



Universidade Federal do Triângulo Mineiro



**PPGMQ - MG**

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

CINÉTICA DE PIRÓLISE PARA RESÍDUOS DE ABACAXI (*ANANAS COMOSUS*),  
IN NATURA E TORRIFICADOS – FATOR DE COMPENSAÇÃO E MODELO DE  
REAÇÃO

Autor (a): Alvaro Eduardo Costa Souza

Orientador (a): Cássia Regina Cardoso

Uberaba

2024

Alvaro Eduardo Costa Souza

Cinética de pirólise para resíduos de abacaxi (*Ananas comosus*), in natura e torreficados – fator de compensação e modelo de reação

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso

Coorientadora: Profa. Dra. Nádia Guimarães Sousa

Uberaba

2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

S713c Souza, Alvaro Eduardo Costa  
Cinética de pirólise para resíduos de abacaxi (*Ananas comosus*),  
in natura e torrificados – fator de compensação e modelo de reação /  
Alvaro Eduardo Costa Souza. -- 2024.  
101 p. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas  
Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG,  
2024  
Orientadora: Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso  
Coorientadora: Profa. Dra. Nádia Guimarães Sousa

1. Cinética química. 2. Pirólise. 3. Abacaxi. 4. Termogravimetria.  
I. Cardoso, Cássia Regina. II. Universidade Federal do Triângulo  
Mineiro. III. Título.

CDU 544.4:66.092-977



**Ministério da Educação**  
Universidade Federal do Triângulo Mineiro  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais  
Uberaba - MG

### ATA DE DEFESA DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação:	PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS			
Evento:	EXAME DE DEFESA DE MESTRADO			
Data:	04/03/2024	Início em:	<b>14:00</b>	Término em: 15:30
Número de matrícula aluno:	2022.1011.8			
Nome do aluno:	Álvaro Eduardo Costa Souza			
Título do trabalho:	<b>“Cinética de pirólise para resíduos de abacaxi (ananas comosus), in natura e torrificados – fator de compensação e modelo de reação”.</b>			
Área de concentração:	Química			
Linha de Pesquisa:	Química Ambiental			
Projeto de pesquisa vinculado:				

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Google Meet (INSERIR LINK) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS, assim composta dos Professores Doutores: **Prof. Dr. José Alair Santana Junior (Universidade Federal de Uberlândia)**, **Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira (Universidade Federal de Lavras)** e **Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso (UFTM)**, orientadora do candidato. Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, **Profa. Dra. Cássia Regina Cardoso** apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir a senhora presidenta concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

**APROVADO**

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **CASSIA REGINA CARDOSO, Professor do Magistério Superior**, em 04/03/2024, às 15:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tiago José Pires de Oliveira, Usuário Externo**, em 04/03/2024, às 16:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Alair Santana Júnior, Usuário Externo**, em 04/03/2024, às 23:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1195394** e o código CRC **C1FBDDEA**.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k$	Constante de reação.
$\alpha$	Conversão de massa.
$m_i$	Massa inicial.
$m_f$	Massa final.
$m_t$	Massa para um tempo $t$ .
$n$	Ordem da reação.
$A$	Fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius.
$E_a$	Energia de ativação da Equação de Arrhenius.
$\beta$	Taxa de aquecimento da análise termogravimétrica.
$TU$	Teor de umidade.
$CZ$	Teor de cinzas.
$m_{cr}$	Massa do cadinho mais o resíduo.
$MA$	Massa da amostra.
$m_c$	Massa do cadinho.
$MV$	Teor de matérias voláteis.
$m_{co}$	Massa do cadinho mais a massa inicial da amostra.
$m_{cf}$	Massa do cadinho mais a massa final da amostra.
$CF$	Teor de carbono fixo.
$PCS$	Poder calorífico superior.
$TE$	Teor de extrativos.
$TLI$	Teor de lignina insolúvel.
$TLS$	Teor de lignina solúvel.
$TH$	Teor de holocelulose.
$TCE$	Teor de celulose.
$THCE$	Teor de hemicelulose.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Morfologia do abacaxi: a) Coroa; b) Casca; c) Base; d) Talo; e) Polpa ....	17
Figura 2 - Produção mundial de abacaxi no ano de 2020 em toneladas.....	18
Figura 3 – Resíduos do processamento do abacaxi: a) Talo; b) Base; c) Casca; d) Coroa .....	19
Figura 4 - Esquema geral da estrutura lignocelulósica.....	21
Figura 5 - Esquema de reatores de combustão: (a) leito fixo, (b) leito fluidizado borbulhante, (c) leito fluidizado circulante. ....	23
Figura 6 - Esquema de reatores de gaseificação: (a) leito ascendente, (b) leito descendente.....	24
Figura 7 - Esquema do processo de pirólise rápida .....	25
Figura 8 - Fluxograma de um projeto do processo pirolítico da biomassa .....	27
Figura 9 - Biomassa seca e triturada.....	34
Figura 10 - Fluxograma para eliminação de dados discordantes.....	41
Figura 11 - Fluxograma do cálculo da energia de ativação utilizando os métodos de OFW, STK, MCR E FDM.....	43
Figura 12 - Fluxograma do cálculo do fator pré-exponencial global.....	44
Figura 13 - Fluxograma da reconstrução de curvas cinéticas .....	45
Figura 14 - Perfis de (a) perda de massa e (b) taxa da perda de massa da biomassa <i>in natura</i> .....	50
Figura 15 - Perfis de (a) perda de massa e (b) taxa da perda de massa da biomassa torrificada.....	50
Figura 16 - Comparação de perfis de perda de massa para biomassa <i>in natura</i> e torrificada para as taxas de aquecimento (a) 2,5 K min <sup>-1</sup> , (b) 5,0 K min <sup>-1</sup> e 10,0 K min <sup>-1</sup> .....	51
Figura 17 - Comparação de perfis de taxa de perda de massa para biomassa <i>in natura</i> e torrificada para as taxas (a) 2,5 K min <sup>-1</sup> , (b) 5,0 K min <sup>-1</sup> e 10,0 K min <sup>-1</sup> .....	52
Figura 18 - Linearizações obtidas com os métodos a) FDM, b) OFW, c) MCR e d) STK para biomassa <i>in natura</i> .....	54
Figura 19 - Valores de (a) energia de ativação e (b) coeficiente de determinação para a pirólise da coroa de abacaxi <i>in natura</i> utilizando os métodos de FDM, MCR, STK, VZY E OFW.....	55

Figura 20 - Linearizações obtidas com os métodos a) FDM, b) OFW, c) MCR e d) STK para biomassa torrificada .....	58
Figura 21 - Valores de (a) energia de ativação e (b) coeficiente de determinação para a pirólise da coroa de abacaxi torrificada utilizando os métodos de FDM, MCR, STK, VZY E OFW.....	59
Figura 22 - Regressão linear para obtenção dos parâmetros de compensação em três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10 K min <sup>-1</sup> ) para biomassa <i>in natura</i> .....	61
Figura 23 - Regressão linear para obtenção dos parâmetros de compensação em três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10 K min <sup>-1</sup> ) para biomassa torrificada.....	62
Figura 24 - Curvas teóricas e experimentais para biomassa <i>in natura</i> considerando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão .....	63
Figura 25 - Curvas teóricas e experimentais para biomassa torrificada considerando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão .....	65
Figura 26 - Reconstrução das curvas cinéticas $\alpha$ versus T para biomassa <i>in natura</i> ( $\beta=5,0$ K min <sup>-1</sup> ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão.....	67
Figura 27 - Reconstrução das curvas cinéticas $da/dt$ versus T para biomassa <i>in natura</i> ( $\beta=5,0$ K min <sup>-1</sup> ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão.....	68
Figura 28 - Reconstrução das curvas cinéticas $\alpha$ versus T para biomassa torrificada ( $\beta=5,0$ K min <sup>-1</sup> ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão.....	70
Figura 29 - Reconstrução das curvas cinéticas $da/dt$ versus T para biomassa torrificada ( $\beta=5,0$ K min <sup>-1</sup> ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão.....	71
Figura 30 - Reconstrução das curvas cinéticas para biomassa <i>in natura</i> nas taxas de aquecimento de 7,5 e 15,0 K min <sup>-1</sup> : a) $\alpha$ versus T; b) $da/dt$ versus T .....	74
Figura 31 - Reconstrução das curvas cinéticas para biomassa torrificada nas taxas de aquecimento de 7,5 e 15,0 K min <sup>-1</sup> : a) $\alpha$ versus T; b) $da/dt$ versus T .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos isoconversionais para determinação dos parâmetros cinéticos.	30
Tabela 2 - Funções de conversão na forma diferencial $f(\alpha)$ e integral $g(\alpha)$ .....	31
Tabela 3 - Análise imediata da coroa do abacaxi e de outras biomassas .....	46
Tabela 4 - Composição química de diferentes biomassas .....	48
Tabela 5 - Propriedades da etapa de volatilização da pirólise da coroa do abacaxi .	53
Tabela 6 - Valores de energia de ativação para coroa de abacaxi e outras biomassas .....	57
Tabela 7 - Desvios médios percentuais entre curvas teóricas e experimentais para biomassa <i>in natura</i> .....	64
Tabela 8 - Desvios médios percentuais entre as curvas teóricas e experimentais para biomassa torrificada .....	66
Tabela 9 - Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais para biomassa <i>in natura</i> e taxa de aquecimento de $5,0 \text{ K min}^{-1}$ .....	69
Tabela 10 - Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais para biomassa torrificada e taxa de aquecimento de $5,0 \text{ K min}^{-1}$ .....	72
Tabela 11 - Tripleto cinético global obtido para biomassa <i>in natura</i> e torrificada .....	73

## RESUMO

Devido à grande disponibilidade e a redução de danos ambientais, a biomassa tem sido destacada como uma alternativa renovável de geração de energia. A torrefação é um processo térmico de pré-tratamento que pode ser utilizado para a valorização da biomassa como combustível, através da diminuição da umidade e aumento da densidade energética. A coroa do abacaxi é o principal resíduo do processamento do fruto e não possui aplicação industrial e destinação específica. O presente estudo objetivou a avaliação da pirólise lenta da coroa de abacaxi *in natura* e torrificada mediante a caracterização por análise imediata, composição química e interpretação dos perfis de perda de massa (TGA) e taxa de perda de massa (DTG) nas taxas de aquecimento de 2,5; 5 e 10 K min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de nitrogênio. Os modelos isoconversionais (Ozawa-Flynn-Wall, Starink, Vyazovkin, modified Coats-Redfern e Friedman) e o efeito de compensação foram utilizados para estimar a tríplice cinética para a representação da decomposição térmica do material. A coroa de abacaxi *in natura* apresentou baixos teores de umidade e cinzas ( $8,15 \pm 0,28$  e  $3,06 \pm 0,17\%$ , respectivamente) e valores de materiais voláteis ( $87,69 \pm 0,45\%$ ), carbono fixo ( $9,25 \pm 0,28\%$ ) e poder calorífico superior ( $19,04 \pm 0,03$  MJ kg<sup>-1</sup>) intermediários se comparados a outras biomassas. A holocelulose representa a maior fração da composição da coroa do abacaxi ( $66,28 \pm 0,92\%$ ), em menor proporção encontra-se lignina total ( $14,12 \pm 0,34\%$ ) e extrativos ( $6,78 \pm 0,26\%$ ). O processo de torrefação decompõe majoritariamente as hemiceluloses e extrativos, fato verificado pela suavização das curvas DTG. Além disso, observou-se um aumento na energia de ativação da pirólise, que ocorre devido a degradação da parcela da composição menos estável termicamente. O tripleto cinético estimado para a pirólise lenta da coroa de abacaxi *in natura* foi composto por energia de ativação média de 154,56 kJ mol<sup>-1</sup>, fator pré-exponencial global de  $1,75 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup> e função de conversão global N3 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^3$ ); já para a biomassa torrificada, o tripleto obtido foi energia de ativação média de 176,33 kJ mol<sup>-1</sup>, fator pré-exponencial global de  $1,34 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> e função de conversão global N2 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ ). Os resultados obtidos mostram que a metodologia proposta foi eficaz para a determinação do tripleto cinético e representação da decomposição do material heterogêneo analisado, com desvios médios percentuais baixos em relação aos dados experimentais.

Palavras-chave: Coroa de abacaxi; pirólise; efeito de compensação; cinética química.

## ABSTRACT

Due to its wide availability and reduced environmental damage, biomass has been highlighted as a renewable alternative for generating energy. Torrefaction is a thermal pre-treatment process that can be used to valorize biomass as a fuel, by reducing moisture and increasing energy density. The pineapple crown is the main residue from fruit processing and has no industrial application or specific destination. The present study aimed to evaluate the slow pyrolysis of raw and previously torrefied pineapple crowns through characterization by proximate analysis, chemical composition, and interpretation of mass loss (TGA) and mass loss rate (DTA) profiles at heating rates of 2,5; 5 and 10 K min<sup>-1</sup> in an inert nitrogen atmosphere. The isoconversional models (Ozawa-Flynn-Wall, Starink, Vyazovkin, modified Coats-Redfern and Friedman) and the compensation effect methodology were used to estimate the kinetic triplet to represent the thermal decomposition of the material. The raw pineapple crown presented low levels of moisture and ash ( $8,15 \pm 0,28$  and  $3,06 \pm 0,17\%$ , respectively) and similar values of volatile materials ( $87,69 \pm 0,45\%$ ), fixed carbon ( $9,25 \pm 0,28\%$ ) and higher calorific value ( $19,04 \pm 0,03$  MJ kg<sup>-1</sup>) when compared to other biomasses. Holocellulose represents the largest fraction of the material's composition ( $66,28 \pm 0,92\%$ ), to a lesser extent there is total lignin ( $14,12 \pm 0,34$ ) and extractives ( $6,78 \pm 0,26$ ). The torrefaction process mostly decomposed the hemicelluloses and extractives, what was verified by the smoothing of the DTA curves. Moreover, an increase in the activation energy of pyrolysis was observed, which occurs due to the degradation of the less thermally stable portion of the composition. The estimated kinetic triplet for the slow pyrolysis of the raw pineapple crown was composed of an average activation energy of 154,56 kJ mol<sup>-1</sup>, global pre-exponential factor of  $1,75 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup> and global conversion function N3 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^3$ ); as for the torrefied biomass, the triplet obtained was an average activation energy of 176,33 kJ mol<sup>-1</sup>, global pre-exponential factor of  $1,34 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> and global conversion function N2 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ ). The obtained results show that the proposed methodology is effective for determining the kinetic triplet and representing the decomposition of the studied heterogeneous material, with low average percentage deviations in relation to experimental data.

Keywords: Pineapple crown; pyrolysis; compensation effect; chemical kinetics.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b> .....	<b>16</b>
3.1	BIOMASSA .....	16
<b>3.1.1</b>	<b>Coroa do abacaxi “pérola”</b> .....	<b>16</b>
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	19
<b>3.2.1</b>	<b>Análise imediata</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Composição química</b> .....	<b>20</b>
3.3	TORREFAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA .....	21
3.4	MÉTODOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO .....	22
<b>3.4.1</b>	<b>Combustão</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Gaseificação</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Pirólise</b> .....	<b>24</b>
3.4.3.1	<i>Pirólise Lenta</i> .....	25
3.4.3.2	<i>Pirólise Rápida</i> .....	26
3.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	26
<b>3.5.1</b>	<b>Modelos isoconversionais</b> .....	<b>28</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Efeito de compensação</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Avaliação da função de conversão</b> .....	<b>32</b>
3.6	REVISÃO DE ESTUDOS CINÉTICOS .....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>34</b>
4.1	AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO MATERIAL .....	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	34
<b>4.2.1</b>	<b>Análise imediata</b> .....	<b>34</b>
4.2.1.1	<i>Determinação do teor de umidade</i> .....	35
4.2.1.2	<i>Determinação do teor de cinzas</i> .....	35
4.2.1.3	<i>Determinação do teor de materiais voláteis</i> .....	35
4.2.1.4	<i>Determinação do carbono fixo e poder calorífico superior</i> .....	36

<b>4.2.2</b>	<b>Análise da composição química .....</b>	<b>36</b>
4.2.2.1	<i>Determinação do teor de extrativos.....</i>	37
4.2.2.2	<i>Determinação do teor de lignina.....</i>	37
4.2.2.3	<i>Determinação do teor de holocelulose .....</i>	38
4.2.2.4	<i>Determinação do teor de celulose e hemiceluloses .....</i>	39
4.3	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....</b>	<b>39</b>
4.4	<b>TRATAMENTO DE DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Eliminação de pontos discordantes .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Suavização das curvas de derivadas .....</b>	<b>42</b>
4.5	<b>ABORDAGEM CINÉTICA.....</b>	<b>42</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Estudo do tripleto cinético .....</b>	<b>43</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Aplicação do modelo (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>) .....</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>46</b>
5.1	<b>CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Análise imediata .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Composição química .....</b>	<b>48</b>
5.2	<b>PERFIL DA PIRÓLISE DA BIOMASSA.....</b>	<b>49</b>
5.3	<b>MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Cálculo da energia de ativação para biomassa <i>in natura</i>.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Cálculo da energia de ativação para biomassa torrificada.....</b>	<b>57</b>
5.4	<b>EFEITO DE COMPENSAÇÃO .....</b>	<b>60</b>
<b>5.4.1</b>	<b>Determinação do fator pré-exponencial para biomassa <i>in natura</i>.....</b>	<b>60</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Determinação do fator pré-exponencial para biomassa torrificada... </b>	<b>61</b>
5.5	<b>COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM MODELOS TEÓRICOS.....</b>	<b>62</b>
<b>5.5.1</b>	<b>Determinação da função de conversão para biomassa <i>in natura</i> .....</b>	<b>62</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Determinação da função de conversão para biomassa torrificada ...</b>	<b>65</b>
5.6	<b>RECONSTRUÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS PARA AS TAXAS DE AQUECIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>67</b>
<b>5.6.1</b>	<b>Validação dos parâmetros cinéticos para biomassa <i>in natura</i> .....</b>	<b>67</b>
<b>5.6.2</b>	<b>Validação dos parâmetros cinéticos para biomassa torrificada .....</b>	<b>70</b>
<b>5.6.3</b>	<b>Aplicação do modelo (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>) .....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>

6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
	REFERÊNCIAS.....	78
	APÊNDICES.....	91

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, a industrialização e o desenvolvimento tecnológico impulsionaram a procura por fontes de geração de energia. A utilização excessiva de energia advinda de fontes fósseis não renováveis contribui para danos ambientais, devido à alta emissão de gases que provocam o efeito estufa, como o dióxido de carbono. Para a mitigação dos efeitos nocivos, é necessário o desenvolvimento de fontes alternativas renováveis e obtidas de forma sustentável. Neste contexto, a energia gerada a partir da biomassa vem sendo explorada (LIU et al., 2022).

Produtos com potencial energético podem ser obtidos por conversão da biomassa de origem animal, vegetal ou microbiológica. A geração de energia a partir de resíduos industriais colabora não apenas para a redução na emissão de gases prejudiciais, mas também para a minimização de danos ambientais causados pela destinação inadequada de resíduos (MARTELO et al., 2022).

Os resíduos lignocelulósicos do processamento do abacaxi (casca, talo, coroa e base) representam 60% do peso total do fruto, sendo a coroa o principal resíduo, com cerca de 25 a 30% do peso. Logo, há geração de grande quantidade de resíduos que necessitam de tecnologias de tratamento. Alguns trabalhos foram publicados investigando a valorização destes resíduos, com foco na produção de compostos bioquímicos de valor agregado e biocombustíveis (SARANGI et al., 2022).

Rodsamran e Sothronvit (2019) estudaram a preparação de filmes com propriedades antioxidantes a partir da extração de pectina da casca do abacaxi. Silva et al. (2021) avaliaram o potencial do carvão ativado, produzido a partir da combustão da coroa do abacaxi, para a remoção de azul de metileno de efluentes industriais. Casabar, Unpaprom e Ramaraj (2019) investigaram a produção de bioetanol a partir da casca de abacaxi por meio de pré-tratamento alcalino, hidrólise microbiana e fermentação.

A decomposição da biomassa para a geração de energia ocorre por métodos físicos, termoquímicos e biológicos. Os métodos termoquímicos de conversão são baseados na energia térmica e engloba os processos de combustão, gaseificação e pirólise. Na pirólise, a decomposição ocorre em temperatura moderada (entre 623 e 973 K) na ausência total ou parcial de oxigênio, produzindo compostos sólidos, gasosos e líquidos com utilidade energética (WANG et al., 2022).

Algumas propriedades da biomassa, como a composição heterogênea, o formato irregular e o alto teor de umidade, desfavorecem a termoconversão. Processos de pré-tratamento podem ser realizados para melhorar as características do material, entre estes destaca-se a peletização, briquetagem e a torrefação. A torrefação é um tratamento térmico realizado na faixa de temperatura de 473 a 573 K, com baixas taxas de aquecimento (inferiores a  $50 \text{ K min}^{-1}$ ), conduzido na ausência de oxigênio e sob pressão atmosférica (YANG et al., 2023; GLOD et al., 2023).

A torrefação da biomassa bruta altera as propriedades físico-químicas do material e aumenta a viabilidade para uso como combustível sólido. Durante o processo, ocorre a evaporação da umidade e gases leves, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ . A biomassa torrificada possui maior densidade energética e maior reatividade em comparação com a biomassa *in natura*. As vantagens do pré-tratamento justificam o estudo da decomposição do material previamente torrificado (KARTAL; OZVEREN, 2022; KIM et al., 2023).

Várias reações ocorrem durante a decomposição da biomassa e as características dos produtos formados dependem de alguns parâmetros do processo, como a composição da matéria-prima e as condições de operação. A análise termogravimétrica pode ser utilizada para avaliar o processo de decomposição e estimar parâmetros cinéticos úteis para modelagem, otimização e controle de reatores termoquímicos (GOGOI et al., 2018).

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (2011), a reação de termoconversão pode ser representada por um tripleto cinético, conjunto composto por energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial de Arrhenius ( $A$ ), e função de conversão ( $f(\alpha)$ ). Estes parâmetros podem ser estimados por metodologias de tratamento dos dados obtidos na análise termogravimétrica, incluindo métodos isoconversionais e efeito de compensação (VYAZOVKIN et al., 2011).

Assim, este estudo tem como objetivo avaliar a pirólise lenta da coroa do abacaxi *in natura* e previamente torrificada por meio da determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição utilizando os métodos isoconversionais e o fator de compensação para a determinação da tríplice cinética. A modelagem cinética para coroas de abacaxi não é comum na literatura e o presente trabalho é pioneiro em determinar a tríplice cinética via fator de compensação para tal biomassa residual.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo é avaliar a pirólise lenta da coroa do abacaxi, principal biomassa residual do processamento do fruto, *in natura* e previamente torrificada por meio da determinação dos parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial de Arrhenius e função de conversão).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a biomassa *in natura* quanto ao teor de umidade, teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo utilizando a análise imediata, além de estimar o seu poder calorífico superior.
- Analisar a biomassa *in natura* quanto aos componentes químicos, de modo a determinar os conteúdos de holocelulose (celulose e hemiceluloses), lignina total e extrativos.
- Avaliar o comportamento cinético da biomassa *in natura* submetida à pirólise lenta através de análises termogravimétricas e determinar a tríplice cinética por meio de métodos globais (métodos isoconversionais, efeito de compensação), a fim de caracterizar a degradação pirolítica do material em estudo.
- Realizar a torrefação da coroa de abacaxi no analisador termogravimétrico e avaliar a pirólise lenta da biomassa torrificada por meio da determinação do tripleto cinético utilizando os métodos isoconversionais e efeito de compensação.
- Validar os tripletos cinéticos para biomassa *in natura* e torrificada por meio da comparação de curvas reconstruídas (utilizando os parâmetros cinéticos estimados) com as curvas termogravimétricas experimentais.
- Reconstruir curvas cinéticas para taxas de aquecimento diferentes das utilizadas na determinação dos parâmetros cinéticos (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>).
- Comparar o comportamento da decomposição do material *in natura* e previamente torrificado.

### 3 REVISÃO TEÓRICA

#### 3.1 BIOMASSA

A biomassa é um recurso renovável de origem animal, vegetal ou microbiológica, com potencial de gerar de energia através de processos de conversão termoquímicos, físicos ou biológicos. Subprodutos de processos da indústria florestal e alimentícia; resíduos urbanos e agropecuários; além de vegetais lenhosos e não lenhosos, são algumas das fontes de biomassa em abundância no mundo (MARAFON et al., 2016).

Além de ser uma matéria-prima renovável, abundante e de baixo custo, a biomassa é considerada uma fonte de energia limpa, uma vez que não contribui para o acúmulo de gás carbônico na atmosfera. Em comparação com os combustíveis fósseis, há uma redução na emissão de gases que provocam o efeito estufa e o dióxido de carbono emitido pode ser reabsorvido pelo processo da fotossíntese no cultivo de fontes vegetais clorofiladas de biomassa. Estes fatores colaboram para a potencial da biomassa na substituição de recursos não renováveis (GOGOI et al., 2016).

Devido à grande disponibilidade de terras e a fatores climáticos favoráveis, o Brasil se destaca na produção agrícola, ocupando o posto de líder mundial na produção de café, cana-de-açúcar, laranja e soja (MINISTERIO DA AGRICULTURA, 2022). Considerando que diversos subprodutos e resíduos são gerados no processamento destes produtos agrícolas, é possível deduzir que o país possui grande disponibilidade de biomassa com potencial energético (LESSA, 2019).

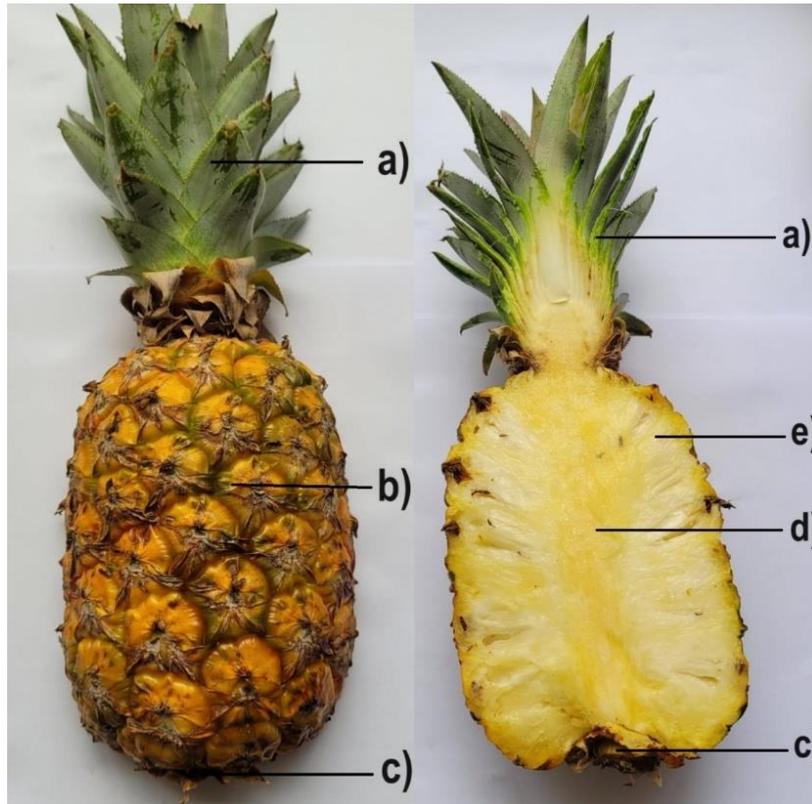
Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a biomassa é a quarta fonte de energia mais usada no país, atrás das fontes hídrica, fóssil e eólica. Destaca-se a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, subproduto da produção de etanol e açúcar, para a geração de energia nas usinas (ANEEL, 2021).

##### 3.1.1 Coroa do abacaxi “pérola”

O Abacaxi (*Ananas comosus*) é uma fruta tropical que pertence ao gênero *Ananás* da família bromeliaceae. Acredita-se que o abacaxizeiro é uma planta nativa da América do Sul, provavelmente das regiões central e sul do Brasil, sendo

posteriormente exportada para outros continentes, como Europa e Ásia. Em relação a morfologia, o fruto é constituído por coroa, polpa, talo, casca e base (SANTOS, 2018). As partes do fruto estão apresentadas na figura 1.

Figura 1 - Morfologia do abacaxi: a) Coroa; b) Casca; c) Base; d) Talo; e) Polpa



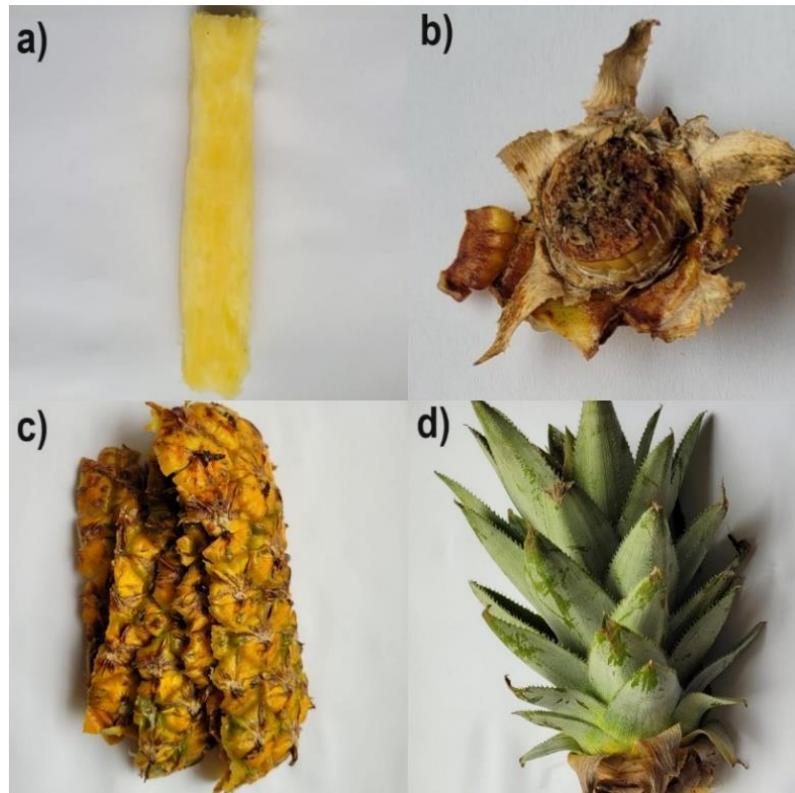
Fonte: Adaptado de Santos, 2018.

Devido às condições favoráveis, o Brasil se destaca na produção deste fruto. Segundo dados da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), de 27,82 milhões de toneladas produzidos no mundo em 2020, o país produziu 2,45 milhões de toneladas no ano, ocupando o posto de terceiro maior produtor no mundo, atrás apenas de Filipinas e Costa Rica com produção de 2,70 e 2,62 milhões de toneladas respectivamente (FAO, 2020). A figura 2 mostra a quantidade de abacaxi produzido por país em toneladas no ano de 2020.

Do total produzido no Brasil, aproximadamente 2% foram destinados para a exportação em 2020, esse fato indica a priorização ao abastecimento do mercado interno (ABRAFRUTAS, 2020). A cultivar “Pérola” é a mais plantada no país,



Figura 3 – Resíduos do processamento do abacaxi: a) Talo; b) Base; c) Casca; d) Coroa



Fonte: Adaptado de Santos, 2018.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Para o estudo do comportamento de uma biomassa em processos de conversão é importante determinar a sua composição química e conteúdo de umidade, cinzas, carbono fixo e materiais voláteis.

#### 3.2.1 Análise imediata

A análise imediata engloba a determinação do teor de umidade, de cinzas, carbono fixo e materiais voláteis (SILVA, 2019). Os teores de umidade e de cinzas possuem relação direta com efetividade dos processos térmicos de conversão da biomassa. Um alto nível de umidade diminui a eficiência da troca térmica, sendo necessário a adição de uma etapa de secagem prévia. O teor de cinza se refere ao resíduo inorgânico que permanece após a queima do material. É desejável que o material possua um baixo teor de cinzas para evitar depósitos que podem danificar os equipamentos e diminuir o rendimento do processo (GARCIA et al., 2014).

As porcentagens de materiais voláteis e de carbono fixo da biomassa são inversamente proporcionais e a relação entre elas define a reatividade e o poder calorífico do material. Quanto maior for o teor de voláteis em relação ao teor de carbono fixo, mais reativo é a biomassa e conseqüentemente mais fácil será a ignição em menores temperaturas. Uma porcentagem de carbono fixo mais alta indica um poder calorífico maior (GARCIA et al., 2014).

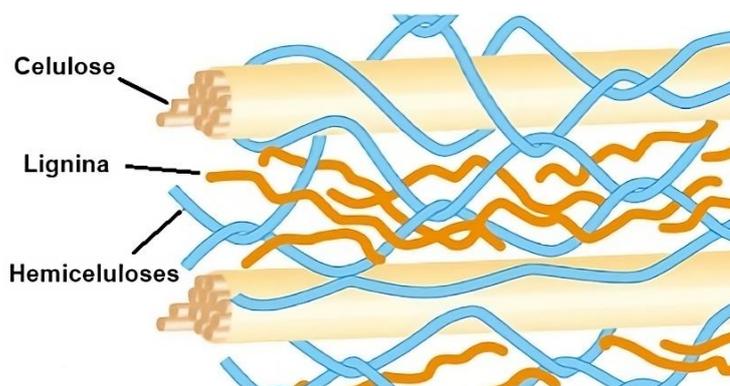
### **3.2.2 Composição química**

A composição química de uma biomassa lignocelulósica varia de acordo com a origem, mas de forma geral compreende majoritariamente holocelulose (celulose e hemiceluloses) e lignina nas proporções em peso de 35-50%, 20-35% e 10-25% respectivamente. Em menor quantidade encontra-se minerais inorgânicos e extrativos orgânicos (FERREIRA, 2014).

Os componentes majoritários da biomassa possuem diferentes estabilidades térmicas. A celulose é um biopolímero de baixo peso molecular, constituído de unidades de glicose que se mantém agrupadas por ligações de hidrogênio na forma de microfibrilas (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; NASCIMENTO et al, 2023) A celulose se decompõe majoritariamente entre 513 e 663 K (JO et al., 2017). As hemiceluloses englobam diversos polissacarídeos ramificados, de peso molecular inferior a celulose, incluindo os xilanos e glucomananos (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010; NASCIMENTO et al, 2023). A degradação desses polissacarídeos ocorre majoritariamente entre 433 e 633 K (JO et al., 2017).

Sendo um componente não-carboidrato da parede celular, a lignina é uma molécula complexa e amorfa formada por unidades de fenilpropano (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010). A decomposição ocorre de forma progressiva em uma ampla faixa de temperatura (entre 473 e 1123 K) (JO et al., 2017). Os extrativos não são componentes estruturais e representam uma ampla gama de compostos que podem ser extraídos por água ou solventes, como sais, ésteres graxos, ceras, resinas, óleos e compostos fenólicos (POLETTI, 2016; KUMAR et al., 2020). A figura 4 mostra um esquema geral da estrutura lignocelulósica antes de reações de degradação.

Figura 4 - Esquema geral da estrutura lignocelulósica



Fonte: Silva; Benini & Dias, 2015.

Quando a biomassa é submetida a um processo de conversão, ocorrem diversas reações de degradação que rompem as ligações entre os componentes. A proporção e o arranjo dos componentes majoritários (celulose, hemiceluloses e lignina) estão diretamente relacionados à estabilidade térmica, à energia interna do material e a distribuição de produtos. Dessa forma, os mecanismos das reações são particulares para cada tipo de biomassa, fato que justifica o estudo dos parâmetros cinéticos de reação de diferentes tipos de biomassa para avaliação do potencial energético e otimização dos processos de conversão (FERREIRA, 2014).

### 3.3 TORREFAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A torrefação é um processo de pré-tratamento térmico onde a biomassa é submetida ao aquecimento em uma faixa de temperatura de 473 a 573 K, com taxa de aquecimento inferior a  $50 \text{ K min}^{-1}$ , na ausência de oxigênio e sob pressão atmosférica (YANG et al., 2023).

O material torreficado possui algumas vantagens incluindo menor teor de umidade, maior densidade energética, maior capacidade de moagem, além de aumento na hidrofobicidade e na durabilidade (YANG et al., 2023). Kartal e Ozveren (2022) verificaram uma alteração na composição elementar da biomassa torreficada, incluindo o acréscimo das relações atômica C/H e C/O. Chen et al. (2021) obteve um aumento de 11,6 % no poder calorífico superior da casca de arroz após torrefação em 523 K.

Estudos também observaram melhorias nas propriedades dos produtos da pirólise da biomassa torreficada. Gouws et al. (2021) constataram uma melhoria na

qualidade do bio-óleo (produto líquido da pirólise) de madeira de pinho torreficada a 543 K, com redução de umidade, diminuição da acidez e aumento na relação atômica C/O. Estas vantagens colaboram para a eficiência dos processos de conversão térmica e justificam a aplicação desta tecnologia de pré-tratamento (YANG et al., 2023).

Outra importante modificação causada pela torrefação é a alteração da proporção dos componentes majoritários da biomassa. A degradação térmica das hemiceluloses, celulose e lignina ocorre nas faixas de temperatura de 433 a 633 K, 513 a 663 K e 473 a 1123 K, respectivamente. Desse modo, a torrefação decompõe extensivamente as hemiceluloses, componentes menos estáveis termicamente, e degrada a celulose e a lignina em menor grau. As modificações que ocorrem no processo de torrefação alteram os parâmetros cinéticos da pirólise do material torreficado (JO et al., 2017; THENGANE et al., 2022).

### 3.4 MÉTODOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSÃO

A biomassa é convertida em energia por meio de processos físicos, biológicos ou termoquímicos. Os processos termoquímicos utilizam a energia térmica para a degradação da biomassa, gerando produtos de maior valor energético. Os principais processos termoquímicos de conversão são: combustão, gaseificação e pirólise (SHARMA; PAREK; ZHANG, 2015).

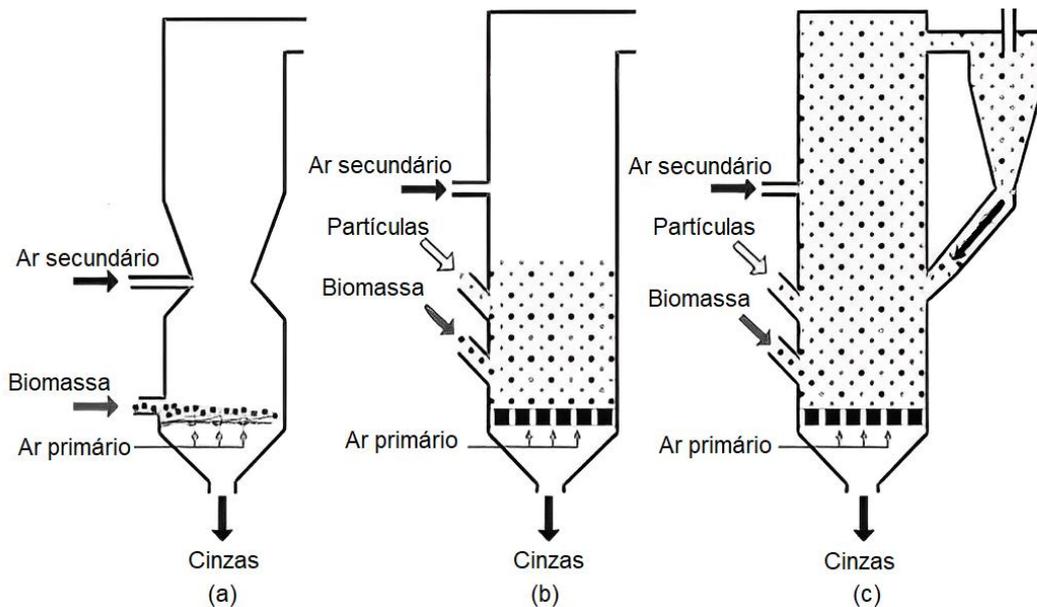
#### 3.4.1 Combustão

A combustão é a queima da biomassa para geração de energia utilizando temperaturas elevadas (entre 1073 e 1273 K). A conversão por combustão consiste na oxidação rápida do material na presença de ar em quantidades superiores a estequiométrica. O excesso de ar é essencial para que a combustão seja completa, além disso é importante que a biomassa alimentada no processo possua umidade inferior a 50% para que o processo ocorra de forma eficiente (THIPATHI; SAHU, GANESAN, 2016).

A combustão pode ser realizada em diferentes modelos de fornos, alguns dos principais são: leito fixo, leito fluidizado circulante e leito fluidizado borbulhante. Os leitos fluidizados possuem maiores eficiências devido ao desenvolvimento de um

regime turbulento no seu interior, fato que favorece a transferência de calor e massa (ARIAS et al., 2019). A figura 5 apresenta esquemas de alguns reatores de combustão.

Figura 5 - Esquema de reatores de combustão: (a) leito fixo, (b) leito fluidizado borbulhante, (c) leito fluidizado circulante.



Fonte: Adaptado de Voshell, 2015.

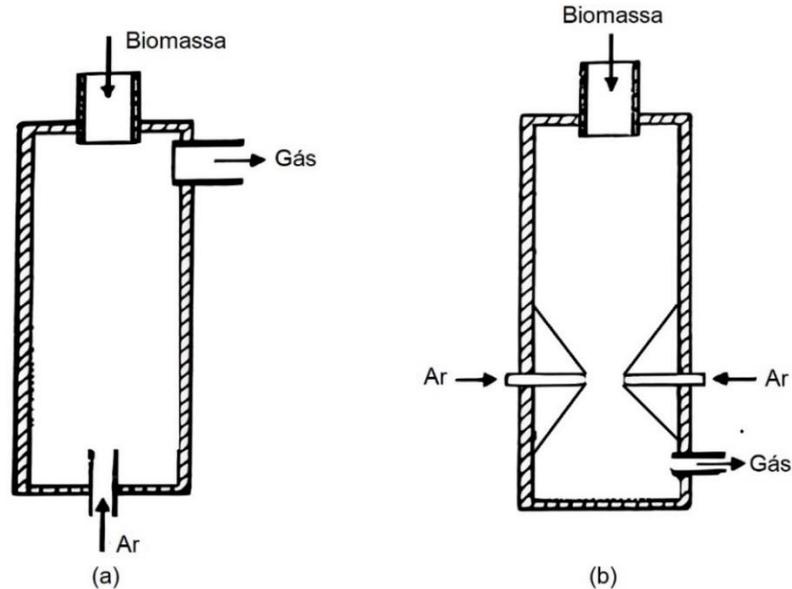
### 3.4.2 Gaseificação

A gaseificação é a decomposição térmica que ocorre em temperaturas entre 1073 e 1373 K na presença de um agente gaseificante em quantidades inferiores a estequiométrica. Os agentes gaseificante mais utilizados são: ar, vapor d'água e hidrogênio ou uma mistura destes gases. Por meio da oxidação parcial, é obtido como produto um gás composto principalmente por óxidos de carbono, nitrogênio, hidrogênio e metano, denominado gás de síntese. O gás de síntese pode ser utilizado diretamente no fornecimento de eletricidade ou como precursor de outros combustíveis e compostos químicos (CONSUEGRA, 2013).

Existem diversas configurações de equipamentos para a gaseificação, destaca-se: reatores de leito fixo descendente, onde a biomassa e o ar escoam na mesma direção; reatores de leito fixo ascendente, no qual o escoamento da biomassa e do ar é contracorrente; além de leitos fluidizados circulantes e borbulhantes (BROWN et al.,

2014). A figura 6 expõe esquemas do funcionamento dos reatores de leito fixo ascendente e descendente.

Figura 6 - Esquema de reatores de gaseificação: (a) leito ascendente, (b) leito descendente.



Fonte: Adaptado de Brown et al., 2014.

### 3.4.3 Pirólise

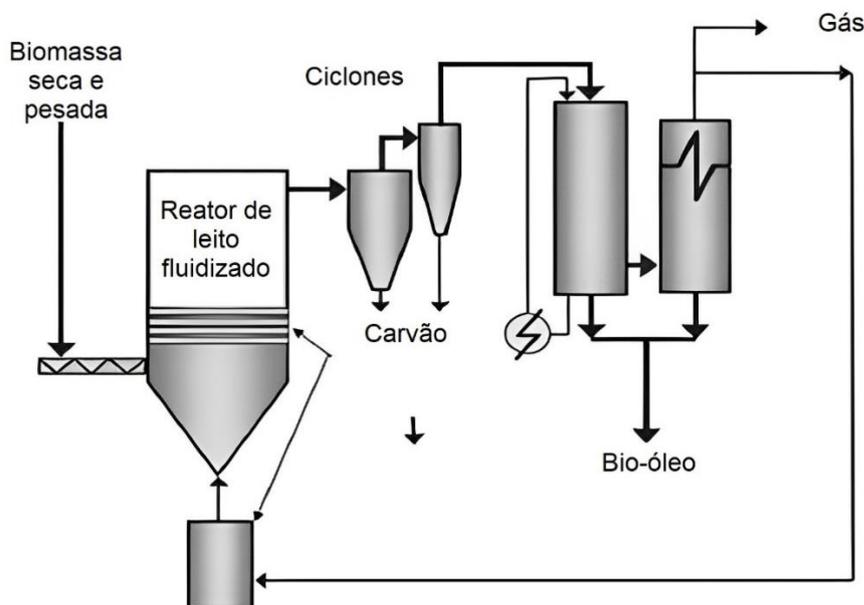
A pirólise é essencial para os processos termoquímicos de conversão, pois também é a primeira etapa dos processos de gaseificação e combustão. Na decomposição por pirólise não ocorre oxidação pois o processo é realizado em uma atmosfera com ausência total ou parcial de oxigênio em temperaturas entre 673 e 1473 K. Como produto é obtido gases, líquidos e sólidos de interesse energético.

A pirólise engloba uma série de reações complexas e a distribuição dos produtos é dependente das condições de operação e da composição da biomassa submetida ao processo. A utilização de temperatura moderada e curto tempo de residência favorece a formação de produtos líquidos, já o emprego de baixas temperaturas e longo tempo favorece produtos gasosos, essas condições caracterizam os processos de pirólise rápida e lenta respectivamente (COLLLARD; BLIN, 2014).

A figura 7 mostra um exemplo de esquema do processo de pirólise rápida. Observa-se que a biomassa seca e pesada é alimentada no reator, onde as reações

da pirólise ocorrem. Os produtos da reação alimentam um ciclone para a coleta do carvão e em seguida o bio-óleo é separado da fração gasosa (ALMEIDA, 2008).

Figura 7 - Esquema do processo de pirólise rápida



Fonte: Adaptado de Mota et al., 2015.

### 3.4.3.1 Pirólise Lenta

A pirólise lenta ocorre em temperaturas entre 673 e 773 K por um tempo de residência longo (de 5 a 30 minutos). Estas condições permitem que reações secundárias ocorram de forma completa e que os vapores formados durante essas reações sejam removidos, favorecendo a formação de um produto sólido denominado biocarvão. Produtos líquidos e gasosos também são formados no processo em menor quantidade (THIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

O biocarvão possui uma estrutura porosa e um alto potencial energético, características que possibilitam o seu uso em diversas áreas, como para a geração de energia, o melhoramento de solo, através do sequestro de carbono, e purificação de líquidos e gases, por meio da remoção de metais pesados (THIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

### 3.4.3.2 Pirólise Rápida

O processo de conversão por pirólise rápida é realizado na faixa de temperatura de 673 a 923 K, com curto tempo de residência, de 0,1 a 2 segundos. A alta taxa de aquecimento desfavorece reações secundárias e a formação de carvão, dessa forma o produto obtido é composto majoritariamente por um líquido denominado bio-óleo ou óleo pirolítico (60 a 75% em peso de bio-óleo, 15 a 25% de biocarvão e 10 a 20% de gases não condensáveis) (THIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016; MOHAN; PITMANN; STELES, 2006).

O óleo pirolítico consiste em uma mistura de água e diversos compostos oxigenados e o teor dos componentes depende da composição da biomassa e dos parâmetros do processo. Algumas das aplicações do bio-óleo são: precursor de produtos químicos e de biocombustíveis, geração de energia e eletricidade em caldeiras (XIU; SHAHBAZI, 2012).

## 3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é uma técnica de análise que mede a variação de massa de uma amostra em condição de aquecimento e em atmosfera controlada. De acordo com a forma em que são conduzidas, as análises termogravimétricas podem ser isotérmicas ou dinâmicas. Na análise isotérmica, a temperatura é mantida constante e avalia-se a massa da amostra em função do tempo. Já na análise dinâmica, a técnica é conduzida em taxa de aquecimento constante e analisa-se a variação de massa com a temperatura e tempo (JUNIOR, 2013).

A análise termogravimétrica fornece resultados na forma de curva termogravimétrica (TGA) e na sua primeira derivada, a termogravimétrica derivada (DTG). Ambas são geradas a partir dos mesmos dados, porém, apresentam aspectos diferentes, as curvas DTG exibem picos que facilitam a visualização de reações e das temperaturas em que elas ocorrem ((SHOKRI; FOTOVAT, 2023; JUNIOR, 2013).

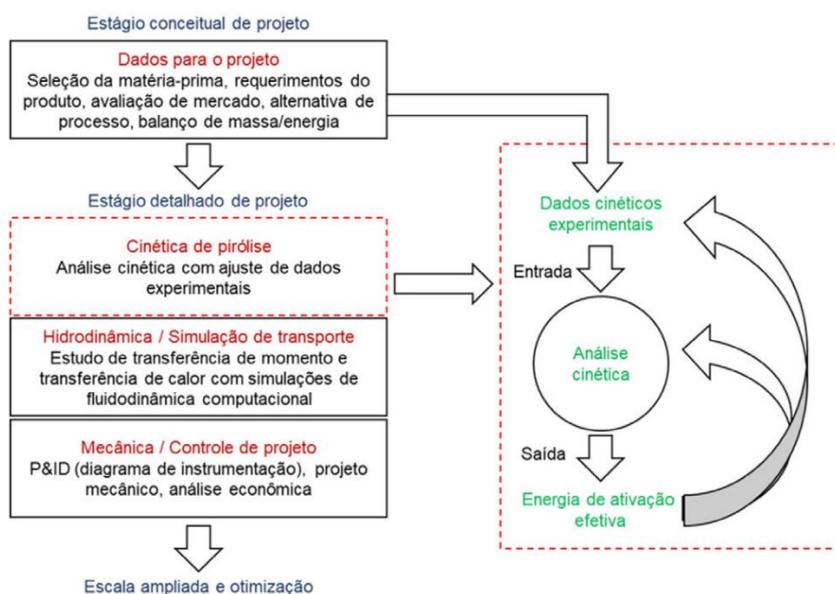
Desse modo, é possível avaliar a decomposição de uma amostra por pirólise e estimar a tríplice cinética, parâmetros úteis para otimização do processo e para a projeção de reatores termoquímicos. O tratamento de dados da termogravimétrica pode ser realizado por modelos de reações isoconversionais, modelo de energia de ativação distribuída e modelo de reações paralelas e independentes (JUNIOR, 2013).

O modelo de energia de ativação distribuída (DAEM) considera que ilimitadas reações de decomposições independentes compartilham um fator pré-exponencial constante, enquanto as energias de ativação se apresentam na forma de uma distribuição contínua, incluindo as distribuições Gaussiana, Weibull, Logística e Gama. O modelo de reações paralelas e independentes (MRPI) possibilita a obtenção da energia de ativação para cada pseudocomponente da biomassa (SHOKRI; FOTOVAT, 2023).

Devido a consideração de reação homogênea e de etapa única, os métodos isoconversionais possuem a vantagem da determinação de um valor único de energia de ativação e possibilita a determinação de uma equação cinética global, o que facilita o projeto de reatores e permite a comparação com valores de energia de ativação de outras biomassas (VYAZOVKIN et al., 2020; TIBOLA, 2022).

O projeto de um reator de pirólise envolve não apenas o estudo cinético, mas também hidrodinâmico e mecânico. Dessa maneira, diversas equações são necessárias para representar o processo de pirólise (equações de transferência de massa e calor, por exemplo). Para facilitar o projeto e otimização, o ideal é a introdução de apenas uma equação cinética representando a decomposição da biomassa estudada (CAI et al., 2018). Desse modo, este trabalho foca apenas na utilização dos métodos isoconversionais. A figura 8 apresenta um fluxograma do projeto da pirólise da biomassa.

Figura 8 - Fluxograma de um projeto do processo pirolítico da biomassa



Fonte: Silva et al., 2022.

Métodos isoconversionais integrais e diferenciais vêm sendo amplamente aplicados em estudos cinéticos da pirólise da biomassa. Hu et al. (2022) utilizou o método isoconversional de Friedman na determinação da energia de ativação para a pirólise da casca de arroz. O mesmo método foi aplicado por Silva et al. (2022) para estimar a cinética da pirólise do sorgo lignocelulósico. Análises semelhantes foram realizadas por Rueda-Ordóñez e Tannous (2015), Li et al. (2018) e Tibola et al. (2022) para palha de cana-de-açúcar, palha de milho e cascas de semente de girassol, respectivamente.

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), o objetivo da análise cinética é a obtenção da relação entre taxa de conversão, a extensão da decomposição e a temperatura. Essa relação pode ser obtida por meio da determinação do triploto cinético, onde a energia de ativação se relaciona com a barreira energética; o fator pré-exponencial, com a frequência das colisões; e a função de conversão, com o mecanismo da reação (VYAZOVKIN et al., 2011; LUO et al., 2021).

Dessa forma, para estabelecer um modelo matemático que descreva o processo, permitindo o projeto e a otimização de reatores, é imprescindível estimar não apenas a energia de ativação, como também o fator pré-exponencial e a função de conversão (LUO et al., 2021).

### 3.5.1 Modelos isoconversionais

Através dos métodos isoconversionais é possível obter as informações cinéticas da reação por aproximação da integração de Arrhenius, sem a necessidade de conhecer o mecanismo e a ordem das reações (ALVARENGA, 2013). Estes modelos pressupõem que a taxa de degradação ou taxa de conversão da biomassa pode ser calculada pela equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (1)$$

Sendo  $\alpha$  o grau de conversão,  $k(T)$  a constante da velocidade descrita pela equação de Arrhenius ( $k(T) = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$ ), e  $f(\alpha)$  a função da conversão. O grau de degradação ou de conversão da biomassa ( $\alpha$ ) pode ser determinado pela equação 2:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2)$$

Sendo  $m_i$  a massa inicial,  $m_f$  a massa final e  $m_t$  é a massa em determinado tempo  $t$  de conversão. Substituindo a equação Arrhenius e adicionando a taxa de aquecimento descrita por  $\beta = dT/dt$  na equação 1, obtém-se a equação 3:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (3)$$

Na qual  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação,  $T$  a temperatura e  $R$  a constante universal dos gases. A integração da equação 3 no intervalo de temperatura inicial ( $T_0$ ), onde não há degradação, até temperatura de inflexão ( $T$ ) referente ao grau de conversão ( $\alpha$ ), está demonstrada na equação 4:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4)$$

Diversas metodologias foram desenvolvidas para a aproximação da integração da equação 4, como os métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Starink (STK), Vyazovkin (VZK), modified Coats-Redfern (MCR) e Friedman (FDM) (ZANARDINI, 2019; VYAZOVKIN et al., 2011). A tabela 1 apresenta os modelos através das equações (5-9), onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $f(\alpha)$  a forma diferencial da função de conversão,  $g(\alpha)$  a forma integral da função de conversão,  $R$  constante dos gases ideais,  $\beta$  taxa de aquecimento,  $E_a$  a energia de ativação e  $T$  a temperatura.

Através dos métodos isoconversionais é possível estimar valores de energia de ativação sem o conhecimento do modelo de reação, a partir dos valores obtidos determina-se o fator pré-exponencial utilizando o efeito de compensação (VYAZOVKIN et al., 2011).

Tabela 1 - Métodos isoconversionais para determinação dos parâmetros cinéticos

Símbolo	Modelo	Eq.
FDM	$\ln\left(\beta_i \frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$	(5)
OFW	$\log\beta_i = \left[ \log\left(\frac{A_\alpha E_{a\alpha}}{R}\right) - \log[g(\alpha)] - 2.315 \right] - 0.4567l \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$	(6)
MCR	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right] - \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$	(7)
STK	$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right] - 1.0008 \frac{E_{a\alpha}}{RT_{\alpha,i}}$	(8)
VZK	$\varphi = \left  \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,i})}{\beta_i I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,j})} \right  = \min$	(9)
	$I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,i}) = (E_{a\alpha}/R)[p(x)]$	(10)
	$x = (E_{a\alpha}/RT)$	(11)
	$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \left( \frac{x^4 + 16x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right)$	(12)

Fonte: Tibola et al., 2022.

### 3.5.2 Efeito de compensação

O efeito de compensação é aplicado para estimar o fator pré-exponencial a partir dos resultados obtidos pelos métodos isoconversionais. A metodologia se baseia inicialmente na utilização de um método de ajuste de modelo, como o Coats-Redfern (equação 13), associado a diferentes modelos de reação reportados na literatura (tabela 2), para obter um conjunto de valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$  (o índice “i” se refere aos modelos de reação aplicados). Os valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$  podem ser relacionados pela equação 14 (VYAZOVKIN et al., 2011; MUMBACH et al., 2019).

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E_a}\left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

$$\ln(A)_i = aE_{ai} + b \quad (14)$$

Observa-se na equação 14, que os valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$  se relacionam por uma equação de reta, onde os coeficientes angular e linear são definidos como parâmetros de compensação. Os parâmetros de compensação  $a$  e  $b$  possibilitam a obtenção de um valor de fator pré-exponencial global ( $A_0$ ) em função da energia de ativação média obtida pelos métodos isoconversionais ( $E_{a0}$ ), utilizando a equação 15 (VYAZOVKIN et al., 2011).

$$\ln(A_0) = aE_{a0} + b \quad (15)$$

Tabela 2 - Funções de conversão na forma diferencial  $f(\alpha)$  e integral  $g(\alpha)$

Modelo		$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
<i>Nucleação</i>			
Lei de potência I	P <sub>1</sub>	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Lei de potência II	P <sub>2</sub>	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei de potência III	P <sub>3</sub>	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei de potência IV	P <sub>4</sub>	$2/3 \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Avrami-Erofe'ev I	AE <sub>1</sub>	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev II	AE <sub>2</sub>	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev III	AE <sub>3</sub>	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
<i>Contração geométrica</i>			
Contração de área (cilindro)	CC	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Contração de volume (esfera)	EC	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
<i>Ordem de reação</i>			
1ª ordem	N <sub>1</sub>	$(1 - \alpha)$	$- \ln(1 - \alpha)$
n ordem	N <sub>n</sub>	$(1 - \alpha)^n$	$[1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}]/(1 - n)$
<i>Fenômenos de difusão</i>			
Unidimensional	D <sub>1</sub>	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
Bidimensional	D <sub>2</sub>	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Tridimensional, Jander	D <sub>3</sub>	$(3/2)[(1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Tridimensional, Ginstling-Brounshtein	D <sub>4</sub>	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$

Fonte: Vyazovkin et al., 2011.

### 3.5.3 Avaliação da função de conversão

Os modelos isoconversionais e o efeito de compensação são métodos livres de modelo, ou seja, permitem a obtenção de parâmetros cinéticos sem a determinação prévia da função de conversão, porém isso não implica que estes métodos não podem ser utilizados para obtenção do modelo de reação global. O método consiste na comparação de curvas geradas a partir dos parâmetros estimados com curvas teóricas correspondentes a vários modelos convencionais (VYAZOVKIN et al., 2011; LUO et al., 2021). A curva experimental pode ser calculado pela equação 16:

$$f(\alpha) = \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha \left[ A_0 \exp \left( -\frac{E_{a0}}{RT_\alpha} \right) \right]^{-1} \quad (16)$$

As funções de conversão utilizadas para a elaboração das curvas teóricas estão expostas na tabela 2. O método permite selecionar a função que melhor se ajusta aos dados experimentais. Após estimar o triploto cinético é possível reconstruir a curva cinética por meio da equação 17 e comparar com os dados experimentais termogravimétricos.

$$\left( \beta \frac{d\alpha}{dT} \right)^{teo/iso} = k(T)f(\alpha) = A_0[f(\alpha)] \left[ \exp \left( -\frac{E_{a0}}{RT_\alpha} \right) \right] \quad (17)$$

## 3.6 REVISÃO DE ESTUDOS CINÉTICOS

Estudos relacionados à pirólise de biomassa vêm sendo desenvolvidos desde a década de 1980, principalmente devido à crise de petróleo que se iniciou na década de 1970 (SHURONG et al., 2017). Thurner e Mann (1981) investigaram a cinética da pirólise da madeira utilizando um sistema composto por um forno tubular. Liden, Berruti e Scott (1987) avaliaram a mesma decomposição térmica utilizando um reator de leito fluidizado de uma planta piloto.

Recentemente, os analisadores termogravimétricos têm sido amplamente utilizados nos estudos cinéticos. Na base de dados do *Web of Science*, 10,14 mil

publicações foram encontradas com as palavras-chave “*thermogravimetric*” e “*kinetic*”, sendo 78% destes artigos publicados no período de 2010 a 2023 (WEB OF SCIENCE, 2024). Algumas das metodologias amplamente aplicadas na determinação dos parâmetros cinéticos para a pirólise da biomassa são os métodos isoconversionais, modelo de energia de ativação distribuída e modelo de reações paralelas e independentes. Porém, a obtenção de dados cinéticos confiáveis para a decomposição em várias etapas ainda é um desafio, a investigação de modelos que contemplem a complexidade dessas reações é o foco dos estudos atuais (KOGA et al., 2022; VYAZOVKIN et al., 2022).

Trabalhos que investigaram a decomposição pirolítica dos resíduos do abacaxi ainda são relativamente escassos na literatura. Apenas 72 resultados foram encontrados na base de dados *Web of Science* para as palavras-chaves “*pyrolysis*” e “*pineapple*”, com a maior parte das publicações originadas da Malásia, China e Brasil (WEB OF SCIENCE, 2024). Arenas, Navarro e Martínez (2019) avaliaram a decomposição térmica da casca do abacaxi e estimaram a energia de ativação utilizando cinco métodos isoconversionais (Kissinger-Akahira-Sunose, Flynn-Wall-Ozawa, Friedman, Starink e Vyazovkin) e o modelo de energia de ativação distribuída. Sanchez, Ramírez e Barajas (2016) estudaram a decomposição da casca utilizando método isoconversional de Coats e Redfern.

A coroa do abacaxi é um material ainda pouco explorado, o que indica a relevância deste estudo. Além disso, a metodologia de determinação de parâmetros cinéticos considera o fator de compensação e a tríplice cinética para a etapa de volatilização dos materiais, minimizando a possibilidade de obtenção de parâmetros não confiáveis, conforme indicação do ICTAC.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Para o estudo foram adquiridos abacaxis pérola nos mercados da região de Uberaba-MG. A coroa foi retirada do fruto e cortada em fatias de aproximadamente 5 cm. O material foi levado para um forno com circulação de ar para a secagem, este processo ocorreu por 48 horas na temperatura de 333 K. Após a secagem, o material foi triturado em um moinho de facas para a obtenção de um pó fino. Os procedimentos foram realizados na Universidade Federal do Triângulo Mineiro A figura 9 mostra o material triturado e seco.

Figura 9 - Biomassa seca e triturada



Fonte: Dos autores, 2023.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

#### 4.2.1 Análise imediata

Através da análise imediata foi possível obter informações sobre o teor de compostos orgânicos leves (material volátil) e orgânicos não voláteis (carbono fixo), além do teor de umidade e de resíduos inorgânicos (cinzas). As análises foram realizadas na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, em triplicata.

#### 4.2.1.1 Determinação do teor de umidade

A análise de umidade foi realizada de acordo com a metodologia exposta na norma ASTM D 3173-3. O procedimento consistiu em submeter 1 g do material passante em 60 mesh (250  $\mu\text{m}$ ) a secagem em estufa pré-aquecida na temperatura de 105 °C. A amostra foi acondicionada em cadinho e permaneceu na estufa por 4 horas (tempo necessário para que a massa permanecesse constante). Após o processo, a amostra foi resfriada em dessecador e pesada. Calculou-se o teor de umidade pela equação 18, onde  $TU$  é o teor de umidade em base úmida (%b.u.),  $m_i$  a massa inicial e  $m_f$  a massa final.

$$TU = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (18)$$

#### 4.2.1.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado conforme a ASTM D 3174-12, onde a amostra seca (resíduo da análise de umidade) foi submetida a um programa de aquecimento em mufla. O programa consistiu em colocar o cadinho na mufla em temperatura ambiente, aquecer o material até  $500 \pm 10$  °C em uma hora e depois aquecer até  $950 \pm 20$  °C em mais uma hora. Após atingir 950 °C, a amostra permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Por fim, a amostra foi retirada da mufla, resfriada em dessecador e pesada. O teor de cinzas foi calculado pela equação 19, na qual  $CZ$  é o teor de cinza em base seca (% b.s.),  $m_{cr}$  a massa do cadinho mais o resíduo,  $ma$  é massa da amostra seca e  $m_c$  a massa do cadinho.

$$CZ = \left( \frac{m_{cr} - m_c}{ma} \right) \times 100 \quad (19)$$

#### 4.2.1.3 Determinação do teor de materiais voláteis

O teor de materiais voláteis foi determinado de acordo com a norma ASTM D 3175-11. Pesou-se 1 g do material úmido de granulometria específica (passante em

60 mesh) em cadinho de porcelana e inseriu-se na mufla pré-aquecida a  $950 \pm 20$  °C (cadinho tampado). Após o desaparecimento da chama (aproximadamente 3 minutos), verificou-se a selagem do cadinho, de modo a manter a tampa bem posicionada e garantir a ausência de oxigênio. Após 7 minutos, o cadinho com tampa foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado. O teor de materiais voláteis foi obtido pela equação 20, sendo que  $MV$  é o teor de matérias voláteis em base úmida (% b.u),  $m_{co}$  a massa do cadinho mais a massa inicial da amostra,  $m_{cf}$  a massa final do cadinho mais a amostra,  $ma$  a massa da amostra e  $TU$  é o teor de umidade.

$$MV = \left( \frac{m_{co} - m_{cf}}{ma} \right) \times 100 - TU \quad (20)$$

#### 4.2.1.4 Determinação do carbono fixo e poder calorífico superior

Após obter os teores de umidade, cinzas e materiais voláteis, foi possível calcular o teor de carbono fixo ( $CF$ ) pela equação 21, de acordo com a ASTM D3172–13. Além disso, foi possível estimar o poder calorífico superior ( $PCS$ ) a partir da equação 22, correlação proposta por Yin (2011).

$$CF (\% \text{ b. u. }) = 100 - TU(\% \text{ b. u. }) - CZ(\% \text{ b. u. }) - MV(\% \text{ b. u. }) \quad (21)$$

$$PCS = 0,1905 \times MV (\% \text{ b. s. }) + 0,2521 \times CF (\% \text{ b. s. }) \quad (22)$$

#### 4.2.2 Análise da composição química

Para a determinação dos teores de extrativos, lignina, celulose e hemiceluloses foi utilizado o procedimento proposto por Moraes, Rosa e Marconcini (2010) no documento 236 da Embrapa. As análises foram realizadas na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, em triplicata. Utilizou-se a amostra de coroa de abacaxi moída e seca, passante pela peneira de 60 mesh.

#### 4.2.2.1 Determinação do teor de extrativos

O conteúdo de extrativos foi avaliado por meio de extração por Soxhlet empregando diclorometano como solvente. Um balão de vidro contendo 150 mL de diclorometano foi conectado ao extrator e o conjunto balão/extrator foi aquecido em manta aquecedora de modo a ocorrer 24 refluxos em um período de cinco horas. Um cartucho de papel filtro foi utilizado para acondicionar 4 g de amostra na aparelhagem. No fim do processo, o solvente foi recuperado e o cartucho foi colocado em estufa a  $105 \pm 2$  °C, onde permaneceu por 18 horas.

O teor de extrativos ( $TE$ ) foi calculado pela equação 23, onde  $mCE$  é a massa do cartucho mais a amostra com extrativos (antes do processo de extração),  $mCSE$  é a massa do cartucho mais amostra sem extrativos,  $ma$  é a massa da amostra e  $TU$  é o teor de umidade em base úmida

$$TE (\%) = \left( \frac{mCE - mCSE}{ma} \right) \times (100 - TU) \quad (23)$$

#### 4.2.2.2 Determinação do teor de lignina

A determinação de lignina foi realizada por meio de hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico. Em um almofariz, misturou-se 1 g de amostra seca e sem extrativos com 17 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) por 15 minutos utilizando um pistilo para a agitação e solubilização do material. A mistura permaneceu em repouso por 24 horas.

Após o tempo de repouso, o material foi transferido para um balão de vidro com adição de 306 mL de água destilada para diluição do ácido sulfúrico a 4%. Conectou-se um condensador ao balão e o material foi mantido em aquecimento e refluxo por 4 horas utilizando uma manta aquecedora. Após o refluxo, o conteúdo do balão foi transferido em temperatura ambiente para um funil de vidro (tipo ASTM 4) previamente limpo e seco acoplado a um kitassato de 1 L para a filtração auxiliada por bomba de vácuo. Na metade do processo, o filtrado foi recolhido para a análise da lignina solúvel. Após a filtração, o precipitado foi lavado até atingir o pH neutro e o funil foi levado para secagem em estufa a  $105 \pm 2$  °C por 18 horas.

O teor de lignina insolúvel (*TLI*) foi determinado utilizando a equação 24, onde *mF* é a massa do funil limpo e seco, *mFL* é a massa do funil mais a lignina insolúvel, *ma* é a massa da amostra e *TC*, é o teor de cinzas. Para a determinação do teor de lignina solúvel (*TLS*), submeteu-se o filtrado recolhido a leitura de absorvância nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm em um espectrofotômetro UV-VIS. Foi necessário diluir uma parte do extrato com nove partes de ácido sulfúrico 4% para obtenção de valores de absorvância inferiores a 1. O valor de *TLS* foi calculado pela equação 25, onde *A*<sub>215</sub> e *A*<sub>280</sub> são a absorvância em 215 e 280 nm, respectivamente, e *P* é o fator de diluição.

$$TLI (\%) = \left[ \left( \frac{mFL - mF}{ma} \times 100 \right) - TC \right] \times \frac{[100 - (TU + TE)]}{100} \quad (24)$$

$$TLS (\%) = \left[ \frac{(4,53 \times A_{215} - A_{280}) \times 0,323 \times P}{300 \times ma} \right] \times [100 - (TU + TE)] \quad (25)$$

#### 4.2.2.3 Determinação do teor de holocelulose

O procedimento de determinação de holocelulose visa a degradação oxidativa da lignina e obtenção do teor de carboidratos totais, o que inclui os conteúdos de celulose e hemiceluloses. Para a análise, foi adicionado cerca de 3 g de amostra seca e sem extrativos e 120 mL de água deionizada em um erlenmeyer de 500 mL com agitação magnética. O erlenmeyer foi submetido a um banho de glicerina na temperatura de  $70 \pm 2$  °C e adicionou-se 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. As mesmas adições foram realizadas após 1 e 2 horas de aquecimento e o processo foi finalizado após 5 horas. Depois dessa etapa, o erlenmeyer foi colocado em um banho de gelo por 30 minutos e em seguida o conteúdo do recipiente foi transferido para um funil de vidro (tipo ASTM 2) previamente limpo e seco acoplado a um kitassato de 1 L para a filtração auxiliada por bomba de vácuo. O precipitado foi lavado até atingir o pH neutro e o funil foi levado para secagem em estufa a  $105 \pm 2$  °C por 18 horas. O teor de holocelulose (*TH*) foi calculado pela equação 26, onde *mFH* é a massa do funil mais a massa de holocelulose, *mF* é a massa do funil limpo e seco e *ma* é a massa da amostra.

$$TH (\%) = \left( \frac{mFH - mF}{ma} \right) \times [100 - (TU + TE)] \quad (26)$$

#### 4.2.2.4 Determinação do teor de celulose e hemiceluloses

A determinação de celulose foi utilizada para quantificar o teor de celulose e hemiceluloses presente na holocelulose. Para a análise, foi colocado 1 g da holocelulose seca obtida anteriormente em um almofariz e adicionou-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Após 2 minutos de contato, o material foi triturado com auxílio do pistilo por 8 minutos e em seguida adicionou-se 40 mL de água deionizada. O conteúdo do almofariz foi transferido para um funil de vidro (tipo ASTM 2) previamente limpo e seco acoplado a um kitassato de 1 L para a filtração auxiliada por bomba de vácuo. O precipitado foi lavado até atingir o pH neutro e o funil foi levado para secagem em estufa a  $105 \pm 2$  °C por 18 horas. O teor de celulose (*TCE*) foi calculado pela equação 27, onde *mFC* é a massa do funil com celulose, *mF* é a massa do funil limpo e seco e *ma* a massa de holocelulose. O teor de hemicelulose (*THCE*) foi calculado por diferença, de acordo com a equação 28.

$$TCE (\%) = \left( \frac{mFC - mF}{ma} \right) \times TH \quad (27)$$

$$THCE (\%) = TH - TCE \quad (28)$$

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O material seco e triturado foi submetido a uma separação granulométrica e apenas a fração passante na peneira de 80 mesh foi destinada para as análises termogravimétricas. Essa granulometria visa minimizar a resistência à transferência de calor e massa (IVANOVSKI et al., 2022).

Os testes termogravimétricos foram realizados utilizando um analisador Shimadzu DTG-60H TGA/DTA. Amostras de aproximadamente 10 mg foram analisadas em cadinho de alumina, utilizando nitrogênio em uma vazão de 50 ml/min como gás de purga. As análises foram divididas em dois grupos: no primeiro a

biomassa *in natura* foi diretamente submetida ao programa de temperatura; já no segundo grupo, a biomassa foi previamente torrificada.

Para o primeiro grupo, a biomassa *in natura* foi aquecida da temperatura ambiente até 373 K com taxa de aquecimento de 50 K min<sup>-1</sup>, essa temperatura foi mantida por 30 minutos para a secagem do material. Após a secagem, o material foi aquecido até 1173 K com taxas de aquecimento de 2,5; 5 e 10 K min<sup>-1</sup>. O ICTAC recomenda a utilização de pelo menos três programas de temperatura com taxas de aquecimento dentro da faixa de 1 a 20 K min<sup>-1</sup> (VYAZOVKIN et al., 2014).

Já para o segundo grupo, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 373 K a 50 K min<sup>-1</sup> e mantida por 30 minutos, objetivando a secagem do material. Posteriormente, a temperatura foi elevada até 513 K com taxa de aquecimento de 50 K min<sup>-1</sup> e mantida nessa temperatura por 60 minutos para a torrefação. Essas condições foram escolhidas de acordo com os dados exposto por Yang et al (2023) para o processo de torrefação. O material torrificado foi resfriado até temperatura ambiente e posteriormente aquecido até 1173 K com taxas de aquecimento de 2,5; 5 e 10 K min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia (Faculdade de Engenharia Química), em duplicata.

#### 4.4 TRATAMENTO DE DADOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

A análise termogravimétrica fornece a variação da massa da amostra (mg) em função do tempo e temperatura para cada programa de aquecimento utilizado. Alguns procedimentos de tratamentos de dados foram utilizados para o a obtenção dos parâmetros cinéticos desejados.

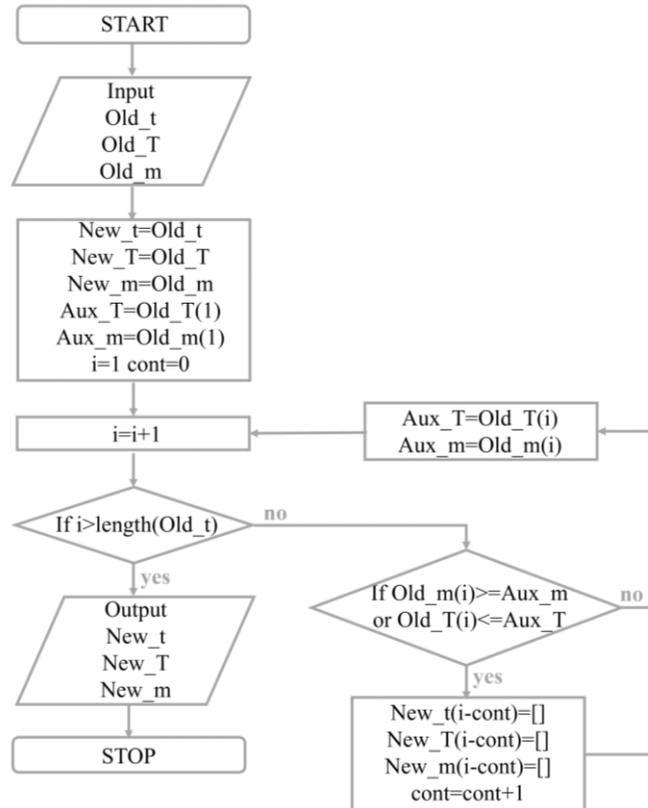
##### 4.4.1 Eliminação de pontos discordantes

Para o conjunto de dados obtidos na termogravimetria não-isotérmica, é esperado que com o acréscimo da temperatura ocorra diminuição nos valores de massa da amostra submetida ao tratamento. Porém, esse comportamento não é observado para todos os pontos devido à presença de erros sistemáticos do procedimento experimental (CAI et al., 2018; TIBOLA et al., 2022).

A utilização dos dados termogravimétricos com os pontos discordantes geraria curvas de derivada de conversão com flutuações. Dessa forma, utilizou-se a

metodologia proposta por Cai et al. (2018) para a remoção dos pontos erráticos. A figura 10 apresenta o fluxograma do método proposto para eliminação dos pontos com erros.

Figura 10 - Fluxograma para eliminação de dados discordantes



Fonte: Adaptado de Cai et al., 2018.

O fluxograma representa o algoritmo que se inicia com o conjunto de dados experimentais de tempo, temperatura e massa (Old\_t, Old\_T e Old\_m). O segundo passo do algoritmo se baseia na criação de variáveis para a recepção dos pontos após eliminação dos erros (New\_t, New\_T e New\_m) além de duas variáveis auxiliares para receber os pontos que estão sendo avaliados (Aux\_T e Aux\_m). As variáveis cont e i são inicializadas com os valores um e zero, respectivamente (CAI et al., 2018; TIBOLA et al., 2022).

A cada laço de repetição, o algoritmo compara os valores de massa e temperatura de um ponto específico com o seu precedente e elimina os valores de massa superiores e temperatura inferiores aos precedentes. O programa finaliza o processamento quando o valor da variável i for superior ao comprimento do vetor Old\_t (CAI et al., 2018; TIBOLA et al., 2022).

#### 4.4.2 Suavização das curvas de derivadas

Apesar da eliminação dos pontos erráticos, as curvas de derivada de conversão podem apresentar ruídos, característicos do procedimento. Alguns métodos de ajuste podem ser utilizados para a suavização das curvas, entre eles a média móvel, Savitzky-Golay e métodos de suavização de gráfico de dispersão localmente ponderada (LOWESS) (CAI et al., 2018).

Neste estudo utilizou-se o método de LOWESS através do software *Scilab* (versão 6.1.1). O método permite uma regressão ponderada dos pontos experimentais, possibilitando maiores pesos para pontos próximos aos estudados (CAI et al., 2018).

#### 4.5 ABORDAGEM CINÉTICA

Para a determinação dos parâmetros cinéticos para decomposição da coroa do abacaxi, inicialmente é necessário o cálculo da fração mássica ( $w$ ), da taxa de perda de massa ( $dw/dt$ ) e da conversão experimental ( $\alpha^{exp}$ ) a partir dos dados termogravimétricos.

A fração mássica e a taxa de perda de massa podem ser calculadas pelas equações 23 e 24, respectivamente, onde  $m$  é a massa em um determinado tempo  $t$  e  $m_0$  é a massa inicial. Já a conversão experimental pode ser obtida pela equação 25, onde  $w_0$  é a fração mássica inicial,  $w$  a fração mássica no tempo  $t$  e  $w_f$  a fração mássica final.

$$w = \frac{m}{m_0} \quad (23)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \quad (24)$$

$$\alpha^{exp} = \frac{(w_0 - w)}{(w_0 - w_f)} \quad (25)$$

A derivada da conversão experimental pode ser calculada através do método de diferenças finitas (equação 26). O método considera a influência dos pontos vizinhos.

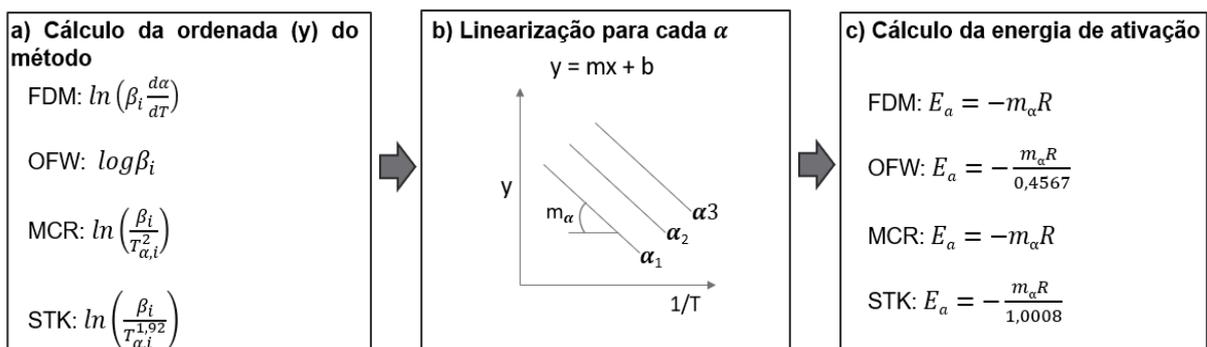
$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^{exp} = \begin{cases} \frac{\alpha_{j+1} - \alpha_j}{T_{j+1} - T_j} & \text{para o ponto inicial} \\ \frac{1}{2} \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{T_j - T_{j-1}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{j+1} - \alpha_j}{T_{j+1} - T_j} & \text{para os pontos intermediários} \\ \frac{\alpha_j - \alpha_{j-1}}{T_j - T_{j-1}} & \text{para o ponto final} \end{cases} \quad (26)$$

#### 4.5.1 Estudo do tripleto cinético

Com os valores experimentais de conversão ( $\alpha^{exp}$ ) e taxa de conversão  $(d\alpha/dt)^{exp}$ , é possível estimar a energia de ativação da pirólise lenta da coroa do abacaxi utilizando os métodos isoconversionais integrais de Ozawa- Flynn-Wall (OFW), Starink (STK) e modified Coats-Redfern (MCR), o método diferencial de Friedman (FDM), além do método avançado de Vyazovkin (VZY). A figura 11 apresenta o fluxograma do cálculo de energia de ativação utilizando os métodos diferenciais e integrais.

Os resultados dos métodos integrais e diferenciais foram obtidos por meio do cálculo da ordenada das equações reportadas na tabela 2 (figura 11a) e linearização com os valores do inverso da temperatura absoluta como abscissa (figura 11b). Utilizou-se o intervalo de conversão de 0,05 a 0,95 com incremento de 0,05 para três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10 K min<sup>-1</sup>), de acordo com recomendações da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (VYAZOVKIN et al., 2011). Por fim, os coeficientes angulares obtidos foram utilizados para o cálculo da energia de ativação (figura 11c).

Figura 11 - Fluxograma do cálculo da energia de ativação utilizando os métodos de OFW, STK, MCR E FDM

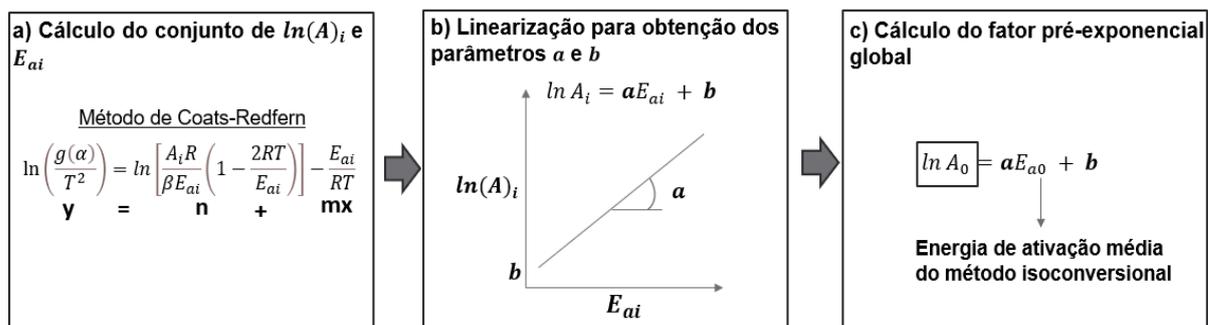


Fonte: Adaptado de Lopes, 2016.

Diferente dos métodos convencionais, o método de Vyazovkin (VZY) é um método integral avançado que permite o cálculo da energia de ativação com maior precisão pois inclui a aproximação da integral de temperatura  $I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,i})$  (VYAZOVKIN et al., 2014). Os valores de energia de ativação para o método de Vyazovkin foram estimados por meio da minimização da equação 9 utilizando a ferramenta SOLVER do Microsoft Office Excel 365.

Com a energia de ativação média do método isoconversional de menor desvio padrão, estimou-se o fator pré-exponencial global através do efeito de compensação (seção 3.5.2). Os passos para o cálculo do efeito de compensação estão expostos no fluxograma da figura 12.

Figura 12 - Fluxograma do cálculo do fator pré-exponencial global

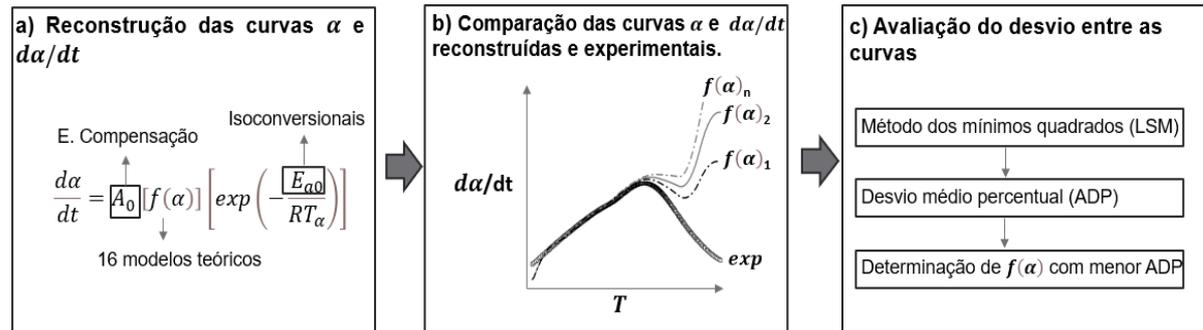


Fonte: Adaptado de Lopes, 2016.

A metodologia se desenvolve a partir do método de Coats-Redfern (equação 13) associado a 16 funções de conversão (modelos de ordem de reação apenas até N3) para obtenção de um conjunto de 48 valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$ , sendo 16 para cada taxa de aquecimento (figura 12a). Os parâmetros de compensação “a” e “b” foram obtidos por linearização do conjunto de  $E_{ai} \times \ln(A)_i$  (figura 12b) e com estes parâmetros foi possível estimar o fator pré-exponencial global para a energia de ativação média (figura 12c).

Após o cálculo da energia de ativação média e do fator pré-exponencial global, obteve-se a função de conversão mais adequada para representar a decomposição da coroa de abacaxi (seção 3.3.3). Validou-se o tripleto cinético obtido mediante comparação das curvas cinéticas reconstruídas (equação 17) e das curvas termogravimétricas experimentais. Reconstruiu-se curvas para as 16 funções de conversão com intuito de reavaliar o mecanismo da reação. A figura 13 apresenta o fluxograma da reconstrução das curvas cinéticas.

Figura 13 - Fluxograma da reconstrução de curvas cinéticas



Fonte: Adaptado de Lopes, 2016.

O ajuste das curvas experimentais e das curvas reconstruídas foi avaliado matematicamente pelo método dos mínimos quadrados (*LSM*), dado pela equação 27, e pelo cálculo dos desvios médios percentuais (*ADP*), expresso na equação 28. O índice  $\Omega$  se refere ao número de medições experimentais, os termos  $(y)_j^{obs}$  e  $(y)_j^{teo}$  estão relacionados aos dados experimentais e teóricos, respectivamente.

$$LSM = \sum_{j=1}^{\Omega} |(y)_j^{obs} - (y)_j^{teo}|^2 \quad (27)$$

$$ADP(\%) = 100 \frac{\sqrt{\frac{LSM}{\Omega}}}{(y_{max})^{obs}} \quad (28)$$

#### 4.5.2 Aplicação do modelo (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>)

Após a determinação dos tripletos cinéticos globais para biomassa *in natura* e torrificada, verificou-se o ajuste de curvas  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$  reconstruídas aos dados experimentais para as taxas de aquecimento de 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>. O objetivo dessa análise foi verificar se os parâmetros cinéticos representam com eficiência a pirólise lenta do material para taxas de aquecimento diferentes das utilizadas na determinação dos parâmetros.

Para elaboração das curvas experimentais, a análise termogravimétrica foi conduzida de acordo com a metodologia exposta na seção 4.3. A reconstrução das curvas e a avaliação matemática dos desvios foi realizada segundo o fluxograma apresentado na figura 13 da seção 4.5.1.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

#### 5.1.1 Análise imediata

A análise imediata engloba a determinação dos teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. A determinação destes parâmetros é importante para avaliar o potencial energético do material sólido (PARK et al., 2022). A tabela 3 apresenta os resultados da análise imediata da coroa do abacaxi e comparação com valores encontrados na literatura para outras biomassas.

Tabela 3 - Análise imediata da coroa do abacaxi e de outras biomassas

Biomassa	TU (%b.u.)	MV (%b.s.)	CZ (%b.s.)	CF (%b.s.)	Ref.
Coroa do abacaxi	$8,15 \pm 0,28$	$87,69 \pm 0,45$	$3,06 \pm 0,17$	$9,25 \pm 0,28$	Presente trabalho
Bagaço de cana	8,72	81,90	0,95	17,15	GROTTO et al., 2021
Casca de girassol	$9,42 \pm 0,10$	$78,15 \pm 0,62$	$7,35 \pm 0,12$	$14,49 \pm 0,50$	TIBOLA, 2019
Casca de café	9,22	81,81	1,71	16,42	OLIVEIRA et al., 2018
Lasca de eucalipto	9,74	90,55	0,44	9,02	OLIVEIRA et al., 2018
Casca de abacaxi	9,58	73,88	5,86	20,26	ALBUQUERQUE et al., 2018
Espiga de milho	$7,0 \pm 0,1$	$83,0 \pm 2,0$	$2,4 \pm 0,1$	$14,60 \pm 0,1$	GARCIA et al., 2014

Fonte: Dos autores, 2023.

A umidade da biomassa afeta negativamente a sua decomposição térmica. Altos teores de umidade reduzem a densidade energética do material e a eficiência dos processos de termoconversão (GARCIA et al., 2014). De acordo com Akalin e

Karagoz (2014), materiais com umidade superior a 10% devem ser submetidos a etapas de secagem antes do processo de pirólise, fato que gera custos adicionais em aplicações industriais. É possível verificar na tabela 4, que a umidade da coroa de abacaxi ( $8,15 \pm 0,28\%$ ) é condizente com valores de outras biomassas lignocelulósicas, com teor inferior a outros resíduos agroindustriais como o bagaço de cana ( $8,72\%$ ) e a casca de abacaxi ( $9,58\%$ ). Além disso, verificou-se que a biomassa é adequada para o processo de pirólise, sem a necessidade de etapas prévias de secagem.

O teor de cinzas representa os resíduos inorgânicos que permanecem após a decomposição térmica. A elevada concentração de cinzas diminui o poder calorífico da biomassa e o rendimento da combustão, além de aumentar o custo de manutenção de equipamentos, devido a formação de incrustações e entupimentos que reduzem a transferência de calor (SOUZA et al., 2022; GARCIA et al., 2014). O teor de cinzas obtido para a coroa do abacaxi ( $3,06 \pm 0,17\%$ ) foi relativamente baixo se comparado com a casca de girassol ( $7,35 \pm 0,12\%$ ) e a casca de abacaxi ( $5,86\%$ ).

As quantidades de materiais voláteis e de carbono fixo estão diretamente relacionadas a reatividade e ao poder calorífico da biomassa. Altos teores de voláteis aumentam a reatividade e facilitam a ignição em baixas temperaturas enquanto o teor de carbono fixo possui maior colaboração no poder calorífico do material (GARCIA et al., 2014). Os resultados obtidos para a coroa de abacaxi ( $87,69 \pm 0,45\%$  de MV e  $9,25 \pm 0,28\%$  de CF) foram semelhantes aos expostos na literatura, com teor de voláteis entre os avaliados para lasca de eucalipto ( $90,55\%$ ) e espiga de milho ( $83,0 \pm 2,0\%$ ); e carbono fixo entre os obtidos para casca de girassol ( $14,49 \pm 0,50\%$ ) e lasca de eucalipto ( $9,02\%$ ).

Com estes parâmetros, o poder calorífico superior foi estimado utilizando a equação 22. O valor obtido foi de  $19,04 \pm 0,03 \text{ MJ kg}^{-1}$ , valores parecidos foram obtidos por Tibola et al. (2022) e Yin (2011) de  $18,54 \pm 0,01 \text{ MJ kg}^{-1}$  e  $20,50 \text{ MJ kg}^{-1}$ , para casca de girassol e casca de coco, respectivamente. Os resultados obtidos para a coroa do abacaxi indicam que a biomassa é promissora para a utilização em processos conversão térmica.

### 5.1.2 Composição química

A quantificação de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos da estrutura da coroa de abacaxi está apresentada na tabela 4. Os carboidratos totais representam a maior fração da composição do material, com teor de holocelulose obtido de  $66,28 \pm 0,92\%$ , sendo  $45,53 \pm 0,71\%$  de celulose e  $20,75 \pm 0,63\%$  de hemicelulose. Do percentual de lignina total obtido,  $11,81 \pm 0,19\%$  se referem a lignina insolúvel e  $2,31 \pm 0,15\%$ , a lignina solúvel. O teor de extrativos constituem a menor fração da biomassa, com  $6,78 \pm 0,26\%$  da massa total.

Tabela 4 - Composição química de diferentes biomassas

Ref.	Biomassa	Composição química (%m/m)			
		Celulose	Hemicelulose	Lignina total	Extrativos
Presente trabalho	Coroa de abacaxi	$45,5 \pm 0,71$	$20,75 \pm 0,63$	$14,12 \pm 0,34$	$6,78 \pm 0,26$
MAMANI et al., 2020	Coroa de abacaxi	$56,0 \pm 5,2$	$16,8 \pm 2,2$	$13,1 \pm 3,2$	$10,3 \pm 1,6$
BANERJEE et al., 2019	Casca de abacaxi	$20,9 \pm 0,6$	$31,8 \pm 1,9$	$10,4 \pm 1,0$	$28,1 \pm 2,5$
KRUYENI SKI et al., 2019	Lasca de Pinho	$38,2 \pm 0,7$	$22,7 \pm 0,5$	$34,2 \pm 1,3$	$5,4 \pm 0,2$
SINGH et al., 2017	Casca de amêndoa	$28,3 \pm 1,5$	$24,6 \pm 1,2$	$24,7 \pm 2,7$	$14,6 \pm 1,2$
FREITAS, 2016	Casca de café	24,53	19,84	13,68	38,05
SANTOS et al., 2014	Palha de cana	$44,26 \pm 1,35$	$31,10 \pm 0,78$	$19,01 \pm 1,95$	$6,68 \pm 2,83$

Fonte: Dos autores, 2023.

É possível verificar na tabela 4, que os percentuais de lignina total e hemiceluloses obtidos neste estudo se aproximaram aos teores determinados por Mamani et al. (2020) para a coroa de abacaxi. As diferenças observadas para o conteúdo de celulose e extrativos provavelmente ocorrem devido a região de cultivo do fruto, fatores geográficos e climáticos, além do período de maturação (PEREIRA et al., 2021).

De acordo com Akhtar e Amin (2012), há maior rendimento de carvão vegetal em biomassas com alto teor de lignina, devido a maior estabilidade térmica. Já para materiais com elevado conteúdo de holocelulose, há favorecimento para a produção de bio-óleo de qualidade, com menor viscosidade. Dessa maneira, espera-se que o rendimento de carvão vegetal inferior e de bio-óleo superior para coroa do abacaxi em relação a biomassas como lasca de pinho e casca de amêndoa, de acordo com os valores expostos na tabela 4.

A degradação térmica é acelerada com o aumento do teor de extrativos, atingindo valores de conversão mais altos em temperaturas inferiores. O conteúdo de extrativos varia com a natureza do material, podendo atingir 15% para resíduos de madeira e até 70% em biomassas não-lenhosas (POLETTO, 2016; KUMAR et al., 2020). O teor de extraídos avaliado para a coroa de abacaxi foi superior ao observado para lascas de pinho ( $6,78 \pm 0,26\%$ ) e inferior a biomassas como a casca do abacaxi e casca do café, que possuem  $28,1 \pm 2,5$  e  $38,05\%$  de extrativos, respectivamente.

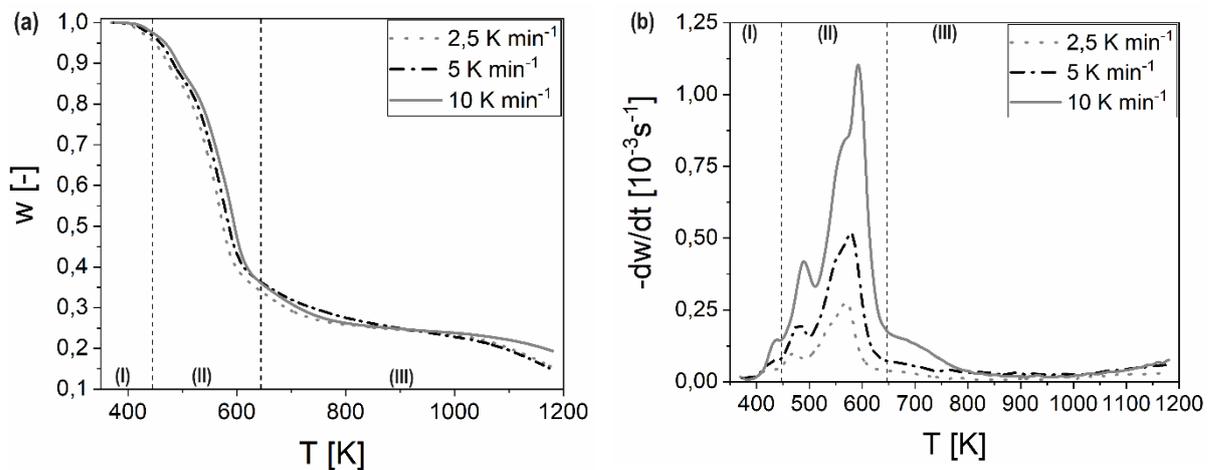
## 5.2 PERFIL DA PIRÓLISE DA BIOMASSA

Para a avaliação da decomposição térmica da coroa do abacaxi foram analisadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas para as taxas de aquecimento estudadas. As curvas para a biomassa *in natura* e torrificada são mostradas nas figuras 14 e 15 respectivamente.

As réplicas apresentaram boa reprodutibilidade para todas as taxas de aquecimento estudadas. O intervalo de temperatura referente a secagem da biomassa (primeiros 30 minutos na temperatura de 375 K) foi desconsiderado na análise, objetivando eliminar a influência de redução de massa devido à umidade (VYAZOVKIN, 2011).

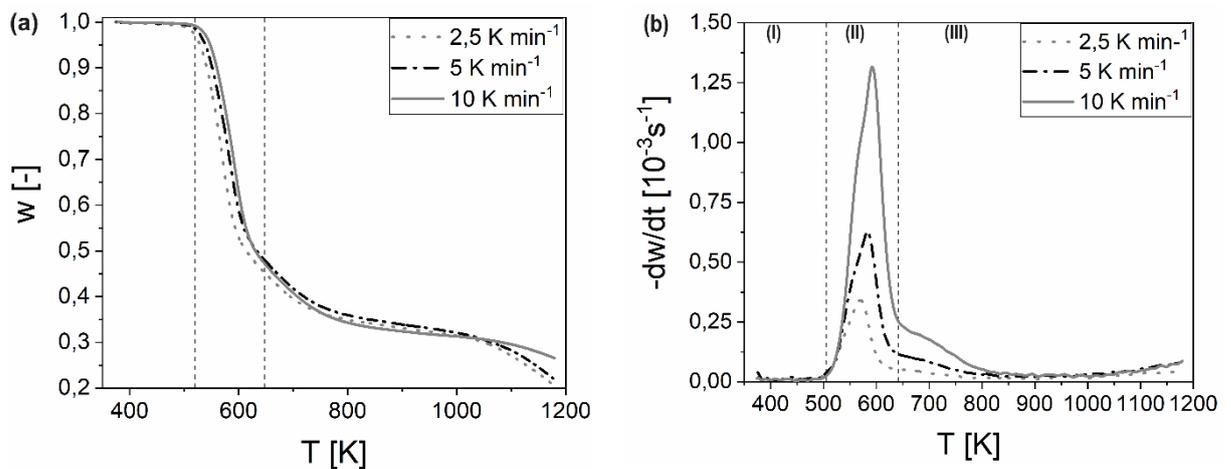
É possível verificar nas figuras 14a e 15a, que a variação na taxa de aquecimento altera a posição das curvas de perda de massa ( $w$ ). O aumento da taxa causa um deslocamento da curva para a direita, ou seja, a decomposição ocorre em temperaturas maiores. Esse fato está relacionado ao tempo de residência da partícula, o aquecimento mais lento aumenta o craqueamento das moléculas e consequentemente a decomposição do material (ZHANG et al., 2022).

Figura 14 - Perfis de (a) perda de massa e (b) taxa da perda de massa da biomassa *in natura*



Fonte: Dos autores, 2023.

Figura 15 - Perfis de (a) perda de massa e (b) taxa da perda de massa da biomassa torrificada

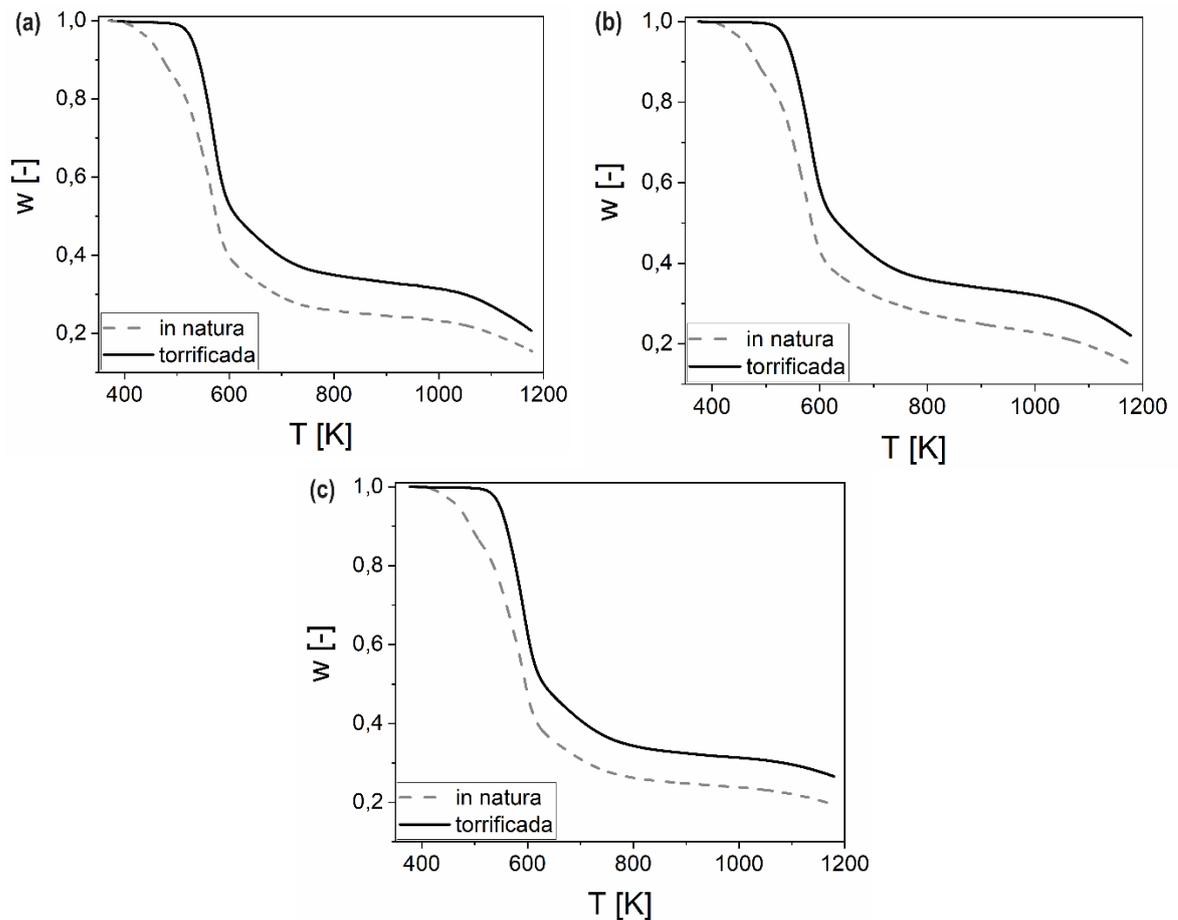


Fonte: Dos autores, 2023

Observa-se nas figuras 14b e 15b, um aumento na altura dos picos com o acréscimo da taxa de aquecimento, o que representa uma elevação na taxa máxima de perda de massa. Isso ocorre pois há um favorecimento na transferência de calor com o aumento da diferença de temperatura entre a amostra e a vizinhança (UZUN; YAMAN, 2017).

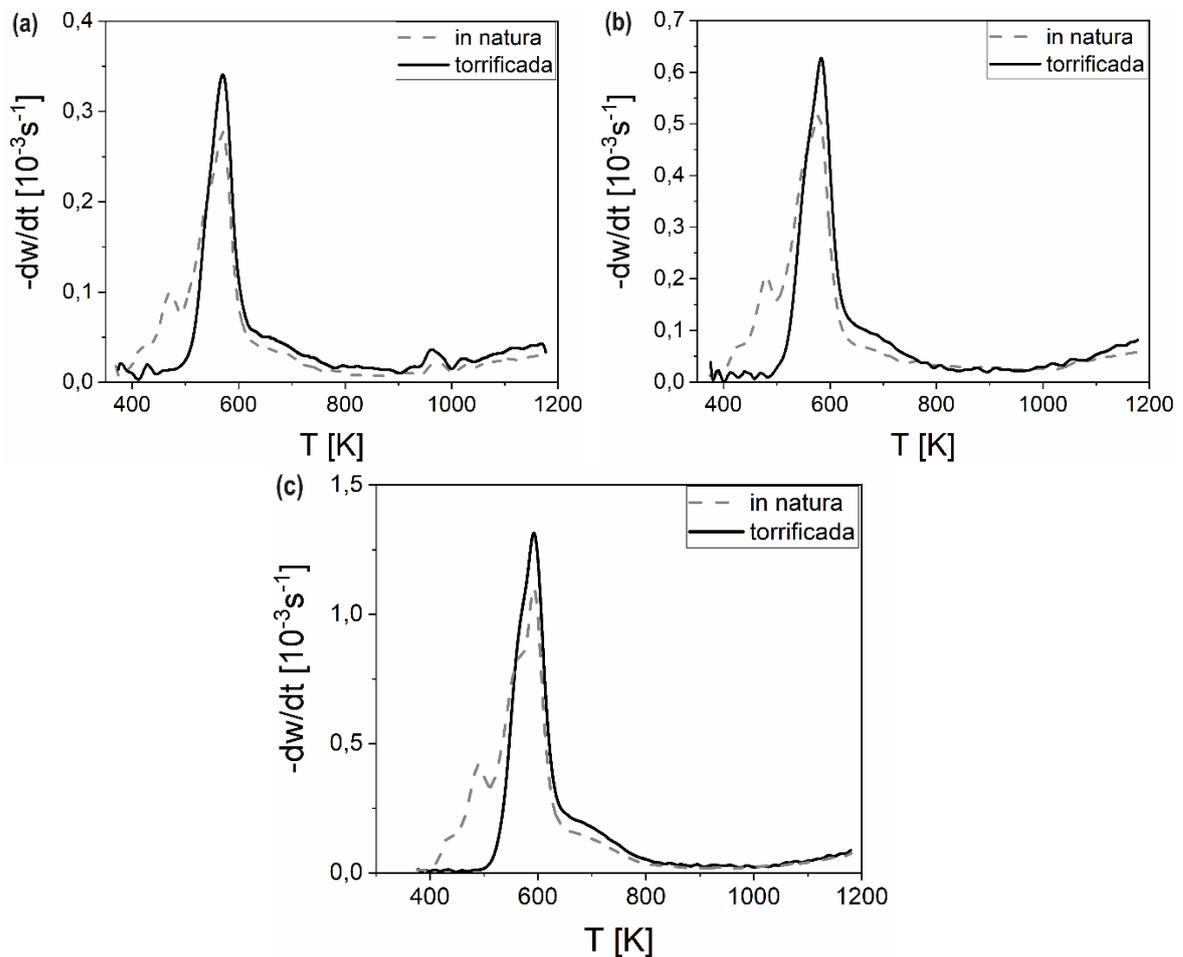
A decomposição térmica da coroa do abacaxi ocorre em três etapas: desidratação (etapa I), volatilização (etapa II) e carbonização (etapa III). A volatilização é a etapa de maior interesse na análise cinética, pois engloba a decomposição das hemiceluloses (entre 513 e 663 K) e celulose (entre 533 e 633 K), além de uma decomposição parcial da lignina (entre 473 e 670 K) (ALI et al., 2017). As figuras 16 e 17 mostram um comparativo das curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) entre a biomassa *in natura* e torrificada.

Figura 16 - Comparação de perfis de perda de massa para biomassa *in natura* e torrificada para as taxas de aquecimento (a) 2,5 K min<sup>-1</sup>, (b) 5,0 K min<sup>-1</sup> e 10,0 K min<sup>-1</sup>



Fonte: Dos autores, 2023.

Figura 17 - Comparação de perfis de taxa de perda de massa para biomassa *in natura* e torrificada para as taxas (a) 2,5 K min<sup>-1</sup>, (b) 5,0 K min<sup>-1</sup> e 10,0 K min<sup>-1</sup>



Fonte: Dos autores, 2023.

É possível verificar nas figuras 16 e 17, a existência de uma zona de conversão extra para biomassa *in natura* em relação ao material torrificado. Os dois picos principais verificados para biomassa *in natura* representam, de acordo com a faixa de decomposição, a degradação das hemiceluloses e celulose. Apenas um pico pode ser observado nas curvas do material torrificado, isso ocorre, pois, a torrefação decompõe parcialmente as hemiceluloses, polímeros com menor estabilidade térmica (IVANOVSKI et al., 2022). A lignina se decompõe gradativamente em uma ampla faixa de temperatura e por isso não é observado um pico específico referente a sua degradação. A tabela 5 apresenta algumas propriedades da etapa de volatilização:  $T_i$  é a temperatura inicial do estágio de volatilização,  $T_f$  é a temperatura final do estágio de volatilização,  $T_{max}$  é a temperatura em que ocorre a perda máxima de massa ( $(dw/dt)_{max}$ ).

Tabela 5 - Propriedades da etapa de volatilização da pirólise da coroa do abacaxi

Amostra	$\beta$ (K min <sup>-1</sup> )	$T_i$ (K)	$T_f$ (K)	$T_{max}$ (K)	$(dw/dt)_{max}$ (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
Biomassa <i>in natura</i>	2,5	441,59	597,32	570,96	0,28
	5,0	451,40	607,30	579,92	0,52
	10,0	462,39	619,58	595,44	1,10
Biomassa torrificada	2,5	524,11	601,35	570,77	0,34
	5,0	532,47	611,98	583,33	0,63
	10,0	543,10	622,35	592,58	1,30

Fonte: Dos autores, 2023.

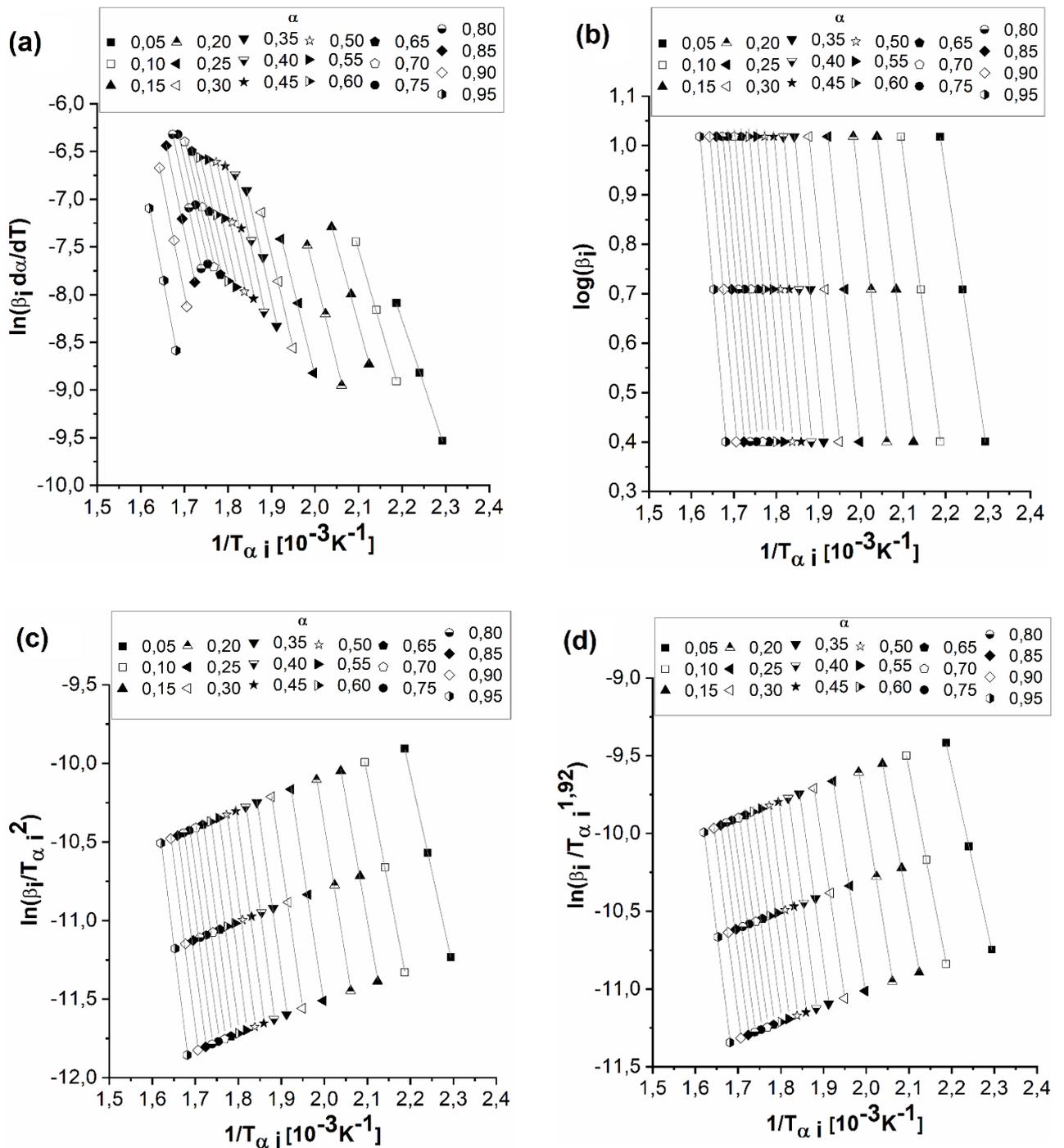
A tabela 5 mostra que a etapa de volatilização ocorreu em uma faixa mais estreita na biomassa torrificada, com a decomposição iniciando em temperaturas mais elevadas. Esse fato ocorre, pois, a temperatura de torrefação (513 K) é suficiente para a decomposição da maioria das hemiceluloses, o que ocasiona em uma alteração nas proporções dos constituintes principais da biomassa (hemiceluloses, celulose e lignina) (LOPES; TANNOUS, 2020). É possível observar também, que o valor de  $T_{max}$  (temperatura de maior perda de massa referente a degradação da celulose) praticamente não alterou após o processo de torrefação. Esse comportamento indica o pré-tratamento não causou mudanças estruturais na celulose (LOPES; TANNOUS, 2020; PARK et al., 2017).

### 5.3 MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS

#### 5.3.1 Cálculo da energia de ativação para biomassa *in natura*

Os dados termogravimétricos foram aplicados aos métodos isoconversionais de Friedman (FDM), Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Coats-Redfern modificado (MCR), Starink (STK) e Vyazovkin (VZY) com intuito de obter valores de energia de ativação para a decomposição da coroa do abacaxi. As linearizações obtidas para a biomassa *in natura* estão apresentadas na figura 18.

Figura 18 - Linearizações obtidas com os métodos a) FDM, b) OFW, c) MCR e d) STK para biomassa *in natura*



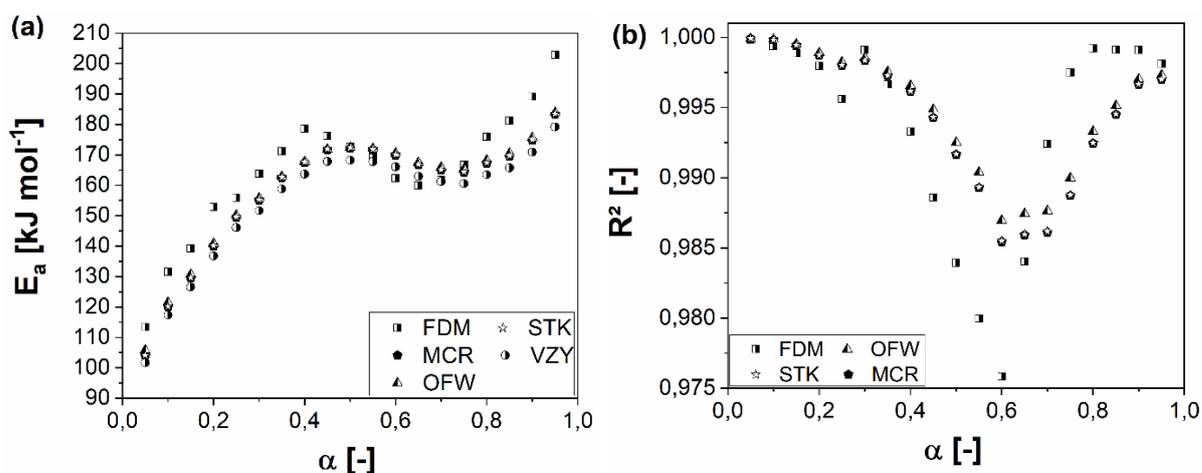
Fonte: Dos autores, 2023.

Ao analisar a figura 18, observa-se um comportamento diferente no gráfico das linearizações do modelo de Friedman (figura 18a), com a presença de zonas de mudanças de concavidade. Esse comportamento ocorre pois o método FDM depende diretamente da taxa de conversão ( $d\alpha/dt$ ), sendo mais sensível às mudanças de

concauidade do que os métodos integrais (OFW, MCR e STK) que são baseados apenas na taxa de aquecimento ( $\beta$ ) (LOPES, TANNOUS E RUEDA-ORDÓÑEZ, 2016). As mudanças de concavidades observadas indicam a ocorrência de múltiplas reações, com a primeira zona ( $0,05 \leq \alpha \leq 0,35$ ) provavelmente representando a decomposição das hemiceluloses e extrativos a segunda zona ( $0,40 \leq \alpha \leq 0,95$ ) correspondendo a decomposição da celulose (LOPES; TANNOUS, 2020).

Apesar de não exibirem alterações de concavidade, os gráficos obtidos para os métodos integrais de OFW, MCR e STK também apresentam duas zonas de conversão, que são representadas por agrupamentos de retas paralelas. O primeiro grupo ( $0,05 \leq \alpha \leq 0,35$ ), composto por retas mais unidas, provavelmente equivale a decomposição de hemiceluloses e extrativos; já o segundo grupo ( $0,40 \leq \alpha \leq 0,95$ ), composto por retas mais distanciadas, equivale a decomposição de celulose. Não é possível verificar uma zona de decomposição específica para a lignina, pois a sua degradação ocorre de forma gradativa em uma ampla faixa de temperatura (CHEN et al., 2021). A figura 19 apresenta os resultados de energia de ativação e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtidos para os métodos isoconversionais FDM, OFW, MCR, STK, além do método de VZY. As equações para as regressões lineares estão mostradas no apêndice (Tabela A).

Figura 19 - Valores de (a) energia de ativação e (b) coeficiente de determinação para a pirólise da coroa de abacaxi *in natura* utilizando os métodos de FDM, MCR, STK, VZY E OFW



Fonte: Dos autores, 2023.

É possível verificar na figura 19a que o perfil de energia de ativação apresenta flutuações para todos os métodos isoconversionais estudados, com uma tendência de aumento gradativo na faixa de  $0,10 \leq \alpha \leq 0,50$ , seguida de uma queda suave na faixa de  $0,50 \leq \alpha \leq 0,75$ , e posterior novo aumento. As flutuações observadas indicam a presença de reações complexas, incluindo reações consecutivas, competitivas e paralelas (ARENAS, NAVARRO e MARTINEZ, 2019). Comportamento similar foi observado por ARENAS, NAVARRO e MARTINEZ (2019) e HE et al. (2019) no estudo da cinética da pirólise de casca de laranja e da madeira de pinheiro respectivamente.

Observou-se figura 19b que as regressões para os métodos isoconversionais apresentaram bom ajuste, com valores de  $R^2$  superiores a 0,990 na faixa de conversão de  $0,05 \leq \alpha \leq 0,40$  e  $0,80 \leq \alpha \leq 0,95$ . Os valores inferiores de  $R^2$  observados na faixa de  $0,45 \leq \alpha \leq 0,75$  podem ser explicados pela heterogeneidade da biomassa e a presença de reações complexas (VYAZOVKIN et al., 2020).

O aumento na energia de ativação com o avanço da conversão provavelmente está relacionado às diferenças poliméricas. As hemiceluloses, polissacarídeos que são degradados na faixa inicial de conversão ( $0,05 \leq \alpha \leq 0,35$ ), são menos estáveis termicamente do que a celulose, polímero que é decomposto na fase final da conversão ( $0,40 \leq \alpha \leq 0,95$ ). Dessa maneira, é necessária mais energia para a decomposição na fase final de conversão. Os valores médios de  $E_a$  (considerando todos os métodos isoconversionais) obtidos para fase inicial e final foram respectivamente de  $138,77 \pm 19,64$  e  $170,60 \pm 7,43$  kJ mol<sup>-1</sup>. O valor de média  $E_a$  obtido para todo o processo foi  $158,87 \pm 20,49$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Entre os métodos isoconversionais, o método de Vyazovkin apresentou menor desvio padrão, com energia de ativação média ( $E_{a0}$ ) de  $154,56 \pm 20,22$  kJ mol<sup>-1</sup>. Devido ao menor desvio, a energia de ativação média do método VZK será utilizada para a avaliação dos demais parâmetros cinéticos, de acordo com recomendação do ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011). A tabela 6 apresenta uma revisão de valores de energia de ativação obtidos para diferentes biomassas utilizando métodos isoconversionais. O valor médio de  $E_a$  obtido pelos métodos isoconversionais no presente estudo apresentou boa concordância com os calculados nos trabalhos anteriores, sendo um valor intermediário em relação aos mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de energia de ativação para coroa de abacaxi e outras biomassas

Biomassa	$\beta$ ( $K \text{ min}^{-1}$ )	Modelos cinéticos	$E_{a0}$ ( $kJ \text{ mol}^{-1}$ )	Ref.
Coroa do abacaxi	2,5; 5,0;10,0	FDM, OFW, MCR, STK e VZY	$158,87 \pm 20,49$	Presente trabalho
Semente de melancia	5,0; 10,0; 20,0; 40,0	KAS, STK	$131,23 \pm 17,90$	GOZKE, 2022
Casca de cebola	5,0; 10,0; 20,0	FDM, OFW, KAS, STK	168,6	AÇIKALIN e GOZKE, 2021
Casca de pequi	5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0	FDM, OFW	231,8	MARTINS et al., 2021
Fibra de coco	5,0; 10,0; 15,0; 20,0	FDM, OFW, STK, MCR e VZY	$173,38 \pm 10,04$	LOPES, TANNOUS, 2020
Sabugo de milho	5,0; 10,0; 20,0; 40,0	OFW, KAS	247,86	PHUAKPUNK et al., 2020
Casca de arroz	5,0; 10,0; 20,0	FDM	193,72	HU et al., 2016

Fonte: Dos autores, 2023.

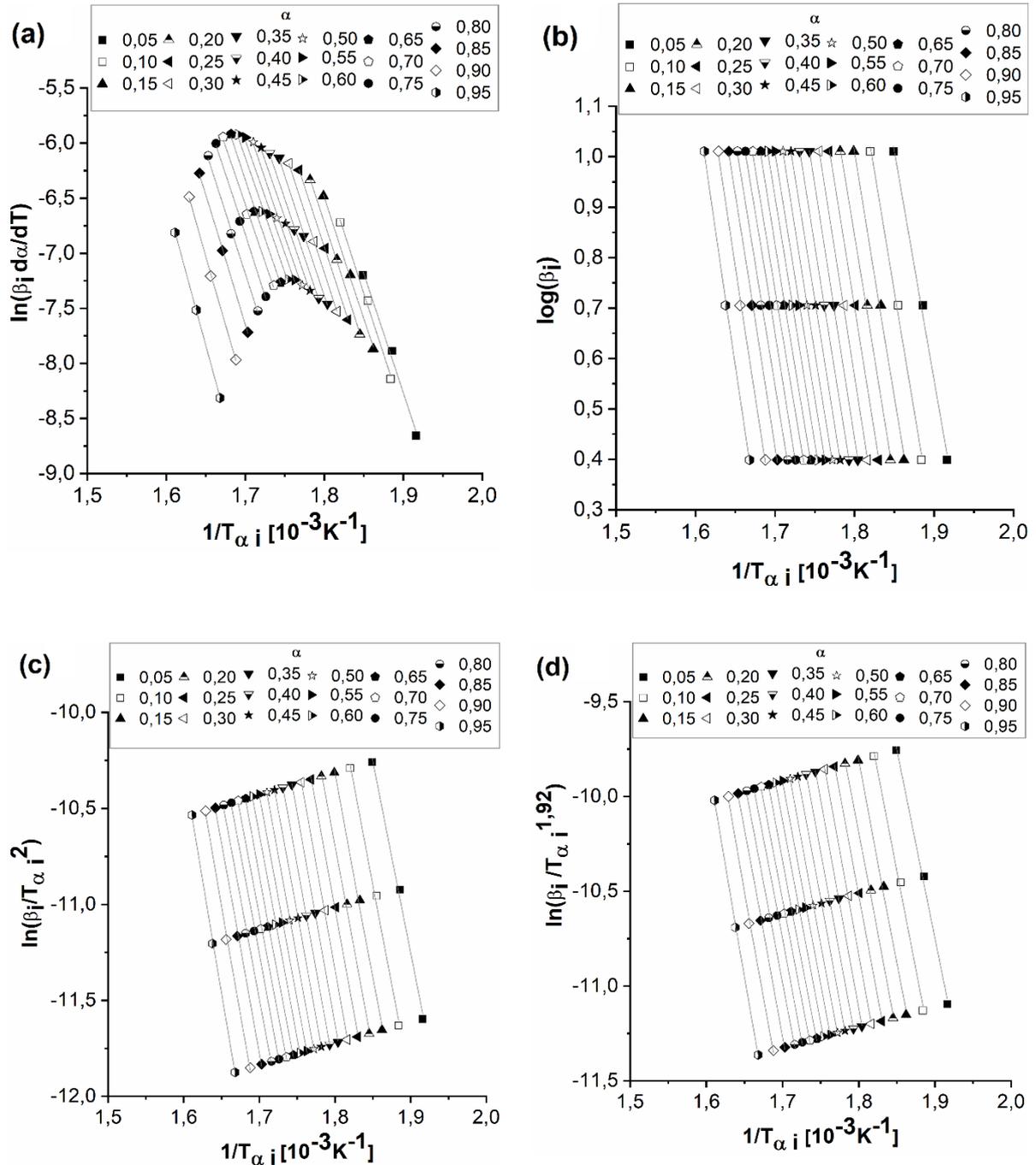
### 5.3.2 Cálculo da energia de ativação para biomassa torrificada

Para a obtenção da energia de ativação para decomposição da coroa de abacaxi previamente torrificada foram aplicados os mesmos métodos isoconversionais utilizados na análise da biomassa *in natura*. As linearizações obtidas estão apresentadas na figura 20.

Assim como foi observado para biomassa *in natura*, o comportamento do método de Friedman se difere dos demais pela presença de concavidades. Porém, verifica-se na figura 20a a presença de uma única zona de conversão ( $0,20 \leq \alpha \leq 0,85$ ) que se refere majoritariamente a decomposição da celulose. Nos gráficos obtidos para os métodos integrais (OFW, MCR e STK) é possível verificar a presença de um agrupamento de retas paralelas na faixa de ( $0,20 \leq \alpha \leq 0,85$ ), faixa de decomposição majoritária de celulose. A presença de uma única zona de conversão se deve ao pré-tratamento da torrefação, onde a temperatura é suficiente para a

decomposição majoritária das hemiceluloses e extrativos, componentes da biomassa menos estáveis termicamente (CHEN et al., 2021).

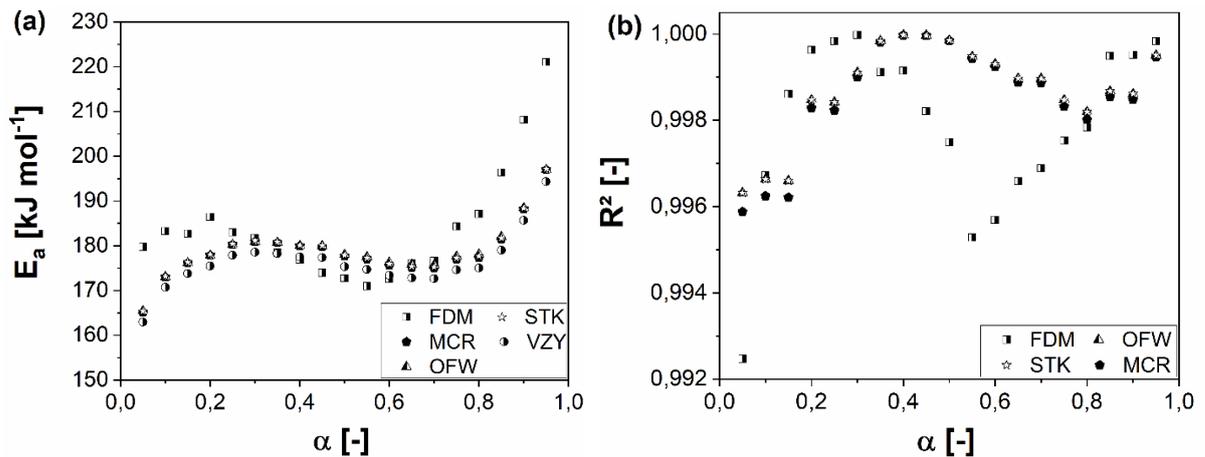
Figura 20 - Linearizações obtidas com os métodos a) FDM, b) OFW, c) MCR e d) STK para biomassa torrificada



Fonte: Dos autores, 2023.

A figura 21 mostra as energias de ativação estimadas e os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) em função da conversão da biomassa torrificada. As equações para as regressões lineares estão expostas no apêndice (tabela B).

Figura 21 - Valores de (a) energia de ativação e (b) coeficiente de determinação para a pirólise da coroa de abacaxi torrificada utilizando os métodos de FDM, MCR, STK, VZY E OFW



Fonte: Dos autores, 2023

Na figura 21a observa-se que as energias de ativação obtidas pelos métodos integrais (MCR, OFW, STK e VZY) variaram pouco na faixa de conversão de  $0,20 \leq \alpha \leq 0,85$  com variação média de 3,65% entre as máximas e mínimas energias. Já para o modelo diferencial de Friedman, a variação média encontrada foi maior (14,87%), decorrente da maior sensibilidade do método. Os valores médios de  $E_a$  obtido nessa faixa de conversão e para toda a extensão de conversão foram de  $178,23 \pm 3,14$  e  $179,35 \pm 7,52$  kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Assim como para biomassa *in natura*, o método de Vyazovkin apresentou menor desvio padrão, com  $E_{a0}$  de  $176,33 \pm 6,20$  kJ mol<sup>-1</sup> e será utilizado para determinação dos demais parâmetros cinéticos.

Verifica-se que a energia de ativação média obtida para a decomposição da biomassa torrificada foi superior em relação a biomassa *in natura*. Resultado semelhante foi obtido por Chen et al. (2021) e Lopes e Tannous (2020) para casca de arroz e fibra de coco respectivamente. Isso ocorre, pois, a torrefação reduz a parcela da composição da biomassa menos estável termicamente, dessa forma há um aumento na estabilidade térmica do material e conseqüentemente na energia necessária para a decomposição. Apesar do aumento na energia de ativação, o pré-

tratamento é justificado pela melhora das propriedades dos produtos da pirólise (CHEN et al, 2021).

Nota-se na figura 21b que foram obtidos bons ajustes para as linearizações dos métodos isoconversionais, com valores de  $R^2$  superiores a 0,995 para praticamente todos os valores de conversão. A determinação da energia de ativação fornece uma percepção do comportamento térmico da biomassa, porém para a modelagem da pirólise é importante a determinação do fator pré-exponencial e da função de conversão, parâmetros que serão estimados a seguir.

## 5.4 EFEITO DE COMPENSAÇÃO

### 5.4.1 Determinação do fator pré-exponencial para biomassa *in natura*

O fator pré-exponencial, parâmetro cinético relacionado a frequência de colisões das moléculas, pode ser obtido pelo efeito de compensação a partir da energia de ativação avaliada anteriormente (DING et al., 2021). Como relatado na seção 3.5.2, um conjunto de valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$  foi gerado para as três taxas de aquecimento (2,5 K, 5 e 10 K  $\text{min}^{-1}$ ) utilizando o método de Coats-Redfern associado a diversos modelos de reação (Tabela 2). A figura 22 apresenta a regressão linear obtida para o conjunto de valores produzido para biomassa *in natura*.

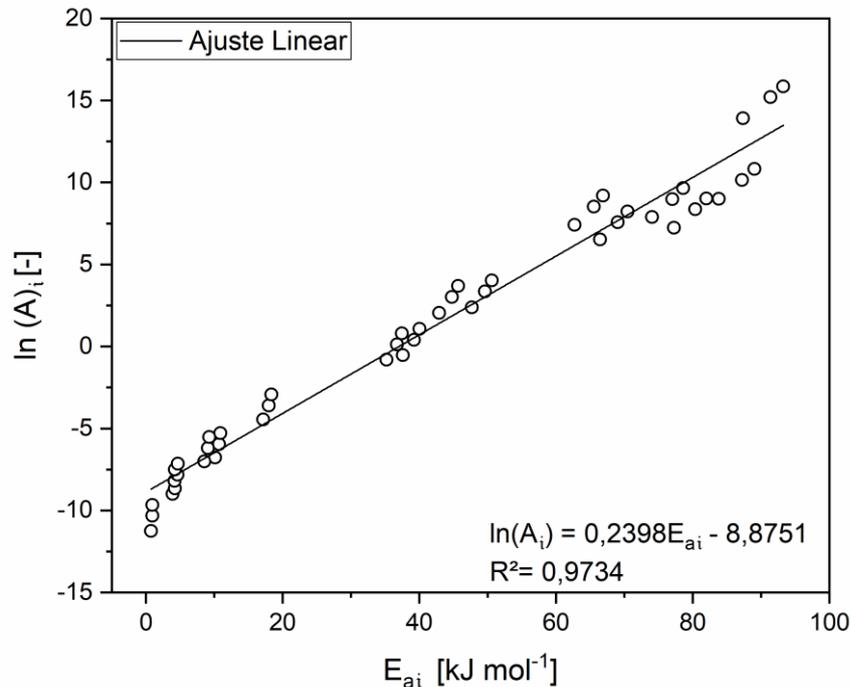
A figura 22 mostra que o ajuste linear representou bem a relação entre os valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$ , com 0,9734 de coeficiente de determinação ( $R^2$ ), fato que assegura a utilização do efeito de compensação para a avaliação do fator pré-exponencial global ( $A_0$ ). Os parâmetros de compensação a e b obtidos pela regressão linear foram 0,2398 e -8,8751, respectivamente.

Com os parâmetros de compensação é possível a determinação do  $A_0$  a partir da energia de ativação média ( $E_{a0}$ ) dos métodos isoconversionais (equação 15). A energia de ativação média do método de VZY (154,56 kJ  $\text{mol}^{-1}$ ) foi utilizada no cálculo pois apresentou menor desvio padrão. Os valores de  $\ln(A_0)$  e  $A_0$  calculados foram 28,19 e  $1,75 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

O valor de fator pré-exponencial obtido neste estudo foi superior ao avaliado por Silva et al. (2020), que utilizou o efeito de compensação para estimar o fator pré-exponencial da pirólise da casca de castanha de caju, onde os parâmetros de

compensação a e b obtidos foram 0,2540 e - 4,7614, respectivamente, e calculou-se  $\ln(A_0)$  de 21,71 e  $A_0$  de  $2,68 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Figura 22 - Regressão linear para obtenção dos parâmetros de compensação em três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10  $\text{K min}^{-1}$ ) para biomassa *in natura*

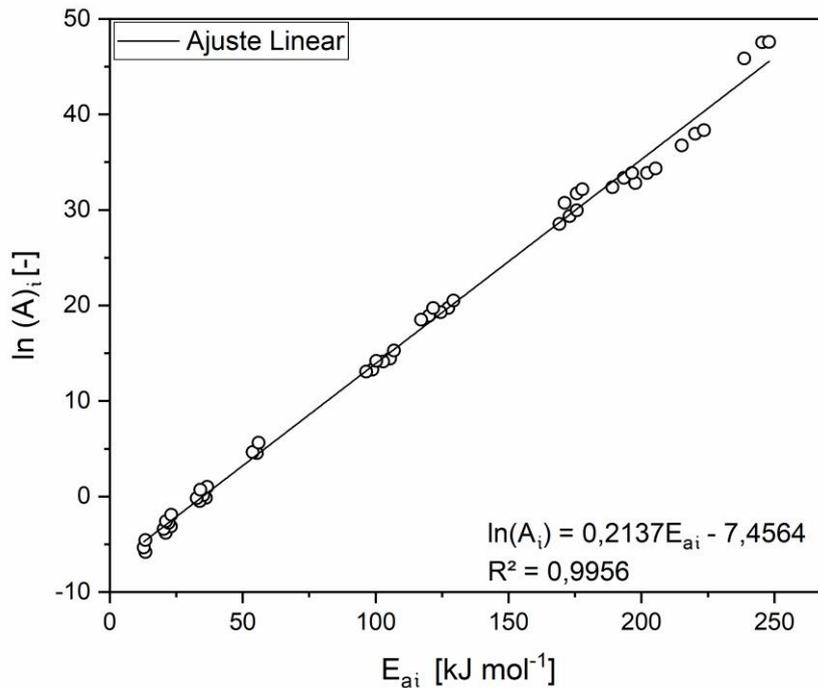


#### 5.4.2 Determinação do fator pré-exponencial para biomassa torrificada

A mesma metodologia aplicada para biomassa *in natura* pode ser utilizada para estimar o fator pré-exponencial para a pirólise da biomassa previamente torrificada. O ajuste linear obtido para o conjunto de valores de  $E_{ai}$  e  $\ln(A)_i$  para biomassa torrificada está apresentado na figura 23.

O elevado valor do coeficiente de determinação obtido ( $R^2=0,9956$ ) para a correlação  $\ln(A)_i$  versus  $E_{ai}$  indica um bom ajuste linear dos dados e permite a obtenção do fator pré-exponencial global com auxílio dos parâmetros de compensação. Os parâmetros a e b obtidos foram de 0,2137 e -7,4564, respectivamente. Com estes parâmetros e o valor da energia de ativação média do método VZY (176,33  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), calculou-se os valores de  $\ln(A_0)$  de 30,23 e  $A_0$  de  $1,34 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Figura 23 - Regressão linear para obtenção dos parâmetros de compensação em três taxas de aquecimento (2,5, 5 e 10 K min<sup>-1</sup>) para biomassa torrificada



Fonte: Dos autores, 2023.

O valor do fator pré-exponencial mais alto para biomassa torrificada indica uma maior velocidade de colisões moleculares, que requerem mais energia para a efetivação da reação (CHONG et al., 2019). A maior exigência de energia também pode ser verificada por valores superiores de energia de ativação para biomassa torrificada, conforme determinado na seção 5.3.

## 5.5 COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM MODELOS TEÓRICOS

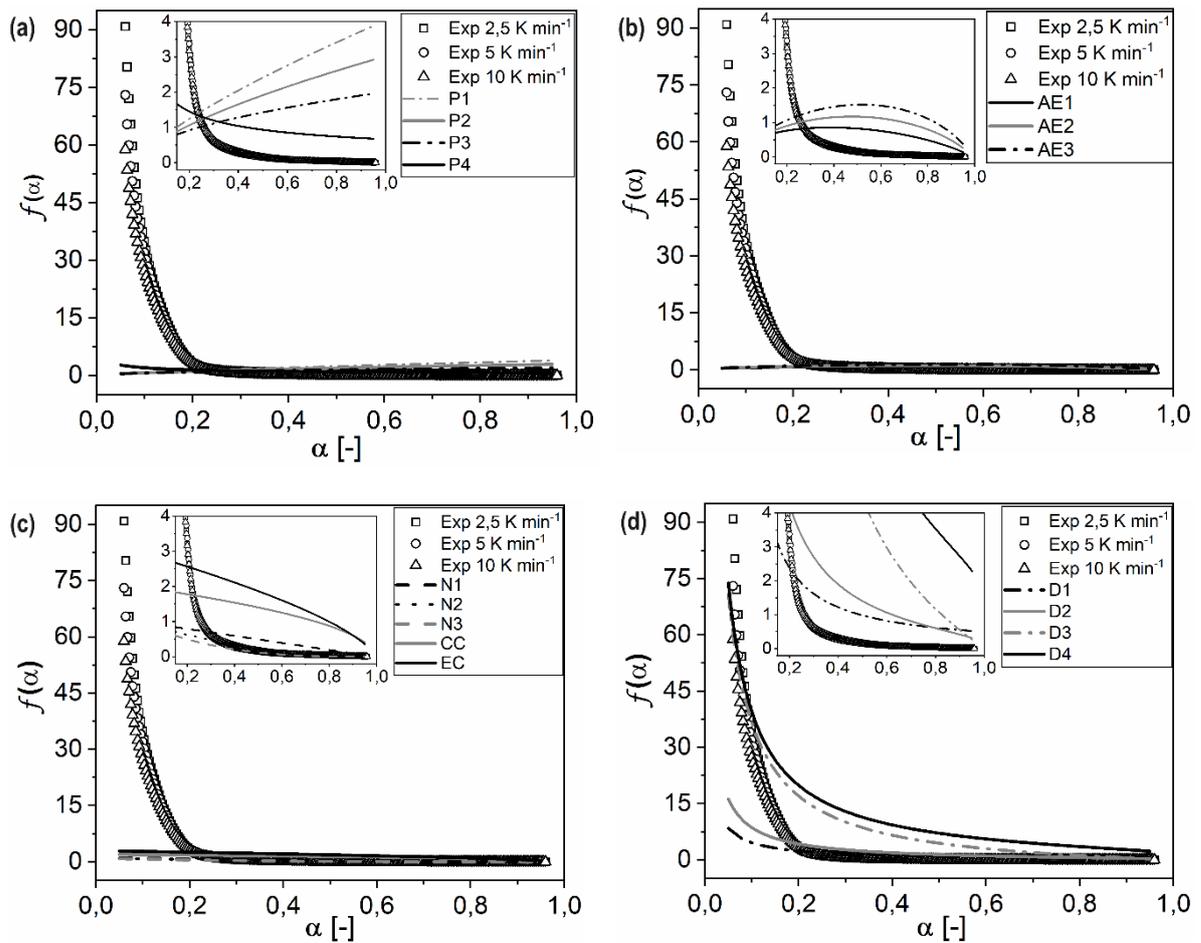
### 5.5.1 Determinação da função de conversão para biomassa in natura

Para a modelagem do processo de pirólise é essencial conhecer a função de conversão. A metodologia possibilita a avaliação do mecanismo de reação predominante na decomposição da coroa de abacaxi através da comparação de curvas experimentais, elaboradas a partir dos valores de  $A_0$  e  $E_{a0}$ , e curvas teóricas que representam modelos cinéticos convencionais. A figura 24 apresentam as curvas experimentais e teóricas traçadas para as taxas de 2,5, 5 e 10 K min respectivamente.

É possível verificar na figura 24 que nenhum modelo se sobrepõe completamente aos pontos experimentais, fato esperado considerando a complexidade da pirólise da biomassa. Os dados experimentais apresentaram perfil próximo aos modelos de fenômenos de difusão (figura 24d).

O ajuste das curvas de  $f(\alpha)$  foi avaliado matematicamente utilizando o método dos mínimos quadrados (LSM) e os desvios médios percentuais (ADP). Observou-se que o modelo D3 foi o que apresentou menores desvios para as taxas de aquecimento de 2,5 e 5 K min<sup>-1</sup>, com ADP de 7,82% e 9,69%, respectivamente. Já para a taxa de 10 K min<sup>-1</sup>, o modelo D2 representou melhor o processo, com ADP de 11,68%.

Figura 24 - Curvas teóricas e experimentais para biomassa *in natura* considerando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

Os modelos difusivos também foram os mais adequados na representação da pirólise de outras biomassas. El-Sayed & Mostafa (2023), Tibola et al. (2022) e Lopes & Tannous (2018) determinaram a função D3 para a representação da pirólise de bagaço de azeitona, fibra de coco e casca de grãos de girassol, respectivamente. Alguns estudos descreveram a reação como de n-ésima ordem, como é o caso da pirólise de lodo de esgoto, onde o mecanismo N2 foi predominante durante a conversão (LIU et al., 2021). A tabela 7 apresenta os desvios obtidos para todas as funções de conversão estudadas.

Considerando o resultado da metodologia, o modelo D3 apresentou-se mais adequado para modelar a pirólise lenta da coroa do abacaxi, visto que exibiu menores desvios para duas taxas de aquecimento (2,5 e 5 K min<sup>-1</sup>) e desvio próximo ao menor valor para a taxa de 10 K min<sup>-1</sup>.

Tabela 7 - Desvios médios percentuais entre curvas teóricas e experimentais para biomassa *in natura*

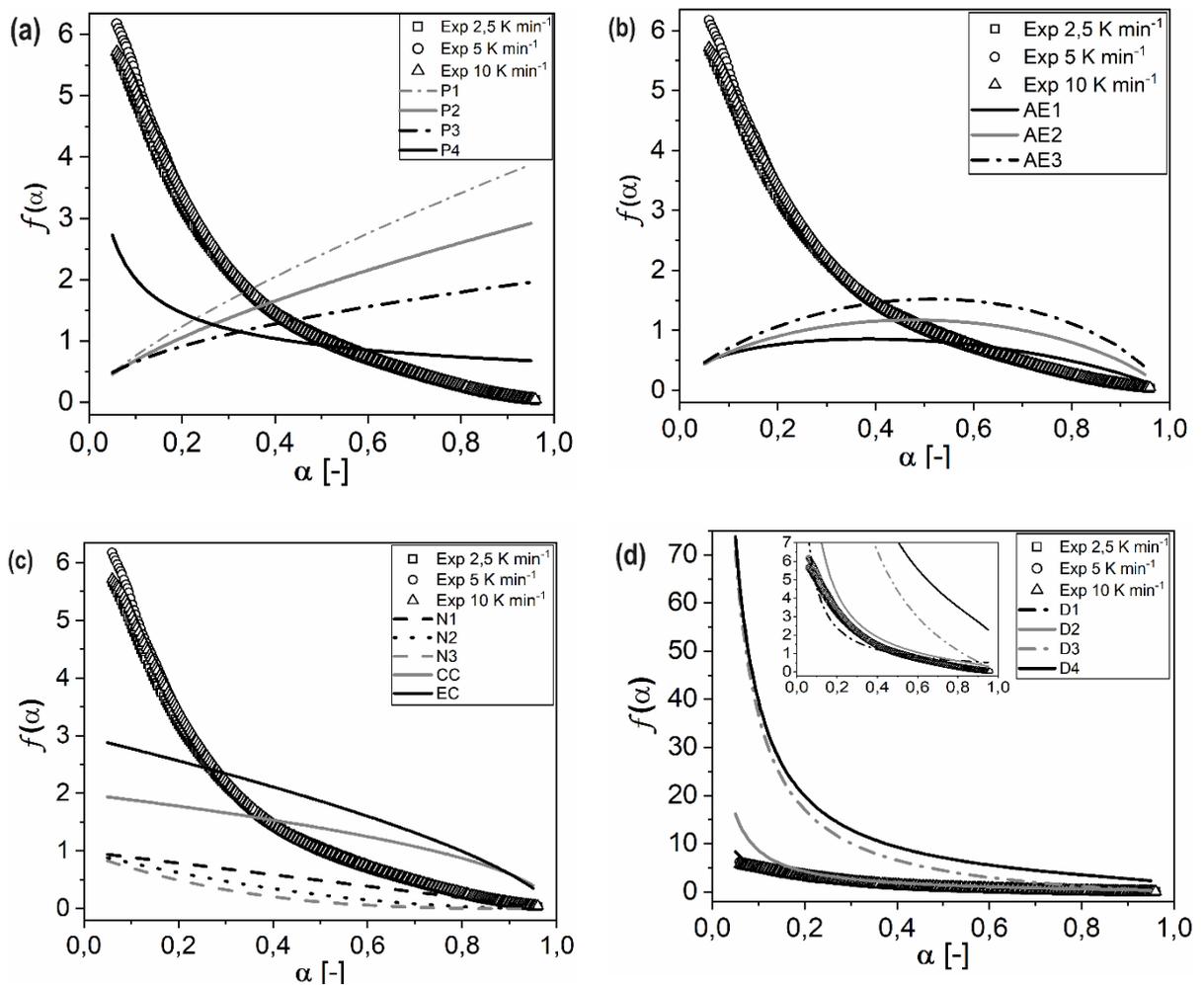
Modelo	Desvios médios percentuais – ADP (%)		
	2,5 K min <sup>-1</sup>	5,0 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>
<i>Nucleação</i>			
P1	15,42	16,55	17,25
P2	15,35	16,44	17,08
P3	15,28	16,35	16,94
P4	14,70	15,60	16,00
AE1	15,24	16,29	16,85
AE2	15,25	16,30	16,87
AE3	15,25	16,30	16,88
<i>Contração geométrica</i>			
CC	14,83	15,76	16,20
EC	14,57	15,43	15,80
<i>Ordem de reação</i>			
N1	15,12	16,14	16,66
N2	15,15	16,18	16,71
N3	15,18	16,21	16,76
<i>Fenômenos de difusão</i>			
D1	13,55	14,16	14,21
D2	11,92	12,11	11,68
D3	7,82	9,69	13,37
D4	10,18	12,83	17,25

Fonte: Dos autores, 2023

### 5.5.2 Determinação da função de conversão para biomassa torrificada

Assim como para biomassa *in natura*, comparou-se as curvas teóricas e experimentais para a avaliação da função de conversão mais adequada para a descrição da pirólise da coroa de abacaxi torrificada. As curvas plotadas estão mostradas na figura 25 e os desvios médios percentuais (ADP) calculados estão expostos na tabela 8, considerando as taxas de aquecimento 2,5, 5 e 10 K min<sup>-1</sup>.

Figura 25 - Curvas teóricas e experimentais para biomassa torrificada considerando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

Ao analisar os valores de ADP (tabela 8) e as curvas plotadas (figura 25), certificou-se que a função teórica D1 ( $f(\alpha) = 1/(2\alpha)$ ) foi a que mais se adequou ao

processo, com ADP de 8,70, 8,18 e 9,43 % para as taxas de 2,5, 5 e 10 K min<sup>-1</sup>, respectivamente.

Tabela 8 - Desvios médios percentuais entre as curvas teóricas e experimentais para biomassa torrificada

Modelo	Desvios médios percentuais - ADP (%)		
	2,5 K min <sup>-1</sup>	5,0 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>
<i>Nucleação</i>			
P1	44,78	42,76	45,27
P2	38,28	37,04	39,07
P3	33,21	32,62	34,31
P4	20,23	20,81	21,70
AE1	29,89	29,74	31,30
AE2	29,44	29,39	30,81
AE3	29,49	29,44	30,78
<i>Contração geométrica</i>			
CC	20,56	21,27	21,91
EC	16,83	17,62	17,78
<i>Ordem de reação</i>			
N1	28,89	28,68	30,30
N2	30,81	30,34	32,17
N3	32,21	31,56	33,54
<i>Fenômenos de difusão</i>			
D1	8,70	8,18	9,43
D2	33,41	28,43	31,84
D3	250,37	227,10	246,32
D4	281,60	255,83	277,22

Fonte: Dos autores, 2023

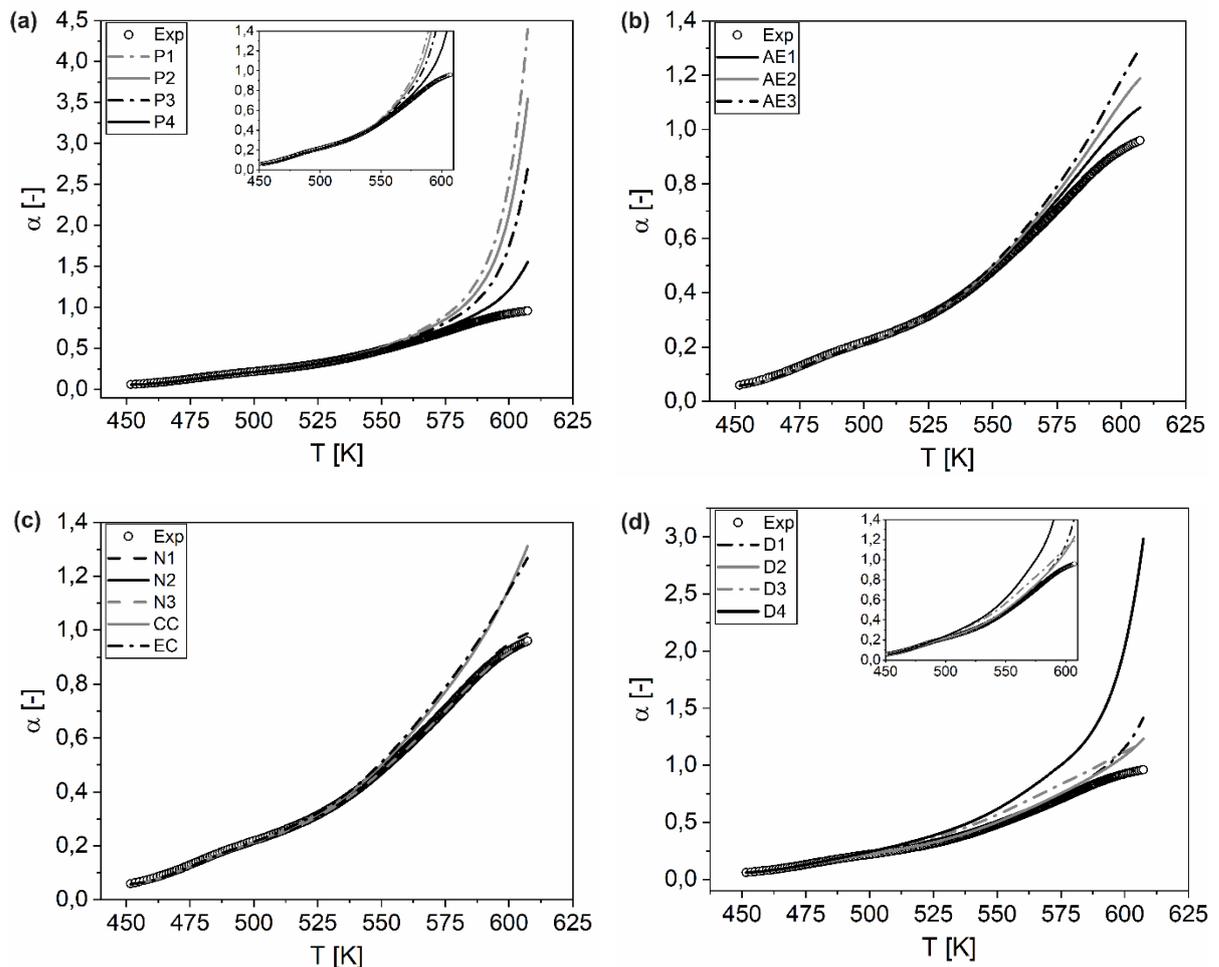
É importante ressaltar que a biomassa lignocelulósica é heterogênea e a sua decomposição térmica é complexa, com a presença de reações paralelas e competitivas. Entretanto, a determinação de uma função de conversão global é suficiente para a representação matemática do processo em aplicações de engenharia (RUEDA-ORDÓÑEZ et al., 2019), caso a representação teórica dos dados experimentais seja eficiente. A Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) recomenda a reconstrução das curvas cinéticas experimentais para a validação da função de conversão calculada (VYAZOVKIN et al., 2011).

## 5.6 RECONSTRUÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS PARA AS TAXAS DE AQUECIMENTO EXPERIMENTAIS

### 5.6.1 Validação dos parâmetros cinéticos para biomassa *in natura*

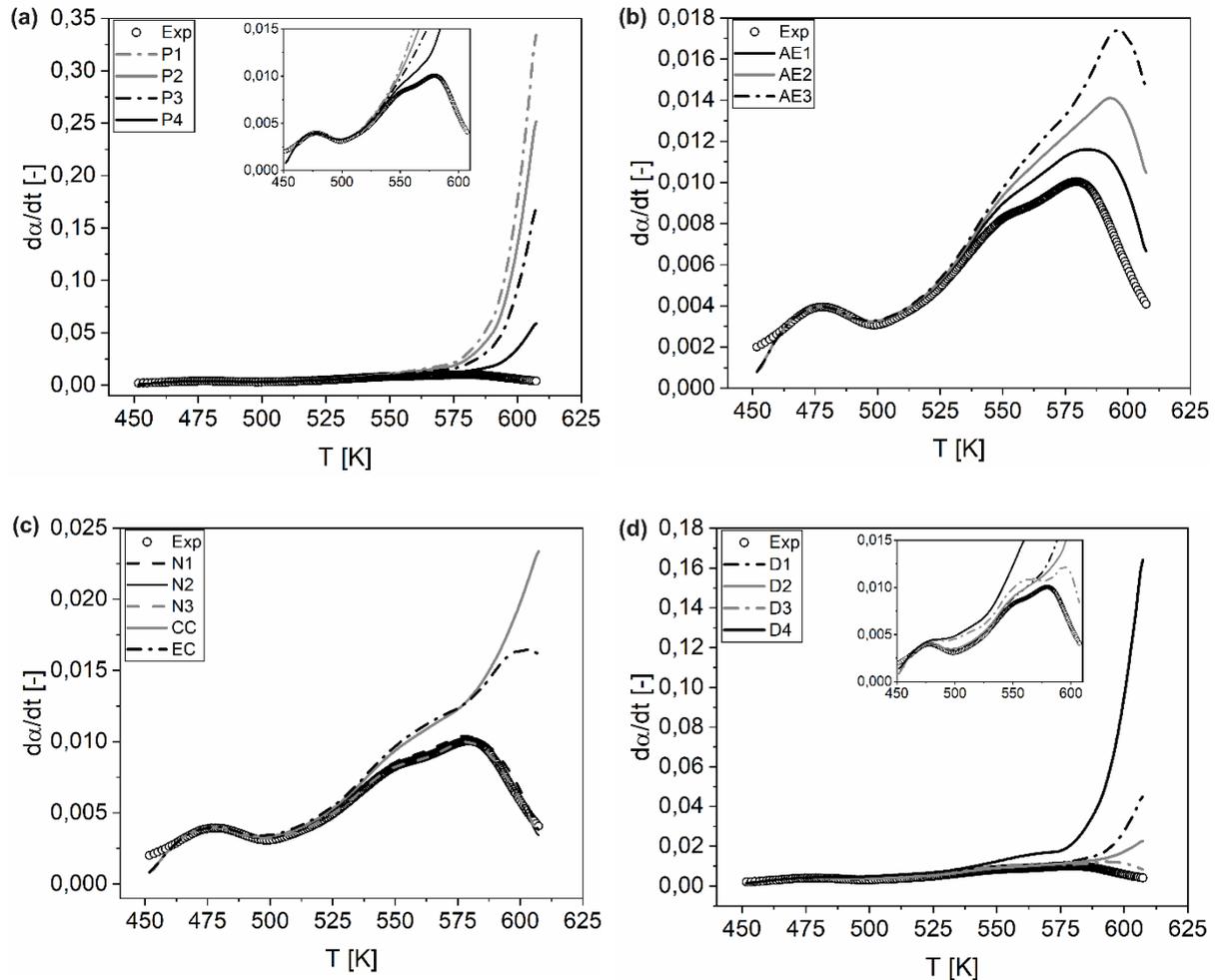
O triploto cinético determinado utilizando os métodos livres de modelo pode ser validado através da comparação com a curvas termogravimétricas. Optou-se por traçar curvas para as 16 funções de conversão reportadas na tabela 2, a fim de reavaliar o mecanismo da reação. As curvas  $\alpha$  versus  $T$  e  $da/dt$  versus  $T$  referente dados experimentais e reconstruídos para biomassa *in natura* estão mostradas nas figuras 26 e 27, respectivamente, para a taxa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

Figura 26 - Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa *in natura* ( $\beta=5,0 \text{ K min}^{-1}$ ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

Figura 27 - Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dt$  versus  $T$  para biomassa *in natura* ( $\beta=5,0 \text{ K min}^{-1}$ ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

O comportamento das curvas para as diferentes taxas de aquecimento foi similar, dessa maneira os resultados obtidos para  $2,5$  e  $10 \text{ K min}^{-1}$  estão expostos no apêndice (figuras A e B, respectivamente).

As figuras 26 e 27 mostram que, apesar do modelo difusional D3 ter sido avaliado como mais adequado na seção 5.5.1, não foi o que melhor se ajustou as curvas experimentais termogravimétricas. As curvas  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$  reconstruídas utilizando o método D3 apresentaram desvios de 11,01% e 21,24 %, respectivamente. Já as curvas elaboradas com os modelos de ordem de reação, praticamente se sobrepõem aos dados experimentais, sendo o modelo N2 o mais adequado na representação das curvas de conversão (desvio de 0,43%) e o N3 o que melhor se ajustou às curvas de taxa de conversão (desvio de 1,52%). Por ser a derivada primeira

da conversão, as curvas  $da/dt$  apresentam maior sensibilidade e, portanto, o modelo N3 se mostrou mais indicado para representar a reação. Os desvios médios percentuais calculados para todos os modelos estão expostos na tabela 9, considerando a taxa de  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Os desvios para demais taxas estão apresentados no apêndice (tabela C).

Tabela 9 - Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais para biomassa in natura e taxa de aquecimento de  $5,0 \text{ K min}^{-1}$

Modelo	ADP <sub><math>\alpha</math></sub> (%)	ADP <sub>da/dt</sub> (%)
<i>Nucleação</i>		
P1	62,95	602,55
P2	47,45	452,40
P3	31,96	302,23
P4	11,38	101,75
AE1	4,10	15,17
AE2	7,25	28,91
AE3	10,48	43,42
<i>Contração geométrica</i>		
CC	9,14	48,91
EC	9,41	38,77
<i>Ordem de reação</i>		
N1	1,21	3,85
N2	0,43	1,74
N3	0,60	1,52
<i>Fenômenos de difusão</i>		
D1	8,87	76,54
D2	6,54	39,44
D3	11,01	21,24
D4	45,08	313,23

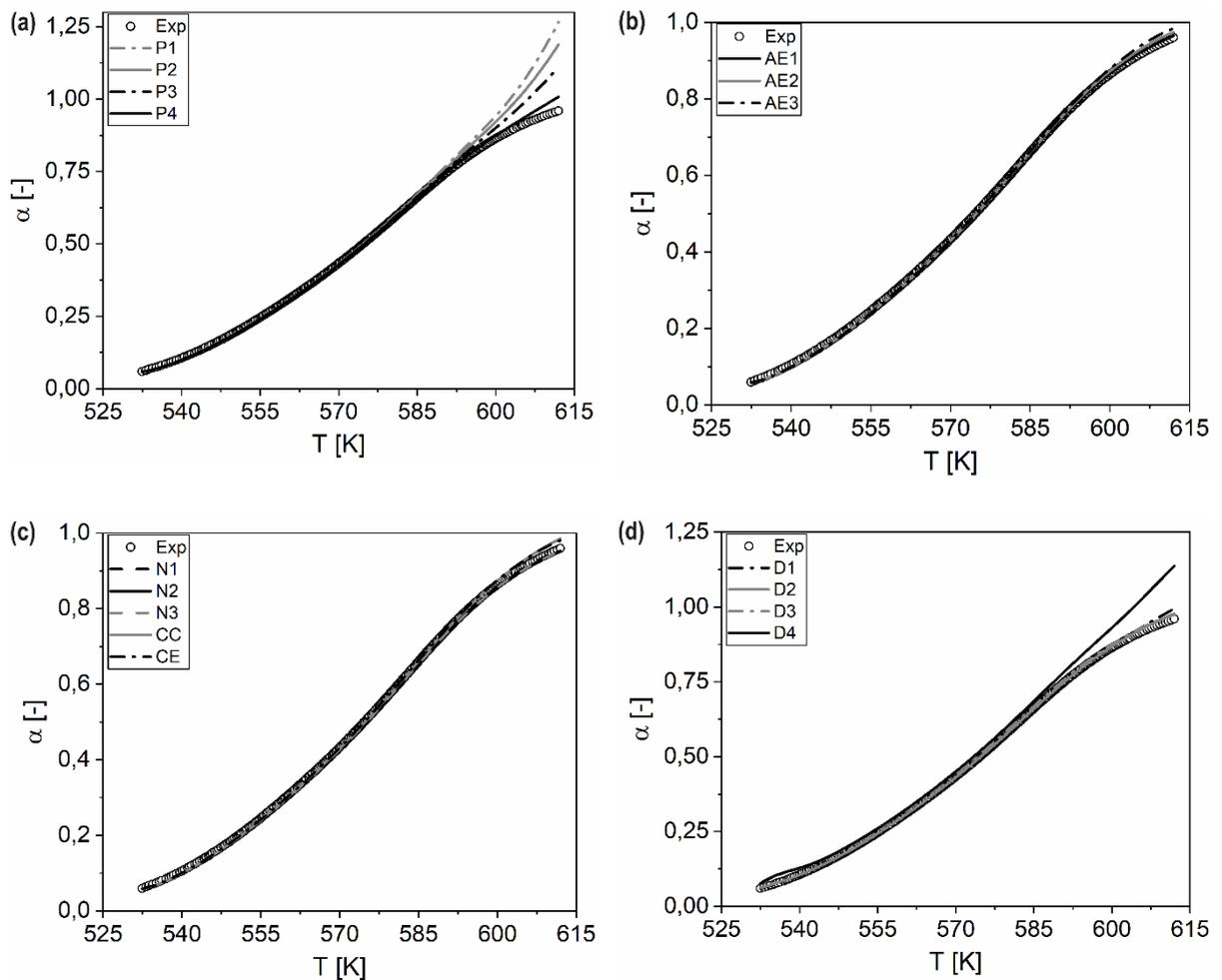
Fonte: Dos autores, 2023.

A divergência observada ocorre, pois, a metodologia foi desenvolvida para materiais homogêneos com degradação térmica em etapa única. Entretanto, a tríplice cinética já foi avaliada com sucesso para diversas biomassas lignocelulósicas em inúmeros estudos disponíveis na literatura. Além disso, verificou-se que a tríplice cinética com  $E_{\alpha 0} = 154,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A_0 = 1.75 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  e  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^3$  (modelo de terceira ordem) representou a pirólise lenta da coroa do abacaxi com sucesso, com desvio médio percentual de 1,52%.

### 5.6.2 Validação dos parâmetros cinéticos para biomassa torrificada

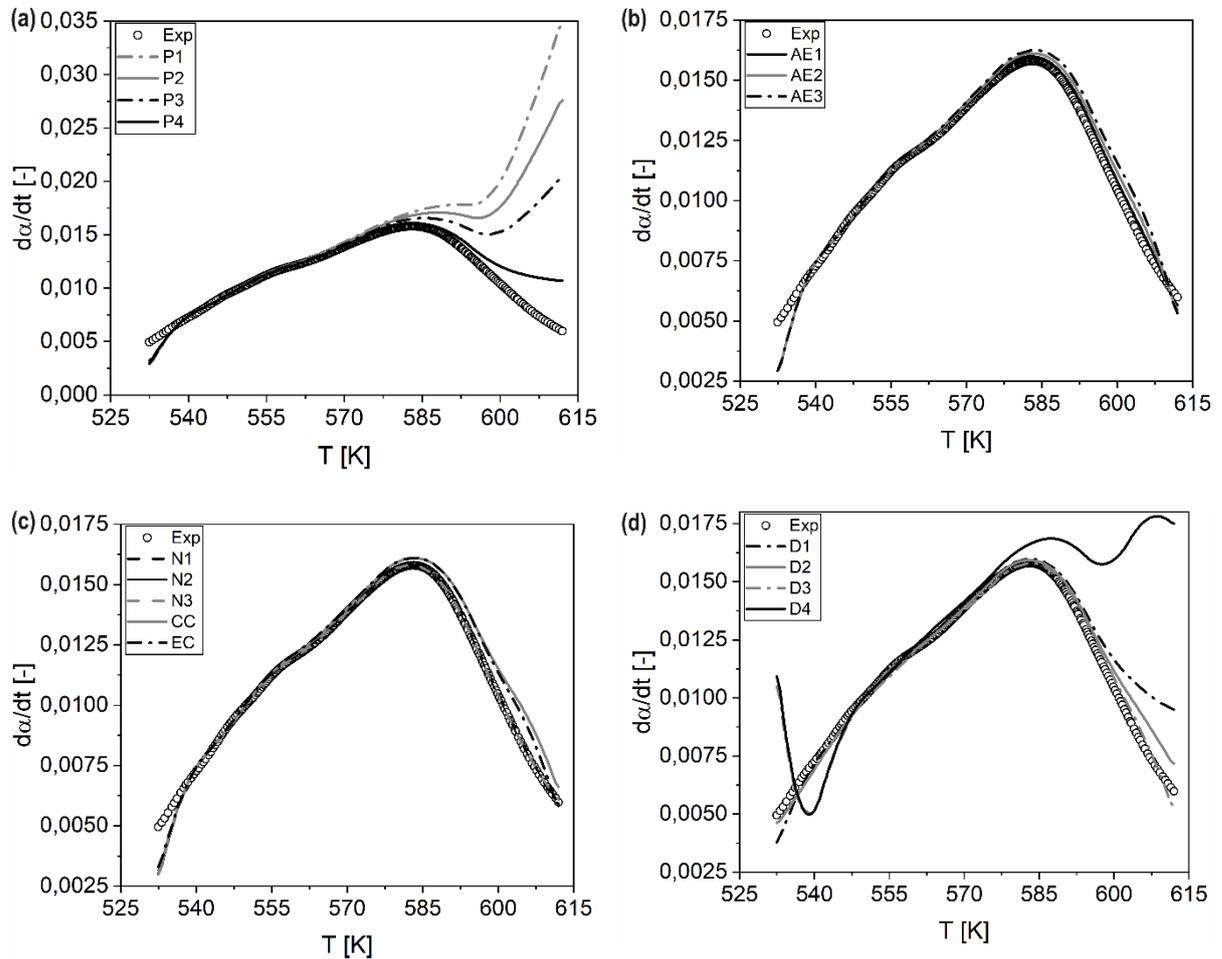
As curvas termogravimétricas também podem ser reconstruídas para a validação dos parâmetros cinéticos globais determinados para a biomassa previamente torrificada. As figuras 28 e 29 apresentam a comparação das curvas  $\alpha$  versus  $T$  e  $da/dt$  versus  $T$  reconstruídas e experimentais para a taxa de aquecimento de  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Destaca-se que os resultados obtidos para  $\beta$  de  $2,5$  e  $10 \text{ K min}^{-1}$  foram similares ao verificado para  $5 \text{ K min}^{-1}$  e estão expostos no apêndice (figuras C e D, respectivamente).

Figura 28 - Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa torrificada ( $\beta=5,0 \text{ K min}^{-1}$ ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

Figura 29 - Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dt$  versus T para biomassa torrificada ( $\beta=5,0 \text{ K min}^{-1}$ ) utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão



Fonte: Dos autores, 2023.

É possível verificar nas figuras 28 e 29, que a mesma discordância verificada para biomassa *in natura* também é notada para a torrificada. Os desvios obtidos para o modelo D1 (modelo determinado como mais adequado na seção 5.5.2) foram de 1,05 e 7,95 % para as curvas  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$ . Os modelos de ordem n apresentaram desvios inferiores, com N2 apresentando o menor desvio para as curvas  $d\alpha/dt$  (curvas que apresentam maior sensibilidade) com ADP de 2,50 %. A tabela 10 apresenta os desvios médios percentuais calculados para todas as funções teóricas estudadas considerando a taxa de  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Os desvios para demais taxas estão apresentados no apêndice (tabela D).

Tabela 10 - Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais para biomassa torrificada e taxa de aquecimento de 5,0 K min<sup>-1</sup>

Modelo	ADP <sub>α</sub> (%)	ADP <sub>da/dt</sub> (%)
<i>Nucleação</i>		
P1	8,90	62,14
P2	6,62	46,67
P3	4,36	31,21
P4	1,42	10,64
AE1	0,66	3,14
AE2	0,86	4,18
AE3	1,25	5,50
<i>Contração geométrica</i>		
CC	1,04	5,44
EC	1,01	4,54
<i>Ordem de reação</i>		
N1	0,78	2,54
N2	0,94	2,50
N3	0,99	2,52
<i>Fenômenos de difusão</i>		
D1	1,05	7,95
D2	0,60	3,95
D3	1,72	7,96
D4	6,58	31,90

Fonte: Dos autores, 2023.

A metodologia de determinação de parâmetros cinéticos utilizando fator de compensação recomendada pelo ICTAC foi desenvolvida considerando materiais modelados como homogêneos, com energia de ativação constante ou pouco variáveis com o incremento de conversão. No entanto, a tríplice cinética considerando função de conversão única vem sendo amplamente utilizada de modo eficiente para representar reações pirolíticas de biomassas heterogêneas (GOZKE, 2022; TIBOLA et al., 2022; AÇIKALIN e GOZKE, 2021; SILVA et al., 2021; PHUAKPUNK et al., 2020; HU et al., 2016; RUEDA-ORDÓÑES e TANNOUS, 2015; BARONI et al., 2015; CEYLAN E TOPÇU, 2014), resultando assim em uma representação matemática de única equação, facilitando a simulação e otimização do processo de pirólise.

O presente trabalho apresenta a identificação da tríplice cinética dos resíduos de abacaxi via fator de compensação e os resultados obtidos para a representação teórica de curvas de conversão e derivadas de conversão são precisos uma vez que

os desvios em relação aos dados experimentais são baixos, com grandeza máxima de 2,50 %. Os tripletos cinéticos globais obtidos para biomassa *in natura* e torrificada estão expostos na tabela 11.

Tabela 11 - Tripleto cinético global obtido para biomassa *in natura* e torrificada

Material	Tríplice cinética		
	$E_{a0}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_0$ (s <sup>-1</sup> )	$f(\alpha)$
Biomassa <i>in natura</i>	154,56	$1,75 \times 10^{12}$	N3
Biomassa torrificada	176,33	$1,34 \times 10^{13}$	N2

Fonte: Dos autores, 2024.

Após a determinação dos parâmetros globais, energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius seguindo a metodologia ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011), considerando a definição da função de conversão para materiais heterogêneos, o presente trabalho indica a comparação de curvas teóricas e experimentais de conversão e derivadas de conversão para todas as funções apresentadas na Tabela 2, para posterior determinação da função de conversão mais adequada. A comparação entre funções de conversão teóricas e experimentais presentes na seção 5.5 não identificou o melhor ajuste matemático possível para a tríplice cinética dos materiais.

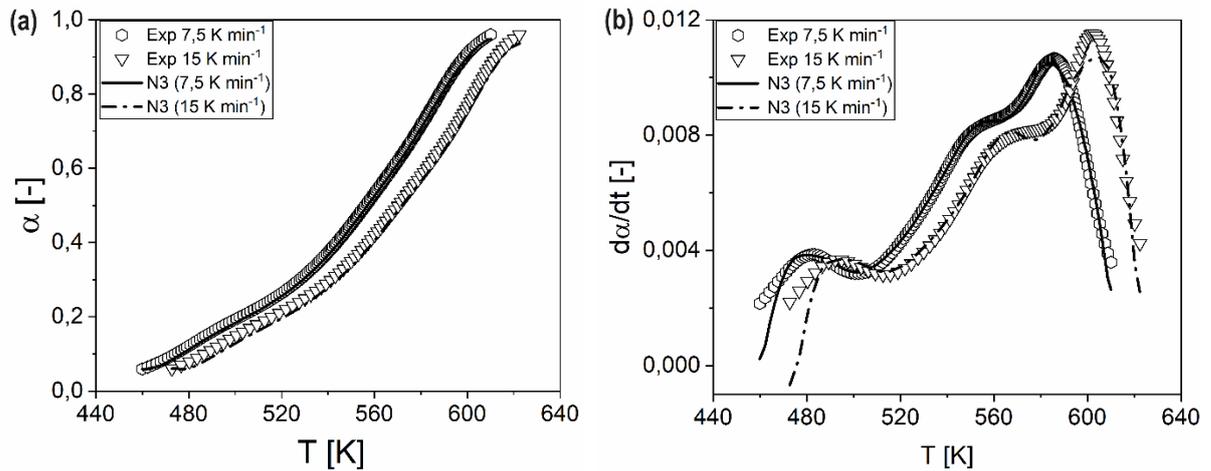
Contudo, os resultados indicam a eficiência do procedimento de efeito de compensação para a determinação da tríplice cinética para a pirólise de materiais heterogêneos, e após a determinação dos parâmetros globais ( $E_{a0}$  e  $A_0$ ) sugerem a comparação entre curvas teóricas e experimentais de conversão e derivada de conversão para todas as possíveis funções de conversão, a fim de determinar o tripleto com representação teórica mais eficiente para a reação estudada.

### 5.6.3 Aplicação do modelo (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>)

Os dados de conversão e derivadas de conversão teóricos, utilizando os tripletos cinéticos obtidos, foram comparados aos dados experimentais para taxas de aquecimento que não foram utilizadas na determinação destes parâmetros. As figuras

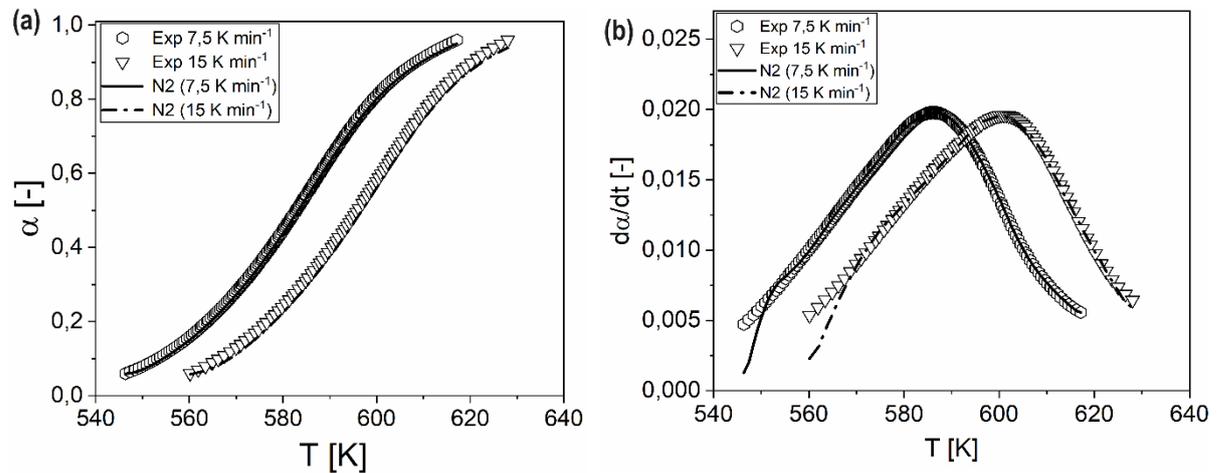
30 e 31 apresentam a comparação entre as curvas  $\alpha$  e  $d\alpha/dt$  para as taxas de 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup> para biomassa *in natura* e torrificada, respectivamente.

Figura 30 - Reconstrução das curvas cinéticas para biomassa *in natura* nas taxas de aquecimento de 7,5 e 15,0 K min<sup>-1</sup>: a)  $\alpha$  versus T; b)  $d\alpha/dt$  versus T



Fonte: Dos autores, 2024.

Figura 31 - Reconstrução das curvas cinéticas para biomassa torrificada nas taxas de aquecimento de 7,5 e 15,0 K min<sup>-1</sup>: a)  $\alpha$  versus T; b)  $d\alpha/dt$  versus T



Fonte: Dos autores, 2024.

Observa-se nas figuras 30 e 31, que as curvas teóricas apresentaram ajustes eficientes aos dados experimentais nas taxas de 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup> para ambos os materiais estudados. Os valores de  $ADP_{\alpha}$  calculados para biomassa *in natura* foram de 0,87 e 1,67% para as taxas de 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>, respectivamente; já os valores de  $ADP_{d\alpha/dt}$  foram de 2,50 e 4,62%, para 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>, respectivamente. As curvas

reconstruídas para o material torreficado apresentaram  $ADP_{\alpha}$  de 0,93 e 1,84% para 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>, respectivamente; e  $ADP_{d\alpha/dt}$  de 2,01 e 2,91% para 7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes resultados indicam que os tripletos cinéticos representam com eficiência a pirólise lenta da biomassa *in natura* e torreficada, incluindo taxas de aquecimento distintas às empregadas para a sua determinação.

## 6 CONCLUSÃO

A coroa do abacaxi foi caracterizada por análise imediata e quanto a sua composição química. A biomassa se mostrou promissora para utilidades energéticas, com teores de umidade e cinzas ( $8,15 \pm 0,28$  e  $3,06 \pm 0,17\%$ , respectivamente) relativamente baixos se comparado à outras biomassas e o conteúdo de materiais voláteis ( $87,69 \pm 0,45$ ), carbono fixo ( $9,25 \pm 0,28$ ) e poder calorífico ( $19,04 \pm 0,03$  MJ  $\text{kg}^{-1}$ ) condizentes ao encontrado na literatura para outros materiais lignocelulósicos.

Em relação a sua composição, os carboidratos totais representam a maior fração da composição do material, com teor de holocelulose obtido de  $66,28 \pm 0,92\%$  ( $45,53 \pm 0,71\%$  celulose e  $20,75 \pm 0,63\%$  hemicelulose). Em menor proporção, encontra-se lignina total ( $14,12 \pm 0,34$ ) e extrativos ( $6,78 \pm 0,26$ ). Os valores obtidos foram próximos ao verificado para o mesmo material na literatura.

As análises termogravimétricas permitiram a avaliação dos perfis de perda de massa e taxa de perda de massa para biomassa *in natura* e torrificada. Verificou-se a presença de dois picos principais para biomassa *in natura*, que representam principalmente a degradação das hemiceluloses e celulose. As curvas DTG obtidas para biomassa torrificada se diferiram pela suavização de um dos picos, fato que ocorre devido a decomposição de grande parte das hemiceluloses durante o processo de torrefação. Além disso, constatou-se que o aumento na taxa de aquecimento eleva a taxa de perda de massa do material, comportamento atribuído ao favorecimento da transferência de massa e calor.

Contatou-se valores superiores de energia de ativação para biomassa torrificada em comparação com o material *in natura*, com energia de ativação média de  $158,87 \pm 20,49$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para biomassa *in natura* e  $179,35 \pm 7,52$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  para a torrificada. Esse efeito pode ser explicado pela maior concentração dos componentes da biomassa mais estáveis termicamente.

A metodologia para tratamento de dados cinéticos (métodos isoconversionais e efeito de compensação) representou os dados experimentais com sucesso. A pirólise lenta da coroa do abacaxi *in natura* foi representada matematicamente pela tríplice cinética global composta pela energia de ativação média de  $154,56$  kJ  $\text{mol}^{-1}$ , fator pré-exponencial global de  $1,75 \times 10^{12}$   $\text{s}^{-1}$  e função de conversão global N3 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^3$ ); a curva reconstruída com estes parâmetros apresentou desvio médio percentual de 1,52% em comparação com a curva termogravimétrica derivada.

A decomposição térmica da biomassa torrificada foi efetivamente representada pelo tripleto cinético composto por energia de ativação média de 176,33 kJ mol<sup>-1</sup>, fator pré-exponencial global de 1,34×10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup> e função de conversão global N2 ( $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ ), com desvio médio percentual de 2,50 %. A metodologia de fator de compensação se mostrou eficaz para a determinação da tríplice cinética para o material heterogêneo estudado.

Considerando taxas extras de aquecimento (7,5 e 15 K min<sup>-1</sup>), verificou-se que os tripletos cinéticos representam com eficiência a decomposição térmica da biomassa *in natura* e torrificada.

O presente trabalho destaca a necessidade de realizar a reconstrução das curvas cinéticas de conversão e sua derivada para diversas funções de conversão, nas taxas de aquecimento utilizadas na determinação dos parâmetros cinéticos, a fim de obter o tripleto cinético mais adequado para a representação da pirólise. A realização desta etapa possibilitou a obtenção de parâmetros cinéticos precisos.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para a continuidade do estudo sobre a pirólise da coroa de abacaxi, cita-se:

- Realizar a caracterização da coroa de abacaxi previamente torrificada por análise imediata e de composição química. Comparar os resultados obtidos com os teores avaliados para a biomassa *in natura* neste estudo.
- Determinar os parâmetros cinéticos para cada componente da biomassa utilizando o modelo de reações paralelas e independentes (MRPI) aplicando as mesmas taxas de aquecimento estudadas nesta dissertação. Comparar os resultados obtidos.
- Estimar os parâmetros cinéticos para o pré-tratamento da torrefação utilizando diferentes taxas de aquecimento de torrefação em um analisador termogravimétrico.
- Investigar a pirólise da coroa de abacaxi *in natura* e torrificada em uma planta piloto e avaliar as propriedades dos produtos gerados, com intuito de investigar o efeito da torrefação na qualidade dos produtos.

## REFERÊNCIAS

AÇIKALIN, K.; GOZKE, G. Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods. **Bioresource Technology**, v. 342, 2021.

AKALIN, J.; AMIN, N. A review on operating parameters for optimum oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p 5101 – 5109, 2012.

AKALIN, M. K.; KARAGOZ, S. Analytical pyrolysis of biomass using gas chromatography coupled to mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.61, p 11-16, 2014.

ALBUQUERQUE, J. G.; GOMES, B. F. M. L.; ANDERSEN, S. L. F. **Resíduos sólidos do processamento do abacaxi (*Ananas comosus L. Merrill*) como potencial fonte alternativa de energia**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo, 2018.

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

ALMEIDA, M. B. B. A. **Bio-óleo da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha de cana-de-açúcar e seu coprocessamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ALVARENGA, L. M. **Pirólise de resíduos de embalagens cartonadas e seus componentes puros: uma avaliação cinética**. Dissertação (Mestrado em energia) – Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, Sistema de Informações de Geração da ANEEL SIGA. Brasília: Aneel, 2021. Disponível

em:<<https://dados.gov.br/dataset/siga-sistema-de-informacoes-de-geracao-da-aneel>>. Acesso em: 4 jul. 2022.

ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

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, 2019.

ARIAS, A. D. R.; GARCIA, S. Y. C.; BASTIDA, E. J. L.; BORGES, R. J. Metodología para la evaluación del proceso de co/combustión de biomásas a partir de diferentes tecnologías en una caldera retal. **Universidad y Sociedad**, v. 11, p 295 – 302, 2019.

ASTM D 3173 – 3. Standard test of method for moisture in analysis sample of coal and coke. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2003.

ASTM D 3174-12. Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM D 3175-11. Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. **ASTM International** West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D3172–13. Standard practice for proximate analysis of coal and coke. **ASTM International** West Conshohocken, PA, 2013.

BANERJEE, S.; PATTI, A.F.; RANGANATHAN, V.; ARORA, A. Hemicellulose based biorefinery from pineapple peel waste: Xylan extraction and its conversion into xylooligosaccharides. **Food and Bioproducts Processing**, v.117, p 38-50, 2019.

BARONI, E. G.; TANNOUS, K. RUEDA-ORDÓNEZ, Y. J.; TINOCO-NAVARRO, L. K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p 909 – 917, 2015.

BROWN, G.; BAUEN, A.; HAWKES, A. D.; Leach, M. A. Biomass Applications. **Centre for Energy Policy and Technology**, 2014.

CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82: p 2705–2715, 2018.

CASABAR, J. T.; UNPAPROM, Y.; RAMARAJ, R. Fermentation of pineapple fruit peel waster for bioethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v.9, p 761-765, 2019.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 156, p 182 – 188, 2014.

CHAVES, A. C. C; YASSIN, L. S; MENDES, C. A. P; BORSATO, A. V; RAUPP, D. S. Desenvolvimento de geleia light de abacaxi com própolis. **Journal of Health**, v.14, 2015.

CHEN, C.; QU, B.; WANG, W.; WANG, W.; JI, G.; LI, A. Rice husk and rice straw torrefaction: properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass. *Environmental. Technology & Innovation*, v. 24, p.101872, 2021

CHEN, D.; GAO, A.; MA, Z.; FEI, D.; CHANG, Y.; C. SHEN. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid, and gaseous products, oxygen migration and energy yield. **Bioresource Technology**, v. 253, p. 148-153, 2018.

CHONG, C. T.; MONG, G. R.; NG, J. CHONG, W. W. F.; ANI, F. N.; LAM, S. S.; ONG, H. C. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, v. 180, p 1260 – 1267, 2019.

COLLARD, F. X.; 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.

CONSUEGRA, A. D. S. A. **Gaseificação do Bagaço de Laranja e Serragem de Madeira com CO<sub>2</sub>**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

DING, J.; ZHANG, X.; HU, D.; YE, S.; JIANG, J. Model-free kinetic determination of pre-exponential factor and reaction mechanism in acceleration rate calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 702, 2021.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em:< <http://faostat.fao.org/faostat>>. Acesso em: 13 jul. 2022.

EL-SAYED, S. MOSTAFA, M. E. Pyrolysis and co-pyrolysis of Egyptian olive pomace, sawdust, and their blends: Thermal decomposition, kinetics, synergistic effect, and thermodynamic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v.401, 2023.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para produção de bio-óleo**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FREITAS, W. L. C. **Estudo da casca de café como matéria prima em processos fermentativos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

GARCIA, R.; PIZARRO, C; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, p 1139-1147, 2014.

GLOD, K.; LASEK, J. A.; SUPERNOK, K.; PAWLOWSKI, P.; FRYZA, R.; ZUWALA, J. Torrefaction as a way to increase the waste energy potential. **Energy**, v.285, 2023.

GOGOI, M.; KONWAR, K.; BHUYAN, N.; BORAH, R. C.; KALITA, A. C.; NATH, H. P.; SAIKIA, N. Assessments of Pyrolysis Kinetics and Mechanisms of Biomass

Residues Using Thermogravimetry. **Bioresource Technology Reports**, v. 4, p 40-49, 2018.

GOUWS, S. M.; CARRIES, M.; BUNT, J.R.; NEOMAGUS, H. W. J. P. Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, 2021.

GOZKE, G. Kinetic and thermodynamic analyses based on thermogravimetric pyrolysis of watermelon seed by isoconversional and master plots methods. **Renewable Energy**, v. 201, p 916-927, 2022.

GROTTO, C. G. L.; COSTA, A. M. F.; COLARES, C. J, G.; PEIREIRA, D. H. Caracterização da biomassa de bagaço de cana-de-açúcar com vistas energéticas, **ForScience**, v.9, 2021.

HAMZAH, A. F.; HAMZAH, M. H.; MAN, H.; JAMALI, N. S.; SIAJAM, S. I.; ISMAIL, M. H. Recent updates on the conversion of pineapple waste (*Ananas comosus*) to value-added products, future perspectives and challenges. **Agronomy**, v.11, 2021.

HU, M.; CHEN, Z. WANG. S.; GUO, D.; MA, C.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; LAGHARI, M.; FAZAL, S.; XIAO, B.; ZHANG, B.; MA, S. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser- Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p 1-11, 2016.

IVANOVSKI, M.; GORICANEC, D. KROPE, J.; URBANCL, D. Torrefaction pretreatment of lignocellulosic biomass for sustainable solid biofuel production. **Energy**, v. 240, 2022.

JO, J.; KIM, S.; SHIM, J.; LEE, Y.; YOO, Y. Pyrolysis characteristics and kinetics of food wastes. **Energies**, v. 10, 2017.

JUNIOR, J. A. S. **Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de

Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

KARTAL, F.; OZVEREN, U. Prediction of torrefied biomass properties from raw biomass. **Renewable Energy**, v. 182, p 578 – 591, 2022.

KIM, H.; YU, S.; RA, H.; YOON, S.; RYU, C. Prediction of pyrolysis kinetics for torrefied biomass based on raw biomass properties and torrefaction severity. **Energy**, v. 278, 2023.

KOGA, N.; VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; FAVERGEON, L.; MURAVYEV, N. V.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SAGGESE, C.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 719, 2022.

KRUYENISKI, J. FERREIRA, P. J. T.; CARVALHO, M. G. V. S.; VALLEJOS, M. E. FELISSIA, F. E.; AREA, M. C. Physical and Chemical characteristics of pretreated slash pine sawdust influence its enzymatic hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p 528-536, 2019.

KUMAR, R.; CHANDRASHEKAR, N.; PRASAD, N. R. R.; TAILOR, R. Effect of extractive content on fuelwood characteristics of certain woody and non-woody biomass. **Current science**, v. 118, 2020.

LESSA, M. O. **Pirólise flash de diferentes cultivares do capim elefante (*Pennisetum purpureum Schum.*)**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

LI, Z.; ZHAO, W.; MENG, B.; LIU, C.; ZHU, Q.; ZIAO, G. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparasion of two diferente three-pseudocomponent models. **Bioresource Technology**, v.99, p 7616-7622, 2018.

LIDEN, A. G.; BERRUTI, F.; SCOTT, D.S. A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. **Chemical Engineering Communications**, v. 65, p 207-221, 1987.

LIU, H.; XU, G.; LI, G. Pyrolysis characteristic and kinetic analysis of sewage sludge using model-free and master plots methods. **Process Safety and Environmental Protection**, v.149, p 58-55, 2021.

LIU, Z.; SAYDALIEV, H. B.; LAN, J.; ALI, S.; ANSER, M. K. Assessing the effectiveness of biomass energy in mitigation CO<sub>2</sub> emissions: Evidence from Top-10 biomass energy consumer countries. **Renewable Energy**, v. 191, p 842-851, 2022.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; PAIVA, H. L.; GUIMARÃES, V. S. Uso da Biomassa para a Geração de Energia. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 2016.

MARTINS, J. P. G.; SETTER, C.; ATAÍDE, C. H.; OLIVEIRA, T. J. P.; MAGRIOTIS, Z. M. Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, 2021.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **Embrapa Algodão (Documentos 236)**, 2010.

MUMBACH, G.; ALVES, J. L. F.; SLVA, J. C. G.; SENA, R. F.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Thermal investigation of plastic solid waste pyrolysis via the deconvolution technique using the asymmetric double sigmoidal function: Determination of the kinetic triplet, thermodynamic parameters, thermal lifetime, and pyrolytic oil composition for clean energy recovery. **Energy Conversion and Management**, v.200, 2019.

LOPES, F.C.R.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y.J. Combustion reaction kinetics of guarana seed residue applying isoconversional methods and consecutive reaction scheme. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 392-402, 2016.

MAMANI, D. C. M.; NOLE, K. S. O.; MONTOYA, E. E. C.; HUIZA, D. A. M.; ALTA, R. Y. P.; VITORINO, H. A. Minimizing organic waste generated by pineapple crown: A

simple process to obtain cellulose for the preparation of recyclable containers. **Recycling**, v.5, 2020.

MARTELO, N.; ANTXUSTEGI, M.; CORRO, E.; BALOCH, M.; VOLPE, R.; GAGLINO, A.; FICHERA, A.; ALRIOLS, M. G. Use of residual lignocellulosic biomass for energetic uses and environmental remediation through pyrolysis. **Energy Storage and Saving**. 2022.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, Agropecuária Brasileira em Números. Brasília: MAPA, 2022. Disponível em:<<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/agropecuaria-brasileira-em-numeros>>. Acesso em 3 jul. 2022.

MINISTERIO DA AGRICULTURA, Estatísticas de comércio exterior do agronegócio brasileiro. Brasília: MAPA, 2020. Disponível em:<<https://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>>. Acesso em 29 set. 2022.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. **Energy Fuels**, v. 20, p 848-889, 2006.

MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y.Y., HOLTZAPPLE, M., LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p 673–686, 2005.

MOTA, F. A. S; VIEGAS, R. A; LIMA, A. A. S; DOS SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. T. R. Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão. **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 5, p 2511-2525, 2015.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemiceluloses e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial uso em biorrefinarias**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

OLIVEIRA, J. L.; SILVA, J. N.; MARTING, M. A.; PEREIRA, E. G.; OLIVEIRA, M. C. Gasification of waste from coffee and Eucalyptus production as an alternative source

of bioenergy in Brazil. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 27, p 159-166, 2018.

PARK, S.; KIM, S. J.; OH, K. C.; CHO, L.; JEON, Y.; LEE, C.; KIM, D. Thermogravimetric analysis-based proximate analysis of agro-byproducts and prediction of calorific value. **Energy Reports**, v.8, p 12038-12044, 2022.

PHUAKPUNK, K.; CHALERMSINSUWAN, B.; ASSABUMRUNGRAT, S. Comparison of Chemical reaction kinetic models for corn cob pyrolysis. **Energy Reports**, v. 6, p 168-178, 2020.

POLETTTO, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from brazil. **Ciencia y tecnología**, v. 18, p 435 – 442, 2016.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Preparation and characterization of pectin fraction from pineapple peel as a natural plasticizer and material for biopolymer film. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p 198-206, 2019.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; HERNANDEZ, C. J. A.; MANRIQUE-PINTO, J. F.; GAUTHIER-MARADEI, P.; BIZZO, W. A. Assessment of thermal decomposition kinetic of empty fruit bunch, kernel shell and their blend. **Bioresource Technology**, v. 292, 2019.

RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional Kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, p 136-144, 2015.

SANCHEZ, J. D.; RAMIREZ, G. E.; BARAJAS, M. J. Comparative kinetic study of the pyrolysis of mandarin and pineapple peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p 192-201, 2016.

SANTOS, M. L. G. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Programa de Mestrado Profissionalizante, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2018.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J.H.; COLODETTE, J. L.; MANFREDI, M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; CALDAS, C. S.; SOARES, F. E. F. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico

da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v.37, p 56-62, 2014.

SARANGI, P. K.; SINGH, T. A.; SINGH, N. J.; SHAGANDI, K. P.; SRIVASTAVA, R. K.; SINGH, A. K.; CHANDEL, A. K.; PAREEK, N.; VIVEKANAND, V. Sustainable utilization of pineapple wastes for production of bioenergy, biochemicals and value-added products: A review. **Bioresource Technology**, v. 351, 2022.

SETTER, C. **Biomassa residual cafeeira como alternativa para produção de biocombustíveis**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeira – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass Pyrolysis - A Review of Modelling, Process Parameters and Catalytic Studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p 1081-1096, 2015.

SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p 33-86, 2017.

SILVA, A. L. C.; BENINI, S. M.; DIAS, L. S. Fórum ambiental: Uma visão multidisciplinar da questão ambiental. **ANAP**, 2015.

SILVA, A. I. C; PARANHA, G.; MAIA, L. S; MULINARI, D. R. Development of activated carbon from pineapple crown and its potential use for removal of methylene blue. **Journal of Natural Fibers**, 2021.

SILVA, D. A. **Interdependência linear do poder calorífico superior em função da análise imediata em materiais lignocelulósicos**. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

SILVA, J. C. G.; ALBUQUERQUE, J. G.; GALDINO, W. V.A.; SENA, R.F.; ANDERSEN, S. L. F. Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution

method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy conversion and management**, v. 209, 2020.

SILVA, M. H. B. P.; OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. Cinética de pirólise para o sorgo lignocelulósico: Análise de dados termogravimétricos para aplicação do modelo de Friedman. **Química Nova**, v. 45; p 171-177, 2022.

SINGH, R.D.; BHUYAN, K.; BANERJEE, J.; MUIR, J.; ARORA, A. Hydrothermal and microwave assisted alkali pretreatment for fractionation of arecanut husk. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p 65-74, 2017.

SOUZA, C. O.; ARANTES, M. D. C.; PINTO, J, A.; SILVA, J, G. M.; MARCIA, F. C.; LIMA, A. C. B.; PASSOS, R. R. Qualidade dos resíduos madeireiros de mogno-africano e eucalipto para briquetagem. **Ciência Florestal**, v.32, p 637-652, 2022.

SOUZA, F. V. D.; SOUZA, E. H. S.; PÁDUA, T. R. P.; FERREIRA, F. R. Abacaxizeiros (Ananas spp.) cultivados e silvestres. **Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura - IICA**, 2017.

THENGANE, S. K.; SUNG, K. S.; GOMEZ-BAREA, A.; GHONIEM, A. F. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployments, and market. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.93, 2022.

THIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p 467-481, 2016.

THURNER, F.; MANN, U. Kinetic investigation of wood pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.20, p 482-488, 1981.

TIBOLA, F. L. **Pirólise das cascas de grãos de girassol – um estudo sobre a cinética de reação e sobre os produtos gerados**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal do Triangulo Mineiro, Uberaba, 2019.

TIBOLA, F. L.; DE OLIVEIRA, T. J. P.; ATAÍDE, C. H.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. Temperature-programmed pyrolysis of sunflower seed husks: application of reaction models for kinetic and thermodynamic calculation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022.

UZUN, B.B.; YAMAN, E. Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, p 825–837, 2017.

VOSHELL, S. W. **Reuse of air classification of Bioash**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Atlto University, School of Chemical Technology, 2015.

VYAZOVKIN, S.; ARCHILIAS, D.; FERNANDEZ-FRANCOS, X.; GALUKHIN, A.; SBIRRAZZOULI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal polymerization kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 714, 2022.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, 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.; CHRISSAFIS, K.; DI LORENZO, M. L.; KOGA, N.; PIJOLAT, M.; RODUIT, B.; SBIRRAZZUOLI, N.; SUÑOL, J. J. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collection experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v. 590, p 1-23, 2014.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p 4406-4414, 2012.

WANG, Y.; AKBARZADEH, A.; CHONG, L.; DU, J.; TAHIR, N.; AWASTHI, M. K. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. **Chemosphere**, v. 297, 2022.

YANG, Y.; QU, XIA.; HUANG, G.; REN, S.; DONG, L.; SUN, T.; LIU, P.; LI, Y.; LEI, T.; CAI, J. Insight into lignocellulosic biomass torrefaction kinetics with case study of pinewood sawdust torrefaction. **Renewable Energy**, v. 215, 2023.

YIN, C.Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v.90, p. 1128-1132, 2011.

ZANARDINI, M. H. **Cinética da conversão térmica na pirólise de compósitos de polietileno/alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2019.

ZHANG, W.; JIA, J.; DING, Y.; JIANG, G. SUN, L.; LU, K. Effects of heating rate on thermal degradation behavior and kinetics of representative thermoplastic wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 314, 2022.

<https://www.scielo.br/j/cflo/a/c76mLjMrPpHCxdPbVrZW6kQ/?format=pdf&lang=pt>

## APÊNDICES

Tabela A – Equações lineares dos métodos isoconversionais considerando  $\beta = 2,5, 5,0$  e  $10,0 \text{ K min}^{-1}$  para a biomassa *in natura*

FDM			MCR		OFW		STK	
$\alpha$	Equação	R <sup>2</sup>						
0,05	$y = -13639,41x + 21,740$	0,999	$y = -12497,55x + 17,426$	0,999	$y = -5815,36x + 13,736$	0,999	$y = -12533,26x + 17,995$	0,999
0,10	$y = -15821,99x + 25,701$	0,999	$y = -14435,29x + 20,243$	0,999	$y = -6675,05x + 14,999$	0,999	$y = -14472,67x + 20,814$	0,999
0,15	$y = -16741,39x + 26,839$	0,999	$y = -14435,29x + 22,243$	0,999	$y = -7179,53x + 15,653$	0,999	$y = -15608,55x + 22,265$	0,999
0,20	$y = -18391,74x + 28,983$	0,998	$y = -16830,11x + 23,263$	0,999	$y = -7739,01x + 16,361$	0,999	$y = -16869,70x + 23,839$	0,999
0,25	$y = -18749,38x + 28,649$	0,996	$y = -17972,18x + 24,398$	0,999	$y = -8248,63x + 16,880$	0,998	$y = -18013,02x + 24,977$	0,998
0,30	$y = -19704,73x + 29,860$	0,999	$y = -18657,26x + 24,824$	0,998	$y = -8556,91x + 17,087$	0,999	$y = -18699,09x + 25,405$	0,998
0,35	$y = -20579,72x + 31,050$	0,997	$y = -19535,16x + 25,782$	0,997	$y = -8946,72x + 17,519$	0,998	$y = -19577,78x + 26,364$	0,997
0,40	$y = -21477,20x + 32,307$	0,993	$y = -20136,85x + 26,326$	0,996	$y = -9215,01x + 17,768$	0,997	$y = -20180,11x + 26,910$	0,996
0,45	$y = -21203,90x + 31,426$	0,989	$y = -20645,13x + 26,761$	0,994	$y = -9441,82x + 17,968$	0,995	$y = -20688,95x + 27,346$	0,994
0,50	$y = -20779,65x + 30,276$	0,984	$y = -20694,16x + 26,395$	0,992	$y = -9468,73x + 17,819$	0,993	$y = -20738,49x + 26,981$	0,992
0,55	$y = -20368,04x + 29,175$	0,980	$y = -20643,18x + 25,885$	0,989	$y = -9451,86x + 17,607$	0,990	$y = -20687,99x + 26,471$	0,989
0,60	$y = -19530,81x + 27,361$	0,976	$y = -20432,53x + 25,109$	0,985	$y = -9365,60x + 17,280$	0,987	$y = -20477,83x + 25,696$	0,986
0,65	$y = -19229,67x + 26,557$	0,984	$y = -20047,20x + 24,067$	0,986	$y = -9203,04x + 16,835$	0,987	$y = -20092,94x + 24,660$	0,986
0,70	$y = -19457,26x + 26,722$	0,992	$y = -19837,45x + 23,366$	0,986	$y = -9116,51x + 16,539$	0,988	$y = -19883,61x + 23,955$	0,986
0,75	$y = -20062,63x + 27,526$	0,997	$y = -19747,64x + 22,908$	0,989	$y = -9081,63x + 16,347$	0,990	$y = -19794,18x + 23,497$	0,989
0,80	$y = -21163,54x + 29,097$	0,999	$y = -20111,55x + 23,235$	0,992	$y = -9243,69x + 16,496$	0,993	$y = -20158,47x + 23,825$	0,992
0,85	$y = -21791,99x + 29,717$	0,999	$y = -20384,05x + 23,375$	0,995	$y = -9366,47x + 16,564$	0,995	$y = -20431,37x + 23,966$	0,995
0,90	$y = -22744,80x + 30,698$	0,999	$y = -21019,50x + 24,066$	0,997	$y = -9647,60x + 16,873$	0,997	$y = -21067,30x + 24,658$	0,997
0,95	$y = -24405,82x + 32,456$	0,998	$y = -22042,71x + 25,219$	0,997	$y = -10099,53x + 17,386$	0,997	$y = -22091,20x + 25,812$	0,997

Tabela B - Equações lineares dos métodos isoconversionais considerando  $\beta = 2,5, 5,0$  e  $10,0 \text{ K min}^{-1}$  para a biomassa torrificada

$\alpha$	FDM		MCR		OFW		STK	
	Equação	R <sup>2</sup>						
0,05	$y = -21623,07x + 32,812$	0,992	$y = -19863,78x + 26,488$	0,996	$y = -9088,34x + 17,823$	0,996	$y = -19906,29x + 27,070$	0,996
0,10	$y = -22046,70x + 33,416$	0,997	$y = -20807,69x + 27,590$	0,996	$y = -9505,94x + 18,316$	0,997	$y = -20850,91x + 28,174$	0,996
0,15	$y = -21976,15x + 33,066$	0,999	$y = -21184,55x + 27,815$	0,996	$y = -96750,5x + 18,424$	0,997	$y = -21228,28x + 28,400$	0,996
0,20	$y = -22426,36x + 33,648$	0,999	$y = -21389,40x + 27,808$	0,998	$y = -9768,34x + 18,428$	0,998	$y = -21433,52x + 28,393$	0,998
0,25	$y = -22007,78x + 32,667$	0,999	$y = -21678,98x + 27,990$	0,998	$y = -9898,08x + 18,516$	0,998	$y = -21723,47x + 28,579$	0,998
0,30	$y = -21861,19x + 32,174$	0,999	$y = -21762,19x + 27,833$	0,999	$y = -9937,81x + 18,453$	0,999	$y = -21807,01x + 28,419$	0,999
0,35	$y = -21475,88x + 31,278$	0,999	$y = -21728,31x + 27,492$	0,999	$y = -9926,33x + 18,311$	0,999	$y = -21773,43x + 28,079$	0,999
0,40	$y = -21280,21x + 30,729$	0,999	$y = -21635,01x + 27,056$	0,999	$y = -9889,06x + 18,127$	0,999	$y = -21680,43x + 27,643$	0,999
0,45	$y = -20921,39x + 29,929$	0,998	$y = -21622,64x + 26,787$	0,999	$y = -9886,67x + 18,015$	0,999	$y = -21668,33x + 27,375$	0,999
0,50	$y = -20775,84x + 29,508$	0,997	$y = -21371,78x + 26,156$	0,999	$y = -9780,61x + 17,729$	0,999	$y = -21417,74x + 26,704$	0,999
0,55	$y = -20563,57x + 28,985$	0,995	$y = -21293,74x + 25,766$	0,999	$y = -9749,39x + 17,582$	0,999	$y = -21339,95x + 26,354$	0,999
0,60	$y = -20763,65x + 29,159$	0,996	$y = -21132,54x + 25,281$	0,999	$y = -9682,02x + 17,376$	0,999	$y = -21178,99x + 25,871$	0,999
0,65	$y = -21185,74x + 29,683$	0,997	$y = -21062,84x + 24,956$	0,999	$y = -9654,43x + 17,239$	0,999	$y = -21109,54x + 25,546$	0,999
0,70	$y = -21237,47x + 29,551$	0,997	$y = -21047,36x + 24,727$	0,999	$y = -9650,42x + 17,140$	0,999	$y = -21094,30x + 25,320$	0,999
0,75	$y = -22163,49x + 30,841$	0,998	$y = -21286,47x + 24,921$	0,998	$y = -9757,07x + 17,233$	0,999	$y = -21333,68x + 25,511$	0,998
0,80	$y = -22505,62x + 31,067$	0,998	$y = -21334,40x + 24,766$	0,998	$y = -9781,04x + 17,171$	0,999	$y = -21381,89x + 25,357$	0,998
0,85	$y = -23620,87x + 32,502$	0,999	$y = -21819,94x + 25,315$	0,999	$y = -9995,55x + 17,416$	0,999	$y = -21867,76x + 25,907$	0,999
0,90	$y = -25035,76x + 34,278$	0,999	$y = -22629,82x + 26,329$	0,998	$y = -10351,76x + 17,864$	0,999	$y = -22678,06x + 26,921$	0,998
0,95	$y = -26583,20x + 36,026$	0,999	$y = -23687,85x + 27,623$	0,999	$y = -10817,28x + 18,436$	0,999	$y = -23736,65x + 28,215$	0,999

Figura A1 – Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa *in natura* na  $\beta=2,5 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

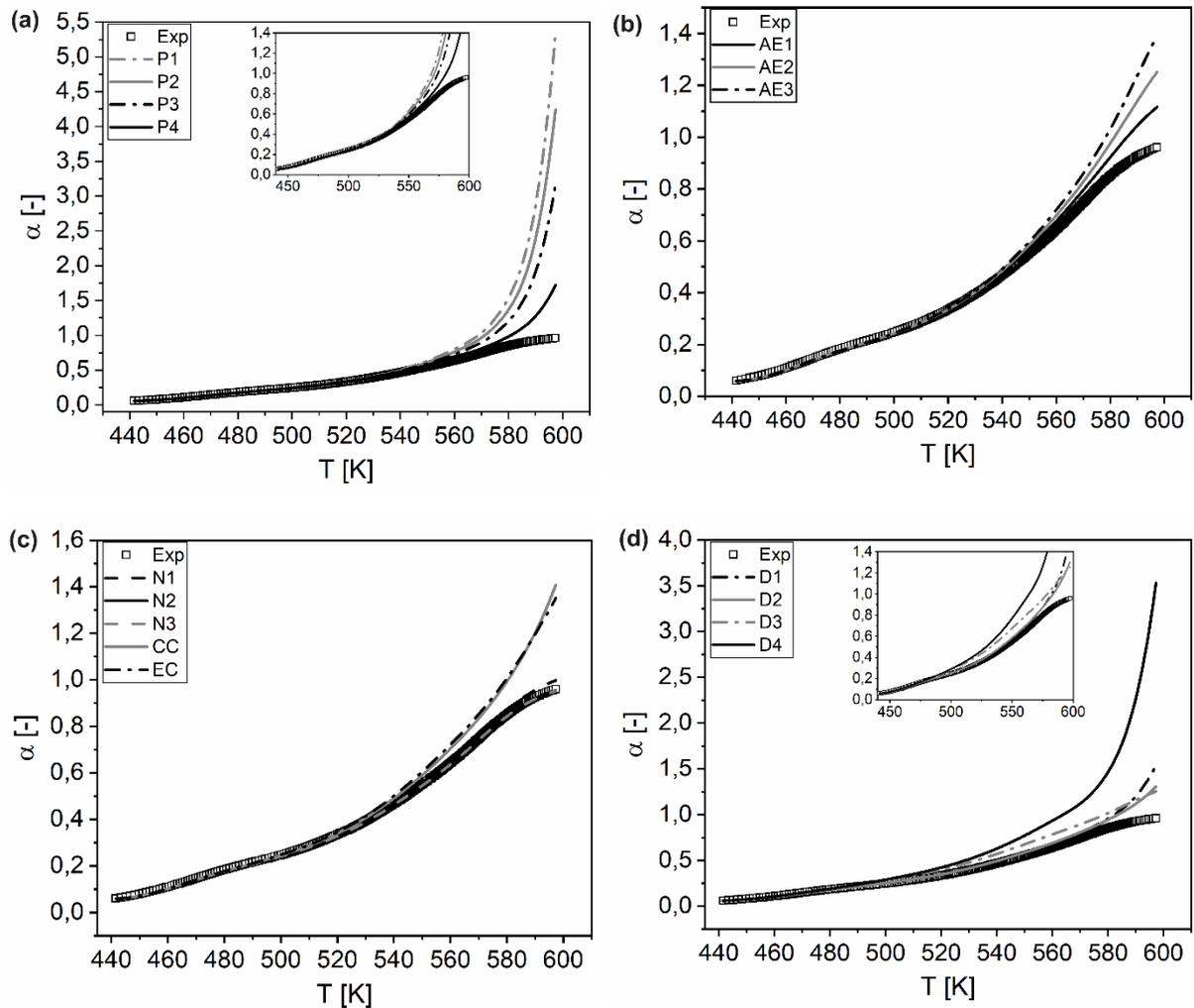


Figura A2 – Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dT$  versus  $T$  para biomassa *in natura* na  $\beta=2,5 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

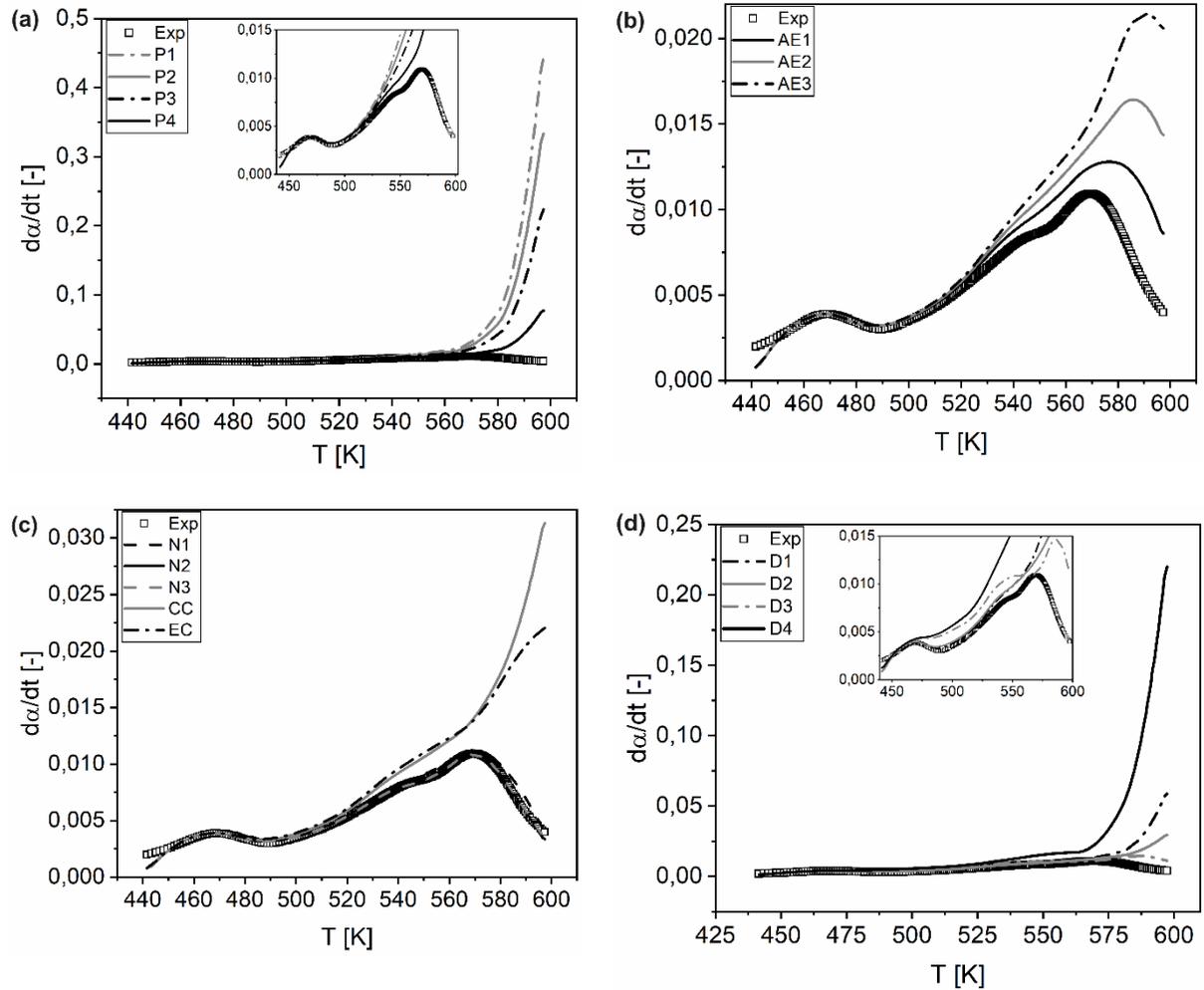


Figura B1 – Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa *in natura* na  $\beta=10,0 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

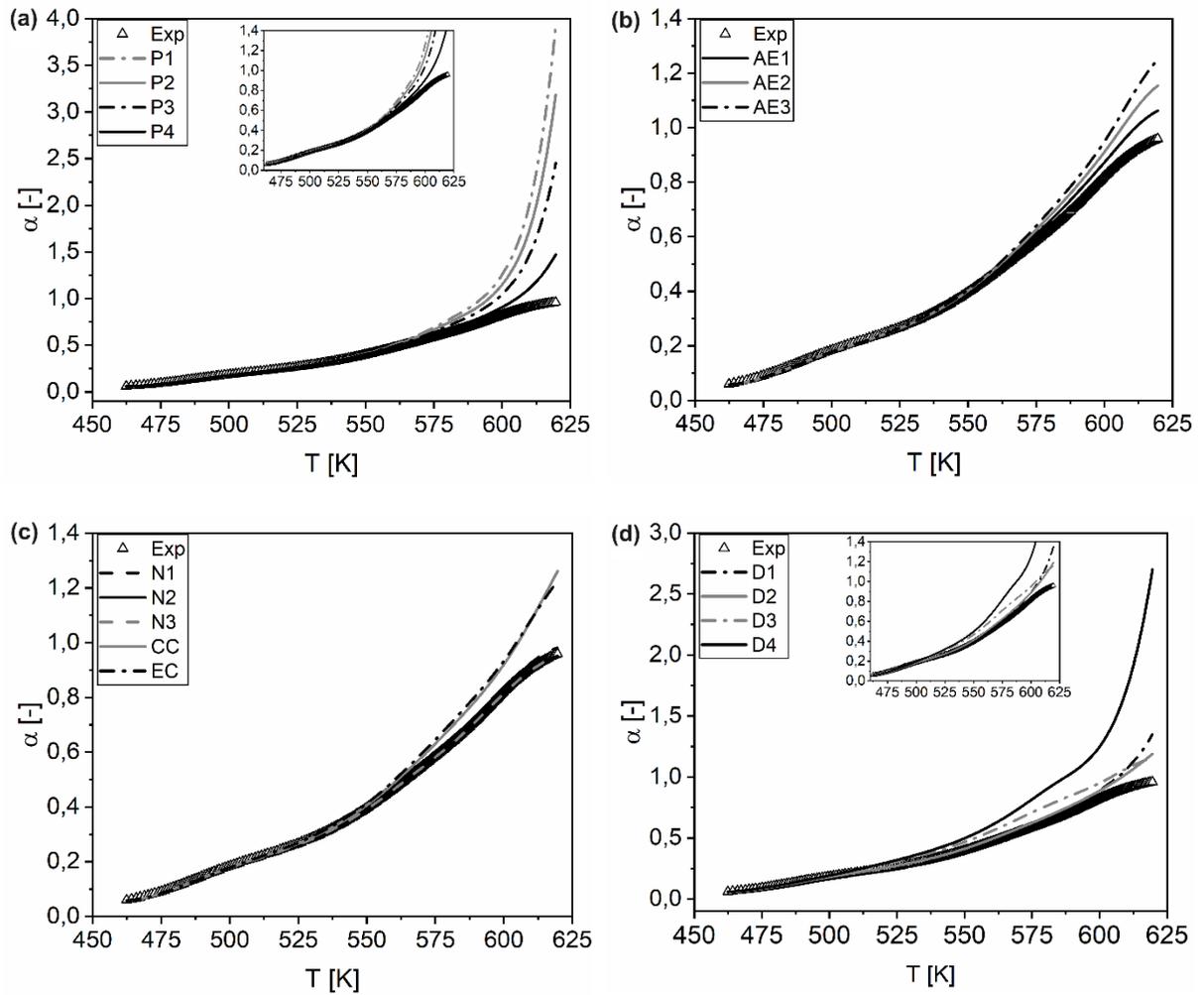


Figura B2 – Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dt$  versus  $T$  para biomassa *in natura* na  $\beta=10,0 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

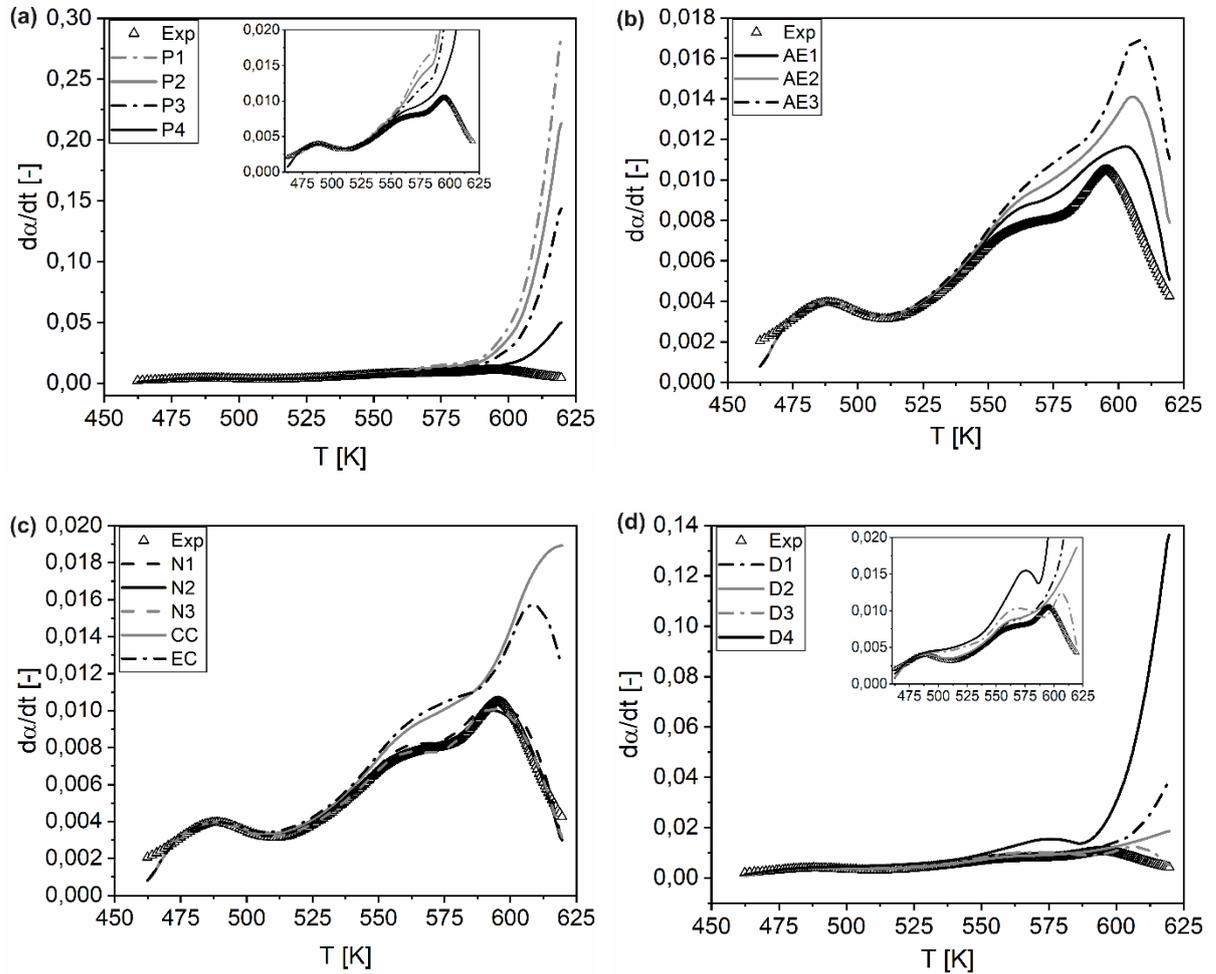


Tabela C – Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais (biomassa *in natura*) para taxa de aquecimento de 2,5 e 10,0 K min<sup>-1</sup>

Modelo	ADP <sub>α</sub> (%)		ADP <sub>da/dt</sub> (%)	
	2,5 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>	2,5 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>
<i>Nucleação</i>				
P1	76,50	55,90	718,44	506,40
P2	57,67	42,14	539,57	380,03
P3	38,84	28,39	360,68	253,64
P4	13,84	10,14	121,90	84,88
AE1	4,90	3,81	18,61	12,37
AE2	8,63	6,71	35,38	23,54
AE3	12,45	9,68	53,04	35,44
<i>Contração geométrica</i>				
CC	10,95	8,37	59,74	40,08
EC	11,20	8,76	47,70	31,43
<i>Ordem de reação</i>				
N1	1,49	1,15	4,65	3,81
N2	0,40	0,43	1,76	2,59
N3	0,58	0,60	1,48	2,29
<i>Fenômenos de difusão</i>				
D1	10,79	7,93	91,88	63,63
D2	7,89	6,00	48,12	32,24
D3	13,06	10,86	27,35	18,48
D4	54,13	41,12	377,89	259,66

Figura C1 – Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa torrificada na  $\beta=2,5 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

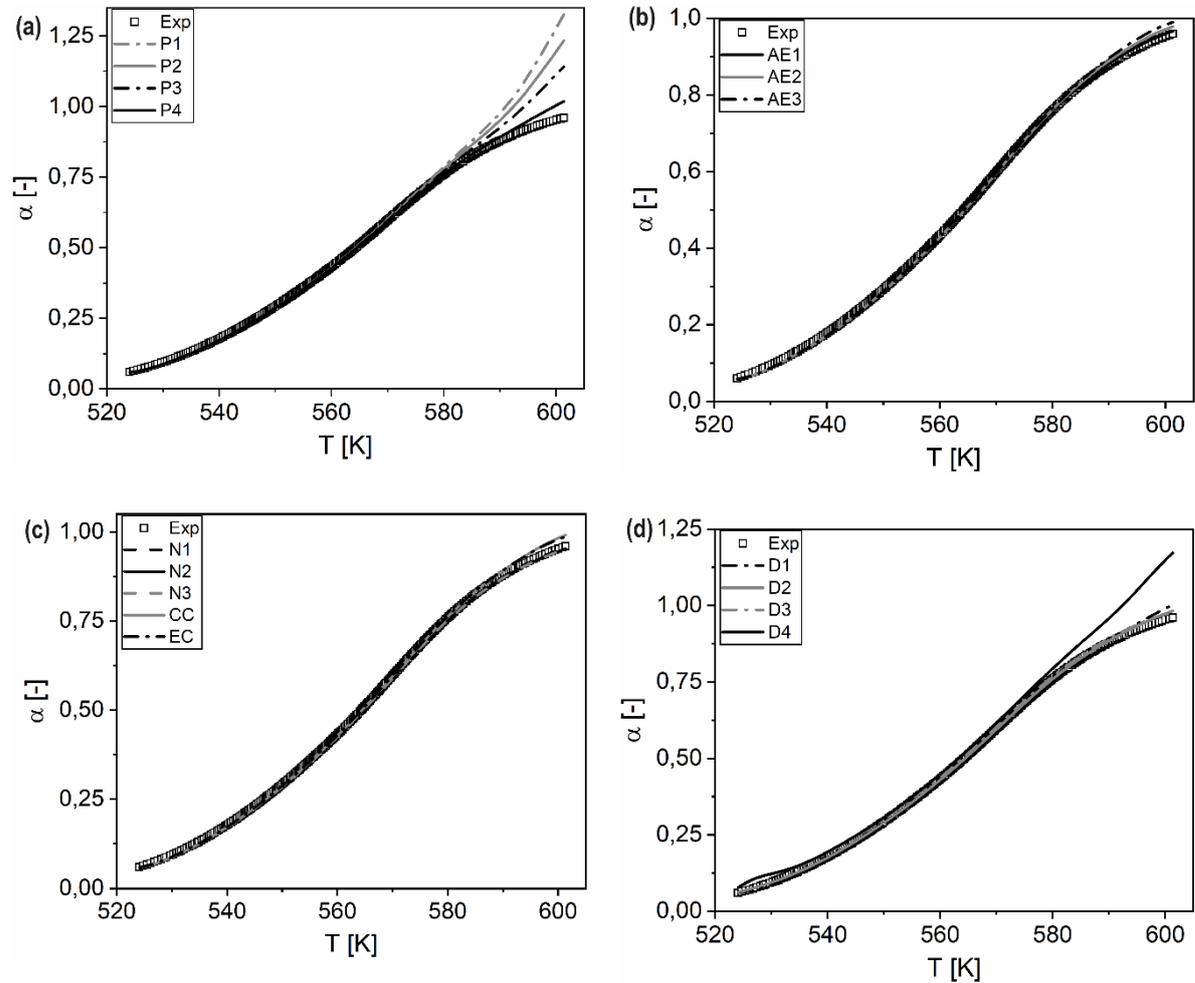


Figura C2 – Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dT$  versus  $T$  para biomassa torrificada na  $\beta=2,5 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

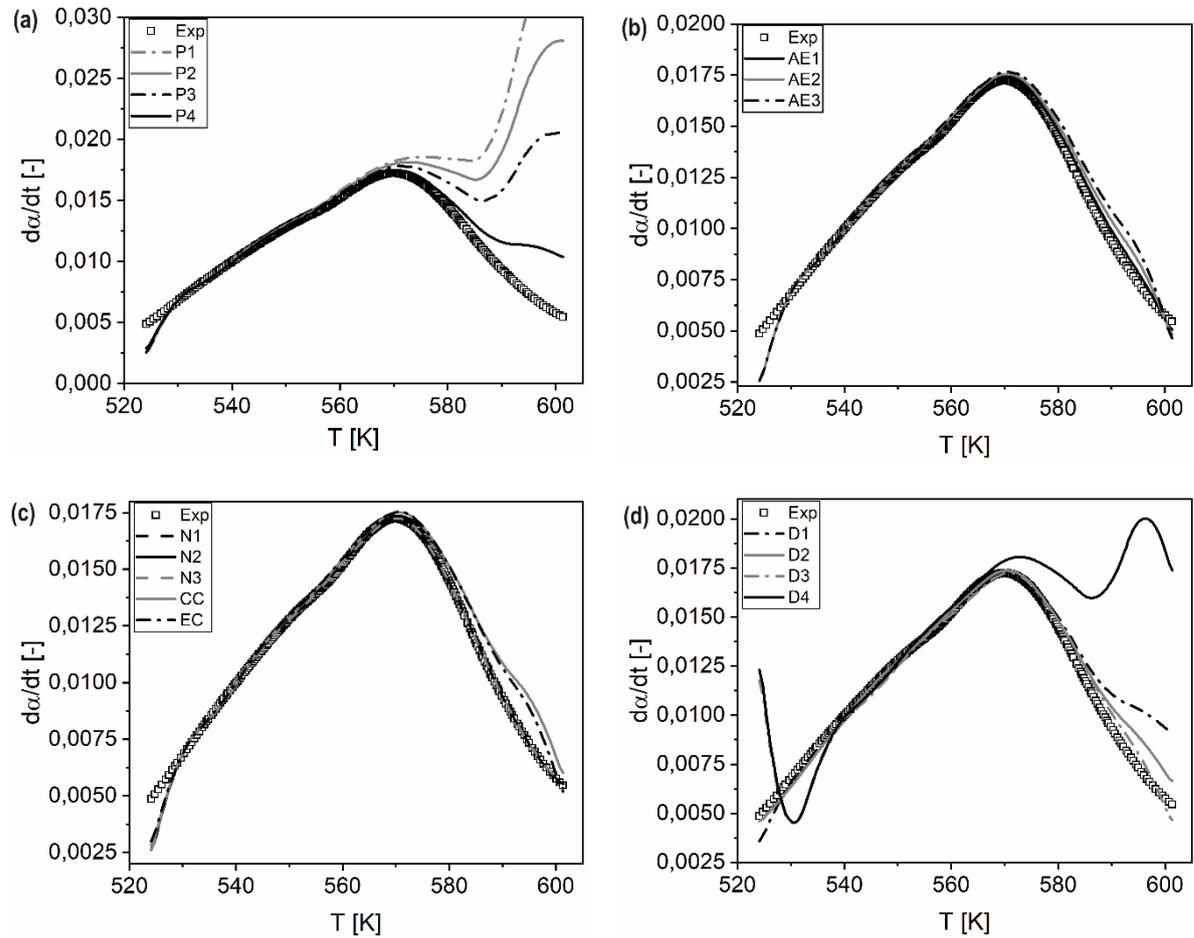


Figura D1 – Reconstrução das curvas cinéticas  $\alpha$  versus  $T$  para biomassa torrificada na  $\beta=10,0 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

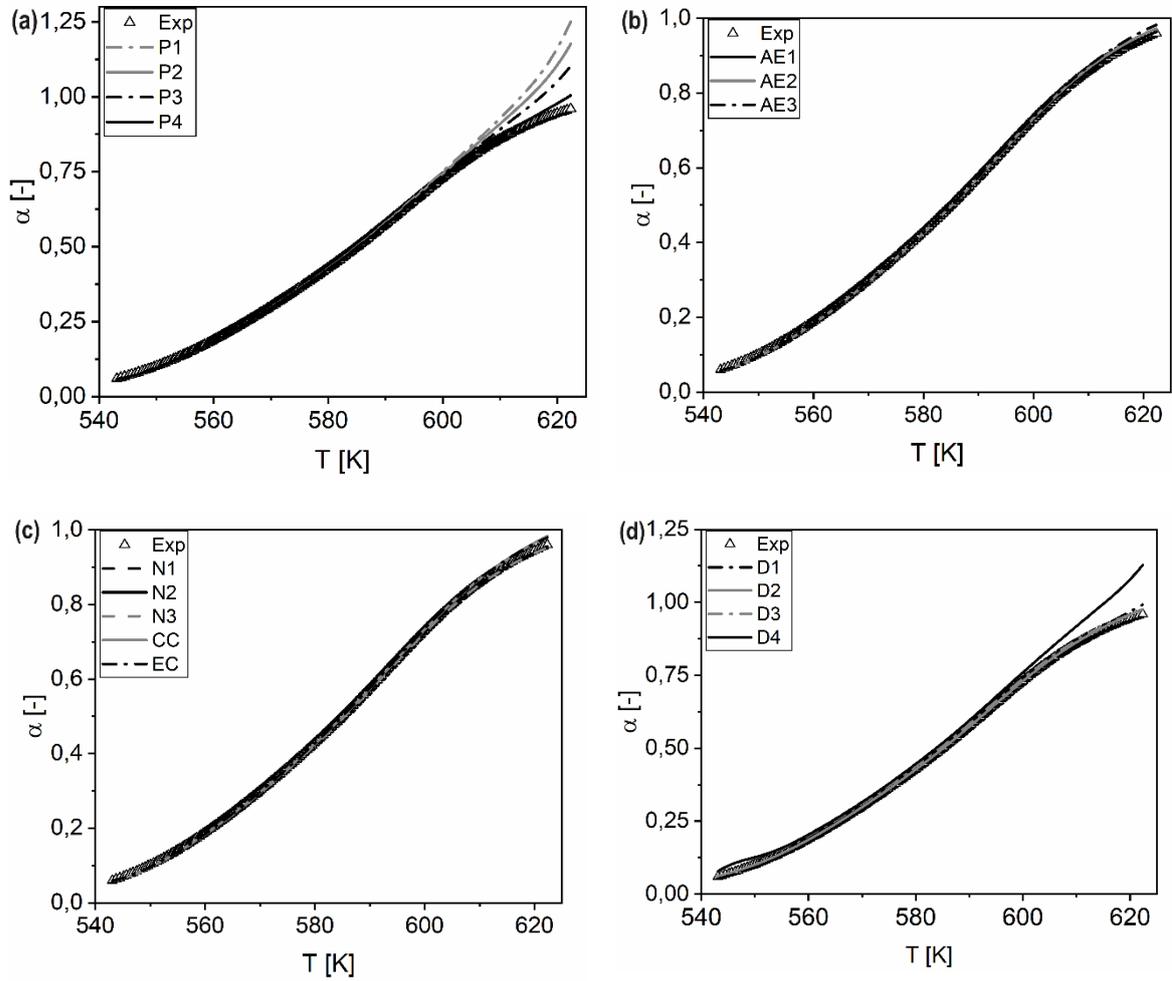


Figura D2 – Reconstrução das curvas cinéticas  $d\alpha/dt$  versus  $T$  para biomassa torrificada na  $\beta=10,0 \text{ K min}^{-1}$  utilizando os modelos a) Leis da potência, b) Avrami-Erofe'ev, c) Ordem de reação e contração geométrica e d) Fenômenos de difusão

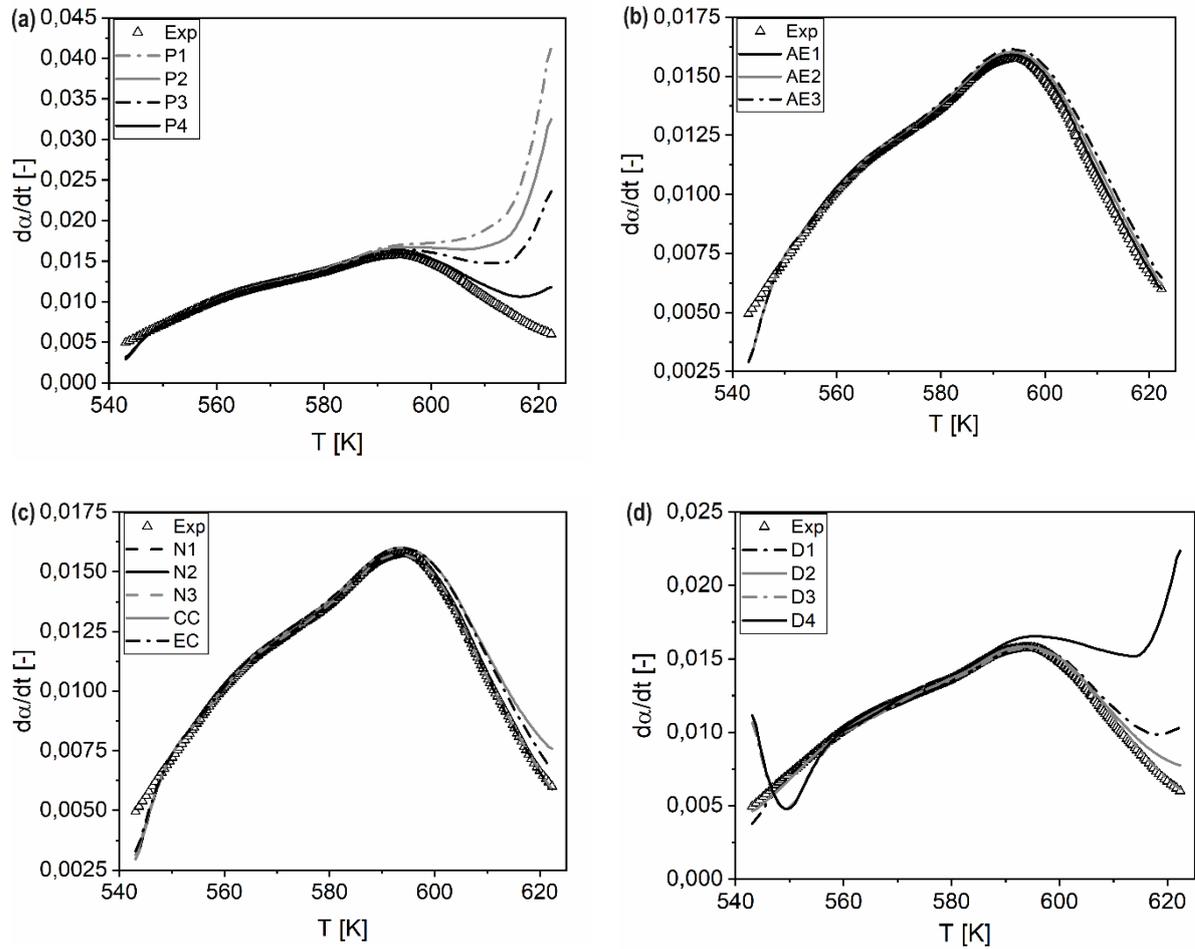


Tabela D – Desvios médios percentuais entre curvas reconstruídas e experimentais (biomassa torrificada) para taxa de aquecimento de 2,5 e 10,0 K min<sup>-1</sup>

Modelo	ADP <sub>α</sub> (%)		ADP <sub>da/dt</sub> (%)	
	2,5 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>	2,5 K min <sup>-1</sup>	10,0 K min <sup>-1</sup>
<i>Nucleação</i>				
P1	10,23	7,95	65,16	57,26
P2	7,63	5,90	48,94	42,98
P3	5,03	3,87	32,73	28,72
P4	1,65	1,26	11,15	9,74
AE1	0,69	0,65	3,07	3,02
AE2	0,95	0,78	4,32	3,85
AE3	1,39	1,10	5,83	4,96
<i>Contração geométrica</i>				
CC	1,18	0,92	5,81	4,94
EC	1,14	0,88	4,89	4,07
<i>Ordem de reação</i>				
N1	0,77	0,79	2,34	2,57
N2	0,94	0,94	2,29	2,56
N3	0,99	0,99	2,30	2,57
<i>Fenômenos de difusão</i>				
D1	1,22	0,94	8,35	7,23
D2	0,72	0,53	4,32	3,54
D3	1,81	1,63	8,60	8,76
D4	7,31	5,92	34,43	29,78