforme a temperatura de calcinação aumenta para  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , há uma transição significativa com a formação de fases mistas de SrO (ICSD 19987) e remanescentes do óxido de estrôncio não estequiométrico (T) de COD 9015804, sugerindo a decomposição das fases associadas aos sais remanescentes e formação definitivas de óxidos (Chen, 2023).

A fase SrO possui estrutura cúbica com parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c = 5,169 \text{ \AA}$ , sendo representada no difratograma pelo símbolo  $\phi$ , com picos  $2\theta$  (ângulo) =  $31,54^\circ$  e  $36,56^\circ$ . Esses picos também foram evidenciados na amostra calcinada a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

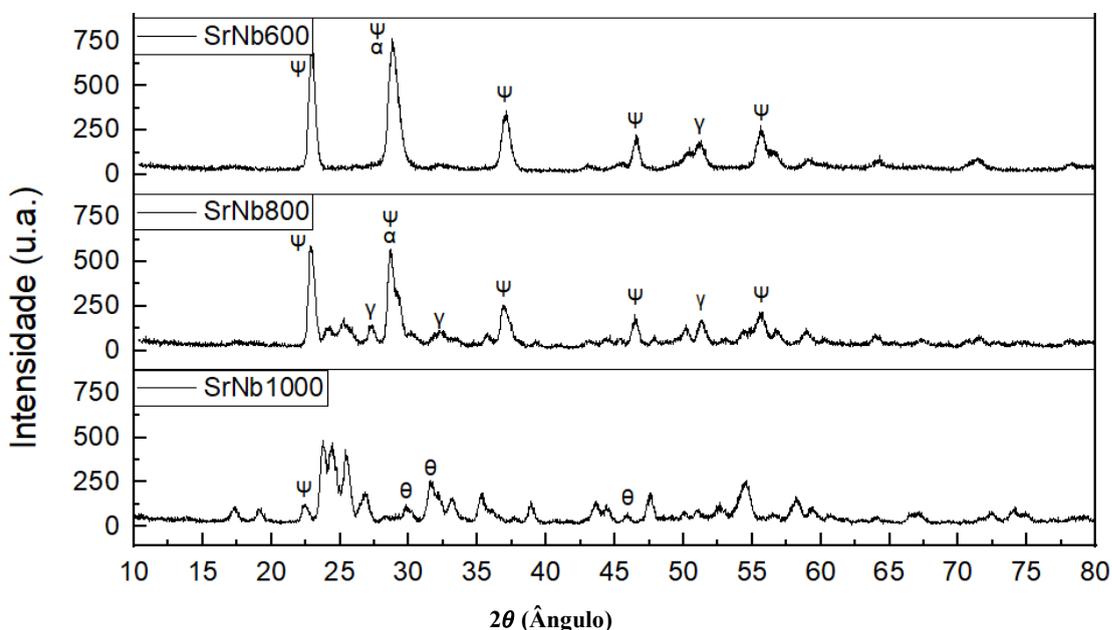
### **6.2.1.3. Difração de raios X dos sólidos contendo a associação de catalisadores óxido de nióbio e de estrôncio**

Na Figura 16 é possível visualizar o difratograma da Amostra SrNb, apresentando características tipicamente amorfas, onde não foram identificados picos definidos. Pois, segundo Mendoza (2012), os óxidos começarão a se organizar e evidenciar-se como fase cristalina a partir de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 16** – Difratoograma da mistura dos catalisadores de óxido de nióbio e óxido de estrôncio não calcinada.

Da mesma forma que o difratograma do óxido de nióbio (amostra Nb0), a Figura 17 contendo os difratogramas das amostras SrNb600, SrNb800 e SrNb1000 apresenta picos nos ângulos  $2\theta = 22,71^\circ, 28,49^\circ, 36,94^\circ, 46,33^\circ, 50,78^\circ,$  e  $57,35^\circ$  atribuídos a fase  $Nb_{16.8}O_{42}$  (ICSD 001840), que apresenta estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede =  $6.175 \text{ \AA}$   $b= 29.175 \text{ \AA}$   $c= 3.930 \text{ \AA}$ .



**Figura 17** – Difratoograma dos catalisadores óxido de nióbio e óxido estrôncio nas temperaturas 600 °C, 800 °C e 1000 °C.

Na amostra SrNb800, foram identificados picos nos ângulos  $2\theta = 28,72^\circ$ ;  $32,54^\circ$ ;  $51,38^\circ$ , os quais são atribuídos à fase  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (ICSD 281135), identificados pela letra grega  $\Upsilon$ , que tem uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede  $a = 26,646 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,936 \text{ \AA}$  e  $c = 5,705 \text{ \AA}$ . Para a amostra SrNb600 foi identificada essa fase apenas no pico  $51,38^\circ$ .

Reações sólidas exigem períodos longos de reação, enquanto a recristalização de misturas de óxidos fundidos (usando tocha de plasma ou laser) necessita de tempo considerável para radiografar cristais únicos perfeitos.

Cristais únicos de cor amarelo pálido de  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  levam a uma célula unitária ortorrômbica e, com a ajuda de reflexos sistematicamente observáveis, essa fase tem atraído grande atenção devido às suas aplicações em isoladores ferroelétricos, materiais termoelétricos, metais e fotocatalisadores (Wickham, 2021).

Na amostra SrNb1000, os picos nos ângulos  $2\theta = 29,67^\circ$ ;  $31,60^\circ$ ;  $45,65^\circ$  foram atribuídos à fase  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  (ICSD 79218), identificados pela letra grega  $\theta$ , sendo uma estrutura trigonal e seus parâmetros de rede  $a = 5,666 \text{ \AA}$  e  $c = 22,968 \text{ \AA}$ .

O nível de cristalinidade, analisado a partir da descrição do padrão de difração, aumentou da fase  $\psi$  para a fase  $\omega$  devido às altas temperaturas de processamento necessárias (Sreethawong, 2012), como exemplo a amostra Nb1000 em que fase  $\omega$  do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com estrutura cristalina monoclinica, é a fase termodinamicamente mais estável (Ody, 2018).

**Quadro 3** – Detalhamento das fases obtidas através da difração de raios X dos catalisadores de nióbio, estrôncio e sua associação.

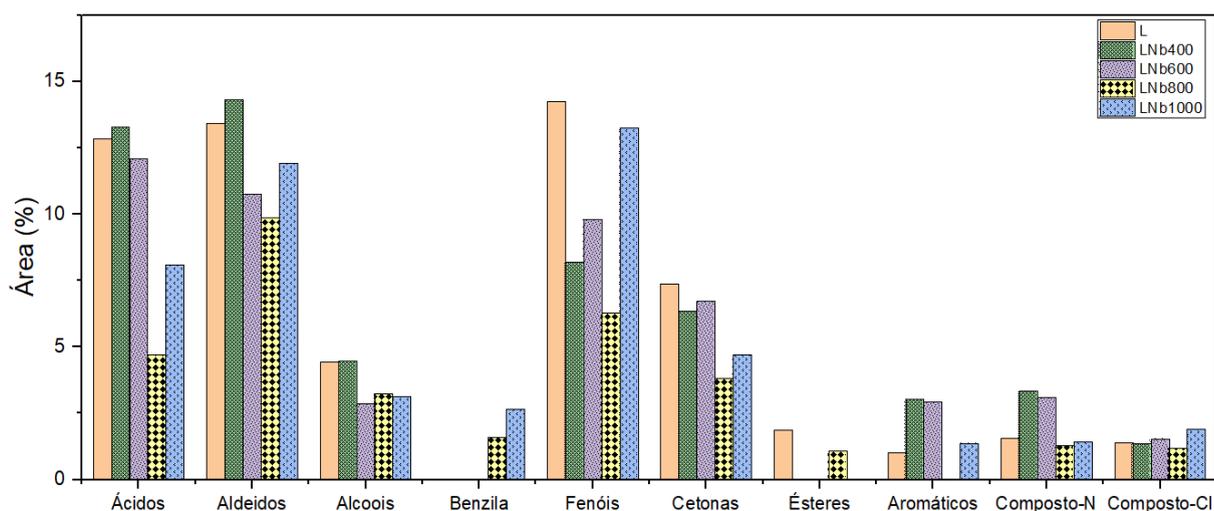
Fase identificada	Identificação nos difratogramas	Amostras	Estrutura	Distâncias interplanares (Å)	Ficha cristalográfica
Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	Δ	Nb1000	Ortorrômbica	a = 3,835 b = 20,720 c = 28,900	ICSD 24089
Óxido de estrôncio não estequiométrico	ε	Sr600, Sr800 e Sr1000	Tetragonal	a e b = 3,563 c = 6,616	COD 1521431
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	η	Sr600, Sr800 e Sr1000	Monocíclica	a = 5,917 b = 4,758 c = 6,441	ICSD 33988
Sr <sub>5</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	θ	SrNb1000	Tetragonal	a e b = 5,666 c = 22,988	ICSD 79218
SrO <sub>10</sub>	λ	Sr600, Sr800 e Sr1000	Tetragonal	a e b = 6,410 c = 5,807	COD 9015804
NbO	ξ	Nb600 e Nb1000	ortorrômbica	a = 3,936 b = 6,152 c = 3,658	ICSD 95729
SrO	φ	Sr800 e Sr1000	Cúbica	a, b e c = 5,169	ICSD 19987
Nb <sub>15-8</sub> O <sub>42</sub>	ψ	Nb600, Nb800, Nb1000, SrNb600, SrNb800 e SrNb1000	Ortorrômbica	a = 6,175 b = 29,175 c = 3,930	ICSD 001840
Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Υ	SrNb600 e SrNb800	Ortorrômbica	a = 26,646 b = 7,936 c = 5,705	ICSD 281135
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ω	Nb1000	Monocíclica	a = 21,153 b = 3,823 c = 19,356	ICSD 1840
Óxido de estrôncio não estequiométrico	T	Sr600, Sr800 e Sr1000	Tetragonal	a e b = 6,410 c = 5,807	COD 9015804

### 6.2.2. Pirólise catalítica do caule da leucena utilizando os catalisadores óxido de nióbio, óxido de estrôncio e sua associação

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os resultados obtidos de pirólise analítica das amostras do caule de leucena associado aos catalisadores. Na Tabela 6 é possível visualizar a compilação numérica dos resultados (área %) obtidos no processo de pirólise catalítica do caule da leucena associado aos catalisadores.

Os resultados de pirólise apresentaram uma variedade de produtos com valor agregado para os setores alimentício, farmacêutico e de cosméticos, como acetaldeído (1,1 – 2,92%), álcool metílico (2,1 - 3,7%), acetona (0,8 - 1,1%), tolueno

(1 - 2,7%), ácido acético (4,7 - 11,3%), pirrol (1,3 - 1,6%), anidrido acético (1,6 – 2,2%), furfural (0,8 - 1,4%) e fenol (1,2 - 1,3%) revelando o potencial da biomassa para esses vetores industriais. Os resultados também indicam que as concentrações relativas desses compostos são alteradas pelo efeito sinérgico entre catalisador e biomassa associada com a variação da temperatura de calcinação do catalisador e das fases obtidas.

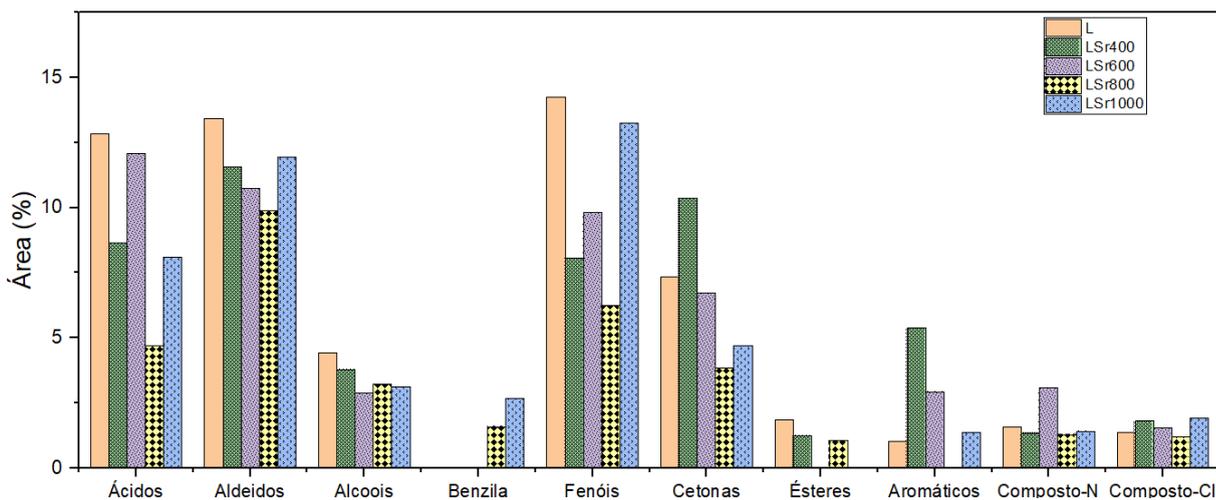


**Figura 18** – Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule de leucena associadas ao catalisador óxido de nióbio.

Para as amostras com óxido de nióbio (LNb400, LNb800 e LNb1000), a produção de ácidos diminui de forma não linear com a temperatura. Este fato pode estar relacionado a acidez superficial do óxido de nióbio que também diminui à medida que aumenta a temperatura de calcinação do catalisador (Smid, 2021).

Não foi observado uma relação linear entre a temperatura de calcinação do catalisador e a produção dos compostos clorados (Cl-componentes). Por outro lado, os compostos nitrogenados (N-componentes) e aromáticos, tiveram um aumento com os catalisadores preparados a 400 e a 600 °C. A formação desses compostos foi favorecida na presença de catalisadores de óxidos de nióbio menos cristalinos como indica a difração de raios X.

A formação de cetonas e fenóis diminuiu na presença dos catalisadores, igualmente a produção de álcoois, porém, de forma análoga, a formação de benzila e furfural foram favorecidas na presença dos catalisadores de óxido de nióbio mais cristalinos e pelo surgimento da fase  $Nb_{16.8}O_{42}$ , sendo para o furfural os sistemas com as amostras preparadas a 800 °C e 1000 °C foram as únicas a promover sua formação.



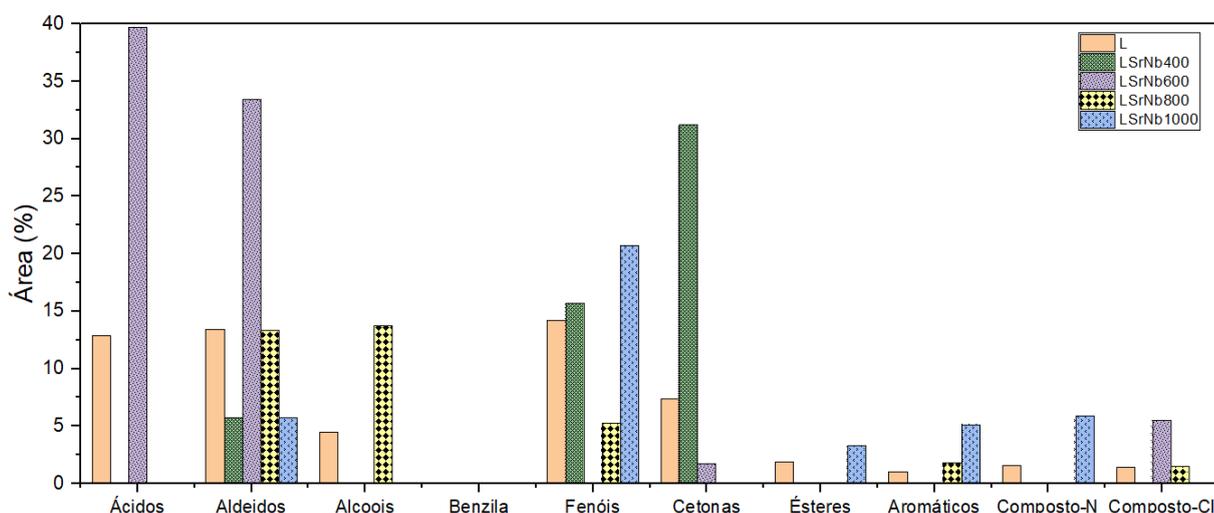
**Figura 19** – Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule leucena associadas ao catalisador óxido de estrôncio.

Para as amostras com óxido de estrôncio (LSr400, LSr600, LSr800 e LSr1000), a produção de ácidos diminuiu em comparação a biomassa *in natura*. Esta diminuição pode estar relacionada com o surgimento das fases  $N_2O_4$  e  $Sr(NO_3)_2$ , além das características básicas intrínsecas ao estrôncio (Estefani, 20019). Houve influência significativa do catalisador na produção de compostos clorados (Cl-componentes) e Aldeídos para a amostra com catalisador preparado a 600 °C.

Não houve influência significativa do catalisador na produção de compostos nitrogenados (N-componentes), por outro lado, os aromáticos tiveram um aumento com os catalisadores nas temperaturas 400, 800 e 1000 °C e a formação de fenóis diminuiu na presença dos catalisadores.

A produção tanto para os ésteres quanto álcoois não foi influenciada pela presença do catalisador ou pela variação da temperatura. Não foi observado formação do grupo benzila. Foi observado que o sistema com amostra a 400 °C foi a que

promoveu a maior formação de ácido acético e a única que apresentou formação de furfural.



**Figura 20** – Principais grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule de leucena associadas aos óxidos de nióbio e estrôncio.

Os resultados obtidos para as amostras preparadas com a misturas dos óxidos de nióbio e estrôncio (LSrNb400, LSrNb600, LSrNb800, LSrNb1000) indicam a formação significativa de ácidos e aldeídos, em maior parte, produtos como ácido acético (34,2%) e glicolaldeído (28,2%) respectivamente. Este comportamento foi observado para a amostra com a mistura preparada a 600 °C. Além disto, a amostra preparada a 400 °C apresentou formação considerável do grupo cetona. Houve um aumento não linear na produção de fenóis, destacando-se a amostra preparada a 1000 °C. Os grupos N-componentes, ésteres, aromáticos e Cl-Componentes Não apresentaram influência significativa do catalisador.

É válido destacar que o catalisador feito a partir da associação dos óxidos de nióbio e estrôncio apresentou uma melhor formação (em área %) dos grupos em comparação aos catalisadores dos óxidos puros. Este fato pode estar associado ao surgimento das fases  $Sr_2Nb_2O_7$  e  $Sr_5Nb_4O_{15}$  que podem ser observadas apenas nos difratogramas de raios X da respectiva amostra.

De acordo com Silva (2019), além das estruturas e fases identificadas, outro fator que pode estar influenciando na formação dos grupos funcionais é o caráter

ácido-básico do catalisador. Em geral a acidez e basicidade dos óxidos diminui com o aumento da temperatura de calcinação pela liberação de grupos funcionais responsáveis por essas propriedades (Machado, 2020).

**Tabela 6** - Área dos grupos de compostos gerados na pirólise analítica do caule da leucena associado aos óxidos de nióbio e de estrôncio.

		Área - Pirólise analítica (%)									
Catalisador	Amostra	Ácidos	Alcoois	Aldeídos	Aromáticos	Benzila	Cetonas	Composto-Cl	Composto-N	Ésteres	Fenóis
<i>In Natura</i>	L	12,85	4,43	13,42	1,03	7,36	1,38	1,57	1,86	14,23	
	LNb400	13,29	4,46	14,32	3,02	6,35	1,35	3,35	8,19		
Óxido de Nióbio	LNb600	12,07	2,87	10,74	2,93	6,73	1,54	3,09	9,81		
	LNb800	4,69	3,22	9,87	1,59	3,83	1,19	1,28	1,07	6,26	
	LNb1000	8,1	3,13	11,93	1,37	4,71	1,91	1,42	13,26		
	LSr400	8,65	3,79	11,57	5,38	10,37	1,81	1,35	1,25	8,08	
Óxido de Estrôncio	LSr600	12,07	2,87	10,74	2,93	6,73	1,54	3,09	9,81		
	LSr800	4,69	3,22	9,87	1,59	3,83	1,19	1,28	1,07	6,26	
	LSr1000	8,1	3,13	11,93	1,37	4,71	1,91	1,42	13,26		
	LSrNb400			5,72		31,2			15,66		
Óxido de Estrôncio + Óxido de nióbio	LSrNb600	39,67		33,46		1,74	5,47				
	LSrNb800	13,7		13,3	1,79	1,49			5,28		
	LSrNb1000			5,75	5,13			5,9	3,31	20,69	

A literatura disponível não apresenta uma abundância de estudos sobre a pirólise ou pirólise catalítica da leucena. Portanto, para fins de comparação, faz-se necessário recorrer a estudos envolvendo outras biomassas de origem florestal, como o eucalipto e o pinho.

Pesquisas realizadas por Félix em 2016, por exemplo, investigaram a pirólise catalítica do eucalipto, resultando na formação de diversos grupos químicos, destacando-se os ácidos, cetonas e fenóis. Esses estudos relataram uma área percentual aproximada de 35,6% para ácidos, 20% para cetonas e 7% para fenóis. Para a pirólise catalítica da leucena os valores de área para estes mesmos grupos são iguais a 39,7%, 31,2% e 20,7% para os grupos ácidos, cetonas e fenóis respectivamente. Esses resultados sugerem que, por conta da formação e maior percentual de área dos grupos químicos obtidos, a pirólise da leucena em presença do catalisador SrNb apresenta-se como uma alternativa mais promissora para a obtenção de produtos com alto valor agregado extraídos a partir desses grupos químicos.

## **7. Conclusões**

Neste trabalho foi possível determinar os parâmetros termocinéticos da pirólise e de termodecomposição das diferentes partes da *Leucaena leucocephala* (caule, vagem e semente) visando avaliar o seu potencial enquanto biomassa. Foram obtidos na termodecomposição produtos com potencial para serem utilizados na indústria alimentícia (ácido acético), farmacêutica (fenóis), evidenciando o alto valor agregado dos mesmos.

Além disso, na determinação do perfil termocinético na presença dos catalisadores de óxido de nióbio e de estrôncio, houve uma diferença significativa da concentração relativa dos produtos obtidos conforme o tipo de catalisador e temperatura de calcinação na qual o catalisador foi preparado, por exemplo, uma concentração mais alta de cetonas e fenóis no caule pirolisado com os catalisadores óxido de nióbio e estrôncio associados.

O comportamento termogravimétrico mostrou-se semelhante nas partes da biomassa de leucena, com maior estabilidade e resíduo da semente. O caule apresenta concentração de compostos fenólicos e aldeídos mais alta do que a vagem e a semente, com massa residual menor que 10%. A análise dos parâmetros de termodecomposição do caule da *Leucaena leucocephala* na presença dos catalisadores óxido de nióbio, óxido de estrôncio e a mistura dos óxidos indicaram efeito significativo na formação de produtos com potencial para serem utilizados na indústria alimentícia e farmacêutica, como ácido acético para amostras com associação de catalisadores associados, fenóis para amostras com catalisador de estrôncio e Aldeídos para as amostras com catalisador de nióbio.

Os resultados de parâmetros cinéticos revelam que, para a faixa de conversão  $\alpha = 0,15 - 0,70$  para semente e de  $\alpha = 0,20 - 0,55$  para caule e  $\alpha = 0,20 - 0,70$  para vagem, o princípio da isoconversionalidade permaneceu válido, mesmo quando aplicados diferentes métodos termocinéticos.

A semente possui menor energia de ativação, o que torna o processo de extração de produtos com alto valor agregado menos custoso e com menor consumo energético, porém a baixa disponibilidade desta parte e da vagem não favorecem seus respectivos usos em escala comercial, fazendo do caule uma opção interessante quando avaliado por essa perspectiva, tendo em vista que a sua energia de ativação não é obstáculo às demais partes da leucena. Embora o caule apresente uma energia de ativação um pouco mais alta, e os pormenores abordados.

## 8. Referências

AHMED, I.; KHAN, A. A.; MAHZAR, M. Y.; ARIF, U.; OLMOS, L. O.; POULOPOULOS, S. G.; VALLETTE, J. C. **Process optimization of catalytic fuel production from plastic waste**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 65, p. 289–299, 2016.

Almeida, J. R. **Energia de biomassa: Contribuições para a segurança energética e diversificação da matriz energética**. Revista Brasileira de Energia, 26(3), 123-145, 2020.

ALVES, A.; SOUZA, L.; FERREIRA, M. **Energia de biomassa: fundamentos e aplicações**. 3. ed. São Paulo: Editora do Conhecimento, 2020.

ANEKE, M.; WANG, M. **Energy storage technologies and real-life applications – A state of the art review**. Applied Energy, v. 179, p. 350-377, 2015.

BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.

Burhenne, L.; Messmer, J.; Aicher, T.; Laborie, M.P.; **The effect of the Biomass Components Lignin, Cellulose and Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol.101, p.177-184, 2013.

DEMIRBAS, A. **Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass**. Energy Conversion and Management, v. 48, n. 3, p. 935-994, 2007.

DIAZ, M. J.; ALITINA, G.; PINILLA, P.; ROMERO, O.; HERNANDEZ, M. L. **Utilization of biochar from biomass pyrolysis for heavy metals removal in aqueous solution**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 1 (in press), 2020.

GUNASEKARAN, C.; REID, D. L.; SCOTT, J. L.; CROSSLEY, S. P.; PEARSON, R. A. **One-pot aerobic cross dehydrogenative coupling of biomass-derived furanics**. Scientific Reports, v. 6: 31984, 2016.

MIANDAD, R.; BATISTA, M. N.; CABRAL, E.; VALENTE, N. R.; JACOUD, C.

**Avaliação do uso de catalisadores na pirólise de resíduos plásticos.** Revista de Pirólise Analítica e Aplicada, v. 140, p. 155-161, 2019.

ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Projeto de Lei nº 761, de 2019.** Disponível em: <<https://www.almg.gov.br/projetos-de-lei/PL/761/2019>>. Acesso em: 20 jan 2024.

BALAT, Mustafa. **"Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes."** Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 30, n. 7, p. 620-635, 2008.

BARBETTA, Clarissa Magalhães; MAGINI, Máira Rodrigues. **Espectros eletromagnéticos na região do infravermelho: utilização na caracterização de novos materiais.** Anais do 10º Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. Universidade do Vale do Paraíba, 2007. Disponível em:<[http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC\\_2006/inic/inic/07/INIC0000338ok.pdf](http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0000338ok.pdf)> Acesso em: 19 mai. 2024.

BRIDGWATER, A. V. **Revisão da pirólise rápida de biomassa e melhoria de produtos.** Biomassa e Bioenergia, v. 38, p. 68-94, 2012.

BROWN, D. et al. **Application of the Ozawa-Flynn-Wall method for analyzing kinetic data in inorganic materials research.** Inorganic Chemistry Journal. V. 18, n. 6, p. 890-901, 2020.

BROWN, Peter M. **The Renewable Revolution: Opportunities and Challenges in Biomass-Based Energy.** 2. ed. New York: Green Energy Press, 2022.

CAMPOS, Joana M. **Sustentabilidade energética: uma abordagem sobre biomassa.** 1. ed. São Paulo: Editora Verde, 2021.

CARLSON, T. R.; TOMPSSETT, G. A.; CONNER, W. C.; HUMINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIALSMAN, G. W. **Produção de aromáticos a partir da pirólise rápida catalítica de matérias-primas derivadas da biomassa.** Tópicos em Catálise, v. 52, p. 241-252, 2009.

- CARVALHO, F. **A transição energética no Brasil: desafios e oportunidades para uma economia de baixo carbono.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2021.
- CHEN, X.; LI, M.; ZHANG, P. **Structural evolution of strontium oxide calcined at different temperatures: A XRD analysis.** Journal of Materials Science and Engineering, 58(4), 2023, p. 789-798.
- CHERNEY, J. H.; VERMA, V. K. **Grass pellet Quality Index: A tool to evaluate suitability of grass pellets for small scale combustion systems.** Applied energy, Västerås, v. 103, p. 679-684, 2013.
- CLEMENTE, M. C. H. et al. **Aplicação de pentóxido de nióbio amorfo na conversão catalítica de xilose a furfural em água.** In: ANAIS DO 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE!, 2021, Rio de Janeiro. Anais eletrônicos. Campinas, Galoá, 2021. Disponível em: <<https://proceedings.science/cbcat-2021/trabalhos/aplicacao-de-pentoxido-de-niobio-amorfo-na-conversao-catalitica-de-xilose-a-furf?lang=pt-br>> . Acesso em: 30 Abr, 2024.
- CLEMENTE-CASTRO, S. et al. **Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of Leucaena leucocephala: Kinetics and gases obtained.** Heliyon, v. 9, n. e17943, 2023.
- DE ANGELIS, Anna. **Una leguminosa da foraggio. Leucaena leucocephala (Lam.) De Wit.** Capa comum, 2012.
- DEMIRBAS, A. **Pirólise de biomassa para combustíveis e produtos químicos.** Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental, v. 31, n. 20, p. 1728-1739, 2009.
- DEMIRBAS, A. **Características de combustão de diferentes combustíveis de biomassa.** Progress in Energy and Combustion Science, [s.l.], v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.
- DIAS, E. F.; PIRES, A. C. C. **Desenvolvimento da pirólise rápida em reator de leito fluidizado.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 12, n. 4, p. 401-407, 2008.
- DIJK, M. et al. **Advances in Biomass Research.** Amsterdam: Elsevier, 2015.

DRUMOND, Marcos Antônio; RIBASKI, Jorge. **Leucena (Leucaena leucocephala): leguminosa de uso múltiplo para o semiárido brasileiro**. 1. ed. Brasília: Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, 2010. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/assets/arquivos/bibliotecas/Leucena-Leucaena.pdf>>.

Acesso em: 19 abr. 2024.

Dufner, L.; Dubiel, A.; Antonowicz, M.; Matus, K. **Effect of calcination temperature on the phase composition, morphology, and thermal properties of ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane)**. Materials journal, 14, 6651, 2021.

DUONG, L. T.; PHAN, A. N. **Intensification of hydrodeoxygenation of liquid derived from pyrolysis: Guaiacol as model compound**. Chemical Engineering Journal, v. 402, n.125793, 2020.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Catálogo Inoculação Leucena, 2016**. Disponível em: <[https://www.embrapa.br/documents/1355054/19774764/INT\\_2017\\_CATALOGO+INOCULACAO\\_LEUCENA\\_LAMINA+A5.pdf/f355ead3-24e1-bf4c-c688-d1ab299a94ed](https://www.embrapa.br/documents/1355054/19774764/INT_2017_CATALOGO+INOCULACAO_LEUCENA_LAMINA+A5.pdf/f355ead3-24e1-bf4c-c688-d1ab299a94ed)>.

Acesso em: 08 ago. 2023.

ESTEFANI, A. R. et al. **Efeitos dos Compostos Alcalinos na Produção de Ácidos durante a Queima de Biomassas**. Journal of Chemical Science, Rio de Janeiro, v. 45, n. 2, p. 789-798, 2019.

EUROPEAN COMMISSION. **Green Energy Policies**, 2021. Disponível em: <<https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/8a9b9147-3aeb-11ed-9c68-01aa75ed71a1/language-en>>. Acesso em: 15 mai. 2024.

European Commission. **Green Energy Policies**. Brussels, 2021.

FÉLIX, C. R. de O.; AZEVEDO JÚNIOR, A. F. de; FREITAS, C. C.; PIRES, C. A. de M.; TEIXEIRA, V.; FRETAY, R.; BRANDÃO, S. T.. **Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41**. Revista Matéria, e-11915, 2017.

Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/YP4GL39hLZXRn6dyKRLqydn/?lang=pt..>>. Acesso em: 29/06/2024.

FERREIRA, C. **Agroenergia no Brasil**. Brasília: Embrapa, 2011.

- FRANCO, A. A.; SOUTO, S. M. **Leucaena leucocephala: uma leguminosa com múltiplas utilidades para os trópicos**. Comunicado Técnico, n. 2, p. 1-7, 1986. Disponível em: <[https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/623320?locale=pt\\_BR](https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/623320?locale=pt_BR)>. Acesso em: 08 ago. 2023.
- FREITAS, Guilherme. **Comércio Internacional de Biomassa**. Revista de Energia Sustentável São Paulo: Senac, v. 15, n. 4, p. 45-60, 2019.
- GARCIA, F.; MARTINEZ, G. **Técnicas avançadas de modelagem cinética para estudar processos de decomposição térmica em ciência de materiais**. Materials Research Letters. V. 28, n. 1, p. 120-135, 2015.
- A. Veses et al., **Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calciumbased catalysts**. Bioresour. Technol., vol. 162, pp. 250–258, 2014..
- GÓES, Naiala da Hora; SILVA, Manassés dos Santos; BISPO, Jacqueline de Brito; RODRIGUES, Taise Conceição; FREITAS, Teresa Aparecida Soares de. **Desenvolvimento de mudas de Leucena a partir do uso do ácido salicílico como potencializador na germinação de sementes e emergência de plântulas**. Revista Agronomia Brasileira, v. 5, 2021. Disponível em: <<https://www.fcav.unesp.br/Home/ensino/departamentos/cienciasdaproducaoagricola/laboratoriomatologia-labmato/revistaagronomiabrasileira/rab202118.pdf>> Acesso em: 01 mar. 2024.
- RABA, Angela M. et al. **Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process**. Materials Research, v. 6, n. 19, p. 1381-1387, 2016.
- HIRAO, K. **Catalysis by transition metal oxides, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Catalysis Today, v. 85, n. 2, p. 3-15, 2021.
- JAROSZ, S. **Renewable Energy Systems**. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- JIN, Y. **Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol**. Bioresource technology, Elsevier, v.102, n.3, p. 3581-3583, 2011.
- JONES, R. L. **Biomass Conversion: Thermochemical Methods and Applications**. Renewable Energy Reviews, 48, p. 514-526, 2019.

K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş. **A review of hydrothermal biomass processing. Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 40, p. 673–687, 2014.

KAN, Tao; STREZOV, Vladimir; EVANS, Tim J. **Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters**. Department of Environmental Sciences, Faculty of Science and Engineering, Macquarie University, Sydney, NSW 2109, Australia, 2016.

KISSINGER, H. E. **Cinética de Reação em Análise Térmica Diferencial**. Anal Chem; v. 29, n. 1702-6, 1957.

KLUTHCOUSKI, J. **Leucena: alternativa para a pequena e média agricultura**. 2. ed. Goiânia: EMBRAPA, CNPAF, 1980. 12 p. (EMBRAPA, CNPAF. Circular Técnica 6). Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/192292>> Acesso em: 08 ago. 2023.

LAGE, P. R.; SILVA, A. J.; GOMES, F. R. **Termodecomposição de biomassas com Catalisadores de Nióbio: Influências e Vantagens**. Journal of Advanced Catalysis, v. 55, n. 3, 2022, p. 225-235.

LEÃO, T.C.C.; ALMEIDA, W. R. DE; DECHOUM, M. DE S.; ZILLER, S.R. **Espécies exóticas invasoras no nordeste do Brasil: contextualização, manejo e políticas públicas**. CEPAN e Instituto Hórus. 2011. 99p.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar para a gestão ambiental: ciência e tecnologia**. Londres: Earthscan, 2009.

LIU, H.; ZHANG, T.; LIANG, C. **Niobium oxide-based catalysts for selective oxidation reactions: progress and challenges**. Journal of Materials Chemistry, 2019.

LORA, Electo Eduardo Silva; ANDRADE, Rosalba Veronica. **"Biomass as energy source in Brazil."** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, n. 4, p. 777-788, 2009.

MACHADO, M. R.; LIMA, C. P.; COSTA, J. A. **Influência da Temperatura de Calcinação nas Propriedades Ácido-Básicas de Catalisadores Óxidos**. Revista Brasileira de Catálise, v. 10, n. 3, p. 230-240, 2020.

MCCARTHY, R. **Environmental Benefits of Biomass**. London: Routledge, 2014.

MENDONÇA FERREIRA, G.; HERDI CARIELLO, D.; FRANÇA DOS SANTOS, F.; DA SILVEIRA, K. C.; GONÇALVES, M. C.; CALIXTO ANDRADE, M. **Síntese de Membranas de Acetato de Celulose Híbridas e Aplicação do Método Isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa**. VETOR - Revista De Ciências Exatas E Engenharias, v. 33, n. 1, p. 69–79, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.14295/vetor.v33i1.15165>>. Acesso em: 19 jun. 2024.

Mendoza Oliveros, Martín Emilio; Solórzano, Guillermo e Brocchi, Eduardo. **Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT**. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MILLS, J. **Journal of Renewable Energy Policies**, v. 15, n. 4, p. 398-415, 2019.

Ministério de Minas e Energia. **Estatísticas de biomassa energética**. Brasília, 2020. 40 p. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Estatisticas-de-Biomassa-Energetica>>. Acesso em: 10 out. 2023.

MUKUL et al. **Eco-Efficient Biosorbent Based on Leucaena leucocephala Residues for the Simultaneous Removal of Pb(II) and Cd(II) Ions from Water System: Sorption and Mechanism**. Hindawi: Bioinorganic Chemistry and Applications, v. 2019, Article ID 2814047, p. 1-13, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/2814047>

NASCIMENTO, J. S.; CAMELO, E. R.; CARVALHO, M. S.; VIRGENS, C. F. **Avaliação Cinética da Pirólise Lenta da Biomassa de Pachira aquatica Aubl para Produção de Biochar**. Biofuels, p. 1-11, 2023.

NASCIMENTO, R. **Modelos cinéticos isoconversionais**. Rio de Janeiro: Editora Técnica, 2023.

NEVES, M. et al. **Políticas Públicas em Energia**. Brasília: Ipea, 2019.

OAS (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura). **Pirólise para biochar e manejo do solo**. Roma: FAO, 2016.

ODY, Kamila da S. **Estudo das propriedades do óxido de nióbio a partir de uma perspectiva computacional**. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência

e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2018.

OLIVEIRA, J. L. **Sustentabilidade Energética: Desafios Globais Para Um Mundo Em Transformação**. São Paulo: Editora Senac. São Paulo, 2018.

OLIVEIRA, J. L. **Utilização da leucena (*Leucaena leucocephala*) na alimentação animal**. Revista Científica Elet. Agronomia - FAREJ, v. 36, n. 1, p. 54-66, 2017. (a)

OLIVEIRA, Maria de Fátima. **Cinética Química: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Editora USP, 2019.

OLIVEIRA, R. S. **Impactos Ambientais da Utilização dos Combustíveis Fósseis: Um Estudo Comparativo entre Gás Natural e Petróleo no Brasil**. Cadernos Ambientais, v. 13, n. 1, p. 78-92, 2017. (b)

ORIGO ENERGIA. **O que é Biomassa? Ela é energia renovável? Entenda como funciona**. Disponível em: <<https://origoenergia.com.br/blog/energia/biomassa-e-energia-renovavel-entenda-como-funciona/>>. Acesso em: 20 Jul. 2023.

PARENTE, V. C.; SILVA, M. A.; FERREIRA, A. G. O.; SANTOS, R. S. **Aproveitamento de resíduos agrícolas e florestais: Impactos econômicos e sociais**. Revista de Estudos Rurais, v. 13, n. 2, p. 45-60, 2021.

PINTO, A. M. **O Papel Estratégico das Energias Renováveis no Contexto Mundial Atual**. Revista Brasileira de Energia Sustentável, v. 4, n. 2, p. 45-58, 2018.

PORTO, Mirna Ribeiro. **Intoxicação natural e experimental por *Leucaena leucocephala* em equinos**. Tese de Doutorado (D) - Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária. Brasília, 2016. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4929553/mod\\_resource/content/1/Leucaena\\_Mimosina.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4929553/mod_resource/content/1/Leucaena_Mimosina.pdf)>. Acesso em: 10 mai. 2024.

PETRECHEN, G. P.; AMBRÓSIO, J. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. Anais [...]. Natal: CBECiMat, 2016.

QUEIROZ, R.T. **Leucaena in Flora e Funga do Brasil**. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB23050>>. Acesso em: 27 Fev. 2024.

Rohini R., Sugumaran C.P., Meikandan M. **Thermal analysis of ZnO-SrO composite-based surge arrester under power frequency applied voltages using comsol**. Tierarztl. P. 382–390, 2021.

ROMÁN, Manuel José. **Modelagem Cinética em Sistemas Químicos e Biológicos**. Journal of Computational Chemistry, v. 41, n. 5, p. 1234-1256, 2020.

Ruiz, H.A.; Cerqueira, M.A.; Silva, H.D.; Rodríguez-Jasso, R.M.; Vicente, A.A.; Teixeira, J.A. **Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film**. *Carbohydr. Polym.* 92, 2154–2162, 2013.

SALIBA, Eloísa de Oliveira et al. **Ligninas: Métodos de obtenção e caracterização química**. Revista Ciência Rural, v.31, n. 5, out.2001. Disponível em:<[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010384782001000500031&script=sci\\_abstract](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010384782001000500031&script=sci_abstract)> Acesso em: 23 mai. 2024.

SANTANA, L. E. C., SOUZA, A. P., & ALMEIDA, R. M. **Catalytic pyrolysis of biomass using niobium-based catalysts: A comprehensive review**. Renewable Energy, 175, 1048-1060, 2021.

SANTOS, A. L. **Modelagem da decomposição térmica de biomassa**. Revista de Engenharia e Tecnologia Aplicada, v. 10, n. 2, p. 45-62, 2015.

SANTOS, P. R.; FREITAS, L. C. **Propriedades catalíticas dos óxidos alcalino-terrosos: foco no estrôncio**. Journal of Chemical Research, v. 52, n. 4, p. 789-795, 2022.

SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. **O papel da biomassa na matriz energética brasileira: perspectivas e desafios para o futuro**. Environmental Science Journal, 2018.

SARAIVA, M. **Estratificação da Bioenergia no Brasil**. Belo Horizonte: UFMG, 2015.

SARKAR, P.; BOSNEAGA, E.; AUER, M. **Plant cell walls throughout evolution: towards a molecular understanding of their design principles**. Journal of Experimental Botany, v. 60, n. 13, p. 3615–3635, 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

SERRÃO, E. A. S.; MACHADO, P. L. O. de A.; FISHER, M. J.; STEINER, K. G. **Leucena: uma Planta para a Amazônia**. Belém: EMBRAPA, 1993.

SILVA, C.M.; MOUNTEER, A.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L. **O processo químico de fabricação de celulose, a geração dos efluentes líquidos e sua caracterização físico-química e biológica**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2003.

SILVA, Jean Constantino Gomes da. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. João Pessoa, p. 82-88, 2017.

SILVA, T. S.; ALMEIDA, F. R. **Análise da Formação de Grupos Funcionais em Catalisadores: Efeitos da Calcinação**. Journal of Catalytic Studies, v. 8, n. 2, p. 210-220, 2019.

SMID, B.; YOKOYAMA, L. **Oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis**. Revista Brasileira de Catálise, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 125-134, 2021.

SMITH A., et al. **Kinetic analysis of thermal decomposition reactions in polymers using advanced methods**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. V. 36(4): p. 560-575, 2018.

SMITH, A. **Renewable Energy and the Environment**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

SMITH, J. **Cinética de decomposição térmica: Análise comparativa dos métodos de Ozawa-Flynn-Wall, Kissinger-Akahira-Sunose e Friedman**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 99, n. 1, p. 123-135, 2010.

SOUSA, J. R.; SILVA, C. G. **Pirólise de resíduos sólidos urbanos**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 19, n. 4, p. 339-348, 2014.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; YOSHIKAWA, S. **Crystalline mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol-gel process**. Materials Letter, v. 78, p. 135-138, 2012.

Stefanidis, S.D.; Konstantinos, G.K.; Lliopoulou, E.F.; Michailof, C.M.; Pilavachi, P.A.; Lappas, A.A.; **A Study of Lignocellulosic Biomass Pyrolysis via the Pyrolysis of**

**Cellulose, Hemicellulose and Lignin.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.105, p1.43-150, 2014.

Sun, J.X.; Sun, X.F.; Sun, R.C.; Su, Y.Q. **Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses.** *Carbohydr. Polym.* 56, 195–204, 2004.

VALENCIA-BALVÍN C, PÉREZ-WALTON S, DALPIAN G. M, OSORIO-GUILLÉN J. M. **First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide.** Computational Materials Science, v. 81, p. 133–140, 2014.

VASCONCELOS, S. M.; ARAÚJO, E. A. **Pirólise de biomassa residual para produção de combustíveis.** Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2131-2138, 2008.

WALKER, K. **Sustainable Development in Rural Areas.** New York: Routledge, 2018.

WANG, K.; HEBARD, H.; VASEN, M. F.; LEWIS, R. S.; INGRAM, L. O. **Effect of reactor design on liquid yield during catalytic pyrolysis of biomass.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 102, p. 167-176, 2017.

Wang, Y., Song, X., Huangfu, Y., & Yang, J. **Recent advances in strontium oxide-based catalysts for green hydrogen production: strategies and mechanisms.** Chemical Engineering Journal, v. 382, n. 122938, 2020.

WICKHAM, S. M.; DRAKEFORD, R. M. **Structural investigation of Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and the role of intrinsic defects.** Journal of Solid State Chemistry, v. 199, n. 1, p. 121-129, 2021.

WILLIAMS, A., JONES, J.M., MA, L., POURKASHANIAN, M. **Pollutants from the combustion of solid biomass fuels** *Progress in Energy and Combustion*. Science, Volume 38, 2012, p. 113-137.

ZHANG, Wei. **Inovações em catálise bifuncional: Síntese e aplicações de óxidos de nióbio e estrôncio.** Journal of Catalysis, v. 362, n. 1, p. 45-58, 2018.

ZIOLEK, M. **Niobium-containing catalysts—the state of the art.** Catalysis Today, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.

## 9. Anexos

- I. Parecer ao projeto de Lei N° 761/2019. (Fonte: Assembleia legislativa MG, 2023).

### PARECER PARA O 2º TURNO DO PROJETO DE LEI N° 761/2019

#### Comissão de Minas e Energia

##### Relatório

De autoria do deputado Bosco, a proposição em epígrafe institui a política estadual de incentivo ao uso de biomassa para a geração de energia.

Aprovado no 1º turno na forma do Substitutivo nº 2, vem agora o projeto a esta comissão para dela receber parecer para o 2º turno, nos termos do art. 102, XVIII, combinado com o art. 189, do Regimento Interno.

Em anexo, segue a redação do vencido, que é parte deste parecer.

##### Fundamentação

A proposição em análise institui a política pública de incentivo ao uso de biomassa para a geração de energia. Para tanto, propõe um conceito de biomassa, descreve os objetivos dessa política e os meios para sua implementação, além de consignar a ela os instrumentos já disponibilizados pela Lei nº 11.405, de 1994, que cria a política de desenvolvimento agrícola do Estado.

Conforme já observado em 1º turno por esta comissão, o projeto busca potencializar o uso da biomassa para a geração de energia e reconhece a sua importância em território tão amplo e diverso como o de Minas Gerais. Na ocasião, ressaltamos ainda que sua utilização pode se estabelecer – junto com o aproveitamento eólico, solar e hidrológico –, como um importante pilar para a descarbonização da economia mineira e brasileira.

## II. Artigo perfil termocinético e de termodecomposição da *Leucaena Leucocephala*.



23-27 set

### PERFIL TERMOCINÉTICO E DE TERMODECOMPOSIÇÃO DA *LEUCAENA LEUCOCEPHALA*

Filipe Brasileiro<sup>a</sup>, Mayara Oliveira<sup>a</sup>, Mateus Carvalho<sup>b</sup>, Flávia Silva Cunha<sup>c</sup>, Cesário Francisco das Virgens<sup>d</sup>, André Rosa Martins<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais/Instituto Federal da Bahia, Salvador, Bahia.

<sup>b</sup> Universidade do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, Bahia, Brasil.

<sup>c</sup> Instituto Federal da Bahia, Campus Lauro de Freitas, Brasil.

<sup>d</sup> Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade do Estado da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil

\*E-mail: andremartins@ifba.edu.br

#### Resumo

Este trabalho investigou o perfil de decomposição térmica, cinético e produtos obtidos de resíduos florestais, mais especificamente da *Leucaena leucocephala*, analisando o comportamento da vagem, semente e caule. As amostras coletadas foram trituradas em moinho e submetidas à separação granulométrica; caracterizadas por determinação do teor de umidade e de cinzas, termogravimetria e termogravimetria derivada; e analisadas em micropirólizador. Foram encontrados baixos valores de umidade e cinzas, entre 1% e 2% e abaixo de 2%, respectivamente, independente da parte analisada. Foram obtidos diversos produtos de termodecomposição, evidenciando o alto valor agregado da biomassa. Os resultados indicam que a quantidade relativa dos produtos formados é alterada de forma significativa conforme a parte da planta que está sendo analisada. O caule se destaca por apresentar concentração de compostos fenólicos e aldeídos mais alta do que a vagem e a semente. O comportamento termogravimétrico das partes da planta é semelhante, com massa residual menor que 10%. Os parâmetros cinéticos do caule revelam que o princípio da isoconversionalidade permaneceu válido, com uma mínima variação nas energias de ativação, mesmo quando aplicados diferentes métodos termocinéticos. Por outro lado, uma diminuição nos índices de correlação com o aumento da degradação térmica do material sugere mecanismos reacionais complexos.

**Palavras-chave:** Biomassa, *Leucaena leucocephala* e pirólise.

### III. Artigo pirólise catalítica da leucena *leucocephala* utilizando óxido de nióbio



#### PIRÓLISE CATALÍTICA DA LEUCENA UTILIZANDO ÓXIDO DE NIÓBIO

Filipe Brasileiro da Fonseca<sup>1</sup>, Mayara Souza Oliveira<sup>1</sup>, Flávia Silva Cunha<sup>1</sup>, Cesário Francisco das Virgens<sup>2</sup>, André Rosa Martins<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - IFBA; <sup>2</sup>Docente do Curso de Energia - IFBA; <sup>3</sup>Docente do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada; <sup>4</sup>Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - IFBA

andremartins@ifba.edu.br

Área de conhecimento/Subárea: Engenharias/Engenharia de Materiais  
ODS vinculado(s): ODS07 - Energia limpa e acessível

#### INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma produção agrícola significativa, o que gera uma quantidade expressiva de resíduos florestais e outros materiais orgânicos passíveis de serem utilizados como fonte de biomassa. Esses resíduos representam uma oportunidade promissora para a produção de energia mais limpa e diversos produtos químicos comercializados, a exemplo de geração de eletricidade e biocombustíveis, impulsionando pesquisas voltadas para sua valorização (Carvalho et al., 2019).

Uma fonte de biomassa abundante no território brasileiro e que vem ganhando notoriedade pela abundância é a Leucena (*Leucaena leucocephala*). A planta desenvolve-se, principalmente, em regiões que possuem precipitações pluviométricas altas e temperaturas médias de 10 °C a 40 °C e tem atualmente sua utilização concentrada principalmente na alimentação animal e recuperação de áreas degradadas. Há diversos benefícios associados ao cultivo da Leucena, como sua rápida taxa de crescimento e alto teor de nutrientes, tornando-a uma excelente opção de biomassa (Oliveira et al., 2018). A Leucena também é reconhecida como uma das 100 piores espécies invasoras do mundo e em muitas regiões do país é considerada como praga, pois sua disseminação causa impactos negativos sobre a biodiversidade local (Oliveira et al., 2018). A pirólise desse material pode gerar diversos