



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E
ENERGÉTICAS DE BIOMASSA DE TUCUMÃ TORREFADAS

VICTORIA MARIA RIBEIRO LIMA
MESTRADO

MANAUS/AM
FEVEREIRO/2025

VICTÓRIA MARIA RIBEIRO LIMA

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS,
TÉRMICAS E ENERGÉTICAS DE BIOMASSA DE TUCUMÃ
TORREFADAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Amazonas exigida
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Química, com ênfase na linha de
pesquisa de Química de Materiais e
Interfaces.

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA

ORIENTADOR

MANAUS/AM

FEVEREIRO/2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732i Lima, Victória Maria Ribeiro
 Investigação das propriedades físico-químicas, térmicas e energéticas de
 biomassa de tucumã torrefadas / Victória Maria Ribeiro Lima. - 2025.
 64 f. : il., color. ; 31 cm.

 Orientador(a): Luiz Kleber Carvalho de Souza.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa
 de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2025.

 1. Biomassa. 2. Endocarpo do tucumã. 3. Torrefação. 4. Pirólise. 5.
 Cinética. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de. II. Universidade Federal do
 Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título

Investigação das propriedades físico-químicas, térmicas e energéticas de biomassa de tucumã torrefadas

VICTORIA MARIA RIBEIRO LIMA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre (a) em Química.

Aprovada em, 21 de fevereiro de 2025.

**LUIZ KLEBER
CARVALHO DE
SOUZA:83510591291**

Assinado de forma digital por LUIZ
KLEBER CARVALHO DE
SOUZA:83510591291
Dados: 2025.04.09 13:25:45 -03'00'

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)
Presidente/Orientador



PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)
Membro Interno

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA**
Data: 27/03/2025 23:28:21-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA (DFMAT/UFAM)
Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 21 de fevereiro de 2025.

RESUMO

A crescente demanda por fontes de energia renováveis e a necessidade de lidar com os resíduos agrícolas estimularam a pesquisa da torrefação do endocarpo do tucumã (caroço), um resíduo abundante na Amazônia, como forma de produção de energia sustentável. O endocarpo, resíduo lignocelulósico do tucumã, apresenta desafios devido à alta umidade e baixa resistência à biodegradação, limitando seu uso direto como biocombustível. Este estudo explorou a torrefação como um pré-tratamento para melhorar as propriedades do endocarpo do tucumã para fins energéticos como a redução da umidade e o aumento da densidade energética. A biomassa foi caracterizada, revelando teores de lignina (56,49%), holocelulose (51,78%) e extrativos (0,66%). A torrefação foi realizada em diferentes temperaturas (210, 240, 270 e 310°C) por 30 minutos, e as amostras foram analisadas por técnicas termogravimétricas (TG/DTG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os resultados demonstraram que a torrefação reduziu a umidade, aumentou o teor de carbono fixo e elevou o poder calorífico superior (PCS) da biomassa. A temperatura de torrefação de 240°C foi considerada ideal, resultando em um rendimento em massa de 79% e um rendimento energético de 81,50%. A análise de TG/DTG revelou a decomposição da hemicelulose em temperaturas mais baixas e a maior estabilidade térmica da lignina. A análise de FTIR confirmou a redução dos grupos funcionais contendo oxigênio e a despolimerização da celulose em temperaturas mais altas. Além disso, a cinética da pirólise da amostra torrefada e não-torrefada foi estudada utilizando-se os modelos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VYZ). A biomassa torrefada a 240°C apresentou maior energia interna utilizável, indicando seu potencial como fonte de energia renovável. Este estudo conclui que a torrefação é um método eficaz para melhorar as propriedades do endocarpo do tucumã, tornando-o uma fonte promissora de bioenergia, contribuindo para a sustentabilidade energética e a valorização de resíduos agrícolas na Amazônia.

Palavras-chave: biomassa, endocarpo do tucumã, torrefação, pirólise, cinética

ABSTRACT

The increasing demand for renewable energy sources and the need to manage agricultural waste have driven research on the torrefaction of tucuma endocarp (seed kernel), an abundant residue in the Amazon, as a means of sustainable energy production. The endocarp, a lignocellulosic residue from tucuma, presents challenges due to its high moisture content and low resistance to biodegradation, limiting its direct use as a biofuel. This study explored torrefaction as a pretreatment to enhance the properties of tucumã endocarp for energy applications, such as moisture reduction and increased energy density. The biomass was characterized, revealing lignin (56.49%), holocellulose (51.78%), and extractives (0.66%) contents. Torrefaction was conducted at different temperatures (210, 240, 270, and 310°C) for 30 minutes, and the samples were analyzed using thermogravimetric techniques (TG/DTG) and infrared spectroscopy (FTIR). The results demonstrated that torrefaction reduced moisture content, increased fixed carbon content, and enhanced the biomass's higher heating value (HHV). A torrefaction temperature of 240°C was considered optimal, yielding a mass retention of 79% and an energy yield of 81.50%. TG/DTG analysis revealed hemicellulose decomposition at lower temperatures and greater thermal stability of lignin. FTIR analysis confirmed the reduction of oxygen-containing functional groups and cellulose depolymerization at higher temperatures. Additionally, the pyrolysis kinetics of torrefied and non-torrefied samples were studied using the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Vyazovkin (VYZ) models. Biomass torrefied at 240°C exhibited higher usable internal energy, indicating its potential as a renewable energy source. This study concludes that torrefaction is an effective method to improve the properties of tucuma endocarp, making it a promising bioenergy source that contributes to energy sustainability and the valorization of agricultural residues in the Amazon.

Keywords: biomass, tucuma endocarp, torrefaction, pyrolysis, kinetics.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Fator Pré-Exponencial
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CF	Carbono Fixo
CZ	Cinzas
DTG	Termogravimetria Derivativa
DA	Digestão Anaeróbica
E_a	Energia de Ativação
$f(\alpha)$	Modelo de Reação na Forma Diferencial
FWO	Método de Flynn-Wall-Ozawa
HTL	Liquefação Hidrotérmica
IPA	Índice de Pirólise Abrangente
IEA	Agência Internacional de Energia
IREA	International Renewable Energy Agency
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
MS	Espectrometria de Massas
MV	Material Volátil
ONU	Organização das Nações Unidas
PCS	Poder Calorífico Superior
RE	Rendimento de Energia
RM	Rendimento em Massa
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TGA	Análise Termogravimétrica
TUC	Amostra Bruta do Caroço do Tucumã
TUC210	Caroço do Tucumã Torrefada a 210 °C por 30 min
TUC240	Caroço do Tucumã Torrefada a 240 °C por 30 min
TUC270	Caroço do Tucumã Torrefada a 270 °C por 30 min
TUC310	Caroço do Tucumã Torrefada a 310 °C por 30 min
VZ	Método de Vyazovkin
ΔG	Variação da Energia Livre de Gibbs
ΔH	Variação da Entalpia

ΔS

Variação da Entropia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dados da matriz elétrica do Brasil	17
Figura 2. Representação da estrutura da celulose	18
Figura 3. Representação da estrutura da hemicelulose	18
Figura 4. Representação da estrutura da lignina.	19
Figura 5. Características do fruto do tucumã.....	26
Figura 6. Forno tubular utilizado no processo de torrefação.....	28
Figura 7. Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H.	30
Figura 8. Mudança gradual na coloração da amostra bruta para a amostra em temperaturas mais alta de torrefação.....	37
Figura 9. Curvas TG e DTG do caroço das amostras do tucumã <i>in natura</i> e torrefado.	42
Figura 10. Intensidade da corrente iônica versus temperatura da biomassa bruta e torrefada m/z: (a) 12 (b) 15 (c) 16 (d) 18 (e) 30 (f) 44.	44
Figura 11. Gráfico de regressão linear do método FWO utilizado para obter os valores de energia de ativação da biomassa bruta e torrefada a 240°C (TUC240).....	46
Figura 12. Energia de ativação do caroço do tucumã bruto e torrefado obtida pelos métodos FWO e VZ para níveis sucessivos de conversão	47
Figura 13. Espectro FTIR da biomassa bruta e torrefadas.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos obtidos a partir de diferentes processos de conversão.	21
Tabela 2. Comparação das propriedades da biomassa bruta versus biomassa torrefada.....	24
Tabela 3. Parâmetros indicadores de torrefação das amostras torrefadas do caroço do tucumã	36
Tabela 4. Propriedades do caroço do tucumã <i>in natura</i> e torrefado.....	39
Tabela 5. Dados da análise elementar de amostras brutas e torrefadas do caroço do tucumã	40
Tabela 6. Parâmetros característicos obtidos da análise TG/DTG do tucumã bruto e torrefado.	43
Tabela 7. Energia de ativação do caroço do tucumã bruto e torrefado obtida pelos métodos FWO e VZ para níveis sucessivos de conversão.	49

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
2.1 Geral	15
2.2 Específicos	15
3. REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1 Biomassa como fonte de Energia Renovável	16
3.2 Componentes da biomassa lignocelulósica	17
3.3 Processos de conversão da biomassa	19
3.3.1 Estudos sobre torrefação de biomassa: Resultados e comparações	22
3.4 Potencial Energético dos Resíduos do Fruto do Tucumã	25
3.5 Estudos cinéticos e termodinâmicos	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Preparação das amostras	27
4.2 Torrefação das amostras	28
4.3 Caracterização físico-química	28
4.4 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria acoplada à espectrometria de massa (TG/MS)	29
4.5 Análise elementar	30
4.6 Análise cinética	31
4.6.1 Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	33
4.6.2 Método Vyazovkin	33
4.7 Fator pré-exponencial e parâmetro termodinâmico	34
4.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Propriedades físico-químicas da biomassa residual caroço do tucumã bruta e torrefado	36
5.2 Análise TG/DTG	41
5.3 Evolução do gás por TG-MS	44
5.4 Análise cinética	46
5.5 Parâmetros termodinâmicos	49
5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	51

6. CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53
ANEXO	62

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico global tem sido historicamente ligado ao consumo de combustíveis fósseis, apesar da crescente preocupação do esgotamento iminente de fontes de combustíveis. Além disso, seu uso intenso tem gerado impactos ambientais significativos, como a poluição do ar e da água, mudanças climáticas e riscos à saúde (Bertrand, 2021).

Segundo um relatório das Nações Unidas (ONU, 2019), a população mundial deverá crescer em aproximadamente 2 bilhões de pessoas nas próximas três décadas, o que aumentará significativamente a demanda por energia (Dessie *et al.*, 2020). Em 2023, de acordo com dados do *Our World in Data*, cerca de 81,47% da energia primária global é suprida por combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural. Esse panorama energético, marcado pela alta dependência de combustíveis fósseis, reforça a urgência de ampliar o uso de fontes renováveis (IEA, 2023). Torna-se evidente a necessidade de investir no uso de energias renováveis, como a biomassa, para mitigar os impactos ambientais e aumentar a segurança energética a longo prazo (Garcia *et al.*, 2019; Sarvaramini *et al.*, 2013). Diante desse cenário de dependência de combustíveis fósseis e da crescente demanda energética, há um forte incentivo para buscar fontes de energia renováveis e sustentáveis.

A biomassa, derivada de plantas, resíduos agrícolas e madeira, é uma alternativa promissora por sua facilidade de ser convertida em calor, eletricidade e biocombustíveis (Colpani *et al.*, 2024). Segundo a *International Renewable Energy Agency* (IREA, 2023), a biomassa representou cerca de 70% do consumo global de energia renovável em 2020. Além disso, o *Global Energy Statistical Yearbook 2021* da Enerdata aponta que, em 2019, o consumo de energia proveniente da biomassa foi de aproximadamente 59,8 exajoules (EJ) no mundo (Enerdata, 2021). Dados como estes reforçam a importância da biomassa como uma fonte energética valiosa na composição da matriz energética mundial.

A biomassa lignocelulósica tem desempenhado papel importante no cenário de escassez de fontes de matéria-prima para produção de energia. Seus constituintes majoritários são celulose, hemicelulose e lignina, suas concentrações nas biomassas variam de 40-55, 15-35 e 18-35%, respectivamente. Vários fatores influenciam na concentração destes componentes da biomassa, entre eles destacam-se a espécie, a

disponibilidade de nutrientes e a exposição às condições ambientais durante o crescimento (Manzato *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2022).

Estudos mostram que é possível converter resíduos agrícolas e florestais em recursos energéticos valiosos (Araújo *et al.*, 2022). O tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) é uma fruta nativa da região Amazônica com potencial para produção de energia, seus resíduos possuem altos teores de carbono fixo e poder calorífico superior. O tucumã é amplamente consumido na região amazônica, gerando um volume significativo de resíduo lignocelulósico (Araújo *et al.*, 2022; Lira *et al.*, 2013). A sua utilização direta, sem nenhum tratamento específico, apresenta desafios devido seus resíduos possuírem alta umidade, dificuldade de moagem e baixa resistência à biodegradação. Isso impacta no seu manuseio, armazenamento e transporte, limitando sua aplicação no setor de energia (Araújo *et al.*, 2022; Ong *et al.*, 2020). Assim, é fundamental buscar novos métodos de pré-tratamento da biomassa residual do tucumã.

A bioenergia é uma alternativa energética renovável que tem ganhado destaque na busca por reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar os impactos ambientais associados às emissões de CO₂. Proveniente de matéria orgânica, como resíduos agrícolas e madeira, a bioenergia possui a vantagem de não aumentar as emissões líquidas de CO₂, uma vez que o carbono liberado durante sua queima é compensado pelo que foi absorvido durante o crescimento da biomassa. Com a capacidade de ser convertida em calor, eletricidade e combustíveis, a bioenergia oferece uma solução promissora para atender à crescente demanda energética de forma sustentável (Colpani *et al.*, 2024).

A torrefação é um processo termoquímico que ocorre em temperaturas entre 200 e 300°C na ausência de oxigênio. Ela vem sendo explorada como uma solução para melhorar a qualidade da biomassa antes do seu uso em processos termoquímicos de conversão de energia. A torrefação reduz a umidade e os compostos voláteis, resultando em uma biomassa mais seca, com maior concentração de carbono e conteúdo energético (Medic, 2012; Sukiran *et al.*, 2017; Grycova *et al.*, 2021). Além disso, a torrefação aumenta a densidade energética, hidrofobicidade, poder calorífico e carbono fixo da biomassa, reduzindo os custos de transporte e armazenamento e os riscos de decomposição microbiana (Baroni *et al.*, 2016).

Lopes e colaboradores (2022) relataram um aumento significativo no poder

calorífico superior (PCS) da fibra de coco, que passou de $17,7 \text{ MJ kg}^{-1}$ na amostra bruta para $20,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ na amostra torrefada, acompanhada de um aumento no teor de carbono fixo, que subiu de 17,5% para 24,0%. Uma mesma tendência é observada nos estudos de Xia e colaboradores (2022) que observaram uma elevação no PCS da espiga de milho, que aumentou de $18,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ na amostra bruta para $23,11 \text{ MJ kg}^{-1}$ na torrefada, além de um crescimento na densidade energética, que passou de 1 para 1,25. Saravanan e colaboradores (2023), destacam que a conversão termoquímica da biomassa pode gerar diversos bioprodutos, como biocarvão, biogás, gás de síntese e bio-óleo. Eles podem ser aplicados na geração de energia, síntese de produtos químicos ou conversão em combustíveis para transporte.

Este trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros ótimos para a torrefação da biomassa residual do caroço de tucumã, visando maximizar sua densidade energética e minimizar o teor de umidade, tornando-a uma fonte de bioenergia mais eficiente e sustentável.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar o potencial energético dos resíduos brutos e torrefados do caroço do tucumã mediante estudo térmico e de decomposição termogravimétrica em pirólise.

2.2 Específicos

- Determinar a temperatura ideal para a torrefação, avaliando o processo em diferentes temperaturas (210, 240, 270 e 310°C) com um tempo de residência fixo de 30 minutos;
- Avaliar o potencial da biomassa através da análise imediata (umidade, carbono volátil, carbono fixo e cinzas) e poder calorífico superior;
- Determinar as quantidades de extrativos e hemiceluloses presentes na biomassa amazônica através da análise química;
- Avaliar a eficiência da torrefação por meio dos cálculos do rendimento de massa e energia como indicadores do processo;
- Avaliar o perfil de degradação térmica das amostras por pirólise padronizada e simulada em analisador termogravimétrico e identificar emissão de gases por espectrometria de massas;
- Avaliar a cinética da pirólise (energia de ativação, fator pré-exponencial) utilizando o método linear de Flynn-Wall-Ozawa e o método não-linear de Vyazovkin;
- Estimar propriedades termodinâmicas (variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e variação de entropia) entre os intervalos de conversão da pirólise ativa.

Este trabalho resultou na publicação do artigo:

LIMA, V. M.; SANTOS, V. O.; COLPANI, D.; ARAUJO, R. O.; TEIXEIRA, L. L.; SANTOS, J. L.; ... & DE SOUZA, L. K. C. Torrefaction of tucuma residual biomass: kinetic analysis and energy enhancement. *Emergent Materials*, p. 1-14, 2024. <https://doi.org/10.1007/s42247-024-00838-3>

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa como fonte de Energia Renovável

Araújo e colaboradores (2024) definem a biomassa como todo material orgânico produzido por fotossíntese ou derivado dela, composto por fases orgânicas e inorgânicas. As principais fases incluem matéria orgânica, como celulose, hemicelulose e lignina, enquanto a parte inorgânica contém minerais como carbonatos e silicatos. Biomassa abrange resíduos florestais, agrícolas, aquáticos e urbanos, excluindo derivados petroquímicos e fósseis. Essa diversidade de constituintes permite sua utilização tanto como fonte renovável de energia quanto em diversas aplicações industriais sustentáveis, como a produção de biocombustíveis, bioquímicos e bioprodutos, além de seu emprego nas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia e na fabricação de fertilizantes e rações animais. Ela desempenha um papel essencial na matriz energética, oferecendo uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. A energia gerada a partir da biomassa é considerada "carbono neutro", pois o carbono emitido durante sua combustão já havia sido previamente absorvido pelas plantas via fotossíntese, promovendo um ciclo fechado de carbono (Mignogna *et al.*, 2024).

A importância da biomassa no cenário energético global está aumentando à medida que a busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis se intensifica. Em 2022, a bioenergia moderna representou cerca de 55% de toda a energia renovável produzida globalmente, sendo responsável por aproximadamente 6% da oferta total de energia mundial (IEA, 2023). No Brasil, de acordo com dados de 2024 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 84,25% da matriz elétrica é composta por fontes renováveis, enquanto 15,75% são de fontes não renováveis (incluindo 1% de energia nuclear). Atualmente, as três maiores fontes renováveis da matriz elétrica brasileira são as usinas hidrelétricas, que correspondem a 55% da geração, seguidas pela energia eólica (14,8%), solar (6,05%) e pela biomassa, que representa 8,4%. Entre as fontes não renováveis, o gás natural contribui com 9%, o petróleo com 4%, o carvão mineral com 1,75% e a energia nuclear com 1% (Figura 1) (ANEEL, 2024). Esse cenário de diversificação é, em parte, resultado da necessidade de reduzir a dependência de uma única fonte de energia com consequente aumento da segurança energética nacional em períodos de seca (ANEEL, 2024).

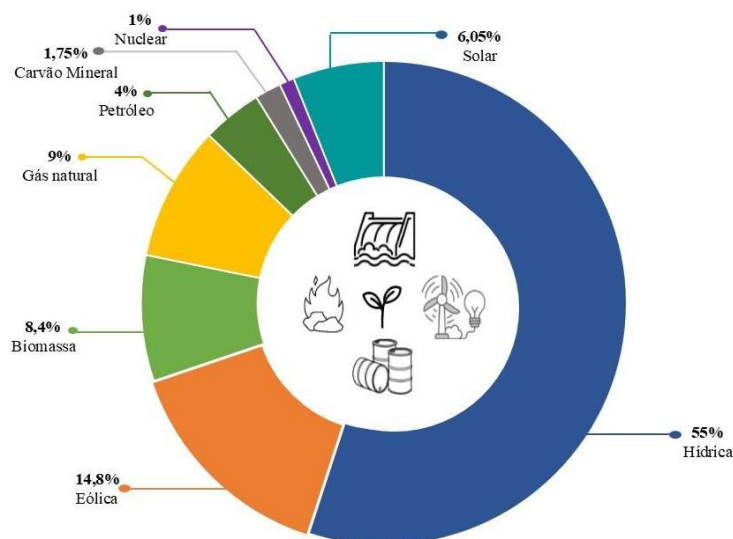


Figura 1. Dados da matriz elétrica do Brasil adaptado de ANEEL, 2024.

A biomassa pode ser convertida em várias formas de energia. Os principais métodos de conversão incluem processos termoquímicos (combustão, gaseificação e pirólise) transformam a celulose, a hemicelulose e a lignina em energia. Adicionalmente, a biomassa é uma fonte de energia despachável, o que significa que sua geração pode ser ajustada conforme a demanda. Essa flexibilidade permite que a biomassa complemente fontes de energia variáveis, como a energia solar e eólica, assegurando maior estabilidade na matriz energética (Lackner *et al.*, 2024; Araújo *et al.*, 2024).

3.2 Componentes da biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por três componentes orgânicos: celulose, hemicelulose e lignina, cada um desempenhando papéis específicos na estrutura e nas propriedades da biomassa (Park *et al.*, 2023).

A celulose, a fração mais abundantes, é composta por cadeias lineares de glicose altamente cristalinas, conferindo resistência estrutural à biomassa e representando cerca de 40 a 55% em massa (Araújo *et al.*, 2022). A celulose, caracterizada como um polímero de glicose com ligações β -1,4-glicosídicas e com fórmula $[C_6H_{10}O_5]_n$, interage através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que contribui para sua estabilidade química e estrutura cristalina (Figura 2). No entanto, essas ligações glicosídicas tendem a ser instáveis em ambientes ácidos ou sob altas temperaturas (Park *et al.*, 2023;

Yogalakshmi *et al.*, 2022). A celulose é decomposta para temperaturas na faixa de 275-350 °C (Chen *et al.*, 2010).

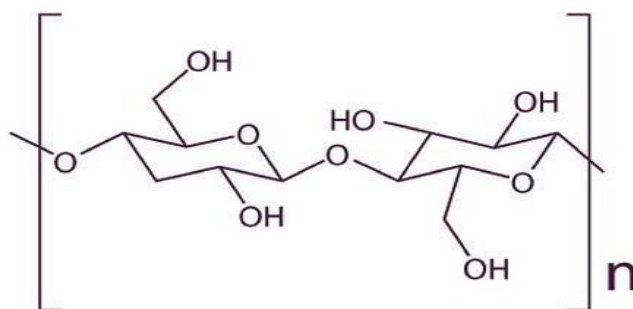


Figura 2. Representação da estrutura da celulose adaptado de Yogalakshmi e colaboradores (2022). Licença Elsevier: 5885020843410.

A hemicelulose representa entre 15 a 35% em massa (Araújo *et al.*, 2022). É uma mistura heterogênea de polissacarídeos ramificados, como xilanas e glucuronoxilanas, que conferem maior flexibilidade à biomassa. Este componente funciona como uma "cola", pois envolve as fibras de celulose e atua como um elo de ligação entre a celulose e a lignina (Araújo *et al.*, 2022). A hemicelulose é formada por açúcares de seis e cinco carbonos, incluindo arabinose, xilose, manose, galactose e glicose (Figura 3) (Park *et al.*, 2023). A decomposição da hemicelulose ocorre na faixa de 220-315°C (Yogalakshmi *et al.*, 2022). Enquanto a celulose tem uma estrutura cristalina resistente à hidrólise, a hemicelulose é amorfa, com pouca resistência física (Dhyany e Bhaskar, 2018).

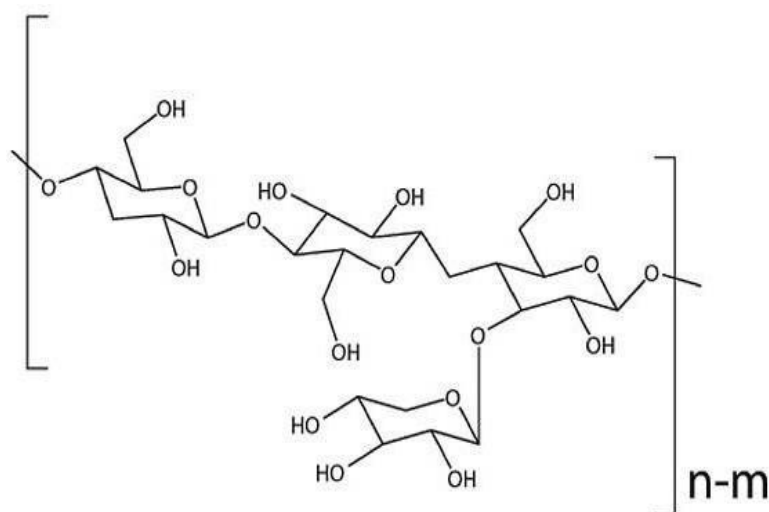


Figura 3. Representação da estrutura da hemicelulose adaptado de Yogalakshmi e colaboradores (2022). Licença Elsevier: 5885020843410.

A lignina é um polímero aromático complexo que preenche o espaço entre as fibras de celulose e hemicelulose, conferindo rigidez à biomassa e proteção contra a degradação microbiana. Sua concentração na biomassa varia de 18% a 35% em massa, e essa variação influencia diretamente o potencial energético das espécies (Araújo *et al.*, 2022). Em relação à celulose e hemicelulose, a lignina apresenta menos matéria volátil e maior quantidade de carbono fixo, além de um teor de cinzas mais elevado (Park *et al.*, 2023). Estruturalmente, a lignina é composta por unidades de fenilpropano interligadas, formando uma matriz tridimensional amorfa e altamente polimérica, com até 10.000 unidades, que oferece grande resistência à despolimerização química e bioquímica (Figura 4) (Araújo *et al.*, 2022; Dhyany e Bhaskar, 2018). Sua decomposição ocorre numa faixa de temperatura extensa de 200 a 900°C (Santos *et al.*, 2022).

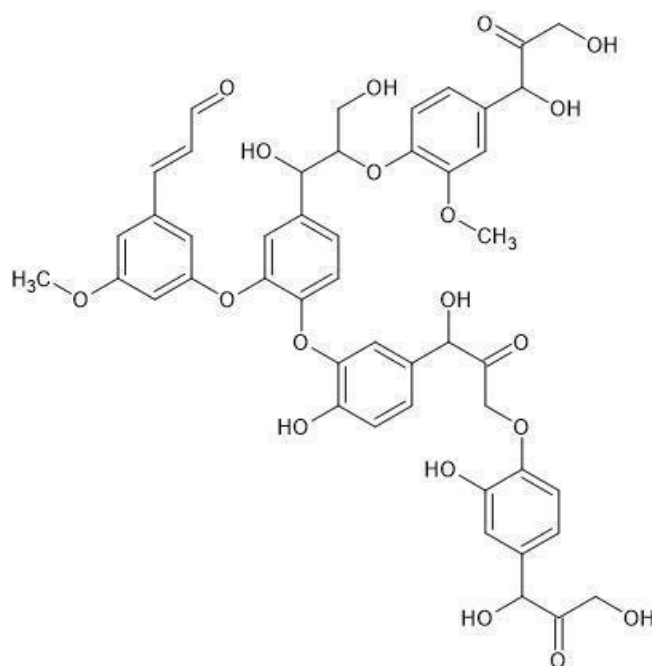


Figura 4. Representação da estrutura da lignina

3.3 Processos de conversão da biomassa

A biomassa muitas das vezes requer pré-tratamento para superar limitações como baixa densidade energética, alto teor de umidade, dificuldade de moagem e baixa resistência à decomposição biológica. Essas características tornam o manuseio, armazenamento e transporte da biomassa desafiadores, restringindo seu uso em larga escala (Xia *et al.*, 2022). Métodos de conversão bioquímica e termoquímica são aplicados para transformá-la em produtos.

São exemplos de processos termoquímicos: a pirólise, a combustão, a gaseificação, a liquefação e a torrefação. Processos bioquímicos incluem a fermentação

alcoólica e a digestão anaeróbica (Tian *et al.*, 2020). Quando os resíduos orgânicos são decompostos por processos termoquímicos ou bioquímicos, a energia armazenada nas ligações químicas é convertida em calor (Mignogna *et al.*, 2024).

A pirólise, por exemplo, envolve a decomposição da biomassa na ausência de oxigênio, produzindo bio-óleo, biocarvão e gases. A pirólise pode ser lenta (abaixo de 500°C, favorecendo o biocarvão) ou rápida (entre 500 e 900°C, maximizando a produção de bio-óleo). O bio-óleo enfrenta limitações, como o alto teor de oxigênio, demandando aprimoramentos tecnológicos para aumentar sua viabilidade econômica (Mignogna *et al.*, 2024). O biocarvão pode ser empregado como combustível sólido. Enquanto a combustão, amplamente utilizada na geração de calor e eletricidade, libera gases como NO₂ e CO₂, sendo necessário o controle rigoroso de emissões para minimizar impactos ambientais (Ong *et al.*, 2020; Colpani *et al.*, 2022).

A gaseificação é um processo que envolve a oxidação parcial de matéria carbonácea em temperaturas acima de 800°C, a convertendo em gás de síntese (syngas). Esse gás pode ser utilizado para gerar eletricidade em turbinas a gás, motores, e células de combustível, além de ser aplicado na produção de biocombustíveis por síntese *Fischer-Tropsch*. Além de ser uma tecnologia eficiente, com baixa emissão de poluentes e alta flexibilidade quanto ao tipo de biomassa processada (Lackner *et al.*, 2024).

Outro processo termoquímico de destaque é a liquefação hidrotérmica (HTL), que transforma biomassa úmida em bio-óleo sob altas pressões e temperaturas entre 200 e 400°C, sem a necessidade de secagem prévia da biomassa. Embora o rendimento de bio-óleo seja menor em comparação à pirólise (20-55%), o produto da HTL possui qualidade superior devido ao menor teor de oxigênio, podendo ser refinado para produção de combustíveis líquidos (Mignogna *et al.*, 2024).

A torrefação é realizada em temperaturas entre 200 e 300°C e consiste em um processo de pré-tratamento da biomassa que aumenta sua densidade energética, melhora sua hidrofobicidade e facilita seu armazenamento e transporte. Esse processo reduz as emissões de gases de efeito estufa e melhora a eficiência de conversão energética, pois, ao aquecer a biomassa em uma atmosfera controlada, ela perde umidade e compostos voláteis, tornando-se mais densa e energética. Isso resulta em uma combustão mais limpa e eficiente, com menor produção de CO₂ e outros poluentes durante o uso como combustível. A biomassa torrefada é amplamente utilizada em processos como

gaseificação, combustão e pirólise. Seu valor calorífico pode atingir de 14 a 30 MJ kg⁻¹, quase equivalente ao carvão mineral, que apresenta valores entre 25 a 35 MJ kg⁻¹ (Mignogna et al., 2024; Grycova et al., 2021).

Durante a torrefação da biomassa ocorrem reações como despolimerização, quebra de cadeias laterais, abertura de anéis, policondensação e carbonização, principalmente envolvendo hemicelulose e celulose. Essas reações destroem a estrutura da hemicelulose facilitando a moagem e aumentando sua densidade energética (Xia et al., 2022).

No campo dos processos bioquímicos, a fermentação alcoólica é uma das vias mais exploradas, convertendo açúcares presentes na biomassa lignocelulósica em etanol com a ajuda de microrganismos, como leveduras, em condições anaeróbicas. Para que a fermentação ocorra, é necessário um pré-tratamento da biomassa para quebra da lignina e liberação dos polissacarídeos, que, por sua vez, são convertidos em açúcares fermentáveis. O etanol produzido tem ampla aplicação como biocombustível, sendo utilizado principalmente no setor de transportes (Mignogna et al., 2024).

Esses processos de conversão da biomassa listados na tabela 1 representam alternativas para a produção de energia limpa e renovável, além de contribuir para a redução de emissões de gases de efeito estufa.

Tabela 1. Produtos obtidos a partir de diferentes processos de conversão.

Processo de Conversão	Rota	Produtos	Ref.
Termoquímica	Combustão	Calor, eletricidade	Santos et al., 2020
	Pirólise	Bio-óleo, biogás e biocarvão	Mignogna et al., 2024
	Liquefação Hidrotérmica	Bio-óleo	Mignogna et al., 2024
	Torrefação	Biocarvão	Xia et al., 2022

	Gaseificação	Gás de síntese (syngas)	Lackner et al., 2024
Bioquímica	Fermentação Alcoólica	Bioetanol	Mignogna et al., 2024
	Digestão anaeróbia	Biogás (CH ₄ , CO ₂)	Mignogna et al., 2024

3.3.1 Estudos sobre torrefação de biomassa: Resultados e comparações

A torrefação tem se mostrado um processo promissor para o aprimoramento das propriedades físico-químicas de diversos tipos de biomassa, como uma maior eficiência de combustão, aumento da densidade energética e redução das emissões de gases de efeito estufa.

Khairy e colaboradores (2024) observaram que a torrefação da casca de feijão e dos talos de gergelim resultou em uma redução de 32,74% e 29,02% no rendimento de massa, respectivamente. Essa redução ocorre devido à degradação térmica de componentes voláteis da biomassa, concentrando os constituintes energéticos no material remanescente. Além disso, o processo diminuiu a quantidade de oxigênio em 48,87% e 61,3%, o que é benéfico, pois reduz a presença de grupos funcionais oxigenados, tornando o biocarvão mais hidrofóbico e termicamente estável. O poder calorífico da casca de feijão aumentou de 14,99 para 17 MJ kg⁻¹ e o dos talos de gergelim de 18,05 para 21,2 MJ kg⁻¹, indicando uma maior densidade energética e, consequentemente, um combustível mais eficiente. Por fim, a torrefação elevou o teor de carbono fixo do biocarvão em 55,1% e 39,91%, o que melhora a combustibilidade e a estabilidade térmica do material, tornando-o mais adequado para aplicações energéticas.

Outro estudo relevante é o de Tian e colaboradores (2020), que fizeram um estudo com a espiga de milho e identificou uma redução no conteúdo de oxigênio 44,44 da amostra bruta para 14,44 para a amostra com maior temperatura de torrefação (300°C), com diminuição de matéria volátil de 85,72 a 37,80, aumento do carbono fixo de 9,41 a 49,98, PCS de 18,66 a 28,09 MJ kg⁻¹. Embora o rendimento de massa tenha diminuído de 81,28% para 36,05%, o que indica uma maior perda de biomassa, o aumento no poder calorífico superior (PCS) e no teor de carbono fixo sugerem que a biomassa torrefada

retém mais energia por unidade de massa. Isso torna a biomassa mais densa energeticamente, o que melhora sua eficiência no uso como combustível.

Em termos de impacto ambiental, pesquisas indicam que a torrefação pode diminuir significativamente as emissões de carbono em comparação com a combustão direta de biomassa bruta, melhorando a eficiência da combustão e reduzindo a liberação de gases de efeito estufa (Campos *et al.*, 2021). Esse efeito ocorre porque a torrefação remove compostos voláteis ricos em oxigênio e reduz a proporção de hidrogênio e oxigênio na biomassa, resultando em um material mais semelhante ao carvão mineral, porém com menor emissão de poluentes.

A biomassa torrefada, além de apresentar uma maior densidade energética, emite menos poluentes e partículas, o que se traduz em um menor impacto ambiental durante sua combustão. Isso ocorre porque o processo elimina parte dos compostos orgânicos voláteis que, na combustão direta da biomassa bruta, contribuem para a formação de material particulado e compostos orgânicos voláteis reativos. Assim, a queima da biomassa torrefada é mais completa e eficiente, reduzindo a liberação de CO₂ por unidade de energia gerada.

Estudos específicos de Campos e colaboradores (2021) discutem a utilização da biomassa torrefada como substituto do coque em processos industriais, como a injeção em alto-forno. Esse estudo observou que a substituição parcial ou total do coque por biomassa torrefada reduz a dependência de combustíveis fósseis e contribui para a mitigação das emissões industriais. Além disso, a menor emissão de CO₂ ocorre porque parte do carbono presente na biomassa é de origem renovável, fazendo com que seu impacto líquido no ciclo do carbono seja reduzido. O estudo também destacou os benefícios econômicos e ambientais, como a geração de créditos de carbono, que podem incentivar a adoção dessa alternativa sustentável em processos industriais de larga escala.

Silveira e colaboradores (2024) otimizaram a torrefação de sementes de pequi, obtendo um aumento no conteúdo energético e uma redução significativa nas emissões de CO₂, comparado ao uso de diesel. A otimização melhorou a qualidade do biochar, reduzindo emissões e requisitos energéticos. O estudo identificou como condição operacional ideal uma temperatura de 264°C por 31 minutos.

Esses estudos destacam a eficácia da torrefação na melhoria das propriedades físico-químicas da biomassa, evidenciando seu potencial como alternativa viável para a

produção de energia sustentável. Através da torrefação, diversos tipos de biomassa residual – como o caroço de tucumã – podem ser aprimorados, resultando em um melhor desempenho energético e em menores emissões de gases de efeito estufa. Na Tabela 2, apresenta-se uma comparação entre as propriedades da biomassa bruta e da biomassa torrefada, resumindo os benefícios obtidos a partir dos resultados dos estudos de Khairy *et al.* (2024), Tian *et al.* (2020), Campos *et al.* (2021) e Silveira *et al.* (2024).

Tabela 2. Comparação das propriedades da biomassa bruta versus biomassa torrefada.

Propriedade	Biomassa Bruta	Biomassa Torrefada
<i>Teor de Umidade</i>	Alto (absorve umidade facilmente)	Baixo (mais estável e hidrofóbica)
<i>Poder Calorífico (PCS)</i>	Menor (devido ao alto teor de umidade e oxigênio)	Maior (concentração de carbono fixo e remoção de compostos voláteis)
<i>Matéria Volátil</i>	Alta (libera mais gases durante a queima, gerando fumaça e poluentes)	Menor (queima mais limpa, com menos compostos orgânicos voláteis)
<i>Carbono Fixo</i>	Geralmente baixo	Aumentado (maior densidade energética)
<i>Densidade Aparente</i>	Baixa (estrutura menos compacta)	Maior (concentração de massa e redução de volume após perda de voláteis)
<i>Emissões de Poluentes</i>	Mais elevadas (alta liberação de compostos orgânicos e CO ₂)	Reduzidas (combustão mais eficiente e menor liberação de gases de efeito estufa e particulados)

3.4 Potencial Energético dos Resíduos do Fruto do Tucumã

A região Amazônica possui uma variedade de frutos com potencial econômico. Entre estes, o tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), também conhecido como tucumã-do-amazônia, destaca-se por seu valor nutricional e pelo uso crescente em produtos alimentícios regionais, como sanduíches, cremes e sorvetes. O fruto, caracterizado por sua polpa amarela e oleosa, contém altos teores de β -caroteno e é amplamente cultivado nos estados do Amazonas, Acre, Pará, Rondônia e Roraima (Kieling *et al.*, 2021).

Cada palmeira de tucumã pode produzir cerca de 50 kg de frutos por ano, com produtividade estimada entre 13,9 e 20 toneladas anuais. Esse elevado rendimento torna sua exploração relevante do ponto de vista econômico, especialmente para pequenos produtores das regiões Norte e Nordeste do Brasil (Mendonça *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2022).

No entanto, o descarte inadequado dos resíduos do fruto, como os caroços, representa um desafio ambiental. Estudos estimam que as sementes correspondem a cerca de 35,48% da massa total do fruto, gerando toneladas de resíduos anualmente. Quando não reaproveitados ou compostados adequadamente, esses resíduos podem causar impactos ambientais (Araújo *et al.*, 2022).

Pesquisas de Maia *et al.* (2020) e Kieling *et al.* (2019) mostram que o caroço do tucumã é uma estrutura lenhosa, de coloração quase preta, que envolve uma amêndoa branca e dura, recoberta por uma película parda. A polpa externa apresenta coloração amarelo-alaranjada e alta oleosidade, com massa média de 30 gramas por fruto. Esses estudos apontam que a composição do caroço possui potencial para aplicações energéticas e industriais, como a produção de biocombustíveis, caso seu aproveitamento seja realizado de forma adequada.

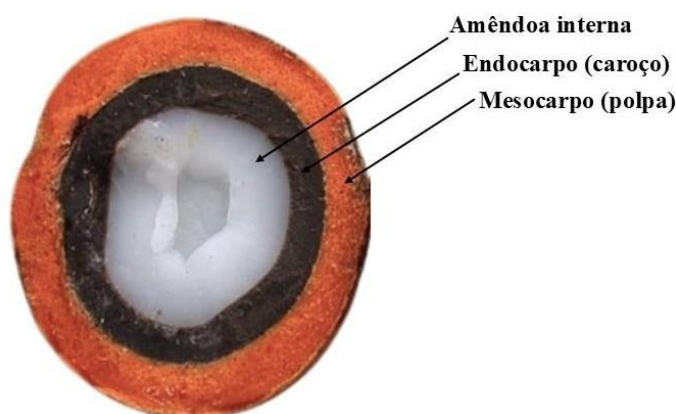


Figura 5. Características do Fruto do tucumã em corte transversal.

3.5 Estudos cinéticos e termodinâmicos

A otimização do processo de torrefação depende de uma análise detalhada das propriedades cinéticas e termodinâmicas, fundamentais para ajustar as condições de operação e maximizar a eficiência energética. Entre os principais parâmetros cinéticos, destaca-se a energia de ativação (E_a), que indica a energia mínima necessária para iniciar a decomposição da biomassa. O fator de frequência, ou fator pré-exponencial, representa a frequência de colisões entre moléculas durante a reação química, facilitando a formação de produtos. Ambos os parâmetros são comumente obtidos por métodos não-isotérmicos, como o Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VZ), que utilizam dados de termogravimetria para calcular a E_a em diferentes taxas de aquecimento.

O método FWO é amplamente utilizado por permiti estimar a energia de ativação sem conhecer previamente o mecanismo de decomposição (Flynn e Wall *et al.*, 1966). Já o método VZ, considerado mais preciso para sistemas complexos, ajusta a E_a ao longo da decomposição, oferecendo uma visão mais detalhada das reações múltiplas, como as que ocorrem durante a torrefação de biomassa (Vyazovkin *et al.*, 2011).

Além dos parâmetros cinéticos, as propriedades termodinâmicas desempenham um papel decisivo na avaliação da eficiência térmica do processo. A variação de entalpia (ΔH) indica o calor absorvido ou liberado durante a decomposição da biomassa, sendo essencial para prever a viabilidade energética do processo. Valores negativos de ΔH refletem processos exotérmicos, enquanto valores positivos indicam processos endotérmicos. A entropia (ΔS), que mede o grau de desordem do sistema, tende a

diminuir durante a torrefação, indicando uma maior organização molecular e uma maior densidade energética do material resultante. A energia livre de Gibbs (ΔG) é utilizada para avaliar a espontaneidade do processo, onde valores negativos ΔG indicam que o processo é espontâneo sob as condições testadas, permitindo avaliar se o processo de torrefação requer mais ou menos energia para ocorrer, auxiliando na escolha dos parâmetros operacionais mais eficientes (Zhang *et al.*, 2023).

A compreensão desses parâmetros permite otimizar a conversão da biomassa em bioenergia e melhorar a eficiência de processos térmicos, como a produção de biocarvão. Estudos cinéticos, como os realizados por Patil e Ku (2022), destacam que a torrefação e a pirólise de diferentes tipos de madeira apresentam variações significativas na E_a , influenciando a complexidade da decomposição e a qualidade dos produtos obtidos, como bio-óleos e carvão. Lopes e colaboradores (2022) também observaram que a torrefação altera a composição química da biomassa ao promover a decomposição térmica de seus principais componentes orgânicos, como celulose, hemicelulose e lignina, afetando seus parâmetros cinéticos e melhorando as características dos produtos finais.

Adicionalmente, pesquisas como a de Santos e colaboradores (2020) demonstraram a importância da análise termodinâmica ao investigarem a degradação térmica de sementes de açaí. Utilizando métodos isoconversionais, como FWO e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), foi possível determinar os parâmetros cinéticos e calcular a entalpia, energia livre de Gibbs e entropia da biomassa, evidenciando seu potencial como matéria-prima para bioenergia.

Dessa forma, o estudo integrado dos aspectos cinéticos e termodinâmicos oferece uma abordagem completa para a otimização de processos térmicos, auxiliando na escolha de parâmetros operacionais que maximizam a eficiência e a sustentabilidade na conversão de biomassa em bioenergia.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras

As amostras de caroço do tucumã usadas neste estudo foram coletadas no Mercado Municipal Adolpho Lisboa, localizado na cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. Todas as amostras de biomassa foram moídas em um moinho de facas, peneiradas em

peneiras de malha 80 mesh (padrão Tyler) da marca Granutest e, em seguida, secas a 105 °C por 24 horas.

4.2 Torrefação das amostras

O processo de torrefação das amostras de caroço tucumã foi realizado em forno tubular (TF55035C-1), da marca *Thermo Scientific* (Figura 6). 1g da amostra de biomassa foi colocada em um cadinho de alumina, sob atmosfera de N₂, a uma taxa de aquecimento de 15°C min⁻¹ até atingir a temperatura de torrefação desejada (210, 240, 270 e 310 °C), e foi mantida por 30 min de permanência conforme Tian e colaboradores (2020).



Figura 6. Forno tubular utilizado no processo de torrefação.

A amostra torrefada foi armazenado em dessecador para análises imediatas, termogravimétrica (TG) e análise elementar. As amostras foram designadas da seguinte maneira: "TUC" refere-se a biomassa tucumã, seguida pelas temperaturas de carbonização às quais foram submetidas, sendo estas 210, 240, 270 e 310 °C. Exemplo: TUC210 significa tucumã torrefado a 210 °C.

4.3 Caracterização físico-química

As análises químicas foram realizadas de acordo com as normas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), com modificações, das quais especificamente a TAPPI T-204 cm-97 para análise de teor de extrativos, TAPPI T-222 om-02 para análise de teor de lignina e para a análise do teor de holocelulose utilizando o método clorito de Wise. Enquanto os teores de umidade, cinzas, carbono volátil e

carbono fixo foram obtidos de acordo com o procedimento da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). O poder calorífico superior (PCS) foi calculado usando a correlação de Parikh e colaboradores (2005), conforme calculado na Equação 1:

$$PCS = 0,3536CF + 0,1559MV - 0,0078CZ \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Onde o CF é teor de carbono fixo, MV é o teor de matéria volátil e CZ o teor de cinzas.

O rendimento em massa (RM) e o rendimento de energia (RE) foram calculados usam as equações seguintes:

$$RM(\%) = \frac{\text{massa da amostra torrefada}}{\text{massa da amostra bruta}} \times 100\% \quad (2)$$

$$RE(\%) = \text{rendimento em massa} \times \frac{PCS \text{ torrefado}}{PCS \text{ bruto}} \quad (3)$$

A reatividade da pirólise da biomassa foi quantificada usando o índice abrangente de pirólise (IPA) ($10^{-4}\% / (\text{min } ^\circ\text{C}^2)$) e é determinada usando a seguinte fórmula (Xia et al., 2022):

$$IPA = \frac{D_{max}}{T_{max} (T_f - T_i)}, \text{ sendo } T_f = 2 \times T_{max} - T_i \quad (4)$$

Onde Dmax é a maior taxa de perda de massa (%/min) referente ao pico de celulose, com base nos gráficos DTG, Tmax é a temperatura correspondente. O Ti é a temperatura correspondente do início da pirólise e o Tf é a temperatura correspondente do final da pirólise.

4.4 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria acoplada à espectrometria de massa (TG/MS)

O analisador térmico modelo DTG-60H da marca *Shimadzu Company* foi usado para estudos deste trabalho (Figura 7). Para todas as análises foram utilizados cerca de (10 ± 1 mg) de amostra em um cadinho de alumina e aquecido na faixa de 30 a 900 °C,

sob atmosfera de gás N₂ com fluxo de 150 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Figura 7. Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H.

Com base na análise das curvas (DTG) foram selecionadas para o estudo cinético e termodinâmico as amostras que apresentaram menor intensidade de perda de massa associada à hemicelulose e o maior pico de decomposição térmica característico da celulose. A seleção visou possibilitar a comparação direta dessas amostras com as amostras *in natura*.

Logo, os novos experimentos foram realizados em duplicata com as amostras brutas e torrefadas a 240°C com diferentes razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹. Os dados obtidos foram utilizados para análise cinética. A evolução do gás durante a pirólise foi realizada via termogravimetria acoplada à espectrometria de massa (TG/MS) usando um analisador térmico simultâneo (STA 449 F1, Netzsch) acoplado a um espectrômetro de massa (QMS 403 C, Netzsch). Os ensaios foram realizados em atmosfera inerte utilizando uma vazão de 35 mL min⁻¹ de nitrogênio (N₂), fonte de ionização de elétrons de 70 eV. A análise iniciou em temperatura ambiente (cerca de 25 °C) e houve aquecimento até 900 °C em uma taxa de 10 °C min⁻¹. Para evitar a condensação dos gases liberados ou contaminação, as linhas capilares de transferência foram isoladas e aquecidas a 300°C.

4.5 Análise elementar

A análise do teor de carbono e enxofre foi realizada com o equipamento ELTRA, modelo CS 2000. O procedimento envolveu a combustão da biomassa em um forno de indução a uma temperatura de 2000°C, com um fluxo de oxigênio de 180 L h⁻¹. Para

acelerar a reação de combustão, foram utilizados catalisadores, como tungstênio e ferro. Durante a combustão, os gases liberados, como SO₂ e CO₂, foram capturados e analisados por absorção infravermelha, permitindo a quantificação precisa dos teores de carbono e enxofre presentes nas amostras.

4.6 Análise cinética

Durante o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica ocorrem simultaneamente milhares de reações complexas, no qual é impossível determinar de forma precisa um único mecanismo (Santos *et al.*, 2022).

Vyazovkin e Wight (1999) em seus estudos afirmam que para analisar a cinética da reação de decomposição das amostras durante a pirólise, a zona de pirólise ativa é dividida em intervalos de conversão α , utilizando a perda de massa global que define o grau de conversão (α), conforme a Equação 5.

$$\alpha = \frac{m_{inicial} - m_t}{m_{inicial} - m_{final}} \quad (5)$$

Onde, $m_{inicial}$, m_t e m_{final} são a massa inicial, massa a uma temperatura específica e massa final na temperatura final, respectivamente.

Assumindo que a conversão de matérias-primas em produtos é uma reação de etapa única, pode-se usar a equação de Arrhenius para estimar a energia de ativação. Onde, a equação de Arrhenius expressa a constante de velocidade da reação, $k(T)$, dependente da reação com a temperatura.

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (6)$$

Onde A , E_a , R , T referem-se ao fator pré-exponencial (min⁻¹), energia de ativação (J mol⁻¹), constante universal do gás (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), temperatura absoluta (K), respectivamente.

A taxa de decomposição térmica pode ser expressa como, Eq. (7).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (7)$$

Onde (α) , $f(\alpha)$ e $k(T)$ são o grau de conversão, a função do mecanismo de reação e a constante da taxa de reação dependente da temperatura, respectivamente.

Combinando as Equações 6 e 7, podemos obter uma equação como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (8)$$

De acordo com a reação cinética a conversão pode ser expressa em função da temperatura, a qual depende da razão de aquecimento constante, β é a taxa de aquecimento e pode ser definido como $(\beta) = \frac{dT}{dt}$, assim a taxa de decomposição térmica pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \times \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (9)$$

De acordo com as Eqs. (8) e (9), podemos obter:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (10)$$

Integrando ambos os lados da Equação 10, com o grau de conversão inicial $\alpha=0$ e $T = T_0$, temos a seguinte equação:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right)} dT = \frac{AE_\alpha}{\beta R} p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (11)$$

onde, $g(\alpha)$ é a função integral de conversão (α) e a $p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ não tem solução exata, por isso é resolvido por aproximações numéricas, no qual este estudo irá utilizar os modelos isoconvencionais Ozawa-Flynn-Wall (FWO) e Vyazovkin (VZ) para estimar a energia de ativação (E_α) e o fator pré-exponencial (A) da biomassa residual do caroço do tucumã. E partir desses dados foram calculados os parâmetros termodinâmicos.

4.6.1 Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método de FWO é um método de conversão integral obtido a partir da aproximação de Doyle para determinar a energia de ativação (E_α), possui uma precisão superior a 95% (Tian *et al.*, 2020). De acordo com a Equação (12) (Vyazovkin *et al.*, 2011):

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (12)$$

A E_α foi determinada a partir da inclinação da reta obtida do gráfico linear $\ln \beta$ vs $1/T$.

4.6.2 Método Vyazovkin

O método Vyazovkin permite estimar com precisão a E_α da biomassa, que é calculada minimizando a seguinte função objetivo, Ω , Equação 12, aplicando a ferramenta de otimização SOLVER do Microsoft Excel Office 365.

$$\Omega(E_{\alpha}) = \min \left\{ \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \frac{\beta_j I(E_{\alpha}, T_{\alpha, j})}{\beta_i I(E_{\alpha}, T_{\alpha, i})} \right\} \quad (13)$$

Foram consideradas todas as razões de aquecimento (β), sabendo que $I(E_{\alpha}, T_{\alpha, i}) = \left(\frac{E_{\alpha}}{R}\right) p(x)$ e i e j são números das taxas de aquecimento. E para solucionar $p(x)$ foi utilizada aproximação Senum-Yang de oitava ordem, onde $x = \left(\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)$, como segue na Equação 14:

$$p(x) = \left(\frac{\exp(-x)}{x}\right) \left(\frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (14)$$

4.7 Fator pré-exponencial e parâmetro termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH), variação de energia de Gibbs (ΔG) e mudanças de entropia (ΔS) foram calculadas a partir dos dados da análise termogravimétrica. As equações usadas são:

$$\Delta H = E_{\alpha} - RT \quad (15)$$

$$\Delta G = E_{\alpha} + R \cdot T_m \cdot \ln \left(\frac{K_B \cdot T_m}{h \cdot A} \right) \quad (16)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (17)$$

Onde K_B e h são as constantes de Boltzmann ($1,3819 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) e Planck ($6,6269 \times 10^{-34} \text{ Js}$) respectivamente, T_m é temperatura de pico máxima (Kelvin) observada na DTG. Além disso, o fator pré-exponencial (A). Pode ser calculado de acordo com a seguinte forma (Vyazovkin *et al.*, 2011):

$$A = \frac{[\beta \cdot E_a \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)}]}{(R \cdot T_m^2)} \quad (18)$$

A E_a tanto o fator pré-exponencial tem como base a temperatura máxima de pico a partir do gráfico DTG. Os valores de energia de ativação utilizadas correspondem ao método Vyazovkin e as temperaturas de pico (T_m) corresponde a taxa de aquecimento $\beta = 10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (Vyazovkin *et al.*, 2011).

4.8 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro FTIR das amostras foram determinadas usando um espectrofotômetro de marca *Agilent*, modelo Cary 630, com dispositivo de ATR com cristal de diamante (C) e faixa de número de onda entre $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Utilizando uma resolução de 8 cm^{-1} e 128 varreduras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades físico-químicas da biomassa residual caroço do tucumã bruta e torrefado

Na tabela 3 abaixo, observa-se uma tendência de diminuição do rendimento em massa do caroço do tucumã torrefado. Para a temperatura de 210 °C o rendimento mássico foi de 92% enquanto para a temperatura de 310 °C o rendimento alcançado foi 52% com tempo de permanência de 30 min. A massa perdida em ambas as temperaturas de torrefação é atribuída à desvolatilização da hemicelulose seguida pela termod decomposição leve de celulose (Tian *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2022). Ou seja, durante o processo de torrefação predominam as reações de clivagem de bandas glicosídicas, de desmetoxilação e desacetilação (Mei *et al.*, 2024). A lignina, por sua vez, por ser mais estável, passa por reações de desmetoxilação, resultando em uma polimerização com o anel benzênico (Tian *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2022). Em geral a torrefação reduz a quantidade de hemicelulose e aumenta a aromaticidade.

Tabela 3. Parâmetros indicadores de torrefação das amostras torrefadas do caroço do tucumã.

<i>Propriedades</i>	<i>Amostras</i>			
<i>Indicadores de Torrefação (%)</i>	TUC210	TUC240	TUC270	TUC310
RM	92,0±0,02	79,0±0,37	72,0±0,15	52,0±0,44
RE	92,39±1,44	81,50±1,75	79,0±0,72	62,85±0,93

Tian e colaboradores (2020) fizeram um estudo no qual a espiga de milho torrefada a 240 °C por 30 min produziu um rendimento mássico de 62,36%, além de identificarem que a biomassa submetida a uma torrefação leve por menos de uma hora, é um método eficaz para produzir combustíveis com maior densidade energética. Khairy e colaboradores (2024) estudaram a influência da torrefação em talos de gergelim e casca de feijão comprovando que o tempo de retenção maior não afeta significativamente os resultados, tendo a melhor temperatura de torrefação de 275°C e tempo de retenção de 30 min. Sabe-se que em tempos menores a vaporização dos compostos orgânicos é ineficiente ou parcial (Grycova *et al.*, 2021). Arias e colaboradores (2008) investigaram

os efeitos da torrefação na biomassa de madeira, os benefícios observados na moabilidade e manuseabilidade da biomassa torrefada parecem compensar a perda de massa (20%) e o rendimento de poder calorífico (90%) decorrente da torrefação.

Chen e colaboradores (2022) investigaram a influência da temperatura de torrefação na palha e casca de arroz e avaliou a qualidade de três tipos de pellets. A temperatura de 250°C com tempo de retenção de 30 min foi considerada ótima porque resultou em um equilíbrio ideal entre a melhoria das propriedades energéticas e a manutenção da integridade estrutural dos pellets, sem causar degradação excessiva do material ou perda significativa de massa.

Trubetskaya e colaboradores (2020) relataram que a torrefação prolongada aumenta a produção de subprodutos líquidos, tornando 30 min o tempo ideal. A duração ideal varia conforme o tipo de biomassa, mas prolongar a torrefação de 30 para 60 minutos não afetou os rendimentos a 270 °C. Tempos mais longos reduzem os rendimentos de carvão sólido e aumentam o consumo de energia, afetando negativamente o balanço energético (Yang *et al.*, 2024).

Em temperaturas acima de 270°C na torrefação, a celulose se decompõe mais intensamente, resultando em quebra das cadeias celulósicas e uma redução significativa no rendimento de massa da amostra. O produto torrefado a 310°C teve um rendimento em massa de 52% e rendimento energético de 62,85%. A perda de massa é um dos parâmetros importantes que decide sobre a viabilidade do processo de torrefação. A diminuição do rendimento do biocarvão deve-se a vaporização do conteúdo volátil. Verifica-se que a diminuição do rendimento mássico foi acompanhada por uma mudança gradual na cor da amostra torrefada do carvão do tucumã passando do marrom claro para o preto mostrado na Figura 8.



Figura 8. Mudança gradual na coloração da amostra bruta para a amostra em temperaturas mais alta de torrefação.

O teor de umidade é um parâmetro fundamental para que os resíduos de biomassa sejam considerados adequados para produção de energia, recomendando-se que o teor de umidade seja inferior a 20% (Araújo *et al.*, 2022). Na Tabela 4, observa-se que o teor de umidade da amostra bruta é de 10,62% o que a torna suscetível ao ataque microbiano. À medida que a temperatura de torrefação aumenta a umidade cai para o valor de 1,61% tornando-a viável e atrativa economicamente evitando gastos extras de energia para sua remoção. O excesso de umidade na biomassa dificulta o armazenamento e contribui para a redução do seu poder calorífico (Rambo *et al.*, 2015). Rambo e colaboradores (2015) fizeram um estudo de diversas biomassas dentre delas o caroço do açaí, hastes de banana, coco e café com 13,27, 12,56, 9,87 e 10% de teor de umidade, respectivamente. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de qualidade das amostras de caroço de tucumã torrefadas.

O teor de matéria volátil sofre leve variação nas temperaturas de torrefação de 210 e 240°C. Já para as amostras torrefadas em 270 e 310 °C, observa-se uma torrefação mais severa, com matéria volátil diminuindo para 70,94 e 62,60%, respectivamente. Este comportamento é esperado devido o processo de torrefação favorecer a desvolatilização da biomassa (Pathomrotsakun *et al.*, 2020). Isso contribui para a melhoria da qualidade da biomassa, eliminando impurezas, aumentando a estabilidade e melhorando a eficiência na conversão da biomassa em combustível.

Em contraste, o carbono fixo aumenta com o aumento da severidade da torrefação. A amostra do caroço de tucumã bruta possui cerca de 15,22% de carbono fixo. Após o processo de torrefação a quantidade máxima de carbono fixo alcançada foi de 39,03% a 310°C. Isso demonstra claramente que a biomassa do caroço do tucumã é adequada para ser utilizada no processo de produção de biocarvão, tal como detalhado nos estudos de outras biomassas (Dhyani *et al.*, 2018). Em um estudo conduzido por Pathomrotsakun e colaboradores (2020), foram investigadas as propriedades do biocarvão obtido a partir da torrefação de grãos residuais do café, que teve comportamento semelhante à biomassa do tucumã. Nota-se um comportamento semelhante utilizando as temperaturas de 200, 250 e 300°C, sendo os teores de matéria volátil foram de 69,35, 54,69 e 42,20%, enquanto os teores de carbono fixo foram de 27,71, 42,52 e 53,06%, respectivamente.

Tabela 4. Propriedades do caroço do tucumã *in natura* e torrefado.

Propriedades	Amostras				
<i>Análise aproximada</i> (%)	TUC	TUC210	TUC240	TUC270	TUC310
Umidade	10,62±1,01	8,67±1,18	5,89±0,32	3,72±0,53	1,61±0,58
Matéria Volátil	84,77±0,17	82,55±1,23	80,15±0,60	70,94±1,24	62,60±1,89
Cinzas	0,82±0,03	0,98±0,32	0,99±0,04	1,08±0,08	1,31±0,12
Carbono Fixo	15,22±1,07	17,44±1,23	19,84±0,60	29,05±1,24	39,03±1,89
PCS (MJ kg ⁻¹)	17,59±0,12	17,67±0,16	19,18±0,03	20,94±0,25	22,47±0,16
<i>Análise química (%)</i>					
Extrativos	0,66±0,01				
Holocelulose	51,78±0,03				
Lignina	56,49±1,98				

É de conhecimento geral que altos teores de cinzas em biomassa diminuem sua eficiência energética, uma vez que parte da energia disponível na biomassa é consumida para aquecer e transportar as cinzas, além de gerar problemas como corrosão em peças de equipamentos (Araújo *et al.*, 2020; Dhyany e Bhaskar, 2018). De acordo com Dhyani e Bhaskar (2018), o teor de cinzas varia de 2% em madeiras a até 15% em resíduos agrícolas. A amostra do caroço do tucumã bruta apresentava um teor de cinzas de 0,82%.

Após o processo de torrefação, verificou-se um aumento gradual no teor de cinzas das amostras torrefadas chegando até 1,31% quando a temperatura de torrefação de 310 °C foi usada. Esse aumento é natural, uma vez que há redução da matéria volátil (MV) durante a torrefação, o que influencia na concentração de cinzas em biomassas torrefadas. No entanto, mesmo com esse aumento, os valores de cinzas continuam dentro dos limites aceitos na literatura (Pathomrotsakun *et al.*, 2020).

A amostra do endocarpo do tucumã *in natura* apresentou PCS de 17,59 MJ kg⁻¹. O aumento da temperatura de torrefação de amostras de caroço de tucumã de 210 para

310 °C resultou em um aumento significativo no valor de PCS de 17,67 para 22,47 MJ kg⁻¹. Isso ocorre devido a desvolatilização na torrefação aumentar a concentração de carbono na biomassa torrefada, remover impurezas e compostos indesejáveis melhorando a eficiência energética, produzindo mais calor a partir da biomassa o que resulta em um PCS mais elevado. Esses resultados indicam que a torrefação por curto período (30 min) poderia produzir biocarvão com alto poder calorífico (Özyüğüran., 2017). Outros estudos relatam comportamento semelhante mostrando um aumento significativo com a elevação da temperatura. Pathomrotsakun e colaboradores (2020) relataram um aumento gradual do PCS dos grãos de café de 27 a 31 MJ kg⁻¹ ao elevar a temperatura de 200 a 300 °C. Xia e colaboradores (2022) também relataram um aumento do PCS de 18,50 a 23,11 MJ kg⁻¹ para sabugo de milho bruto a sabugo de milho torrefado a 300°C.

Na Tabela 5, percebe-se que o teor de carbono aumenta com o aumento da temperatura de torrefação passando de 49 para 68,48%. Além disso, apresentou baixos teores de enxofre (<0,1%), sugerindo baixas emissões de SO_x para atmosfera (Lopes *et al.*, 2022). O tratamento térmico da biomassa não apenas modifica sua estrutura fibrosa, reduzindo a resistência e a ligação entre as partículas, como também melhora suas propriedades energéticas, resultando em um aumento do poder calorífico e da densidade energética (Sukiran *et al.*, 2017). A maior parte da energia da biomassa torrefada é mantida no produto sólido, que, apesar de apresentar menor densidade aparente, possui maior concentração de energia.

Tabela 5. Dados da análise elementar de amostras brutas e torrefadas do caroço do tucumã.

Propriedades		Amostras				
<i>Análise</i>						
<i>Elementar</i>	TUC	TUC210	TUC240	TUC270	TUC310	
(%)						
C (%)	49	53,06	56,83	58,27	68,48	
S (%)	0,0038	0,0043	0,0033	0,0035	0,0063	

No estudo de Khairy e colaboradores (2024) determinaram que para ser considerado um combustível economicamente viável, é necessário que a biomassa apresente um poder calorífico superior a 19 MJ kg^{-1} com rendimento de energia acima de 80%, sem afetar negativamente outras propriedades físico-químicas. Aqui, o caroço de tucumã torrefado exibiu em uma temperatura de 310°C um rendimento de massa de apenas 52% e um rendimento energético de 62,25%.

Em 210°C , a redução da umidade e a decomposição volátil não aumentaram significativamente o carbono fixo e o valor calorífico, resultando em menor densidade energética. Já em 270 e 310°C , a maior decomposição da hemicelulose e celulose reduziu excessivamente o rendimento de massa, tornando o processo menos viável economicamente devido à perda de material e ao maior custo energético. Além disso, temperaturas muito altas podem formar substâncias indesejáveis e dificultar o manuseio do material torrefeito. Dessa forma, a torrefação a 240°C foi considerada a condição mais adequada, pois equilibra a melhoria das propriedades energéticas com um rendimento de massa satisfatório, evitando perdas excessivas de material e custos elevados. Nessa temperatura, o caroço de tucumã atingiu um rendimento de massa de 79% e um rendimento de energia de 81,50%, valores que garantem uma boa eficiência energética sem comprometer outras características importantes do biocarvão. Além disso, essa temperatura minimiza a formação de substâncias indesejáveis e mantém a viabilidade do manuseio do material torrefeito.

5.2 Análise TG/DTG

A Figura 9 mostra as curvas TG/DTG com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ das amostras de caroço de tucumã *in natura* e torrefado. A curva DTG mostra de forma mais nítida as três zonas de perdas de massa que ocorrem. A primeira zona ($<150^\circ\text{C}$) refere-se à remoção da água adsorvida, e a possível liberação de espécies químicas voláteis de baixo peso molecular, resultados semelhantes também foram encontrados por Tian e colaboradores (2020) para espiga de milho e Santos e colaboradores (2022) para o caroço da pupunha. A segunda zona (entre 150 e 410°C) é subdividida em dois picos, um atribuído a decomposição da hemicelulose que com o aumento da temperatura de torrefação tornou-se cada vez menor, desaparecendo em temperatura de torrefação acima de 240°C indicando a máxima decomposição da hemicelulose nos parâmetros de torrefação estudados; em seguida ocorre o aparecimento do pico atribuído a decomposição da celulose (Mei *et al.*, 2024) A terceira zona refere-se ($>410^\circ\text{C}$) a

decomposição da lignina, como também foi entendido por Tian e colaboradores (2020) e Xia e colaboradores (2022) para espigas de milho. Xia e colaboradores (2022) observaram três zonas de perdas de massa ao estudar a espiga de milho com redução da intensidade do pico da hemicelulose à medida que a temperatura de torrefação aumentou desaparecendo em aproximadamente 240 °C.

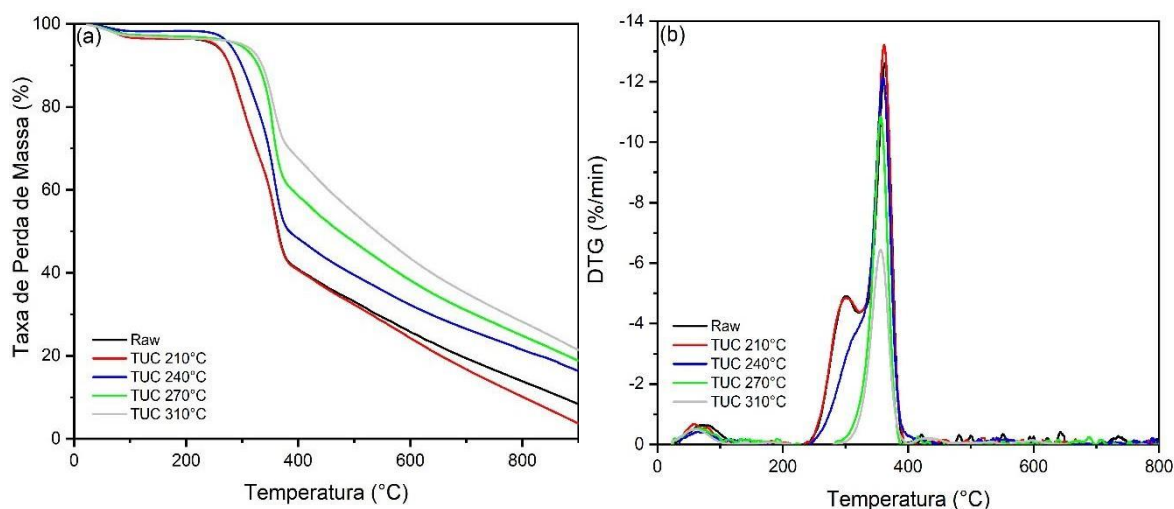


Figura 9. Curvas TG e DTG das amostras do caroço do tucumã *in natura* e torrefado.

Verifica-se que a temperatura inicial de decomposição da hemicelulose e celulose (T_i) aumenta gradativamente com a severidade da torrefação aumentando a estabilidade térmica do produto torrefado, como pode ser visto na Tabela 6. Em princípio isto ocorre devido a torrefação decompor a hemicelulose e celulose aumentando a concentração de lignina, aumentando a estabilidade térmica do produto torrefado (Tian *et al.*, 2020). A lignina tem uma composição química mais complexa por isso é mais difícil de decompô-la quando comparada com a hemicelulose e celulose (Sukiran *et al.*, 2017). Sua degradação térmica é caracterizada pela decomposição gradual entre uma extensa faixa de temperatura de 200 e 900°C (Santos *et al.*, 2022).

Quando a temperatura de torrefação é aumentada para 310°C, o T_{max} do caroço do tucumã torrefado varia de 354 a 356°C, sugerindo que reações de policondensação severa e carbonização do caroço do tucumã ocorrem nesta temperatura. O D_{max} representa a decomposição da estrutura da celulose, obtendo seu maior valor de 13,2 % min^{-1} a 210°C. Observa-se que na temperatura de 240°C, tem se um D_{max} elevado, entretanto, com o aumento da temperatura de torrefação, ocorre a quebra das ligações de hidrogênio na estrutura organizada da celulose, resultando na formação de estruturas carbonáceas mais complexas (Khairy *et al.*, 2024). Isso amplia a faixa de temperatura

em que ocorre a decomposição da estrutura principal, levando a uma redução no valor do D_{max}. Quando a temperatura de torrefação ultrapassa os 270°C, o D_{max} diminui drasticamente, o que indica a despolimerização da celulose (Tian *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2022).

A reatividade de pirólise do caroço do tucumã torrefado é descrita pelo índice de pirólise abrangente (IPA). O IPA é utilizado para avaliar quão facilmente a biomassa se decompõe durante a pirólise (Xia *et al.*, 2022). À medida que a temperatura de torrefação aumenta, observa-se que o IPA atinge seu valor máximo em 270°C (Tabela 6). Esse aumento de reatividade está relacionado à torrefação severa da hemicelulose, resultando em um acréscimo na quantidade de celulose no caroço de tucumã torrefado.

Entretanto, quando a temperatura foi elevada de 270 para 310°C, o IPA do caroço do tucumã torrefado diminui significativamente, devido à despolimerização da celulose, a carbonização da hemicelulose e lignina durante esta temperatura de torrefação, sugerindo que o processo de torrefação pode reduzir a energia de ativação (Khairy *et al.*, 2024). Temperaturas de torrefação acima de 270°C não são recomendadas para um pré-tratamento eficaz antes da pirólise da biomassa, uma vez que podem causar uma despolimerização significativa da celulose e afetar negativamente a reatividade de pirólise do material. Isso destaca a importância de selecionar cuidadosamente as condições de torrefação para otimizar a eficácia do processo de pirólise (Colpani *et al.*, 2022).

Tabela 6. Parâmetros característicos obtidos da análise TG/DTG do tucumã bruto e torrefado.

Parâmetros característicos	Bruta	Temperatura de torrefação /°C			
		TUC210	TUC240	TUC270	TUC310
D _{max} (%/min)	12,6	13,2	12,0	10,8	6,5
T _{max} (°C)	360,9	360,9	359,0	354,2	356,0
Ti (°C)	234,9	234,9	247,0	282,9	305,1
IPA (10 ⁻⁴ %/(min C ²))	1,4	1,4	1,5	2,1	1,8

5.3 Evolução do gás por TG-MS

Os gases liberados durante o processo de pirólise do caroço de tucumã torrefado podem ser avaliados com precisão por meio do TG-MS. Os espectros de massa identificam as intensidades de fragmentos de íons com razões m/z , que é a razão entre a massa de um íon (m) e sua carga (z) todas as relações emitidas estão listadas na Tabela A1-Anexo I.

A Figura 10 mostra o estudo dos principais gases emitidos durante a pirólise da amostra bruta e torrefada. Nota-se que a evolução dos gases apresentou o mesmo comportamento observado nas curvas TG/DTG, na faixa de temperatura entre 200 à 500 °C, é observado uma região de maior perda de massa, considerado a região de pirólise ativa.

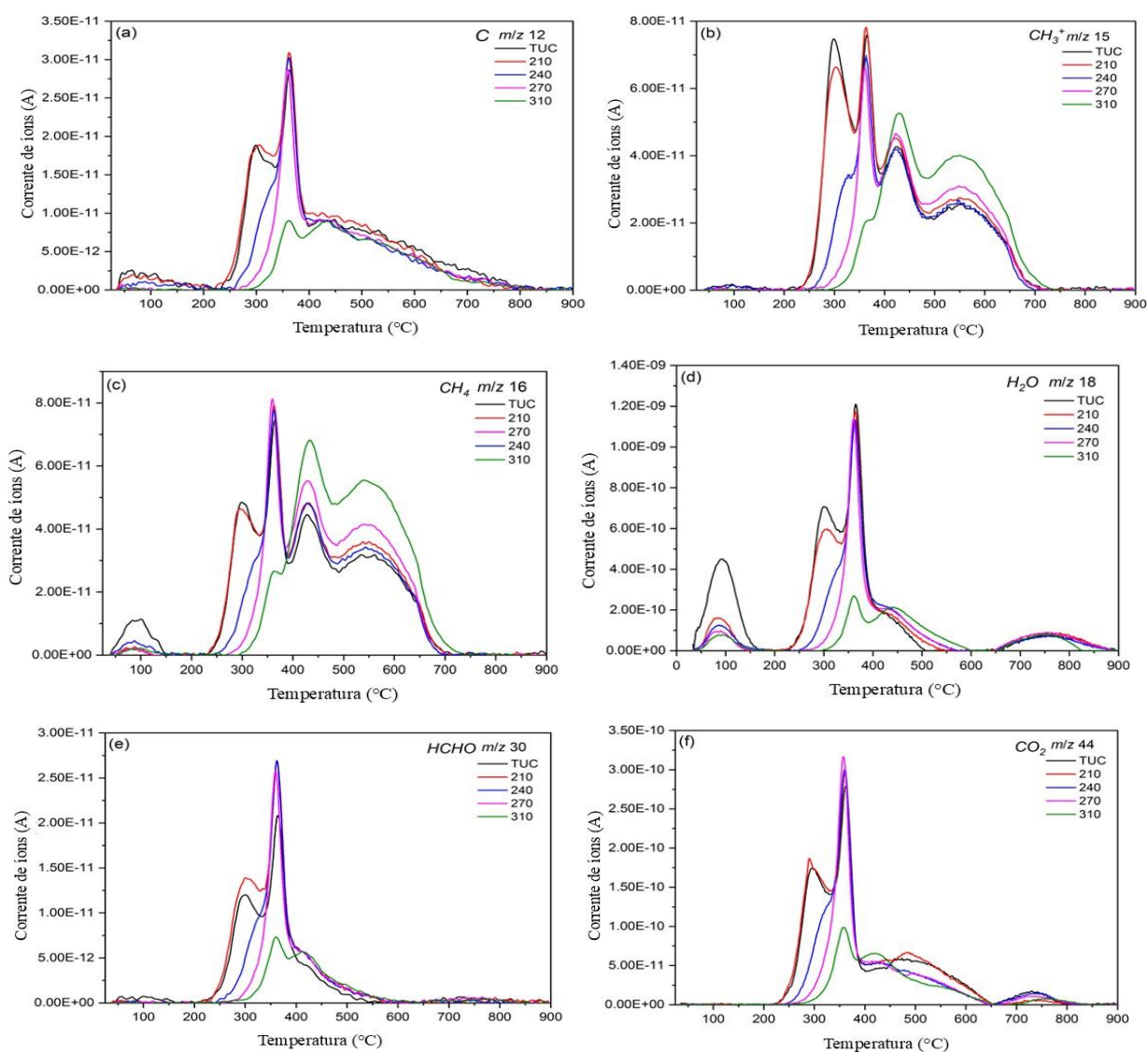


Figura 10. Intensidade da corrente iônica versus temperatura da biomassa bruta e torrefada m/z : (a) 12 (b) 15 (c) 16 (d) 18 (e) 30 (f) 44.

O pico $m/z = 12$ refere-se ao carbono originado da liberação de CO_2 e CH_4 apresentando uma curva de emissão menos intensa, comportamento semelhante observado nos estudos de Colpani e colaboradores, 2022. O espectro do gás metano ($m/z = 15$ e 16) mostram padrões semelhantes correspondentes à liberação de CH_3^+ e CH_4 , respectivamente em uma ampla faixa do processo de pirólise (até 700°C), sendo identificada cada etapa do processo de pirólise das amostras *in natura* e torrefadas. O espectro $m/z = 16$, em temperaturas inferiores a 200°C , pode ser resultado da liberação de fragmentos de oxigênio durante a saída de água, por isso observa-se picos nesta região. Além disso, liberações de CH_3^+ e/ou CH_4 em temperaturas acima de 400°C podem estar associadas à decomposição dos grupos metoxila derivado da hemicelulose, celulose e lignina (Colpani *et al.*, 2022; Salema *et al.*, 2019).

O pico $m/z = 18$, em temperaturas menores que 150°C , é referente a vaporização da água adsorvida fisicamente no caroço do tucumã. Isso também pode ser observado no perfil TG/DTG das amostras, em que o primeiro evento de perda de massa acontece em temperaturas abaixo de 150°C devido a vaporização de umidade e voláteis de peso molecular leve. Nota-se que com o aumento da temperatura de torrefação a intensidade desse pico diminui, comprovando que a biomassa torrefada tem sua umidade reduzida. Até a temperatura de 500°C ainda é possível observar reações de desidratação e volatilização de celulose, de hemicelulose e de lignina devido a remoção de grupos hidroxilas na forma de H_2O (Santos *et al.*, 2021).

O pico $m/z = 44$ corresponde à liberação de CO_2 . A Figura 9 (f) mostra que a biomassa *in natura* e torrefada a 210°C apresentaram comportamentos similares, em ambas há presença de um pico mais intenso de CO_2 na faixa de temperatura a 290°C , isto é referente a hemicelulose que foi parcialmente decomposta. A partir da amostra torrefada a 240°C observa-se que este pico reduz até desaparecer a 270°C devido a decomposição da hemicelulose e com isso menor emissão de CO_2 . O segundo pico está relacionado a decomposição completa da hemicelulose e a despolimerização da celulose, no qual observa-se que apenas para a amostra torrefada a 310°C a emissão desse gás diminui devido à remoção dos grupos carbonila presente na celulose e ao processo de

descarboxilação dos grupos --COOH e O-acetil presente na hemicelulose (Yan *et al.*, 2021).

Outros gases com intensidades mais baixas também foram identificados C_2H_2 ($m/z = 26$), HCHO ($m/z = 30$), HCOOH ($m/z = 46$) e $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ($m/z = 60$) devido a decomposição de hemicelulose e celulose, liberando hidrocarbonetos saturados e insaturados (Colpani *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2021).

Assim, a partir destes resultados a biomassa bruta e torrefada, foi possível observar a abundância de diversos gases, como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, mostrando coerência e consistência com as análises realizadas nas curvas de perdas de massa durante a região de pirólise ativa da biomassa. Este perfil foi semelhante para várias biomassas como inajá e buriti (Santos *et al.*, 2021), castanha-do-Brasil (Özyüçüran *et al.*, 2017), resíduos de ervas (Yan *et al.*, 2021).

5.4 Análise cinética

Os métodos isoconvencionais Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VZ) foram utilizados para estimar a energia de ativação, da biomassa bruta e da biomassa torrefada a 240°C , esta temperatura de torrefação foi escolhida a partir das propriedades físico-químicas da amostra torrefada. Foram aplicados usando taxas de aquecimento de 5, 10, 20, 30 e $40^\circ\text{C min}^{-1}$, considerando o estágio de decomposição de 548 a 642 K. Na Figura 11, observa-se a regressão linear para o método FWO cuja relação R^2 obtida para cada uma delas consistiu em torno de 0,9.

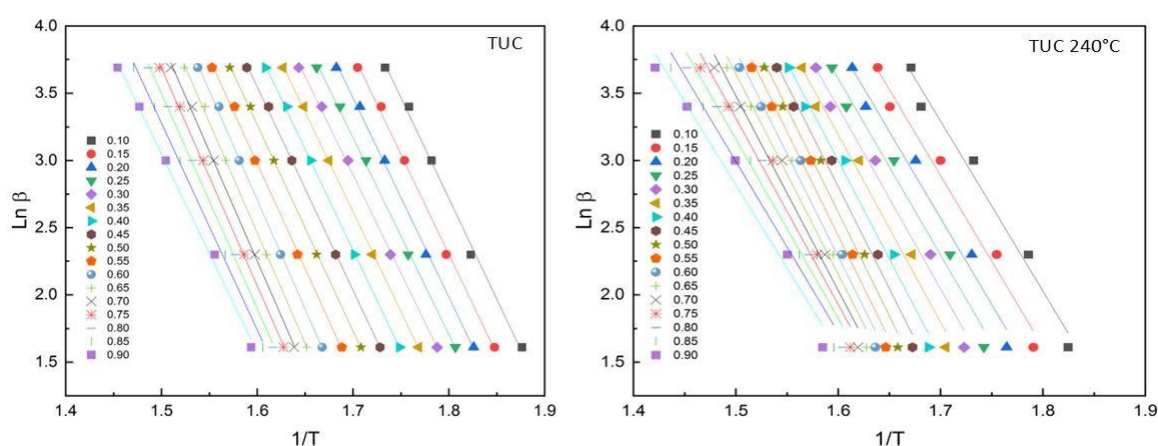


Figura 11. Gráfico de regressão linear do método FWO utilizado para obter os valores de energia de ativação da biomassa bruta e torrefada a 240°C (TUC240).

A partir da Tabela 7 é possível perceber as diferenças entre os resultados obtidos apresentando uma variação inferior a 5% entre os métodos, tanto para a amostra bruta

quanto a torrefada, indicando a confiabilidade dos dados (Lopes *et al.*, 2022). Considerando toda a faixa de conversão analisada (0,1-0,9) os resultados mostraram uma variação de energia de ativação para a amostra bruta entre 115,72-130,07 kJ mol⁻¹ para FWO e 110,19-123,78 kJ mol⁻¹ para VZ. Já a amostra torrefada variou entre 97,76 e 122,34 kJ mol⁻¹ para o método FWO e para o método VZ a energia de ativação variou entre 91,92 e 117,71 kJ mol⁻¹.

Na Figura 12, observa-se um aumento na energia de ativação entre $\alpha = 0,1$ e 0,5, atribuído à participação de componentes mais recalcitrantes, como a lignina. Após $\alpha = 0,6$, o declínio da energia de ativação reflete a transição para a degradação de resíduos menos complexos, cuja menor reatividade requer menos energia para romper as ligações químicas. A torrefação, ao reduzir grupos funcionais oxigenados e alterar ligações químicas, aumenta a resistência térmica de algumas frações (Pathomrotsakun *et al.*, 2020). Isso explica por que, no TUC240, a energia de ativação aumenta entre $\alpha = 0,4$ e 0,6, devido à degradação de estruturas mais aromáticas e condensadas, estabilizadas pelas modificações químicas. Em contraste, no TUC *in natura*, a energia de ativação diminui, pois compostos menos modificados, como voláteis e oxigenados, continuam reagindo com menor resistência.

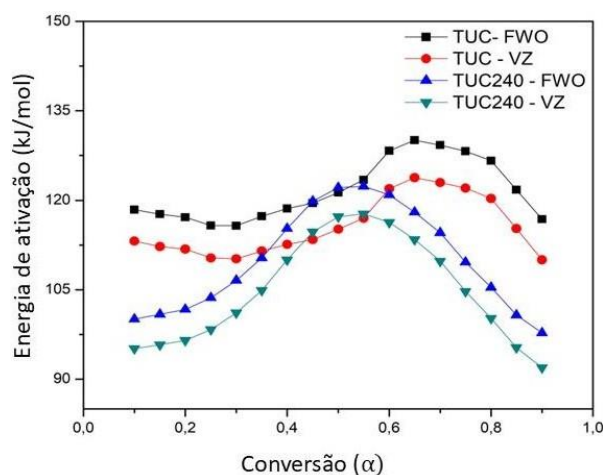


Figura 12. Energia de ativação do caroço do tucumã *in natura* e torrefado obtida pelos métodos FWO e VZ para níveis sucessivos de conversão.

Segundo estudo de Tannous e De Oliveira (2022), com o endocarpo do tucumã, foram identificadas duas faixas de decomposição: a primeira correspondendo à hemicelulose ($0,05 \leq \alpha \leq 0,50$) e a segunda à celulose ($0,55 \leq \alpha \leq 0,85$). Ainda na Tabela 6 é possível observar que entre os níveis de conversão 0,1 a 0,5, com média para

hemicelulose de $E_{Hc} = 117,95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $E_{Hc} = 112,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para os métodos FWO e VZ, respectivamente. No entanto, vale ressaltar que Baroni e colaboradores (2016) ao realizar um estudo com o endocarpo do tucumã encontrou uma energia de ativação de $147,25 \pm 7,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $144,96 \pm 8,24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o método FWO e VZ, respectivamente.

A energia de ativação é a quantidade mínima de energia necessária para que uma reação química ocorra. Observou-se que a energia de ativação da amostra torrefada diminuiu ao comparar com a amostra *in natura*, a redução da energia de ativação durante o processo de torrefação, significa que a torrefação diminui a quantidade de energia necessária para que as reações químicas ocorram na biomassa. Isso acontece porque a torrefação prévia da biomassa altera sua estrutura química e física, tornando-a mais reativa durante processos subsequentes, como a pirólise ou a combustão (Khairy *et al.*, 2024). Uma E_a maior torna mais difícil o início de uma reação cinética. Uma tendência semelhante foi observada por Cardarelli e colaboradores (2022), onde a energia de ativação da borra de café diminuiu com o aumento da temperatura de torrefação. Além disso, a torrefação de talos de gergelim e casca de feijão que foram estudados por Khairy e colaboradores (2024) apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 7. Energia de ativação do caroço do tucumã bruto e torrefado obtida pelos métodos FWO e VZ para níveis sucessivos de conversão.

Conversão	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$ método FWO ^a	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$ método VZ ^a	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$ método FWO ^b	$E_a(\text{kJ mol}^{-1})$ método VZ ^b
0,10	118,43	113,18	100,06	95,12
0,15	117,66	112,26	100,88	95,77
0,20	117,16	111,81	101,71	96,52
0,25	115,77	110,33	103,64	98,33
0,30	115,72	110,19	106,55	101,11
0,35	117,32	111,49	110,32	104,90
0,40	118,60	112,61	115,27	110,01
0,45	119,54	113,41	119,85	114,71
0,50	121,31	115,17	122,10	117,25
0,55	123,44	117,02	122,34	117,71
0,60	128,31	121,95	120,91	116,31
0,65	130,07	123,78	117,98	113,40
0,70	129,24	122,97	114,55	109,81
0,75	128,24	122,03	109,62	104,70
0,80	126,62	120,30	105,40	100,20
0,85	121,75	115,26	100,75	95,29
0,90	116,81	110,00	97,76	91,92
<i>Média</i>	121,53	113,18	109,98	104,89

^abiomassa bruta

^b biomassa torrefada a 240°C

5.5 Parâmetros termodinâmicos

O potencial de energia depende da entalpia da biomassa. Esta é uma propriedade térmica fundamental para projetar um reator térmico e calcular o rendimento do processo de pré-tratamento (Khairy *et al.*, 2024). A Tabela A2- Anexo I mostra de forma sucinta que aproximadamente 116,54 e 110,96 kJ mol⁻¹ de energia térmica são necessários para a biomassa *in natura*, usando os métodos FWO e VZ, respectivamente. Enquanto 104,92

e $101,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ de energia térmica são necessários para a amostra torrefada a 240°C , utilizando os métodos FWO e VZ, respectivamente.

A mudança de entalpia (ΔH) representa a energia necessária para romper ligações complexas na biomassa e formar novas ligações químicas, além de indicar se a reação é exotérmica ou endotérmica (Alsulami *et al.*, 2023). Em processos térmicos, como a torrefação, o valor médio de (ΔH) diminuiu com o aumento da temperatura, sugerindo uma menor demanda de energia para quebrar as ligações entre os reagentes (Cardarelli *et al.*, 2022). A variação positiva de entalpia confirma que a torrefação é um processo endotérmico, no qual o sistema absorve energia da vizinhança.

É possível observar que os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) na Tabela A2-Anexo I mostraram uma tendência crescente com o aumento da taxa de conversão. ΔG é uma função de estado importante, visto que é a quantidade energia interna que sobrou após a reação. O ΔG médio para a biomassa *in natura* foi de $153,30$ e de $175,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ de energia usando o método FWO e VZ, respectivamente. Enquanto para a biomassa torrefada foram de $154,60$ e $179,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ de energia usando o método FWO e VZ, respectivamente. Estes dados mostram que as reações de decomposição ocorreram para ambas as amostras. Com o ΔG e ΔH positivos, compreende-se que os processos não são espontâneos e precisam de uma fonte de energia para o início da reação. A biomassa torrefada apresentou maior nível de energia interna utilizável, sugerindo sua aplicação como fonte geradora de energia (Khairy *et al.*, 2024).

A Tabela A2-Anexo I apresenta valores negativos de ΔS tanto para a biomassa bruta quanto para a torrefada, sugerindo que ambas estão próximas do equilíbrio termodinâmico, uma vez que são estáveis e estruturadas. Esses valores negativos de ΔS indicam que o grau de desordem é maior na biomassa do que nos produtos formados, refletindo uma organização maior no estado final. Essa estruturação no produto está associada a uma baixa reatividade, pois a reação requer energia para organizar as moléculas no estado final, o que aumenta o tempo necessário para atingir o complexo ativado e prolonga o tempo total de reação. Além disso, altos valores de ΔS significam que o sistema mostra alta reatividade porque está em um estado distante do equilíbrio termodinâmico (Alsulami *et al.*, 2023).

Os resultados destes parâmetros foram comparados com a literatura, no qual tem-se Khairy e colaboradores (2024) com resultado de $\Delta S = -2,29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para a talos de

gergelim bruto e $\Delta S = -119,119 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para talos de gergelim torrefados. Zhang e colaboradores (2020) tiveram como resultado ΔS negativo para a madeira de pinho elevando com o aumento da temperatura de torrefação indicando que as reações de decomposição que ocorrem durante a torrefação em temperaturas mais elevadas são mais ativas. Pode-se afirmar que os dois modelos demonstraram resultados satisfatórios quanto as propriedades termodinâmicas.

5.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise FTIR é exibida na Figura 13, no qual foi realizado um estudo para verificar as mudanças dos grupos funcionais antes e depois da torrefação. A banda larga entre $3400\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibração de estiramento dos grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O), associadas à celulose, hemicelulose e grupos hidroxila da lignina (Pathomrotsakun *et al.*, 2020). A intensidade desta banda diminuiu após a torrefação e continuou gradativamente com o aumento da temperatura de torrefação, isto ocorre devido a redução dos grupos OH e C=O associadas à reação de desidratação, implicando no aumento da hidrofobicidade da biomassa torrefada (Pathomrotsakun *et al.*, 2020).

A banda entre $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações de estiramento C-H de grupos alifáticos ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$) e de ligações C-H presentes em anéis aromáticos, típicos da hemicelulose, celulose e lignina (Tian *et al.*, 2020; Pathomrotsakun *et al.*, 2020; Ivanovski *et al.*, 2021). A diminuição da intensidade dessa banda com o aumento da temperatura de torrefação indica a degradação térmica da biomassa e a liberação de compostos voláteis, resultando na decomposição parcial da hemicelulose e lignina (Ivanovski *et al.*, 2021). A banda entre $1750\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento de C=O do acetil e xilana (presente na hemicelulose), no qual tornou-se menos intensa com o aumento da temperatura de torrefação, indicando que houve reações de descarboxilação e acetilação durante a torrefação (Tian *et al.*, 2020).

A banda entre $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibração esquelética de aromáticos em lignina (Tian *et al.*, 2020; Özyuğuran *et al.*, 2017). A banda entre $1200\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ é associado ao estiramento C-O-C entre a hemicelulose ou lignina (Ivanovski *et al.*, 2021). À medida que há uma elevação na temperatura de tratamento o estiramento C-O ($1060\text{--}1039 \text{ cm}^{-1}$) de celulose e hemicelulose diminuiu gradualmente, isto ocorre devido a decomposição da celulose e hemicelulose em temperaturas de torrefação mais elevadas

(Tian *et al.*, 2020). Em síntese, o processo de torrefação reduziu o conteúdo de oxigênio e por isso, houve a decomposição dos grupos funcionais que o continham.

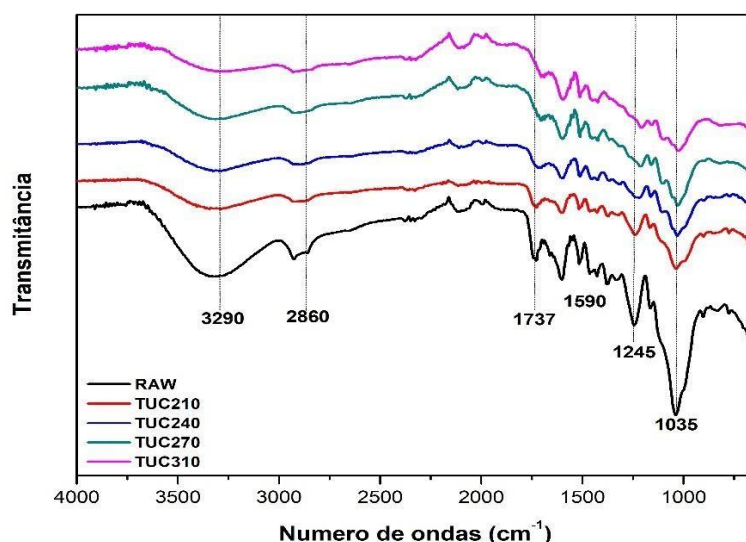


Tabela 13. Espectro FTIR da biomassa bruta e torrefadas.

A análise de FTIR revelou mudanças significativas na estrutura química da biomassa de tucumã após a torrefação a 240°C. Observou-se uma redução acentuada nos picos correspondentes a grupos hidroxila (O-H) e carbonila (C=O), indicando uma diminuição do teor de umidade e de compostos voláteis, respectivamente. Esses resultados corroboram com os dados gravimétricos que mostram uma redução de umidade e maior estabilidade térmica da biomassa torrefada. Além disso, a formação de novos picos atribuídos a ligações aromáticas sugere a formação de estruturas mais estáveis, consistentes com a maior resistência térmica observada. Esses achados estão alinhados com estudos como o de Chen e colaboradores (2022), que demonstraram melhorias similares na estrutura química de pellets de casca de arroz e palha de arroz torrefeitos a 250°C.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a torrefação do endocarpo da semente de tucumã é uma técnica eficaz para melhorar suas propriedades físico-químicas, tornando-a uma fonte de energia renovável promissora. A torrefação a 240°C por 30 minutos foi identificada como a condição ideal, resultando em uma biomassa com menor teor de umidade (5,89%), maior teor de carbono fixo (19,84%) e maior valor calorífico (19,18%), além de maior estabilidade térmica. Essas melhorias indicam que a

biomassa torrefada a essa temperatura apresenta um rendimento energético significativo e alto potencial para uso como biocombustível.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) revelou a decomposição da hemicelulose em temperaturas mais baixas e a maior estabilidade térmica da lignina, enquanto a espectroscopia no infravermelho (FTIR) confirmou a redução de grupos funcionais contendo oxigênio e a despolimerização da celulose em temperaturas mais elevadas. Tais modificações estruturais contribuem para a melhoria da eficiência da combustão e da densidade energética da biomassa.

O uso da biomassa de tucumã na geração de bioenergia mostra-se promissor como uma fonte renovável e eficiente, com potencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e contribuir para uma matriz energética mais sustentável. Além disso, o desenvolvimento dessa tecnologia pode apoiar a conservação ambiental e beneficiar o desenvolvimento econômico regional. Investigações futuras que aprofundem o valor energético dos resíduos de tucumã e uma análise detalhada dos produtos gerados (biocombustível sólido, bio-óleo ou biogás), seriam extremamente relevantes para o avanço dessa área.

REFERÊNCIAS

- ALSULAMI, R. A.; EL-SAYED, S. A.; ELTAHER, M. A.; MOHAMMAD, A.; ALMITANI, K. H.; MOSTAFA, M. E. Thermal decomposition characterization and kinetic parameters estimation for date palm wastes and their blends using TGA. *Fuel*, v. 334, n. 126600, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126600>.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. Matriz elétrica brasileira alcança 200 GW. Disponível em <https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2024/matriz-eletrica-brasileira-alcanca-200-gw>, acesso em 09 de outubro de 2024.
- ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; SANTOS, V. O.; LIMA, V. M. R.; SANTOS, J. L.; VILAÇA, J. E. S.; CHAAR, J. S.; FALCÃO, N. P. S.; POHLIT, A. M.; SOUZA, L. K. C. Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region. *Bioenergy Research*, v. 15, p. 834-849, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10308-x>.
- ARAUJO, R. O.; SANTOS, J. L.; COLPANI, D.; PEREIRA, B. R. S.; FALCÃO, N. P. S.; SOUZA, L. K. C. Introduction to biomass and features. In: Reference Module in Earth

Systems and Environmental Sciences, 2024. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-93940-9.00014-1>.

ARIAS, B.; PEVIDA, C.; FERMOSO, J.; PLAZA, M. G.; RUBIERA, F.; PIS, J. J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel processing technology*, v. 89, n. 2, p. 169-175, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>

BARONI, E. D. G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDONEZ, 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, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4707-9>

BERTRAND, S. Climate, Environmental, and Health Impacts of Fossil Fuels. Environmental and Energy Study Institute, (2021). Disponível em <<https://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-climate-environmental-and-health-impacts-of-fossil-fuels-2021>> acesso em 02 de Maio de 2023

CAMPOS, A. M. A.; KHOZHANOV, N.; ASSIS, P. S.; TURSUNBAEV, K.; MASATBAYEV, M. Economic and environmental analyses of biomass torrefaction for injection as pulverized material in blast furnaces. *REM-International Engineering Journal*, v. 74, n. 4, p. 471-482, 2021. <https://doi.org/10.1590/0370-44672020740101>

CARDARELLI, A.; PINZI, S.; BARBANERA, M. Effect of torrefaction temperature on spent coffee grounds thermal behaviour and kinetics. *Renewable Energy*, v. 185, p. 704-716, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.116>

CHEN, W. H., KUO, P. C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, v. 35, n. 6, p. 2580-2586, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.054>

CHEN, C.; YANG, R.; WANG, X.; QU, B.; ZHANG, M.; JI, G.; LI, A. Effect of in-situ torrefaction and densification on the properties of pellets from rice husk and rice straw. *Chemosphere*, v. 289, p. 133009, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133009>

CHEN, W. H.; WANG, C. W.; KUMAR, G.; ROUSSET, P.; HSIEH, T. H. Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-

GC/MS. *Bioresource technology*, v. 259, p. 469-473, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.033>

COLPANI, D.; LIMA, V. M. R.; SANTOS, V.; ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; DE SOUZA, L. K. C. Introduction to Bioenergy. In: Rahimpour, M. R. *Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability, and the Environment*, v. 1, p. 445–454, 2024.
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-93940-9.00010-4>

COLPANI, D.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M. R.; TENÓRIO, J. A. S.; COLETI, J.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. *Cleaner Chemical Engineering*, v. 1, n. 100002, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100002>.

DESSIE, W.; LUO, X.; WANG, M.; FENG, L.; LIAO, Y.; WANG, Z.; YONG, Z.; QIN, Z. Current advances on waste biomass transformation into value-added products. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 104, n. 11, p. 4757-4770, 2020.
<https://doi.org/10.1007/s00253-020-10567-2>

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, v. 129, p. 695-716, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>

ENERDATA, *Global Energy Statistical Yearbook 2021*. Disponível em <<https://yearbook.enerdata.net/global-energy-statistical>>, acesso em 10 de novembro de 2023.

ENERGY INSTITUTE - STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY (2024) – with major processing by Our World in Data. “Share of primary energy consumption that comes from fossil fuels – Using the substitution method”. Energy Institute, “Statistical Review of World Energy” Disponível em <<https://ourworldindata.org/grapher/fossil-fuels-share-energy>>, acesso em 08 de outubro de 2024.

FLYNN, JOSEPH H.; WALL, LEO A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, v. 70, n. 6, p. 487, 1966.

GARCÍA NIETO, P. J.; GARCÍA-GONZALO, E.; PAREDES-SÁNCHEZ, J. P.; BERNARDO SÁNCHEZ, A.; MENÉNDEZ FERNÁNDEZ, M. Predictive modelling of

the higher heating value in biomass torrefaction for the energy treatment process using machine-learning techniques. *Neural Computing and Applications*, v. 31, p. 8823-8836, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00521-018-3870-x>

GRYCOVA, B.; PRYSZCZ, A.; KRZACK, S.; LESTINSKY, P. Torrefaction of biomass pellets using the thermogravimetric analyser. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, p. 2837-2842, 2021. <https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s13399-020-00621-4>

IEA, Agência Internacional de Energia. Bioenergia. 2023. Disponível em <<https://www.iea.org/energy-system/renewables/bioenergy>>, acesso em 08 de outubro de 2024.

IREA, *International Renewable Energy Agency*. Disponível em <<https://www.irena.org/renewable-energy-statistics>>, acesso em 10 de novembro de 2023.

IVANOVSKI, M.; PETROVIC, A.; BAN, I.; GORICANEC, D.; URBANCL, D. Determination of the kinetics and thermodynamic parameters of lignocellulosic biomass subjected to the torrefaction process. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7877, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14247877>

KHAIRY, M.; AMER, M.; IBRAHIM, M.; OOKAWARA, S.; SEKIGUCHI, H.; ELWARDANY, A. The influence of torrefaction on the biochar characteristics produced from sesame stalks and bean husk. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 14, n. 15, p. 17127-17148, 2024. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03822-9>

KIELING, A. C.; SANTANA, G. P.; SANTOS, M. C. D.; NETO, J. C. D. M.; PINO, G. G. D.; SANTOS, M. D. D.; DUVOISIN JR. S.; PANZERA, T. H. Wood-plastic composite based on recycled polypropylene and Amazonian tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) endocarp waste. *Fibers and Polymers*, v. 22, n. 10, p. 2834-2845, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0421-3>

LACKNER, M.; FEI, Q.; GUO, S.; YANG, N.; GUAN, X.; HU, P. Biomass gasification as a scalable, green route to combined heat and power (CHP) and synthesis gas for materials: A review. *Fuels*, v. 5, n. 4, p. 625-649, 2024. <https://doi.org/10.3390/fuels5040034>

LIMA, L. B. P. D.; CARMO, S. K. S.; SILVA, J. M. D.; MELO, S. D. S. D.; SILVA, F. L. H. D. Pretreatment strategies for optimizing the lignocellulosic fractionation of pineapple

peel residual biomass for energy purposes. *Química Nova*, v. 48, n. 2, p. e-20250030, 2024. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20250030>

LIRA, C. S.; BERRUTI, F. M.; PALMISANO, P.; BERRUTI, F.; BRIENS, C.; PÉCORA, A. A. Fast pyrolysis of Amazon tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seeds in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 99, p. 23-31, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.005>

LOPES, F. C. R., TANNOUS, K., & DE BARROS CARMAZINI, E. Thermal behavior and kinetic analysis of torrefied coconut fiber pyrolysis. *Thermochimica Acta*, v. 715, p. 179275, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179275>

MAIA, E. D. S. Composição química e benefícios nutricionais dos caroços de açaí (*Euterpe precatória*), guaraná (*Paulinia cupana*) e tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) na alimentação animal. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas, 2022.

MANZATO, L.; RABELO, L. C. A.; DE SOUZA, S. M.; DA SILVA, C. G.; SANCHES, E. A.; RABELO, D.; MARIUBA, L. A. M.; SIMONSEN, J. New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. *Journal of Molecular Structure*, v. 1143, p. 229-234, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.088>

MEDIC, D. Investigation of torrefaction process parameters and characterization of torrefied biomass. Iowa State University, Tese de doutorado (2012).

MEI, Y.; Zheng, Y.; Chai, H.; Chen, Y. Effect of torrefaction on biomass pyrolysis based on thermogravimetric analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 46, n. 1, p. 6685-6695, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.138>

MENDONÇA, I. M.; PAES, O. A.; MAIA, P. J.; SOUZA, M. P.; ALMEIDA, R. A.; SILVA, C. C.; DE FREITAS, F. A. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum Meyer*): Parameters optimization study. *Renewable Energy*, v. 130, p. 103-110, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.059>

MIGNOGNA, D.; SZABÓ, M.; CECI, P.; AVINO, P. Biomass energy and biofuels: perspective, potentials, and challenges in the energy transition. *Sustainability*, v. 16, n. 16, p. 7036, 2024. <https://doi.org/10.3390/su16167036>

OLIVEIRA, M. DO S. P. DE; OLIVEIRA, N. P. DE; ABREU, L. F.; PARACAMPO, N. E. N. P. *Astrocaryum aculeatum e A. vulgare*: tucumã-do-amazonas e tucumã-do-Pará. In: CORADIN, L.; CAMILLO, J.; VIEIRA, I. C. G. (orgs.). Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Norte. Brasília, DF: MMA, 2022. p. 161-180, 2022. (Série Biodiversidade, 53). Disponível em <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1144340>>

ONG, H. C.; CHEN, W. H.; SINGH, Y.; GAN, Y. Y.; CHEN, C. Y.; SHOW, P. L. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A TG-FTIR approach. *Energy Conversion and Management*, v. 209, p. 112634, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634>

ONU. Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas, Divisão de População. Perspectivas da População Mundial 2019: Volume I: Tabelas Abrangentes. Nova York: ONU, 2019. Disponível em: <<https://www.un.org/development/desa/pd/content/world-population-prospects-2019-volume-i-comprehensive-tables>>. Acesso em: 10 de novembro de 2024.

ÖZYUĞURAN, A., & YAMAN, S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. *Energy Procedia*, v. 107, p. 130-136, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.149>

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.

PARK, S. Y.; OH, K. C.; KIM, S. J.; CHO, L. H.; JEON, Y. K.; KIM, D. Development of a biomass component prediction model based on elemental and proximate analyses. *Energies*, v. 16, n. 14, p. 5341, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16145341>

PATHOMROTSAKUN, J.; NAKASON, K.; KRAITHONG, W.; KHEMTHONG, P.; PANYAPINYOPOL, B.; PAVASANT, P. Fuel properties of biochar from torrefaction of ground coffee residue: effect of process temperature, time, and sweeping gas. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 10, p. 743-753, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00632-1>.

PATIL, Y. & KU, X. Comparison and characterization of torrefaction performance and pyrolysis behaviour of softwood and hardwood. *Energy Sources, Part A: Recovery*,

Utilization, and Environmental Effects, v. 44, n. 4, p. 8860-8877, 2022. [https://doi-org.ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1080/15567036.2022.2126561](https://doi.org/ez2.periodicos.capes.gov.br/10.1080/15567036.2022.2126561)

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v. 144, p. 696-703, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.045>

SALEMA, A. A.; TING, R. M. W.; SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, v. 274, p. 439-446, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.014>

SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; COLPANI, D.; LIMA, V. M. R.; TENÓRIO, J. A. S.; COLETI, J.; FALCÃO, N. P. S.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes Kunth*) seed using isoconversional models. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 135, p. 367-387, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>.

SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; QUEIROZ, L. S.; GUIMARAES, M. N.; COLPANI, D.; COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 13, p. 10893-10909, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021>.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; GUIMARÃES, M. N.; COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 12, n. 100553, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>.

SARAVANAN, A.; KARISHMA, S.; SENTHIL KUMAR, P.; RANGASAMY, G. A review on regeneration of biowaste into bio-products and bioenergy: Life cycle assessment and circular economy. *Fuel*, v. 338, n. 127221, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127221>.

SARVARAMINI, A.; ASSIMA, G. P.; & LARACHI, F. J. C. E. J. Dry torrefaction of biomass–Torrefied products and torrefaction kinetics using the distributed activation energy model. *Chemical engineering journal*, v. 229, p. 498-507, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.056>

SILVEIRA, E. A.; BARCELO, R.; LAMAS, G. C.; DE OLIVEIRA RODRIGUES, P. P.; CHAVES, B. S.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; ROUSSET, P.; GHESTI, G. Biofuel from agro-industrial residues as sustainable strategy for CO₂ mitigation: Statistical optimization of pequi seeds torrefaction. *Energy Conversion and Management*, v. 304, p. 118222, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118222>

SUKIRAN, M. A.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; BAKAR, N. A.; LOH, S. K. A review of torrefaction of oil palm solid wastes for biofuel production, *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 101-120, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.011>

TANNOUS, K.; DE OLIVEIRA, T. R. Tucumã endocarp pyrolysis kinetics: A comparative analysis between independent parallel and consecutive reactions schemes. *Bioresource Technology Reports*, v. 18, p. 101078, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101078>

TIAN, X.; DAI, L.; WANG, Y.; ZENG, Z.; ZHANG, S.; JIANG, L.; YANG, X.; YUE, L.; LIU, Y.; RUAN, R. Influence of torrefaction pretreatment on corncobs: A study on fundamental characteristics, thermal behavior, and kinetic. *Bioresource Technology*, v. 297, n. 122490, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122490>.

TRUBETSKAYA, A.; GRAMS, J.; LEAHY, J. J.; JOHNSON, R.; GALLAGHER, P.; MONAGHAN, R. F.; KWAPINSKA, M. KWAPINSKA. The effect of particle size, temperature and residence time on the yields and reactivity of olive stones from torrefaction. *Renewable Energy*, v. 160, p. 998-1011, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.136>

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. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340-341, p. 53-68, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1).

- XIA, S.; ZHENG, A.; ZHAO, K.; ZHAO, Z.; LI, H. Evaluation of pyrolysis reactivity, kinetics, and gasification reactivity of corn cobs after torrefaction pretreatment. *Energies*, v. 15, n. 9277, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15249277>.
- YAN, B.; JIAO, L.; LI, J.; ZHU, X.; AHMED, S.; CHEN, G. Investigation on microwave torrefaction: parametric influence, TG-MS-FTIR analysis, and gasification performance. *Energy*, v. 220, p. 119794, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.119794>
- YANG, X.; ZHAO, Z.; ZHAO, Y.; XU, L.; FENG, S.; WANG, Z.; SHEN, B. Effects of torrefaction pretreatment on fuel quality and combustion characteristics of biomass: A review. *Fuel*, v. 358, p. 130314, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130314>
- YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA D. T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH K. R.; SUNITA V.; ADISHKUMAR S.; GOPALAKRISHNAN K.; RAJESH B. J. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 286, n. 131824, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.
- ZHANG, Z.; LI, Y.; LUO, L.; YELLEZUOME, D.; RAHMAN, M. M.; ZOU, J.; HU, H., CAI, J. Insight into kinetic and Thermodynamic Analysis methods for lignocellulosic biomass pyrolysis. *Renewable Energy*, v. 202, p. 154-171, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.072>

ANEXO I

Tabela A1. Fragmentos iônicos (m/z) de possíveis emissões gasosas do caroço de tucumã bruto e torrefado.

Massa/ carga	Fragmento Potencial/Moléculas
12	C
15	CH ₃ ⁺
16	CH ₄
18	H ₂ O
30	C ₂ H ₆ , HCHO
44	CO ₂

Tabela A2. Dados termodinâmicos de acordo com cada modelo cinético (FWO e VYZ).

FWO						
Conversão (α)	BRUTA			TUC 240		
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ °K ⁻¹)
0,10	113,87	140,54	-48,62	95,40	142,25	-83,66
0,15	113,04	142,77	-53,43	96,15	144,61	-85,05
0,20	112,48	144,66	-57,15	96,91	146,58	-85,96
0,25	111,04	146,38	-62,12	98,78	148,26	-84,57
0,30	110,94	148,10	-64,62	101,64	149,84	-81,47

0,35	112,49	149,81	-64,19	105,36	151,39	-76,97
0,40	113,72	151,58	-64,42	110,25	152,89	-70,55
0,45	114,60	153,46	-65,36	114,78	154,47	-65,03
0,50	116,31	155,40	-64,97	116,99	156,23	-63,78
0,55	118,38	157,40	-64,07	117,19	158,14	-66,10
0,60	123,20	159,09	-58,29	115,73	159,94	-70,90
0,65	124,90	160,63	-57,49	112,77	161,55	-77,81
0,70	124,03	162,00	-60,64	109,32	162,96	-85,14
0,75	123,00	163,29	-63,90	104,36	164,36	-94,75
0,80	121,35	164,42	-67,91	100,11	165,62	-102,90
0,85	116,44	165,80	-77,31	95,43	167,00	-111,79
0,90	111,47	167,31	-86,86	92,40	168,51	-117,99
Média	116,54	153,30	-63,61	104,92	154,60	-83,79
VYAZOVKIN						
Conversão (α)	BRUTA			TUC240		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (Jmol⁻¹K⁻¹)

0,10	108,62	159,41	-92,58	90,47	163,80	-130,96
0,15	107,63	161,91	-97,55	91,03	166,89	-133,14
0,20	107,13	164,03	-101,06	91,72	169,41	-134,45
0,25	105,61	165,97	-106,09	93,47	171,61	-133,56
0,30	105,41	167,89	-108,67	96,19	173,58	-130,80
0,35	106,66	169,83	-108,67	99,93	175,43	-126,24
0,40	107,73	171,83	-109,06	104,98	177,24	-119,54
0,45	108,47	173,95	-110,13	109,64	178,86	-113,44
0,50	110,17	176,13	-109,63	112,14	180,30	-110,82
0,55	111,96	178,39	-109,08	112,56	181,71	-111,60
0,60	116,84	180,29	-103,06	111,13	183,00	-115,28
0,65	118,62	182,02	-102,04	108,19	184,21	-121,27
0,70	117,76	183,56	-105,09	104,57	185,41	-128,30
0,75	116,79	184,99	-108,18	99,44	186,66	-137,75
0,80	115,03	186,27	-112,31	94,91	187,96	-146,17
0,85	109,95	187,80	-121,95	89,97	189,40	-155,31
0,90	104,66	189,50	-131,96	86,56	191,14	-162,13
Média	110,96	175,52	-108,07	101,36	179,21	-130,04