UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM BIOENERGIA NÍVEL DE MESTRADO

ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO SABUGO DE MILHO, PALHA DE SOJA E CAROÇO DE AÇAÍ

THIAGO HENRIQUE MENONCIN

Toledo – PR 2024 THIAGO HENRIQUE MENONCIN

ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO SABUGO DE MILHO, PALHA DE SOJA E CAROÇO DE AÇAI

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia.

Orientador: Dr. Edson Antônio da Silva

Toledo – PR 2024 Thiago Henrique Menoncin

ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO SABUGO DE MILHO, PALHA DE SOJA E CAROÇO DE AÇAÍ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração Bioenergia, linha de pesquisa Produção de Biocombustíveis e Coprodutos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:

Toledo, 21 de junho de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Orientador(a) – Dr. Edson Antônio da Silva Universidade Estadual do Oeste do Paraná -Campus de Toledo (UNIOESTE)

o Bol.

Dr. Carlos Eduardo Borba Universidade Estadual do Oeste do Paraná -Campus de Toledo (UNIOESTE)

Dr. Salah Din Mahmud Hasan Universidade Estadual do Oeste do Paraná -Campus de Toledo (UNIOESTE)

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Menoncin, Thiago Henrique ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO SABUGO DE MILHO, PALHA DE SOJA E CAROÇO DE AÇAÍ / Thiago Henrique Menoncin; orientador Edson Antônio da Silva. -- Toledo, 2024. 115 p.
Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2024.
1. Pirólise. 2. Termogravimetria. 3. Parâmetros cinéticos.
4. Biomassa. I. da Silva, Edson Antônio , orient. II. Título. Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Bioenergia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Bionergia

ESTUDO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO SABUGO DE MILHO, PALHA DE SOJA E CAROÇO DE AÇAÍ

Thiago Henrique Menoncin

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

As preocupações ambientais relacionadas ao uso de combustíveis fósseis têm incentivado os países a buscar alternativas de energia renovável para atender às demandas energéticas de maneira sustentável. Nesse contexto, resíduos dos setores agrícola e industrial, que geralmente não possuem valor econômico, podem se transformar em importantes fontes de energia. Uma das formas de aproveitar esses resíduos é por meio da pirólise, um processo que converte os materiais de forma termoquímica. Essa conversão resulta em gases, líquidos e/ou sólidos que podem ser utilizados como fontes de energia ou como matéria-prima para a agricultura. Para aumentar a eficiência dos reatores de pirólise, é necessário conhecer as características físico-químicas, o comportamento térmico e os parâmetros cinéticos das reações envolvidas. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) do processo de pirólise do caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja, além de analisar as propriedades físico-químicas e térmicas dessas biomassas. A caracterização físicoquímica foi realizada por meio de análise imediata, análise elementar, cálculo do poder calorífico e análise de componentes individuais. A termogravimetria foi conduzida em atmosfera de nitrogênio inerte, com temperaturas variando de 30°C a 900 °C, utilizando quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ para as diferentes biomassas. A determinação dos parâmetros cinéticos foi feita utilizando métodos isoconversionais não isotérmicos: Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman, Coats-Redfern modificado (CRM) e Kissinger. Na análise térmica, as pirólises das biomassas ocorreram rapidamente. A principal perda de massa do caroço de açaí ocorreu entre 240 e 484°C, do sabugo de milho entre 260 e 437 °C, e da palha de soja entre 231 e 473 °C. Os resultados obtidos para a energia de ativação média (E_a) da pirólise do caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja foram, respectivamente, para o modelo FWO: 216,76, 173,68 e 215 kJ.mol⁻¹; para o modelo Friedman: 229,74, 179,65 e 227,27 kJ.mol⁻¹; para o modelo CRM: 218,05, 172,77 e 216,15 kJ.mol⁻¹; e para o modelo Kissinger: 173,42, 161,29 e 161,16 kJ.mol⁻¹. Nas simulações matemáticas, o método FWO apresentou o melhor aiuste geral para as três biomassas. Os resultados demonstram como o comportamento da decomposição e seus parâmetros cinéticos são influenciados pela espécie ou tipo de biomassa e pela taxa de aquecimento do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Pirólise, termogravimetria, parâmetros cinéticos, biomassa e energia renovável.

Thesis Abstract Presented to the Master's Program in Bioenergy as Part of the

Requirements for Obtaining the Degree of Master in Bioenergy

STUDY OF THE KINETIC PARAMETERS OF THE PYROLYSIS OF CORN COB, SOYBEAN STRAW, AND AÇAÍ SEED

Thiago Henrique Menoncin

Advisor: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Environmental concerns related to the use of fossil fuels have driven countries to seek renewable energy alternatives to sustainably meet energy demands. In this context, waste from agricultural and industrial sectors, which typically have no economic value, can be transformed into significant energy sources. One way to utilize this waste is through pyrolysis, a process that thermochemically converts materials. This conversion results in gases, liquids, and/or solids that can be used as energy sources or as raw materials for agriculture. To increase the efficiency of pyrolysis reactors, it is necessary to understand the physicochemical characteristics, thermal behavior, and kinetic parameters of the reactions involved. Therefore, the objective of this study was to evaluate the kinetic parameters (activation energy, pre-exponential factor, and reaction model) of the pyrolysis process of açaí seed, corn cob, and soybean straw, as well as to analyze the physicochemical and thermal properties of these biomasses. The physicochemical characterization was performed through proximate analysis, elemental analysis, calorific value calculation, and analysis of individual components. Thermogravimetry was conducted in an inert nitrogen atmosphere, with temperatures ranging from 30°C to 900 °C, using four heating rates: 5, 10, 15, and 20 °C.min⁻¹ for the different biomasses. The determination of kinetic parameters was performed using non-isothermal isoconversional methods: Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman, modified Coats-Redfern (CRM), and Kissinger. In thermal analysis, the pyrolysis of the biomasses occurred rapidly. The main mass loss of açaí seed occurred between 240 and 484 °C, corn cob between 260 and 437 °C, and soybean straw between 231 and 473 °C. The results obtained for the average activation energy (Ea) of the pyrolysis of açaí seed, corn cob, and soybean straw were, respectively, for the FWO model: 216.76, 173.68, and 215 kJ.mol⁻¹; for the Friedman model: 229.74, 179.65, and 227.27 kJ.mol⁻¹; for the CRM model: 218.05, 172.77, and 216.15 kJ.mol⁻¹; and for the Kissinger model: 173.42, 161.29, and 161.16 kJ.mol⁻¹. In mathematical simulations, the FWO method provided the best overall fit for the three biomasses. The results demonstrate how the decomposition behavior and its kinetic parameters are influenced by the biomass type and the heating rate of the process.

KEYWORDS: Pyrolysis, thermogravimetry, kinetic parameters, biomass, renewable energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes da biomassa
Figura 2 - Anatomia transversal do sabugo de milho
Figura 3 - Caroço de açaí
Figura 4 - Mecanismo Waterloo de decomposição primária da celulose
Figura 5 - Esquema de TG-DSC simultâneos
Figura 6 - Etapas para a determinação e avaliação dos parâmetros cinéticos55
Figura 7 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método Ozawa-Flynn-
Wall
Figura 8 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método de Friedman
Figura 9 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método de Coats-
Redfern Modificado
Figura 10 - Fluxograma para cálculo do fator pré-exponencial60
Figura 11 – TGA – Análise termogravimétrica para as quatro taxas de aquecimento
(5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) - Caroço de Açaí65
Figura 12 – TGA - Perda de massa em função do tempo para as quatro taxas de
aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) – Caroço de Açaí65
Figura 13 - DTG para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min-1) -
Caroço de Açaí
Figura 14 - DTG - 5°C.min ⁻¹ (a), 10°C.min ⁻¹ (b), 15°C.min ⁻¹ (c) e 20°C.min ⁻¹ (d) -
Caroço de Açaí67
Figura 15 - TGA – Análise termogravimétrica para as quatro taxas de aquecimento (5,
10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) – Sabugo de milho
Figura 16 - TGA - Perda de massa em função do tempo para as quatro taxas de
aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) – Sabugo de milho68
Figura 17 - DTG para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) -
Sabugo de milho70
Figura 18 - DTG - 5°C.min ⁻¹ (a), 10°C.min ⁻¹ (b), 15°C.min ⁻¹ (c) e 20°C.min ⁻¹ (d) -
Sabugo de milho70
Figura 19 - TGA – Análise termogravimétrica para as quatro taxas de aquecimento (5,
10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) - Palha de soja
Figura 20 - TGA - Perda de massa em função do tempo para as quatro taxas de

aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) – Palha de soja72
Figura 21 - DTG para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min ⁻¹) - Palha de soja
Figura 22 - DTG - 5°C.min ⁻¹ (a), 10°C.min ⁻¹ (b), 15°C.min ⁻¹ (c) e 20°C.min ⁻¹ (d) - Palha de soja74
Figura 23 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para o caroço de açaí
Figura 24 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para o sabugo de milho
Figura 25 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para a palha de soja
Figura 26 - Linearizações obtidas com o uso dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para o caroço de açaí78
Figura 27 - Dependência da energia de ativação obtida nos métodos FWO, Friedman e CRM com a conversão na reação de decomposição da biomassa caroco de açaí 81
Figura 28 - Linearizações obtidas com o uso dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para o sabugo de milho
Figura 29 - Dependência da energia de ativação obtida nos métodos FWO, Friedman
e CRM com a conversão na reação de decomposição da biomassa sabugo de milho
Figure 20 Linearizaçãos obtidos com o uso dos mótodos FMO (s). Friedmon (b) o
CRM (c) para a palha de soja
 CRM (c) para a palha de soja
 CRM (c) para a palha de soja
 Figura 30 - Elheanzações obtidas com o uso dos metodos PWO (a), Priedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
 CRM (c) para a palha de soja
 CRM (c) para a palha de soja
 Figura 30 - Elheanzações obtidas com o uso dos metodos PWO (a), Phedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
Figura 30 - Eineanzações obtidas com o uso dos metodos PWO (a), Priedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
Figura 30 - Elheanizações oblidas com o uso dos metodos PWO (a), Priedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
Figura 30 - Elheanzações oblidas com o uso dos metodos PWO (a), Priedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
Figura 30 - Elhean2ações oblidas com o uso dos metodos PWO (a), Priedman (b) e CRM (c) para a palha de soja
Figura 30 - Elheanizações obtidas com o uso dos metodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para a palha de soja

Figura 37 - Sir	nulações	matemáticas	para a	decomposição	da palha	de soja	por
pirólise, comparadas com dados experimentais							95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de diferentes biomassas23
Tabela 2 - Caracterização de sementes de açaí
Tabela 3 - Principais métodos das análises térmicas
Tabela 4 - Métodos cinéticos isoconversionais utilizados em análises térmicas38
Tabela 5 - Funções de conversão diferencial $f(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$ (Mecanismos)
aplicadas a reações em fase sólida45
Tabela 6 - Estudos realizados utilizando métodos isoconversionais nas biomassas
caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja47
Tabela 7 - Análise imediata, análise elementar e análise de componentes das
biomassas63
Tabela 8 - Temperaturas e conversões nas perdas máximas de massa para as três
biomassas75
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos da decomposição das três biomassas obtidos pelo
método de Kissinger77
Tabela 10 - Resultados dos métodos FWO, Friedman e CRM para o caroço de açaí
Tabela 11 - Resultados dos métodos FWO, Friedman e CRM para o sabugo de milho
Tabela 12 - Resultados dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para a palha
de soja86
Tabela 13 - Energias de ativação média das linearizações e coeficiente de variação
para os quatro métodos aplicados nas três biomassas, considerando o intervalo de
conversão (α) de 0,1 a 0,988
Tabela 14 - Energias de ativação média das linearizações e coeficiente de variação
para os quatro métodos aplicados nas três biomassas, considerando o intervalo de
conversão (α) de 0,1 a 0,789
Tabela 15 - Correlação das linearizações de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ para os mecanismos F3,
D3 e experimental ($p(x)/p(x0,5)$) aplicados nas três biomassas, considerando o
intervalo de conversão (α) de 0,1 a 0,991

LISTA DE ABREVIAÇÕES

A.O.A.C	Associação de Químicos Analíticos Oficiais
	(Association of Official Analytical Chemists)
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CRM	Método de Coats-Redfern modificado
DEA	Análise dinâmica dielétrica
DMA	Análise dinânima mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EDO	Equação diferencial ordinária
FWO	Método de Flynn-Wall-Ozawa
ICTAC	Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimétricas
	(International Conference for Thermal Analysis and Calorimetry)
IEA	Agência Internacional de Energia
	(International Energy Agency)
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
	(Intergovernmental Panel on Climate Change)
KAUST	Universidade de Ciência e Tecnologia Rei Abdullah
	(King Abdullah University of Science and Technology)
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel
	(Technical Association of the Pulp and Paper Industry)
TGA	Análise termogravimétrica
TG	Termogravimetria
TMA	Análise termomecânica

NOMENCLATURA

а	Absortividade – Equação 23	[q ⁻¹ .cm ⁻¹]
A	Fator pré-exponencial	[S ⁻¹]
A _{max}	Fator pré-exponencial na máxima conversão de degradação (α)	[s ⁻¹]
Abs	Absorbância	[nm]
b	Caminho de luz	[cm]
dm/dt	Termogravimetria derivada – DTG	[mg.s ⁻¹]
Ea	Energia de ativação	[kJ.mol ⁻¹]
E _{amax}	Energia de ativação na máxima conversão de degradação (α)	[kJ.mol ⁻¹]
$f(\alpha)$	Função de conversão diferencial	[-]
$g(\alpha)$	Função de conversão integral	[-]
<i>g</i> (α=0,5)	Função de conversão integral normalizada pelo ponto central	[-]
m _a	Massa de amostra antes da extração	[g]
mc	Massa de celulose seca	[g]
m _d	Massa de amostra seca depois da extração	[g]
mi	Massa de amostra inicial livre de umidade	[g].
m _{LK}	Massa de lignina Klason insolúvel seca [g];	[g].
т _н	Massa de holocelulose inicial seca	[g].
k(T)	Constante de velocidade da reação	[s ⁻¹]
<i>m</i> f	Massa final da amostra	[mg]
mo	Massa inicial da amostra	[mg]
m (t,T)	Massa da amostra para cada tempo (<i>t</i>) e temperatura (T)	[mg]
Ν	Número de dados experimentais para cada taxa de aquecimento	[-]
<i>p(x)</i>	Aproximação da integral de temperatura	[-]
p(xa)	Aproximação de $p(x)$ para cada ponto de conversão e para cada taxa de aquecimento	[-]
p(x0,5)	Aproximação de <i>p</i> (x) experimental normalizada considerando ponto central	[-]
R	Constante universal dos gases ideais	[J.(mol.K) ⁻¹]
R ²	Coeficiente de determinação	[-]
t	Тетро	[s]
Т	Temperatura absoluta	[K]
T _{max}	Temperatura na máxima conversão de degradação (a)	[K]

Letras Gregas

α	Conversão	[-]
α _{max}	Conversão máxima experimental para cada taxa de aquecimento	[-]
ß	Taxa de aquecimento	[ºC.min⁻¹]
daldt	Taxa de conversão	[S ⁻¹]
$(dlpha/dt)_{ m max}$	Taxa de conversão máxima experimental para cada taxa de aquecimento	[s ⁻¹]
daldT	Taxa de conversão com respeito a temperatura	[K ⁻¹]
mα	Massa para determinada conversão	[mg]

SUMÁRIO

1	I	INTRODUÇÃO15					
2	(OBJETIVOS					
2.1	(OBJETIVO GERAL17					
2.2	(OBJETIVOS ESPECÍFICOS17					
3	I	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18				
3.1	(COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS					
3.2	I	FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA					
3.3	I	BIOMASSA	21				
	3.3.	.1 Sabugo de milho	24				
	3.3.	.2 Palha de soja	26				
	3.3.	.3 Caroço de açaí	27				
3.4	I	PIRÓLISE	29				
	3.4.	.1 Pirólise de celulose, hemicelulose e lignina	30				
3.5	1	ANÁLISE TÉRMICA	32				
	3.5.	.1 Análise termogravimetria (TGA)	34				
	3.5.	.2 Termogravimetria derivada (DTG)	35				
	3.5.	.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	35				
3.6	I	ESTUDOS CINÉTICOS	36				
	3.6.	.1 Métodos isoconversionais	37				
	3.6.	.2 Cinética da degradação					
	3.6.	.3 Modelos matemáticos	40				
	3.6.	.4 Método de Kissinger	41				
	3.6.	.5 Método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	41				
	3.6.	.6 Método isoconversional de Friedman	43				
	3.6.	.7 Método de Coats-Redfern Modificado (CRM)	43				
	3.6.	.8 Método das Master Plots	45				
	3.6.	.9 Estudos cinéticos dos métodos de Kissinger, Flynn-Wall-	Ozawa,				
		Friedman e Coats-Redfern modificado realizados com as bio	massas				
		caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja	47				
3.7	(Considerações finais de revisão bibligráfica	48				
4		MATERIAIS E MÉTODOS	49				

4.1	Pre	eparo das amostras de biomassa	.49
4.2	CA	RACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS	.49
	4.2.1	Análise elementar	.49
	4.2.2	Determinação de umidade e cinzas	.50
	4.2.3	Composição de Celulose, Hemicelulose e Lignina	.50
4.3	An	álises de propriedades térmicas das biomassas	.53
	4.3.1	Análise Termogravimétrica não isotérmica	.53
4.4	AP	LICAÇÃO DOS MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS	.54
	4.4.1	Estudos termocinéticos	.54
	4.4.2	Método de Kissinger	. 55
	4.4.3	Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	.56
	4.4.4	Método de Friedman	.57
	4.4.5	Método de Coats-Redfern Modificado	.58
	4.4.6	Método das Master Plots – Mecanismos de reação	.59
	4.4.7	Método de linearização – Determinação do Fator pré-exponencial	.60
	4.4.8	Simulação matemática da cinética de decomposição térmica	.61
5	RE	SULTADOS E DISCUSSÃO	.62
5.1	Ca	racterização FÍSICO-QUÍMICA	.62
5.2	AN	IÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	.63
	5.2.1	Análise termogravimétrica do caroço de açaí (<i>Euterpe oleracea</i>)	.63
	5.2.2	Análise termogravimétrica do sabugo de milho	.67
	5.2.3	Análise termogravimétrica da palha de soja	.71
5.3	Ava	aliação dos Métodos Isoconversionais	.74
	5.3.1	Parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger	.74
	5.3.2	Parâmetros cinéticos do caroço de açaí	.77
	5.3.3	Parâmetros cinéticos do sabugo de milho	.81
	5.3.4	Parâmetros cinéticos da palha de soja	.84
	5.3.5	Determinação dos mecanismos pelo método das Master Plots	.89
	5.3.6	Simulação matemática da cinética de decomposição térmica o	das
		biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja	.93
6	CC	NCLUSÕES	.97
6.1	Su	gestões para futuros trabalhos	.99
7	RE	FERÊNCIAS1	00

1 INTRODUÇÃO

O aumento do preço dos combustíveis fósseis, suas emissões prejudiciais e a atual preocupação com a mudança climática global (WANG et al. 2017), bem como o aumento da demanda de energia (CHAKRABORTY; CHOUDHURY; TIWARI, 2023), impulsionaram a busca por fontes renováveis de energia, incluindo biomassas (TSHIKOVHI; MOTAUNG, 2023). Biomassas se destacam como uma solução viável devido à sua disponibilidade e ao seu potencial de redução de emissões de gases de efeito estufa (IPCC, 2024). No Brasil, a vasta produção agrícola gera uma quantidade significativa de resíduos, como sabugo de milho, palha de soja e caroço de açaí, que podem ser aproveitados para a geração de bioenergia (CONAB, 2022).

Os combustíveis fósseis, apesar de serem a principal fonte de energia atualmente, são finitos e responsáveis por graves impactos ambientais, incluindo a emissão de CO₂ e outros poluentes (IEA, 2023). A dependência desses combustíveis coloca em risco a sustentabilidade energética a longo prazo. Para mitigar esses problemas, é essencial investir em fontes renováveis de energia, que oferecem uma alternativa mais limpa e sustentável. As fontes renováveis, como a energia solar, eólica e a biomassa, são cruciais para a transição energética necessária para enfrentar as mudanças climáticas (NAEEM et al., 2023).

A biomassa, em particular, apresenta uma importância significativa para o meio ambiente devido à sua capacidade de reduzir as emissões de carbono. A biomassa é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, que podem ser convertidas em energia por meio de processos termoquímicos, como a pirólise (WANG, et al., 2017). A pirólise é um processo de decomposição térmica na ausência de oxigênio, que gera produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse processo é fundamental para a conversão eficiente de resíduos agrícolas em bioenergia, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e mitigando o acúmulo de resíduos (ZHANG et al., 2021a).

O estudo das biomassas específicas, como o sabugo de milho, a palha de soja e o caroço de açaí, é essencial para entender suas características e potencial energético. O sabugo de milho, um subproduto abundante da produção de milho, possui alta concentração de celulose e hemicelulose (GANDAM et al., 2022), tornando-o adequado para a produção de bioenergia. A palha de soja, rica em celulose e lignina, também oferece um grande potencial energético, enquanto o caroço de açaí, com sua composição variada, pode ser aproveitado tanto para energia quanto para outros produtos de valor agregado (MARTINS et al., 2021).

A importância do processo de pirólise é devido a sua capacidade de transformar esses resíduos em produtos energéticos de alto valor. A pirólise rápida, em particular, é eficaz na produção de bio-óleo, um combustível líquido denso e de fácil armazenamento e transporte (MANYÀ; AZUARA; MANSO, 2018). A pirólise lenta, por outro lado, maximiza a produção de biocarvão, um sólido rico em carbono que pode ser utilizado como fonte de energia ou como melhorador de solo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Os métodos cinéticos são essenciais para compreender e otimizar o processo de pirólise. Métodos como os de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa e Friedman permitem determinar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação e o fator préexponencial, que são cruciais para a modelagem e otimização do processo (VYAZOVKIN, 1997). A análise térmica, incluindo termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, fornece dados fundamentais sobre a decomposição térmica das biomassas (CHENG et al., 2000).

No contexto energético mundial atual, estudos sobre parâmetros cinéticos, pirólise e métodos de conversão são importantes para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis. A transição para fontes renováveis de energia é necessária para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos ambientais. A biomassa, com seu potencial de fornecer energia limpa e renovável, desempenha um papel crucial nessa transição, contribuindo para a sustentabilidade energética e a preservação ambiental (WANG et al., 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise das biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja por meio de dados experimentais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades químicas e físicas das biomassas, pela realização das análises de umidade, cinzas, elementar, celulose, hemicelulose e lignina;
- Obter as curvas de decomposição térmica para as biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja, a partir de análises termogravimétricas;
- Determinar os parâmetros cinéticos da pirólise de decomposição térmica das biomassas utilizando os métodos não isotérmicos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Coats-Redfern modificado e Kissinger;
- Determinar os mecanismos de reação global para cada uma das biomassas utilizando a metodologia das Master Plots;
- Realizar a simulação matemática da decomposição térmica das biomassas a partir dos parâmetros cinéticos e mecanismos obtidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

O rápido crescimento da sociedade e da indústria em todo o mundo levou a um aumento drástico na procura de energia, com previsão de aumento da demanda em 1,3% todos os anos até 2040 (CHAKRABORTY; CHOUDHURY; TIWARI, 2023). Atualmente, mais de 80% da energia é obtida por combustíveis fósseis (WANG *et al.*, 2023). Num período de tempo relevante para os seres humanos, os fornecimentos de combustíveis fósseis são finitos e não sustentáveis. Carvão, petróleo e gás natural são alguns dos recursos mais conhecidos (NAEEM *et al.*, 2023). A produção, o transporte e o processamento de petróleo e gás resultaram em 5,1 mil milhões de toneladas (Gt) de CO₂ equivalente em 2022 (IEA, 2023).

O aumento do consumo de combustíveis fósseis, em todo o mundo nas últimas décadas, leva a vários problemas ambientais, incluindo emissões de gases com efeito de estufa e impacto negativo na qualidade do ar causado por poluentes como SOx, NOx e matéria de partículas finas (WANG *et al.* 2017; HASSAN *et al.*, 2018). Desde a era da industrialização, a temperatura média global da superfície aumentou 1,5 °C. Este fenômeno de aquecimento global exacerbou a frequência e a gravidade dos desastres climáticos mundiais, como ondas de calor, secas, furacões e inundações costeiras (IPCC, 2024).

Além disso, a flutuação dos preços dos combustíveis fósseis e o esgotamento da utilização de recursos fósseis afeta a economia global. Para reduzir ou eliminar as crises energéticas e ambiental, as centrais energéticas existentes precisam ser mais eficientes e/ou substituídas por fontes de energia mais eficientes, menos dispendiosas e com menos impacto ambiental (ADEBAYO; ALOLA, 2023). As centrais energéticas alternativas dependem de energias renováveis, como eólica (MARQUES; ROSSI, 2023), biomassa (TSHIKOVHI; MOTAUNG, 2023), geotérmica (ROHIT et al., 2023), solar (AFZAL et al., 2023).

A preocupação com a energia sustentável é necessária para um ambiente melhor e traz benefícios para a economia e a sociedade. Portanto, os países desenvolvidos devem concentrar-se em recursos energéticos alternativos para superar os desafios ambientais e subsidiar as energias renováveis e as tecnologias ambientais para substituir os combustíveis fósseis por recursos energéticos verdes

(BASHIR et al., 2024).

3.2 FONTES RENOVÁVEIS DE ENERGIA

A utilização de energia está se expandindo devido ao desenvolvimento da população total e a era mecânica, pois cada um dos dispositivos funciona utilizando energia, portanto o novo desafio da humanidade é fornecer medidas adequadas de energia (NAEEM *et al.*, 2023). As alterações climáticas, causadas pelo aumento das emissões de gases com efeito de estufa, como o dióxido de carbono (CO₂) e a escassez de fontes convencionais para a geração de energia, exigiram a utilização de fontes de energia renováveis (PARASCHIV, 2023). As tecnologias de energia renovável foram identificadas como uma das tecnologias de descarbonização mais eficazes para o sistema de fornecimento de energia mundial (SERBAN; PARASCHIV; PARASCHIV, 2020).

A necessidade de energia para gerir as nossas casas, organizações e sociedades cresce juntamente com a população global. A preservação de um nível energético alternativo e a prevenção das alterações climáticas exigem o desenvolvimento e o crescimento de fontes de energia sustentáveis (NAEEM et al., 2023). A China, os Estados Unidos, o Brasil, o Canadá e a Alemanha, em 2018, foram os cinco principais países em termos de participação de energia renovável no seu mix energético. A eletricidade produzida a partir de fontes renováveis nestes cinco países é responsável por 61% da produção global de energia renovável (PARASCHIV, 2023).

As fontes de energia renovável são aquelas que nunca podem ser esgotadas, pois são fornecidas pela natureza. Por exemplo, biomassa, solar, eólica, hídrica, etc. Essas fontes de energia não afetam o clima porque geram poluição praticamente nula, e são frequentemente referidas como fontes de energia "verdes" ou "limpas" (NAEEM *et al.*, 2023). Além disso, apresenta importância econômica ao reduzir o custo da geração de eletricidade, pois gera energia a partir de recursos naturais e renováveis (KARDOONI; YUSOFF; KARI, 2016) e pode ser um meio secundário de rendimento, uma vez que os consumidores podem vender a electricidade gerada à rede elétrica.

De acordo com a análise energética global da IEA em 2023, o uso total de energia renovável apresentou um aumento significativo, de 4,098 TWh em 2010 para 7,627 TWh em 2020. Os cinco principais grupos de energia renovável são solar, hídrica, eólica, bioenergia e geotérmica, e essas tecnologias possuem condições

próprias de operação e eficiência de conversão de energia. Nos últimos anos, a energia hidrelétrica contribui com a maior parte da capacidade de energia renovável em todo o mundo para a produção de eletricidade, embora a taxa de crescimento da energia hidroelétrica seja a mais baixa em comparação com outras energias renováveis. Por outro lado, a geração de energia solar apresenta uma tendência crescente, especialmente porque essas tecnologias são progressivamente desenvolvidas e aprimoradas para obter maior eficiência de conversão de energia. A geração de energia eólica também apresenta uma tendência crescente significativa. Em comparação com os três principais recursos renováveis, a bioenergia e a energia geotérmica não apresentam uma contribuição significante, isso é devido ao fato que somente locais específicos são adequados para implementar usina de energia geotérmica, além do complicado processo de produção de bioenergia (ANG *et al.*, 2022).

Apesar da dificuldade do processo de produção de bioenergia, essa fonte de energia renovável tornou-se atrativa por contribuir para o setor de aquecimento e transporte, bem como a geração de eletricidade com recursos ambientais amigáveis (ERRERA *et al.*, 2023). A bioenergia é obtida de matérias-primas biológicas, materiais conhecidos como biomassas. No campo da ecologia, a palavra "biomassa" refere-se a criaturas vivas, enquanto no campo da bioenergia, refere-se aos restos de espécies recentemente vivas que já morreram (MANIKANDAN *et al.*, 2023).

A bioenergia é produzida pela oxidação de substratos de biomassa, que são categorizados em primeira geração (fontes alimentares comestíveis), segunda geração (fontes não comestíveis) e terceira geração (biomassa derivada de algas). A biomassa pode ser transformada em bioenergia por uma infinidade de processos de conversão de natureza biológica, química e térmica. Biocombustíveis como bioetanol, biogás e biodiesel podem ser produzidos por fermentação (processo biológico), digestão anaeróbica (processo biológico) e transesterificação (processo químico), respectivamente. Os processos de conversão térmica incluem gaseificação e combustão de biomassa para produzir energia. Além disso, vários métodos de prétratamento para condicionar o fluxo do substrato de biomassa, garantindo assim maior eficiência de conversão do processo (ASAAD *et al.*, 2024). A produção de bioenergia proporciona benefícios sociais, ambientais e econômicos, além de vantagens climáticas e energéticas, pois oferece boas oportunidades para os mercados agrícolas

e tem a capacidade de promover o desenvolvimento sustentável nas comunidades rurais (SCARLAT; DALLEMAND, 2019).

A produção de combustíveis neutros em carbono e de baixas emissões provenientes de fontes renováveis, como a biomassa, é de importância crescente no processo gradual de substituição de fósseis convencionais (WANG *et al.*, 2023). Além disso, a energia da biomassa, que é baseada em plantas naturais, pode reduzir a emissão de poluentes, e consequentemente reduzir as crises ambientais de acordo com os processos de síntese e reciclagem do dióxido de carbono (CO₂) (LIU *et al.*, 2022). No entanto, a produção de energia exigirá quantidades crescentes de biomassa, e os resíduos florestais, a biomassa agrícola e culturas de biomassa cultivadas irão desempenhar papéis importantes como matéria-prima de biomassa (ANTAR *et al.*, 2021).

3.3 BIOMASSA

Biomassa é definida como um material biológico de organismos vivos ou recentemente vivos produzidos direta ou indiretamente pela fotossíntese, na maioria das vezes plantas ou materiais derivados de plantas (LONG *et al.*, 2013). Os recursos de biomassa estão amplamente disponíveis na natureza, e tradicionamente a biomassa na forma de lenha tem sido utilizada pelo homem para gerar energia através da queima. É um recurso de carbono renovável e tem potencial para produzir calor, eletricidade, combustível, produtos químicos e outros produtos (ZHOU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2017).

As biomassas lignocelulósicas são componentes naturais encontrados nas plantas, representando aproximadamente 90% da biomassa de carbono disponível na biosfera. Os principais constituintes da biomassa são celulose, hemicelulose e lignina, constituindo a parede celular das plantas (Figura 1). Esses componentes estão distribuídos de forma desigual na parede celular. As moléculas de celulose reúnem-se regularmente como tubos formando microfibras resistentes que funcionam como o material do esqueleto da parede celular de uma planta, e o espaço interno é preenchido com material de ligação amorfo, nomeadamente hemicelulose e lignina sólida e dura (SUN, 2010; WANG; LUO, 2016).



Figura 1 - Componentes da biomassa

Fonte: Wang; Luo (2016)

A ligação entre celulose e hemicelulose ou moléculas de lignina é principalmente por ligações de hidrogênio, enquanto aquela entre hemicelulose e lignina contém ligações de hidrogênio e covalentes, resultando em pequenas quantidades de carboidratos aderidos à lignina extraída da biomassa lignocelulósica (HEREDIA; JIMÉNEZ; GUILLÉN, 1995). Além disso, a biomassa também contém compostos livres, chamados extrativos, que podem ser extraídos por solventes orgânicos polares ou apolares. Os extrativos são compostos não estruturais, incluindo principalmente parafina, gordura, resina, tanino, amido e pigmentos. E por fim, existem alguns sais metálicos inorgânicos, compostos principalmente de sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos. No geral, os comportamentos físicos e químicos da biomassa estão intimamente relacionados à sua composição e ao conteúdo relativo de celulose, hemicelulose e lignina, bem como aos extrativos e sais inorgânicos (WANG; LUO, 2016; WANG *et al.*, 2017).

A celulose, um polissacarídeo formado por cadeias de monômeros de glicose ligados entre si, é o principal componente das paredes celulares das plantas e das fibras vegetais. A hemicelulose é um tipo de heteropolímero (polissacarídeo de matriz) encontrado nas paredes celulares de quase todas as plantas terrestres. A celulose cristalina é robusta e impermeável à hidrólise. As hemiceluloses tendem a cristalizar e são ramificadas, mas de comprimento mais curto que a celulose. Tanto ácidos e bases fracas, como uma grande variedade de enzimas hemiceluloses, podem hidrolisá-los. Na maioria das plantas, a lignina, polímeros orgânicos complexos, serve como um ingrediente estrutural crucial nos tecidos de suporte. No caso da madeira e da casca, a lignina desempenha um papel crucial na construção das paredes celulares devido à sua capacidade de oferecer rigidez e resistência ao apodrecimento (MANIKANDAN *et al.*, 2023).

O conteúdo de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa varia dependendo do tipo de biomassa. O teor de celulose pode chegar a 40-60%, seguido de hemicelulose de 15-30%, e em menor quantidade a lignina com 10-25% (Tabela 1). Além dos três componentes principais, a biomassa apresenta uma pequena fração de extrativos e cinzas inorgânicas. A biomassa de madeiras contém quantidades maiores dos três principais componentes (>90%), enquanto a biomassa agrícola e herbácea apresenta mais extrativos e cinzas (WANG *et al.*, 2017).

Biomassas	CeluloseF	lemicelulos	seLigninaE	Extrativo	sCinzas	Referência		
Biomassa de ma	Biomassa de madeira macia							
Pinus armandii	48,4	17,8	24,1	9,5	0,2	Wang <i>et al</i> ., 2016		
Pinus	46,9	20,3	27,3	5,1	0,3	Teherzadah at al 1007		
Abeto	45,6	20,0	28,2	5,9	0,3	Taherzauen et al. 1997		
Abeto	43,0	29,4	27,6	1,7	0,6	Demirbaş, 2005		
Abeto Fir	45,0	22,0	30,0	2,6	0,5	Di Blasi, Branca e		
						Galgano, 2010		
Cedro Japonês	38,6	23,1	33,8	4,0	0,3	Rabemanolontsoa e		
						Saka, 2013		
Cedro vermelho	o 40,3	17,9	35,9	5,6	0,3	Pasangulapati <i>et al</i> .,		
oriental						2012		
Biomassa de ma	adeira dura	1						
Alder	45,5	20,6	23,3	9,8	0,7			
Aspen	52,7	21,7	19,5	5,7	0,3	Taherzadeh <i>et al</i> ., 1997		
Salgueiro	41,7	16,7	29,3	9,7	2,5			
Álamo	49	24	20	5,9	1	Di Blasi, Branca e		
Cerejeira	46	29	18	6,3	0,5	Galgano, 2010		
Faia	45	33	20	2	0,2			

 Tabela 1 - Composição de diferentes biomassas

Faia	44,2	33,5	21,8	2,6	0,5	Demirbaş, 2005	
Faia Japonesa	43,9	28,4	24	3	0,6	Rabemanolontsoa e	
						Saka, 2013	
Biomassa herbácea e agrícola							
Palha de arroz	37	16,5	13,6	13,1	19,8	Qu <i>et al</i> ., 2011	
Palha de arroz	34,5	18,4	20,2	10,1	13,3	Pahamanalantsaa a	
Casca de arroz	37,0	23,4	24,7	3,1	17,2		
Palha de trigo	37,5	18,2	20,2	4,0	3,7	Saka, 2013	
Palha de milho	42,7	23,2	17,5	9,8	6,8	Qu <i>et al</i> ., 2011	
Folha de milho	26,9	13,2	15,1	22,0	10,9		
Sabugo de milho	34,6	15,2	18,1	10,6	3,5	Rabemanolontsoa e	
Bambu	39,8	19,4	20,8	6,7	1,2	Saka, 2013	
Miscanto	34,4	25,4	22,8	11,9	5,5		
Switchgrass	40-45	31-35	6-12	5-11	5-6	Lynd; Wyman e	
						Gerngross, 1999	
Casca de avelã	25,2	28,2	42,1	3,1	1,4	Demirbaş, 2005	

Fonte: WANG et al. (2017)

O Brasil é um país com extensa produção agrícola e um grande exportador de *commodities* agrícolas. As colheitas massivas levam à geração considerável de resíduos de biomassa, o que representa um potencial significativo de geração de energia que poderia ser melhor utilizado. Apesar de algumas biomassas agrícolas estarem sendo estudadas para obtenção de bioenergia (DA COSTA *et al.*, 2022; BHANDARI; SESSA, 2021), ainda há diferentes oportunidades de biomassas para contribuir com as iniciativas e o desenvolvimento da bioenergia brasileira.

3.3.1 Sabugo de milho

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de milho, com uma produção na safra 2022/2023 de 131,9 milhões de toneladas. O estado do Paraná contribui com a produção de 14,1 milhões de toneladas (CONAB, 2024). Durante a colheita do milho são gerados resíduos, estima-se que para produzir 1 ton do grão de milho são geradas 2,3 toneladas de resíduos, sendo que para produzir 1 kg da espiga de milho são gerados cerca de 0,22 kg de sabugo (SALTON *et al.*, 1998).

Na colheita do milho, uma máquina efetua o corte do talo do milho, os grãos são

debulhados e armazenados no equipamento e os resíduos (caule, folhas palha e sabugo) são normalmente devolvidos ao solo para formar uma cobertura, que tem como finalidade conservar o solo e dar sustentabilidade à atividade agrícola (SALTON *et al.*, 1998). No entanto, o potencial do sabugo poderia ser mais explorado, visto que sua contribuição nutricional no solo é inferior à dos demais resíduos (PENNINGTON, 2020).

O sabugo de milho é resíduo agrícola não comestível da produção de milho. Aproveitamento de sabugo e restos de milho, folhas e talos, para produção de combustíveis e produtos químicos verdes, não concorrem e nem interferem na produção de alimentos (KLASS *et al.*, 2020). À medida que a população aumenta, há demanda por grãos, o que aumentará a produção de sabugo do milho. Portanto, a utilização desta biomassa é uma excelente oportunidade para produzir biocombustíveis a partir deste resíduo.

O sabugo de milho vem sendo utilizado como fonte de energia ou para produzir biogás (SULAIMAN *et al.*, 2019), para adsorção de poluentes como o glifosato, de águas residuais (SEN; MONDAL, 2021) e extração de xilanas que podem ser utilizada em várias indústrias, incluindo alimentos, cosméticos e farmacêutica (JIAO *et al.*, 2024).

A anatomia da espiga de milho é constituída por diversos componentes físicos que podem ser amplamente divididos em uma porção externa e uma porção interna. A porção externa é uma área altamente densa que compreende um anel lenhoso, palha fina e palha grossa. A porção interna que é macia e menos densa é conhecida como medula (Figura 2).



Figura 2 - Anatomia transversal do sabugo de milho

Fonte: GANDAM et al. (2022)

A composição média de lignocelulose de toda a espiga de milho relatada por vários pesquisadores está na faixa de 33–43% de celulose, 26–36% de hemicelulose e 17–21% de lignina. Estes dados mostram a elevada composição de hemicelulose do sabugo de milho em comparação com outros tipos de biomassa (GANDAM *et al.*, 2022).

3.3.2 Palha de soja

A soja é um grão importante que contém proteínas e óleos saudáveis, e diversos alimentos e rações são produzidos utilizando esse grão como matéria-prima. A soja representa uma *commoditie* agrícola significativa na economia brasileira (Milazzo *et al.*, 2013). A safra 2023/24 tem previsão de produção de 162 milhões de toneladas, colocando o Brasil como o segundo maior produtor mundial de soja (CONAB, 2023). A colheita do grão de soja gera uma enorme quantidade de palha de soja, gerando aproximadamente 1,5 kg de palha a cada 1 kg de grão de soja gera cerca de 468 milhões de toneladas/ano de palha provenientes apenas da colheita brasileira de soja.

A palha da soja é composta por caules, folhas e vagens. A composição da palha da soja pode variar dependendo de fatores genéticos (tipo de variedade) e ambientais (localização geográfica e época de plantio), a composição média deste material inclui 35% de celulose, 21% de lignina insolúvel, 17% de hemiceluloses, 11% de cinzas, 1%

de lignina solúvel em ácido e demais constituintes como proteínas, pectina e substitutos do ácido glucurônico (67). A palha de soja geralmente é descartada como resíduo em aterros, incineração ou despejo (MARTELLI-TOSI *et al.*, 2017). No entanto, esse resíduo agrícola tem potencial para ser aproveitado de forma sustentável para obtenção de biocombustíveis, bioenergia e materiais avançados (GONZALEZ *et al.*, 2023).

3.3.3 Caroço de açaí

O açaí é um fruto bacáceo de cor roxa, oriundo do açaizeiro planta nativa da Amazônia Brasileira, e é a espécie mais importante do gênero *Euterpe*, dentre as dez registradas no Brasil e das sete que ocorrem na Amazônia. O açaí é um dos mais importantes produtos do extrativismo nacional e um dos principais responsáveis por dar visibilidade à biodiversidade da Floresta Amazônica. A região Norte do país concentra a maior parte da produção de açaí, com Pará e Amazonas respondendo por 87,5% do total (CONAB, 2022). A área colhida no Brasil cresceu quase 72 mil hectares, saindo de 136 mil hectares em 2015 para 208 mil hectares em 2021, e a produção do fruto saltou de 1 milhão de toneladas para 1,7 milhão de toneladas em 2022 (IBGE, 2022).

A área plantada das cultivares de açaizeiro (*Euterpe oleracea*) em terra firme aumentou 675% nos últimos 12 anos, isso é devido a sementes de qualidade genética superior e práticas de manejo adequadas. Efeitos positivos sobre a geração de renda nas propriedades agrícolas, na qualidade do solo e na conservação da biodiversidade também são registrados (EMBRAPA, 2023).

Com o processamento do açaí é gerado como principal subproduto o caroço, o qual é uma semente oleaginosa. Essa semente (Figura 3) é formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento, que na maturidade é rico em celulose, hemicelulose e lignina.





Fonte: SANTOS (2023)

O fruto do açaí é composto por 10% de polpa e casca e cerca de 90% de caroços (ROSSETTO *et al.*, 2020). Após a retirada da polpa, o caroço apresenta elevados teores de celulose (34-53%), hemicelulose (6-18%), lignina (3–25%) e proteínas (4-7%) (DE LIMA *et al.*, 2019). Além disso, apresenta extrativos (compostos químicos que podem ser removidos com solventes orgânicos ou água), cinzas, voláteis, nitrogênio, carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio (Tabela 2).

Componente	Quantidade (%)			
Extrativo	2,3			
Lignina	37,16			
Cinzas	6,9			
Voláteis	27,2			
Nitrogênio	1,6			
Carbono	48,21			
Hidrogênio	6,69			
Enxofre	0,22			

Tabela 2 - Caracterização de sementes de açaí

Fonte: Sato et al. (2019)

Há uma tendência mundial de aumento do consumo de açaí na produção de alimentos e/ou cosméticos, gerando uma grande quantidade de resíduo. Poranto, há um interesse bioeconômico em agregar valor ao caroço de açaí, visando evitar o acúmulo ou o descarte incorreto, agregando valor à cadeia produtiva (MARTINS *et al.*, 2021).

A elevada quantidade de resíduos gerados pela agroindústria brasileira é um problema, pois o gerenciamento destes materiais muitas vezes acarreta em elevados custos para a sua eliminação/destinação. As técnicas de conversão termoquímica para recuperação de resíduos em energia podem desempenhar um papel fundamental na mitigação dos problemas causados por grandes quantidades de resíduos. Processos de conversão térmica, incluindo pirólise, torrefação, tratamento hidrotérmico, gaseificação e combustão, estão sendo utilizados para a produção de produtos sólidos, líquidos e gasosos de valor agregado (NAQVI *et al.*, 2023).

3.4 PIRÓLISE

A pirólise da biomassa pode ser definida como a decomposição térmica direta da matriz orgânica em condições de ausência de oxigênio, com o objetivo de obter uma matriz de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse processo é irreversível, o que implica na alteração da composição química e do estado físico da matéria orgânica. A palavra "pirólise" tem origem no vocabulário. Em grego, *pyro* significa "fogo" e lise significa "separação" (FAHMY *et al.*, 2020)

A pirólise, como um processo de conversão termoquímica, está ganhando atenção crescente devido à sua capacidade de fornecer uma variedade de produtos na forma de frações gasosas, líquidas (bio-óleo) e sólidas (bio-carvão) (GOKUL *et al.*, 2019; SANAHUJA-PAREJO *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020). Dependendo da taxa de aquecimento e do tempo de residência, a pirólise da biomassa pode ser dividida em três categorias principais: pirólise lenta (convencional), rápida e instantânea, visando principalmente maximizar o rendimento do bio-óleo ou do biocarvão (KAN, STREZOV, EVANS, 2016).

A pirólise lenta, considera a decomposição lenta em baixas temperaturas (até 650 °C) utilizando uma taxa de aquecimento de 1-100 °C.min⁻¹, longos tempos de residência, resultando na produção máxima de bio-carvão (MANYÀ; AZUARA; MANSO, 2018). Pirólise instantânea significa craqueamento térmico em alta temperatura (acima de 800 °C), tempo de reação muito curto (abaixo de 0,5 s) e taxa de aquecimento acima de 1000 °C.s⁻¹, sendo uma técnica importante para a conversão de biomassa em bio-óleo (IGHALO *et al.*, 2022). A pirólise rápida, que é considerada um processo eficaz de liquefação de biomassa sólida, ocorre a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10-200 °C.s⁻¹, este processo é capaz de

converter biomassa em biocombustíveis líquidos densos, fácil de armazenar e transportar (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Os gases principais gerados durante a pirólise da biomassa são dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, metano, etano, etileno, propano, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e amônia (HU; GHOLIZADEH, 2019). Segundo o estudo realizado por Xu, Li e Jiang (2019), o processo de pirólise aprimora o conteúdo volátil da matéria e o poder calorífico do carvão. Adicionalmente, o gás do processo de pirólise promove à degradação da celulose e da hemicelulose.

O produto sólido da pirólise de biomassa é conhecido como biocarvão, apresenta um alto teor de carbono produzido a partir da decomposição parcial ou completa da biomassa componentes, bem como uma fração mineral. As propriedades físicas, químicas e mecânicas do carvão dependem do tipo de matéria-prima e condições operacionais de pirólise. Pirólise lenta produz em média 30% de bio-óleo, 35% de biocarvão e 35% de gás. Na pirólise com temperaturas que variam de 300 a 800 °C favorecem a produção de biocarvão, reduzindo os rendimentos de bio-óleo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

Já o produto líquido obtido do processo de pirólise é conhecido como bioóleo. Esse produto é um líquido orgânico marrom escuro e de boa fluidez, que é produzido pela despolimerização de celulose, hemiceluloses e lignina. Esse óleo é uma mistura complexa de diferentes compostos oxigenados contendo hidroxialdeídos, hidroxicetonas, ácido carboxílicos, compostos com anéis de furano e pirano, compostos fenólicos e fragmentos oligoméricos de polímeros lignocelulósicos (HUANG *et al.*, 2015; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

3.4.1 Pirólise de celulose, hemicelulose e lignina

A compreensão do mecanismo de pirólise de biomassa pode fornecer informações muito importantes para otimização do processo. O mecanismo de pirólise da biomassa é complicado porque a biomassa é composta de celulose, hemicelulose e lignina, além disso a pirólise de cada componente envolve uma rede de reações muito complexa e esses componentes ou seus derivados da pirólise interagem entre si, tornando o processo de pirólise mais complicado (ZHANG *et al.*, 2021b).

Durante o processo de pirólise ocorre interação entre hemicelulose e lignina promovendo a formação de fenol derivados da lignina, ao mesmo tempo que dificulta a geração de hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2011). A lignina também interage significativamente com celulose durante a pirólise, pois a lignina dificulta a polimerização de levoglucosano (1,6 anidro-D-glucose) a partir da celulose, reduzindo assim a formação de biocarvão, enquanto a interação celulose-hemicelulose tem menor efeito na formação e distribuição de produtos de pirólise (HOSOYA; KAWAMOTO; SAKA, 2007).



Figura 4 - Mecanismo Waterloo de decomposição primária da celulose

Fonte: VAN DE VELDEN et al., 2010

As vias de degradação dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) foram estudados separadamente. A decomposição de hemicelulose, geralmente representado pela xilana, ocorre principalmente entre 250 e 350 °C (CHEN *et al.*, 2019), seguida pela decomposição da celulose, que ocorre principalmente entre 325 e 400 °C com levoglucosano (1,6 anidro-D-glucose) como principal produto de pirólise (RICHARDS 1994; STEFANIDIS *et al.*, 2014). Já a lignina é o componente mais estável que se decompõe na faixa de temperatura mais alta de 300–550 °C (WILLIAMS, BESLER, 1996).

A lignina apresenta maior tendência à formação de produto sólido, enquanto a celulose e hemicelulose tendem a se decompor em produtos voláteis a temperaturas superiores a 300 °C. A figura 4 ilustra a via de reação simplificada da pirólise da celulose, que é o mecanismo de Waterloo, no qual as reações de desidrogenação, despolimerização e fragmentação são as principais em diferentes faixas de temperatura.

A fase principal da pirólise da lignina poderia ser descrita como a superposição de formação de carvão, despolimerização, fragmentação e reações secundárias, enquanto todas essas reações ocorrem principalmente a ~500-600 °C (COLLARD; BLIN, 2014), enquanto o biogás molecular (CH₄, CO e CO₂) da pirólise da lignina é formado principalmente a partir da pirólise secundária da lignina em temperaturas acima de 400 °C (WANG et al., 2014). No entanto, um estudo avaliou a reação inicial da pirólise da lignina e mostrou que a lignina sofre uma reação inicial complexa entre 160 e 330 °C com perda significativa de massa (cerca de 20%) e formação de gases moleculares leves (CO₂ e CO) conforme a temperatura atinge 160 °C. Além disso, a reação de polimerização ocorreu entre 160 e 200°C. Depois disso (200-330 °C), a reação de craqueamento da lignina é a principal reação com formação de unidades pesadas e leves no bio-óleo e causando mais perda de massa. Na mesma faixa de temperatura, ocorre reação de amolecimento da lignina mudança da estrutura microscópica da superfície e na evolução do grupo funcional. À medida que a temperatura ultrapassava 330 °C, o estágio inicial de pirólise da lignina termina e entra no estágio de pirólise intenso, com mais oxigênio contido no grupo funcional quebrando e formando pedaços leves de lignina (LI et al., 2020).

Simulação cinética com diferentes tipos de fibras vegetais mostram que a celulose desempenha um papel importante nos parâmetros de Arrhenius, a hemicelulose afeta a estabilidade térmica, enquanto a lignina parece não afetar a degradação da biomassa (ORNAGHI *et al.*, 2019).

3.5 ANÁLISE TÉRMICA

O termo análise térmica é aplicado a qualquer técnica que envolva a medição de uma propriedade específica de um material enquanto a temperatura é controlada (alterada ou mantida) e monitorada. A base da análise térmica inclui teorias macroscópicas da matéria, que consistem em equilíbrio e termodinâmica e cinética irreversíveis. As técnicas tradicionais de análise térmica incluem termometria, calorimetria, análise térmica diferencial (DTA), análise termomecânica (TMA) e análise termogravimétrica (TGA). Nos últimos anos, análises dinâmicas mecânicas e dielétricas (DMA e DEA) também foram incluídas entre as técnicas de análise térmica (CHENG *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2021b). Na tabela 3 estão apresentados os principais métodos de análises térmicas.

Técnica	Fundamento	Equipamento
Termogravimetria - TGA	Variação de massa	Analisados
		termogravimétrico
Análise térmica diferencial -	Variação de	Analisador térmico
DTA	temperatura	diferencial
Calorimetria diferencial de	Variação de Entalpia	Calorímetro Diferencial
varredura - DSC		
Análise Termomecânica - TMA	Variação dimensional	Dilatômetro
	Fonte: Brown (2001)	

Tabela 3 - Principais métodos das análises térmicas

Todos os equipamentos/instrumentos de análise térmica possuem características comuns. A amostra é acondicionada em um recipiente adequado, em seguida colocada em um forno e submetida ao programa de temperatura desejado. Neste procedimento, uma ou mais propriedades da amostra são monitoradas utilizando transdutores adequados que convertem as propriedades em grandezas elétricas, como tensões ou correntes. A variedade de técnicas se deve à variedade de propriedades físicas a serem medidas e à variedade de sensores utilizados (BROWN, 2001).

A análise térmica é uma ferramenta inestimável para obter dados brutos para análise cinética de um processo alvo, por exemplo, processos de cristalização, polimerização, pirólise e decomposição térmica (MURAVYEV; VYAZOVKIN, 2022). Os principais componentes das biomassas, celulose, hemicelulose e lignina, possuem comportamentos térmicos diferentes que podem ser observados através de análises termogravimétricas (TGA). TGA é um método experimental conveniente e mais rotineiramente aplicado para determinação da decomposição térmica e cinética das reações de pirólise (SAADATKHAH *et al.*, 2020), pois avalia o curso de uma reação monitorando a mudança de massa à medida que voláteis ou gases de decomposição são liberados. Esses gases podem posteriormente ser analisados por instrumentos como espectrometria com massa acoplada.

A calorimetria (DSC) é uma ferramenta eficiente para medir as propriedades termodinâmicas fundamentais, como: entalpias, capacidades caloríficas e temperaturas de transições de fase, por meio da medição do fluxo de calor da amostra (VYAZOVKIN, 2002). As duas técnicas, termogravimetria e calorimetria exploratória

diferencial (TG-DSC), combinadas fornecem informações importantes sobre as trocas de calor da amostra quando ela perde massa.

3.5.1 Análise termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TG) é a técnica termo-analítica mais usada para avaliar a decomposição térmica das diferentes biomassas (FELIX *et al.*, 2022). O fundamento da TG consiste no registro da massa da amostra (*m*), em função do tempo (*t*) ou da temperatura (*T*), em atmosfera controlada (CAI *et al.*, 2013). Além disso, a partir da TG é registrada a derivada primeira da curva TG (*dm/dt*) em função do tempo (*t*) ou da temperatura (*T*), conhecida como termogravimetria derivada (DTG).

Para acompanhar a medição das alterações na massa das amostras com a temperatura é utilizada uma termobalança (analisador termogravimétrico), que consiste em uma balança analítica com um forno, com controle através de um computador e programador de temperatura. Esse sistema permite que a amostra seja simultaneamente pesada e aquecida ou resfriada e que os dados de massa, tempo e temperatura sejam registrados (BROWN, 2001). Desta forma é possível determinar mudanças graduais na massa da amostra, determinar temperaturas que caracterizam uma etapa de perda ou ganho de massa e por fim, analisar a cinética da reação térmica da amostra.

Vários estudos utilizaram TG ou DTG para avaliar comportamento cinético de biomassas (JAGTAP; KALBANDE, 2022; AGNIHOTRI; MONDAL, 2023). Geralmente são padronizados tamanhos pequenos de partículas (< 510 µm) para evitar gradientes de temperatura e os efeitos dos fenômenos de transporte (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Além disso, são requeridas pequenas quantidades de amostras (entre 2 e 11 mg), devido ao tamanho do suporte de amostra no equipamento.

Para maior precisão na determinação dos parâmetros cinéticos, segundo Vyazovkin *et al.* (2011), é necessário a utilização de pelo menos três taxas de aquecimento inferior a 20 °C.min⁻¹, pois a utilização de taxas maiores que 20 °C.min⁻¹ pode causar um gradiente de temperatura dentro da partícula, o que afeta a modelagem cinética (WHITE *et al.*, 2011).

3.5.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A técnica de termogravimetria derivada produz a primeira derivada da curva termogravimétrica em relação ao tempo ou à temperatura: dm/dt = f (T ou t). Com o objetivo de aprimorar a interpretação e a representação visual das curvas de TGA, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada dessas curvas, facilitando a compreensão de cada fase, já que elas exibem picos associados a cada mudança na massa, proporcionando uma precisão aprimorada na faixa de temperatura e identificando o ponto em que a taxa de decomposição atinge seu máximo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

3.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (*Differencial Scanning Calorimetry, DSC*) é outro método bastante utilizado para análise térmica de biomassas. Na DSC as medições são realizadas em uma célula de fluxo de calor. A amostra (contida no portaamostra) e a referência (porta-amostra vazio) ficam em plataformas elevadas formadas por um disco termoelétrico que atua como o principal meio de transferência de calor (Figura 5). Após as amostras são submetidas a uma programação controlada de temperatura, e o comportamento diferencial da amostra e da referência é usado para determinar as propriedades térmicas da amostra (MENCZEL; PRIME, 2009). Desta forma é possível detectar efeitos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (liberação de calor), medir a capacidade calorífica específica (cp) e determinar áreas de pico (entalpias de transição e reação).


Figura 5 - Esquema de TG-DSC simultâneos

Fonte: Chen et al. (2014)

Os estudos que utilizam TG ou DTG analisam o perfil de massa e taxa de perda de massa da decomposição térmica das biomassas, já a utilização de DSC analisam perfil do fluxo de calor (PECCHI et al., 2020a), análise da interferência da água no fluxo de calor (CAI; LIU, 2007), determinação da capacidade calorífica específica, cp (LOPES; TANNOUS, 2022), entalpia de reação, HR (PECCHI *et al.*, 2020b).

Para caracterização as biomassas são utilizadas dados termogravimétricos e assim investigar a energia ativada aparente (Ea) associada ao processo de decomposição da matéria-prima lignocelulósica durante o processo de pirólise. Sendo a energia de ativação a energia necessária para excitar os reagentes ao estado ativo onde ocorre a reação. Essa energia é usada para quebrar as ligações necessárias e criar um complexo de estado ativo ou de transição que sofre reações adicionais de forma independente (TRUHLAR, 1978).

3.6 ESTUDOS CINÉTICOS

Produtos obtidos por pirólise (bio-carvão, bio-óleo e gases) são gerados como resultado de inúmeras reações paralelas independentes com diferentes energias de ativação usando uma função de distribuição gaussiana (CHEN; ZHANG; WU, 2016).

O estudo cinético de pirólise de biomassas lignocelulósicas é importante para o desenvolvimento de processos, avaliação de viabilidade, otimização de reatores e condições de processo. Ao estudar a cinética de pirólise de materiais lignocelulósicos, as alterações na energia de ativação obtidas pelos métodos isoconversionais são importantes para caracterizar a reação de pirólise e desenvolver modelos matemáticos. A energia de ativação variável é conhecida como energia de ativação efetiva (ARENAS; NAVARRO; MARTÍNEZ, 2019). No entanto, a variação e a complexidade das reações envolvidas no processo de pirólise dificultam o desenvolvimento de um modelo cinético em que todas estas reações são consideradas. Portanto, modelos matemáticos considerando hipóteses simplificadoras são comumente empregados no estudo da pirólise (NYAZIKA et al., 2019).

3.6.1 Métodos isoconversionais

O método isoconversional é uma técnica amplamente utilizada em estudos de cinética, especialmente em processos de decomposição térmica. Ele serve para examinar como a taxa de uma reação química varia em função da temperatura, sem a necessidade de adotar um modelo reacional específico. Isso o torna valioso para determinar parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (VYAZOVKIN, 2017). Nos métodos isoconversionais, a taxa de conversão de uma substância é medida em diferentes temperaturas. A conversão (α) é definida como a fração do material que reagiu em um dado momento. Esses métodos examinam a variação da taxa de conversão ($d\alpha/dt$) com a temperatura para diferentes valores de conversão (α), permitindo a obtenção da energia de ativação (E_a) de forma independente do modelo reacional (MURAVYEV e VYAZOVKIN, 2022).

A tabela 4 mostra os principais métodos isoconversionais utilizados para modelagens cinéticas de degradação térmica.

Método	Equação	Referência
Kissinger	$n\left(\frac{\beta}{T_{max}^{2}}\right) = \ln\left(\frac{A_{max}R}{E_{a max}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a}}{RT_{max}}$	Kissinger, 1957
Elder	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^{2}}\right) = \ln\left(\frac{A_{max}R}{E_{a max}}\right) - \frac{E_{a}}{RT_{max}} + \ln \Phi_{m}$	Elder, 1985
Flynn-Wall-Ozawa	$\log\beta = \log\left(\frac{AE_{a}}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567\frac{E_{a}}{RT}$	Ozawa, 1965; Flynn-Wall, 1966
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{da}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT}$	Friedman, 1964
Achar	$\ln\left(\frac{1}{f\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_{a}}{RT_{m}}$	Achar, 1966
Coats-Redfern	$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T_{m}^{2}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_{a}\beta}\right) - \frac{E_{a}}{RT_{m}}$	Coats e Redfern, 1964
Coats-Redfern modificado	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$	Braun et al., 1991
Augis-Bennett/Boswell	$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\rm m}}\right) = -\frac{E_{\rm a}}{RT_{\rm m}} + \text{constante}$	Augis e Bennett, 1978; Boswell, 1980
Matusita-Sakka	$\ln\left(\frac{\beta^{n}}{T_{p}^{2}}\right) = -\frac{mE_{a}}{RT_{p}} + \text{constante}$	Matusita e Sakka, 1980
Crane	$\frac{\mathrm{dln}\beta}{\mathrm{d}(\frac{1}{\mathrm{T_m}})} = -(\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{nR}} + 2\mathrm{T_m})$	Crane, 1973

|--|

Adapatado de Zhang, 2021.

3.6.2 Cinética da degradação

Na análise da degradação térmica de materiais, podemos identificar parâmetros cinéticos essenciais, como a energia de ativação (*Ea*), que representa a energia mínima para ativar os reagentes, e o fator pré-exponencial (*A*), indicando o número de colisões por unidade de tempo com orientação adequada para iniciar a reação. Compreender esses parâmetros em conjunto com as propriedades térmicas é crucial para estimar o comportamento térmico dos materiais analisados. (POLETTO *et al.*, 2010).

O estudo da cinética de degradação envolve a determinação do grau de conversão da decomposição/taxa de perda de massa (α), calculado através da Equação 1 (BIANCHI *et al.*, 2010)

$$\alpha = \frac{m_0 - m_f}{m_0 - m_f} \tag{1}$$

Considerando m_0 como a massa inicial, m como a massa em cada momento a uma temperatura T e m_f como a massa final do experimento, a taxa de conversão em uma reação cinética é expressa pela Equação 2 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{2}$$

Na equação, k(T) é a constante de velocidade da reação dependente da temperatura, enquanto $f(\alpha)$ descreve a conversão da reação. Ao substituirmos k(T) pela equação de Arrhenius ($k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$) obtemos a expressão fundamental na qual os métodos analíticos se baseiam para calcular os parâmetros cinéticos usando os resultados de TGA, como descrito na Equação 3 (BIANCHI *et al.*, 2010).

$$\frac{d\alpha}{dt} = Aexp(-\frac{Ea}{RT})f(\alpha)$$
(3)

Onde A representa o fator de frequência, *Ea* é a energia de ativação, R é a constante dos gases, e T é a temperatura absoluta. Diferentes métodos podem ser empregados para calcular os parâmetros cinéticos, frequentemente realizados por meio de aproximações diferenciais ou integrais.

De acordo com Sbirrazzuoli (2009), ao realizar uma análise não isotérmica nos dados de TG, a temperatura durante o procedimento é controlada por meio de uma taxa de aquecimento constante, caracterizada pela variação da temperatura ao longo do tempo, definida como β =*dT/dt*. Geralmente, β é empregado na faixa de 1 a 60 °C.min⁻¹.

Para reações não isotérmicas, o comportamento cinético do sistema pode ser reescrito incorporando a taxa de aquecimento na Equação 3, resultando na taxa de decomposição em relação à temperatura, conforme expresso na Equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} exp(-\frac{Ea}{RT})f(\alpha)$$
(4)

Da equação 4, é viável empregar uma variedade de modelos matemáticos

(métodos de cálculo) para estabelecer os parâmetros cinéticos no processo de pirólise.

3.6.3 Modelos matemáticos

O principal objetivo do processo de pirólise é a conversão da maior parte possível do material de entrada. O processo também é buscado para obter o maior rendimento possível de uma fração selecionada. Para atingir estes objetivos é necessário conhecer o comportamento dos fenômenos que fazem parte do processo, os fatores que afetam o processo e a intensidade do seu impacto. Para tanto, são comumente realizados estudos experimentais e computacionais, sendo os testes experimentais utilizados para validar o modelo matemático, que é então utilizado para análises de multiparâmetros. Portanto, a pesquisa não precisa mais ser realizada experimentalmente, e assim os custos gerais são significativamente reduzidos. Desta forma, um modelo matemático validado torna-se uma ferramenta de engenharia confiável (KACZOR; BULIŃSKI; WERLE, 2020).

A pesquisa em modelagem matemática da pirólise de biomassa pode ser dividida em três grupos, sendo o primeiro de modelos matemáticos que descrevem detalhadamente os fenômenos de decomposição térmica da biomassa, simultaneamente representando brevemente a geometria do sistema (GRØNLI; MELAAEN, 2000), outro de modelos que simplificam a descrição do processo de pirólise, mas levando em consideração os detalhes do fluxo multifásico de biomassa e gases (YU *et al.*, 2015) e modelos focados em mudanças nas condições de transferência de calor através de uma partícula de biomassa de geometria simples (SORIA *et al.*, 2017).

O processo termoquímico de pirólise envolve diversos fenômenos físicos e químicos complexos e cada um desses fenômenos devem ser descritos por uma equação adequada em um modelo matemático (KACZOR; BULIŃSKI; WERLE, 2020). Utilizando dados da termogravimetria (TG/DTG), diferentes métodos matemáticos foram elaborados para descrever a cinética de reação da pirólise, entre eles encontram-se os métodos isoconversionais de Kissinger (1957), Friedman (1964), Ozawa (1965); Flynn e Wall (1966), Coats-Redfern modificado (BRAUN *et al.*, 1991), Vyazovkin (1997) e Starink (2003).

3.6.4 Método de Kissinger

Este método, introduzido por Kissinger em 1957, emprega a técnica de integração por partes sucessivas para derivar a equação relacionada à temperatura de máxima taxa de perda de massa (α). A energia de ativação é determinada no ponto onde a taxa de reação é máxima, considerando diferentes taxas de aquecimento. Uma das vantagens desse método é sua capacidade de lidar com um número ilimitado de etapas. A equação 5 representa o modelo utilizado por Kissinger:

$$ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^{2}}\right) = ln\left(\frac{A_{max}R}{E_{a\,max}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a}}{RT_{max}}$$
(5)

A energia de ativação está diretamente relacionada ao coeficiente angular da reta obtida a partir do gráfico de $ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_{max}}$. Ao aplicar uma constante de conversão, obtemos uma linha reta com uma inclinação de $-\frac{E_a}{T_{max}}$, e o ponto de interseção fornece o valor pré-exponencial A_{max} . A função $g(\alpha)$ é derivada da tabela de mecanismos, selecionando a função que melhor se correlaciona com os resultados experimentais. A discussão detalhada sobre a tabela de mecanismos e suas respectivas funções será realizada posteriormente no tópico do modelo Master Plot.

3.6.5 Método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método de Flynn-Wall-Ozawa foi introduzido independentemente por Ozawa (1965) e por Flynn e Wall (1966), e opera com a integral da temperatura, denotada por $g(\alpha)$, como descrito na Equação 6.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT$$
(6)

O componente à direita da Equação 6 não possui uma solução analítica precisa e pode ser estimado pela Equação 7. Ozawa (1965) empregou a aproximação de Doyle (1961) para calcular p(x) através do $log_{10}p(x)$, como ilustrado na equação 8.

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \tag{7}$$

$$logp(x) = -2,315 \frac{0,4567E_a}{RT}$$
(8)

Na qual, p(x) representa a aproximação da integral de temperatura, necessária aos métodos

isoconversionais integrais.

A partir da Equação 7, ao aplicar o logaritmo na base 10 em ambos os lados da equação, obtem-se o resultado apresentado na Equação 9:

$$\log g(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{\beta R}p(x)\right)$$
(9)

Ao empregar as propriedades dos logaritmos e rearranjar a equação 9, obtemse a equação 10:

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)} + \log p(x)\right)$$
(10)

Assim, ao empregar a aproximação de Doyle conforme descrita na Equação 8, tem-se finalmente à Equação 11:

$$log\beta = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567\frac{E_a}{RT}$$
(11)

Conforme destacado por Ozawa (1965), a aproximação de *Doyle*, delineada na Equação 8, revela-se eficaz para $x \ge 20$, onde x = Ea/RT. Além disso, em 1966, Flynn e Wall demonstraram a viabilidade de aplicar a aproximação de Doyle também na faixa de $20 \le x \le 60$. Esses pesquisadores introduzem o termo $+0,4567(E_a/RT)$ para a faixa de $-60 \le x \le -20$, resultando em valores negativos de *x* além da inversão do sinal da desigualdade.

Para casos em que x<20, a aproximação pode não fornecer uma descrição satisfatória dos dados experimentais conduzidos (VYAZOVKIN; DOLLIMORE, 1996). Para essa categoria, são necessários métodos mais precisos para estimar os parâmetros cinéticos, incluindo aproximações aprimoradas para p(x) e técnicas capazes de calcular a integral de temperatura sem incorrer em erros significativos quando x<20.

3.6.6 Método isoconversional de Friedman

O método empregado baseia-se no modelo não isotérmico isoconversional (FRIEDMAN, 1964), também conhecido como método livre (*model-free*), pois possibilita a determinação dos parâmetros cinéticos sem exigir conhecimento prévio dos mecanismos da reação (RIBEIRO, 2017), através de um conjunto de testes experimentais que abrangem diversas taxas de aquecimento.

De acordo com Xavier (2016), os modelos isoconversionais partem do princípio de que a reação segue uma ordem de primeira e a energia de ativação é estabelecida com base na ideia de que a variação de temperatura resultante de uma mudança na taxa de aquecimento está correlacionada com a energia de ativação do processo, ao comparar duas ou mais curvas em um mesmo nível de conversão. Esses modelos isoconversionais podem ser tratados por meio de dois métodos distintos, diferenciais ou integrais, para determinar os parâmetros cinéticos.

Na equação 12 tem-se a representação do método diferencial de Friedman:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{da}{dT}\right) = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$
(12)

Ao realizar o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 12, obtem-se à Equação 13, a qual descreve o método de Friedman:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{da}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT}$$
(13)

De acordo com Navarro (2015), o método de Friedman pressupõe que a função de conversão $f(\alpha)$ permanece inalterada, o que significa que a degradação da biomassa é determinada exclusivamente pela taxa de perda de massa e não é influenciada pela temperatura.

3.6.7 Método de Coats-Redfern Modificado (CRM)

O método de Coats-Redfern Modificado (BRAUN *et al.*, 1991), também conhecido como Método Kissinger-Akira-Sunose (KAS) (RUEDA-ORDÓÑEZ *et al.*, 2015), opera com a integral de k(T) em relação ao tempo (Equação 14), uma

característica distintiva em comparação com outros métodos isoconversionais integrais, nos quais é utilizada uma aproximação de p(x) para resolver a integral da temperatura.

$$g(\alpha) = \int_0^t k(T)dt \tag{14}$$

Em tal equação, k(T) representa a expressão de Arrhenius em relação à temperatura. A proposta de Braun et al. (1991) envolve a integração de k(T) com relação ao tempo, variando de 0 a t, com base nos parâmetros cinéticos da reação (A, E_a), na constante (R), na temperatura (T) e na taxa de aquecimento (β), levando em conta a lei de Arrhenius, conforme indicado na Equação 15. O termo à direita dessa equação representa a aproximação assintótica de Coats e Redfern (1965) para a integral de $f(\alpha)$. Ao substituir o lado esquerdo dessa mesma equação pela Equação 7 e reorganizá-la, obtém-se a Equação 16.

$$\int_0^t k(T)dt = \left(\frac{ART^2}{\beta E_a}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
(15)

$$\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T^2\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)}\right) = \left(\frac{AR}{E_a}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
(16)

Ao utilizar o logaritmo natural em ambas as partes da Equação 16, obtemos a Equação 17:

$$\ln\left(\frac{\beta g(\alpha)}{T^2\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)}\right) = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT}$$
(17)

Dado que a energia de ativação possui valores substanciais na faixa de 105 J.mol⁻¹, o termo ($2RT/E_a$) se aproxima numericamente de zero. Assim, alcançamos a expressão final do método, conforme demonstrado pela Equação 18.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$$
(18)

3.6.8 Método das Master Plots

Os métodos isoconversionais apresentados até o momento fornecem informações exclusivamente sobre a energia de ativação. Contudo, para obter um entendimento abrangente do processo cinético envolvido na decomposição térmica das biomassas, é crucial também obter dados sobre o fator pré-exponencial e a função de conversão, seja diferencial ($f(\alpha)$) ou integral ($g(\alpha)$). Vyazovkin et al. (2011) enfatizaram que o Método das Master Plots é a abordagem mais apropriada para determinar o modelo de reação para a termoconversão da biomassa. Durante a decomposição térmica da biomassa, diversos fenômenos podem ocorrer, conforme observado por Khawam et al. (2006) e Vyazovkin et al. (2011). Esses fenômenos podem envolver processos difusivos, mudanças na área superficial, bem como reações de diferentes ordens, como de primeira ordem ou ordem N, conforme discutido por Lopes (2016) e ilustrado na Tabela 5 adaptada de Poletto et al. (2012).

Mecanismo	Símbolo	f(α) – Forma	g(α) – Forma integral	
		diferencial		
-	Ordem o	le reação química		
Primeira ordem	F1	$(1-\alpha)$	$ln(1-\alpha)$	
Segunda ordem	F2	$(1 - \alpha)^2$	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	
Terceira ordem	F3	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{1/2\alpha(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$	
Difusão				
Unidimensional	D1	$\frac{1/2}{\alpha}$	α^2	
Bidimensional	D2	$\frac{-1}{\ln\left(1-\alpha\right)}$	$ln(1-\alpha) - \alpha ln(1-\alpha) + \alpha$	
Tridimensional	D3	$\frac{3/2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}$	$1 - 2(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} + (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	
Equação de Ginstling Brounshtein	D4	$\frac{3/2}{(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}-1}$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}(1-\alpha)^{\frac{4}{3}} - \frac{1}{2}\alpha$	

Tabela 5 - Funções de conversão diferencial $f(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$ (Mecanismos)aplicadas a reações em fase sólida

Taxas sigmodais				
Unidimensional	L1	1	α	
Contração de área	L2	$2(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	
Contração de volume	L3	$3(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	
Nucleação aleatória bidimensional	R2	$2(1-\alpha)ln(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-ln(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$	
Nucleação aleatória Tridimensional	R3	$3(1-\alpha)ln(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	$-ln(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$	
Nucleação exponencial				
Lei da Potência, n = 1/2	P(1/2)	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$	
Lei da Potência, n = 1/3	P(1/3)	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	$\alpha^{\frac{1}{3}}$	
Lei da Potência, n = 1/4	P(1/4	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$	$\alpha^{rac{1}{4}}$	

Fonte: Adaptado de Poletto et al. (2012)

Portanto, para determinar o mecanismo que melhor represente o processo de decomposição térmica, a Confederação Internacional de Análises Térmicas e Calorimétricas (KOGA *et al.*, 2023) sugere o emprego do método integral das Master Plots, conforme recomendado por Vyazovkin *et al.* (2011).

Segundo as observações de Sánchez-Jiménez (2013), esse método representa uma das abordagens mais simples e diretas para identificar a função de conversão associada ao processo de decomposição térmica.

O método das Master Plots integrais fundamenta-se nas equações 6 e 7, tomando α =0,5 como ponto de partida (conforme indicado por Gotor et al., 2000), o que leva à derivação da Equação 19.

$$g(0,5) = \frac{AE}{BR} p(x_{0,5})$$
(19)

Para derivar as Master Plots, a relação entre as Equações 6 e 19 é calculada, resultando na Equação 20, que constitui a expressão fundamental do método integral. Nessa equação, $g(\alpha)/g(0,5)$ representa as Master Plots teóricas, enquanto p(x)/p(x0,5) indica as Master Plots experimentais.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{\frac{AE_a}{\beta R} p(x)}{\frac{AE_a}{\beta R} p(x_{0,5})} = \frac{p(x_\alpha)}{p(x_{0,5})}$$
(20)

Por último, as curvas (Master Plots) teóricas e experimentais são confrontadas graficamente em relação à conversão, visando determinar a função de conversão que mais se ajusta à decomposição térmica da biomassa. A concordância entre a Master Plot teórica e a experimental é alcançada quando ambas apresentam comportamento semelhante ao longo de toda a faixa de conversão, conforme destacado por Gotor *et al.* (2000).

3.6.9 Estudos cinéticos dos métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman e Coats-Redfern modificado realizados com as biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja

A aplicação de métodos isoconversionais em estudos foi realizada utilizando biomassa de caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja (Tabela 6). Contudo, mesmo que existam estudos que utilizem esses métodos com essas três biomassas, não foram encontradas aplicações do método de Kissinger para caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja, assim como do método de Coats-Redfern para sabugo de milho e palha de soja. Além disso, é importante enfatizar a relevância do presente trabalho devido às variações entre cultivares e parâmetros aplicados nas análises, como taxas de aquecimento, faixa de temperatura do TG e preparo de amostras.

	Método	Referência
Caroço de açaí		
	Flynn-Wall-Ozawa	Oliveira et al., 2023
	Friedman	Oliveira et al., 2023
	Coats-Redfern Modificado	Oliveira et al., 2023
	Flynn-Wall-Ozawa	Santos, 2022
Sabugo de milho		
	Flynn-Wall-Ozawa	Khalid et al., 2024
	Friedman	Khalid et al., 2024
	Flynn-Wall-Ozawa	Farias et al., 2020

 Tabela 6 - Estudos realizados utilizando métodos isoconversionais nas biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja

	Flynn-Wall-Ozawa	Phuakpunk et al., 2020
	Friedman	Phuakpunk et al., 2020
	Friedman	Aboyade et al., 2011
	Flynn-Wall-Ozawa	Singh et al., 2021
	Friedman	Singh et al., 2021
	Flynn-Wall-Ozawa	Singh e Sawakar, 2021
	Flynn-Wall-Ozawa	Sittisun et al., 2015
Palha de soja		
	Flynn-Wall-Ozawa	Agnihotri e Mondal, 2023
	Friedman	Agnihotri e Mondal, 2023
	Flynn-Wall-Ozawa	Jagtap e Kalbande, 2022
	Flynn-Wall-Ozawa	Huang et al., 2016
	Flynn-Wall-Ozawa	Miranda et al., 2013

3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DE REVISÃO BIBLIGRÁFICA

A produção de bio-óleo a partir da vasta diversidade de resíduos agrícolas no Brasil é de extrema importância no contexto nacional, pois aproveita recursos que ainda não foram plenamente explorados comercialmente (SANTOS, 2021). Embora existam estudos preliminares sobre a utilização de biomassa como caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja (Tabela 6), ainda há espaço para explorar comercialmente essas matérias-primas. Para que a produção de bio-óleo se torne uma realidade viável, é fundamental obter parâmetros cinéticos precisos dessas biomassas, o que pode ser alcançado por meio de métodos isoconversionais, como os apresentados neste trabalho. A caracterização cinética é a primeira etapa crucial para desenvolver processos eficientes de conversão térmica, permitindo o uso otimizado dos resíduos agrícolas para gerar energia renovável, reduzir a dependência de combustíveis fósseis e promover a sustentabilidade econômica e ambiental no país.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as especificações dos materiais e das biomassas, a descrição dos procedimentos e as metodologias utilizadas para obtenção dos dados experimentais de caracterização e cálculos de modelos matemáticos.

As biomassas utilizadas para o estudo foram sabugo de milho, palha de soja e caroço de açaí. Sendo o sabugo de milho cedido pela agricultura local de Novo Horizonte do Sul-MS. A palha de soja foi fornecida pela agricultura local de Toledo-PR. Enquanto o caroço de Açaí foi fornecida pela agricultura local da comunidade de Bailique localizada no estado do Amapá.

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS DE BIOMASSA

Para a obtenção da matéria prima sabugo de milho, previamente realizou-se a limpeza do material para retirada de impurezas, posteriormente foi triturado (Triturador de milho, TMCT-8) para padronizar o tamanho das partículas (2 a 4,75 mm). O sabugo foi seco em 105 °C por 24h em estufa. A redução do tamanho de partículas das biomassas foi realizada em um moinho de facas (Tecnal, modelo Te-631/4) e posteriormente peneiradas em peneira Mesh 42 (355µm).

Já para a obtenção da palha de soja, foi utilizada toda a planta com as cascas das vagens, exceto os grãos. A palha foi seca em 105 °C por 24h em estufa, após foi submetido a redução das partículas em moinho de facas (Tecnal, modelo Te-631/4) e posteriormente peneiradas em peneira Mesh 42 (355µm).

O caroço de açaí foi seco em 105 °C por 24h em estufa. Após os caroços foram moídos em um moinho de facas (Tecnal, modelo Te-631/4) e posteriormente peneiradas em peneira Mesh 42 (355µm).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS

4.2.1 Análise elementar

Os percentuais totais de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CNH) foram determinados em triplicata nas biomassas de caroço de açaí, sabugo de milho e palha

de soja. As análises de constituição elementar foram realizadas no Laboratório Central de Química Analítica da Universidade Rei Abdullah de Ciência e Tecnologia (*Analytical Chemistry Core Lab* – KAUST) em Thuwal, Arábia Saudita. O equipamento utilizado foi o Analisador Elementar Orgânico (Thermo Fisher, modelo Flesh2000), seguindo procedimento de análise da Norma ASTM D3172-89 (1997).

O teor de oxigênio foi determinado no modo de pirólise utilizando um cromatógrafo à gás com detector de condutividade térmica (Agilent Technologies, modelo: 7890A). As amostras, em pó e secas, foram pesadas e seladas em cápsulas de prata. Essas cápsulas foram então submetidas a pirólise rápida em um reator contendo carbono revestido de níquel a 800 °C, transformando o oxigênio da amostra em CO. Um fluxo de hélio conduz os subprodutos da pirólise através de um meio de adsorção para remover halogênios, seguido pela separação de CO em uma coluna de cromatografia gasosa antes da detecção por um detector de condutividade térmica.

4.2.2 Determinação de umidade e cinzas

O teor de umidade das amostras foi deteminado em estufa à 105 °C, conforme normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 1985).

As cinzas foram determinadas em mufla a temperatuda de 550 °C até a obtenção apenas de resíduo mineral, seguindo o método descrito pela norma da A.O.A.C. (THIEX *et al.*, 2012).

4.2.3 Composição de Celulose, Hemicelulose e Lignina

4.2.3.1 Teor de extrativos

O teor de extrativos foi determinado usando o método do Soxhlet de acordo com as diretrizes da metodologia T 264 cm-97 (TAPPI, 1997). Para isso, 5 g de cada amostra de biomassa (com partículas menores que 0,4 mm - 40 mesh) foram pesadas e adicionado 200 mL de solvente (mistura de ciclohexano e etanol (2:1)). O processo de extração foi realizado por 8 h, mantendo o líquido em ebulição. Em seguida, o material foi transferido para um funil de Büchner para remover o excesso de solvente por sucção e lavado com etanol. Em seguida, o material retornou ao Soxhlet com 200 mL de etanol (95%) por 4 h. Após a extração, o excesso de solvente foi removido com

água destilada e adicionados 500 mL de água destilada fervente, e aquecido em banho-maria por 1 h. Após esse período, o material foi filtrado com 500 mL de água fervente e deixado secar completamente em temperatura ambiente. O teor de extrativos foi calculado utilizando a Equação 21.

Teor de extrativos (%) =
$$\frac{m_a - m_d}{m_a} \times 100$$
 (21)

Sendo:

ma – massa da amostra antes da extração (g);

m_d – massa da amostra seca depois da extração (g).

4.2.3.2 Lignina insolúvel

A quantificação do teor de lignina foi conduzida de acordo com as diretrizes estabelecidas na norma TAPPI T222 om-02 (TAPPI, 2006). Para isso, 1 g da amostra seca sem os extrativos foi transferida para um almofariz e adicionado gradualmente 15 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 72%). A mistura foi cuidadosamente macerada até alcançar um máximo desfibramento, sendo então deixada em reação por 2 h. Após este período, foi adicionado na mistura 575 mL de água (para diluir o ácido a 3%), seguido de aquecimento por 4 h a partir do ponto de fervura. Após o resfriamento, a lignina insolúvel em ácido foi filtrada sob vácuo e lavada com água quente e, em seguida, seca a 105 °C por 12 horas antes de ser pesada novamente. O filtrado foi armazenado na geladeira e protegido da luz para análise subsequente da lignina solúvel. A porcentagem de lignina insolúvel foi determinada utilizando a Equação 22.

Teor de Lignina Insolúvel (%) =
$$\frac{m_{LK}}{m_i} \times 100$$
 (22)

Onde:

m_{LK} – massa de lignina insolúvel seca (g);

m_i – massa de amostra inicial livre de umidade (g).

4.2.3.3 Lignina Solúvel

O método utilizado foi descrito por Lin e Dence (1992) como parte do procedimento Tappi UM-250. O filtrado retido da etapa de lignina insolúvel foi utilizado

para determinar a lignina solúvel por meio de espectrofotometria UV-VIS. A absorbância foi medida a 205 nm, utilizando H₂SO₄ 3% como branco da solução. O teor de lignina foi então calculado conforme a Equação 23.

$$Lignina \left(\frac{g}{L}\right) = \frac{Abs}{b \times a}$$
(23)

Onde:

Abs – é o valor da absorbância em 205 nm;

b - 1 (caminho de luz em cm);

 $a - 110 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (absortividade).

4.2.3.4 Holocelulose

A holocelulose, composta por celulose e hemicelulose, foi obtida através do processo de deslignificação (BROWNING, 1967). Inicialmente, 5 g da amostra seca e livre de extrativos foi adicionada em um Erlenmeyer contendo 100 mL de água destilada, e aquecidos em banho-maria a 75 °C. Após, foi adicionado 2 mL de ácido acético e 3 g de clorito de sódio, e o sistema mantido em reação por 1 h, com o Erlenmeyer tampado para evitar a perda de gás formado durante a reação. Após esse período, foram adicionados mais 2 mL de ácido acético e 3 g de clorito de sódio, e o processo foi repetido mais duas vezes, com intervalos de 1 h entre cada adição. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em um funil de Büchner e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse uma coloração esbranquiçada e o pH do filtrado fosse igual ao da água inicial. Por fim, o material foi seco em estufa a 105 °C por 6 h e pesado para determinar o teor de holocelulose, conforme a Equação 24 (NETO, 2012; OLIVEIRA, 2021; PAULO *et al.*, 2010).

$$Holocelulose (\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$
(24)

No qual:

 m_i - massa inicial livre de umidade e extrativos;

*m*_f - massa final.

4.2.3.5 Teor de celulose e hemicelulose

O teor de celulose e hemicelulose foi determinado conforme a metodologia descrita por Oliveira (2021) e Paulo *et al.* (2010). 1 g da amostra de holocelulose seca foi transferida para um Erlenmeyer, seguida da adição de 15 mL de hidróxido de sódio 17,5% (m/v). O Erlenmeyer foi vedado e agitado constantemente por 10 min. Após isso, adicionou-se 40 mL de água destilada e procedeu-se à filtração. O resíduo fibroso foi lavado com água destilada até pH neutro e, em seguida, a amostra foi seca a 105 °C por 6 h. O teor de celulose foi então calculado utilizando a Equação 25.

$$celulose (\%) = \frac{m_c}{m_H} * 100$$
(25)

Onde:

 m_c – massa de celulose seca (g);

 m_H – massa de holocelulose inicial seca (g).

O teor de hemicelulose foi calculado pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose, conforme indicado pela Equação 26.

$$Hemicelulose (\%) = Holocelulose(\%) - celulose(\%)$$
(26)

4.3 ANÁLISES DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DAS BIOMASSAS

4.3.1 Análise Termogravimétrica não isotérmica

As análises termogravimétricas das biomassas de sabugo de milho, palha de soja e caroço de açaí foram realizadas no Laboratório Central de Química Analítica da Universidade Rei Abdullah de Ciência e Tecnologia (*Analytical Chemistry Core Lab – KAUST*) em Thuwal, Arábia Saudita. Para os experimentos foi utilizado um analisador termogravimétrico simultâneo (TA Instruments, modelo DSC-TGA Discovery SDT650) sob fluxo contínuo de nitrogênio gasoso (N₂) de pureza 99,999%, a taxa de vazão de 30 mL.min⁻¹. Os ensaios não isotérmicos foram executados em temperaturas de aproximadamente 30 até 900 °C, contendo patamares isotérmicos de 30 min cada nas

temperaturas de 110 e 900 °C, além disso, foram aplicadas as seguintes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20°C.min⁻¹.

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos foram considerados taxas de perda de massa (α) entre 10 e 90%.

4.4 APLICAÇÃO DOS MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS

4.4.1 Estudos termocinéticos

Com a obtenção dos resultados das curvas termogravimétricas nãoisotérmicas, foram realizados os tratamentos necessários para aquisição dos dados cinéticos. A partir desses dados, por meio dos estudos termo cinéticos foi possível determinar o mecanismo de reação e os parâmetros cinéticos: energia de ativação (*E*_a) e fator pré-exponencial (*A*), conforme Reinehr et al. (2021), com modificações. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ e intervalo da taxa de perda de massa (*a*) de 0,1 a 0,9 (com variação de 0,1). Esses estudos foram calculados e simulados com o auxílio dos programas computacionais Microsoft Excel[®] e PyCharm[®], onde foram resolvidas EDOs de primeira ordem utilizando a rotina ODEINT da biblioteca SciPy juntamente com as bibliotecas NumPy e Pandas.

Os passos para a determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição estão apresentados na figura 6.

As energias de ativação foram determinadas através da aplicação dos métodos isoconversionais, sendo utilizados os métodos de Kissinger (1957), Ozawa (1965), Flynn-Wall (1966), Friedman (1964) e Coats-Redfern modificado (Braun et al., 1991).



Figura 6 - Etapas para a determinação e avaliação dos parâmetros cinéticos

4.4.2 Método de Kissinger

O método desenvolvido por Kissinger (1957) emprega a técnica de integração por partes para derivar uma equação baseada na temperatura que descreve o pico de maior perda de massa. A energia de ativação é determinada no ponto em que a taxa de reação é máxima, considerando diferentes taxas de aquecimento. Com esse modelo é possível obter apenas uma curva linearizada, a qual é possivel obter valores de energia de ativação e fator pré-exponencial baseado nos pontos máximos conforme mostrado na equação 5.

Para a realização dos cálculos do modelo de Kissinger foram utilizados os dados de temperatura e taxas de perda de massa para as taxas de aquecimento (β) em K.s⁻¹, variando de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹. A energia de ativação foi obtida através da inclinação da linha de $ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) \times \frac{1}{T_{max}}$ o qual o valor é igual ao termo $-\frac{E_a}{T_{max}}$, já o valor do fator pré-exponencial A_{max} é obtido através da interseção com o eixo y. A função $g(\alpha)$ é derivada da tabela 4, onde após calculada mostrou qual mecanismo (função de conversão) possui melhor correlação com a curva experimental utilizando o método de Master plots.

$$ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^{2}}\right) = ln\left(\frac{A_{max}R}{E_{a\,max}g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a}}{T_{max}}$$
(5)

4.4.3 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

A energia de ativação (E_a) foi calculada utilizando o método de Ozawa (1965) e Flynn-Wall (1966), adaptado por Opfermann e Kaisersberger (1992), conforme equação 27.

$$ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln[g(\alpha)] - 5,3305 + 1,052\frac{E_a}{RT}$$
(27)

Para implementar o método foram adotadas taxas de aquecimento (β) em K/s, variando de 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹, Primeiramente, calculou-se o ln β , posteriormente, os valores de *T*⁻¹ em *K*⁻¹ foram selecionados para as quatro taxas de aquecimento em 9 níveis de taxa de perda de massa (α =0,1 a α =0,9), gerando 36 pontos de temperaturas (*K*⁻¹). A figura 7 ilustra os passos para uma melhor compreensão.



Figura 7 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método Ozawa-Flynn-Wall

Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

Sequencialmente ao cálculo dos pontos de ln β (eixo y) e valores de T^{-1} (eixo x), foram geradas nove retas inclinadas, das quais as energias de ativação foram calculadas utilizando o coeficiente angular de cada reta (*-1,052E_aR*), onde *R* representa a constante universal dos gases, em J.(mol.K)⁻¹.

As temperaturas correspondentes a cada nível de taxa de perda de massa foram derivadas dos dados experimentais da termogravimetria. Para avaliar as linearizações, o coeficiente de determinação (R^2) foi calculado para as linhas obtidas nos nove níveis de taxa de perda de massa.

4.4.4 Método de Friedman

A energia de ativação (E_a) foi calculada utilizando o método de Friedman (1964) conforme equação 13.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{da}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT}$$
(13)

Para implementar o método calculou-se o logaritmo natural de *da/dt* e valores de *T*⁻¹ em *K*⁻¹ para 9 níveis de taxa de perda de massa (α =0,1 a α =0,9), gerando 36 pontos de temperaturas (*K*⁻¹) e 36 valores de *da/dt*. A figura 8 ilustra os passos para uma melhor compreensão.

Figura 8 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método de Friedman



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

Após calculado os pontos de *da/dt* (eixo y) e valores de T^{-1} (eixo x), gerou-se nove retas inclinadas, das quais as energias de ativação foram calculadas utilizando o coeficiente angular de cada reta (*-E_aR*), onde *R* representa a constante universal dos gases, em J.(mol.K)⁻¹.

As temperaturas correspondentes a cada nível de taxa de perda de massa foram derivadas dos dados experimentais da termogravimetria. Para avaliar as linearizações, o coeficiente de determinação (R^2) foi calculado para as linhas obtidas nos nove níveis de taxa de perda de massa.

4.4.5 Método de Coats-Redfern Modificado

A energia de ativação (E_a) foi calculada utilizando o método de Coats-Redfern Modificado conforme equação 18 (BRAUN *et al.*, 1991).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$$
(18)

Para implementar o método calculou-se o $ln\left(\frac{\beta}{r^2}\right)$ e valores de *T*-¹ em *K*-¹ para 9 níveis de taxa de perda de massa (α =0,1 a α =0,9), gerando 36 pontos de temperaturas (*K*-¹) e 36 valores de $ln\left(\frac{\beta}{r^2}\right)$. A figura 9 ilustra os passos para uma melhor compreensão.

Figura 9 - Fluxograma para cálculo da energia de ativação pelo método de Coats-Redfern Modificado



Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

Após calculado os pontos de $ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ (eixo y) e valores de T^{-1} (eixo x), gerou-se nove retas inclinadas, das quais as energias de ativação foram calculadas utilizando o coeficiente angular de cada reta (*-E_aR*), onde *R* representa a constante universal dos gases, em J.(mol.K)⁻¹. As temperaturas correspondentes a cada nível de taxa de perda de massa foram derivadas dos dados experimentais da termogravimetria. Para avaliar as linearizações, o coeficiente de determinação (R^2) foi calculado para as linhas obtidas nos nove níveis de taxa de perda de massa.

4.4.6 Método das Master Plots – Mecanismos de reação

O método integral das Master Plots utilizado neste estudo fundamenta-se em uma normalização aplicada à Equação 6, na qual uma determinada conversão é definida como parâmetro de normalização. Para essa aplicação, foi escolhida a conversão α = 0,5 (CEYLAN, 2015) como ponto de referência para a normalização, uma vez que esse valor representa o ponto intermediário do intervalo de conversões considerado (α =0,1 a 0,90, com incremento de 0,1).

A expressão básica do método integral Master Plots é representada pela Equação 20. Nesta equação, as Master Plots teóricas são representadas por $g(\alpha)/g(0,5)$, enquanto as Master Plots experimentais são representadas por $p(x_{\alpha})/p(x0,5)$.

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,5)} = \frac{\frac{AE_{\alpha}}{\beta R} p(x)}{\frac{AE_{\alpha}}{\beta R} p(x_{0,5})} = \frac{p(x_{\alpha})}{p(x_{0,5})}$$
(20)

sendo,

 $p(x_{\alpha})$ o valor de p(x) para cada ponto de conversão nas quatro taxas de aquecimento; $g(\alpha)$ o valor de $g(\alpha)$ aplicado para todo ponto de conversão;

p(x0,5) o valor de p(x) no ponto de conversão representativo da metade da faixa nas quatro

taxas de aquecimento;

 $g(\alpha)\alpha=0,5$ o valor de $g(\alpha)$ aplicado no ponto de conversão que representa a metade da faixa.

Para a integral da função de conversão $g(\alpha)$ foram calculadas todas as funções dos mecanismos mostrados na tabela 5 para todos intervalos de taxa de perda de massa (α) (PÉREZ-MAQUEDA; CRIADO, 2000).

As temperaturas empregadas no cálculo de $p(x_{\alpha})$ foram determinadas experimentalmente através da termogravimetria, correspondendo às taxas de perda de massa (conversão) selecionadas. Para o cálculo das taxas de perda de massas (α) foram selecionadas as temperaturas a partir do patamar isotérmico de 110 °C da termogravimetria, sendo esse o ponto onde tem-se uma amostra com baixo teor de umidade.

4.4.7 Método de linearização – Determinação do Fator pré-exponencial

O fator pré-exponencial (*A*) foi obtido atravéz da linearização da equação 3 (seção 3.6.1) utilizando a função $f(\alpha)$ de maior correlação pelo Método Master Plots. Após rearranjo da equação 3 obtem-se a equação 28 que é a forma esquemática para obtenção dos resultados.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Aexp(-\frac{Ea}{BT})f(\alpha)$$
(3)

Onde,

 $\frac{da}{dT}$: taxa de conversão para cada taxa de aquecimento β .

$$\ln\left[\frac{1}{f(\alpha)}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right] = \ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$
(28)

A figura 10 ilustra os passos do cálculo para uma melhor compreensão.





Fonte: Adaptado de Lopes (2016)

4.4.8 Simulação matemática da cinética de decomposição térmica

Para examinar a eficácia dos parâmetros cinéticos determinados e a equação cinética derivada pelo método das Master Plots, conduziram-se simulações matemáticas dos processos de decomposição térmica das três biomassas. Os resultados foram obtidos por meio da solução numérica da Equação 29 (OZAWA, 1965; FLYNN-WALL, 1966), combinada com o modelo cinético estabelecido pelo método das Master Plots e os parâmetros cinéticos determinados pelos modelos de Kissinger, Friedman e FWO.

Para os modelos de Ozawa-Flynn-Wall, Friedman e Coats-Redfern modificado, que podem apresentar uma gama de valores para os parâmetros cinéticos, foram utilizadas equações do tipo "parte por parte" (*piecewise*), onde se considerou um comportamento constante dos parâmetros para o início e o final da faixa, e para valores intermediários, adotou-se um comportamento linear dos parâmetros, conforme ilustrado na equação 30 (REINEHR *et al.*, 2021). A rotina odeint da biblioteca *scipy* do *software* PyCharm[®] foi empregada para a solução do modelo e a simulação matemática.

$$g(\alpha) = \int_{0}^{a} \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_{0}^{T} exp\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right) dT = \frac{AE_{a}}{\beta R} p(x)$$
(29)
$$E_{a}(T) = \begin{cases} E_{a,1} , T \leq T_{0} \\ a_{1}T + b_{1}, T \leq T_{1} \\ a_{2}T + b_{2}, T \leq T_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ E_{a,n} , T_{n} \leq T \end{cases}$$
(30)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes a caracterização, termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG) na reação de decomposição da pirólise de amostras de caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja para as quatro taxas de aquecimento. Também será apresentada a energia de ativação aparente obtida para os métodos isoconversionais: Kissinger, diferencial de Friedman, e integrais de Ozawa-Flynn-Wall (FWO), Coats-Redfern Modificado (CRM), apenas com as melhores faixas de temperaturas selecionadas, bem como o mecanismo de reação obtido pelo método das Master Plots e o fator pré-exponencial através do método da linearização considerando reação global de passo único. Além disso, estão apresentados os resultados obtidos da simulação matemática da cinética da decomposição térmica.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A biomassa do caroço de açaí apresentou teores de umidade (9,1%), cinzas (2,0%) e análise elementar (tabela 7) similares ao estudo de Queiroz *et al*. (2020). A análise de componentes, o estudo de Santos *et al*. (2023) realizado com quatro métodos diferentes para remoção dos extrativos, apresentou resultados para extrativos, lignina e holocelulose com uma variação máxima de 5% frente os valores apresentados no presente trabalho.

Na biomassa sabugo de milho os resultados apresentados para umidade (6,7%), análise elementar e análise de componentes estão condizentes ao mostrado pelos estudos de Singh *et al.* (2021) e Wang *et al.* (2018), já o teor de cinzas (2,8%) foi 6,2% abaixo do relatado pelos mesmos autores.

Para a palha de soja, não foram encontrados estudos na literatura relacionados a análise imediata e elementar. Em relação a análise de componentes, o estudo de Martelli-Tosi *et al.* (2017) realizado com quatro métodos diferentes para remoção dos extrativos, apresentou resultados para extrativos, lignina e holocelulose com uma variação máxima de 6,3% frente os valores apresentados no presente trabalho.

O caroço de açaí apresenta os menores teores de celulose (13,96%) e maiores valores de hemicelulose (43,55%) em relação as outras biomassas (sabugo de milho e palha de soja). Já em relação ao teor de lignina o sabugo de milho apresenta os

maiores teores (26,25%) e menores extrativos (3,40%). Essas variações nos resultados da análise de componentes da biomassa são importantes para compreender o comportamento das curvas de degradação térmica.

Parâmetro	Caroço de açaí	Sabugo de milho	Palha de soja	
Análise imediata - in natura (%)				
Umidade	9,1 ± 0,32	6,7 ± 0,12	$7,7 \pm 0,43$	
Cinzas	2,0 ± 0,18	2,8 ± 0,21	7,1 ± 0,61	
Análise elementar - base seca (%)				
С	42,28 ± 0,18	46,00 ± 0,46	45,71 ± 0,52	
Н	6,45 ± 0,19	6,22 ± 0,03	6,52 ± 0,1	
Ν	0,74 ± 0,03	0,47 ± 0,09	$3,53 \pm 0,02$	
0	41,4 ± 0,15	43,2 ± 0,52	$45,3 \pm 0,00$	
Análise de componentes da biomassa - base seca (%)				
Celulose	13,96	35,77	32,94	
Hemicelulose	43,55	31,76	18,85	
Lignina	21,15	26,25	18,40	
Extrativos	19,36	3,40	22,64	

 Tabela 7 - Análise imediata, análise elementar e análise de componentes das biomassas

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para as três biomassas, os primeiros trinta minutos durante o primeiro patamar isotérmico até estabilização a 110 °C, foram desconsiderados devido a evaporação de água.

5.2.1 Análise termogravimétrica do caroço de açaí (Euterpe oleracea)

O primeiro estágio da termogravimetria acontece anteriormente aos 110 °C, nesse estágio ocorre a perda de massa relacionada a água da amostra (Figura 11 e Figura 12), que para o caroço do açaí foi equivalente a 9,145, 8,174, 8,47 e 8,285 % para as taxas de aquecimento de 5, 10 ,15 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, assim resultando numa média de 8,5% de teor de umidade da amostra pela análise de TG, sendo esse valor próximo ao obtido do teor de umidade determinado pela análise imediata (9,1%), deste modo, confirmando os dados obtidos sobre a umidade.

Especificamente para a amostra de carço de açai, é possivel notal um leve declive na curva dentre as temperaturas de 150 a 250 °C, esse fenômeno será discutido nas análises das curvas DTGs.

A segunda perda de massa vai de aproximadamente 250 °C até cerca de 370 °C. Esta faixa de temperatura é a região de degradação da hemicelulose, celulose e o começo da degradação da lignina, pois segundo Yang *et al.* (2007), a decomposição da lignina em uma atmosfera inerte começa em baixas temperaturas e ocorre lentamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura, podendo se estender por toda a região experimental. Um comportamento similar ao comportamento da curva termogravimétrica para caroço de açaí foi observado por Alves *et al.* (2021). Por fim, a última região de perda de massa possivelmente é decorrente da degradação da lignina (ZANATTA, 2012).

Para todas as biomassas as taxas de aquecimento apresentaram uma tendência atípica, para a curva de 5 °C.min⁻¹, após a região de degradação da celulose e hemicelulose (lignina parcial). É possível notar que próximo a última fase da degradação térmica (~350 °C), ocorre uma redução na taxa de perda de massa, porém, estudos com taxas de aquecimento mais lentas mostraram uma maior perda de massa devido à maior eficiência na decomposição dos componentes da biomassa (DI BLASI, 2008; YANG *et al.*, 2007; UZOEJINWA *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2015). Uma possível justificativa para esse comportamento pode ser a não homogenidade e tamanho de partícula das amostras (TIAN *et al.*, 2016).

Para a biomassa de caroço de açaí, a conversão de α = 0,1 que é equivalente a 10% da perda de massa da amostra ocorre a 240 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 que é equivalente a 90% da perda de massa ocorre a 471 °C, para a taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Para a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, a conversão de α = 0,1 ocorre a 258 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 ocorre a 484 °C (Figura 11), comprovando que um aumento na taxa de aquecimento causa um aumento na temperatura em que ocorre uma perda de massa.

O rendimento máximo da reação resultante da pirólise do caroço de açaí, que é a relação entre a massa inicial e final, não foi influenciado pela taxa de aquecimento utilizada (Figura 11). As massas finais médias após a degradação foram de 20,6 ± 0,85% das massas iniciais das amostras. No entanto, conforme ilustrado na Figura 12, as taxas de aquecimento impactam o tempo de degradação. Observa-se que taxas de aquecimento menores resultam em tempos mais longos para a degradação térmica das biomassas. Esse comportamento é consistente para as três biomassas analisadas.





Figura 12 – TGA - Perda de massa em função do tempo para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) – Caroço de Açaí



Nas figuras 13 e 14, as quais representam as curvas DTGs para as quatro taxas de aquecimento para o caroço de açaí, para as curvas das taxas de aquecimento de 5 e 10 °C.min⁻¹ é possível notar alterações nas amplitudes dos picos.

Em todas as análises, a degradação apresentou um comportamento similar. A alteração da curva foi observada em uma faixa de temperatura próxima a 200 °C, onde se detecta um pequeno possível pico de decomposição. Isso pode estar associado ao início da decomposição da lignina e da hemicelulose, bem como à decomposição térmica de alguns extratos orgânicos presentes no material (ÖRSI, 1973; YANG *et al.*, 2007; MÉSZÁROS; JAKAB; VÁRHEGYI, 2007). De acordo com Mészáros, Jakab e Várhegyi (2007), os extratos orgânicos se decompõem principalmente em baixas temperaturas, entre 130 °C e 250 °C, produzindo CO₂ e H₂O, enquanto uma pequena fração se decompõe em temperaturas mais elevadas, liberando monóxido de carbono e metano.

Já o segundo e maior pico, está localizado na região de temperatura em torno dos 300 °C, onde ocorre a degradação predominante da hemicelulose, a qual possui um alto teor na composição do caroço de açaí (43,55% - Tabela 7) e a degradação parcial da celulose e lignina (CHEN *et al.*, 2019).

E por fim, na região de temperatura próxima dos 350 °C é notável a presença de um "ombro" na curva, esse comportamento pode ser associado a degradação de celulose e lignina.





As taxas máximas de perdas máximas de massa estão representadas na tabela 8 do capítulo de resultados do método de Kissinger, sendo que, esse modelo considera as temperaturas na taxa máxima de perda de peso (maior pico).

Figura 14 - DTG - 5°C.min⁻¹ (a), 10°C.min⁻¹ (b), 15°C.min⁻¹ (c) e 20°C.min⁻¹ (d) -Caroço de Açaí



5.2.2 Análise termogravimétrica do sabugo de milho

O primeiro estágio da termogravimetria acontece anteriormente aos 110 °C (Figura 15 e 16), nesse estágio ocorre a perda de massa relacionada a água da amostra, que para o sabugo de milho foi equivalente a 8,783, 6,17, 6,578 e 6,451% para as taxas de aquecimento de 5, 10 ,15 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, assim resultando numa média de 7,0% de teor de umidade da amostra pela análise de TG, sendo esse valor próximo ao obtido do teor de umidade determinado pela análise imediata (6,73%), deste modo, confirmando os dados obtidos sobre a umidade.

Diferentemente do caroço de açaí e palha de soja, para o sabugo de milho é possível notar uma estabilidade no percentual de massa degradada na região de

temperaturas entre 150 a 220 °C, esse comportamento pode ser atribuido pelo menor teor de extrativos (3,4%) que a amostra possui em comparação ao caroço de açaí (19,36%) e palha de soja (22,64%), sendo que a faixa de 150 a 250 °C está relacionada a decomposição térmica de alguns extratos orgânicos presentes no material (ÖRSI, 1973; YANG *et al.*, 2007; MÉSZÁROS; JAKAB; VÁRHEGYI, 2007).

A segunda perda de massa ocorre de aproximadamente 220 °C até cerca de 375 °C. Esta faixa de temperatura, por possuir um teor maior de celulose (35,77%) que o caroço de açaí (13,96%) e um teor total de holocelulose superior (67,53%) ao caroço de açaí (57,52%) e palha de soja (51,80%), verifica-se que a degradação na curva da TG é mais uniforme que as outras duas amostras. Isso pode ser explicado pelas temperaturas de degradação da celulose e hemicelulose ocorrerem principalmente entre 250 e 350 °C para hemicelulose e 325 e 400 °C para a celulose (CHEN *et al.*, 2019). Um comportamento similar de termogravimetria para sabugo de milho foi observado por Singh *et al.* (2021). Por fim, a última região de perda de massa refere-se possivelmente a degradação da lignina.

Figura 15 - TGA – Análise termogravimétrica para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) – Sabugo de milho



Figura 16 - TGA - Perda de massa em função do tempo para as quatro taxas de

aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) – Sabugo de milho



Para a biomassa de sabugo de milho, a conversão de α = 0,1 que é equivalente a 10% da perda de massa da amostra ocorre a 260 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 que é equivalente a 90% da perda de massa da amostra ocorre a 418 °C, para a taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. Para a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, a conversão de α = 0,1 ocorre a 279 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 ocorre a 437 °C, também mostrando que o aumento na taxa de aquecimento causou um aumento na temperatura em que ocorreu uma determinada conversão. O rendimento médio da reação de conversão dessa biomassa foi de 80,84% (± 3,62%).

Nas figuras 17 e 18, curvas DTG para as quatro taxas de aquecimento para o sabugo de milho, verifica-se, assim como no caroço de açaí, um comportamento atípico para a curva da taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Em todas as análises, a degradação apresentou uma tendência similar. Dentro da faixa de temperatura de 270 a 350 °C é possível visualizar dois picos próximos. Esses dois pontos de taxa máxima de perda de peso podem ser resultantes da decompisção da hemicelulose (primeiro pico) e celulose (segundo e maior pico), sendo que, esses dois componentes apresentam teores aproximados na composição dessa biomassa (Tabela 7). Além disso, presente em toda faixa de temperatura entre 200 a 500 °C tem-se a degradação da lignina que possui teor similar a celulose e hemicelulose no sabugo de milho. Os estudos de Singh *et al.* (2021) com sabugo de milho e Reinehr *et al.* (2021) com palha de milho mostraram curvas DTG similares a analisada no presente estudo.

Figura 17 - DTG para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) -Sabugo de milho



Figura 18 - DTG - 5°C.min⁻¹ (a), 10°C.min⁻¹ (b), 15°C.min⁻¹ (c) e 20°C.min⁻¹ (d) -Sabugo de milho



5.2.3 Análise termogravimétrica da palha de soja

O primeiro estágio da termogravimetria acontece anteriormente aos 110 °C (Figuras 19 e 20), nesse estágio ocorre a perda de massa relacionada a água da amostra, que para o palha de soja foi equivalente a 5,18, 5,44, 5,37 e 5,62% para as taxas de aquecimento de 5, 10 ,15 e 20 °C.min⁻¹, respectivamente, assim resultando numa média de 5,4% de teor de umidade da amostra pela análise de TG, sendo esse menor (29,6%) que o obtido do teor de umidade determinado pela análise imediata (7,68%).

Para a palha de soja a degradação térmica inicia-se na região de 175°C (Figura 19). A degradação ocorre com maior taxa de perda de massa na faixa de 200 a 410 °C. O comportamento dessa curva difere das outras amostras, sendo que ela possui um inclinação mais suave, uma possível explicação para esse tipo de tendência é que a amostra apresenta menor variação entre os teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose (22,64%, 18,4%, 32,94% e 18,85%, respectivamente) quando comparado com caroço de açaí e sabugo de milho. Devido cada componente possuir uma faixa de temperatura de decomposição, abrangendo uma faixa de 130°C até 500°C para todos os componentes (JAKAB; VÁRHEGYI, 2007; CHEN *et al.*, 2019). A decomposição ocorre de forma mais homogênea, não apresentando picos expressivos, como é possível visualizar no gráfico DTG (Figura 21).




Conforme estudo de Huang *et al.*, (2016) com palha de soja, é possível notar um comportamento similar de termogravimetria e DTG. Por fim a última região de perda de massa refere-se possivelmente a degradação da lignina.





Para a biomassa palha de soja, a conversão de α = 0,1 que é equivalente a 10% da perda de massa da amostra ocorre a 231 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 que é equivalente a 90% da perda de massa da amostra ocorre a 453 °C, para a taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Para a taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, a conversão de α = 0,1 ocorre a 247 °C, e a conversão máxima de α = 0,9 ocorre a 473 °C, apresentando um comportamento similar as outras duas amostras referente a relação taxa de aquecimento versus temperatura de conversão. O rendimento máximo da reação resultante da pirólise da palha de soja, que é a relação entre a massa inicial e final, não foi influenciado pela taxa de aquecimento utilizada (Figura 21). O rendimento médio da reação de conversão dessa biomassa foi de 80,75% (± 1,4%).

Nas figuras 21 e 22 estão representadas as curvas DTGs para as quatro taxas de aquecimento para a palha de soja. Como no caroço de açaí e sabugo de milho, também é possível notar o comportamento atípico para a curva da taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Em todas as análises, a degradação apresentou uma tendência similar. Nessa DTG é possível notar a presença de apenas um pico pouco acentuado e com maior largura a meia altura. Esse comportamento pode ser explicado pelos teores de extrativos, lignina, celulose e hemicelulose possuirem percentuais semelhantes na composição dessa biomassa (Tabela 7), considerando que a decomposição desses componentes abrange uma ampla faixa de temperatura (130 a 500°C).

A presença de somente um pico nas curvas abaixo se deve ao fato que alguns compostos mencionados (hemicelulose e lignina) não podem ser facilmente detectados nas curvas de TG e DTG geradas, pois frequentemente se sobrepõem, resultando apenas em ombros nas curvas. No entanto, segundo Silva (2017) com o uso do método matemático de deconvolução, é possível estimar esses picos sobrepostos na forma de curvas Gaussianas.

Figura 21 - DTG para as quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹) -Palha de soja





Figura 22 - DTG - 5°C.min⁻¹ (a), 10°C.min⁻¹ (b), 15°C.min⁻¹ (c) e 20°C.min⁻¹ (d) -Palha de soja

5.3 AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS

Os resultados dos cálculos dos parâmetros cinéticos utilizando os métodos isoconversionais de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Coats-Redfern modificado são apresentados a seguir para a biomassa do caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja.

5.3.1 Parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger

No método de Kissinger, as temperaturas correspondentes às taxas máximas de perda de massa (T_{max}) das biomassas estudadas, conforme apresentado na Tabela 8, foram obtidas a partir das curvas de TGA. Para as quatro taxas de aquecimento analisadas, os valores de conversão (α) para o caroço do açaí estão em aproximadamente 0,41 para temperaturas na faixa de 560,57 a 580,94K, já para o sabugo de milho, as conversões (α) ficaram próximas de 0,62 para temperaturas na

faixa de 591,04 a 615,26K, enquanto para a palha de soja as conversões (α) resultaram numa variação de 0,5 a 0,55 para temperaturas na faixa de 586,05 a 606,45K.

A linearização dos dados da Tabela 8 são ilustradas nas figuras 23 a 25. Considerando que o método de Kissinger é aplicável apenas para temperaturas próximas à T_{max} , foi possível determinar os parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius para a decomposição térmica das três biomassas a partir dos dados linearizados. A Tabela 9 mostra os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Kissinger.

Caroço de açaí								
Taxa de aquecimento -								
°C.min ⁻¹	5	10	15	20				
α	0,40	0,41	0,41	0,41				
T _{max} - <i>K</i>	560,57	571,61	577,17	580,94				
Sabug	Sabugo de milho							
α	0,61	0,62	0,63	0,62				
Т _{тах} - <i>К</i>	591,04	602,02	610,28	615,26				
Palha de soja								
α	0,50	0,52	0,55	0,51				
Т _{тах} - <i>К</i>	586,04	599,39	608,02	606,45				

Tabela 8 - Temperaturas e conversões nas perdas máximas de massa para as trêsbiomassas

Figura 23 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para o caroço de açaí



Figura 24 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para o sabugo de milho



Figura 25 - Linearização de dados conforme modelo de Kissinger para a palha de soja



Na tabela 9 estão apresentados os valores de energia de ativação (E_a), logaritmo do fator pré exponencial (log*A*) e o coeficiente de determinação (R^2) determinados pelo método de Kissinger para as três biomassas estudas.

A determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger foi utilizado somente como uma estimativa para se obter uma base de referência inicial para o estudo dos outros métodos, isso se deve ao fato desse modelo apenas considerar as temperaturas nos pontos de maior perda de massa de cada análise para cada taxa de aquecimento, assim gerando somente uma curva linearizada para toda faixa de conversão e com isso somente um valor de *E*_a para todas as conversões.

Para a biomassa caroço de açaí obteve-se uma E_a de 173,42 kJ mol⁻¹ com um coeficiente de determinação de 0,996. Não foram encontrados estudos relacionados a aplicação do método de Kissinger para o caroço de açaí.

Na biomassa sabugo de milho obteve-se uma E_a de 161,29kJ mol⁻¹ com um coeficiente de determinação de 0,997. O estudo de Liu *et al.* (2014) mostrou uma energia de ativação de 122,42 kJ mol⁻¹ para o sabugo de milho, porém, para uma temperatura limite de termogravimetria de 600 °C. O estudo de Reinehr *et al.*, (2021) aplicou a metodologia de Kissinger nas mesmas taxas de aquecimento para a biomassa palha de milho, nesse estudo foi obtido uma E_a de 150,5 kJ mol⁻¹.

A biomassa palha de soja obteve-se uma E_a de 161,16 kJ mol⁻¹ com um coeficiente de determinação de 0,919. Não foram encontrados estudos relacionados a aplicação do método de Kissinger para esta biomassa.

O método de Kissinger resultou em um bom coeficiente de determinação para as amostras de caroço de açaí e sabugo de milho (Tabela 9), entretanto, para palha de soja a linearização não foi satisfatória, indicando a necessidade de avaliar os outros métodos.

	<i>E</i> ₄.(kJ mol)⁻¹	log A/s⁻¹	R ²
Caroço de açaí	173,42	15,65	0,996
Sabugo de milho	161,29	14,19	0,997
Palha de soja	161,16	14,04	0,919

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos da decomposição das três biomassas obtidos pelométodo de Kissinger

5.3.2 Parâmetros cinéticos do caroço de açaí

Os dados obtidos a partir das diferentes taxas de aquecimento foram aplicados nos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Coats-Redfern modificado (CRM). A partir do ajuste linear dos resultados, foram gerados os gráficos apresentados na Figura 26.

Na Figura 26a, nota-se uma aproximação gradual dos ajustes lineares obtidos pelas equações isoconversionais à medida que a conversão progride. Quando a conversão está entre 0,1 < α < 0,3, há um maior espaçamento entre as linhas, o que

está relacionado à fase inicial da decomposição térmica do caroço de açaí. Nesse estágio, em temperaturas mais baixas, ocorre uma lenta perda inicial de massa de compostos como hemicelulose e lignina.

Na faixa de conversão entre $0.3 < \alpha < 0.6$, os ajustes lineares estão mais próximos, correspondendo ao final da degradação da hemicelulose, ao início da degradação da celulose e à continuação da degradação da lignina, ocorrendo em temperaturas entre 280 e 320 °C. Finalmente, quando a conversão está entre $0.6 < \alpha < 0.9$, observa-se novamente um espaçamento entre as linhas, indicando a degradação da celulose e lignina em menores percentuais e em temperaturas mais elevadas, uma vez que as maiores perdas de massa já ocorreram nas faixas anteriores. Esse comportamento é visível na Figura 13 do DTG dessa biomassa.

Figura 26 - Linearizações obtidas com o uso dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para o caroço de açaí



Os ajustes lineares paralelos observados nos resultados de cada método isoconversional integral (Figuras 26a e 26c) podem sugerir que a energia de ativação se mantém constante em uma faixa específica de conversão ($0,2 < \alpha < 0,6$), indicando que a reação de decomposição térmica pode estar ocorrendo através de um único mecanismo de reação (YAO *et al.*, 2008). No entanto, sabe-se que os processos de decomposição da biomassa são complexos, permitindo a ocorrência simultânea de diversos mecanismos de reação (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Ainda assim, é possível que um único mecanismo predomine no mecanismo de reação global.

A Tabela 10 mostra as energias de ativação, log(A) e coeficiente de determinação (R^2) nas regiões de conversão de 0,1 a 0,9 para a biomassa caroço de açaí. Observa-se que a variação das energias de ativação foi maior aplicando Friedman do que FWO e CRM.

Como mostrado nas análises termogravimétricas, a análise TG de taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ apresentou um comportamento atípico (Figura 13). Sendo assim, para facilitar a visualização e entendimento dos resultados, optouse por remover os pontos de β =5 °C.min⁻¹ das curvas linearizadas e dos cálculos dos valores de *Ea*, log(*A*) e *R*² para as conversões de α =0,8 e 0,9 dessa biomassa. Entretanto, mesmo com essas alterações a *Ea* mostrou uma instabilidade para os três métodos a partir da conversão de 0,7.

Para as linearizações o método de FWO apresentou um melhor coeficiente de determinação médio (R^2 =0,990±0,012) para a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9. O método de CRM mostrou um comportamento similar ao método FWO. Já o método de Friedman, apesar de mostrar uma boa estabilidade na faixa de conversão (α) 0,1 a 0,5, obteve maiores variações em sua E_a a partir de α =0,6.

Na faixa de conversão $\alpha \le 0.9$, observa-se um aumento acentuado na energia de ativação para todos os métodos. Esse comportamento é consistente com o encontrado em outros estudos sobre diferentes tipos de biomassa (KIM; EOM, 2006; YAO *et al.*, 2008; BRACHI *et al.*, 2015). O aumento na energia de ativação no final do processo de conversão é atribuído a necessidade de uma grande quantidade de energia para romper as ligações C-C do biocarvão, que são bastante estáveis. Além disso, Vyazovkin (2011) sugere que esse resultado indica uma mudança no mecanismo de reação de decomposição.

O estudo de Dihn (2017) obteve E_a na faixa de 110,2 a 161,8 kJ.mol⁻¹ para uma

faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,85 utilizando o método de FWO. Já, no estudo de Reinehr *et al.* (2021) os autores obtiveram *E*_a na faixa de 105,21 a 155,5 kJ.mol⁻¹ para o método de FWO e uma faixa de 120,66 a 142,85 kJ.mol⁻¹ para o método de Frieman utilizando a palha do milho.

		FWO	Friedman			CRM			
α	<i>Ea –</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) – log.min ⁻¹	R ²	<i>Ea –</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) – log.min ⁻¹	R²	<i>Ea –</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) – log.min ⁻¹	R²
0,1	159,62	14,93	0,972	170,99	15,57	0,982	159,24	14,83	0,969
0,2	180,85	16,51	0,996	181,85	16,35	0,999	181,12	16,42	0,996
0,3	182,71	16,56	0,998	187,18	16,89	0,997	182,88	16,40	0,998
0,4	183,54	16,61	0,998	185,06	16,75	0,997	183,61	16,37	0,998
0,5	186,74	16,89	0,997	200,32	18,04	0,995	186,85	16,55	0,997
0,6	213,31	19,13	0,989	242,25	21,27	0,973	214,58	18,77	0,988
0,7	244,03	21,26	0,995	264,00	22,44	0,995	246,46	20,81	0,995
0,8*	262,96	21,88	0,999	263,91	21,25	0,999	265,63	21,19	0,999
0,9*	337,08	25,17	0,968	372,18	26,86	0,965	342,09	24,12	0,966

Tabela 10 - Resultados dos métodos FWO, Friedman e CRM para o caroço de açaí

*Cálculos de E_a , log(A) e R^2 realizados considerando somente as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min⁻¹.

Na figura 27 verifica-se a establidade dos valores de E_a para os três métodos até a conversão de α =0,5 (~307 °C), de α =0,5 a 0,8 (307 a 388 °C) houve um aumento da E_a para todos os métodos, entretanto, para o método de Friedman é visível uma divergência dos valores de E_a nas regiões de conversão (α) entre 0,6 a 0,7 e 0,9. O comportamento dos valores de log(A) frente a a região de conversão (α) não foi representada graficamente pelo fato de possuir uma tendência de curva similar a energia de ativação.



Figura 27 - Dependência da energia de ativação obtida nos métodos FWO, Friedman e CRM com a conversão na reação de decomposição da biomassa caroço de açaí

5.3.3 Parâmetros cinéticos do sabugo de milho

Os dados obtidos a partir das diferentes taxas de aquecimento foram aplicados nos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Coats-Redfern modificado (CRM). A partir do ajuste linear dos resultados, foram gerados os gráficos exibidos na Figura 28.

Na Figura 28a, nota-se uma aproximação gradual dos ajustes lineares obtidos pelas equações isoconversionais à medida que a conversão progride. Quando a conversão está entre 0,1 < α < 0,3 (260 a 300 °C), há um maior espaçamento entre as linhas, se trata do processo de decomposição térmica que inicia com a degradação da hemicelulose e lignina.

Na região de conversão de 0,3 a 0,7 é visto um espaçamento homogêneo entre as curvas linearizadas, esse fato se deve por estar ocorrendo a degradação da hemicelulose, celulose (maiores teores destes componentes nessa biomassa – Tabela 5) e lignina, essa região compreende a faixa de temperatura de ~300 a 348 °C.



Figura 28 - Linearizações obtidas com o uso dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para o sabugo de milho

Nas figuras 28b a 28c é relevante notar que a regressão com uma conversão de 0,9 tende a não ser paralela em comparação com as regressões de conversões menores. Isso pode ser explicado pela mudança no mecanismo de reação em altas temperaturas e pela remoção de um ponto da curva (β =5 °C.min⁻¹), evidenciada principalmente nas taxas de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹. Especificamente, a 10 °C.min⁻¹, a temperatura nessa conversão é cerca de 418 °C, enquanto a 20 °C.min⁻¹, é aproximadamente 437 °C, sendo essa uma diferença maior de temperatura (18 °C) frente as curvas linearizadas das outras conversões (diferença média de 12,07). Como visto na seção 4.4.4, a diferença homogênea de temperatura entre os pontos das taxas de aquecimento de uma mesma curva linearizada

confrontadas aos valores calculados dos métodos (eixo y), geram a inclinação da curva e consequentemente a energia de ativação.

A Tabela 11 mostra as energias de ativação, log(A) e coeficiente de determinação (R^2) nas regiões de conversão de 0,1 a 0,9 para a biomassa sabugo de milho. Observa-se que a variação das energias de ativação foi maior aplicando Friedman do que FWO e CRM para a faixa de conversão de 0,2 a 0,8.

Como mostrado na seção de 5.2.2 nas análises termogravimétricas, a análise do TGA de taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ apresentou um comportamento atípico (Figura 15). Sendo assim, para facilitar a visualização e entendimento dos resultados, optou-se por remover os pontos de β =5 °C.min⁻¹ das curvas linearizadas e dos cálculos dos valores de *E*_a, log(*A*) e *R*² para a conversão de 0,9 dessa biomassa. Diferente do caroço de açaí, o sabugo de milho mostrou uma maior estabilidade na *E*_a para as conversões dentre 0,1 a 0,7 (260 a 348 °C), somente divergindo num menor percentual em relação a amostra anterior nas últimas duas conversões (0,8 e 0,9). Esse fato pode ser explicado devido essa biomassa apresentar maior teor de holocelulose (Tabela 7), gerando um pico de degradação mais acentuado na região de temperatura que abrange a faixa de conversão de 0,1 a 0,7, conforme observado nas figuras 17 e 18.

O estudo de Phuakpunk *et al.* (2020) obteve E_a de 119,8 a 264,4 kJ.mol⁻¹ para a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9 utilizando o método FWO para a biomassa sabugo de milho.

		FWO			Friedman			CRM	
α	<i>Ea -</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) - log.min ⁻¹	R²	<i>Ea -</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) - log.min ⁻¹	R²	<i>Ea -</i> kJ.mol ⁻¹	log(A) - log.min ⁻¹	R²
0,1	172,77	15,59	0,997	181,15	16,17	0,995	172,74	15,52	0,997
0,2	170,44	15,16	0,998	167,02	14,71	0,999	169,98	15,00	0,997
0,3	169,28	14,98	0,998	170,84	15,06	0,997	168,57	14,74	0,998
0,4	173,08	15,29	0,997	180,21	15,86	0,994	172,40	14,98	0,997
0,5	176,85	15,60	0,996	179,98	15,82	0,996	176,21	15,19	0,995
0,6	177,46	15,64	0,996	177,55	15,68	0,995	176,69	15,10	0,995
0,7	179,07	15,83	0,995	187,87	16,68	0,988	178,24	15,11	0,995
0,8	200,86	17,72	0,977	232,57	20,28	0,953	200,93	16,84	0,975
0,9*	143,39	12,19	0,977	139,73	11,47	0,968	139,20	10,44	0,973

Tabela 11 - Resultados dos métodos FWO, Friedman e CRM para o sabugo demilho

*Cálculos de E_a , log(A) e R^2 realizados considerando somente as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min⁻¹.

Na figura 29 é possível notar a regularidade dos valores de E_a para os três métodos durante a faixa de conversão 0,1 a 0,7 (~260 a 348 °C), na conversão de 0,8 (361 °C) houve um aumento da E_a para todos os métodos, entretanto, para o método de Friedman mostrou uma E_a maior do que os outros dois métodos, na conversão de 0,9 é possível verificar uma queda na E_a . Essa queda na conversão de 0,9 pode ser explicada pela exclusão do ponto da taxa de aquecimento β =5 °C.min⁻¹, já que a tendência padrão nos estudos citados ao longo do trabalho é o aumento do valor de E_a para biomassas similares.





5.3.4 Parâmetros cinéticos da palha de soja

Os dados obtidos a partir das diferentes taxas de aquecimento foram aplicados nos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Coats-Redfern modificado (CRM). A partir do ajuste linear dos resultados, foram gerados os gráficos exibidos na Figura 30.

Na Figura 30a, nota-se uma aproximação gradual dos ajustes lineares obtidos pelas equações isoconversionais à medida que a conversão progride. Quando a conversão está entre 0,1 < α < 0,3 (231 a 292 °C), há um maior espaçamento entre as linhas, se trata do processo de decomposição térmica que inicia com a degradação da hemicelulose e lignina e parte dos extrativos.

Na região de conversão de 0,3 a 0,7 é visto um espaçamento homogêneo e menor entre as curvas linearizadas, esse fato se deve por estar ocorrendo a degradação da hemicelulose, celulose (maior teor de componente nessa biomassa –

Tabela 7) e lignina, essa região compreende a faixa de temperatura de ~292 a 364 °C.

Nas regiões de conversão de 0,7 a 0,9 é possível notar outro espaçamento, essa faixa compreende a degradação parcial da celulose e lignina. Após a conversão de 0,9 (472 °C) ainda é possível perceber a existência de perda de massa, conforme mostrado nas figuras 21 e 22. Na modelagem dessa biomassa foram consideradas todos os pontos das taxas de aquecimento para a região de conversão de 0,1 a 0,9, com isso, obteve-se bons coeficientes de determinação (0,96 < R^2 > 0,99). Dentre as amostras analisadas a palha de soja obteve os resultados mais confiáveis para as linearizações dos métodos aplicados.

Figura 30 - Linearizações obtidas com o uso dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para a palha de soja



A Tabela 12 mostra as energias de ativação, log(A) e coeficiente de determinação (R^2) nas regiões de conversão de 0,1 a 0,9 para a biomassa palha de soja. Observa-se que a variação das energias de ativação foi maior no modelo de Friedman do que FWO e CRM para toda a faixa de conversão.

Similar ao caroço de açaí, essa biomassa mostrou aumento na E_a a cada conversão analisada. Sendo que, a partir faixa de conversão de 0,1 até 0,8 obteve uma variação de temperatura de 231 a 398 °C e uma variação de E_a de 163,4 a 318,3 kJ.mol⁻¹. Somente na conversão 0,9 ocorre uma estabilização da E_a .

O estudo de Miranda *et al.* (2013) obteve E_a de 195,9 a 208,7 kJ.mol⁻¹ para a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9 utilizando o método FWO para a biomassa casca de soja. Outro estudo de Huang *et al.* (2016) mostrou E_a variando de 155,2 a 56,69 kJ.mol⁻¹ utilizando o método FWO numa faixa de conversão de 0,1 a 0,7 para a biomassa talos de soja.

		FWO		Friedman			CRM		
α	Ea - kJ.mol ⁻ 1	log(A) - log.min ⁻¹	R²	<i>Ea</i> - kJ.mol ⁻¹	log(A) - log.min ⁻¹	R²	<i>Ea</i> - kJ.mol ⁻¹	log(A) - log.min ⁻¹	R²
0,1	163,42	15,59	0,963	171,99	16,05	0,964	163,40	15,53	0,960
0,2	177,54	16,36	0,983	183,40	16,51	0,992	177,73	16,27	0,981
0,3	183,62	16,57	0,991	189,26	16,74	0,993	183,80	16,41	0,990
0,4	192,43	17,12	0,994	201,06	17,57	0,996	192,79	16,89	0,993
0,5	198,56	17,45	0,997	206,16	17,87	0,997	199,01	17,14	0,996
0,6	206,93	18,01	0,997	219,09	18,82	0,990	207,57	17,60	0,996
0,7	237,64	20,36	0,993	260,40	21,83	0,984	239,56	19,88	0,993
0,8	271,73	22,41	0,991	295,79	23,74	0,991	274,85	21,75	0,990
0,9	303,11	23,07	0,997	318,31	23,55	0,994	306,64	21,95	0,996

Tabela 12 - Resultados dos métodos FWO (a), Friedman (b) e CRM (c) para a palhade soja

Na figura 31 é possível notar um crescimento constante dos valores de E_a para os três métodos durante a faixa de conversão 0,1 a 0,7 (~231 a 364 °C), dentre as conversões de 0,7 e 0,8 o crescimento da E_a fica mais acentuado (364 a 398 °C). Nas conversões de 0,8 a 0,9 é notável a redução da amplitude de crescimento nos valores de E_a . **Figura 31** - Dependência da energia de ativação obtida nos métodos FWO, Friedman e CRM com a conversão na reação de decomposição da biomassa palha de soja



No estudo de Santos (2022) foi obtido uma média de E_a 159,12 kJ.mol⁻¹ pelo método de FWO para o caroço de açaí. Oliveria et al., (2023) analisaram os parâmetros cinéticos da degradação térmica do caroço de açaí para os métodos de Friedman, FWO e Coats-Redfern modificado e obtiveram uma E_a de 165.59 kJ.mol⁻¹ para o método FWO e uma E_a global de 134.76 kJ.mol⁻¹. Não foram encontradas aplicações dos métodos de Kissinger e Friedman para caroço de açaí na literatura.

Khalid (2024) obteve uma E_a média de 177,3 kJ.mol⁻¹ para o método de FWO e 167,8 kJ.mol⁻¹ para o método de Friedman utilizando sabugo de milho. O estudo de Dihn (2017) obteve uma média de E_a de 194,43 kJ.mol⁻¹ para uma faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,85 utilizando o método de FWO. Não foram encontradas aplicações dos métodos de Kissinger e Coats-Redfern modificado para sabugo de milho na literatura.

Jagtap e Kalbande (2022) otiveram uma média de E_a de 155 kJ.mol⁻¹ aplicando o método de FWO para palha de soja. Na pesquisa de Agnihotri e Mondal (2023) foram obtidos E_a médias de 127,62 kJ.mol⁻¹ para o método de Friedman e 124,1562 kJ.mol⁻¹ para o método de FWO utilizando talos e partes da planta de soja. Não foram encontradas aplicações dos métodos de Kissinger e Coats-Redfern modificado para palha/talos de soja na literatura.

Na tabela 13 estão apresentadas as energias de ativação médias para os três métodos aplicados nas três biomassas e seus respectivos coeficientes de variação (CV) considerando o intervalo de conversão de 0,1 a 0,9. Nas três biomassas estudadas têm-se valores de E_a média próximos para os modelos de FWO e CRM, já para o modelo proposto por Friedman é visível uma pequena diferença nas médias.

Referente aos coeficientes de variação, o método de FWO possui as menores variações, sendo que a biomassa sabugo de milho apresentou a menor variação para toda a região de conversão (0,1 a 0,9).

Tabela 13 - Energias de ativação média das linearizações e coeficiente de variação para os quatro métodos aplicados nas três biomassas, considerando o intervalo de conversão (α) de 0,1 a 0,9

Caroço de açaí			Sabugo de r	nilho Palha de soja		
Método	<i>Ea</i> (α=0,1 a 0,9) - kJ.mol ⁻¹	CV (%)	<i>Ea</i> (α=0,1 a 0,9) - kJ.mol ⁻¹	CV (%)	<i>Ea</i> (α=0,1 a 0,9) - kJ.mol ⁻ 1	CV (%)
Kissinger	173,42*	-	161,29*	-	161,16*	-
FWO	216,76**	25,84	173,68***	8,493	215,00	21,68
Friedman	229,74**	28,04	179,65***	13,498	227,27	22,92
CRM	218,05**	26,48	172,77***	9,157	216,15	22,18

* E_a resultante de somente uma linearização.

** E_a calculado considerando somente com as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min⁻¹ para α =0,8 e 0,9.

*** E_a calculado considerando somente com as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20°C.min⁻¹ para α = 0.9.

Na tabela 13 estão apresentadas as energias de ativação médias para os três métodos aplicados nas três biomassas e seus respectivos coeficientes de variação (CV) considerando o intervalo de conversão de 0,1 a 0,7. Esse intervalo de conversão (α) foi considerado por possuir uma maior estabilidade em todas as análises dos modelos anteriores. Nas três biomassas estudadas têm-se valores de E_a média próximos para os modelos de FWO e CRM, já para o modelo proposto por Friedman é visível uma pequena diferença nas médias. Entretanto, ao considerar a região de conversão de 0,1 a 0,7 é visível uma redução do valor E_a nas biomassas caroço de açaí e palha de soja, além disso, é notável a redução em todos os coeficientes de variação, onde o método de FWO ainda apresentou as menores variações, sendo que a biomassa sabugo de milho apresentou a menor variação para toda a região de conversão (0,1 a 0,7).

Caroço de açaí			Sabugo de n	nilho	Palhada de soja		
Método	Ea (α=0,1 a 0,7) - kJ.mol ⁻¹	CV (%)	Ea (α=0,1 a 0,7) - kJ.mol ⁻¹	CV (%)	Ea (α=0,1 a 0,7) - kJ.mol ⁻¹	CV (%)	
Kissinger	173,42	-	161,29	-	161,16	-	
FWO	192,97	14,21	174,13	2,131	194,30	21,68	
Friedman	204,52	17,05	177,80	3,892	204,47	22,92	
CRM	193,53	14,66	173,54	2,080	194,83	22,18	

Tabela 14 - Energias de ativação média das linearizações e coeficiente de variação para os quatro métodos aplicados nas três biomassas, considerando o intervalo de conversão (α) de 0,1 a 0,7

5.3.5 Determinação dos mecanismos pelo método das Master Plots

A pirólise é um processo complexo devido à diversidade de componentes presentes na biomassa, resultando em vários modelos de reação. Isso torna desafiador determinar o modelo de reação para cada componente, que se decompõem sucessivamente (RANZI *et al.*, 2008). No entanto, é possível estimar um modelo global de reação com base no conhecimento prévio dos valores de E_a utilizando a equação 20 apresentada na seção 4.4.6. Assim, o modelo de reação foi estimado pela sobreposição de curvas através da determinação dos valores de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ dos modelos de reação (mecanismos) pelo método das Master Plot aplicando o software Excel®, conforme mostrado nas Figuras 32 a 34 para as biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja, respectivamente.

Para as três biomassas nas figuras a seguir, foram plotados somente os resultados das Master Plots para a taxa de aquecimento de β =10 °C.min⁻¹, sendo que, o comportamento dos mecanismos frente a curva experimental foi semelhante para todas as taxas de aquecimento para cada biomassa analisada.

Os resultados apresentados nas Figuras 32 a 34 exibem curvas experimentais com conversão próxima da região de α =0,6. Isso ocorre porque os gráficos foram ampliados para melhor visualização, contando que, os valores de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ no eixo y aumentam significativamente, dificultando a comparação entre as curvas experimentais e teóricas. No entanto, nos cálculos gerais de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$, a curva experimental atinge um valor de conversão próximo de α =1.

A figura 32a mostra os resultados de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ de todos os mecanismos listados na tabela 4 e experimental de taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ para a biomassa caroço de açaí. Na figura 32b é possível notar modelos que estão mais próximos ao experimetal, dentre eles os modelos reação global mais próximos foram o de ordem de reação química de terceira ordem (F3) e o modelo de difusão tridimensional (D3), no entanto, para a confirmação e validação dos dados foram realizadas linearizações de todos os dados de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ para F3, D3 e experimental ($p(x)/p(x_{0,5})$) e aplicado a correlação de Pearson, esses dados analisados abrangem toda região de conversão estudada nos métodos cinéticos anteriores (α = 0,1 a 0,9).

Os resultados das correlações estão apresentados na tabela 15 para as três biomassas.

Na Figura 32b, observa-se que a determinação do modelo de reação para o processo de pirólise do caroço de açaí não se ajustou perfeitamente às curvas teóricas. Isso acontece por causa da complexidade envolvida no processo de decomposição. Na região de conversão (α) de 0,1 a 0,5 é visível um melhor ajuste, entretanto, após α =0,5 é notável a divergência das curvas. Analisando o comportamento do modelo F3 e a sua correlação foi identificado que esse é o melhor modelo de reação global para o caroço de açaí, pois além de apresentar melhor correlação, ele se mostra o mecanismo mais adequado para as faixas de conversão 0,5 a 0,7.

A correlação dos mecanismos F3 e D3 em relação ao modelo experimental para a região de conversão de 0,1 a 0,7 também foi analisada, essa análise foi realizada devido ao fato dos métodos isoconversionais aplicados anteriormente mostrarem uma melhor estabilidade nos parâmetros cinéticos dentro dessa faixa, levando em conta que é possível a existência de mais de um modelo de reação devido a complexidade do processo de decomposição. A análise resultou numa melhor aproximação do mecanismo D3 em relação ao experimental. Entretanto, o mecanismo F3, para todas as biomassas, ainda obteve uma melhor correlação, sendo que, para o sabugo de milho a diferença entre F3 e D3 foi de apenas 1,34%.

	Caroço	de açaí	Sabugo	de milho	Palha de soja		
β - °C.min ⁻¹	Exp x F3	Exp x D3	Exp x F3	Exp x D3	Exp x F3	Exp x D3	
5	0,9849	0,9162	0,9806	0,9307	0,9982	0,9709	
10	0,9869	0,924	0,9852	0,943	0,9981	0,9709	
15	0,9869	0,9255	0,9853	0,9437	0,9975	0,969	
20	0,9844	0,9173	0,9841	0,9408	0,9978	0,973	

Tabela 15 - Correlação das linearizações de $g(\alpha)/g(\alpha=0,5)$ para os mecanismos F3, D3 e experimental (p(x)/p(x0,5)) aplicados nas três biomassas, considerando o intervalo de conversão (α) de 0,1 a 0,9

Na Figura 33, observa-se que a determinação do modelo de reação para o processo de pirólise do sabugo de milho também não se ajustou perfeitamente às curvas teóricas, porém, foi o modelo que houve maior proximidade entre o mecanismo F3 e D3. Os modelos se adaptaram melhor para a faixa de conversão de 0,1 a 0,7 frente ao modelo analisado anteriormente. Analisando o comportamento do modelo F3 e a sua correlação (Tabela 15), foi identificado que esse é o melhor modelo de reação global para o sabugo de milho, além de apresentar melhor correlação ele se mostra o mecanismo mais adequado para as faixas de conversão 0,5 a 0,7. Na figura 33b é visível que o mecanismo F2 possui um ajuste similar ao D3, porém, esse modelo diverge consideravelmente após a α =0,7.





Figura 33 - Resultado do método das Master Plots (β =10°C.min⁻¹)) para diferentes mecanismos (Tabela 5) para o sabugo de milho(a) e versão ampliada(b)



Figura 34 - Resultado do método das Master Plots (β =10°C.min⁻¹)) para diferentes mecanismos (Tabela 5) para a palha de soja(a) e versão ampliada(b)



Na Figura 34, observa-se que a determinação do modelo de reação para o processo de pirólise da palha de soja não se ajustou perfeitamente às curvas teóricas, além disso, visívelmente aparenta ser o pior ajuste entre as três biomassas, porém o ajuste não é definido somente pela proximidade dos dados e curvas, mas, pelo comportamento e tendência desses dados. Como nas outras biomassas, na palha de soja ocorrem processos de decomposição complexas. Analisando o comportamento do modelo F3 e a sua correlação (tabela 15) foi identificado que esse é o melhor modelo de reação global para o sabugo de milho, porém, o modelo D3 apresentou um ajuste muito próximo ao F3. A definição do modelo F3 foi devido ao fato que ele apresentou melhor correlação e se mostrou o mecanismo mais adequado para as faixas de conversão 0,7 a 0,9.

5.3.6 Simulação matemática da cinética de decomposição térmica das biomassas caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja

Com base no modelo determinado pelo método das Master Plots (F3) e nos parâmetros cinéticos obtidos através dos métodos de Kissinger, Friedman, FWO e CRM, foram realizadas simulações matemáticas que foram comparadas com os dados experimentais. Para os modelos de FWO, Friedman e CRM, que possuem um espectro de E_a e log(A), foi utilizada uma função segmentada, considerando que os parâmetros variavam conforme a faixa de temperatura relativa aos dados experimentais. A Equação 31 exemplifica a consideração utilizada para E_a como uma função da temperatura obtida pelo método FWO para o caroço de açaí, o mesmo procedimento foi aplicado para log(A), assim como nos modelos de Friedman e CRM para as três biomassas.

A resolução da simulação matemática foi realizada a partir de equações por partes (29) considerando todos os valores de E_a e log(A) obtidos dentro dos respectivos intervalos de conversão para cada método cinético e cada biomassa utilizando função de cálculo de EDO de primeira ordem utilizando a rotina ODEINT da biblioteca ScyPy no software PyCharm.

Os resultados obtidos das simulações matemáticas para a decomposição térmica da biomassa de caroço de açaí por pirólise em função da temperatura, comparados aos dados experimentais, são apresentados na Figura 35. Os parâmetros cinéticos utilizados nessa simulação foram obtidos através dos métodos não-isotérmicos de Kissinger, FWO, Friedman e CRM. Apenas os resultados para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ são apresentados neste trabalho.

O modelo matemático que melhor representou os dados experimentais para a biomassa caroço de açaí foi obtido usando os parâmetros cinéticos calculados pelo método FWO (tabela 16). Apesar dos métodos não acompanharem a curva experimental na faixa de conversão de 0,0 a 0,1, o modelo logo se ajusta até a conversão de ~0,9, o método de FWO foi o mais satisfatório até a conversão de 0,9, entretanto, o modelo de CRM obteve uma variação na correlação para o método de FWO de apenas 0,1%. O método de Friedman apresentou uma variação de 0,9% em relação ao método FWO. A baixa correlação do método de Kissinger se deve ao fato de o método apresentar um único par de parâmetros para uma reação de decomposição térmica de múltiplos componentes.

Figura 35 - Simulações matemáticas para a decomposição do caroço de açaí por pirólise, comparadas com dados experimentais.



Os resultados obtidos das simulações matemáticas para a decomposição térmica da biomassa de sabugo de milho por pirólise em função da temperatura, comparados aos dados experimentais, são apresentados na Figura 36. Os parâmetros cinéticos utilizados nessa simulação foram obtidos através dos métodos não-isotérmicos de Kissinger, FWO, Friedman e CRM. Apenas os resultados para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ são apresentados neste trabalho.

O modelo matemático que melhor representou os dados experimentais para a biomassa do sabugo de milho foi o obtido com os parâmetros cinéticos calculados pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Embora nenhum dos métodos seguisse exatamente a curva experimental na faixa de conversão de 0,0 a 0,1, o modelo ajustou-se bem até aproximadamente 0,9 utilizando o método FWO. Este foi o mais satisfatório para conversões até 0,9. Por outro lado, o modelo de Friedman apresentou uma variação na correlação de apenas 1,1% em comparação ao método de FWO.

Figura 36 - Simulações matemáticas para a decomposição do sabugo de milho por pirólise, comparadas com dados experimentais.



Figura 37 - Simulações matemáticas para a decomposição da palha de soja por pirólise, comparadas com dados experimentais.



Em contraste, o modelo de Coats-Redfern (CRM) começou a divergir a partir da conversão de 0,7. Os resultados obtidos das simulações matemáticas para a decomposição térmica da biomassa da palha de soja por pirólise em função da temperatura, comparados aos dados experimentais, são apresentados na Figura 37. Os parâmetros cinéticos utilizados nessa simulação foram obtidos através dos métodos não-isotérmicos de Kissinger, FWO, Friedman e CRM. Apenas os resultados para a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ são apresentados neste trabalho.

O modelo matemático que melhor representou os dados experimentais para a biomassa palha de soja foi obtido usando os parâmetros cinéticos calculados pelo método Friedman. Durante a simulação, observou-se que os modelos se aproximaram da curva experimental, especialmente na faixa de conversão de 0,0 a 0,1, mantendo um comportamento semelhante até aproximadamente 0,9. Tanto o modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) quanto o de Coats-Redfern (CRM) seguiram a mesma tendência, embora tenham apresentado um discreto desvio em relação à curva experimental, o que também foi notado no modelo de CRM.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foram avaliados os parâmetros cinéticos da reação de pirólise das biomassas de caroço de açaí, sabugo de milho e palha de soja, aplicando os métodos de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman e Coats-Redfern modificado.

A pirólise do caroço de açaí apresentou a maior perda de massa na faixa de temperatura entre 240 e 484 °C, com os picos de perda máxima de massa ocorrendo em torno de 287,4 298,4, 304 e 307,8 °C para as quatro taxas de aquecimento, respectivamente. Houveram dois picos das curvas DTG, um menor na região 200 °C, que pode ser atribuído a extratos orgânicos presentes na biomassa e outro pico mais acentuado, sendo esse ocasionado pelo alto teor de hemicelulose nessa biomassa.

O sabugo de milho mostrou a maior perda de massa entre 260 e 437°C, com picos significativos em 317,8, 328,8, 337,1 e 342,1 °C para as quatro taxas de aquecimento, respectivamente. Essa biomassa mostrou uma melhor homogeneidade na análise DTG, contando que, foi a biomassa com a menor faixa de temperatura de degradação máxima, com isso, trazendo maior estabilidade térmica ao processo de pirólise.

A palha de soja teve sua maior perda de massa na faixa de 231 a 473 °C, com picos em 312,8, 326,2, 334,8 e 333,3 °C para as quatro taxas de aquecimento, respectivamente. Pela análise DTG é possivel notar uma ampla faixa de temperatura de degradação (130 a 500 °C), esse tipo de comportamento pode ser explicado pela menor variação entre os teores dos componentes presentes em sua composição.

Para o caroço de açaí, a energia de ativação variou conforme os métodos utilizados: Kissinger (173,42 kJ.mol⁻¹), Flynn-Wall-Ozawa (159,62 - 337,08 kJ.mol⁻¹), Friedman (170,99 - 372,18 kJ.mol⁻¹) e Coats-Redfern modificado (159,24 - 342,09 kJ.mol⁻¹). A energia de ativação média mais estável, considerando a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9, foi de aproximadamente 216,76±56 kJ.mol⁻¹e 192,97±22 kJ.mol⁻¹ (0,1 ≤ α ≥ 0,7) para o método de Flynn-Wall-Ozawa.

Para o sabugo de milho, a energia de ativação variou conforme os métodos utilizados: Kissinger (161,29 kJ.mol⁻¹), Flynn-Wall-Ozawa (172,76 - 143,39 kJ.mol⁻¹), Friedman (181,14 - 139,73 kJ.mol⁻¹) e Coats-Redfern modificado (172,73 – 139,2 kJ.mol⁻¹). A energia de ativação média mais estável, considerando a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9, foi de aproximadamente 173,68±14,75 kJ.mol⁻¹ e 174,13±3,71 kJ.mol⁻¹ (0,1 ≤ α ≥ 0,7) para o método de Flynn-Wall-Ozawa.

Para a palha de soja, a energia de ativação variou conforme os métodos utilizados: Kissinger (161,16 kJ.mol⁻¹), Flynn-Wall-Ozawa (163,42 – 303,11 kJ.mol⁻¹), Friedman (171,98 – 318,3 kJ.mol⁻¹) e Coats-Redfern modificado (163,4 – 306,64 kJ.mol⁻¹). A energia de ativação média mais estável, considerando a faixa de conversão (α) de 0,1 a 0,9, foi de aproximadamente 215±46,62 kJ.mol⁻¹ e 194,3±23,83 kJ.mol⁻¹ (0,1 ≤ $\alpha \ge 0,7$) para o método de Flynn-Wall-Ozawa.

O mecanismo que melhor se ajustou ao modelo experimental para as três biomassas foi o mecanismo de reação química de terceira ordem (F3), entretanto, quando alterada a faixa de análise de conversão (α) de 0,1 – 0,9 para 0,1 - 0,7 houve uma considerável aproximação do mecanismo de difusão tridimensional (D3) ao mecanismo F3.

Os modelos de reação analisados mostraram que o melhor ajuste para as três biomassas foi obtido com o método de Flynn-Wall-Ozawa. Este método apresentou maior precisão e consistência nos dados experimentais, comparado aos demais métodos isoconversionais.

Para as três biomassas, o método de Flynn-Wall-Ozawa apresentou o melhor desempenho, com valores numéricos de energia de ativação que mostraram menor variabilidade e maior precisão. O método de CRM também apresentou resultados similares ao FWO.

Nas simulações numéricas, os métodos de FWO, Friedman e CRM mostraram comportamentos satisfatórios, o modelo de FWO obteve melhores resultados para as biomassas caroço de açaí e sabugo de milho, para a palha de soja o modelo de Friedman se mostrou levemente mais ajustado.

Entre as três biomassas analisadas, a palha de soja destacou-se como a mais propensa à pirólise devido à sua menor energia de ativação e maior reatividade térmica. Esses fatores são indicativos de que a palha de soja requer menos energia para iniciar o processo de decomposição térmica e responde de forma mais eficiente ao aquecimento, facilitando assim a sua conversão em produtos voláteis e charcos durante a pirólise.

A biomassa que obteve maior estabilidade na energia de ativação e melhor ajuste com o modelo experimental e teórico foi o sabugo de milho. Os dados cinéticos confirmam que diferentes estruturas moleculares são representadas por diferentes mecanismos de decomposição térmica, diferentes taxas de reação e diferentes dependências da taxa de decomposição com a temperatura.

6.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os itens a seguir são recomendados para complementar este trabalho e sugerir direções para pesquisas futuras:

Realizar análises de TGA com menor granulometria e maior homogeneidade de massa das amostras para as mesmas biomassas;

Refinar os intervalos de conversão (*a*) e melhorar análise dos mecanismos para aplicação de uma simulações multi-mecanismos;

Aplicar métodos do tipo *model-fitting* (*Coats-Redfern* e *Horowitz-Metzger*) para uma melhor análise e comparação de parâmetros.

7 REFERÊNCIAS

ACHAR, N. N. N.; BRINDLEY, G. W.; SHARP, J. H. International Clay Conference. 1966

ADEBAYO, T. S.; ALOLA, A. A. Drivers of natural gas and renewable energy utilization in the USA: How about household energy efficiency-energy expenditure and retail electricity prices?. **Energy**, v. 283, p. 129022, 2023.

AFZAL, A.; BURADI, A.; JILTE, R.; SHAIK, S.; KALADGI, A. R.; ARICI, M.; NIŽETIĆ, S. Optimizing the thermal performance of solar energy devices using meta-heuristic algorithms: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 173, p. 112903, 2023.

AGNIHOTRI, N.; MONDAL, M. K. Thermal analysis, kinetic behavior, reaction modeling, and comprehensive pyrolysis index of soybean stalk pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-16, 2023.

ALI, I.; NAQVI, S. R.; BAHADAR, A. Kinetic analysis of Botryococcus braunii pyrolysis using model-free and model fitting methods. **Fuel**, v. 214, p. 369-380, 2018.

ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DI DOMENICO, M.; GALDINO, W. V. D. A.; ANDERSEN, S. L. F.; ALVES, R. F.; DE SENA, R. F. Exploring Açaí seed (Euterpe oleracea) pyrolysis using multi-component kinetics and thermodynamics assessment towards its bioenergy potential. **BioEnergy Research**, v. 14, p. 209-225, 2021.

AKAHIRA, TJRRCIT; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)**, v. 16, n. 1971, p. 22-31, 1971

ANG, T. Z.; SALEM, M.; KAMAROL, M.; DAS, H. S.; NAZARI, M. A.; PRABAHARAN, N. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. **Energy Strategy Reviews**, v. 43, p. 100939, 2022.

ANTAR, M.; LYU, D.; NAZARI, M.; SHAH, A.; ZHOU, X.; SMITH, D. L. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 139, p. 110691, 2021.

ARENAS, C. N.; NAVARRO, M. V.; MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. **Bioresource technology**, v. 288, p. 121485, 2019.

ASAAD, S. M.; TAWALBEH, M.; ALI, A.; AL KINDI, S. R.; AL-OTHMAN, A. Definition of bioenergy. In: **Renewable Energy-Volume 2: Wave, Geothermal, and Bioenergy**. Academic Press, 2024. p. 215-243.

AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of thermal analysis**, v. 13, p. 283-292, 1978.

BASHIR, M. F.; SHAHBAZ, M.; MA, B.; ALAM, K. Evaluating the roles of energy innovation, fossil fuel costs and environmental compliance towards energy transition in advanced industrial economies. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119709, 2024.

BHANDARI, R.; SESSA, V. Energy in agriculture in Brazil. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 51, 2021.

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

BOSWELL, P. G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 18, n. 2, p. 353-358, 1980.

BRACHI, P.; MICCIO, F.; MICCIO, M.; RUOPPOLO, G. Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 147–154, 2015.

BRAUN, R. L; BURNHAM, A. K.; REYNOLDS, J. G.; CLARKSON, J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. **Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 192–204, 1991.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.

BROWN, M. E. (Ed.). Introduction to thermal analysis: techniques and applications. Dordrecht: Springer Netherlands, 2001.

BROWNING, B. L. Methods of wood chemistry. New York: Interscience, 1967. v. 2.

CABRERA, E.; MUÑOZ, M. J.; MARTÍN, R.; CARO, I.; CURBELO, C.; DÍAZ, A. B. Comparison of industrially viable pretreatments to enhance soybean straw biodegradability. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 1-6, 2015.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R.; HUBER, G. W. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1331-1340, 2013.

CAI, J.; LIU, R. Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3695-3697, 2007.

CEYLAN, S. Kinetic analysis on the non-isothermal degradation of plum stone waste by thermogravimetric analysis and integral Master-Plots method. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 4, p. 345-352, 2015.

CHAKRABORTY, N.; CHOUDHURY, N. B. D.; TIWARI, P. K. Profit Maximization of Retailers with Intermittent Renewable Sources and Energy Storage Systems in

Deregulated Electricity Market with Modern Optimization Techniques: A Review. **Renewable Energy Focus**, v. 47, p. 100492, 2023.

CHEN, W. H.; WANG, C. W.; ONG, H. C.; SHOW, P. L.; HSIEH, T. H. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, 2019.

CHEN, Q.; YANG, R.; ZHAO, B.; LI, Y.; SHUJUAN, W.; WUB, H.; ZHUO, Y.; CHEN, C. Investigation of heat of biomass pyrolysis and secondary reactions by simultaneous thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Fuel, v. 134, p. 467-476, 2014.

CHEN, T.; ZHANG, J.; WU, J. Kinetic and energy production analysis of pyrolysis of lignocellulosic biomass using a three-parallel Gaussian reaction model. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 502-508, 2016.

CHENG, H. M.; LIU, C.; FAN, Y. Y.; LI, F.; SU, G.; CONG, H. T.; LIU, M. Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes. **International Journal of Materials Research**, v. 91, n. 4, p. 306-310, 2000.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. **Nature**, v. 201, n. 4914, p. 68-69, 1964

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. II. **Journal**

of Polymer Science Part B: Polymer Letters, v. 3, n. 11, p. 917–920, 1965.

COLLARD, F.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594-608, 2014.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Safra 2022/23: Produção de grãos pode chegar a 308 milhões de t impulsionada pela boa rentabilidade de milho, soja e algodão**, ago. 2022. Disponível em: https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/4731-safra-2022-23-producao-de-graos-pode-chegar-a-308-milhoes-de-toneladas-impulsionada-pela-boa-rentabilidade-de-milho-soja-e-algodao. Acesso em: 5 mai. 2024.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Nova estimativa para a produção de grãos na safra 2023/2024 está em 297,54 milhões de toneladas,** jun. 2024. Disponível em: https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5579-novaestimativa-para-a-producao-de-graos-na-safra-2023-2024-esta-em-297-54-milhoesde-toneladas. Acesso em: 10 mai. 2024.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Produção de grãos na safra 2023/24 deve atingir 312,3 milhões de toneladas, influenciada por clima,** dez. 2023. Disponível em: https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5313-producao-degraos-na-safra-2023-24-deve-atingir-312-3-milhoes-de-toneladas-influenciada-porclima. Acesso em: 12 mai. 2024. CRANE, L. W.; DYNES, P. J.; KAELBLE, D. H. Analysis of curing kinetics in polymer composites. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition**, v. 11, n. 8, p. 533-540, 1973.

DA COSTA, G. G.; DOS SANTOS, I. F. S.; BARROS, R. M.; TIAGO FILHO, G. L.; DE OLIVEIRA MACHADO, G.; BARBEDO, M. D. G. Mapping and energy analysis of Brazilian bioenergy power potential for three agricultural biomass byproducts. **Journal of Cleaner Production**, v. 349, p. 131466, 2022.

DE LIMA, A. C. P.; BASTOS, D. L. R.; CAMARENA, M. A.; BON, E. P. S.; CAMMAROTA, M. C.; TEIXEIRA, R. S. S.; GUTARRA, M. L. E.; Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açaí (Euterpe oleracea) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-11. 2019.

DEMIRBAŞ, A. Thermochemical conversion of biomass to liquid products in the aqueous medium. **Energy sources**, v. 27, n. 13, p. 1235-1243, 2005.

DI BLASI, C.; BRANCA, C.; GALGANO, A. Biomass screening for the production of furfural via thermal decomposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 6, p. 2658-2671, 2010.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in energy and combustion science**, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.

DINH, V. Q. Study on Thermogravimetric and kinetic of agricultural residues in Vietnam. **Vietnam Journal of Science and Technology**, v. 55, n. 4, p. 436, 2017.

DOMINGUES, J. P.; PELLETIER, C.; BRUNELLE, T. Cost of ligno-cellulosic biomass production for bioenergy: A review in 45 countries. **Biomass and Bioenergy**, v. 165, p. 106583, 2022.

DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285–292, 1961.

ELDER, J. P. The general applicability of the Kissinger equation in thermal analysis. **Journal of thermal analysis**, v. 30, p. 657-669, 1985.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Área plantada com açaizeiros de terra firme gerados pela pesquisa cresce 675% no Brasil**. 2024. Disponível em: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/79157772/areaplantada-com-acaizeiros-de-terra-firme-gerados-pela-pesquisa cresce-675-no-brasil. Acesso em: 11 fev. 2024.

ERRERA, M. R. et al. Global bioenergy potentials projections for 2050. **Biomass and Bioenergy**, v. 170, p. 106721, 2023.

FAHMY, T. A.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. **Environment, Development and Sustainability**, n. 22, p. 17–32, 2020.

FELIX, C. B.; CHEN, W. H.; UBANDO, A. T.; PARK, Y. K.; LIN, K. Y. A.; PUGAZHENDHI, A.; DONG, C. D. A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. **Chemical Engineering Journal**, v. 445, p. 136730, 2022.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of thermogravimetry of polymers. **Journal of Research oh the National Bureau of Standards**, v. 70, p. 467-523, 1966.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: **Journal of polymer science part C: polymer symposia**. New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1964. p. 183-195.

GANDAM, P. K.; CHINTA, M. L.; GANDHAM, A. P.; PABBATHI, N. P. P.; KONAKANCHI, S.; BHAVANAM, A.; BHATIA, R. K. A new insight into the composition and physical characteristics of corncob—substantiating its potential for tailored biorefinery objectives. **Fermentation**, v. 8, n. 12, p. 704, 2022.

GONZALEZ, P. G. A.; DE JESUS GARIBOTI, J. C.; LEAL SILVA, J. F.; LOPES, E. S.; ABAIDE, E. R.; LOPES, M. S.; TOVAR, L. P. Soybean straw as a feedstock for value-added chemicals and materials: recent trends and emerging prospects. **BioEnergy Research**, v. 16, n. 2, p. 717-740, 2023.

GOTOR, F. J.; CRIADO, J. M.; MALEK, J.; KOGA, N. Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, p. 10777-10782, 2000.

GRØNLI, M. G.; MELAAEN, M. C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 4, p. 791-800, 2000.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 262, p. 310-318, 2018.

HEREDIA, A.; JIMÉNEZ, A.; GUILLÉN, R. Composition of plant cell walls. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, v. 200, p. 24-31, 1995.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA S. Cellulose–hemicellulose and cellulose– lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 118-125, 2007.

HUANG, X.; CAO, J. P.; ZHAO, X. Y.; WANG, J. X.; FAN, X.; ZHAO, Y. P.; WEI, X. Y. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 169, p. 93-98, 2016.

HUANG, Y.; CHIUEH, P.; KUAN, W.; LO, S. Effects of lignocellulosic composition and microwave power level on the gaseous product of microwave pyrolysis. **Energy**, v. 89, p. 974–981, 2015.

HU, X.; GHOLIZADEH, M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. **Journal of Energy Chemistry**, v. 39, p. 109–143, 2019.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. V.1. – São Paulo: O Instituto, 1985.

IEA. International Energy Agency. Fossil Fuels- **Tracking Oil and Natural Gas Supply**, dez. 2023. Disponível em: https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels. Acesso em: 02 mai. 2024.

IGHALO, Joshua O. et al. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, n. 8, p. 2349-2363, 2022.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. **Global Warming of 1.5 °C**, mai. 2024. Disponível em: https://www.ipcc.ch/sr15/. Acesso em: 10 mai 2024.

JAGTAP, A.; KALBANDE, S. R. Investigation on pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of soybean straw: a comparative study using model-free methods. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-12, 2022.

JIAO, B.; WANG, L.; GUI, H.; NI, Z.; DU, R.; HU, Y. Study on the green extraction of corncob xylan by deep eutectic solvent. **Grain & Oil Science and Technology**, 2024.

KACZOR, Z.; BULIŃSKI, Z.; WERLE, Sebastian. Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review. **Renewable Energy**, v. 159, p. 427-443, 2020.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126-1140, 2016.

KARDOONI, R.; YUSOFF, S. B.; KARI, F. B. Renewable energy technology acceptance in Peninsular Malaysia. **Energy policy**, v. 88, p. 1-10, 2016.

KHALID, R.; DIN, M. I.; HUSSAIN, Z. A comparative study on kinetic and thermodynamic studies for pyrolysis of corn-cob with and without aluminium oxides catalyst using thermogravimetric analysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 46, n. 1, p. 2738-2749, 2024.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315-17328, 2006.

KIM, S.; EOM, Y. Estimation of kinetic triplet of cellulose pyrolysis reaction from isothermal kinetic results. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 409–414, 2006.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KLAAS, M.; GREENHALF, C.; OUADI, M.; JAHANGIRI, H.; HORNUNG, A.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. The effect of torrefaction pre-treatment on the pyrolysis of corn cobs. **Results in Engineering**, v. 7, p. 100165, 2020.

KOGA, N.; VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; FAVERGEON, L.; MURAVYEV, N. V.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 719, p. 179384, 2023.

LI, J.; BAI, X.; FANG, Y.; CHEN, Y.; WANG, X.; CHEN, H.; YANG, H. Comprehensive mechanism of initial stage for lignin pyrolysis. **Combustion and Flame**, v. 215, p. 1-9, 2020.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. Springer-Verlag ed. New York: Spronger Series in Wood Science, 1992. v. 1

LIU, Z.; SAYDALIEV, H. B.; LAN, J.; ALI, S.; ANSER, M. K. Assessing the effectiveness of biomass energy in mitigating CO2 emissions: Evidence from Top-10 biomass energy consumer countries. **Renewable Energy**, v. 191, p. 842-851, 2022.

LIU, X.; ZHANG, Y.; LI, Z.; FENG, R.; ZHANG, Y. Characterization of corncobderived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust. **Bioresource technology**, v. 170, p. 76-82, 2014.

LONG, H.; LI, X.; WANG, H.; JIA, J. Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 344-352, 2013.

LOPES, F. C. R.; TANNOUS, K. Coconut fiber pyrolysis: specific heat capacity and enthalpy of reaction through thermogravimetry and differential scanning calorimetry: 504527. **Thermochimica Acta**, v. 707, p. 179087, 2022.

LOPES, F. C. R. Análise Cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (Paullinia Cupana) em atmosfera oxidante. 2016. 157f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

LYND, L. R.; WYMAN, C. E.; GERNGROSS, T. U. Biocommodity engineering. **Biotechnology progress**, v. 15, n. 5, p. 777-793, 1999.

MA, Z. CHEN, D. GU, J. BAO, B. ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251-259, 2015.

MANIKANDAN, S.; VICKRAM, S.; SIROHI, R.; SUBBAIYA, R.; KRISHNAN, R. Y.; KARMEGAM, N.; AWASTHI, M. K. Critical review of biochemical pathways to

transformation of waste and biomass into bioenergy. **Bioresource Technology**, p. 128679, 2023.

MANYÀ, J. J.; AZUARA, M.; MANSO, J. A. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 115-123, 2018.

MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38, p. 741-746, 1980.

MARQUES, F. T.; ROSSI, R. A. Green Finance or Daltonic Finance?: The Case of Eolic Energy in Bahia State in Brazil. **International Journal of Social Ecology and Sustainable Development (IJSESD)**, v. 14, n. 1, p. 1-15, 2023.

MARTELLI-TOSI, M.; ASSIS, O. B.; SILVA, N. C.; ESPOSTO, B. S.; MARTINS, M. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Chemical treatment and characterization of soybean straw and soybean protein isolate/straw composite films. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 512-520, 2017.

MARTINS, L. S.; SILVA, N. G.; CLARO, A. M.; AMARAL, N. C.; BARUD, H. S.; MULINARI, D. R. Insight on açaí seed biomass economy and waste cooking oil: Ecosorbent castor oil-based. **Journal of Environmental Management**, v. 293, p. 112803, 2021.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, 698 p.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 61–70, 2007.

MIRANDA, M. I. G.; BICA, C. I. D.; NACHTIGALL, S. M. B.; REHMAN, N.; ROSA, S. M. L. Kinetical thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC–TGA and MDSC techniques. **Thermochimica Acta**, v. 565, p. 65-71, 2013.

MURAVYEV, N. V.; VYAZOVKIN, S. The status of pyrolysis kinetics studies by thermal analysis: Quality is not as good as it should and can readily be. **Thermo**, v. 2, n. 4, p. 435-452, 2022.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo. leditora, 2002. 300 p.

MURAVYEV, N. V.; VYAZOVKIN, S. The status of pyrolysis kinetics studies by thermal analysis: Quality is not as good as it should and can readily be. **Thermo**, v. 2, n. 4, p. 435-452, 2022.

NAEEM, M.; MAHMOOD, T.; UR REHMAN, U.; MEHMOOD, F. Classification of renewable energy and its sources with decision-making approach based on bipolar
complex fuzzy frank power aggregation operators. **Energy Strategy Reviews**, v. 49, p. 101162, 2023.

NAQVI, S. R.; ULLAH, Z.; TAQVI, S. A. A.; KHAN, M. N. A.; FAROOQ, W.; MEHRAN, M. T.; ŠTĚPANEC, L. Applications of machine learning in thermochemical conversion of biomass-A review. **Fuel**, v. 332, p. 126055, 2023.

NAVARRO, L. K. T. **Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (lecythis pisonis) por termogravimetria**. 2015. 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

NETO, W. P. F. Extração E Caracterização De Nanocristais De Celulose A Partir De Casca De Soja, E Sua Aplicação Como Agente De Reforço Em Nanocompósitos Poliméricos Utilizando Carboximetilcelulose Como Matriz. 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

NYAZIKA, T.; JIMENEZ, M.; SAMYN, F.; BOURBIGOT, S. Pyrolysis modeling, sensitivity analysis, and optimization techniques for combustible materials: A review. **Journal of fire sciences**, v. 37, n. 4-6, p. 377-433, 2019.

OLIVEIRA, A. V. DE. **Estudo da produção e caracterização de biochar oriundo da pirólise do resíduo de maça e suas aplicações**. 2021. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2021.

OLIVEIRA, P. R. S.; SETTER, C.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Kinetic and thermodynamic analysis of açaí seeds and insights into bio-oil optimization and composition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 23, p. 13427-13439, 2023.

ORNAGHI, H. L.; ORNAGHI, F. G.; DE CARVALHO BENINI, K. C.; BIANCHI, O. A comprehensive kinetic simulation of different types of plant fibers: autocatalytic degradation mechanism. **Cellulose**, v. 26, p. 7145-7157, 2019.

ÖRSI, F. Kinetic studies on the thermal decomposition of glucose and fructose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 5, p. 329-335, 1973.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PARASCHIV, S. Analysis of the variability of low-carbon energy sources, nuclear technology and renewable energy sources, in meeting electricity demand. **Energy Reports**, v. 9, p. 276-283, 2023.

PASANGULAPATI, V.; RAMACHANDRIYA, K. D.; KUMAR, A.; WILKINS, M. R.; JONES, C. L.; HUHNKE, R. L. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource technology**, v. 114, p. 663-669, 2012.

PENNINGTON, D. Bioenergy crops. In: **Bioenergy**. Academic Press, 2020. p. 133-155.

PECCHI, M.; PATUZZI, F.; BENEDETTI, V.; DI MAGGIO, R.; BARATIERI, M. Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 106206, 2020a.

PECCHI, M.; PATUZZI, F.; BASSO, D.; BARATIERI, M. Enthalpy change during hydrothermal carbonization of biomass: a critical review. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 141, n. 4, p. 1251-1262, 2020b.

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

PHUAKPUNK, K.; CHALERMSINSUWAN, B.; ASSABUMRUNGRAT, S. Pyrolysis kinetic analysis of biomasses: sugarcane residue, corn cob, napier grass and their mixture. **Engineering Journal**, v. 24, n. 4, p. 19-31, 2020.

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

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. MC. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 7-12, 2012.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 50, n. 18, p. 10424-10433, 2011.

QUEIROZ, L. S.; DE SOUZA, L. K.; THOMAZ, K. T. C.; LIMA, E. T. L.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DO NASCIMENTO, L. A. S.; DA COSTA, C. E. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110868, 2020.

RABEMANOLONTSOA, H.; SAKA, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. **RSC advances**, v. 3, n. 12, p. 3946-3956, 2013.

RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, n. July, p. 32–46, 2018.

REINEHR, T. O.; OHARA, M. A.; DE OLIVEIRA SANTOS, M. P.; BARROS, J. L. M.; BITTENCOURT, P. R. S.; BARALDI, I. J.; DA SILVA, E. A.; ZANATTA, E. R. Study of pyrolysis kinetic of green corn husk. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, p. 3181-3192, 2021. RIBEIRO, N. S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxicombustão de misturas carvão mineral-biomassa**. 2017. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá – SP, 2017.

RICHARDS, G. N. Chemistry of pyrolysis of polysaccharides and lignocellulosics. In: Bridgwater AV, editor. **Advances in thermochemical biomass conversion**. London: Blackie Academic & Professional; 1994. p. 727–45.

ROHIT, R. V.; KIPLANGAT, D. C.; VEENA, R.; JOSE, R.; PRADEEPKUMAR, A. P.; KUMAR, K. S. Tracing the evolution and charting the future of geothermal energy research and development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 184, p. 113531, 2023.

ROSSETTO, R.; MACIEL, G. M.; BORTOLINI, D. G.; RIBEIRO, V. R.; HAMINIUK, C. W. I.; Acai pulp and seeds as emerging sources of phenolic compounds for enrichment of residual yeasts (Saccharomyces cerevisiae) through biosorption process. **LWT** – Food Science and Technology. V. 128, n. 109447, 2020.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K.; OLIVARES-GÓMEZ, E. An empirical model to obtain the kinetic parameters of lignocellulosic biomass pyrolysis in an independent parallel reactions scheme. Fuel Processing Technology, v.140, p. 222-230, 2015.

SALTON, J. C.; HERNANI, L. C.; FONTES, C. Z. **Sistema plantio direto: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília, DF: Embrapa-SPI; Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 1998., 1998.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. Generalized Master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 54-59, 2013.

SANTOS, R. M. **Estudo da pirólise para a produção de bio-óleo a partir do resíduo agrícola de Feijão-Caupi (Vigna unguiculata)**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão – SE, 2021.

SANTOS, V. O. **Pirólise da biomassa Amazônica: parâmetros cinéticos e termodinâmicos usando análise termogravimétrica**. 2022. 123f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Amazonas, Manaus – AM, 2022.

SANTOS, M. M.; PASOLINI, F. S.; COSTA, A. P. O. Physico-chemical characterization of açaí seed and fiber (Euterpe oleracea Mart.) Through classical and instrumental methods. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 9, p. 144-160, 2023.

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. F.; Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**. V. 96, p. 158–167, 2019.

SBIRRAZZUOLI, N.; VINCENT, L.; MIJA, A.; GUIGO, N. Nicolas et al. Integral, differential and advanced isoconversional methods: Complex mechanisms and

isothermal predicted conversion-time curves. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, n. 2, p. 219-226, 2009.

SEN, K.; MONDAL, N. K. Statistical optimization of glyphosate adsorption by silver nanoparticles loaded activated carbon: kinetics, isotherms and thermodynamics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100547, 2021.

SERBAN, A.; PARASCHIV, L. S.; PARASCHIV, S. Assessment of wind energy potential based on Weibull and Rayleigh distribution models. **Energy Reports**, v. 6, p. 250-267, 2020.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. **Environmental development**, v. 15, p. 3-34, 2015.

SILVA, J. C. G. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de canade-açúcar**. 2017. Mestrado (Mestrado em Energias Renovaveis), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2017.

SINGH, S.; SAWARKAR, A. N. Pyrolysis of corn cob: physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior and kinetic analysis. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 16, n. 2, p. 117-127, 2021.

SINGH, S.; PATIL, T.; TEKADE, S. P.; GAWANDE, M. B.; SAWARKAR, A. N. Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis. **Science of the Total Environment**, v. 783, p. 147004, 2021.

SITTISUN, P.; TIPPAYAWONG, N.; WATTANASIRIWECH, Darunee. Thermal degradation characteristics and kinetics of oxy combustion of corn residues. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, n. 1, p. 304395, 2015.

SORIA, J.; ZENG, K.; ASENSIO, D.; GAUTHIER, D.; FLAMANT, G.; MAZZA, G. Comprehensive CFD modelling of solar fast pyrolysis of beech wood pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 226-237, 2017.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, 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**, v. 105, p. 143-150, 2014.

SULAIMAN, M. A.; ADETIFA, B. O.; ADEKOMAYA, S. O.; LAWAL, N. S.; ADAMA, O. O. Experimental characterization of maize cob and stalk based pellets for energy use. **Engineering Journal**, v. 23, n. 6, p. 117-128, 2019.

SUN, R. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier, 2010.

TAHERZADEH, M. J.; EKLUND, R.; GUSTAFSSON, L.; NIKLASSON, C.; LIDÉN, G. Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 36, n. 11, p. 4659-4665, 1997.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI T222 - Acidinsoluble lignin in wood and pulp, jun. 2006. Disponível em: https://www.tappi.org/content/sarg/t222.pdf. Acesso em: 04 mar. 2024.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI T264 - **Preparation of wood for chemical analysis**, nov. 2012. Disponível em: https://www.tappi.org/content/sarg/t257.pdf. Acesso em: 04 mar. 2024.

THIEX, N.; NOVOTNY, L.; CRAWFORD, A. Determination of ash in animal feed: AOAC official method 942.05 revisited. **Journal of AOAC International**, v. 95, n. 5, p. 1392-1397, 2012.

TIAN, B.; QIAO, Y. Y.; TIAN, Y. Y.; LIU, Q. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG–FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 376-386, 2016.

TSHIKOVHI, A.; MOTAUNG, T. E. Technologies and Innovations for Biomass Energy Production. **Sustainability**, v. 15, n. 16, p. 12121, 2023.

TRUHLAR, D. G. Interpretation of the activation energy. **Journal of Chemical Education**, v. 55, n. 5, p. 309, 1978.

UZOEJINWA, B. B.; HE, X., WANG, S.; ABOMOHRA, A. E. F.; HU, Y.; HE, Z.; WANG, Q. Co-pyrolysis of macroalgae and lignocellulosic biomass: Synergistic effect, optimization studies, modeling, and simulation of effects of co-pyrolysis parameters on yields. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, p. 2001-2016, 2019.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable energy**, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 36, n. 1, p. 42-45, 1996.

VYAZOVKIN, S. Advanced isoconversional method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 1493-1499, 1997.

VYAZOVKIN, S. Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 2749-2762, 2002.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAMB, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520 p.1-19, 2011.

VYAZOVKIN, S. Isoconversional kinetics of polymers: the decade past. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 3, p. 1600615, 2017.

WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in energy and combustion science**, v. 62, p. 33-86, 2017.

WANG, Y.; XU, H.; LI, Y.; LIN, N.; XU, P. Technical design of an innovative biomass/gasification-driven power plant with heat recovery hybrid system: CO2 emission comparison between the designed plant and fossil fuel-powered plants. **Chemosphere**, v. 340, p. 139818, 2023.

WANG, S.; LIN, H.; ZHANG, L.; DAI, G.; ZHAO, Y.; WANG, X.; RU, B. Structural characterization and pyrolysis behavior of cellulose and hemicellulose isolated from softwood Pinus armandii Franch. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5721-5728, 2016.

WANG, S.; LUO, Z. **Pyrolysis of biomass**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.

WANG, S.; GUO, X.; WANG, K.; LUO, Z. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 183-189, 2011.

WANG, S.; LIN, H.; RU, B.; SUN, W.; WANG, Y.; LUO, Z. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 78-85, 2014.

WANG S, W. S.; LIN X, L. X.; LI Z, L. Z.; YI W, Y. W.; BAI X, B. X. Thermal and kinetic behaviors of corn stover and polyethylene in catalytic co-pyrolysis. 2018.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, p. 1–33, 2011.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. **Renewable energy**, v. 7, n. 3, p. 233-250, 1996.

XAVIER, T. P. **Contribuições para a pirólise da casca de macadâmia em leito de jorro cônico.** 2016. 162f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2016.

XU, X.; LI, Z.; JIANG, E. Torrefaction performance of camellia shell under pyrolysis gas atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 284, n. January, p. 178–187, 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.

YU, X.; HASSAN, M.; OCONE, R.; MAKKAWI, Y. A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas–solid separator-II thermochemical performance and products. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 51-63, 2015.

ZANATTA, E. R. Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. 2012. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2012.

ZHANG, P.; ZHANG, K.; CHEN, X.; DOU, S.; ZHAO, J.; LI, Y. Mechanical, dielectric and thermal properties of polyimide films with sandwich structure. **Composite Structures**, v. 261, p. 113305, 2021a.

ZHANG, C.; CHAO, L.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; LI, Q.; FAN, H.; HU, X. Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110416, 2021b.

ZHAO, X.; LIU, W.; DENG, Y.; ZHU, J. Y. Low-temperature microbial and direct conversion of lignocellulosic biomass to electricity: Advances and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 268-282, 2017.

ZHOU, C. H.; XIA, X.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; BELTRAMINI, J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 11, p. 5588-5617, 2011.