



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

PIRÓLISE DA BIOMASSA AMAZÔNICA: PARÂMETROS CINÉTICOS
E TERMODINÂMICOS USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

DOUTORADO

Manaus/AM
Fevereiro/2022

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

PIRÓLISE DA BIOMASSA AMAZÔNICA: PARÂMETROS CINÉTICOS
E TERMODINÂMICOS USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Amazonas,
como requisito para obtenção do título de doutora em
Química.

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA

Orientador

NEWTON PAULO DE SOUZA FALCÃO

Coorientador

Manaus/AM
Fevereiro/2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Santos, Vanuza Oliveira dos
S237p Pirólise da biomassa Amazônica: parâmetros cinéticos e termodinâmicos usando análise termogravimétrica / Vanuza Oliveira dos Santos. 2022
123 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Kleber Carvalho de Souza
Coorientador: Newton Paulo de Souza Falcão
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Biomassa. 2. Termogravimetria. 3. Cinética. 4. Modelos isoconversionais. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Pirólise da biomassa Amazônica: parâmetros cinéticos e termodinâmicos usando análise termogravimétrica.

VANUZA OLIVEIRA DOS SANTOS

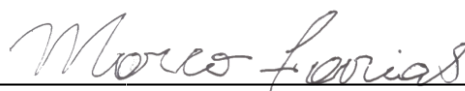
Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 11 de fevereiro de 2022.



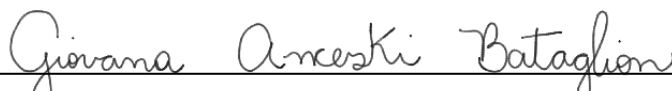
LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador



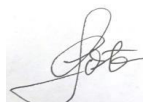
MARCO ANTÔNIO DOS SANTOS FARIAS (PPGQ/UFAM)

Membro Interno



GIOVANA ANCESKI BATAGLIONI (PPGQ/UFAM)

Membro Interno



CARLOS EMMERSON FERREIRA DA COSTA (FQ/UFPA)

Membro Externo



MARIA JOSÉ FONSECA COSTA (EESC/USP)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 11 de fevereiro de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida e pelas pessoas que colocou em meu caminho no decorrer do desenvolvimento desse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza pela sua dedicação em me orientar e incentivar, pela amizade e por acreditar no meu potencial.

Aos meus pais e a todos os meus familiares que me deram apoio para que eu chegasse ao meu objetivo, em especial ao meu esposo Douglas.

Ao professor Dr. Jamal Chaar pelo apoio e pela infraestrutura do Laboratório de pesquisa e ensaios de combustíveis-LAPEC cedida para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Às minhas amigas que ganhei no doutorado, Rayanne e Flaviana, que tornaram mais leve essa trajetória, enfrentaram comigo todas as aflições, alegrias e vibraram a cada conquista.

A todos do grupo de Pesquisa, em especial aos alunos de iniciação científica, Victoria, Jamily, Mariana e Leonan pelo apoio e momentos de descontração no laboratório. E a Daiara, aluna de trabalho de conclusão de curso, por participar e colaborar no desenvolvimento dessa pesquisa, e pela sua amizade e companheirismo.

Aos amigos que fiz durante o doutorado, em especial Jelmir, Luciana, Marcus, Robson e Moacir.

Ao prof. Dr. Emmerson da Costa do Laboratório de Óleos da Amazônia da Universidade Federal do Pará pela parceria e contribuição nas análises térmicas.

À Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realização desse trabalho.

A todos que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho e aqueles que acreditaram em mim.

RESUMO

A região Amazônica detém várias fontes de biomassa para geração de energia renovável. Elas são subprodutos gerados a partir do beneficiamento de frutos nativos regionais. A pirólise converte a biomassa em carvão, biogás e bio-óleo. Para alcançar a capacidade máxima de geração de energia é necessário um entendimento detalhado do comportamento térmico, cinético e dos parâmetros termodinâmicos da pirólise da biomassa. Este trabalho teve a finalidade de investigar o potencial energético dos caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.), inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) e pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth) via análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas foram determinadas na faixa de 30-900°C sob atmosfera inerte, em diferentes razões de aquecimento. Modelos isoconversionais, Ozawa-Flynn-Wall (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, Tang e Vyazovkin foram empregados para estimar os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial e modelo de reação. Além disso, foram determinados os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) e os gases evoluídos durante a pirólise utilizando a termogravimetria acoplada à espectrometria de massa (TG/MS). São quatro capítulos. O primeiro foi referente a revisão bibliográfica. O segundo capítulo tratou sobre o estudo cinético da pirólise da biomassa do caroço de açaí, com média de E_a igual a 159,12 kJ/mol (FWO) e 157,62 kJ/mol (KAS). O terceiro tratou sobre a cinética de pirólise das sementes de buriti e inajá, com média de E_a de 146,84 (FWO), 144,99 (KAS), 144,21 (Starink), 145,28 (Tang) e 145,36 kJ/mol (Vyazovkin) para a semente de buriti e de 115,88 (FWO), 112,01 (KAS), 111,52 (Starink), 112,37 (Tang) e 112,38 kJ/mol (Vyazovkin) para semente de inajá. O quarto abordou sobre o potencial bioenergético da semente de pupunha com médias de E_a de 155,00 (FWO), 153,22 (KAS), 153,61 (Starink) e de 153,5 kJ/mol (Vyazovkin). Com aquisição desse conjunto de dados espera-se contribuir para a melhora de informações de biomassas residuais amazônicas, e, à aplicação futura em processo de pirólise na região e agregar valor aos resíduos lignocelulósicos.

Palavras-chave: Biomassa, TG/DTG, cinética

ABSTRACT

The Amazon region has several sources of biomass for renewable energy generation. They are by-products generated from the processing of fruits. Pyrolysis converts biomass into coal, biogas and bio-oil. To achieve maximum energy generation capacity, a detailed understanding of the thermal, kinetic and thermodynamic parameters of biomass pyrolysis is mandatory. This work aimed to investigate the energy potential of acai (*Euterpe oleracea* Mart.), buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.), inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) and peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seeds via thermogravimetric analysis. Thermal analysis was performed in the range of 30-900°C under an inert atmosphere at various heating rates. Isoconversional models, Ozawa-Flynn-Wall (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, Tang and Vyazovkin were used to determine the kinetic parameters, activation energy (E_a), pre-exponential factor and reaction model. Thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) and gases evolved during pyrolysis were determined using thermogravimetry coupled with mass spectrometry (TG/MS). There are four chapters. The first was related to the introduction. The second chapter dealt with the kinetic study of the pyrolysis of acai seed biomass, with an average E_a equal to 159.12 kJ/mol (FWO) and 157.62 kJ/mol (KAS). The third showed the result of the pyrolysis kinetics of buriti and inaja seeds, with an average E_a of 146.84 (FWO), 144.99 (KAS), 144.21 (Starink), 145.28 (Tang) and 145, 36 kJ/mol (Vyazovkin) for buriti seed and 115.88 (FWO), 112.01 (KAS), 111.52 (Starink), 112.37 (Tang) and 112.38 kJ/mol (Vyazovkin) for inajá seed. The fourth addressed the bioenergetic potential of peach palm seed with E_a averages of 155.00 (FWO), 153.22 (KAS), 153.61 (Starink) and 153.5 kJ/mol (Vyazovkin). With the acquisition of this set of data, it is expected to contribute to the improvement of information on residual Amazonian biomasses, and future application in pyrolysis process and to add value to lignocellulosic residues.

Keywords: Biomass, TG/DTG, kinetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Componentes lignocelulósicos da biomassa: (a) celulose, (b) estrutura dos monômeros da hemicelulose e (c) lignina [4].....	18
Figura 2. (a) Curvas termogravimétricas (b) Derivadas da curva termogravimétrica e (c) curvas de conversão da semente de açaí em diferentes razões de aquecimento.....	40
Figura 3. Curva DSC da semente de açaí na razão de aquecimento de 10 °C/min.....	42
Figura 4. Determinação da Energia de ativação (E_{α}) da biomassa residual da semente de açaí calculados pelos métodos FWO (a) e KAS (b).....	43
Figura 5. Energia de ativação versus conversão para os métodos FWO e KAS.....	44
Figura 6. Gráficos de ajuste linear para os efeitos de compensação entre os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação da semente de açaí pelos métodos FWO e KAS.....	46
Figura 7. Curvas teóricas e experimentais a 10 °C/min obtidas pelo método Criado.....	47
Figura 8. Perfil das mudanças na corrente de íons em função da temperatura para a pirólise do caroço de açaí.....	51
Figura 9. Espectros FT-IR das sementes de buriti e inajá.	72
Figura 10. Curvas TG e DTG de biomassa (a) semente de buriti e (b) semente de inajá em diferentes razões de aquecimento.	73
Figura 11. DSC das sementes de buriti e inajá a 5 °C min ⁻¹	75
Figura 12. Curvas de conversão em diferentes razões de aquecimento para (a) semente de buriti e (b) semente de inajá.	76
Figura 13. Determinação da energia de ativação da biomassa residual de sementes de buriti e sementes de inajá, calculadas usando os métodos a, b) FWO, c, d) KAS, e, f) Starink e g, h) Tang, respectivamente.....	77
Figura 14. Energia de ativação como resultado da conversão. Calculado por diferentes métodos para (a) sementes de buriti, (b) sementes de inajá.	80
Figura 15. Parcelas teóricas e experimentais (10 °C min ⁻¹) para previsão do mecanismo de reação pelo método Criado para (a) sementes de buriti e (b) sementes de inajá.	85
Figura 16. Intensidade de corrente de íons detectada por TG-MS versus temperatura para pirólise de sementes de buriti e inajá.....	88
Figura 17. Perfil da curva TG (A) e DTG (B) da biomassa semente de pupunha nas razões de aquecimento 5, 10, 20, 30 e 40 °C min ⁻¹ , na faixa de temperatura de 30-900 °C em atmosfera de Argônio (Ar) a 100 mL min ⁻¹	105

Figura 18. Regressão linear ($\alpha=0,1-0,9$) nos diferentes métodos (A) FWO, (B) KAS e (C) Starink.....	107
Figura 19. Variação na energia de ativação (E_a) em função da conversão ($\alpha = 0,1-0,9$) usando diferentes métodos de isoconversionais, FWO, KAS, Starink e Vyazovkin, durante a reação de pirólise de sementes de pupunheira, taxas de aquecimento variáveis de 5, 10, 20, 30 e 40 K min ⁻¹ em uma atmosfera de argônio (Ar) a 100 mL min ⁻¹	109
Figura 20. Gráfico mestre plot com curva teórica (D1–D3, F2–F3 e R1–R3) e experimental (Exp.) para predição do mecanismo de reação de sementes de pupunheira pelo Método Criado. Dado experimental obtido a partir dos dados TG a 10 °C min ⁻¹ a uma taxa de conversão de 0,1–0,9, e os gráficos teóricos $Z(\alpha)/Z(0,5)$ foram obtidos com diferentes funções de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ em uma conversão de 0,1-0,9.....	111
Figura 21. Curvas de evolução dos principais fragmentos ionizados ($m/z = 18, 26, 28, 30, 44, 46, 53, 55, 57, 60, 74, 81, 84$ e 86) durante a pirólise de sementes de pupunheira. Para análise da evolução do gás durante os experimentos de pirólise, foi utilizado um espectrômetro de massas acoplado a um analisador térmico simultâneo, com taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ em uma atmosfera de argônio (Ar) a 20 mL min ⁻¹	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Expressões algébricas $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos comuns mais freqüentemente usados em reações de pirólise.....	34
Tabela 2. Propriedades físico-químicas e PCS de sementes de açaí.	37
Tabela 3. Dados TG e DTG do caroço de açaí em diferentes razões de aquecimento.....	41
Tabela 4. Parâmetros cinéticos (E_a e A) e parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS) da semente de açaí.	45
Tabela 5. Médias dos valores de E_a para biomassas lignocelulósicas.	45
Tabela 6. Atribuição dos fragmentos de íons (m/z) obtidos no processo de pirólise do caroço de açaí.....	49
Tabela 7. Métodos isoconversionais usados na avaliação de parâmetros cinéticos.....	66
Tabela 8. Expressões algébricas $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos comuns de reações de pirólise mais frequentemente usados [38].....	68
Tabela 9. Análise aproximada, composição química e PCS de biomassas de buriti e inajá.....	69
Tabela 10. Temperaturas de pirólise e perda de massa em cada razão de aquecimento.	74
Tabela 11. Parâmetros cinéticos usando diferentes métodos isoconversionais para pirólise de sementes de buriti e sementes de inajá.....	79
Tabela 12. Energia de ativação calculada com o método Vyazovkin para cada conversão...	80
Tabela 13. Parâmetros termodinâmicos das sementes de buriti e inajá usando os métodos FWO, KAS, Starink e Tang a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	83
Tabela 14. Fragmentos de íons (m/z) e possíveis atribuições de espécies.....	86
Tabela 15. Análise aproximada, composição química e PCS da biomassa de sementes de pupunha.....	104
Tabela 16. Temperaturas inicial, final e perda de massa nas diferentes razões de aquecimento para pirólise da semente de pupunha.....	106
Tabela 17. Energia de ativação estimada nos métodos FWO, KAS, Starink e Vyazovkin.....	110

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO, OBJETIVOS DA PESQUISA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ...	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS	16
1.2.1 Objetivo Geral.....	16
1.2.2 Objetivos Específicos	16
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.3.1 Biomassa lignocelulósica.....	18
1.3.2 Biomassas da Região Amazônica	19
1.3.3 Processo de Conversão Termoquímica	20
1.3.4 Caracterização da biomassa lignocelulósica	21
1.3.5 Comportamento térmico da biomassa.....	22
1.3.6 Análise cinética da biomassa	23
REFERÊNCIAS	24
CAPÍTULO 2	28
PIRÓLISE DA BIOMASSA DO CAROÇO DE AÇAÍ: PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	28
2.1 INTRODUÇÃO	28
2.2 EXPERIMENTAL	31
2.2.1 Preparação da amostra e caracterização.....	31
2.2.2 Análise termogravimétrica.....	31
2.2.3 Análise de evolução de gases TG/MS	31
2.2.4 Teoria cinética.....	32
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
2.3.1 Propriedades físico-químicas	36
2.3.2 Análise termogravimétrica.....	38
2.3.3 Análise cinética.....	42
2.3.4 Modelo de reação	47

2.4 CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	53
CAPÍTULO 3.....	59
AVALIAÇÃO DA CINÉTICA NÃO ISOTÉRMICA DE RESÍDUOS DE BIOMASSA DE SEMENTES DE BURITI E INAJÁ PARA TECNOLOGIA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE PIRÓLISE.....	59
3.1 INTRODUÇÃO	59
3.2 EXPERIMENTAL	62
3.2.1 Preparação e caracterização das biomassas residuais	62
3.2.2 Análise FTIR.....	63
3.2.3 Análise termogravimétrica (TG), TG-MS e calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	63
3.2.4 Parâmetros cinéticos e termodinâmico das biomassas.....	64
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.3.1 Caracterização da biomassa residual	69
3.3.2 Análise FTIR.....	70
3.3.3 Análise de degradação térmica	72
3.3.4 Análise calorimétrica de varredura diferencial (DSC).....	75
3.3.5 Parâmetros cinéticos da biomassa.....	75
3.3.6 Parâmetros termodinâmicos.....	82
3.3.7 Previsão do mecanismo de reação	84
3.3.8 Evolução de gás por TG-MS.....	86
3.4 CONCLUSÃO.....	89
REFERÊNCIAS	89
CAPÍTULO 4.....	96
POTENCIAL BIOENERGÉTICO DA SEMENTE DA PUPUNHEIRA AMAZÔNICA (BACTRIS GASIPAES KUNTH): ANÁLISE TÉRMICA, CINÉTICA E DE EMISSÃO DE GASES	96
4.1 INTRODUÇÃO	96
4.2 EXPERIMENTAL	98

4.2.1	Preparação da biomassa	98
4.2.2	Análise termogravimétrica (TG) e TG-MS.....	99
4.2.3	Determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos	99
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
4.3.1	Características físico-químicas da semente de pupunha.....	103
4.3.2	Comportamento de degradação térmica da semente de pupunha	104
4.3.3	Parâmetros Cinéticos	106
4.3.4	Evolução de gás TG-MS	112
4.4	CONCLUSÃO.....	114
	REFERÊNCIAS	115
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	122

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS DA PESQUISA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis atendem a maior parte da demanda energética no mundo. Seu esgotamento acelerado associado ao crescente impacto ambiental por causa da sua queima, tornaram-se uma grande preocupação à sociedade. Isto incentivou a busca por fontes de energias renováveis. Em destaque, a energia baseada na biomassa é uma alternativa mais limpa, uma fonte abundante e sustentável. Ela vem de diversas fontes, por exemplo, de resíduos lignocelulósicos — constituídos de hemicelulose, de celulose e de lignina. A pirólise predomina entre as tecnologias de conversação de biomassa lignocelulósica; ela produz carvão, biogás e bio-óleo. Para que esse método de conversão opere em sua capacidade máxima de geração de energia, é necessário um entendimento detalhado da cinética e dos parâmetros termodinâmicos da biomassa. Com auxílio da análise termogravimétrica (TG) é possível estimar o tripleto cinético, energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação, bem como, os parâmetros termodinâmicos. Esses fatores são essenciais para compreensão do processo de pirólise, e para sua implementação em escala de reator. É sabido que cada biomassa se apresenta com composição química diferenciada; a qual dependerá da parte da planta estudada, da maturidade e do local de plantio. São empregados diferentes métodos matemáticos classificados em isoconversional integral e diferencial — modelos isoconversionais lineares de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), de Starink, e método não linear de Vyazovkin. A região Amazônica detém várias fontes de biomassas com potencialidade para geração de energia renovável, tais como, os resíduos de frutos; eles não possuem uma destinação valorosa, os tornando um problema ambiental. A tese é dividida em um capítulo introdutório (**Capítulo 1**) que vem apresentando uma breve revisão sobre biomassa, análise térmica e os métodos de análise cinética, bem como o objetivo geral e específico. O **Capítulo 2** investiga o aproveitamento dos caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) da região Amazônica para produção de bioenergia via processo de pirólise. O **Capítulo 3** exhibe o estudo dos

subprodutos residuais de duas biomassas regionais, sementes de buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) e de inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) da cinética não isotérmica para tecnologia de conversão termoquímica de pirólise. Nesse capítulo foram determinados sua caracterização físico-química, seu estudo térmico via análise termogravimétrica (TG) e seu tripleto cinético por modelos isoconversionais; ainda foi verificado a evolução de gases no decorrer da pirólise por análise de TG-MS. O **Capítulo 4** descreve o potencial bioenergético da semente da pupunheira amazônica (*Bactris Gasipaes* Kunth) via análise térmica, cinética e emissão de gases. Com aquisição desse conjunto de dados espera-se contribuir para a melhora de informações de biomassas residuais amazônicas, e, à aplicação futura em processo de pirólise na região. Ainda, agregando valor aos resíduos lignocelulósicos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar o potencial das biomassas residuais como matérias-primas para uso em processos termoquímicos, mediante o estudo cinético da pirólise via análise termogravimétrica. Foram estudadas as biomassas de açai (*Euterpe oleracea* Mart.), de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), de inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) e de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth).

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as biomassas residuais por meio das análises aproximada, química e o poder calorífico superior (PCS);
- Estudar o comportamento térmico das biomassas residuais por meio da análise termogravimétrica/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Estimar o tripleto cinético, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo de reação utilizando os métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa, KAS, Starink, Tang e Vyazovkin;
- Estimar os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e energia de Gibb's para essas biomassas;
- Investigar o modelo de reação que as biomassas seguem no decorrer da pirólise;
- Verificar a evolução de gases no decorrer da pirólise das biomassas de sementes de buriti, inajá e pupunha empregando o TG-MS.

Esta tese está fundamentada nos seguintes artigos:

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 açai seed biomass: Kinetics and*

thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. Bioresour Technol Reports.12;100553, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>

SANTOS, VO, ARAÚJO, RO, RIBEIRO, FCP ET AL. *Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology.* Biomassa Conv. Bioref. (**2021**). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>

SANTOS, VO, ARAÚJO, RO, RIBEIRO, FCP et al. *Analysis of thermal degradation of peach palm (Bactris gasipaes Kunth) seed using isoconversional models.* Reac Kinet Mech Cat (**2022**). <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>

Adicionalmente, os artigos abaixo estão indiretamente relacionados a esta tese:

ARAUJO, R.O.; RIBEIRO, F.C.P.; SANTOS, V.O. et al. *Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region.* Bioenerg. Res. (**2021**). <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10308-x>.

DAIARA COLPANI, VANUZA O. SANTOS, RAYANNE O. ARAUJO, VICTORIA M.R. LIMA, JORGE A.S. TENÓRIO, JORGE COLETI, JAMAL S. CHAAR, LUIZ K.C. DE SOUZA. *Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters.* Cleaner Chemical Engineering, Volume 1, **2022**,100002. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100002>

ARAUJO, R.O.; SANTOS, V.O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P.; CHAAR, J.S.; PEREIRA, A.M.; FALCÃO, N.P.S.; SOUZA, L.K.C. *Magnetic acid catalyst produced from açai seeds and red mud for biofuel production.* Energy Conversion and Management, v. 228, p. 113636, **2021**.

ARAUJO, R.O.; SANTOS, V.O.; RIBEIRO, FLAVIANA C.P. et al. *One step synthesis of a heterogeneous catalyst by the hydrothermal carbonization of açai seed.* Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, **2021**.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa vem ganhando destaque na busca por alternativas ao combustível fóssil. Ela é um recurso renovável de origem vegetal ou animal. E pode ser convertida em calor, combustível sólido, eletricidade e produtos químicos de valor agregado [1]. Estima-se que são gerados no planeta em torno de 200 bilhões de toneladas/ano de biomassa, sendo a quarta maior fonte de energia primária do mundo — ficando atrás do carvão, petróleo e gás natural [2]. Dessa forma, sua valorização como fonte de energia vai de encontro com os conceitos de bioeconomia circular, o qual prevê uso consciente de toda a cadeia produtiva visando à sustentabilidade global [3].

A biomassa lignocelulósica refere-se à matéria oriunda de plantas ou a base de plantas que não competem com a produção de alimentos, além de ser uma fonte abundante, de baixo custo e com as emissões de CO₂ praticamente nulas, pois ele é reabsorvido no próximo ciclo de vida da planta pelo processo de fotossíntese [4]. Os três polímeros naturais celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1), são a composição básica da biomassa lignocelulósica com seu percentual variando com a espécie, as condições agrônômicas os locais, o tecido e a maturidade das plantas [4,5].

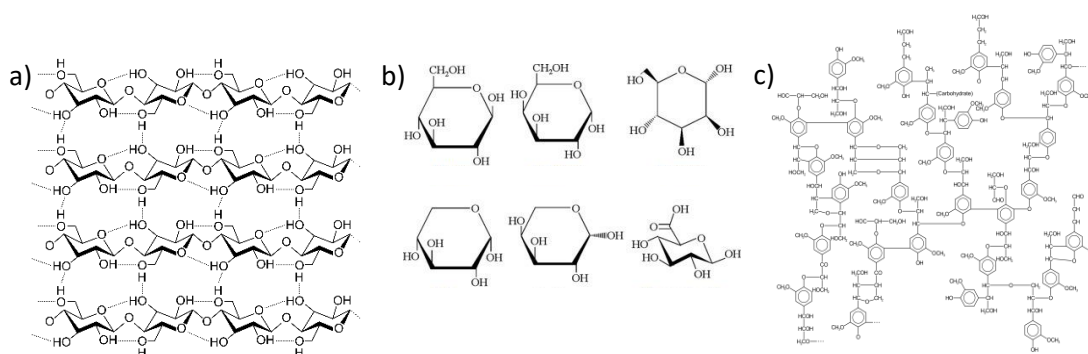


Figura 1. Componentes lignocelulósicos da biomassa: (a) celulose, (b) estrutura dos monômeros da hemicelulose e (c) lignina [4]. Licença Elsevier para uso da figura: 5284270711334.

A celulose é um homopolímero linear mais abundante (35–50% em massa) presente na parede celular das células vegetais, ela é constituída por unidades glicosídicas ligadas a D-glicopirranose — carbono (44,44%), oxigênio (49,39%) e hidrogênio (6,17%), com uma fórmula química de (C₆H₁₀O₅)_n [4]. Os três grupos hidroxila em cada anel de piranose

interagem entre si formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, fortalecendo o caráter cristalino de sua estrutura, e, conferindo propriedades de resistência mecânica e estabilidade química [4,6].

Enquanto a hemicelulose possui uma estrutura polissacarídica amorfa com monômeros como glicose, manose, galactose, xilose, arabinose e ácido glicurônico. Ela contribui com 20-35% em massa para a composição da biomassa. Sua função é envolver as fibras de celulose por meio de uma rede complexa de ligações [6]. A lignina desempenha um papel de ligação entre a hemicelulose e a celulose dentro da parede celular, é um polímero complexo de unidades de fenilpropano categorizados como unidades guaiacil, siringil e p-hidroxilfenil ligadas de forma não linear e não sistemática; a lignina representa de 20–30% em massa da composição da biomassa, e está presente principalmente na camada externa das fibras sendo responsável pela rigidez estrutural e pela manutenção das fibras dos polissacarídeos [7].

Na literatura existem inúmeros resíduos que vem sendo estudados em destaque para fontes oriundas de subprodutos agrícolas — exemplos o bagaço de cana-de-açúcar, palha e casca de arroz e palha de trigo [12], e de biomassas florestais lenhosas como os resíduos de carvalho, pinheiro, serragem, casca de madeiras, galhos e aparas de madeira [13]. A composição desse recurso natural varia de espécie para espécie, como foi mostrado na revisão de Wang et al. (2017) que comparou a composição de vários tipos de biomassa observando que o conteúdo de celulose ficou entre 40-60%, de hemicelulose de 15-30% e lignina de 10-25% [14].

1.3.2 Biomassas da Região Amazônica

A região Amazônica é detentora de uma variedade de frutas que ganharam gosto popular sendo encontradas nos mercados locais. Elas são beneficiadas pela agroindústria alimentícia, em destaque para os frutos de açaí, acerola, manga, cupuaçu, guaraná e pupunha [16,17]. Sua oferta ocorre em diferentes períodos ao longo do ano. Nota-se que após o seu beneficiamento elas geram um grande volume de subprodutos residuais: sementes, cascas e caules, que acabam virando um problema sanitário para grandes cidades da região Amazônica [10].

Esses resíduos poderiam ser destinados para o reaproveitamento em bioenergia. Primeiro, que utilizá-los implica em menor impacto ambiental associado ao seu descarte

inadequado; segundo garante a manutenção da floresta através do manejo sustentável da produção de frutos pelos sistemas de produção agroflorestal; e terceiro agrega valor à cadeia de abastecimento de frutas da região [18].

Alguns subprodutos de frutos exóticos amazônicos já tiveram seu potencial energético estudados. O caroço de açaí é um dos mais explorados para este fim. Seguido pelos resíduos de guaraná, do endocarpo do tucumã, da casca da castanha do Brasil e das cascas de cupuaçu [22,23,24,25]. Isso é sumarizado por Araújo *et al.* 2021 que mostraram a disponibilidade de subprodutos da biomassa amazônica inexplorados, que não competem com a produção de alimentos ou que não representam impactos ambientais desastrosos para a floresta amazônica. Eles destacaram os caroços de açaí, inajá, buriti, tucumã, cacau, casca de coco, casca de cupuaçu e casca da castanha do Brasil como potenciais para produção de energia [21]. Assim, a região Amazônica possui um potencial para novas fontes de energia produzidas via processos pirolíticos.

1.3.3 Processo de Conversão Termoquímica

A biomassa é convertida em bioenergia ou produtos químicos via processos termoquímicos: torrefação, gaseificação e pirólise. O último é menos danoso ao meio ambiente e mais eficiente para converter a biomassa em bio-óleo, biocarvão e outros subprodutos gasosos [1].

Pirólise é o termo dado à despolimerização térmica da biomassa executada com auxílio das elevadas temperaturas na ausência de oxigênio. O rápido aquecimento da biomassa em atmosfera inerte resulta na produção de vapor orgânico derivado dos fragmentos de celulose, hemicelulose e de lignina. Isto é decorrente de numerosas reações, onde a decomposição máxima ocorre geralmente na faixa de 200-400 °C a depende do tipo de biomassa usada. As etapas de decomposição térmica são: **(i)** evaporação da umidade em temperaturas mais baixas (<150), **(ii)** degradação da biomassa (despolimerização, fragmentação), reações secundárias (incluindo craqueamento e repolimerização do óleo) e **(iii)** formação de biocarvão. Esse processo é principalmente endotérmico, o que significa que os produtos da pirólise podem ser considerados como tendo alto teor de energia [26].

A decomposição térmica dos polímeros naturais ocorre em diferentes faixas de temperaturas. Para a hemicelulose ocorre entre 250-350 °C, enquanto para a celulose

acontece entre 325-400 °C, e a lignina degrada a temperatura superior a 300-550 °C. O rendimento dos produtos após o processo de pirólise depende do tipo biomassa lignocelulósica, bem como, de sua composição final. Do ponto de vista energético, a pirólise da celulose é considerada endotérmica, enquanto a hemicelulose e lignina é exotérmica, mas não segue uma regra geral [27].

Em escala industrial o reator de pirólise opera em temperaturas que variam normalmente entre 250 e 600 °C, o que depende da composição da matéria-prima de biomassa e da proporção de produtos sólidos, líquidos e gasosos desejados. O processo de pirólise pode ser classificado como lento, rápido e *flash*. Para esses processos são utilizados diferentes reatores, a saber, reatores de leito fixo, fornos rotativos, reatores de leito fluidizado, assistidos por micro-ondas, reatores de plasma ou solares [28]. Com o intuito de alcançar alta eficiência energética através do sistema de pirólise de biomassa, vários parâmetros devem ser levados em consideração, o que inclui o tipo de biomassa, condições de reação, tamanho de partícula, tipo de reator e cinética da reação [29].

1.3.4 Caracterização da biomassa lignocelulósica

Como já supracitado, cada biomassa possui uma composição específica, no entanto nem todas são adequadas para serem convertidas em bioenergia via processos termoquímicos. Faz-se necessário um estudo para cada biomassa em busca de avaliar seu potencial como matéria-prima para a pirólise, assim determina-se as condições de reação e previsão de produtos [30].

As técnicas de análise mais recorrentes são as análises aproximada, que é utilizada para determinar a umidade, a material volátil (consiste nos gases resultantes da degradação de componentes da biomassa), o carbono fixo que corresponde a fração não volátil e cinzas (resíduo inorgânico que permanece após a combustão). Cada análise possui uma importância na qualificação da biomassa, onde o alto material volátil favorece maior conversão em bio-óleo em comparação com a biomassa com alto carbono fixo, que pode ser mais adequada para a produção de biocarvão [31]. A análise elementar envolve a determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio na biomassa podendo ser usado para a determinação do poder calorífico superior (PCS) da matéria-prima [32].

O teor de umidade corresponde a quantidade de água presente na biomassa evaporada durante a pirólise. Para amostras de biomassas com alto teor de água há maior demanda por

energia térmica para a secagem, encarecendo o processo com um todo. Os estudos recomendam que a biomassa apresente baixo teor de umidade, máximo de 10%, para atingir uma qualidade e bom rendimento dos produtos pirolíticos, principalmente, de bio-óleo [30].

Já o teor de cinzas é outra análise importante variando de 2% para madeiras macias até 15% para biomassas herbáceas e agrícolas [6]. As espécies inorgânicas presentes nas cinzas, especialmente potássio e cálcio, favorecem a formação de incrustações nas regiões mais frias dos equipamentos [30].

O poder calorífico é uma das principais características da biomassa e equivale a quantidade total de energia que existe no combustível. Este pode ser calculado por vários métodos, por exemplo, cálculo baseado na composição final (elementar), análise aproximada e estrutural (química) [33].

1.3.5 Comportamento térmico da biomassa

A análise térmica é um grupo bem estabelecido de técnicas para obter informações sobre os efeitos da temperatura em materiais de todos os tipos. O comportamento térmico da biomassa é importante para projetar um processo de pirólise em escala industrial. Esse estudo é realizado com frequência por meio de análise térmica, cujas técnicas comumente utilizadas são a análise termogravimétrica (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) em escala de laboratório [34].

A termogravimetria (TG) é uma técnica em que as mudanças na massa de uma amostra são medidas em função do tempo ou temperatura em um programa de temperatura e atmosfera controlados. Com os dados do TG é possível analisar o material enquanto seus padrões de decomposição, determinar seus parâmetros da análise aproximada, analisar sua estabilidade térmica e determinar sua cinética de reação. Enquanto o DSC é uma das técnicas aceitas para determinar a entalpia da amostra. Encontra-se o perfil do fluxo de calor devido a diferença na quantidade de calor necessária para aumentar ou diminuir a temperatura de uma amostra em relação a uma referência [35].

Ao estudar os componentes da biomassa lignocelulósica é possível verificar sua faixa de temperatura de decomposição no processo de pirólise. Existem três zonas na curva de TG da biomassa, a primeira refere-se a zona de desidratação, a segunda é conhecida como zona de pirólise ativa, onde ocorre a maior perda de massa devido à decomposição dos principais

componentes da biomassa, e por fim, a terceira zona refere-se à carbonização em altas temperaturas [36].

No decorrer da decomposição térmica da biomassa uma mistura heterogênea de produtos é formada, consistindo em produtos gasosos voláteis, misturas líquidas (bio-óleo) e resíduos sólidos (biocarvão). Os gases não condensáveis gerados são principalmente H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , e C_2H_4 , enquanto o bio-óleo consiste em água e produtos químicos alifáticos e aromáticos oxigenados [37]. Uma maneira de identificar a evolução dos gases durante a análise termogravimétrica é acoplá-la a espectrometria de massas (TG-MS). Em um sistema TG-MS, os produtos gasosos gerados por volatilização, sublimação ou reação química são levados para fora da câmara do forno por um gás de purga para serem identificados. As vantagens dessa técnica é a especificidade, capacidade de distinguir as massas reais que compreendem uma amostra do material evoluído e apresentar alta sensibilidade [37,38].

1.3.6 Análise cinética da biomassa

O estudo cinético da pirólise de biomassa lignocelulósica é essencial para compreender o curso do progresso da reação de decomposição, onde o conhecimento dos parâmetros cinéticos da pirólise, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo de reação, que são cruciais para estabelecer as condições do processo. Além de ajudar a projetar os reatores pirolíticos em escala industrial [34].

As primeiras pesquisas sobre a cinética de processos nas fases condensadas (estado sólido/líquido) foram publicadas em 1925 baseada em métodos isotérmicos. Posteriormente, com o avanço das técnicas termogravimétrica/termogravimetria derivada (TG/DTG) e de calorimetria de varredura diferencial (DSC), as pesquisas nessa área voltaram-se para métodos não isotérmicos [1,34]. De acordo com as recomendações do Comitê de Análises Térmicas (ICTAC), para desenvolver um estudo cinético da pirólise da biomassa é importante executar os experimentos empregando mais de três razões de aquecimento, e a partir dos dados termogravimétricos determinar os parâmetros cinéticos utilizando métodos matemáticos [34].

Existem inúmeros métodos matemáticos que podem ser utilizados para determinar o triplo cinético, dentre eles, os métodos isoconversionais são mais eficazes para processar os dados de TG, pois não assume qualquer modelo de reação para calcular a energia de

ativação [34]. Os métodos mais frequentemente usados são os isoconversionais diferencial de Friedman e os métodos integrais lineares de Ozawa-Flynn-Wall, de Kissinger-Akahira-Sunose, de Starink, de Tang e o não linear de Vyazovkin. A teoria cinética está detalhada nos capítulos 2, 3 e 4 desse trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic analysis of biomass pyrolysis. In: Bhaskar, T., Pandey, A., Mohan, S.V., Lee, D., Khanal, S.K. (Eds.), *Waste Biorefinery Potential and Perspectives*. Elsevier B.V. p. 39-83, 2018.
- [2] BHUYAN, N.; CHOUDHURY, N.D.; DUTTA, B.K.; UPADHYAYA K.; SAIKIA, N.; KATAKI, R. Assessment of kinetic parameters, mechanisms and thermodynamics of *Tithonia diversifolia* pyrolysis. *Biomass Conv. Bioref.*2021.
- [3] BRANDÃO, A.S.; GONÇALVES, A.; SANTOS, J.M.R.C.A. Circular bioeconomy strategies: From scientific research to commercially viable products. *Journal of Cleaner Production*. v.295, p.126407, 2021.
- [4] DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Energ.*v.129, p. 695–716, 2018.
- [5] HOANG, A.T.; ONG, H.C.; FATTAH, I. M. R.; CHONG, C.T.; CHENG, C.K.; SAKTHIVEL, R.; OK, Y.S. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*. v. 223, p. 106997, 2021.
- [6] WANG, F.; OUYANG, D.; ZHOU, Z.; PAGE, S.J.; LIU, D.; ZHAO, X. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. *Journal of Energy Chemistry*.v. 57, p. 247-280, 2021.
- [7] DAHMEN, N.; LEWANDOWSKI, I.; ZIBEK, S.; WEIDTMANN, A. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy*.v.11, p.107-117, 2019.
- [8] AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; NEHDI, I. A.; QADIR, G. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.* v. 224, p. 708–713, 2017.
- [9] BERNHARDT, J.J.; RÖBIGER, B.; HAHN, T.; PUFKY-HEINRICH, D. Kinetic modeling of the continuous hydrothermal base catalyzed depolymerization of pine wood based kraft lignin in pilot scale. *Ind Crops Prod.*v.159, p.113119, 2021.

- [10] 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 açai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol. Reports*.v.12, p.100553, 2020.
- [11] BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresour. Technol.* v. 237, p. 57–63, 2017.
- [12] MIRANDA, N.T.; MOTTA, I.L.; FILHO, R.M.; MACIEL, M.R.W. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v.149, p. 111394, 2021.
- [13] CAI, W.; LUO, Z.; ZHOU, J.; WANG, Q. A review on the selection of raw materials and reactors for biomass fast pyrolysis in China. *Fuel Processing Technology*. v.221, p.106919, 2021.
- [14] WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*.v.62, p.33-86. 2017.
- [15] CHEN H.; LIU Z.; CHEN X, CHEN Y, DONG Z, WANG X, YANG H. Comparative pyrolysis behaviors of stalk, wood and shell biomass: Correlation of cellulose crystallinity and reaction kinetics. *Bioresour Technol.* 2020:310:123498.
- [16] ARAUJO, N.M.P.; ARRUDA, H.S.; MARQUES, D.R.P.; OLIVEIRA, W.Q.; PEREIRA, G.A.; PASTORE, G.M. Functional and nutritional properties of selected Amazon fruits: A review. *Food Res. Int.*v.147, p.110520, 2021.
- [17] MATOS K.A.N.; LIMA, D.P.; BARBOSA, A.P.P.; MERCADANTE, A.Z.; CHISTÉ, R.C. Peels of tucumã (*Astrocaryum vulgare*) and peach palm (*Bactris gasipaes*) are by-products classified as very high carotenoid sources. *Food Chem.*v.272, p.216-221,2019.
- [21] 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. *Bioenerg. Res.*2021.
- [22] LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour. Technol.* v. 270, p. 294–302, 2018.
- [23] BARONI, E.G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y.J.; TINOCO-NAVARRO, K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. *Therm. Anal. Calorim.*v.123, p.909–917, 2015.
- [24] BONELLI PR, DELLA ROCCA PA, CERRELLA EG, CUKIERMAN AL. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresour Technol.*v.76, p.15-22. 2001.

- [25] ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A.; PINERES, I. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*). *J. Therm. Anal. Calorim.* v.115, p.275–283, 2014.
- [26] KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTIERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pretreatment methods for production of drop-in fuels. *Renew. Sust. Energ.* v. 123, p. 109763, 2020.
- [27] SAHOO, A.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. A comprehensive characterization of non-edible lignocellulosic biomass to elucidate their biofuel production potential. *Biomass Conv Bioref.*2020.
- [28] CHEN, T.; LI, L.; ZHAO, R.; WU, J. Pyrolysis kinetic analysis of the three pseudocomponents of biomass–cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 128, p. 1825–1832, 2017.
- [29] LU, L.; GAO, X.; SHAHNAM, M.; WILLIAM, W. A. Bridging particle and reactor scales in the simulation of biomass fast pyrolysis by coupling particle resolved simulation and coarse grained CFD-DEM. *Chem. Eng. Sci.* v. 216, p. 11547, 2020.
- [30] DAI, L.; ZHOU, N.; HUI, LI.; DENG, W.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; COBB, K. LEI, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.149, p.104845, 2020.
- [31] IGNACIO, L.H.S.; SANTOS, P.E.A.; DUARTE, C.A.R. An experimental assessment of Eucalyptus urosementum energy potential for biomass production in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.103, p.361-369,2019.
- [32] KUMAR, M.; SHUKLA, S. K.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using isoconversional models. *Bioresour. Technol.* v. 310, p. 123393, 2020.
- [33] MAKSIMUK, Y.; ANTONAVA, Z.; KROUK, V.; KORSAKOVA, A.; KURSEVICH, V. Prediction of higher heating value (HHV) based on the structural composition for biomass. *Fuel*.v.299, p.120860, 2021.
- [34] 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. *Thermochim. Acta.* v. 520, p. 1–19, 2011.
- [35] PIELICHOWSKA, K.; NOWICKA, K. Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods. *Thermochimica Acta*.v.675, p.140-163, 2019.
- [36] RADOJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, B.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V.; ČEKOVIĆ, I.; MANIĆ, N. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis

(EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination. *Thermochimica Acta*.v.699, p.178912, 2021.

[37] LI, T.; SONG, F.; ZHANG, J.; LIU, S.; XING, B.; BAI, Y. Pyrolysis characteristics of soil humic substances using TG-FTIR-MS combined with kinetic models. *Sci. Total Environ*.v.698, p.134237, 2020.

[38] SALEMA, A.A.; TING, R.M.W.; SHANG, Y.K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresour. Technol*.v.274, p.439-446, 2019.

CAPÍTULO 2

PIRÓLISE DA BIOMASSA DO CAROÇO DE AÇÁI: PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS USANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

O conteúdo desse capítulo foi publicado no jornal *Bioresource technology reports*, volume 12, dezembro de 2020, 100553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>. Por ser primeira autora deste artigo não foi necessário permissão formal da Elsevier para uso do seu formato completo nesta tese, desde que não seja publicado comercialmente.

2.1 INTRODUÇÃO

A demanda por fontes renováveis de energia é uma preocupação permanente dos governos que pretendem alcançar o desenvolvimento tecnológico, econômico e social de um país no menor tempo possível [1]. Isso requer uma forte cadeia de produção de energia, embora esta seja limitada por parâmetros tecnológicos e legislação ambiental. É notório que grande parte da geração de energia está ligada a combustíveis fósseis que são consumidos de forma esmagadora em todo o mundo e prejudiciais ao meio ambiente. Como o consumo de energia em todo o mundo cresceu 2,3% em 2018 e a demanda por combustíveis fósseis alcançando quase 70% do crescimento pelo segundo ano consecutivo [2]. Dentre as fontes alternativas de energia que não são competitivas com a produção de alimentos, a biomassa ou seus subprodutos residuais se destacam por serem promissores e viáveis [3]. Apesar da evolução tecnológica na produção de biocombustíveis, como é o caso do biodiesel e do etanol, ambos apresentam as desvantagens de utilizar matérias-primas que competem com a cadeia alimentar.

Os subprodutos de biomassa são uma alternativa sustentável, renovável, de baixo custo e de disponibilidade relativamente grande. Essas peculiaridades os fazem potenciais candidatos para a substituição de matéria-prima derivada do petróleo nas indústrias químicas ou para geração de energia verde. A biomassa lignocelulósica é formada por polímeros naturais, como celulose (32–45%), hemicelulose (19–25%) e lignina (14–26%), bem como extrativos e cinzas [4]. Atualmente, a biomassa pode ser convertida em bioenergia usando técnicas de conversão bioquímica ou termoquímica. A termoquímica tem a vantagem de ser

rápida, quando comparada ao primeiro processo que leva dias. Além disso, não tem limitações para o processamento de misturas de vários tipos de biomassa [5]. Os principais processos termoquímicos são torrefação, combustão, gaseificação e pirólise [6].

O processo de pirólise é uma tecnologia eficiente, econômica e predominante para a conversão de biomassa em hidrocarbonetos valiosos e combustíveis alternativos [7]. Ocorre em temperaturas de 300–600 °C sob atmosfera inerte. Produtos como carvão, biogás e bio-óleo podem ser gerados [6], este último é um combustível potencial para veículos e para geração de eletricidade [8].

O Brasil se destaca pelo uso de fontes renováveis de energia na geração de eletricidade. As hidrelétricas correspondem a 82,2% da produção de eletricidade, seguidas por 12,3% das termelétricas movidas a gás natural (4,9%), carvão (1,1%), petróleo (1,2%), energia nuclear (2,4%), biomassa (2,1%) e outros (0,6%), além da contribuição de 4,5% da energia eólica e 1% da energia solar [9]. As capitais da região amazônica têm suas demandas de energia elétrica atendidas pela rede elétrica nacional [10]. E as demais áreas, que consistem em cidades isoladas, muitas vezes acessadas apenas por via fluvial, são abastecidas por termelétricas movidas principalmente a combustíveis fósseis, como diesel (93%) e gás natural (3%), que são caras e agravam os problemas ambientais. Apenas 2% da geração de energia provém de biomassa e de uma pequena central hidrelétrica [11].

Existem várias fontes de biomassa para geração de energia renovável disponíveis na região amazônica, e um exemplo são os caroços do fruto do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). Está presente principalmente no estado do Pará, que é responsável por 67,65% da produção de açaí a nível nacional, seguido pelo estado do Amazonas com 21,39%, os 10,96% restantes são produzidos pelos demais estados do país. A produção dessa fruta acumulou um total de 221 mil toneladas em 2018 [12], com forte tendência de aumento da produção devido à alta demanda por produtos à base de açaí. Após o processamento, os caroços de açaí são descartadas, e esse subproduto somou 176 mil toneladas somente em 2018. E não possuem um sistema de coleta eficiente estabelecido pelo governo. Isso o torna um dos maiores poluidores de redes de esgoto e rios da região [13].

No estado do Pará, uma iniciativa privada desenvolve um projeto para utilizar o caroço de açaí como substituto do coque de petróleo, que é utilizado como combustível em fornos de produção de cimento. É esperado o consumo de 100 mil toneladas/ano, o que pode ajudar na redução da poluição urbana, ao mesmo tempo em que estimula a economia local e

gera empregos e renda no final da cadeia de processamento, além de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e fazer melhorar a sustentabilidade da empresa. Isso é uma indicação clara de que estudos cinéticos são necessários para fortalecer a iniciativa da empresa e oferecer condições operacionais otimizadas para o processo de conversão do açaí em bioenergia.

Alguns estudos já relataram o uso de caroços de açaí para a produção de carvão ativado para captura de CO₂ [14], adsorção de metais de águas residuais [15], catálise [13], supercapacitores [16] e gaseificação [17]. Um estudo anterior [18] relatou as propriedades de combustão de alguns subprodutos residuais da região amazônica e mostrou que o caroço de açaí tem um poder calorífico superior (PCS) de 21,7 MJ kg⁻¹. Isso indica seu potencial para uso na geração de bioenergia quando comparado a diferentes tipos de biomassa, como a agrícola [19], por exemplo, gramíneas [20,21], sementes de guaraná [22], entre outros [23].

No entanto, são poucos os estudos que utilizam os caroços de açaí em processos termoquímicos visando seu aproveitamento para bioenergia. Para que o processo de pirólise opere em sua capacidade máxima de geração de energia, é necessário um entendimento detalhado da cinética de pirólise de biomassa [5]. Isso se deve à complexidade dos processos químicos que ocorrem durante a pirólise da biomassa [24]. Por meio do estudo cinético da pirólise, os parâmetros da reação podem ser modelados para uma conversão de energia mais efetiva, bem como apresentar novas orientações nas condições do processo, na escolha do tipo de reator e características da biomassa, e assim decidir as quantidades das frações de produtos de pirólise [25].

Nesse sentido, é importante realizar o estudo cinético da pirólise do caroço de açaí por meio da análise de curvas termogravimétricas para otimização do processo termoquímico. Com o objetivo de definir os parâmetros cinéticos da pirólise, e assim avaliar o seu potencial como substituto para o combustível fóssil ou para a geração de energia verde. A análise termogravimétrica (TG) tem sido utilizada para determinar as características relacionadas ao estágio de volatilização da pirólise dos principais componentes da biomassa lignocelulósica [6]. Isso nos permite determinar os parâmetros cinéticos, a energia de ativação aparente (E_a) e o fator pré-exponencial (A), que facilitam o entendimento do processo de termoconversão durante a pirólise [23]. Para isso, diferentes modelos livres ou isoconversionais são comumente usados para calcular os parâmetros cinéticos, os modelos Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) são os mais comumente empregados [26].

Assim, este estudo inédito buscou realizar o estudo cinético da pirólise da biomassa do caroço de açaí, empregando os métodos de FWO e KAS para determinar a energia de ativação aparente (E_a) e o fator pré-exponencial (A), para avaliar seu potencial energético em processos termoquímicos. Parâmetros termodinâmicos, Entalpia (ΔH), Energia de Gibbs (ΔG) e Entropia (ΔS) também foram determinados.

2.2 EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparação da amostra e caracterização

Os caroços de açaí foram coletadas na cidade de Belém ($1^{\circ}27'21''S$ x $48^{\circ}30'16''W$), estado do Pará, norte do Brasil. A amostra foi seca a $100^{\circ}C$ por 24 horas e trituradas em um moinho de facas, seguida por peneiração (Granutest, Tyler mesh size 35) para homogeneização do diâmetro das partículas. Análises imediatas, incluindo umidade (%), teor de cinzas (%), matéria volátil (VM%) e carbono fixo (FC%) foram realizadas adaptando os protocolos padrão conforme descrito em ASTM (E1756-08, E1755-01 e D5832-98). Análise química de extrativos, holocelulose e lignina foram obtidas com base nos procedimentos da Associação da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI), TAPPI T-204 cm-97 e TAPPI T-222 om-02. Todas as análises foram realizadas em triplicada. O PCS do caroço de açaí foi calculado a partir correlação de Parikh [27].

2.2.2 Análise termogravimétrica

Os estudos termogravimétricos foram realizados usando um analisador térmico DTG-60H made by the Shimadzu Company, Kyoto, Japão. Um total de $9,5 \pm 0,3$ mg das amostras foram colocadas em um cadinho de alumina e aquecidas de 30 a $900^{\circ}C$, em diferentes razões de aquecimento de 5, 10, 15, $20^{\circ}C/min$. O nitrogênio foi usado como um gás inerte com uma vazão de $50 mL/min$.

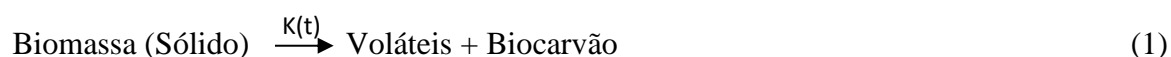
2.2.3 Análise de evolução de gases TG/MS

Os gases liberados durante a pirólise no analisador termogravimétrico (TGA) foram monitorados online pelo espectrômetro de massa (TGA/MS), NETZSCH QMS 403 C

Aeolos® (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Gebrüder-Netzsch-Straße 19, 95100 Selb, Alemanha), acoplado ao dispositivo STA449F1 Jupiter®, utilizando capilar de 75µm de quartzo, envolto em uma bainha de aço inoxidável. A fim de evitar a condensação dos gases liberados, a linha de transferência foi mantida a $T = 270$ oC, uma fonte de ionização de elétrons (70 eV) foi usada. A evolução dos gases foi estudada da temperatura ambiente até 900 oC com uma razão de aquecimento de 10 °C/min e o Argônio (Ar) como gás de arraste mantido o fluxo em 20 mL/min.

2.2.4 Teoria cinética

O processo de pirólise de biomassa lignocelulósica é representado pela seguinte reação geral [28]:



Esse processo é regido pela distribuição das quantidades dos polímeros contidos na biomassa que sofrem reações termoquímicas de um mecanismo muito complexo [23]. Isso requer o uso de diferentes modelos para determinar a cinética de pirólise da biomassa. Os modelos não isotérmicos FWO e KAS utilizam a relação entre a temperatura de termodegradação e a taxa de reação obtida em diferentes razões de aquecimento. A taxa de conversão, $\frac{d\alpha}{dT}$, de uma biomassa no estado sólido em seus produtos voláteis é expressa como [29]:

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

Onde, α é a conversão da biomassa, $k(T)$ é a constante da taxa de reação dependente da temperatura, e $f(\alpha)$ é expresso como a função do mecanismo de reação. A conversão (α) da pirólise da biomassa pode ser expressa como:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3)$$

Onde, m_i representa a massa inicial, m_t é massa da amostra no tempo t e m_f corresponde a massa no final da termodegradação. A $k(T)$ pode ser expressa pela expressão de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) \quad (4)$$

Onde A , E_α , R e T são fator pré-exponencial (s^{-1}), energia de ativação aparente (kJ/mol), a constante universal de gás (8.314 J/K mol) e temperatura (K), respectivamente. Substituindo a Eq. (4) na Eq. (2), temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Considerando o processo de pirólise dependente da temperatura que por sua vez aumenta com o tempo em constante razão de aquecimento, o termo β ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$) pode ser introduzido na Eq. 5, para análise dinâmica dos dados obtidos por análise não isotérmica [29,30].

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \quad (6)$$

Então a Eq. 5 torna-se,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (7)$$

Reorganizando e integrando a Eq. (7) é obtida a função $G(\alpha)$ para o modelo isoconversional que pode ser expressa [30]:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right) dT = \frac{AE\alpha}{\beta R} P(X) \quad (8)$$

Onde $G(\alpha)$ é a forma integral da função da conversão e $P(X)$ é uma forma integral de temperatura que não possui uma solução exata, somente existem algumas aproximações numéricas (Doyle, 1965) [31]. Neste trabalho usamos os métodos isoconversionais integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Ozawa, 1965; Flynn e Wall, 1966) [32] e Kissinger-Akahira-

Sunose (KAS) (Akahira e Sunose, 1971) [33] para o estudo cinético de pirólise do caroço de açaí. Aqui, as recomendações do comitê de cinética ICTAC foram adotadas [26]. A previsão do modelo de reação foi investigada pelo gráfico mestre Z associado ao método de Criado, Eq. (9) [34].

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \quad (9)$$

onde 0,5 indica o grau de conversão α . $\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)}$ é usado para traçar as curvas do modelo teórico e $\left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \frac{(d_\alpha/dt)}{(d_\alpha/dt)_{0,5}}$ é obtido a partir dos dados experimentais. A Tabela 1 resume as diferentes expressões algébricas para $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$.

Tabela 1. Expressões algébricas $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos comuns mais frequentemente usados em reações de pirólise.

Modelos	Código	Forma Diferencial $f(\alpha)$	Forma Integral $g(\alpha)$
Modelo de nucleação			
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₁	$\frac{1}{2}(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₂	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₃	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₄	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Lei de potência	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Lei da potência	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei da potência	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei da potência	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Ordem de reação e modelos de contração geométrica			
Primeira ordem	R ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem	R ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Terceira ordem	R ₃	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{2}[(1-\alpha)^{-2} - 1]$
Cilindro de contração	F ₂	$2(1-\alpha)^{1/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Esfera de contração	F ₃	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$

Modelo de difusão

Difusão em uma dimensão	D ₁	$1/(2\alpha)$	α^2
Difusão em duas dimensões (Valensi model)	D ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
Difusão em três dimensões (Jander model)	D ₃	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Difusão em três dimensões (Ginstlinger-Brounshtein model)	D ₄	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método FWO emprega aproximação de Doyle [31] para determinação da energia de ativação (E_a) da reação de pirólise de biomassa para um certo valor de conversão (α). É expresso como:

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE\alpha}{RG(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E\alpha}{RT\alpha} \right) \quad (10)$$

A E_a pode ser calculada pela inclinação da reta $= -1,052 \frac{E\alpha}{R}$, obtida a partir do gráfico entre $\ln \beta$ versus $1/T$.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O método KAS propõe uma relação entre a razão de aquecimento e a energia de ativação, com equação final [6]:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{E\alpha G(\alpha)} \right] - \left(\frac{E\alpha}{RT\alpha} \right) \quad (11)$$

A E_a pode ser obtida pela inclinação da reta $= \frac{-E\alpha}{R}$, obtida a partir do gráfico entre $\ln \frac{\beta}{T^2}$ versus $1/T$, para um determinado valor de conversão (α).

Fator pré-exponencial e parâmetros termodinâmicos

O fator pré-exponencial (A) e os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH), variação de energia de Gibbs (ΔG) e as mudanças de entropia (ΔS), foram determinados conforme Eq. (12)-(15).

$$A = \frac{[\beta \cdot E\alpha \cdot \exp(\frac{E\alpha}{RTm})]}{(R \cdot Tm^2)} \quad (12)$$

$$\Delta H = E\alpha - RT \quad (13)$$

$$\Delta G = E\alpha + R \cdot Tm \cdot \ln\left(\frac{KB \cdot Tm}{h \cdot A}\right) \quad (14)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{Tm} \quad (15)$$

Onde, KB é a constante Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s); Tm é a temperatura de pico (Kelvin) e R é a constante dos gases ($8,31$ J/Kmol⁻¹).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Propriedades físico-químicas

O conhecimento da composição de uma biomassa é um fator importante para sua melhor aplicação como fonte de energia. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos da análise aproximada, composição química e o poder calorífico superior (PCS) para o caroço de açaí.

O teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas foram de 8,5, 67,0, 30,0 e 2,7%, respectivamente. A umidade foi inferior a 10%, limite aceitável para conversão de biomassas em processos termoquímicos [25]. E foi semelhante com outras biomassas lignocelulósicas, semente de tucumã (7,6%), tronco de banana (6,67%), e foi menor que o resíduo de castor (11,14%) [28, 29, 34].

O conteúdo de material volátil foi comparável a outras biomassas amazônicas, por exemplo, endocarpo de tucumã (78,64%), semente de guaraná (78,34%) e foi superior às cascas de frutas de cupuaçu (42,28%) [22,34,35]. Espera-se que um alto valor de material volátil facilite a ignição em baixas temperaturas e favoreça a formação de produtos líquidos e gasosos na pirólise [25]. Os caroços de açaí apresentaram maior carbono fixo que as

sementes de guaraná (16,6%) e endocarpos de tucumã (19,91%), o que reflete sua alta qualidade para uso na geração de energia. Para um bom potencial de geração de energia, o teor de carbono fixo deve estar entre 15 e 25% para queima eficiente [35].

O teor de cinza dos caroços de açaí está dentro do esperado para biomassas lignocelulósicas entre 0,1-16% [36], comparável a casca de cupuaçu (2,19%), e maior que o endocarpo do tucumã (1,45%), no entanto, menor que a semente de guaraná (5,59%). Este parâmetro é importante porque pode causar problemas como escória e corrosão ou entupimento do equipamento, portanto, um baixo teor é desejado [37].

Tabela 2. Propriedades físico-químicas e PCS do caroço de açaí.

Análise aproximada	(m%)	Composição química	(%)
Umidade	8,5 ± 0,2	Extrativos	2,2
Material volátil	67,0 ± 1	Holocelulose	40,3
Carbono fixo ^a	30,0 ± 2	Lignina	41,2
Cinzas	2,7 ± 0,2		
PCS (MJ Kg ⁻¹)	21,1		

O teor de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas foram de 8,5, 67,0, 30,0 e 2,7%, respectivamente. A umidade foi inferior a 10%, limite aceitável para conversão de biomassas em processos termoquímicos [25]. E foi semelhante com outras biomassas lignocelulósicas, semente de tucumã (7,6%), tronco de banana (6,67%), e foi menor que o resíduo de castor (11,14%) [28, 29, 34].

O conteúdo de material volátil foi comparável a outras biomassas amazônicas, por exemplo, endocarpo de tucumã (78,64%), semente de guaraná (78,34%) e foi superior às cascas de frutas de cupuaçu (42,28%) [22,34,35]. Espera-se que um alto valor de material volátil facilite a ignição em baixas temperaturas e favoreça a formação de produtos líquidos e gasosos na pirólise [25]. Os caroços de açaí apresentaram maior carbono fixo que as sementes de guaraná (16,6%) e endocarpos de tucumã (19,91%), o que reflete sua alta

qualidade para uso na geração de energia. Para um bom potencial de geração de energia, o teor de carbono fixo deve estar entre 15 e 25% para queima eficiente [35].

O teor de cinza dos caroços de açaí está dentro do esperado para biomassas lignocelulósicas entre 0,1-16% [36], comparável a casca de cupuaçu (2,19%), e maior que o endocarpo do tucumã (1,45%), no entanto, menor que a semente de guaraná (5,59%). Este parâmetro é importante porque pode causar problemas como escória e corrosão ou entupimento do equipamento, portanto, um baixo teor é desejado [37].

Os níveis de extrativo, holocelulose e lignina foram 2,2, 40,3 e 41,2%, respectivamente. O teor de extrativos pode melhorar o processo de ignição e os estágios iniciais de combustão da biomassa, enquanto o teor de holocelulose e lignina totalizou 81,5% para os caroços de açaí com PCS de $21,1 \text{ MJ kg}^{-1}$, o que revela o conteúdo de energia de um determinado combustível [38]. As biomassas devem apresentar valores de PCS entre 15 e 19 MJ kg^{-1} [39], além disso foi comparável com as biomassas amazônicas, casca de cupuaçu (20,51%), endocarpo do tucumã (20,33%) e foi maior que a semente de guaraná (17,58%). Isso demonstra que o caroço de açaí apresenta características físico-químicas superiores quando comparado as biomassas da região fortalecendo o seu uso para conversão em bioenergia.

2.3.2 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) e derivadas da curva termogravimétrica (DTG) são mostradas nas Figura 2a-b. Foram observadas as propriedades de estabilidade térmica do caroço de açaí, a volatilização térmica dos seus biopolímeros, bem como, a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos de pirólise da biomassa residual do açaí. A Figura 1c mostra a perda de massa em relação a conversão ($\alpha=0,0-1,0$) com diferentes razões de aquecimento.

As curvas TG/DTG (Figura 2a-b) mostraram um perfil termogravimétrico consistente com a termo decomposição de biomassas lignocelulósicas, como resíduo de semente de guaraná [22] e casca de dendê [40]. Aqui as curvas TG/DTG para amostra do caroço de açaí apresentaram o mesmo padrão de perda de massa nas diferentes razões de aquecimento. Portanto, podemos agrupar a discussão da análise térmica. Existem três regiões distintas de perda de massa acompanhada por seus picos na curva DTG, referentes a

liberação de água ou de compostos orgânicos voláteis, termodecomposição de hemicelulose, celulose e lignina. Na faixa de temperatura de 30 a 187 °C, há uma pequena perda de massa cerca de 6,0% atribuída a água ou compostos orgânicos voláteis de baixo ponto de ebulição contida na biomassa residual do caroço de açaí, tal como detectado por Kurma *et al.* (2019) [30].

Outro estágio de decomposição térmica é observado com relevantes perda de massa (em média 44%) na faixa de temperatura de 187 a 410 ° C, correspondendo à degradação térmica simultânea de hemicelulose e celulose, correspondendo à degradação térmica simultânea de hemicelulose e celulose. Este evento é acompanhado por dois picos na curva DTG, o primeiro em 289, 305, 310 ° C e o segundo em 333, 358, 365 ° C nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C/min, respectivamente. A hemicelulose possui uma estrutura de baixo grau de polimerização, o que a torna mais susceptível a degradação térmica em temperaturas mais baixas (190–320 °C). Por outro lado, a celulose sofre decomposição em uma temperatura superior a 300 °C, uma vez que precisa de mais energia para quebrar ligações por ser formada por polímero de cadeia longa [6]. Finalmente, o último estágio acima de 400 °C corresponde a perda de massa de lignina e carbonização, em média 21.6%, devido ter uma estrutura mais rígida e estável. A sua curva DTG apresenta apenas um pico de baixa intensidade e alargado devido sua decomposição ser bastante lenta ocorrendo em ampla faixa de temperatura (160-900 °C) [6]. Isso mostra que a maior parte dos eventos térmicos de volatilização da amostra de biomassa da semente de

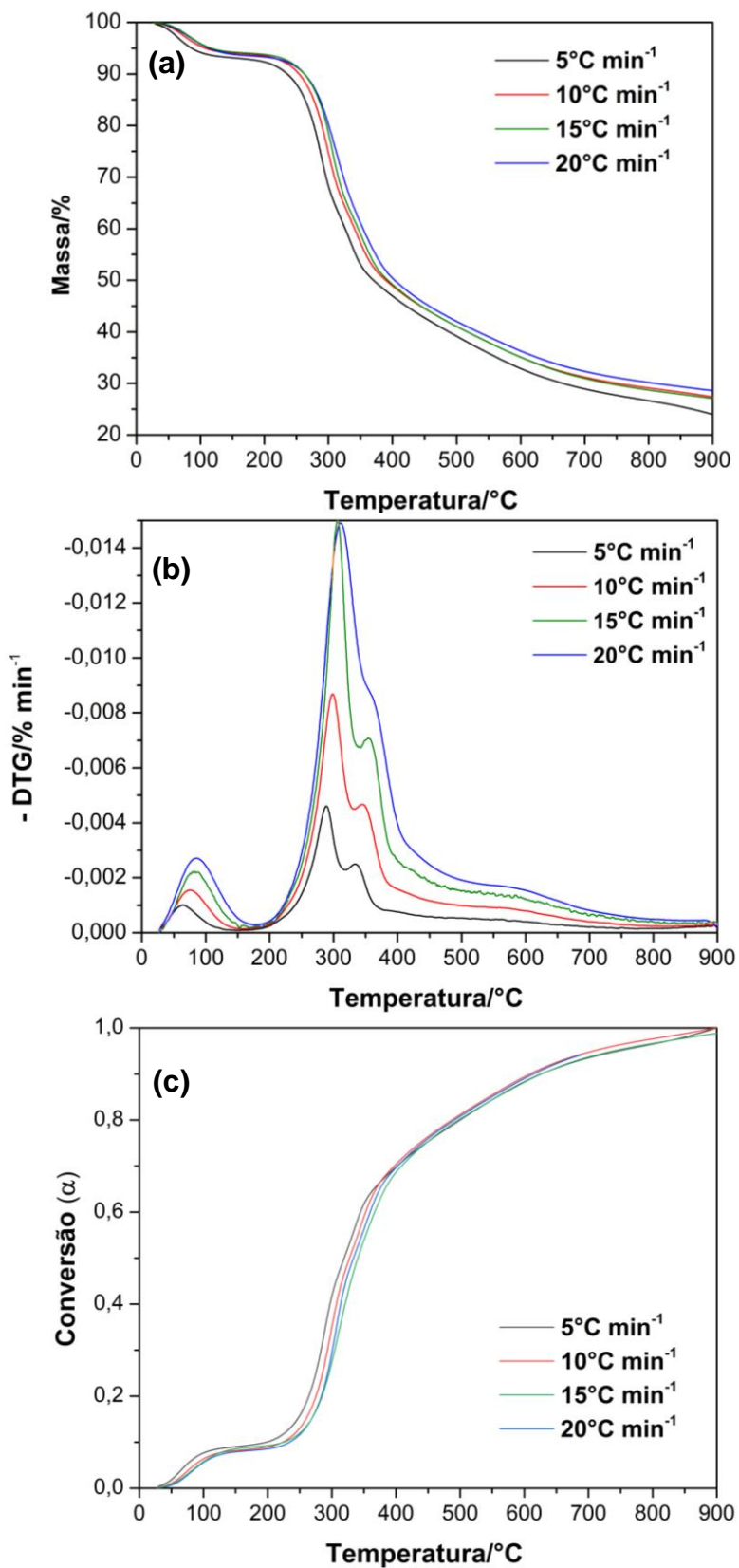


Figura 2.(a) Curvas termogravimétricas (b) Derivadas da curva termogravimétrica e (c) curvas de conversão de sementes de açai em diferentes razões de aquecimento.

Além disso, na Figura 2b, nota-se que as curvas termogravimétricas com razões de aquecimento de 5 para 20 °C.min⁻¹ exibiram um deslocamento leve dos picos em direção a temperatura mais altas. Isto se deve a diminuição da eficiência na transferência de calor durante o processo de pirólise da amostra de biomassa residual de semente de açaí para razão de aquecimento mais alta. Estudos indicam que razão de aquecimento mais baixa favorece a eficiência na transferência de calor das partículas de biomassa resultando numa degradação pirolítica mais homogênea [30,41]. As temperaturas iniciais e finais de cada evento de perda de massa, a temperatura do pico da DTG e o percentual de perda de massa nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ são ilustrados Tabela 3.

Tabela 3. Dados TG e DTG do caroço de açaí em diferentes razões de aquecimento.

Razão de aquecimento β (°C/min)	Temperatura inicial T_i (°C)	Temperatura final T_f (°C)	Temperatura de pico T_m (°C)	Massa (%)
Estágio I				
5	30	123	65	6.26
10	30	136	76	5.67
15	30	159	83	5.77
20	30	171	85	6.40
Estágio II				
5	187	390	289	44.70
10	201	395	299	44.70
15	211	398	306	44.14
20	217	410	314	43.71
Estágio III				
5	394	900	408	23.53
10	400	900	494	21.52
15	408	900	535	21.16
20	415	900	540	20.05

A Figura 3 mostra o fluxo de calor (mW mg⁻¹) a uma razão de aquecimento de 10 °C/min, na atmosfera inerte. A região a 100 °C diz a respeito ao comportamento endotérmico que pode ser atribuído à remoção de umidade e alguns compostos voláteis de baixo peso molecular. Para temperaturas acima de 200 °C, o comportamento da pirólise do açaí é predominantemente exotérmico devido à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, conforme observado na TG/DTG. Esse comportamento foi observado no estudo de degradação do tronco da banana [28] e capim-camelo [20].

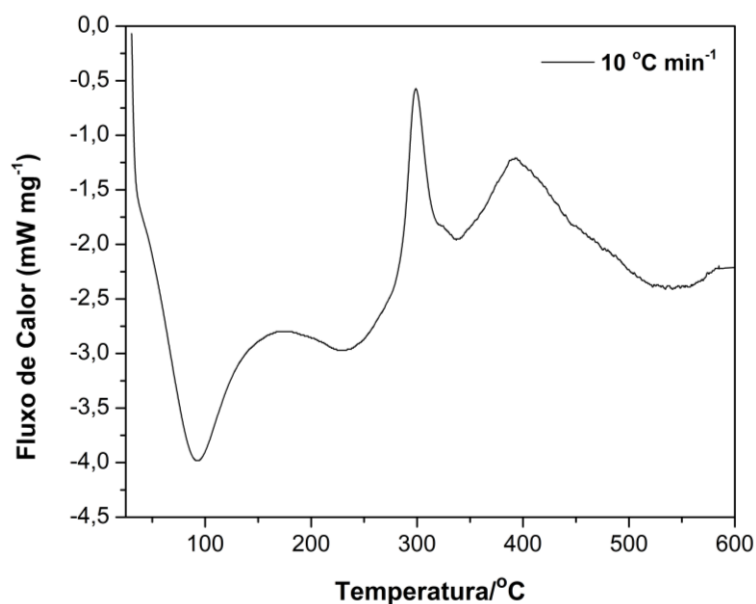


Figura 3. Curva DSC da semente de açai na razão de aquecimento de 10 °C/min.

2.3.3 Análise cinética

As propriedades cinéticas de pirólise da biomassa residual dos caroços de açai foram avaliadas pelo cálculo da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) pelos métodos isoconversivos FWO e KAS. Além disso, foram calculados os parâmetros termodinâmicos de pirólise de sementes de açai. Para este estudo cinético de pirólise de biomassa de sementes de açai, sete taxas de conversão ($\alpha = 0,2-0,8$) nas razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹ podem ser vistas na Figura 1c. Para este estudo, apenas a região de maior perda de massa foi considerada a fração considerada pirolisável, como foi realizado para outras biomassas [20]. A Figura 4a-b mostra os gráficos cinéticos calculados pelos métodos isoconversionais FWO (Eq. 9) e KAS (Eq. 10) para a amostra de biomassa residual de sementes de açai.

Verifica-se linearizações quase paralelas entre si calculadas tanto pelo modelo FWO quanto para o modelo KAS considerando a faixa de conversão estudada. Isso indica que os modelos descrevem adequadamente o processo de volatilização da biomassa residual dos caroços de açai (Figura 4). Além disso, os resultados revelam que o mecanismo de reação de pirólise dos caroços de açai podem ser simples ou também pode haver a unificação de vários mecanismos complexos. Este perfil não é exclusivo para biomassa de semente de açai,

uma vez que também foi encontrada por Ahmed et al. (2019) durante o estudo da pirólise da casca das sementes de melão [21].

A energia de ativação durante a pirólise da biomassa da semente de açaí teve pouca variação em ambos os métodos utilizados, o que permite que seja adequadamente descrita como cinética de estágio único [26]. As médias de E_a obtido foram 159,12 kJ / mol para o método FWO e 157,62 kJ/mol para o método KAS, a semelhança entre esses valores é uma forte indicação da validade e conformidade dos modelos utilizados neste estudo para calcular e desvendar a cinética de termodecomposição da biomassa residual das sementes de açaí. Altos valores foram encontrados para o fator de correlação (R^2) de 0,991 e 0,988 para o modelo FWO e para o modelo KAS, respectivamente.

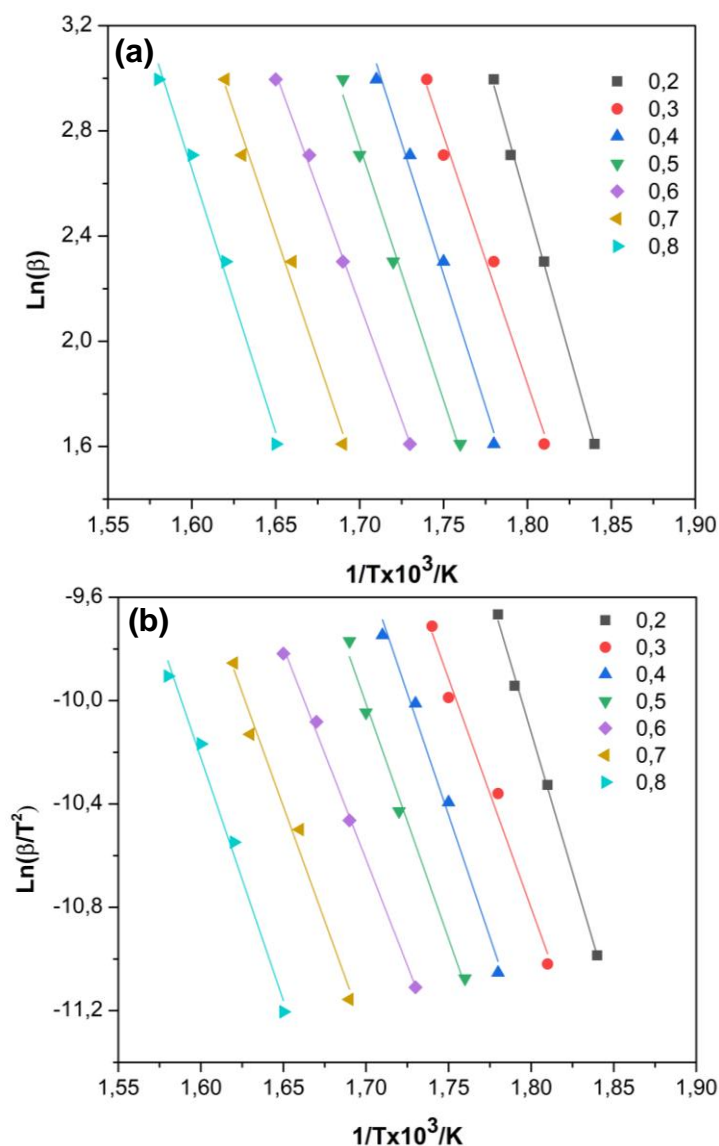


Figura 4. Determinação da Energia de ativação (E_a) da biomassa residual da semente de açaí calculados pelos métodos FWO (a) e KAS (b).

É possível observar uma variação de E_a vs α (Figura 5) para o modelo FWO de 141,07 kJ/mol ($\alpha = 0,2$) a 158,40 kJ/mol ($\alpha = 0,5$), que corresponde principalmente à contribuição da decomposição da hemicelulose. Posteriormente, há um aumento imediato de E_a para 172,14 kJ/mol ($\alpha = 0,7$) e uma diminuição para 169,72 kJ/mol ($\alpha = 0,8$), principalmente devido à pirólise da celulose. Este mesmo perfil de E_a foi observado no modelo KAS. Uma tendência semelhante foi observada para a mesma variação de conversão para resíduos de sementes de guaraná [22] e caules e bagaço de cana-de-açúcar [42].

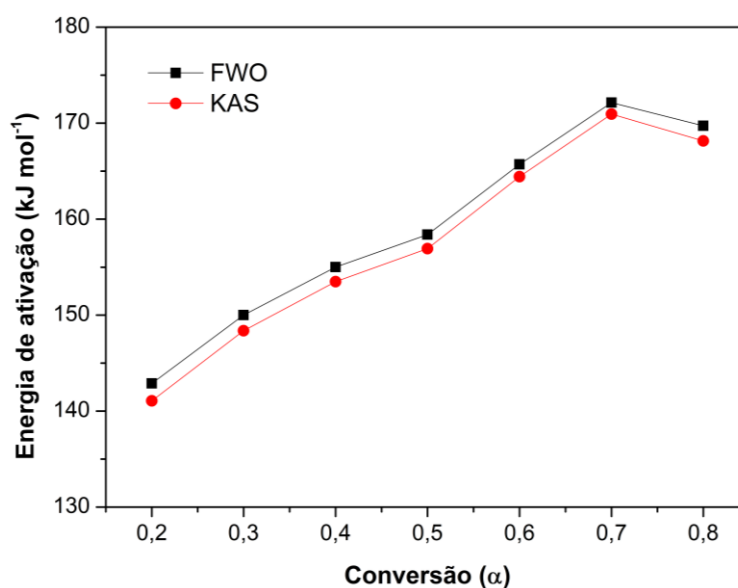


Figura 5. Energia de ativação versus conversão para os métodos FWO e KAS.

Os valores de E_a para cada taxa de conversão estão resumidos na Tabela 4, bem como o fator pré-exponencial e os parâmetros termodinâmicos calculado nas razões de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. A média da E_a de pirólise do caroço de açaí está em torno de 158,37 kJ/mol, ou seja, a quantidade mínima de energia necessária para iniciar uma reação de pirólise da semente de açaí. A E_a é influenciada pela quantidade de hemicelulose e celulose presentes na biomassa [23]. Assim, os valores de E_a obtidos para os caroços de açaí são comparáveis com várias biomassas lignocelulósicas, como pode ser visto na Tabela 5. Além disso, biomassa residual com baixo E_a pode facilitar a formação de produtos pelo método de conversão térmica de pirólise, e, favorecer seu uso em uma mistura de biomassa ou coqueima [20].

Tabela 4. Parâmetros cinéticos (E_a e A) e parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS) do caroço de açaí.

Conversão (α)	E_a (kJ/mol)	R^2	A (min^{-1})	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol)
FWO						
0,2	142,88	0,998	$1,88 \times 10^{13}$	138,29	140,62	-4,22
0,3	150,00	0,986	$4,76 \times 10^{13}$	145,32	143,44	3,33
0,4	155,01	0,990	$8,56 \times 10^{13}$	150,26	145,64	8,09
0,5	158,40	0,992	$1,10 \times 10^{14}$	153,58	147,75	10,07
0,6	165,70	0,998	$2,74 \times 10^{14}$	160,80	150,49	17,48
0,7	172,14	0,985	$4,22 \times 10^{14}$	167,11	154,50	20,86
0,8	169,72	0,990	$1,06 \times 10^{14}$	164,57	158,87	9,20
Média	159,12			154,28	148,76	
KAS						
0,2	141,07	0,999	$1,3 \times 10^{13}$	136,48	140,68	-7,61
0,3	148,36	0,997	$3,3 \times 10^{13}$	143,69	143,49	0,34
0,4	153,49	0,997	$6,2 \times 10^{13}$	148,75	145,69	5,36
0,5	156,92	0,994	$8,0 \times 10^{13}$	152,11	147,80	7,45
0,6	164,42	0,982	$2,1 \times 10^{14}$	159,52	150,53	15,25
0,7	170,94	0,972	$3,3 \times 10^{14}$	165,91	154,53	18,82
0,8	168,15	0,976	$7,8 \times 10^{13}$	162,99	158,91	6,58
Média	157,62			152,78	148,81	

Tabela 5. Médias dos valores de E_a para biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Método	E_a (kJ/mol)	Referência
Palha de milho (<i>Zea mays</i>)	FWO	191,57	[4]
	KAS	181,66	
Capim-camelo (<i>Cymbopogon schoenanthus</i>)	FWO	168,57	[20]
	KAS	169,01	
Gramíneas (<i>Urochloa mutica</i>)	FWO	188,93	[25]
	KAS	178,72	
Resíduo de mamona (<i>Ricinus communis</i>)	FWO	167,10	[29]
	KAS	165,86	
Folhas de cana (<i>Saccharum officinarum</i> L.)	FWO	226,97	[30]
	KAS	226,75	
Casca de cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>)	FWO	220,00	[44]
	DAEM	189,00	
Sementes de açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart.)	FWO	155,28	Este trabalho
	KAS	154,90	

O fator pré-exponencial (A) revela o número de colisões por unidade de tempo e tem um papel importante na explicação da química de reações, além de servir para otimizar as condições experimentais dos processos pirolíticos. Os valores de A variaram de $1,88 \times 10^{13}$ a $1,06 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ e de $1,3 \times 10^{13}$ a $7,8 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ para os métodos FWO e KAS, respectivamente (Tabela 4). Esses valores indicam que houve formação de um complexo simples, semelhante a uma reação de etapa única, e tais valores têm um fator pré-exponencial de primeira ordem no intervalo de 10^4 a 10^{18} s^{-1} [43]. Para $A < 10^9 \text{ s}^{-1}$ espera-se reações de superfície, enquanto para $A \geq 10^9 \text{ s}^{-1}$ há um indicativo de uma reação complexa que não depende da área de superfície de contato [29], e isso foi observado em nosso estudo.

O comportamento do fator pré-exponencial está de acordo com a volatilização dos principais componentes dos caroços de açaí e com a variação da energia de ativação. Isso também pode ser percebido para o processo de decomposição do bagaço e do colmo da cana-de-açúcar [42], resíduos de pimenta vermelha [43], resíduos de capim-camelo [20] e resíduos de semente de mamona [29]. Além disso, o efeito de compensação entre E_a e $\ln A$ foi observado para ambos os métodos com uma tendência linear na conversão de 0,2–0,7 (Figura 6). Há um desvio de 0,8 (não mostrado), que pode ser atribuído a transição de um modelo de reação para outro [45].

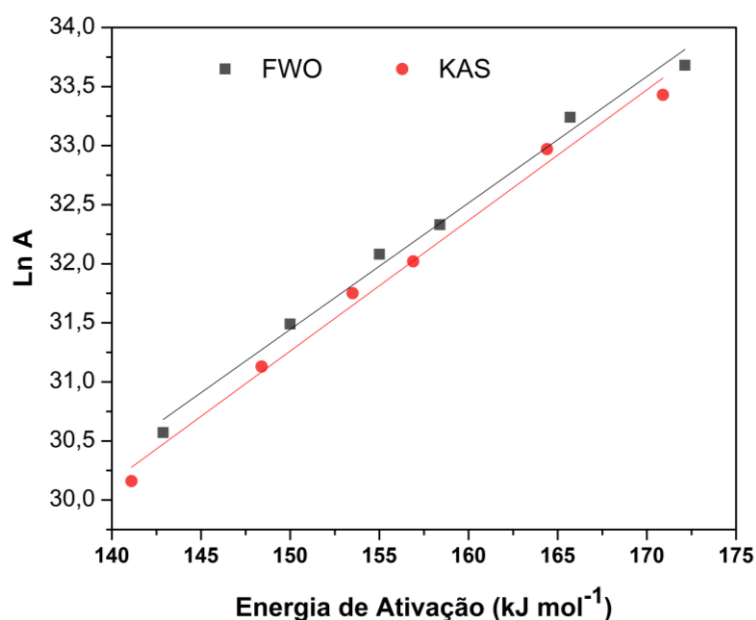


Figura 11. Gráficos de ajuste linear para os efeitos de compensação entre os fatores pré-exponenciais e a energia de ativação da semente de açaí pelos métodos FWO e KAS.

2.3.4 Modelo de reação

A previsão do modelo de reação durante a pirólise da semente de açaí foi investigada pelo método de Criado no aquecimento a 10 °C/min (Tabela 1). As curvas $Z(\alpha)/Z(0,5)$ versus α com base nos diferentes mecanismos $f(\alpha)$ são mostrados na Figura 7. A curva experimental sobreposta nos modelos P4 ($\alpha = 0,2$), é governado por um mecanismo P4, onde a degradação ocorre por modelo de nucleação (lei de potência). Para $\alpha = 0,3$ a 0,4, a curva experimental cruza a maioria das curvas teóricas representando diferentes mecanismos de reação, indicando que a degradação da semente de açaí apresenta um complexo mecanismo de reação. Isso está de acordo com as outras biomassas [28]. A curva experimental sobreposta nos modelos F3, D3 ($\alpha = 0,3$) e R2 ($\alpha = 0,4$). São regidos pelo modelo de esfera de contração (F3), difusão em três dimensões (D3) e pela reação controlada pelo limite de fase, área de contratação (R2). Não há sobreposição acima de $\alpha = 0,5$, há um desvio dos modelos teóricos, devido à complexidade do mecanismo de reação [46], e $\alpha = 0,8$ a curva experimental é sobreposta em R2, controle de limite de fase do modelo reação, área de contração.

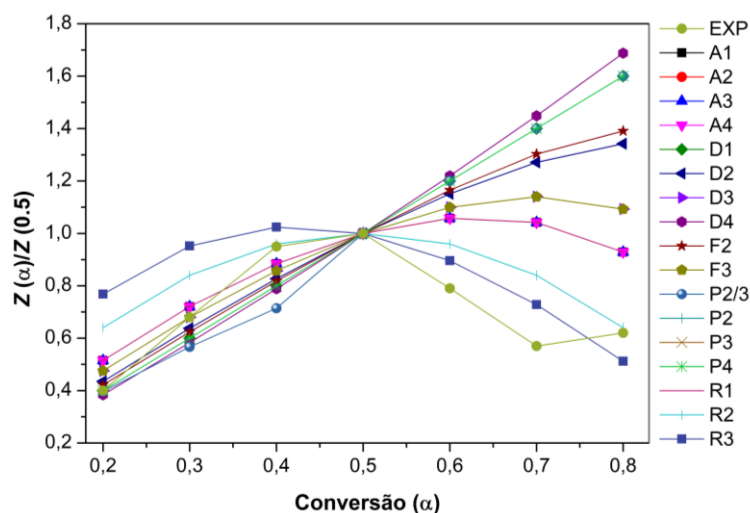


Figura 12. Curvas teóricas e experimentais a 10 °C/min obtidas pelo método Criado.

2.3.5. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos obtidos no processo pirolítico da amostra de biomassa de caroço de açaí são mostradas na Tabela 4. A determinação de entalpia (ΔH) é

fundamental para avaliar a energia total consumida na conversão de biomassa residual em produtos [23]. Percebe-se que um ΔH apresentou valores de 154,28 e 152,78 kJ/mol determinado pelo método FWO e KAS, respectivamente, sem discrepância considerável entre os valores de ΔH calculados por ambos os métodos. Os valores de ΔH foram proporcionais a E_a , seguindo a tendência dos estudos recentes dos processos pirolíticos de biomassas lignocelulósicas, como capim-camelo [20] e resíduo de óleo de mamona [29]. Houve uma pequena diferença de menos de 4,84 kJ/mol entre as médias de energia de ativação e entalpia. Isto favoreceu a formação do complexo ativado com baixa energia na barreira de formação do produto [20,23].

Esse resultado está de acordo com outros estudos [20,25,29]. Em relação a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), que representa o aumento total na energia do sistema para a formação do complexo ativado [47], valores médios de 148,76 kJ/mol e 148,81 kJ/mol foram obtidos para FWO e KAS, respectivamente. Esses valores mostram a quantidade de energia disponível nesta biomassa e foram semelhantes a outras biomassas, como resíduo de óleo de mamona, com um média de 152,05 kJ/mol no método FWO e 152 kJ/mol no método KAS [29]. Além disso, notamos a variação em ΔS para valores positivos na taxa de conversão de $\alpha = 0,2$ e $0,8$, indicando que o sistema estava longe de atingir o equilíbrio [46]. A ocorrência desta variação nos valores reflete a complexidade da conversão térmica de biomassas [25]. Os parâmetros confirmam que a semente de açaí possui propriedades com potencial para uso como bioenergia.

2.3.6. Análise de gás evoluído por TG-MS

O monitoramento simultâneo da pirólise do caroço de açaí e a evolução da emissão dos gases foi realizado em um analisador termogravimétrico acoplado ao espectrométrico de massa (TGA-MS), pois essa técnica facilita a identificação das espécies usando as diferentes razões massa-carga (m/z) de átomos e moléculas ionizados [48, 49]. Nesse estudo foi possível identificar qualitativamente os produtos gasosos emitidos durante todo o processo de pirólise do caroço de açaí, monitorando as mudanças nas correntes de íons ao longo da faixa de temperatura 30-900 °C, onde os principais produtos voláteis atribuídos às intensidades de massa/carga (m/z) foram comparados com base de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST).

Os componentes ionizados com razões m/z igual a 12, 15, 16, 17, 18, 26, 28, 30, 44, 46, 53, 55, 57, 60, 74, 81 e 84 foram identificados e elucidam os diferentes gases e compostos emitidos no decorrer do processo de pirólise do caroço de açaí, Tabela 6.

Tabela 6. Atribuição dos fragmentos de íons (m/z) obtidos no processo de pirólise do caroço de açaí.

Fragmentos (m/z)	Atribuições
12	C
15	CH ₃ ⁺
16	CH ₄
17	NH ₃ , OH ⁻
18	H ₂ O
26	C ₂ H ₂ , CN
28	C ₂ H ₄ , CO
30	C ₂ H ₆ , HCHO, CH ₃ NH, NO
44	C ₃ H ₈ , CO ₂
46	NO ₂ , HCOOH
53	C ₇ H ₆ O ⁺⁺
55	C ₃ H ₃ O ⁻ , C ₄ H ₇ ⁺
57	C ₄ H ₉
60	COS, CH ₄ CO ₂
74	C ₄ H ₁₀ O, C ₃ H ₆ O ₂
81	C ₅ H ₅ O ⁻
84	C ₆ H ₁₂ , C ₄ H ₄ O ₂

A Figura 8a-f mostra os perfis das curvas de TGA-MS da evolução dos diferentes gases emitidos de maior intensidade em toda faixa de temperatura. As principais espécies-alvo identificadas com razões m/z correspondem ao C ($m/z = 12$), CH₄ ($m/z = 15$ e 16), H₂O ($m/z = 17$ e 18), CO ($m/z = 28$) e CO₂ ($m/z = 44$). A emissão desses gases coincidiu com as regiões limitadas pela curva DTG, onde os máximos dessas curvas correspondem às liberações elevadas de gás [50]. A primeira zona de emissão corresponde a água de

desidratação (<150 °C) e a segunda referente a zona pirolítica (150-400 °C) dos componentes lignocelulósicas do caroço de açai.

A Figura 8a mostra os espectros dos íons de m/z igual a 17 e 18 que possuem as curvas sobrepostas ao longo de toda a faixa de temperatura, o que confirma que esses espectros de massa são atribuídos a mesma molécula de água [51]. Esses íons são pertinentes à liberação de umidade adsorvida no material na temperatura <200 °C, a qual coincidiu com a curva DTG na zona de evaporação com a temperatura de pico de perda máxima de ~100 °C. A segunda região refere-se a zona de volatilização (200-400 °C) decorrente da liberação de água de reação que acompanha as reações de pirólise dos principais carboidratos estruturais, hemicelulose e celulose, presente na biomassa [52]. E acima de 400 °C a água é derivada principalmente da decomposição da lignina [53].

As emissões dos gases não condensáveis, dióxido de carbono (CO_2) e monóxido (CO), evoluíram com maior intensidade na zona de pirólise ativa, Figura 8b, coincidindo com às taxas máximas de perda na DTG, além disso, foi observado que a intensidade de corrente do espectro de massa (m/z) do CO_2 foi superior ao CO, o que foi relatado na pirólise de outras biomassas. Esses gases são atribuídos à decomposição térmica de grupos carboxílicos e carbonílicos presentes na estrutura lignocelulósica da biomassa, sendo que o CO_2 é proveniente da hidrólise da celulose e da hemicelulose [52]. E o CO pode ser oriundo do craqueamento dos grupos carboxila e carbonila durante a pirólise das hemiceluloses [54]. E por fim, uma outra curva de menor intensidade referente ao fragmento do íon carbono ($m/z=12$) é formada no decorrer da emissão de CO_2 [55]. Estudos demonstraram que esses gases são os que apresentam maior participação na composição do produto gasoso da biomassa. Como foi relatado no estudo de Mlonka-Mędrala et al. [56] sobre a pirólise de palha de aveia, onde a maior emissão de gás foi registrada em 300-600 °C com sua composição de 11% de CO_2 e de 9% de CO. Além disso, foi observado que acima de 650 °C as correntes de íons reduziram para ambos os gases.

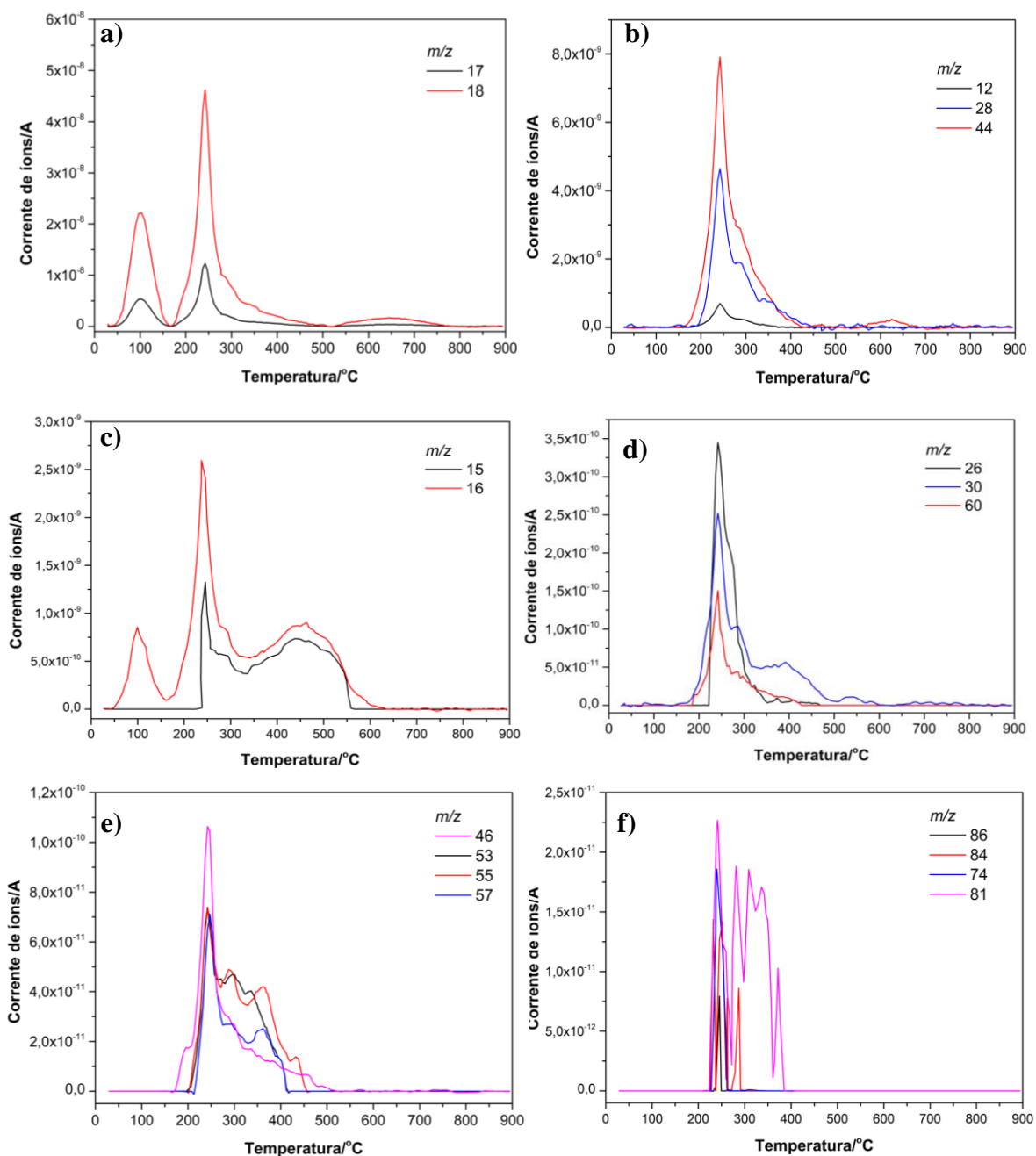


Figura 8. Perfil das mudanças na corrente de íons em função da temperatura para a pirólise do caroço de açai.

A emissão de gás metano (CH_4) foi evidenciada pelo espectro de íons $m/z=15$ e 16 em uma ampla faixa de temperatura (Figura 8c). No caso da curva do íon de $m/z = 16$ são observadas três regiões de emissão intensa, a primeira refere-se à desidratação da amostra com a emissão de oxigênio (<200 °C), já a segunda com temperatura de pico (T_p) em 237 °C pode ser decorrente à emissão simultânea de oxigênio e metano, que vem da decomposição da hemicelulose e da celulose [57]. E na terceira região ($T_p=469$ °C) é

atribuída a emissão dos produtos de degradação dos grupos metoxil presente na lignina. O mesmo fato foi observado na curva do fragmento do íon $m/z = 15$, que confirma a liberação de CH_4 [49].

A Figura 8 d-e mostra a evolução da corrente de íons de menor intensidade dos gases não condensáveis, C_2H_2 ($m/z=26$), C_2H_4 ($m/z=28$), C_2H_6 ($m/z=30$), CH_2O_2 ($m/z=46$), C_4H_6 ($m/z=53$), $C_4H_7^+$ ($m/z= 55$), C_4H_{10} ($m/z=57$), emitidos na região de pirólise do caroço de açaí, que são fragmentos de hidrocarbonetos saturados e insaturados evoluídos da degradação da hemicelulose e celulose [52, 58]. Os fragmentos de íons com $m/z=55$, 60, 74 e 86 são provenientes de compostos oxigenados da decomposição da celulose, tais como álcool propargílico, propanol, éster metílico e acetato de etila, respectivamente [53].

Este perfil de emissão de gás foi semelhante a várias outras biomassas lignocelulósicas da região amazônica, como subprodutos residuais da casca de cupuaçu [42], sementes de buriti e inajá [59] e sementes de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth) [60]. Os resultados obtidos aqui foram comparável a outros estudos, como o de Wang et al. [61] determinaram a composição dos gases da combustão e da pirólise de borra de óleo e de seu carvão utilizando a TG-MS, a qual permitiu identificar em tempo real a composição dos gases emitidos por cada biomassa, sendo o principal produto gasoso na pirólise foi o metano e na combustão foram os compostos contendo nitrogênio e enxofre, H_2O e CO_2 . Kai et al. [62] estudaram a copirólise de palha de arroz e blendas de polietileno de alta densidade utilizando TG-MS. Os resultados mostraram os efeitos das interações dessa blends na liberação de produtos gasosos, onde os principais gases emitidos foram H_2 , H_2O , CO_2 , CO , aldeídos, álcoois, carboxilas e hidrocarbonetos leves. Mishra et al. [63] avaliaram os gases emitidos durante a pirólise de sementes de *Samanea saman* e constatou que, em temperaturas mais altas (>450 °C), a emissão de gases do efeito estufa, tais como CO_2 e CO , diminuiu drasticamente devido ao processo de descarboxilação. Essa constatação auxiliou na validação do processo como fonte de combustível renovável ou produtos químicos. Com base nisso, esse estudo inédito de TG-MS forneceu informações sobre as características térmicas e o comportamento da reação de decomposição dos componentes que constituem a biomassa do caroço de açaí. Isto permitiu identificar a emissão de inúmeros produtos gasosos que são gerados no processo de pirólise e que são indicadores ambientais para classificar o potencial de geração de energia limpa e a viabilidade de produzir compostos químicos a partir dessa biomassa.

2.4 CONCLUSÃO

O estudo cinético da pirólise do caroço de açaí mostrou que esse subproduto possui características adequadas para sua conversão em bioenergia por processos termoquímicos. Com valores de E_a semelhantes a outras biomassas amazônicas, junto com parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Os principais gases e compostos evoluídos foram identificados usando as diferentes razões massa-carga (m/z) de átomos e moléculas ionizados. As principais espécies-alvo identificadas com razões m/z corresponderam ao C ($m/z = 12$), CH₄ ($m/z = 15$ e 16), H₂O ($m/z = 17$ e 18), CO ($m/z = 28$) e CO₂ ($m/z = 44$) e em menor intensidade, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos saturados e insaturados. Isso demonstra que a semente de açaí é uma biomassa negligenciada com grande potencial para bioenergia. Estudos futuros sobre o tratamento desta biomassa e a copirólise com diferentes biomassas da região são recomendados para potencializar a produção de energia verde na região amazônica.

REFERÊNCIAS

- [1] ALAM, Md. M.; MURAD, Md. W. The impacts of economic growth, trade openness and technological progress on renewable energy use in organization for economic co-operation and development countries. *Renew. Energ.* v. 145, p. 382–390, 2020.
- [2] IEA, International Energy Agency. *Global Energy & CO2 Status Report, 2019-the latest trends in energy and emissions in 2018*. Disponível em <<https://www.iea.org/>>, acessado em 19 de agosto de 2020.
- [3] LUNA, M. Y.; RODRIGUES, P. R.; TORRES, G. A. M.; EUFRÁZIO, C. J. A.; QUEIROZ, M. J.; ELAINE, M. S.; SOUSA, R. M. A. A thermogravimetric analysis of biomass wastes from the northeast region of Brazil as fuels for energy recovery. *Energ. Source Part A*. v. 41, p. 1557–1572, 2018.
- [4] RONY, A. H.; KONG, L.; LU, W.; DEJAM, M.; ADIDHARMA, H.; GASEM, K. A. M.; ZHENG, Y.; NORTON, U.; FAN, M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. *Bioresour. Technol.* v. 284, p. 466-473, 2019.
- [5] DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic analysis of biomass pyrolysis. In: Bhaskar, T., Pandey, A., Mohan, S.V., Lee, D., Khanal, S.K. (Eds.), *Waste Biorefinery Potential and Perspectives*. Elsevier B.V., p. 39–83, 2018.

- [6] ONG, H. C.; CHEN, W. H.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* v. 113, p. 109266, 2019.
- [7] KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTIERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pretreatment methods for production of drop-in fuels. *Renew. Sust. Energ.* v. 123, p. 109763, 2020.
- [8] PERKINS, G.; BHASKAR, T.; KONAROVA, M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renew. Sust. Energ. Rev.* v. 90, p. 292–315, 2018.
- [9] MME, Ministério de Minas e Energia. <http://www.mme.gov.br/> Accessed 10 July 2020.
- [10] EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2018. Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro.
- [11] CUNHA, K. B.; SOARES, M.; SILVA, A. F. Acesso aos serviços de energia elétrica nas comunidades isoladas da Amazônia: mapeamento jurídico-institucional. IEMA Instituto de energia e meio ambiente, São Paulo, 2018.
- [12] IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Quantidade produzida e valor da produção na extração vegetal, por tipo de produto extrativo. Disponível em <<https://sidra.ibge.gov/tabela/289#resultado>>, acessado em 15 de julho de 2020.
- [13] ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; QUEIROZ, L. S.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F.; SILVA, G. C. T.; LANDERS, R.; COSTA, M. J. F.; GONÇALVES, A. A. S.; SOUZA, L. K. C. Low temperature sulfonation of açai stone biomass derived carbons as acid catalysts for esterification reactions. *Energ. Convers. Manage.* v. 196, p. 821–830, 2019.
- [14] SOUZA, L. K. C.; GONÇALVES, A. A. S.; QUEIROZ, L. S.; CHAAR, J. S.; ROCHA FILHO, G. N.; COSTA, C. E. F. Utilization of açai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO₂ capture. *SM&T.* 25, e00168. 2020a.
- [15] QUEIROZ, L. S.; SOUZA, L. K. C.; THOMAZ, K. T. C.; LIMA, E. T. L.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S.; PIRES, L. H. O.; FAIAL, K. C. F.; COSTA, C. E. F. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (açai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *J. Environ. Manag.* v. 270, p. 110868, 2020.
- [16] SOUZA, L. K. C.; MARTINS, J. C.; OLIVEIRA, D. P.; FERREIRA, C. S.; GONÇALVES, A. A. S.; ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; COSTA, M. J. F.; SAMPAIO, D. V.; PASSOS, R. R.; POCRIFKA, L. A. 2020b. Hierarchical porous carbon derived from açai seed biowaste for supercapacitor electrode materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* v. 31, p. 12148–12157, 2020b.

- [17] PESSÔA, T. S.; FERREIRA, L. E. L.; SILVA, M. P.; NETO, L. M. P.; NASCIMENTO, B. F.; FRAGA, T. J. M.; JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTI, J. V.; SOBRINHO, M. A. M. Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile waste water. *J. Clean. Prod.* v. 240, p. 118047, 2019.
- [18] REIS, J. S.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M. R.; QUEIROZ, L. S.; COSTA, C. E. F.; PARDAUIL, J. R.; CHAAR, J. S.; FILHO, G. N. R.; SOUZA, L. K. C. Combustion properties of potential Amazon biomass waste for use as fuel. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 138, p. 3535–3539, 2019.
- [19] BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresour. Technol.* v. 237, p. 57–63, 2017.
- [20] MEHMOOD, M. A.; YE, G.; LUO, H.; LIU, C.; MALIK, S.; AFZAL, I.; XU, J.; AHMAD, M. S. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresour. Technol.* v. 228, p. 18–24, 2017.
- [21] AHMED, A.; AFOLABI, E. A.; GARBA, M. U.; MUSA, U.; ALHASSAN, M.; ISHAQ, K. Effect of particle size on thermal decomposition and devolatilization kinetics of melon seed shell. *Chem. Eng. Commun.* v. 206, p. 1–13, 2019.
- [22] LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour. Technol.* v. 270, p. 294–302, 2018.
- [23] SRIRAM, A.; SWAMINATHAN, G. Pyrolysis of *Musa balbisiana* flower petal using thermogravimetric studies. *Bioresour. Technol.* v. 265, p. 236–246, 2018.
- [24] LU, L.; GAO, X.; SHAHNAM, M.; WILLIAM, W. A. Bridging particle and reactor scales in the simulation of biomass fast pyrolysis by coupling particle resolved simulation and coarse grained CFD-DEM. *Chem. Eng. Sci.* v. 216, p. 11547, 2020.
- [25] AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; NEHDI, I. A.; QADIR, G. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.* v. 224, p. 708–713, 2017.
- [26] 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. *Thermochim. Acta.* v. 520, p. 1–19, 2011.
- [27] PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel.* v. 84, p. 487–494, 2005.

- [28] KUMAR, M.; SHUKLA, S. K.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using isoconversional models. *Bioresour. Technol.* v. 310, p. 123393, 2020.
- [29] KAUR, R.; GERA, P.; JHA, M. K.; BHASKAR, T. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 250, p. 422–428, 2018.
- [30] KUMAR, M.; SABBARWAL, S.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermogravimetric and differential scanning calorimetric studies. *Bioresour. Technol.* v. 279, p. 262–270, 2019.
- [31] DOYLE, C. D. Series approximations to the equation of thermogravimetric data. *Nature.* v. 207, p. 290–291, 1965.
- [32] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* v. 38, p. 1881–1886, 1965.
- [33] AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res. Report Chiba Inst. Technol.* v. 16, p. 22–31, 1971.
- [34] CRIADO, J. M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. *Thermochim. Acta.* v. 24, p. 186–189, 1978.
- [35] HANSTED, A. L. S.; CACURO, T. A.; NAKASHIMA, G. T.; ELIODORO, V. Use of a lignocellulosic residue as solid fuel: the effect of ash content in the energy potential. *Ind Crop. Prod.* v. 116, p. 209–214, 2018.
- [36] OZYUGURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. *Energy Procedia.* v. 107, p. 130–136, 2017.
- [37] CHEN, D.; SHUANG, E.; LIU, L. Analysis of pyrolysis characteristics and kinetics of sweet sorghum bagasse and cotton stalk. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 131, p. 1899–1909, 2018.
- [38] DEMIRBAS, A. Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses. *Energ. Source Part A.* v. 39, p. 592–598, 2017.
- [39] TAHIR, M. H.; ÇAKMAN, G.; GOLDFARB, J. L.; TOPCU, Y.; NAQVI, S. R.; CEYLAN, S. Demonstrating the suitability of canola residue biomass to biofuel conversion via pyrolysis through reaction kinetics, thermodynamics and evolved gas analyses. *Bioresour. Technol.* v. 279, p. 67–73, 2019.
- [40] RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; ARIAS-HERNÁNDEZ, C. J.; MANRIQUE-PINTO, J. F.; GAUTHIER-MARADEI, P.; BIZZO, W. A. Assessment of the thermal decomposition kinetics of empty fruit bunch, kernel shell and their blend. *Bioresour. Technol.* v. 292, p. 121923, 2019.

- [41] LAOUGÉ, Z. B.; MERDUN, H. Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential. *Fuel*. v. 267, p. 117172, 2020.
- [42] MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa–Flynn–Wall isoconversional methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 113, p. 497–505, 2013.
- [43] MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. *Bioresour. Technol.* v. 204, p. 157–163, 2016.
- [44] ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A.; PINERES, I. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*). *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 115, p. 275–283, 2014.
- [45] VASUDEV, V.; KU, X.; LINA, J. Kinetic study and pyrolysis characteristics of algal and lignocellulosic biomasses. *Bioresour. Technol.* v. 288, p. 121496, 2019.
- [46] DHYANI, V.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 245, p. 1122–1129, 2017.
- [47] MALLICK, D.; PODDAR, M. K.; MAHANTA, P.; MOHOLKAR, V. S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 261, p. 294–305, 2018.
- [48] RADOJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, B.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V.; ČEKOVIĆ, I.; MANIĆ, N. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination. *Thermochemica Acta*.v.699, p.178912, 2021.
- [49] MEHMOOD M.A.; AHMAD M.S.; LIU Q.; LIU C.G.; TAHIR M.H.; ALOQBI A.A.; TARBIAH N.I, ALSUFIANI HM, GULL M. Helianthus tuberosus as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. *Energy Convers Manag.* 2019;194:37–45.
- [50] JANKOVIĆ B.; MANIĆ N.; STOJILJKOVIĆ D. The gaseous products characterization of the pyrolysis process of various agricultural residues using TGA–DSC–MS techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2020;139(5):3091-3106.
- [51] SLEZAK R.; KRZYSTEK L.; LEDAKOWICZ S. CO₂ gasification of char from spent mushroom substrate in TG-MS system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2020;140(5):2337-2345.
- [52] YANG J.; CHEN H.; ZHAO W.; ZHOU J. TG–FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2016;117:296-309.

- [53] YOUSEF S.; EIMONTAS J.; STRIŪGAS N.; ABDELNABY MA. Pyrolysis and gasification kinetic behavior of mango seed shells using TG-FTIR-GC-MS system under N₂ and CO₂ atmospheres. *Renew Energy*. 2021;173:733–749.
- [54] LI J.; DOU B.; ZHANG H.; ZHANG H.; CHEN H.; XU Y.; WU C. Pyrolysis characteristics and non-isothermal kinetics of waste wood biomass. *Energy*. 2021;226:120358.
- [55] MARYANDYSHEV P.; KANGASH A.; TROUVE G.; RIFFLET N.; POKRYSHKIN S.; LYUBOV V.; BRILLARD A. Analysis through gas chromatography of the products obtained from slow pyrolysis applied to Russian feedstock. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021:1-14.
- [56] MLONKA-MĘDRALA A.; EVANGELOPOULOS P.; SIERADZKA M.; ZAJEMSKA M.; MAGDZIARZ A. Pyrolysis of agricultural waste biomass towards production of gas fuel and high-quality char: Experimental and numerical investigations. *Fuel*. 2021;296:120611.
- [57] KAI X.; YANG T.; SHEN S.; LI R. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). *Energy Convers Manag*. 2019;181:202–213.
- [58] ZHANG J.; JIN J.; WANG M.; NAIDU R.; LIU Y.; MAN Y.B.; LIANG X.; WONG M.H.; CHRISTIE P.; ZHANG Y.; SONG C.; SHAN S. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environ Res*. 2020;191:110034.
- [59] SANTOS, V.O.; ARAUJO, R.O., RIBEIRO, F.C.P. et al. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inajá seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Conv. Bioref.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>.
- [60] 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.; DE SOUZA L.K.C. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models. *Reac Kinet Mech Cat*. 2022.
- [61] WANG Z.; GONG Z.; WANG Z.; FANG P.; HAN D. A TG-MS study on the coupled pyrolysis and combustion of oil sludge. *Thermochimica acta*. 2018;663:137-144.
- [62] KAI X.; LI R.; YANG T.; SHEN S.; JI Q.; ZHANG T. Study on the co-pyrolysis of rice straw and high density polyethylene blends using TG-FTIR-MS. *Energy conversion and management*. 2017;146:20-33.
- [63] MISHRA R.K.; KUMAR V.; MOHANTY K. Pyrolysis kinetics behaviour and thermal pyrolysis of *Samanea saman* seeds towards the production of renewable fuel. *Journal of the Energy Institute*. 2020;93(3):1148-1162.

CAPÍTULO 3

AValiação da Cinética Não Isotérmica de Resíduos de Biomassa de Sementes de Buriti e Inajá para Tecnologia de Conversão Termoquímica de Pirólise

O conteúdo desse capítulo foi publicado no jornal *Biomass Conversion and Biorefinery*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>. O número da Licença Springer Nature para uso do artigo: 5227160912085.

3.1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia vem cada vez mais revelando o papel da biomassa na diversificação da matriz energética devido sua disponibilidade e por ser um recurso renovável. Ela também deve aliviar a necessidade de energia e minimizar a dependência por combustíveis fósseis [1,2].

A biomassa é definida como qualquer matéria orgânica de origem vegetal (fitomassa) ou animal (zoomassa) [3] que pode ser oriunda de subprodutos agroflorestais, urbanos, industriais, de animais, que apresentam potencial para seu reaproveitamento como energia [3]. Essa energia possui a vantagem de ser sustentável e ecológica [3]. No ano de 2019, a geração de bioenergia aumentou 5%, no entanto já há estimativas otimistas de que até 2030 essa contribuição seja o dobro [4]. Em 2017, o Brasil e os Estados Unidos responderam por 84% da produção global de etanol e 26% da produção de biodiesel a partir de biomassa [4].

A biomassa residual lignocelulósica refere-se a plantas ou materiais à base de plantas que são de baixo custo, renováveis e que não competem com a produção de alimentos. Seus principais constituintes são os polímeros orgânicos, hemicelulose, celulose e lignina, que possuem estrutura química complexa [1,5]. Eles podem ser convertidos em bioenergia via processos bioquímicos, físicos e termoquímicos [6]. Os processos termoquímicos são os mais empregados, tais como, gaseificação, combustão e pirólise [7,8]. A tecnologia de pirólise ganha destaque entre essas rotas devido ser uma solução *eco-friendly* para produzir energia, permitindo converter a biomassa em valiosos produtos a partir do bio-óleo, produção de biocarvão e gás [9]. Esses produtos podem ser convertidos em eletricidade por meio de diferentes processos tecnológicos [10,11].

No entanto o processo de pirólise da biomassa lignocelulósica é peculiar e de difícil generalização [12], ou seja, espera-se que para cada biomassa haja um particular comportamento térmico em razão da estrutura química e quantidade dos constituintes lignocelulósicos de cada biomassa, que variam segundo espécies, tecidos e maturidade das plantas [1]. Assim, para otimizar e potencializar o processo de pirólise, é importante o conhecimento completo de cada biomassa, ou seja, sua composição química lignocelulósica, análise aproximada, como umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo e a determinação do tripleto cinético, energia de ativação, fator pré-exponencial (A) e o modelo cinético $f(\alpha)$. Assim como seus parâmetros termodinâmicos mudam na entalpia (ΔH), mudança na energia livre de Gibbs (ΔG) e mudança na entropia (ΔS). Esses dados são essenciais para o curso da pirólise e podem, eventualmente, facilitar a modelagem desse processo em escala industrial [12,14].

Nesse sentido, os modelos matemáticos isoconversionais são ideias para descrever materiais como comportamento complexos como é o caso da biomassa. Esses métodos estão divididos entre método diferencial, como o de Friedman, e métodos integrais, como Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, Tang, por exemplo [13]. Eles são constantemente utilizados para determinar os parâmetros cinéticos com a premissa de que, a um valor constante de conversão (α), a taxa de reação é uma função apenas da temperatura [14]. Os modelos são de fácil manipulação e apresentam resultados confiáveis permitindo calcular a energia de ativação sem assumir qualquer modelo de reação, visto que a biomassa não segue um único modelo reacional [13,14]. Segundo as recomendações da *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) é necessário obter dados de qualidade usando um dos métodos de análise térmica, como análise termogravimétrica (TG), calorimetria de varredura diferencial (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA), com uma programação de no mínimo três razões de aquecimento para obter um estudo cinético confiável [13].

A potencialidade das biomassas lignocelulósicas em bioenergia foram evidenciadas por inúmeros estudos cinéticos ao redor do mundo [1-14]. Na região norte do Brasil, a floresta amazônica apresenta uma diversidade em frutíferas nativas que podem ser beneficiadas em produtos de forma equilibrada através do extrativismo vegetal, agregando valor aos seus subprodutos residuais e gerando renda às comunidades locais [15]. No decorrer desse processo são gerados resíduos que não possuem uma destinação adequada e podem poluir o

meio ambiente, rios e mananciais. Uma maneira para aproveitar toda a cadeia produtiva e evitar o desequilíbrio ambiental é o uso desses subprodutos para produção de bioenergia. Alguns trabalhos já mostraram a potencialidade de alguns resíduos proveniente da cadeia extrativista. Lopes et al. [16] analisaram a decomposição térmica da semente do guaraná para pirólise usando o método de Vyazovkin e obteve uma faixa de (E_a) de 52-140 kJ mol⁻¹ em atmosfera inerte. Baroni et al. [17] estudaram o potencial energético do endocarpo do tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) por meio dos modelos isoconversionais FWO, KAS, Friedman e Vyazovkin com valores em média de (E_a) de 147,25, 144,64, 160,47 e 144,96 kJ mol⁻¹, respectivamente. Reis et al. [18] avaliaram as propriedades de combustão da semente de açaí, casca de cacau, casca de coco, casca de cupuaçu e casca de castanha do Brasil empregando análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica derivada (DTG) em atmosfera oxidante e verificaram que todos possuíam potencial energético. Santos et al. [19] determinaram os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da pirólise da semente de açaí utilizando os modelos FWO e KAS obtendo (E_a) de 159,12 kJ mol⁻¹ e 157,62 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Apesar desses estudos, ainda existem muitas outras biomassas amazônicas que necessitam de estudos prévios para entender seu perfil de decomposição térmica a fim de classificar seu potencial de geração de bioenergia em regiões isoladas do país, como a Amazônia. Assim, a utilização desses subprodutos para processos termoquímicos em escala industrial no futuro pode contribuir para a manutenção da Floresta Amazônica, além de não competir com a produção de alimentos [15].

Nessa perspectiva, serão estudadas neste trabalho duas sementes de frutas nativas da região amazônica, a semente do buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) e a do inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.), uma vez que ainda não foram explorados os estudos cinéticos e termodinâmicos dessas biomassas para avaliar o potencial bioenergético. Ambas são sementes oriundas de palmeiras da família *Arecaceae* de grande importância social, ecológica, cultural e econômica para as comunidades locais distribuídas pelo território brasileiro [20].

As palmeiras de buriti e inajá têm ampla distribuição na América do Sul, sendo comumente encontrados na região Amazônica em áreas alagadas, sistemas silvipastoris e florestas secundárias [21]. São fontes de alimento para várias espécies de animais, além de serem responsáveis pela geração de diversos produtos do extrativismo vegetal [20,21]. As

cooperativas extrativistas fazem o beneficiamento desses recursos florestais para produção de artesanato, extração de polpa e de óleo que são valorizados na indústria alimentícia [22], na indústria farmacêutica [23, 24] e são promissores para produção de biocombustíveis [25].

O buriti é uma das palmeiras mais abundante do Brasil [26], onde somente no ano de 2018 foram colhidos 497 ton de frutos de buriti, dos quais 40% (199 ton) são de subprodutos de sementes de buriti [27]. Já o inajá é uma palmeira nativa brasileira subexplorada, que possuem potencial industrial para ser usada como óleo comestível obtido da semente da fruta, que contém cerca de 60% de óleo [21]. As sementes dessas oleaginosas podem ser destinadas para produção de energia alternativa via processos termoquímicos agregando valor.

Dessa forma, o foco deste artigo foi investigar pela primeira vez o comportamento de decomposição térmica e cinética da biomassa de buriti e inajá da região amazônica, com o auxílio da análise termogravimétrica (TGA). Os modelos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, Tang e Vyazovkin (VZ) foram usados para determinar os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A). método de plotagem mestre foi usado para determinar o mecanismo de reação de pirólise dessas biomassas. E a análise termodinâmica da biomassa também foi estudada para entender o comportamento de decomposição e os gases evoluídos durante a pirólise serão estudados por TG-MS. Este estudo será útil para fornecer dados sobre o potencial dessas biomassas para a produção de bioenergia por meio de processos termoquímicos.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação e caracterização das biomassas residuais

As sementes de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) e inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) foram obtidas na cidade de Manaus (3°6'26"S x 60°1'34" W), estado do Amazonas, norte do Brasil. As amostras foram secas em câmara de aquecimento a 100 °C por 24 h. Em seguida, as amostras foram pulverizadas em moinho de facas e peneiradas (Granutest, Tyler, malha 35). As análises aproximadas, umidade (%), cinzas (%), matéria volátil (VM%) e carbono fixo (FC%) foram realizadas adaptando os protocolos padrão descritos em ASTM (E1756-08, E1755-01 e D5832-98). Os teores lignocelulósico, extrativo, holocelulose e lignina das

biomassas foram determinados de acordo com os procedimentos da Associação da Indústria de Papel e Celulose (TAPPI), TAPPI t-204 cm-97 e TAPPI t-222 om-02. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O poder calorífico superior (PCS) das biomassas foi calculado usando a correlação de Parikh [28], e a segunda correlação é dada abaixo, Eq. (1):

$$\text{PCS} = 0,3536 \text{ FC} + 0,1559 \text{ VM} - 0,0078 \text{ Cinzas} \text{ (MJ kg}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

3.2.2 Análise FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu IRPrestige-21. A velocidade de varredura usada para detectar o espectro infravermelho da transformada de Fourier (FTIR) da amostra foi mantida em um tamanho de passo constante de 1 cm^{-1} , no modo de transmitância, com uma faixa de varredura de $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TG), TG-MS e calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As medições termogravimétricas foram realizadas usando um analisador térmico (TG 60H, Shimadzu, Kyoto, Japão). Uma massa de $9,5 \pm 0,3 \text{ mg}$ de amostra foi colocada em um cadinho de alumina e aquecida de $30\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$, nas razões de aquecimento de 5, 10, 15, $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em uma atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) com uma taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} . A evolução de gás durante a pirólise foi realizada um analisador termogravimétrico acoplado a espectrometria de massa (TG/MS), um espectrômetro de massa NETZSCH QMS 403 C Aeolos® (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Gebrüder-Netzsch-Straße 19, 95100 Selb, Alemanha), acoplado ao dispositivo STA449F1 Jupiter®, utilizando capilar de $75 \text{ }\mu\text{m}$ de quartzo, envolto em uma bainha de aço inoxidável. A fim de evitar a condensação dos gases liberados, a linha de transferência foi mantida a $T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$, uma fonte de ionização de elétrons (70 eV) foi usada, uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ e gás de arraste foi o argônio mantido em 20 mL/min . As medições de DSC foram realizadas em um analisador térmico (DSC 60H, Shimadzu, Kyoto, Japão). As massas de $1,5 \pm 0,5 \text{ mg}$ das amostras foram analisadas em cadinho de alumínio coberto com tampa, na faixa de aquecimento de $25\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera inerte.

3.2.4 Parâmetros cinéticos e termodinâmico das biomassas

A química de pirólise da biomassa lignocelulósica é complexa e para compreender o curso da reação no decorrer desse processo é necessário conhecer o tripleto cinético, energia de ativação, fator pré-exponencial (A) e modelo de reação $f(\alpha)$. Nesse processo, a reação de um reagente sólido de origem vegetal composto por diferentes estruturas químicas, que dão origem a produtos gasosos não condensáveis, bio-óleo e carvão [9]. O avanço da reação de pirólise pode ser expresso em termos do grau de conversão, Eq. (2):

$$\alpha = \frac{m_{initial} - m_t}{m_{initial} - m_{final}} \quad (2)$$

Aqui, $m_{initial}$, m_{final} e m_t são a massa inicial, massa final e a massa atual no tempo t da biomassa no TG, respectivamente. A taxa da reação química do processo de pirólise da biomassa lignocelulósica está em função de variáveis temperatura (T) e extensão da conversão (α) e pode ser expressa pela Eq. (3):

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

Onde, a constante de taxa $k(T)$ pode ser expressa pela equação de Arrhenius, Eq. (4):

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E\alpha}{RT}\right)} \quad (4)$$

Combinando as Eq. (2) e (3), temos a taxa de reação, Eq. (5):

$$\frac{d\alpha}{dT} = Ae^{\left(-\frac{E\alpha}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (5)$$

Considerando a razão de aquecimento:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (6)$$

Podemos expressar a taxa de reação em função da temperatura, combinando as Eqs.5 e 6, obtemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (7)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E_α é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e $f(\alpha)$ é expresso como a função do modelo de reação. Este último pode ser expresso na forma integral da Eq. (8), como $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right)} dT = \frac{AE_\alpha}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

Onde $p(x)$ é a integral de conversão, $x = \left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$, que não tem uma resposta analítica precisa, sendo necessário empregar aproximações numéricas, por exemplo, aproximação de Doyle, aproximação de Murray e White, aproximação de Starink e aproximação de Tang [29].

Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método integral linear de FWO [30] utiliza as aproximações de Doyle para determinar a energia de ativação (E_α). Conforme a forma final do método, Eq. (9):

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (9)$$

A E_α é determinada a partir da inclinação da reta $-1,052 E_\alpha/R$ obtida do gráfico de $\ln \beta$ versus o inverso da temperatura ($1/T$).

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

A determinação da E_α pelo método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [31] segue conforme a equação final, Eq. (10):

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (10)$$

A E_α é obtida a partir da inclinação da reta igual a $\left(-\frac{E_\alpha}{R}\right)$, referente ao gráfico de $\ln (\beta/T^2)$ versus o inverso da temperatura ($1/T$) em diferentes razões de aquecimento β .

Método Starink

A anergia de ativação estimada pelo método de Starink [32] é obtida semelhante aos métodos de FWO e KAS. Segue a equação final desse método, Eq. (11):

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = Constant - 1,008 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT} \right) \quad (11)$$

A E_{α} foi estimada a partir da inclinação da reta igual a $\left(-1,008 \frac{E_{\alpha}}{R}\right)$, referente ao gráfico de $\ln \ln (\beta/T^{1,92})$ versus o inverso da temperatura ($1/T$).

Método Tang

A expressão do método Tang [33,34] pode ser apresentada como na Eq. (12):

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,894661}} = \ln \left(\frac{AE_{\alpha}}{Rg(\alpha)} \right) + 3,635041 - 1,894661 \ln E_{\alpha} - 1,052 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT} \right) \quad (12)$$

Da mesma forma, a E_{α} também pode ser avaliada pelo gráfico de $\ln (\beta/T^{1,894661})$ versus ao inverso da temperatura ($1/T$).

A Tabela 7 resume todos os modelos cinéticos isoconversionais usados neste estudo. Os dados de energia de ativação foram obtidos a partir da linearização das curvas em diferentes razões de aquecimento no mesmo nível de conversão (α) de 0,1-0,9.

Tabela 7. Métodos isoconversionais usados na avaliação de parâmetros cinéticos.

Métodos	Equações	Plotagem
Isoconversionais		
FWO [30]	$\ln \beta = \ln \left(\frac{AE_{\alpha}}{RG(\alpha)} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT\alpha} \right)$	$\ln \beta \times \frac{1}{T}$
KAS [31]	$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_{\alpha}G(\alpha)} \right] - \left(\frac{E_{\alpha}}{RT\alpha} \right)$	$\ln \frac{\beta}{T^2} \times \frac{1}{T}$
Starink [32]	$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = Constante - 1,0008 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT\alpha} \right)$	$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} \times \frac{1}{T}$
Tang [33,34]	$\ln \frac{\beta}{T^{1,894661}} = \ln \left(\frac{AE_{\alpha}}{RG(\alpha)} \right) + 3,635041 - 1,894661 \ln E_{\alpha} - 1,052 \left(\frac{E_{\alpha}}{RT\alpha} \right)$	$\ln \frac{\beta}{T^{1,894661}} \times \frac{1}{T}$

Vyazovkin (VYZ)

O método de Vyazovkin é não linear e tem um aumento adicional na precisão de $E\alpha$ e pode ser resolvido por integração numérica [35,36]. A energia de ativação aparente ($E\alpha$) de ambas as biomassas pode ser calculada considerando a minimização da função objetivo, Ω , Eq. 13, usando a ferramenta de otimização (Solver) com o método Generalized Reduced Gradient do MS Excel (Versão 2105) para cada conversão.

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

Considerando as quatro razões de aquecimento, β_{5-20} , onde $I(E_{\alpha}, T_{\alpha, i}) = \left(\frac{E\alpha}{R}\right) p(x)$, a solução de $p(x)$ foi a aproximação de Senum-Yang de 8ª ordem [15,36], Eq.14, onde $x = \left(\frac{E\alpha}{RT}\right)$.

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

Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH), variação de energia de Gibbs (ΔG) e mudanças de entropia (ΔS) e o fator pré-exponencial (A) foram calculados como segue as equações abaixo:

$$\Delta H = E\alpha - RT \quad (15)$$

$$\Delta G = E\alpha + R \cdot Tm \cdot \ln \left(\frac{KB \cdot Tm}{h \cdot A}\right) \quad (16)$$

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

$$A = \frac{[\beta \cdot E\alpha \cdot \exp\left(\frac{E\alpha}{RTm}\right)]}{(R \cdot Tm^2)} \quad (18)$$

Aqui K_B é a constante de Boltzmann ($1,3819 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h é a constante de Planck ($6,6269 \times 10^{-34} \text{ J s}$), Tm é a temperatura de pico (Kelvin) observada na DTG e R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Mecanismo de reação

O modelo reacional foi obtido assumindo as expressões de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, Tabela 8, usando o método de plotagem mestre reduzido desenvolvido por Criado [37,38], que pode

determinar com precisão o mecanismo de reação em um processo de reação de sólido comparando as curvas teóricas e experimentais a partir do gráfico $\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)}$ versus a conversão, conforme equação abaixo.

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \frac{(d_\alpha/d_t)}{(d_\alpha/d_t)_{0,5}}$$

Onde $\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)}$ representa as curvas teóricas e $\left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \frac{(d_\alpha/d_t)}{(d_\alpha/d_t)_{0,5}}$ a curva obtida de dados experimentais, em $\alpha=0,5$ na conversão de 50%.

Tabela 8. Expressões algébricas $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ para os mecanismos comuns de reações de pirólise mais frequentemente usados [38].

Modelos	Código	Forma Diferencial $f(\alpha)$	Forma Integral $g(\alpha)$
Modelo de nucleação			
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₁	$\frac{1}{2}(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₂	$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₃	$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Nucleação e crescimento (Avarami-Erofeev)	A ₄	$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Lei da potência	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Lei da potência	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Lei da potência	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Lei da potência	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Ordem de reação e modelos de contração geométrica			
Primeira ordem	R ₁	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem	R ₂	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
Terceira ordem	R ₃	$(1-\alpha)^3$	$\frac{1}{2}[(1-\alpha)^{-2} - 1]$
Cilindro de contração	F ₂	$2(1-\alpha)^{1/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
Esfera de contração	F ₃	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
Modelo de difusão			
Difusão em uma dimensão	D ₁	$1/(2\alpha)$	α^2

Difusão em duas dimensões (Valensi)	D_2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Difusão em três dimensões (Jander)	D_3	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusão em três dimensões (Ginstlinger-Brounshtein)	D_4	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Caracterização da biomassa residual

As análises aproximada, composição química e o poder calorífico superior (PCS) para as amostras de biomassas residuais estudadas aqui são mostradas na Tabela 9. Todas as amostras de biomassa apresentaram valores de umidade em torno de 10% abaixo do limite máximo de água aceitável para seu uso em processos pirolíticos [39,40]. Observa-se que as biomassas residuais apresentaram altos valores de materiais voláteis perfazendo um total de 70% para a amostra de semente de buriti e 87% para a semente de inajá. Essa propriedade está relacionada com o aumento da reatividade e da volatilidade no decorrer do processo de pirólise, o que tornam as biomassas residuais estudadas aqui interessantes por este ponto de vista [41]. Essa propriedade físico-química é comparável com valores encontrados para outras biomassas residuais de frutos da região: semente de aça (67%) [19], semente de guaraná (78,34%) [16] e endocarpo tucumã (78,64%) [17].

Tabela 9. Análise aproximada, composição química e o PCS de biomassas de buriti e inajá.

Análises	Buriti	Inajá
Análise aproximada (% m/m base seca)		
Umidade	$9,5 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,2$
Material Volátil	$70 \pm 2,0$	$87 \pm 3,0$
Carbono fixo	$29 \pm 4,0$	$13 \pm 3,0$
Cinzas	$0,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,3$

Composição química (% m/m base seca)		
Extrativos	0,3	1,5
Holocelulose	74,2	67,4
Lignina	27,0	37,5
Valor de aquecimento (MJ kg ⁻¹ base seca)		
<i>PCS</i>	21,3	18,0

O baixo teor de cinzas (<1%) é um indicativo que a maior parte da biomassa rica em carbono, hidrogênio, oxigênio foi consumida no decorrer da pirólise. Baixa concentração de resíduo inorgânicos evita problemas durante a geração de calor, na conversão de energia e gastos com manutenção dos equipamentos devido a formação de incrustações [42,43].

As sementes de buriti e inajá exibiram um valor de PCS de 21,3 e de 18 MJ Kg⁻¹, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa de PCS para resíduos agrícolas [44], tais como, as biomassas de folha de bananeira (17,8 MJ kg⁻¹) [42], casca de arroz (12,87 MJ kg⁻¹) e espiga de milho (16,00 MJ kg⁻¹) [45], e similar com biomassas residuais regionais, guaraná seed (17,58 MJ kg⁻¹) [16], endocarpo do tucumã (20,33 MJ kg⁻¹) [17], semente de açaí (21,1 MJ kg⁻¹) [19] e casca de cupuaçu (20,51 MJ kg⁻¹) [46]. Os teores de holocelulose e lignina foram 74,2% e 27% para o buriti e 67,4% e 37,5% para o inajá, respectivamente. Esses conteúdos de holocelulose e lignina tornam essas biomassas favoráveis para a produção de óleo líquido e biocarvão. Esse conjunto de informações sobre a caracterização da biomassa de buriti e inajá, como baixo teor de umidade, composição lignocelulósica, alto teor de material volátil, baixo teor de cinzas e o poder calorífico superior (PCS), revelou que esses subprodutos de biomassa são matérias-primas promissoras para uso em processos termoquímicos.

3.3.2 Análise FTIR

Os espectros de FTIR tiveram perfil característico para biomassas lignocelulósicas [29] (Figura 9), que possibilitaram identificar a presença de umidade e de grupos funcionais oriundos de alcanos, alcenos, ácidos carboxílicos e anéis aromáticos presentes nas sementes

de buriti e de inajá. A banda larga intensa centrada em $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída vibrações de alongamento —OH referente a presença de ácidos carboxílicos, grupos fenólicos, álcool, grupo hidroxila alifático e água [46,47]. Uma banda fraca em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento das ligações C-H, C-H₂, e C-H₃ dos alcanos, que foi mais pronunciada para o inajá [43,48]. A banda em $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O da contribuição dos grupos ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres e cetonas [43], que estão relacionados a presença de ácidos p-cumáricos da lignina e ao grupo acetila da hemicelulose [48]. As bandas em $\sim 1635\text{-}1643 \text{ cm}^{-1}$ é uma contribuição de diversas moléculas orgânicas, tais como, grupo carbonila, aminas, alcenos, estiramento da ligação C=C e Ar-C=O, presentes na hemicelulose, celulose e lignina. Uma banda fraca em $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ é relativo à vibração do C=C dos anéis aromáticos das moléculas de lignina [48]. As bandas em 1424 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} são bandas relativas à deformação da ligação CH₂ e CH₃, OH, respectivamente, dos constituintes lignocelulósicos presentes na biomassa. Uma banda fraca em 1246 cm^{-1} referente ao estiramento C=O e C=C da hemicelulose e lignina. As bandas em 1165 a 1320 cm^{-1} foram relacionadas ao alongamento C-O-C e —CH₂, respectivamente, presentes na rede da celulose e hemicelulose [48]. Uma banda forte em 1044 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação CO-C presentes na celulose, hemicelulose e lignina. E as bandas fracas em $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a deformação da ligação C-H, vibrações de grupos inorgânicos, presença de ligação β -glicosídea, que é simétrica nos polissacarídeos e na celulose amorfa [48] e, por fim, bandas em $\sim 777 \text{ cm}^{-1}$ que é pertinente à vibração fora do plano das ligações de grupos aromáticos, Ar-C-H, açúcares como galactano, β -D frutose e arabinano [46]. O espectro FTIR das biomassas estavam em conformidade com os estudos de diferentes biomassas, como tronco de banana [50], grama *pennisetum purpureum* [51], planta *Staghorn Sumac* [52] entre outras sementes [50]. Confirmando a complexidade da composição da biomassa lignocelulósica, rica em diversos compostos orgânicos.

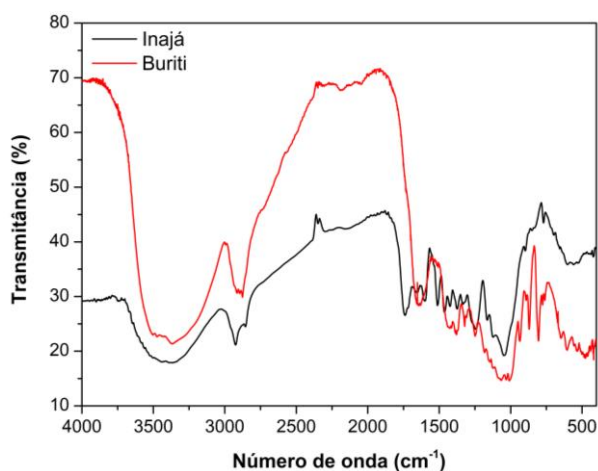


Figura 9. Espectros FTIR das sementes de buriti e inajá.

3.3.3 Análise de degradação térmica

A conversão térmica da biomassa lignocelulósica é caracterizada pela volatilização dos seus principais constituintes, hemicelulose, celulose e lignina [3]. Os perfis das curvas TG/DTG das sementes de buriti e de inajá foram estudados para compreender a cinética de pirólise em quatro razões de aquecimento 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹ em atmosfera inerte, mostrados nas Figura 10a-b. Em geral, três estágios de perda de massa bem definidos foram identificados nas curvas DTG com um leve deslocamento da temperatura inicial (T_i), da temperatura final (T_f) e da temperatura de pico (T_m) em direção a temperaturas mais altas. Essa tendência é em virtude de razões de aquecimento menores há tempo suficiente para finalizar a etapa de perda de massa correspondente, enquanto para razões de aquecimento maiores não há tempo de finalização da etapa de perda de massa assim havendo deslocamento nas temperaturas finais e iniciais dos processos. As temperaturas de pico na curva DTG para amostra de semente de buriti e para a amostras de semente de inajá variaram de 264-289 °C e 339-375 °C, respectivamente.

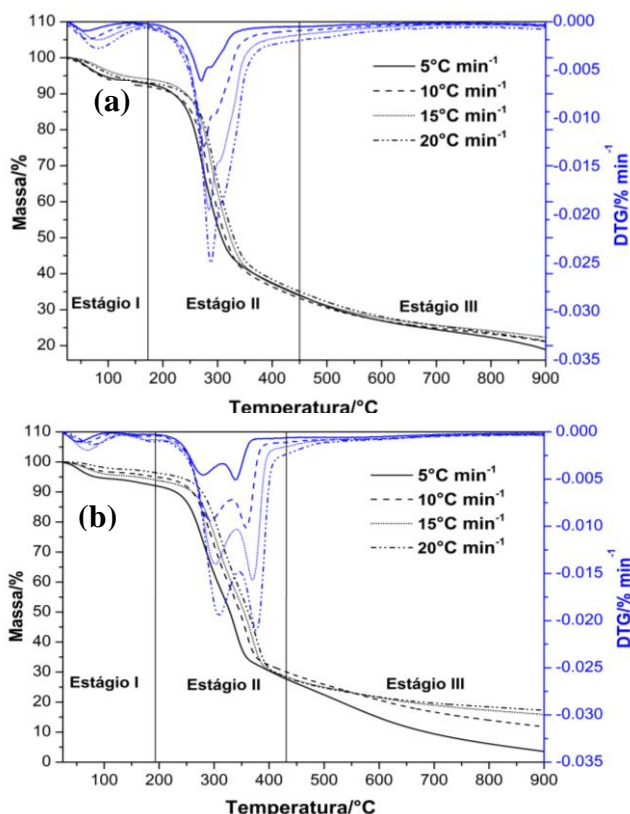


Figura 13. Curvas TG e DTG de biomassa (a) semente de buriti e (b) semente de inajá em diferentes razões de aquecimento.

Considerando a razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, o primeiro estágio inicia-se da temperatura ambiente até $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o buriti (Figura 10a) e até $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o inajá (Figura 10b). A perda de massa neste intervalo de temperatura foi de $6,29\%$ e $5,22\%$ para a amostra de semente de buriti e para a amostra de semente de inajá, respectivamente. Esta zona refere-se à perda de umidade e de compostos voláteis presentes nas amostras de biomassas [49,53]. O segundo estágio apresentou picos sobrepostos na faixa de $150\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra de semente de buriti e de $191\text{-}388\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra de semente de inajá que apresentaram perda de massa de $55,91\%$ e $60,57\%$, respectivamente. Nessa zona de perda de massa prevalece a volatilização dos polímeros naturais hemicelulose e celulose, que tem distintas temperaturas volatilização na faixa de $220\text{-}315\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $314\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente [54]. Neste estudo, esta zona foi considerada para investigar a cinética de pirólise dessas biomassas. E o terceiro estágio, em temperatura acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ambas as biomassas envolve principalmente a decomposição da lignina. Esse polímero mais resistente tem faixa de degradação ampla de $160\text{ a }900\text{ }^{\circ}\text{C}$, que geralmente estar relacionada a formação de biocarvão [55].

Neste trabalho a termod decomposição das amostras de biomassas seguiu o padrão reportado na literatura para outras biomassas como é o caso da casca de coco verde [40], da semente de açaí [19] entre outras [56]. O estudo do comportamento térmico dessas biomassas, perda de massa ao longo do tempo/temperatura em um analisador térmico, em diferentes razões de aquecimento, possibilitou identificar a zona ativa de pirólise, com a máxima volatilização. É importante definir a temperatura inicial dos processos pirolíticos e definir a região de estudo dos parâmetros cinéticos. A Tabela 10 ilustra as perdas de massas obtidas em diferentes razões de aquecimento para as amostras de biomassas de semente estudadas.

Tabela 10. Temperaturas de pirólise e perda de massa em cada razão de aquecimento.

Razão de aquecimento β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Temperatura Inicial T_i ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura Final T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de pico T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Massa (%)
Semente de buriti				
Estágio I				
5	28	128	65	6,29
10	28	145	71	7,00
15	28	147	82	5,42
20	28	154	84	6,58
Estágio II				
5	150	400	268	55,91
10	160	406	275	56,26
15	178	443	284	59,69
20	204	448	289	57,03
Estágio III				
5	421	900	454	17,00
10	414	900	466	14,19
15	450	900	480	11,12
20	488	900	515	11,54
Semente de Inajá				
Estágio I				
5	28	104	56	5,22
10	28	118	66	3,39
15	28	124	67	4,39
20	28	127	77	2,33
Estágio II				
5	191	387	339	60,57
10	194	415	357	63,82
15	210	418	371	64,12
20	214	427	375	67,18
Estágio III				
5	400	900	512	26,88
10	428	900	522	18,51
15	429	900	492	12,71
20	444	900	509	10,17

3.3.4 Análise calorimétrica de varredura diferencial (DSC)

As curvas DSC mostraram a direção do fluxo de calor durante o processo de pirólise das amostras de sementes de buriti e inajá são mostradas na Figura 11 a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O pico endotérmico na região inicial abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuído à vaporização da água e compostos voláteis presentes nas duas biomassas [47]. Dois picos exotérmicos também são observados; o primeiro na região em torno de 295 e $323\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras de sementes de buriti e inajá, respectivamente, e o segundo acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as duas biomassas. Refere-se à volatilização de componentes lignocelulósicos, hemicelulose, celulose e lignina, que têm uma natureza principalmente exotérmica [57]. Esses resultados estão de acordo com estudos com capim *Pennisetum purpureum* [51], cascas de Lulo [58], folhas de cana-de-açúcar [59] e capim-camelo [60].

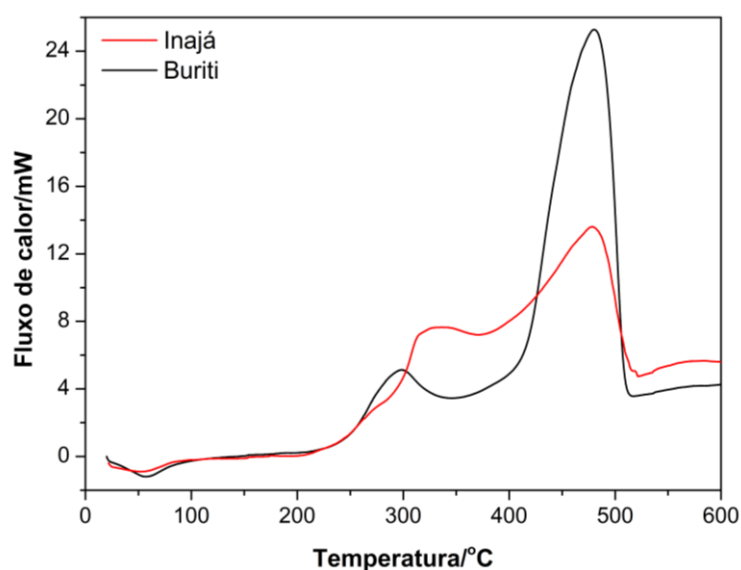


Figura 14. DSC das sementes de buriti e inajá a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3.5 Parâmetros cinéticos da biomassa

O estudo cinético das amostras de sementes de buriti e inajá foi realizado por modelos isoconversionais livres, sem a necessidade de conhecer o modelo de reação. Os modelos FWO, KAS, Starink, Tang e Vyazovkin foram usados para determinar a energia de ativação do processo de pirólise das biomassas aqui estudadas em aquecimento múltiplo (5, 10, 15,

20 °C min⁻¹). A Figura 12a-b mostra a conversão da biomassa em diferentes razões de aquecimento, e a região de estudo considerada foi $\alpha = 0,1$ a 0,9; zona que se refere à pirólise resultante da volatilização de biopolímeros, hemicelulose, celulose e lignina, e que são descritas por uma série de reações complexas com o avanço do processo de termodecomposição da biomassa [9].

A energia de ativação foi calculada para cada grau de conversão a partir da inclinação da linha linear obtida pelos modelos FWO, KAS, Starink e Tang. A Figura 13a-h mostra linhas aproximadamente paralelas em todos os modelos cinéticos, com valores de R^2 de 0,99, o que indica alta confiabilidade desses métodos, com bom ajuste e com pequenos desvios, para descrever a pirólise das biomassas aqui estudadas [41]. Observou-se o distanciamento das duas linhas iniciais ($\alpha=0,1$ a 0,2), o que indica uma menor taxa de reação influenciada pelo teor de umidade e que foi maior para a amostra de semente de buriti. Nas faixas de conversão de $\alpha=0,2$ a 0,8 para a amostra de buriti e $\alpha=0,2$ a 0,9 para a amostra inajá, verifica-se que as linhas adjacentes são mais estreitas, apresentando assim uma alta taxa de reação até que se distanciem novamente em $\alpha=0,8$ a 0,9. Este comportamento está de acordo com o encontrado para a biomassa de bagaço de sorgo e colmos de algodão [61].

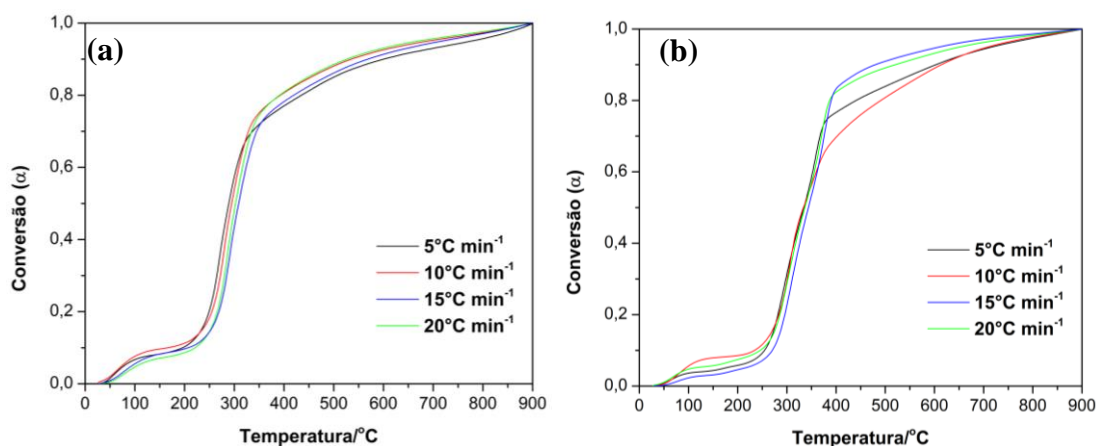


Figura 172. Curvas de conversão em diferentes razões de aquecimento para (a) semente de buriti e (b) semente de inajá.

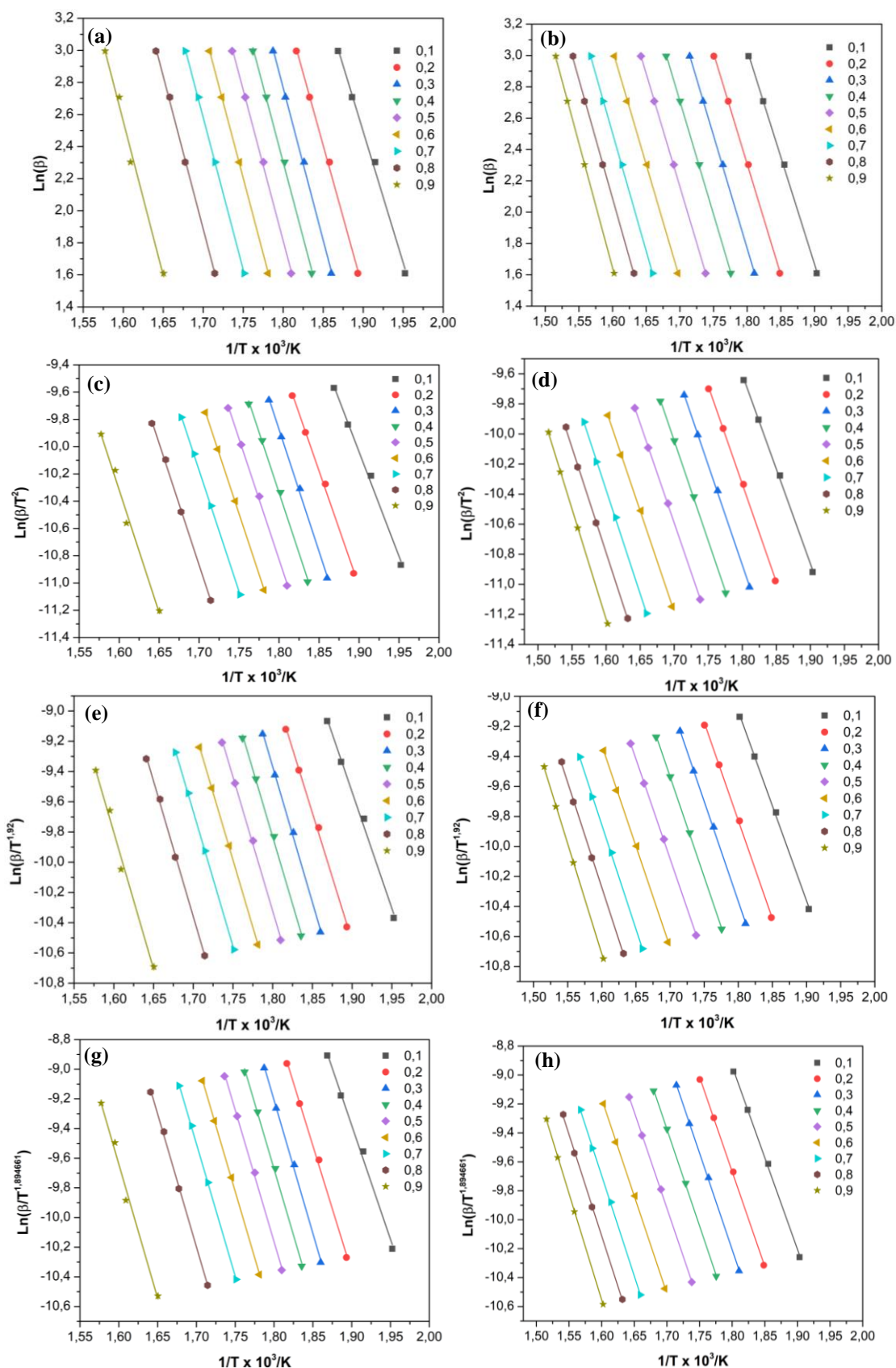


Figura 18. Determinação da energia de ativação da biomassa residual de sementes de buriti e sementes de inajá, calculadas usando os métodos a, b) FWO, c, d) KAS, e, f) Starink e g, h) Tang, respectivamente.

A Tabela 11 lista a variação de E_a , o fator pré-exponencial (a) e o coeficiente de correlação (R^2) na faixa de conversão para as amostras de biomassa em estudo avaliadas por FWO, KAS, Starink e Tang. A energia de ativação é a energia mínima necessária para que a reação ocorra. A energia de ativação média E_a para a amostra de semente de buriti e para a amostra inajá foram 146,84 e 115,88 kJ mol⁻¹ (FWO), 144,99 e 112,01 kJ mol⁻¹ (KAS), 144,21 e 111,52 kJ mol⁻¹ (Starink) e 145,28 kJ mol⁻¹ e 112,37 kJ mol⁻¹ (Tang), respectivamente.

Nota-se que a amostra de semente de inajá apresentou menor energia de ativação quando comparada à amostra de semente de buriti. Isso implica em uma menor necessidade de energia para iniciar o processo de pirólise da amostra de semente de inajá, o que pode ser explicado pelo fato de ter uma composição e teor de umidade diferentes. Adicionalmente, a baixa variação da energia de ativação determinada pelos modelos livres é atribuída às aproximações utilizadas para resolver as equações cinéticas [49], onde a energia de ativação média diminuiu na seguinte ordem FWO > Tang > KAS > Starink. Segundo comitê do ICTAC, a precisão desses métodos segue a ordem Starink > KAS > FWO, pois utilizam a forma integrada da equação da taxa e assumem energia de ativação constante [62].

O método Vyazovkin tem um ganho de precisão adicional [63]. Este método também foi usado para avaliar a energia de ativação de sementes de buriti e inajá. A variação de E_a em função da conversão está listada na Tabela 12. A energia de ativação variou de 127,84-150,01 kJ mol⁻¹ para semente de buriti e 104-122,11 kJ mol⁻¹ para semente de inajá, com média de 145,36 kJ mol⁻¹ e 112,38 kJ mol⁻¹, respectivamente. A variação da energia de ativação obtida neste método mostrou concordância com os métodos lineares (FWO, KAS, Tang e Starink) com valores muito semelhantes em cada conversão. Portanto, a ordem de precisão do método mais adequado para determinar a E_a foi a seguinte Vyazovkin > Starink > KAS > Tang > FWO.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos usando diferentes métodos isoconversionais para pirólise de sementes de buriti e sementes de inajá.

Conversão (α)	buriti			inajá		
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)
	FWO					
0,1	129,51	0,9944	5,2 X 10 ¹²	108,04	0,9987	1,3 X 10 ¹⁰
0,2	142,25	0,9972	3,8 X 10 ¹³	111,87	0,9989	1,5 X 10 ¹⁰
0,3	150,17	0,9979	1,3 X 10 ¹⁴	113,97	0,9996	1,4 X 10 ¹⁰
0,4	149,01	0,9970	6,2 X 10 ¹³	114,40	0,9997	8,8 X 10 ⁰⁹
0,5	148,77	0,9983	3,5 X 10 ¹³	113,96	0,9998	4,6 X 10 ⁰⁹
0,6	149,30	0,9997	2,2 X 10 ¹³	115,59	0,9993	3,5 X 10 ⁰⁹
0,7	149,86	0,9997	1,4 X 10 ¹³	119,02	0,9995	4,0 X 10 ⁰⁹
0,8	150,63	0,9985	8,1 X 10 ¹¹	120,19	0,9993	3,3 X 10 ⁰⁹
0,9	152,03	0,9864	2,8 X 10 ¹²	125,87	0,9998	6,5 X 10 ⁰⁹
Média	146,84			115,88		
	KAS					
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)
0,1	127,49	0,9935	3,2 X 10 ¹²	104,64	0,9985	6,0 X 10 ⁰⁹
0,2	140,63	0,9968	2,6 X 10 ¹³	108,40	0,9988	6,8 X 10 ⁰⁹
0,3	148,80	0,9976	9,3 X 10 ¹³	110,42	0,9995	6,2 X 10 ⁰⁹
0,4	147,46	0,9966	4,3 X 10 ¹³	110,68	0,9996	3,9 X 10 ⁰⁹
0,5	147,07	0,9981	2,4 X 10 ¹³	110,01	0,9997	2,0 X 10 ⁰⁹
0,6	147,48	0,9996	1,5 X 10 ¹³	111,49	0,9992	1,5 X 10 ⁰⁹
0,7	147,90	0,9996	9,3 X 10 ¹²	114,86	0,9995	1,7 X 10 ⁰⁹
0,8	148,50	0,9982	5,2 X 10 ¹²	115,92	0,9992	1,4 X 10 ⁰⁹
0,9	149,58	0,9845	1,7 X 10 ¹²	121,71	0,9997	2,9 X 10 ⁰⁹
Média	144,99			112,01		
	Starink					
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)
0,1	126,82	0,9984	2,7 X 10 ¹²	104,17	0,9985	5,4 X 10 ⁰⁹
0,2	139,87	0,9987	2,2 X 10 ¹³	107,91	0,9988	6,0 X 10 ⁰⁹
0,3	147,98	0,9995	7,8 X 10 ¹³	109,92	0,9995	5,5 X 10 ⁰⁹
0,4	146,65	0,9995	3,6 X 10 ¹³	110,19	0,9996	3,5 X 10 ⁰⁹
0,5	146,27	0,9997	2,0 X 10 ¹³	109,53	0,9997	1,8 X 10 ⁰⁹
0,6	146,69	0,9993	1,3 X 10 ¹³	111,00	0,9992	1,4 X 10 ⁰⁹
0,7	147,11	0,9996	7,8 X 10 ¹²	114,35	0,9995	1,6 X 10 ⁰⁹
0,8	147,72	0,9994	4,4 X 10 ¹²	115,42	0,9993	1,3 X 10 ⁰⁹
0,9	148,80	0,9997	1,5 X 10 ¹²	121,17	0,9998	2,6 X 10 ⁰⁹
Média	144,21			111,52		
	Tang					
	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²	A (min ⁻¹)
0,1	127,76	0,9936	1,3 X 10 ¹²	104,96	0,9985	6,5 X 10 ⁰⁹
0,2	140,90	0,9968	1,0 X 10 ¹²	108,73	0,9988	7,3 X 10 ⁰⁹
0,3	149,07	0,9976	3,0 X 10 ¹³	110,76	0,9995	6,7 X 10 ⁰⁹
0,4	147,73	0,9966	1,2 X 10 ¹³	111,03	0,9996	4,2 X 10 ⁰⁹
0,5	147,35	0,9981	5,3 X 10 ¹²	110,37	0,9997	2,1 X 10 ⁰⁹
0,6	147,77	0,9996	2,7 X 10 ¹²	111,85	0,9992	1,6 X 10 ⁰⁹
0,7	148,19	0,9996	1,5 X 10 ¹²	115,23	0,9995	1,9 X 10 ⁰⁹
0,8	148,81	0,9982	9,5 X 10 ¹²	116,30	0,9993	1,5 X 10 ⁰⁹
0,9	149,91	0,9846	7,0 X 10 ¹¹	122,09	0,9997	3,1 X 10 ⁰⁹
Média	145,28			112,37		

Tabela 72. Energia de ativação calculada com o método Vyazovkin para cada conversão.

Conversão (α)	Buriti	Inajá
	Método Vyazovkin	
	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,1	127,84	104,97
0,2	140,98	108,74
0,3	149,15	110,77
0,4	147,81	111,04
0,5	147,44	110,39
0,6	147,86	111,87
0,7	148,28	115,25
0,8	148,90	116,32
0,9	150,01	122,11
Média	145,36	112,38

A Figura 14a-b mostra os gráficos da energia de ativação como resultado da conversão na faixa de 0,1 - 0,9 para os diferentes métodos isoconversionais (FWO, KAS, Starink, Tang e Vyazovkin).

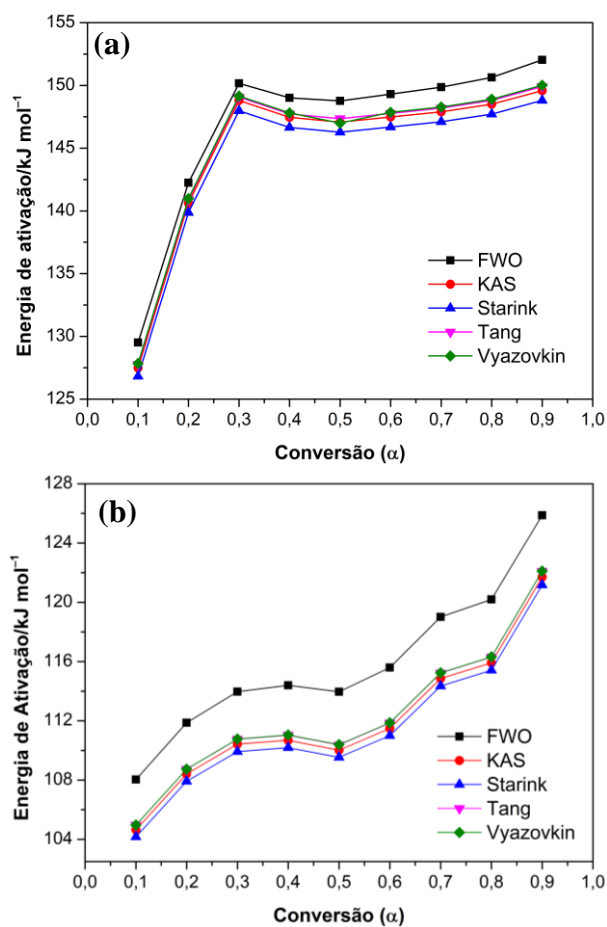


Figura 19. Energia de ativação como resultado da conversão. Calculado por diferentes métodos . (a) sementes de buriti e (b) sementes de inajá.

Tanto as amostras de sementes de buriti quanto as amostras de sementes de inajá apresentaram curvas de energia com ombros que resultaram de mudanças de energia durante a conversão por meio da pirólise. Isso mostrou a heterogeneidade da biomassa que, durante a pirólise, seguiu uma reação em várias etapas, bem como paralela, competitiva e consecutiva [62]. Este é o comportamento típico da biomassa lignocelulósica, que é uma mistura complexa de hemicelulose, celulose e lignina, e que tem decomposições simultâneas e diferentes temperaturas em diferentes estágios de conversão [10].

Conforme visto na Figura 14, na região de conversão $\alpha = 0,1-0,3$, a E_a aumentou devido à influência da etapa final de liberação de umidade, quebrando as ligações mais fracas entre as moléculas e liberando compostos voláteis presentes nessas amostras de biomassa. Como visto na amostra de semente de buriti, que apresentou maior umidade do que inajá favorecendo o aumento da energia de ativação inicial. Na região de $\alpha = 0,3-0,7$, a E_a aumentou e permaneceu constante para o buriti, pois nesta região ocorre a maior parte da decomposição da hemicelulose e da celulose. Há um ligeiro aumento na E_a em $\alpha = 0,7 - 0,9$, indicando o fim do processo de pirólise e o início da termodecomposição da lignina. Especificamente, para inajá, há uma diminuição de E_a ($\alpha = 0,5$) na região de volatilização da hemicelulose final, seguida de um aumento de E_a ($\alpha > 0,5$) na zona inicial de volatilização de celulose, que apresenta uma perda máxima até $\alpha > 0,9$, e conseqüente aumento da energia de ativação. Este é um resultado do aumento linear da temperatura como a conversão, que corresponde às diferentes zonas de volatilização da hemicelulose, celulose e lignina. Este último tem uma decomposição lenta que se estende por uma ampla faixa de temperatura [2].

Quando comparados os valores de E_a com outras biomassas, eles foram menores que a semente de guaraná (até 200 kJ mol^{-1}) [16], endocarpo de tucumã ($147,25 \text{ kJ mol}^{-1}$) [17], semente de açaí ($159,12 \text{ kJ mol}^{-1}$) para o FWO, e $157,62 \text{ (kJ mol}^{-1})$ para o KAS [19], bagaço de sorgo doce e colmo de algodão ($154,61 \text{ kJ mol}^{-1}$), e $155,61 \text{ (kJ mol}^{-1})$ [57], os grãos de arroz ($161,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) e milho ($146,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [58], casca da semente do damasco (193 kJ mol^{-1}) [58], e cascas de cupuaçu (até 200 kJ mol^{-1}) [64].

Em relação ao fator-pré exponencial (A), este variou durante a conversão, em que o valor médio para a amostra de semente de buriti foi 10^{13} , enquanto para a amostra de semente de inajá teve uma média de 10^9 . Isso é um indicativo de que as amostras de biomassa estudados têm uma forma complexa de decomposição ($A \geq 10^9$). Sabe-se que altos valores de A indicam alto número de colisões entre moléculas e requerem alta energia de ativação

para a execução da pirólise da biomassa. Observações semelhantes foram encontradas em estudos com outras biomassas lignocelulósicas [41,42].

3.3.6 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG , ΔS das amostras de semente de buriti e de inajá estão resumidos na Tabela 13 para a razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ por meio dos modelos isoconversionais FWO, KAS, Starink, Tang e Vyazovkin. Observou-se que não houve diferença discrepantes entres os valores médios de ΔH obtidos nos diferentes modelos no decorrer da conversão, que foi de 142,13, 140,28, 139,50 e 140,57 kJ mol^{-1} para a amostra de semente de buriti e de 110,96, 107,10, 106,60 e 107,45 kJ mol^{-1} para a amostra de semente inajá, respectivamente. Além disso, o ΔH teve a mesma tendência da energia de ativação (E_a) no decorrer da conversão e a diferença média de energia entre eles foi de $\sim 4,1$ e $\sim 4,9$ kJ mol^{-1} para a amostra de semente de buriti e para amostra de semente de inajá, respectivamente. Esse valor refere-se a barreira energética necessária para iniciar o processo de pirólise e a sua baixa diferença favorece a formação dos produtos, visto que o ΔH representa a energia total consumida pela biomassa durante sua conversão [43,49]. Com esses resultados, o valor de entalpia positiva confirmou que a reação de pirólise para essas biomassas é endotérmica, ou seja, é necessária energia para fragmentar a biomassa, fato observado em outros estudos com biomassas lignocelulósicas [19,41,42,49].

A energia livre de Gibbs (ΔG) aumentou linearmente com a conversão para as duas biomassas, com valores médios de 144,64, 144,70, 144,73 e 151,31 kJ mol^{-1} para a amostra de semente de buriti e 152,91, 153,07, 153,10 e 153,04 kJ mol^{-1} para a amostra de semente inajá nos modelos FWO, KAS, Starink e Vyazovkin, respectivamente. A energia livre de Gibbs é atribuída à energia disponível de cada biomassa associada ao processo de pirólise, que pode ser inferida como a energia necessária para a formação do complexo ativado [65]. O valor ΔG positivo indica que o processo de pirólise é não espontâneo, e os dados foram semelhantes aos da semente de açaí (148,76 kJ mol^{-1}) [19], superior à folha de bananeira (74,74 kJ mol^{-1}) [37] e inferior à casca da semente de damasco (164,07 kJ mol^{-1}) [59].

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos das sementes de buriti e inajá usando os métodos FWO, KAS, Starink e Tang a 10 °C min⁻¹.

Conversão (α)	Buriti			Inajá		
Método FWO						
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
0,1	125,17	132,75	-14,53	103,56	138,24	-64,36
0,2	137,78	136,83	1,77	107,26	142,60	-63,68
0,3	145,62	139,20	11,72	109,26	145,87	-64,59
0,4	144,40	141,30	5,58	109,59	149,10	-68,30
0,5	144,09	143,62	0,83	109,05	152,78	-73,95
0,6	144,54	146,31	-3,08	110,56	156,75	-76,27
0,7	145,011	149,15	-7,10	113,87	160,56	-75,36
0,8	145,68	152,77	-11,90	114,95	163,70	-77,29
0,9	146,87	159,85	-20,89	120,54	166,57	-71,73
Média	142,13	144,64	-4,18	110,96	152,91	-70,61
Método KAS						
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
0,1	123,15	132,82	-18,52	100,16	138,39	-70,92
0,2	136,15	136,88	-1,34	103,79	142,74	-70,18
0,3	144,25	139,24	9,15	105,71	146,02	-71,10
0,4	142,84	141,35	2,70	105,88	149,26	-75,00
0,5	142,39	143,67	-2,28	105,10	152,95	-80,92
0,6	142,72	146,37	-6,36	106,45	156,93	-83,35
0,7	143,05	149,22	-10,57	109,71	160,74	-82,37
0,8	143,55	152,84	-15,59	110,68	163,89	-84,36
0,9	144,42	159,93	-24,96	116,38	166,75	-78,50
Média	140,28	144,70	-7,53	107,10	153,07	-77,41
Método Starink						
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
0,1	122,48	132,84	-19,84	99,69	138,41	-71,84
0,2	135,39	136,90	-2,80	103,30	142,76	-71,11
0,3	143,43	139,26	7,61	105,21	146,04	-72,03
0,4	142,04	141,37	1,20	105,38	149,28	-75,90
0,5	141,59	143,70	-3,73	104,61	152,97	-81,78
0,6	141,93	146,39	-7,79	105,97	156,95	-84,19
0,7	142,26	149,24	-11,97	109,21	160,76	-83,22
0,8	142,76	152,87	-16,95	110,17	163,91	-85,19
0,9	143,64	159,96	-26,26	115,83	166,77	-79,38
Média	139,50	144,73	-8,95	106,60	153,10	-78,29
Método Vyazovkin						
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
0,1	123,42	137,06	-26,12	100,48	138,36	-70,28
0,2	136,42	141,39	-9,23	104,12	142,72	-69,55
0,3	144,51	144,62	-0,19	106,05	146,00	-70,47
0,4	143,12	147,69	-8,24	106,22	149,23	-74,36
0,5	142,67	151,11	-14,98	105,46	152,92	-80,26

0,6	143,01	154,85	-20,66	106,82	156,89	-82,68
0,7	143,35	158,49	-25,97	110,08	160,70	-81,70
0,8	143,85	161,56	-29,70	111,06	163,85	-83,69
0,9	144,74	164,99	-32,58	116,76	166,72	-77,85
Média	140,57	151,31	-18,63	107,45	153,04	-76,76

A entropia (ΔS) variou entre valores negativos durante a conversão indicando o grau de desordem dos produtos formados pela dissociação das ligações e menor do que os reagentes originais; o ΔS médio da amostra de semente de buriti variou de -4,18, -7,53, -8,95 e -18,63 J mol⁻¹, enquanto a amostra de semente de inajá variou de -70,61, -77,41, -78,29 e 76,79 J mol⁻¹ nos diferentes modelos. Essa tendência para valores mais negativos sugere que a formação do complexo ativado ocorreu quando os produtos da biomassa atingiram o equilíbrio térmico com menos desordem que os reagentes [65,66]. A diferença na entropia ΔS do buriti em relação ao inajá reflete o aumento da energia para diminuir a desordem dos produtos, uma ocorrência também observada no estudo da casca da semente de damasco [65].

3.3.7 Previsão do mecanismo de reação

A complexidade do processo pirolítico da biomassa lignocelulósica torna difícil definir um único mecanismo de reação, uma vez que não é um processo de uma única etapa. A Figura 15a-b representa a plotagem mestre do mecanismo de reação que potencializou a cinética de pirólise da biomassa da semente de buriti e da semente de inajá, a 10 ° C min⁻¹, obtida na faixa de $\alpha = 0,1-0,9$ pelo método Criado, que não depende dos parâmetros cinéticos ou da razão de aquecimento. Os mecanismos teóricos são divididos em quatro grupos, An, Rn, Dn e Fn, que descrevem os processos de formação de núcleos para a propagação da degradação térmica, os processos de difusão relacionados à capacidade de transferência de calor ao longo da estrutura do material, os mecanismos de reação controlados pela superfície da amostra e a degradação aleatória dos núcleos, respectivamente [29].

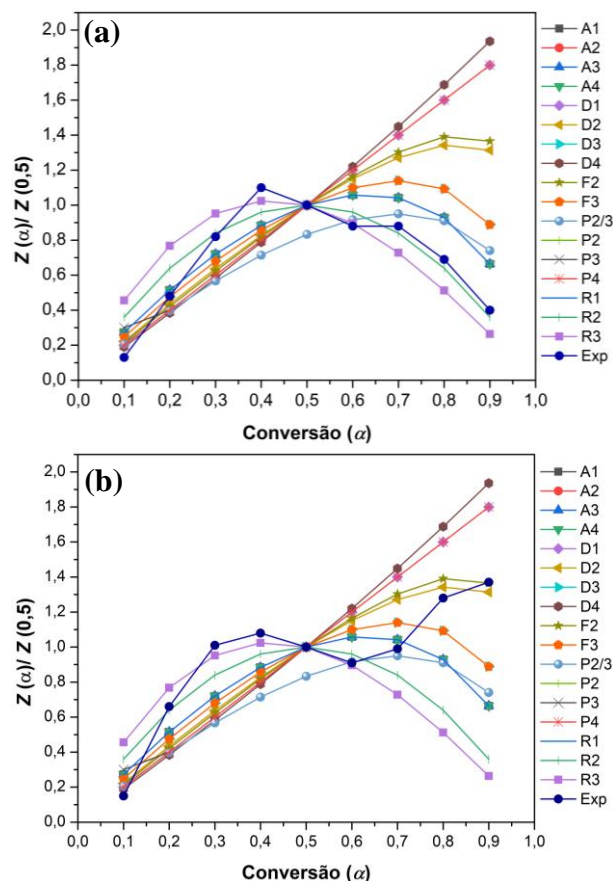


Figura 15. Parcelas teóricas e experimentais ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) para previsão do mecanismo de reação pelo método Criado para (a) sementes de buriti e (b) sementes de inajá.

Na faixa de conversão de 0,1 a 0,5, a curva experimental das amostras de semente de buriti e de semente de inajá inicialmente se aproxima da curva teórica associada ao mecanismo de modelo de difusão tridimensional de Ginstlinger-Brounshtein (D4) em $\alpha = 0,1$, que está relacionado a difusão de produtos gasosos das amostras de reagentes [52] e o conteúdo de hemicelulose e extrativos. Posteriormente, a curva experimental da semente de buriti se sobrepõe à curva modelo de contração esférica (F3) em $\alpha = 0,2$, e segue ao lado da curva (R2) em $\alpha = 0,3$, que corresponde à nucleação aleatória de 2ª ordem com dois núcleos em uma partícula individual, resultante da degradação iniciada a partir de pontos aleatórios que atuam como centros de crescimento para iniciação ou propagação da reação de degradação [52]. Finalmente, na conversão 0,4, a curva experimental estava acima da curva do modelo de 3ª ordem (R3). A semente inajá apresentou uma curva experimental em $\alpha = 0,2$ mais próxima da curva teórica associada ao modelo de 2ª ordem (R2) e, na faixa de conversão $\alpha = 0,3-0,4$, não seguiu nenhum dos modelos, estando acima do Curva de 3ª ordem (R3). Na conversão $> 0,5$, as duas biomassas apresentaram curvas experimentais quase

sobrepostas à curva teórica R3 em $\alpha = 0,6$ da nucleação aleatória de 3ª ordem com três núcleos em uma partícula individual. Na faixa de conversão $\alpha = 0,7 - 0,9$, as biomassas seguiram diferentes modelos de reação. A curva experimental da semente de buriti ficou muito próxima da curva teórica R2 e assim permaneceu até o final da conversão (0,9).

Este modelo está associado à contração cilíndrica (F2), que corresponde a uma ampla gama de processos decorrentes da decomposição da lignina [67,68]. Esse comportamento também foi encontrado em estudos de degradação da biomassa torrada de *Acacia Nilótica* [38], na pirólise de folhas de bananeira [42] e subprodutos agrícolas, como palha de colza e farelo de trigo [69].

3.3.8 Evolução de gás por TG-MS

A Tabela 14 resume as possíveis atribuições das principais espécies de gases evoluídas durante a pirólise de amostras de sementes de inajá e buriti usando espectrometria de massa termogravimétrica acoplada (TG-MS). Os espectros de massa apresentaram maior intensidade de fragmentos de íons com razões m/z de 18, 26, 28, 30 e 44 em ambas as biomassas, os quais podem ser atribuídos aos produtos gasosos H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 ou CO , C_2H_6 , CO_2 , respectivamente. Além disso, a evolução dos gases foi consistente com as regiões das curvas TG/DTG, com picos em uma faixa estreita de temperatura entre 200-400 °C, região de pirólise ativa com maior perda de massa.

Tabela 9. Fragmentos de íons (m/z) e possíveis atribuições de espécies.

m/z	Atribuição
18	Água (H_2O)
26	Acetileno (C_2H_2)
28	CO/etileno (C_2H_4)
30	C_2H_6 , HCHO, CH_3NH , NO
44	CO_2 , CH_3CHO
46	NO_2 , ácido fórmico (CH_2O_2)
53	Butino (C_4H_5)
55	Buteno (C_4H_7) / álcool propargílico (C_3H_3O)
57	Butano (C_4H_9)
60	Ácido acético (CH_3COOH) / propanol (C_3H_8O) / glicolaldeído, Formato de metila ($C_2H_4O_2$)
74	Ácido propanóico (C_2H_5COOH) / acetato de metila (CH_3COOCH_3) / Metanoato de etila ($C_3H_6O_2$) / Metoxipropano, 1-butanol ($C_4H_{10}O$)
81	Hexine (C_6H_9) / 2-Metilfurano (C_5H_6O)

Conforme mostrado na Figura 16, o pico $m/z = 18$ refere-se ao processo de evaporação da água presente na superfície das amostras de buriti e inajá a uma temperatura $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$, e na faixa de $150\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída à água das reações de desidratação ou volatilização dos vapores primários e secundários da pirólise da biomassa, devido à remoção do alto teor de grupos hidroxilas presentes nos polímeros naturais (celulose, hemicelulose e lignina) [70]. A Figura 16 mostra a intensidade da corrente dos íons $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO₂) que se refere aos gases não condensáveis relacionados ao alto teor de átomos de oxigênio que estão presentes nestas biomassas. O primeiro é o resultado da remoção dos grupos carbonila durante a pirólise da biomassa e o segundo refere-se à descarboxilação dos grupos carboxílicos presentes nos biopolímeros, principalmente na hemicelulose [71,72]. Esses íons ainda podem ser identificados como acetileno (C₂H₄) e acetaldeído (CH₃CHO) [45], respectivamente.

Os outros gases de espécies condensáveis com intensidades mais baixas, C₂H₂ ($m/z = 26$), C₂H₄ ($m/z = 28$), C₂H₆ ($m/z = 30$), CH₂O₂ ($m/z = 46$), C₄H₆ ($m/z = 53$), C₄H₇⁺ ($m/z = 55$), C₄H₁₀ ($m/z = 57$), evoluíram de hidrocarbonetos saturados e insaturados referentes à degradação de hemicelulose e celulose [71,73,74]. Também foram emitidos gases com $m/z=55$ e 60 , que correspondem principalmente à existência de álcool propargílico e propanol, respectivamente [75]. E os gases de $m/z=74$ e 86 provenientes de produtos da volatilização da celulose, que possui compostos de oxigênio de alto peso molecular ou fragmentos de éster metílico e éster etílico de ácido acético [76].

Assim, por meio da análise qualitativa do TG-MS de sementes de inajá e buriti, foi possível verificar a abundância de diferentes gases presentes nessas biomassas, como aldeídos, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos como produtos pirolíticos que podem ser convertidos em uma grande quantidade de energia. O perfil de emissão de gases foi semelhante com várias biomassas lignocelulósicas, por exemplo, casca de arroz [73], casca de cupuaçu [46], folha de alcachofra [78] e subprodutos agrícolas [79].

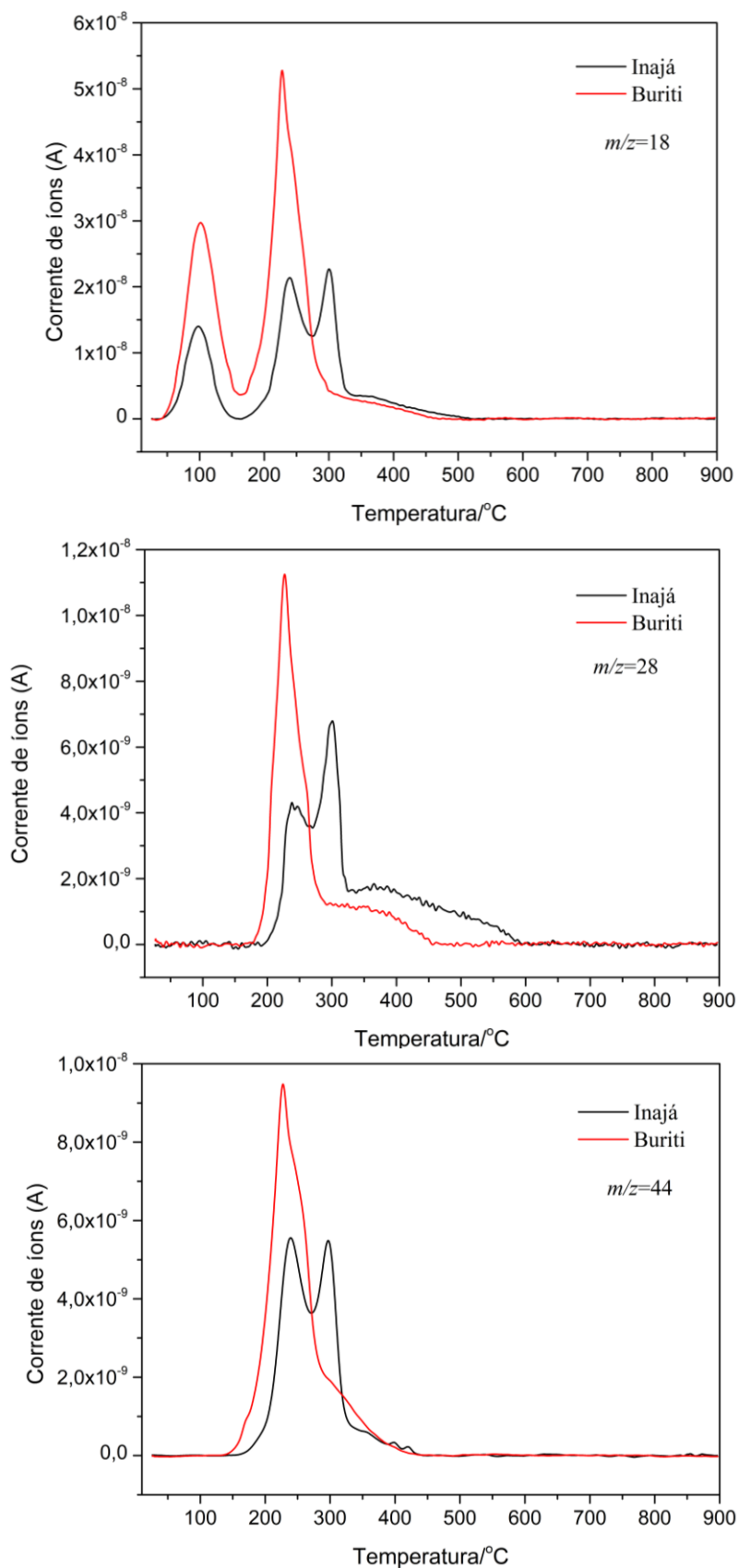


Figura 24. Intensidade de corrente de íons detectada por TG-MS versus temperatura para pirólise de sementes de buriti e inajá.

3.4 CONCLUSÃO

As biomassas residuais de sementes de buriti e sementes de inajá foram examinadas por análise térmica e pelos métodos cinéticos isoconversionais FWO, KAS, Starink, Tang e Vyazovkin em diferentes razões de aquecimento (5,10,15 e 20 °C min⁻¹). A determinação das características térmicas e físico-químicas revelou que as sementes de buriti e inajá são adequadas para uso em pirólise, com valores de PCS de 21,3 e 18 MJ Kg⁻¹, respectivamente. A análise de FTIR revelou a presença de grupos funcionais derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos e anéis aromáticos presentes em ambas as amostras. A perda máxima de massa ocorreu entre 150 a 400 °C, região de pirólise ativa, onde o perfil de DSC revelou que a direção do fluxo de calor nesta região é exotérmica. Os parâmetros cinéticos calculados pelos métodos lineares mostram boa correlação ($R^2 = 0,99$), e as médias da (E_a) para a pirólise de amostras de sementes de buriti e inajá nos diferentes modelos variaram de 144,21-146,84 kJ mol⁻¹ e 111,52-115,88 kJ mol⁻¹, respectivamente. O método de Vyazovkin, que possui a maior precisão, apresenta a média da (E_a) de 145,36 kJ mol⁻¹ e 112,38 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔG positivo e ΔS negativo ao longo da conversão ($\alpha = 0,1-0,9$) revelaram que o processo de pirólise não é espontâneo. No entanto, a pequena diferença entre ΔH e (E_a) (<5 kJ mol⁻¹) corrobora a viabilidade dessas sementes como fonte de bioenergia. O fator pré-exponencial (A) indicou que as amostras de biomassa estudadas apresentam uma decomposição complexa ($A \geq 10^9$). E o mecanismo de reação para duas biomassas seguiu vários modelos de reação ao longo da conversão, $\alpha < 5$ (D4, F3, R2 e R3) e $\alpha > 5$ (R2, R3 e F2), revelando os vários mecanismos de reação desencadeados durante o processo de pirólise. E os principais gases evoluídos durante a pirólise ativa de buriti e inajá foram H₂O, CO₂, CO, aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos saturados e insaturados, que podem ser convertidos em energia e produtos químicos valiosos. Assim, este estudo destaca a importância do estudo cinético da pirólise de biomassas negligenciadas da Amazônia e revela seu potencial como matéria-prima para geração de energia via processos termoquímicos no futuro.

REFERÊNCIAS

- [1] KUMAR, A.; ANUSHREE; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. J. Energy Inst. v. 93, p. 235–271, 2020.

- [2] ZHAOHUA, W.; QUOCVIET, B.; BIN, Z.; THI, L. H. P. Biomass energy production and its impacts on the ecological footprint: An investigation of the G7 countries. *Sci. Total Environ.* v. 743, p. 140741, 2020.
- [3] DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Energ.* v. 129, p. 695–716, 2018.
- [4] DHYANI, V.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 245, p. 1122–1129, 2017.
- [5] HANGYONG, L.; ALI, E. H. Quantitative Systematic Review of Life Cycle Assessment Studies of Woody Biomass as an Energy Feedstock. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2021.
- [6] IEA, International Energy Agency. How competitive is biofuel production in Brazil and the United States? Disponível em <<https://www.iea.org/articles/>>, acessado em outubro de 2020.
- [7] KUMAR, M.; MISHRA, P.K.; UPADHYAY, S. N. Pyrolysis of *Saccharum munja*: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) and evaluation of kinetic parameters. *Bioresour. Technol. Rep.* v. 8, p. 100332, 2019.
- [8] SHAHABUDDIN, M.; TANVIR, A. M. D.; KRISHNA, B. B.; BHASKAR, T.; PERKINS, G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. *Bioresour. Technol.* v. 312, p. 123596, 2020.
- [9] PERKINS, G.; BHASKAR, T.; KONAROVA, M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renew. Sust. Energ. Rev.* v. 90, p. 292–315, 2018.
- [10] CHRISTIAN, S.; CHRISTIAN, S.; DAVIDE, R.; MATTEO, S. Investigating the evolution of pyrolysis technologies through bibliometric analysis of patents and papers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 105021, 2021.
- [11] UNGHEE, J.; EILHANN, E. K.; JECHAN, L. Achievements in pyrolysis process in E-waste management sector. *Environmental Pollution.* v. 287, p. 117621, 2021.
- [12] SOKOTO, M. A.; BISWAS, B.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Slow pyrolysis of Defatted Seeds Cakes of African star apple and silk cotton for production of bio-oil. *Renew. Energ.* v. 146, p. 1710–1716, 2020.
- [13] DHYANI, V.; BHASKAR, T. (2018) Kinetic analysis of biomass pyrolysis. In: Bhaskar T, Pandey A, Mohan SV, Lee D, Khanal SK, editors. *Waste Biorefinery Potential and Perspectives*. Elsevier, p. 39–83, 2018.
- [14] SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PEREJÓN, A.; PÉREZ- MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. New Insights on the Kinetic Analysis of Isothermal Data: The Independence of the Activation Energy from the Assumed Kinetic Model. *Energy Fuels.* v. 29, p. 392–397, 2015.
- [15] BRANDÃO, P. C.; SOUZA, A. L.; ROUSSET, P.; SÍMAS, F. N. B.; MENDONÇA, B. A. F. Forest biomass as a viable pathway for sustainable energy supply in isolated villages of Amazonia. *Environ. Dev.* v. 37, p. 100609, 2021.
- [16] LOPES, F. C. R.; PEREIRA, J. C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour. Technol.* v. 270, p. 294–302, 2018.

- [17] BARONI, E. G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TINOCO-NAVARRO, K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 123, p. 909–917, 2015.
- [18] REIS, J. S.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M. R.; QUEIROZ, L. S.; COSTA, C. E. F.; PARDAUIL, J. R.; CHAAR, J. S.; FILHO, G. N. R.; SOUZA, L. K. C. Combustion properties of potential Amazon biomass waste for use as fuel. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 138, p. 3535–3539, 2019.
- [19] 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 açai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol. Reports.* v. 12, p. 100553, 2020.
- [20] ENDRESS, B. A.; HORN, C. M.; GILMORE, M. P. *Mauritia flexuosa* palm swamps: Composition, structure and implications for conservation and management. *Forest Ecology and Management.* v. 302, p. 346-353, 2013.
- [21] BARBI, R. C. T.; SOUZA, A. R. C.; HAMERSKI, F.; TEIXEIRA, G. L.; CORAZZA, M. L.; RIBANI, R. H. Subcritical propane extraction of high-quality inajá (*Maximiliana maripa*) pulp oil. *J. Supercrit. Fluids.* v. 153, p. 104576, 2019.
- [22] CÂNDIDO, T. L. N.; SILVA, M. R. Comparison of the physicochemical profiles of buriti from the Brazilian Cerrado and the Amazon region. *Food Sci. Technol.* v. 37, p. 78-82, 2017.
- [23] ANUNCIACÃO, P. C.; GIUFFRIDA, D.; MURADOR, D. C.; PAULA FILHO, G. X.; DUGO, G.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Identification and quantification of the native carotenoid composition in fruits from the Brazilian Amazon by HPLC–DAD–APCI/MS. *J. Food Compos. Anal.* v. 83, p. 103296, 2019.
- [24] RUDKE, A. R.; MAZZUTTI, S.; ANDRADE, K. S.; VITALI, L.; FERREIRA, S. R. S. Optimization of green PLE method applied for the recovery of antioxidant compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L.) shell. *Food Chemistry.* v. 298, p. 125061, 2019.
- [25] PANTOJA, S. S.; MESCOUTO, V. A.; COSTA, C. E. F. D.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. D.; NASCIMENTO, L. A. S. D. High-Quality Biodiesel Production from Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Soapstock. *Molecules.* v. 24, n. 1, p. 94, 2018.
- [26] SILVA, R. S.; RIBEIRO, L. M.; MERCADANTE-SIMÕES, M. O.; NUNES, Y. R. F.; LOPES P. S. N. Seed structure and germination in buriti (*Mauritia flexuosa*), the Swamp palm. *Flora.* v. 209, p. 674–685, 2014.
- [27] IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Quantidade produzida e valor da produção na extração vegetal, por tipo de produto extrativo. Disponível em <<https://sidra.ibge.gov/tabela/289#resultado>>, acessado em outubro de 2020.
- [28] PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel.* v. 84, p. 487–494, 2005.
- [29] MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.* v. 311, p. 123480, 2020.
- [30] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* v. 38, p. 1881–1886, 1965.

- [31] AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res. Report Chiba Inst. Technol. v. 16, p. 22–31, 1971.
- [32] STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta.* v. 404, n. 1-2, p. 163–176, 2003.
- [33] WANJUN, T.; YUWEN, L.; HEN, Z.; CUNXIN, W. Wanjun T, Yuwen L, Hen Z, Cunxin W. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. *Thermochim. Acta.* v. 408, p. 39-43, 2003.
- [34] WANJUN, T.; CHEN, D.; WANG, C. Kinetic study on the thermal dehydration of CaCO₃ H₂O by the master plots method. *AIChE. J.* v. 52, p. 2211–2216, 2006.
- [35] VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* v. 36, p. 42-45, 1996.
- [36] SENUM, G. I.; YANG, R. T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of Thermal Analysis.* v. 11, p. 445–447, 1977.
- [37] CRIADO, J. M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. *Thermochim. Acta.* v. 24, p. 186–189, 1978.
- [38] SINGH, S.; CHAKRABORTY, J. P.; MONDAL, M. K. Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied *Acacia nilotica* using isoconversional methods. *Fuel.* v. 259, p. 116263, 2020
- [39] AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; NEHDI, I. A.; QADIR, G. Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.* v. 224, p. 708–713, 2017.
- [40] SILVA, J. C. G.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. A. Pyrolysis kinetics and physicochemical characteristics of skin, husk, and shell from green coconut wastes. *Energ. Ecol. Environ.* v. 4, p. 125–132, 2019.
- [41] RASAM, S.; HAGHIGHI, A. M.; AZIZI, K.; SORIA-VERDUGO, A.; MORAVEJI, M. K. Thermal behavior, thermodynamics and kinetics of co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of biomass through thermogravimetric analysis. *Fuel.* v. 280, p. 118665, 2020.
- [42] SINGH, R. K.; PANDEY, D.; PATIL, T.; SAWARKAR, N. A. Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. *Bioresour. Technol.* v. 310, p. 123464, 2020.
- [43] MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 251, p. 63–74, 2018.
- [44] TAHIR, M. H.; ÇAKMAN, G.; GOLDFARB, J. L.; TOPCU, Y.; NAQVI, S. R.; CEYLAN, S. Demonstrating the suitability of canola residue biomass to biofuel conversion via pyrolysis through reaction kinetics, thermodynamics and evolved gas analyses. *Bioresour. Technol.* v. 279, p. 67–73, 2019.

- [45] BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresour. Technol.* v. 237, p. 57–63, 2017.
- [46] ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A.; PINERES, I. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*). *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 115, p. 275–283, 2014.
- [47] TORRES-GARCIA, E.; BRACHI, P. Non-isothermal pyrolysis of grape marc. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 139, p. 1463–1478, 2020.
- [48] SAHOO, A.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. A comprehensive characterization of non-edible lignocellulosic biomass to elucidate their biofuel production potential. *Biomass Conv Bioref.* 2020.
- [49] SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy.* v. 103, p. 490-500, 2017.
- [50] KUMAR, M.; SHUKLA, S. K.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. Analysis of thermal degradation of banana (*Musa balbisiana*) trunk biomass waste using iso-conversional models. *Bioresour. Technol.* v. 310, p. 123393, 2020.
- [51] REZA, M. S.; ISLAM, S. N.; AFROZE, S.; BAKAR, M. S. A.; TAWEEKUN, J.; AZAD, A. K. Data on FTIR, TGA-DTG, DSC of invasive pennisetum purpureum grass. *Data Brief.* v. 30, p. 105536, 2020.
- [52] AHMAD, M. S.; LIU, H.; ALHUMADE, H.; TAHIR, M. H.; CAKMAN, G.; YILDIZ, A.; CEYLAN, S.; ELKAMEL, A.; SHEN, B. A modified DAEM: To study the bioenergy potential of invasive Staghorn Sumac through pyrolysis, ANN, TGA, kinetic modeling, FTIR and GC–MS analysis. *Energy Convers. Manag.* v. 221, p. 113173, 2020.
- [53] COLLAZZO, G. C.; BROETTO, C. C.; PERONDI, D.; JUNGES, J.; DETTMER, A.; DORNELLES FILHO, A. A.; FOLETTO, E. L.; GODINHO, M. A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models. *Appl. Therm. Eng.* v. 110, p. 1200-1211, 2017.
- [54] CHEN, T.; LI, L.; ZHAO, R.; WU, J. Pyrolysis kinetic analysis of the three pseudocomponents of biomass–cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 128, p. 1825–1832, 2017.
- [55] MAIA, A. A. D.; ENRIQUEZ, Y. A. M.; MORAIS, L. C. Experimental investigation of the delignification process influence on thermochemical and kinetic properties of biomass. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020.
- [56] SILVA, J. E.; CALIXTO, G. Q.; ALMEIDA, C. C.; MELO, D. M. A.; MELO M. A. F.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, R. M. Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 137, p. 1635–1643, 2019.
- [57] SHER, F.; IQBAL, S. Z.; LIU, H.; IMRAN, M.; SNAPE, C. E. Thermal and kinetic analysis of diverse biomass fuels under different reaction environment: A way forward to renewable energy sources. *Energy Conversion and Management.* v. 203, p. 112266, 2020.
- [58] CHACON, W. D. C.; VALENCIA, G. A.; ROJAS, G. M. A.; HENAO, A. C. A. Drying and Pyrolysis of Lulo Peel: Non-Isothermal Analysis of Physicochemical, Kinetics, and Master Plots. *Bioenerg. Res.* v. 13, p. 927–938, 2020.

- [59] KUMAR, M.; SABBARWAL, S.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermogravimetric and differential scanning calorimetric studies. *Bioresour. Technol.* v. 279, p. 262–270, 2019.
- [60] MEHMOOD, M. A.; YE, G.; LUO, H.; LIU, C.; MALIK, S.; AFZAL, I.; XU, J.; AHMAD, M. S. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresour. Technol.* v. 228, p. 18–24, 2017.
- [61] CHEN, D.; SHUANG, E.; LIU, L. Analysis of pyrolysis characteristics and kinetics of sweet sorghum bagasse and cotton stalk. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 131, p. 1899–1909, 2018.
- [62] 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. *Thermochim. Acta.* v. 520, p. 1–19, 2011.
- [63] VYAZOVKIN, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature *J. Comput. Chem.* v. 18, p. 393–402, 1997.
- [64] YAO, C.; WANG, X.; ZHOU, Y.; JIN, X.; SONG, L.; HU, Y.; ZENG, W. Thermogravimetric analysis and kinetics characteristics of typical grains. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020.
- [65] MANIĆ, N.; JANKOVIĆ, B.; PIJOVIĆ, M.; WAISI, H.; DODEVSKI, V.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V. Apricot kernel shells pyrolysis controlled by non-isothermal simultaneous thermal analysis (STA). *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 142, p. 565–579, 2020.
- [66] RONY, A. H.; KONG, L.; LU, W.; DEJAM, M.; ADIDHARMA, H.; GASEM, K. A. M.; ZHENG, Y.; NORTON, U.; FAN, M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis. *Bioresour. Technol.* v. 284, p. 466–473, 2019.
- [67] GOUDA, N.; PANDA, A. K. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of thermal degradation of different biomasses for pyrolysis. *Biocatal Agric Biotechnol.* v. 21, p. 101315, 2019.
- [68] SAHOO, A.; KUMAR, S.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (*Prosopis juliflora* and *Lantana camara*) by thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* v. 319, p. 12406, 2021.
- [69] CHEN, J.; WANG, Y.; LANG, X.; REN, X.; FAN, S. Evaluation of agricultural residues pyrolysis under non-isothermal conditions: Thermal behaviors, kinetics, and thermodynamics. *Bioresour. Technol.* v. 241, p. 340–348, 2017.
- [70] QIAO, Y.; CHEN, S.; LIU, Y.; SUN, H.; JIA, S.; SHI, J.; PEDERSEN, C. M.; WANG, Y.; HOU, X. Pyrolysis of chitin biomass: TG–MS analysis and solid char residue characterization. *Carbohydr. Polym.* v.133, p. 163–170, 2015
- [71] SALEMA, A. A.; TING, R. M. W.; SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresour. Technol.* v. 274, p. 439–446, 2019.
- [72] FERMOSO, J.; MAŠEK, O. Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* v. 130, p. 358–367, 2018.

- [73] ZHANG, J.; JIN, J.; WANG, M.; NAIDU, R.; LIU, Y.; MAN, Y. B.; LIANG, X.; WONG, M. H.; CHRISTIE, P.; ZHANG, Y.; SONG, C.; SHAN, S. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/ bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environ. Res.* v. 191, p. 110034, 2020.
- [74] YANG, J.; CHEN, H.; ZHAO, W.; ZHOU, J. TG–FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* v. 117, p. 296-309, 2016.
- [75] KAI, X.; YANG, T.; SHEN, S.; LI, R. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). *Energy Convers. Manag.* v. 181, p. 202-213, 2019.
- [76] YOUSEF, S.; EIMONTAS, J.; STRIUGAS, N.; ABDELNABY, M. A. Pyrolysis and gasification kinetic behavior of mango seed shells using TG-FTIR-GC–MS system under N₂ and CO₂ atmospheres. *Renewable Energy.* v. 173, p. 733-749, 2021.
- [77] ZHANG, J.; JIN, J.; WANG, M.; NAIDU, R.; LIU, Y.; MAN, Y. B.; LIANG, X.; WONG, M. H.; CHRISTIE, P.; ZHANG, Y.; SONG, C.; SHAN, S. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/ bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environ. Res.* v. 191, p. 110034, 2020.
- [78] MEHMOOD, M. A.; AHMAD, M. S.; LIU, Q.; LIU, C. G.; TAHIR, M. H.; ALOQBI, A. A.; TARBIAH, N. I.; ALSUFIANI, H. M.; GULL, M. Helianthus tuberosus as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. *Energy Convers. Manag.* v. 194, p. 37-45, 2019.
- [79] SFAKIOTAKIS, S.; VAMVUKA, D. Thermal decomposition behavior, characterization and evaluation of pyrolysis products of agricultural wastes. *J. Energy Inst.* v. 91, p. 951-961, 2018.

CAPÍTULO 4

POTENCIAL BIOENERGÉTICO DA SEMENTE DA PUPUNHEIRA AMAZÔNICA (*BACTRIS GASIPAES* KUNTH): ANÁLISE TÉRMICA, CINÉTICA E DE EMISSÃO DE GASES

O conteúdo desse capítulo foi publicado no jornal *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>. Número da Licença Springer Nature: 5233211224906

4.1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são a principal fonte para geração de energia para o mundo. Sua queima contribui para o aumento de emissão de gases do efeito estufa (GEE) agravando o aquecimento global. Seu consumo descontrolado é um problema para a sustentabilidade ambiental [1]. No Brasil, os setores de termelétricas e transporte de cargas são os principais consumidores de combustíveis fósseis e, em 2019, juntos contribuíram com 19% das emissões brasileiras de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, com um total de 2,17 milhões de toneladas emitidas [2]. No entanto, o país já tem metas mais ambiciosas por que estipulou uma redução de emissão de gases em 37% até 2025 podendo chegar até 43% em 2030 [3]. Além disso, também tem buscado por energias renováveis menos poluentes e sustentáveis como mais um esforço para mitigar a sua contribuição para o aquecimento global. Atualmente, a biomassa corresponde a 8% da matriz elétrica do Brasil oriunda principalmente de biocombustíveis (etanol e biodiesel) [4].

Nessa perspectiva, a biomassa é uma fonte de energia sustentável e limpa que vem sendo estudada por ser uma importante ferramenta na redução dos gases do efeito estufa. Segundo o Painel Internacional sobre Mudanças Climáticas (IPCC) a bioenergia pode proporcionar uma redução de 80% a 90% de emissões de gases em relação ao combustível fóssil [5]. A biomassa é convertida em bioenergia via tecnologias termoquímicas, como gaseificação e pirólise. Elas são tecnologias promissoras por que são mais limpa, versátil e eficiente [6]. A pirólise é classificada em pirólise lenta ou rápida, ocorrendo em temperaturas superiores a 200 °C em atmosfera inerte. Tem como produtos o biocarvão, o alcatrão (bio-óleo) e uma mistura de produtos gasosos não condensáveis (CO₂, CO, H₂, CH₄) [7]. Possui

as vantagens de poder ser operada à pressão atmosférica e seu combustível líquido produzido pode ser facilmente armazenado e transportado [6].

É essencial para o uso da biomassa em processos de pirólise o conhecimento de suas características físicas e químicas. Em posse de parâmetros de cinética de reação é possível condicionar a operação dos reatores em escala piloto e industrial [7]. As principais biomassas lignocelulósicas estudadas são provenientes de subprodutos florestais [8], biomassa gramíneas [9], resíduos da indústria alimentar [10] e agroflorestais [11, 12, 13]. A biomassa lignocelulósica é constituída por polissacarídeos complexos e polímeros fenólicos, a saber, hemicelulose, celulose e lignina. Além da presença minoritária de componentes inorgânicos [14].

Isto tem motivado esforços de inúmeras pesquisas sobre o estudo cinético de pirólise de diferentes biomassas lignocelulósicas por analisadores termogravimétricos [9-14]. A termogravimetria consiste numa ferramenta ideal para simular em escala micro os processos pirolíticos da biomassa. Por esta técnica obtém-se o tripleto cinético: energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo de reação $f(\alpha)$; além dos parâmetros termodinâmicos, que são cruciais para estudar reatores em escala industrial.

Os métodos isoconversionais mais utilizados são os métodos lineares de Friedman (FR), de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e de Starink (STK); o método não-linear de Vyazovkin (VYA) produz erros mínimos em comparação com métodos lineares devido aos diferentes tipos de aproximações matemáticas adotadas [15]. Adicionalmente, acompanha-se também a evolução de emissão de gases relacionados à volatilização da biomassa durante a pirólise por meio da técnica termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massa (TG-MS). Ela é uma técnica que detecta os gases evoluídos em tempo real detalhando o comportamento térmico da biomassa estudada.

Estudos na área de cinética já mostraram o potencial energético dos subprodutos da fruticultura amazônica para conversão de bioenergia via processo termoquímico. Lopes et al. (2016) avaliaram a cinética de decomposição térmica do resíduo de semente de guaraná em atmosfera oxidativa por meio dos métodos dos Friedman, Ozawa-Flynn-Wall, e Coats-Redfern modificado [12]. Albis et al (2013) determinaram os parâmetros cinéticos da casca de cupuaçu usando a tecnologia TG/MS e o modelo de energia de ativação distribuída (DAEM) [16]. Santos et al. (2020) estudaram a cinética de pirólise da semente de açaí utilizando os modelos de FWO e KAS [11]. Em outro estudo, usaram cinco métodos, FWO,

KAS, Starink, Tang e Vyazovkin, para determinar o tripleto cinético das sementes de buriti e inajá [13]. Bonelli et al. (2001) e Baroni et al. (2016) acharam os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das cascas da castanha do Brasil e do endocarpo de tucumã, respectivamente [17,18].

Dessa forma, avaliar o potencial energético de diferentes tipos de biomassas é importante para diversificar as fontes de matéria-prima de um país. A região Amazônica, norte do Brasil, possui uma enorme diversidade de frutas que são beneficiadas pela agroindústria alimentícia, em destaque a semente de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth), um fruto nativo da pupunheira pertencente à família das Arecaceae, oleaginoso bastante apreciado por habitantes da região com grande potencial nutricional, funcional e econômico. A produção de frutas tem um saldo de 5 a 10 cachos por ano/planta, onde a polpa representa 72% do peso do fruto, seguida das sementes (21%) e casca (6%) [19, 20]. Estima-se que 1 hectare de plantação de pupunha possa gerar até 10 toneladas de frutos/ano [19,20], totalizando 2.1 ton de sementes/hectare que não possui uma destinação adequada.

Aqui, propõem-se pela primeira vez avaliar o potencial energético da semente da pupunha via análise termogravimétrica para determinar a E_a , o A e o $f(a)$. Foram aplicados os métodos cinéticos de FWO, de KAS, de Starink e de Vyazovkin. O mecanismo da reação foi determinado por meio do método de Criado. A entalpia (ΔH), a energia de Gibb's (ΔG) e a entropia (ΔS) foram determinados aqui. Ainda, foram identificados os gases evoluídos durante a pirólise por TG-MS. Com os resultados desse estudo espera-se colaborar para otimização do processo de pirólise das biomassas da região Amazônica.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparação da biomassa

O fruto da pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth) foi adquirido nas feiras da cidade de Manaus (3° 6' 26" S x 60° 1' 34" W), estado do Amazonas, norte do Brasil. O endocarpo das sementes da pupunha foi separado da polpa, seguido de secagem em estufa a 100 °C por 24 h para retirada da umidade livre. A amostra foi triturada em moinho de facas e peneirada (Granutest, Tyler, malha 35) para obter partículas menores que 0,5 mm e armazenadas em frascos lacrados para posterior utilização. A análise aproximada, umidade (M), cinzas (AS), matéria volátil (VM) foram determinados usando métodos padrão Pulp and Paper Industry

Association (TAPPI) e ASTM (T258 on-89, D3172-07a, D3175), respectivamente e carbono fixo (FC) foi obtido pela diferença ($FC = 100 - [\%M + \%VM + \%AS]$). Os conteúdos lignocelulósicos, holocelulose, lignina e extrativos, foram calculados conforme os procedimentos TAPPI (T204 cm-97 e T-222 om-02). Essas análises foram realizadas em triplicada. O poder calorífico superior (PCS) das biomassas foram calculados a partir da correlação de Parikh [21].

4.2.2 Análise termogravimétrica (TG) e TG-MS

A TG/DTG da amostra foi conduzida usando um analisador térmico DTG 60H (Shimadzu Company, Kyoto, Japan). Na faixa de temperatura de 30-900 °C nas razões de aquecimento de 5, 10, 20, 30 e 40 °C min⁻¹ em atmosfera inerte de argônio (Ar) com vazão de 100 mL min⁻¹. Uma quantidade de $5 \pm 0,5$ mg da amostra foi colocada em um cadinho de alumina em cada análise. Para obter uma análise mais precisa foram conduzidos a calibração do equipamento, linha de base, e os experimentos foram repetidos em duplicata. Para análise de gás evoluído durante os experimentos de pirólise foi empregado um espectrômetro de massa NETZSCH QMS 403 C Aeolos® (Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Gebrüder-Netzsch-Straße 19, 95100 Selb, Germany), acoplado ao dispositivo STA449F1 Jupiter®, usando 75µm de capilar feito de quartzo, envolto em uma bainha de aço inoxidável. A fim de evitar a condensação dos gases liberados, a linha de transferência foi bem isolada e aquecida até $T = 270$ °C, uma fonte de ionização de elétron (70 eV) foi usada, uma razão de aquecimento de 10 °C/min e argônio como gás de arraste a 20mL/min. O método ANOVA unilateral foi realizado com o software Origin Pro 8.5 para determinar se os resultados relativos à cinética eram estatisticamente significativos ou insignificantes, com um nível de confiança de 95%.

4.2.3 Determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos

Teoria cinética

No decorrer da pirólise da biomassa lignocelulósica ocorrem milhares de múltiplas reações simultâneas complexas em curto tempo, o que dificulta a determinação precisa do mecanismo de reação. No entanto, uma forma simplificada do mecanismo geral de reação foi adotada para facilitar a análise de pirólise da biomassa [22].

Biomassa lignocelulósica → Voláteis (Bio-óleo+gases) + Biocarvão

Diferentes tipos de biomassa possuem uma composição específica, tornando-se única. Para avaliar sua decomposição térmica é utilizado a perda de massa global usando a Eq 1, que define o grau de conversão (α).

$$\alpha = \frac{m_{initial} - m_t}{m_{initial} - m_{final}} \quad (1)$$

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

Assumindo que esse processo é uma reação de etapa única, pode-se usar a equação de Arrhenius para estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial por meio dos métodos isoconversionais, sem modelo [15]. Onde a taxa de decomposição térmica pode ser expressa como, Eq. (2).

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

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. Onde, a equação de Arrhenius expressa a constante de taxa de reação, $k(T)$, dependente da reação com a temperatura.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (3)$$

onde A , E_α , R , T referem-se ao fator pré-exponencial ou frequência(1/s), energia de ativação (J/mol), constante universal do gás (8.314 J/mol K), temperatura absoluta (K), respectivamente.

Combinando as Eq. 2 e Eq.3, temos a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

A conversão pode ser expressa em função da temperatura, a qual depende da razão de aquecimento constante, que é definida como $(\beta) = \frac{dT}{dt}$, assim a taxa de decomposição térmica pode ser expressa como $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$, assim substituindo na Eq. (4) temos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Fazendo a integração de ambos os lados da Eq.5, com o grau de conversão inicial $\alpha=0$ e $T = T_0$, temos a seguinte equação:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT = \frac{AE_\alpha}{\beta R} p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) \quad (6)$$

onde, $g(\alpha)$ é a função integral de conversão (α) e a $p\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right)$ não possui uma resposta analítica precisa, sendo resolvida por aproximações numéricas [23]. Após estabelecer a relação entre $f(\alpha)$, A e E_α é possível determinar o estado do processo de degradação térmica em várias razões de aquecimento e para toda a faixa de temperatura. A Tabela S1 resume as diferentes formas funcionais de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ que são usadas para prevê o mecanismo de reação [24].

A seguir estão apresentados os modelos isoconversionais que foram usados para estimar a energia de ativação (E_α) e o fator pré-exponencial (A) da biomassa residual de pupunha. E partir desses dados foram calculados os parâmetros termodinâmicos e o mecanismo de reação foi determinado pelo método master plot.

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

O método KAS foi usado para determinar os parâmetros cinéticos da biomassa [25], E_α conforme a equação final, Eq. (7):

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (7)$$

A partir da inclinação da reta foi estimada a E_α referente ao gráfico linear $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T$.

Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método FWO é um método de integração obtido a partir da aproximação de Doyle para determinar a energia de ativação (E_α) [26]. Conforme Eq. (8):

$$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (8)$$

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

Método Starink

A anergia de ativação foi estimada pelo método de Starink obtida [27], conforme Eq. (9):

$$\ln \frac{\beta}{T^{1,92}} = Constant - 1,008 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad (9)$$

A E_α foi estimada a partir da inclinação da reta obtida do gráfico linear $\ln (\beta/T^{1,92})$ vs $1/T$.

Método Vyazovkin

O método Vyazovkin permite estimar com precisão a E_α da biomassa, que é calculada minimizando a seguinte função objetivo, Ω , Eq. 10, utilizando a ferramenta de otimização (Solver) aplicando o método Generalized Reduced Gradient do MS Excel (Versão 2105) para cada conversão.

$$\Omega = \min \left\{ \sum_{i \neq 1}^k \sum_{j \neq i}^k \frac{\beta_j I(E_\alpha, T_{\alpha, i})}{\beta_i I(E_\alpha, T_{\alpha, i})} \right\} \quad (10)$$

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 para solucionar $p(x)$ foi utilizada aproximação Senum-Yang de 8ª ordem, onde $x = \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right)$, como segue abaixo:

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

Mecanismo de reação

O modelo de reação durante a pirólise da biomassa foi investigado assumindo as expressões de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$, usando o método de plotagem mestre reduzido desenvolvido por Criado [28], conforme Eq.11. Esses gráficos são dependentes do modelo cinético da reação, mas independente da energia de ativação e fator pré-exponencial. Assim podendo determinar com precisão o mecanismo de reação comparando as curvas teóricas mais próxima com a curva experimental.

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \frac{(d_\alpha/d_t)}{(d_\alpha/d_t)_{0,5}} \quad (11)$$

Do lado esquerdo refere-se as curvas teóricas e do lado direito representa a curva obtida de dados experimentais. A conversão $\alpha=0,5$ é onde o gráfico mestre de todo o mecanismo de reação e a curva experimental se cruzarão no valor de $\frac{Z(\alpha)}{Z(0,5)} = 1$ [24].

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Características físico-químicas da semente de pupunha

Para avaliar o potencial da semente de pupunha como matéria-prima para pirólise foram realizadas as análises aproximada, composição química e o poder calorífico superior (PCS), Tabela 15. A análise aproximada da biomassa mostrou-se possuir um valor de umidade inferior ao limite máximo (10%) recomendando para o processo da pirólise, o que a torna recomendada para uso em processos termoquímicos. O alto teor de material volátil (82%) favorece o seu uso para conversão em bioenergia em termos de rendimento de gás de síntese, pois representa a fração dos gases liberados no primeiro estágio da decomposição (CO, CO₂, H₂O e hidrocarbonetos leves) [29,30]. Valores semelhante foram encontrados para os resíduos de semente de *Putranjiva roxburghii* (86,25%) [29], lentilha d'água (85,69%) [31], de casca de fistula (79,65%) [29], de semente de Guaraná (78,34%) [12]. Este valor mostrou-se superior as biomassas de semente de açaí (67%) [11], casca de amendoim [32] e casca de cupuaçu (42,28%) [16]. O valor de carbono fixo de 10,55% foi semelhante a biomassa *samanea saman* [33]. Enquanto o baixo teor de cinzas (0,95%) revela

que a biomassa segue a recomendação para uso em pirólise porque sua quantidade de inorgânicos desprezível não provoca corrosão ou incrustações nos reatores.

Tabela 10. Análise aproximada, composição química e PCS da biomassa de sementes de pupunha.

Biomassa	Análise aproximada (%m)			
	Umidade	Material volátil	Carbono Fixo	Cinzas
	6,5±0,1	82±0,2	10,55±1,8	0,95±0,3
Semente de pupunha	Composição química (%)			PCS (MJ/kg)
	Extrativos	Holocelulose	Lignina	16,5±0,4
	0,22±0,01	48,97±1,2	44,85±2,4	

Os teores de holocelulose (48,97%) e lignina (44,85%) da semente de pupunha foram semelhantes as biomassas de caroço de açaí (40,3% e 41,2%) e casca de manga (49,45% e 25,5%) [11,34]. A lignina interfere positivamente no poder calorífico superior (PCS) conforme observado com estudo com casca de pistacho [35]. Em comparação ao PCS (16,5 MJ/kg) da semente de pupunha com outras biomassas, ele é coerente aos encontrados para sementes *Phragmites communis* (17,5 MJ/kg) [37], superior ao capim-canário (14,4 MJ/kg) [36] e do lodo de esgoto (13,60 MJ/kg) [38].

4.3.2 Comportamento de degradação térmica da semente de pupunha

As curvas TG/DTG da semente de pupunha estão apresentadas na Figuras 17A e B. Pode-se observar três regiões distintas de perda de massa. O comportamento térmico estudado em diferentes razões de aquecimento (5, 10, 20, 30 e 40 °C min⁻¹) revelou as etapas de perda de água, volatilização e formação de carvão vegetal da biomassa lignocelulósica. Desde modo, com auxílio da curva DTG observa-se que a primeira região de 30-138 °C representa a região de desidratação com cerca de 3% de perda de massa. Essa perda também pode ser devido aos compostos voláteis presentes na biomassa lignocelulósica. A segunda etapa está entre 169-422 °C com uma grande perda de massa cerca de 60%, conhecida como

zona de pirólise ativa. Ela é resultante majoritariamente da volatilização da hemicelulose e celulose, com temperaturas de pico na razão de 5 °C/min por volta de 272 °C e 365 °C respectivamente. Chen et al. (2020) estudaram individualmente a cinética de pirólise dos componentes básicos da biomassa lignocelulósicas usando TG. Os autores constataram que a decomposição máxima ocorreu nas faixas de temperatura 190-410 °C para hemicelulose e de 250-400 °C para celulose [39], valores que confirmam o observado neste estudo. Além do mais, esta zona é onde ocorre a máxima liberação de voláteis quentes, gases condensáveis e não condensáveis [33].

Isso sinaliza que o semente de pupunha tem características necessárias para convertê-lo em produtos valiosos como bio-óleo e biogás via técnicas termoquímicas. Alguns trabalhos relataram o potencial de diversas biomassas lignocelulósicas para produção desses produtos. Tal como, Shahabuddin et al. (2020) que fizeram uma extensa revisão sobre o potencial das biomassas para produção de combustíveis renováveis a partir da gaseificação [40]. Ma *et al.* (2021) que estudaram a conversão da biomassa de caule de pimenta malagueta para produção de bio-óleo rico em fenólicos via pirólise catalítica [41].

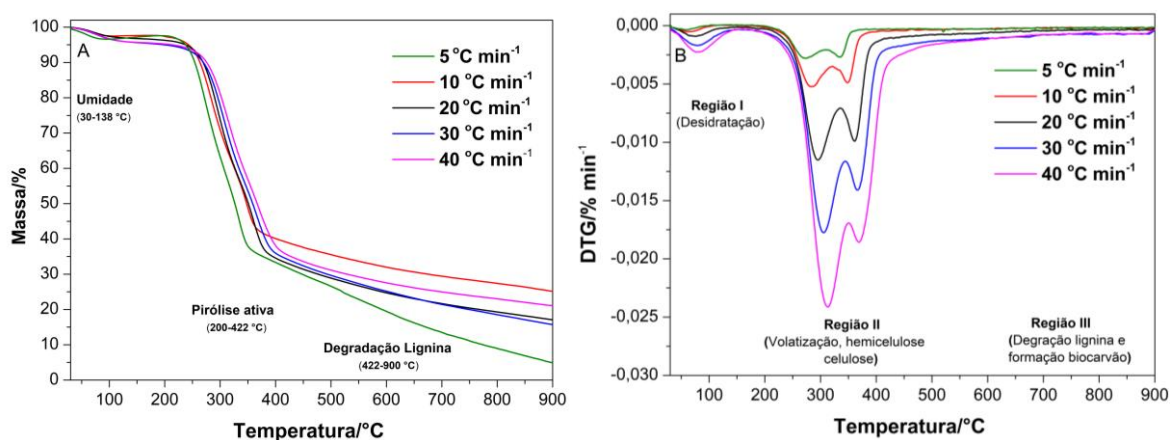


Figura 25. Perfil da curva TG (A) e DTG (B) da biomassa semente de pupunha nas razões de aquecimento 5, 10, 20, 30 e 40 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 30-900 °C em atmosfera de Argônio (Ar) a 100 mL min⁻¹.

Finalmente, a terceira região de 375-900 °C refere-se à decomposição lenta da lignina, aproximadamente de 20%, pois a decomposição primária da lignina ocorre sob uma ampla faixa de temperatura (200-900 °C) [6]. Atribui-se este comportamento à sua própria natureza com ligações carbono-carbono ou éter entre as unidades monoméricas de p-cumaril, coniferil e álcool sinapílico, o que a torna uma estrutura altamente ramificada de difícil

degradação térmica [42]. Isto também foi observado no estudo de Tian *et al.* (2021) que investigaram a pirólise das cascas de arroz e de choupo, onde a zona de carbonização ficou entre 600-900 °C [43]. Diante disso, o perfil de decomposição térmica da semente de pupunha evidenciou o seu potencial para produzir produtos líquidos (bio-óleo), constituintes gasosos (biogás) e sólidos (biocarvão).

Também foi observado na Figura 17B um leve deslocamento das temperaturas de pico para temperaturas mais altas seguindo o aumento da razão de aquecimento; isto decorre do atraso da transferência de calor e massa entre as partículas de biomassa e o ambiente de aquecimento. A Tabela 16 resume as faixas de temperatura de degradação e a perda de massa da semente de pupunha nas respectivas taxas de aquecimento.

Tabela 11. Temperaturas inicial, final e perda de massa nas diferentes razões de aquecimento para pirólise da semente de pupunha.

Razão de aquecimento β (°C min ⁻¹)	Temperatura inicial T_i (°C)	Temperatura Final T_f (°C)	Temperatura de pico T_m (°C)	Massa (%)
Estágio I				
5	30	107	51	3,36
10	30	108	63	2,42
20	30	120	70	2,97
30	30	130	75	3,47
40	30	138	79	4,58
Estágio II				
5	169	375	291	56,82
10	181	391	300	57,23
20	185	414	312	62,72
30	190	421	320	61,65
40	214	422	322	60,08
Estágio III				
5	375	900	492	25,14
10	391	900	479	15,53
20	414	900	535	16,43
30	421	900	550	14,22
40	422	900	584	29,74

4.3.3 Parâmetros Cinéticos

Energia de ativação

A segunda região de decomposição térmica (169-422 °C), onde ocorreu a pirólise ativa de hemicelulose, celulose e lignina, foi utilizada para o estudo cinético das sementes de pupunheira. Os métodos isoconversionais livres lineares e não linear foram usados para determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. As curvas dos métodos lineares (FWO, KAS e Starink) foram traçadas com inverso da temperatura ($1/T$) nas razões de aquecimento de 5,10, 20, 30 e 40 °C min^{-1} na faixa de conversão 0,1-0,9 com um incremento de 0,05 (Figura 18A-C).

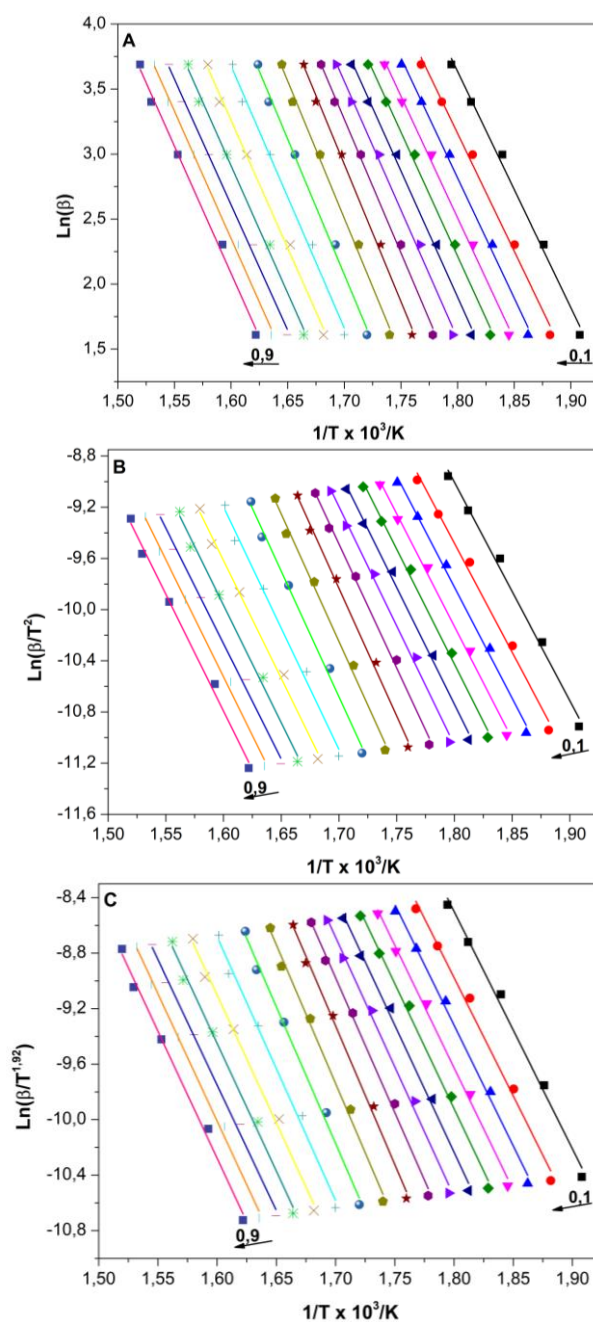


Figura 37. Regressão linear ($\alpha=0,1-0,9$) nos diferentes métodos (A) FWO, (B) KAS e (C) Starink.

Na Figura 18A-C percebe-se inclinações das retas nos modelos com linhas paralelas entre si ao longo da conversão 0,1-0,9. Verifica-se um deslocamento maior entre as linhas na conversão inicial $\alpha=0,1-0,2$, enquanto há uma aproximação entre as linhas no decorrer da conversão $\alpha=0,2-0,9$. Isto é esperado por causa das diferentes regiões de decomposição térmica da hemicelulose, da celulose e da lignina presentes na semente de pupunha, pois à medida que avança a conversão à contribuição majoritariamente desses componentes. O mesmo comportamento foi observado nos estudos de Genieva et al (2021) com cascas de amêndoas utilizando o modelo KAS [44].

A partir da inclinação dessas retas foram obtidas as energias de ativação ao longo da conversão nos diferentes modelos lineares. A energia de ativação (E_α) é a mínima energia necessária para iniciar a conversão dos biopolímeros em produtos de pirólise; logo quanto menor esse valor mais rápido inicia a conversão no processo de pirólise. Assim, a energia de ativação estimada a partir dos modelos FWO, KAS e Starink, $\alpha=0,1-0,9$, estão na faixa de 143,54-167,04 kJ/mol, 141,51-165,94 kJ/mol e 141,87-166,33 kJ/mol, respectivamente. Além do mais, todos os modelos tiveram uma boa qualidade do ajuste com valor de R^2 superior a 0,99, que satisfaz os requisitos de precisão para calcular os parâmetros cinéticos. Eles seguiram a ordem de melhor ajuste FWO>Starink>KAS, apresentando a E_α em média 155,00, 153,61 e 153,22 kJ/mol, respectivamente.

Já é conhecido que esses modelos possuem uma boa precisão na estimativa dos valores de energia de ativação. Para efeito de comparação, a E_α também foi obtida pelo método não linear de Vyazovkin, recomendando pelo ICTAC [15], que fornece erro de 10^{-5} . A E_α calculada variou de 141,77-166,19 kJ/mol, com média de 153,49 kJ/mol, valores bem próximos aos modelos lineares. Ao comparar as médias das E_α de todos os métodos isoconversionais foi obtido um erro $\leq 2\%$, com desvio padrão em relação ao valor médio menor que 8%. E além do mais, a diferença na energia de ativação obtida por todos os métodos empregados não foi estatisticamente significativa, conforme corroborado pelo valor de p de 0,905. Isto confirmou que ambos os modelos foram confiáveis para determinação da E_α da semente de pupunha, ocorrendo pequenas variações, devido as diferenças nas aproximações matemáticas utilizadas.

Percebeu-se na Figura 19, que a E_α ao longo da conversão (α) não seguiu uma linearidade, semelhantes ao comportamento de outros tipos de biomassas lignocelulósicas [29]. Isto revela que a pirólise da biomassa não segue uma reação de etapa única; ela possui

várias reações complexas que ocorrem no decorrer da pirólise a depender da composição química da biomassa.

Como pode ser observado, os valores da E_{α} em ambos os modelos aumentaram até atingir um pico máximo em $\alpha=0,5-0,55$, devido a degradação principalmente da hemicelulose. Um decréscimo nos valores seguiu até $\alpha=0,8$, decorrente a volatilização da celulose, seguido com leve aumento até $\alpha=0,9$. Isto mostra a complexidade em descrever a decomposição térmica de biomassa com componentes que possuem diferentes estabilidade térmicas. Esse perfil está de acordo com outros resíduos de sementes *Phyllanthus emblica* kernel [45], sementes não comestíveis *Pongamia pinnata* [46] e sementes de *Manilkara zapota*, *Cascabela thevetia* e *Delonix Regia* [47].

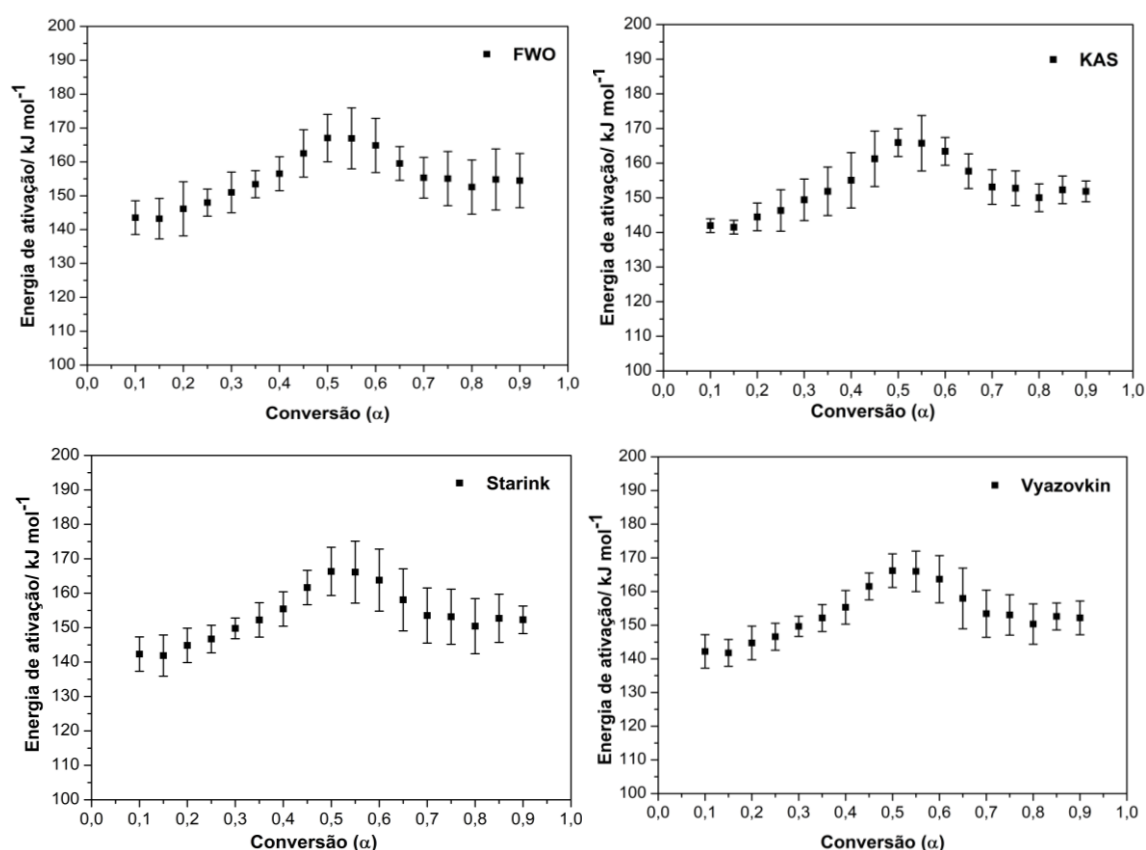


Figura 41. Variação na energia de ativação (E_{α}) em função da conversão ($\alpha = 0,1-0,9$) usando diferentes métodos de isoconversionais, FWO, KAS, Starink e Vyazovkin, durante a reação de pirólise de sementes de pupunheira, razões de aquecimento de 5, 10, 20, 30 e 40 K min^{-1} em uma atmosfera de argônio (Ar) a 100 mL min^{-1} .

A Tabela 17, resume os valores de energia de ativação (E_{α}) calculados a partir da inclinação da reta das equações de regressão linear em função da conversão (α), bem como,

os coeficientes de correlação (R^2). Os valores médios de E_α da semente de pupunha foram menores do que os obtidos para sementes não comestíveis de *Putranjiva roxburghii* (206 kJ/mol KAS) e *Cassia fistula* (180 kJ/mol KAS) [29], semente de manga (231 kJ/mol KAS) [34], sementes de *Azadirachta indica* (176.66 kJ/mol KAS) e *Phyllanthus emblica* kernel (184,77 kJ/mol KAS) [45]. E similar as E_α das biomassas lignocelulósicas da região amazônicas, a saber, corçoço de acaí (157.62 kJ/mol KAS) [11], semente de guaraná (140 kJ/mol Vyazovkin) [12], endocarpo de tucumã (147,25 kJ/mol FWO) [18], e inferior a casca de cupuaçu (220 kJ/mol FWO) [16].

Tabela 12. Energia de ativação estimada nos métodos FWO, KAS, Starink e Vyazovkin.

α	FWO		KAS		Starink		Vyazovkin
	E_α (kJ/mol)	R^2	E_α (kJ/mol)	R^2	E_α (kJ/mol)	R^2	E_α (kJ/mol)
0,10	143,54	0,9928	141,96	0,9917	142,32	0,9918	142,21
0,15	143,23	0,9919	141,51	0,9908	141,87	0,9908	141,77
0,20	146,14	0,9950	144,48	0,9943	144,84	0,9943	144,74
0,25	147,98	0,9954	146,33	0,9948	146,7	0,9948	146,59
0,30	151,00	0,9951	149,42	0,9944	149,79	0,9945	149,68
0,35	153,41	0,9954	151,88	0,9947	152,25	0,9947	152,14
0,40	156,51	0,9948	155,05	0,9941	155,43	0,9942	155,31
0,45	162,51	0,9958	161,27	0,9959	161,65	0,9952	161,53
0,50	167,04	0,9952	165,94	0,9945	166,33	0,9946	166,19
0,55	166,95	0,9936	165,73	0,9928	166,13	0,9929	165,99
0,60	164,85	0,9944	163,41	0,9936	163,80	0,9937	163,68
0,65	159,53	0,9921	157,68	0,9910	158,08	0,9911	157,96
0,70	155,31	0,9945	153,12	0,9937	153,53	0,9937	153,42
0,75	155,07	0,9942	152,76	0,9934	153,17	0,9934	153,06
0,80	152,57	0,9955	150,02	0,9948	150,44	0,9949	150,34
0,85	154,81	0,9955	152,30	0,9948	152,72	0,9948	152,62
0,90	154,48	0,9940	151,86	0,9932	152,29	0,9932	152,18
Média	155,00	0,9944	153,22	0,9937	153,61	0,9937	153,50

Mecanismo de reação

O método de plotagem mestre Criado, Eq. 11 foi usado para definir os modelos de reação apropriados em toda a faixa de conversão (α) da pirólise da semente de pupunha. Nesse sentido, foram plotados os gráficos mestres experimental obtido a partir dos dados

TG e os gráficos teóricos $Z(\alpha)/Z(0,5)$ obtidos com diferentes funções de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ [28] e apresentados na (Figura 20).

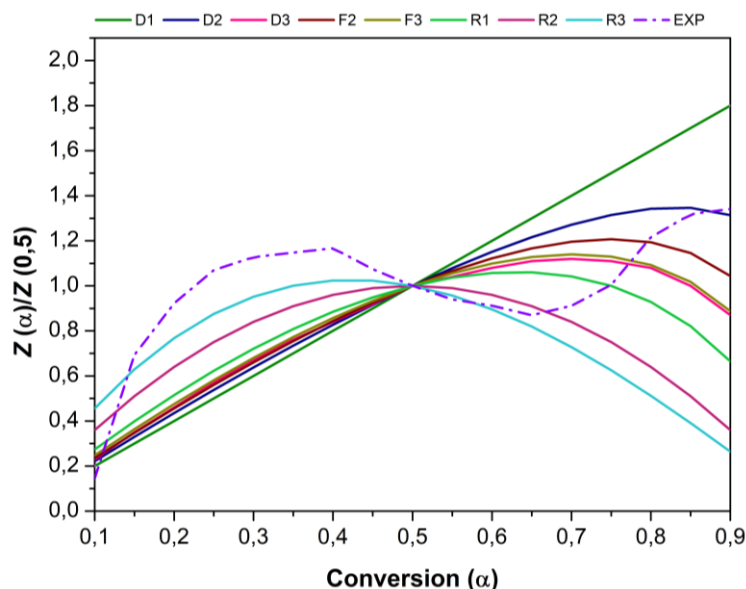


Figura 20. Gráfico mestre plot com curva teórica (D1–D3, F2–F3 e R1–R3) e experimental (Exp.) para predição do mecanismo de reação de sementes de pupunheira pelo Método Criado. Dado experimental obtido a partir dos dados TG a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a uma taxa de conversão de 0,1–0,9, e os gráficos teóricos $Z(\alpha)/Z(0,5)$ foram obtidos com diferentes funções de $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ em uma conversão de 0,1–0,9.

Os principais modelos de mecanismo de reação são do tipo de difusão, reação química, nucleação aleatória e crescimento (Avrami-Erofeev: $n = 2/3, 1/2, 1/3$ e $1/4$) e reação baseada em ordem. Foram comparadas as curvas master plot $Z(\alpha)/Z(0,5)$ teóricas com a curva experimental obtida no intervalo $\alpha=0,1-0,9$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A curva experimental da pirólise da semente de pupunha no intervalo $0,1 < \alpha < 0,5$ não se sobrepôs a nenhum modelo, no entanto está entre as curvas R1 e D2 em $\alpha=0,1$ e ficou próxima a curva do mecanismo R3 em $\alpha=0,15$, de acordo com o mecanismo de difusão. Acima dessa conversão $\alpha=0,2-0,5$ já há dificuldade de definição do melhor modelo de mecanismo em temperaturas mais baixas [56]. Resultados semelhantes foram obtidos por Hu et al. (2021) para pirólise de resíduos de palha de pimentão nessa mesma faixa de conversão [56, 57], e para o estudo de Sahoo et al. (2021) de biomassas lignocelulósicas *Prosopis juliflora* e *Lantana camara* [29].

No intervalo de $\alpha=0,5-0,6$, a curva experimental se sobrepôs ao modelo de mecanismo de degradação F3, e no intervalo de $\alpha=0,65-0,9$ o processo de pirólise já não segue um único modelo reacional, mas cruzando todos os modelos (F1, F2, D3, R1, R3 e

A1-4) até o final da conversão, que pode ser devido à degradação complexa da biomassa [58]. Esse comportamento de foi semelhante com as biomassas lignocelulósicas invasivas *Prosopis juliflora e Lantana camara* [29] e biomassa de *Acacia nilotica* [24], e espiga de milho [55].

Com base nesse estudo, foi desafiador definir os mecanismos de reação durante a pirólise da semente de pupunha por conta da complexidade da biomassa, pois ocorreram diversos mecanismos de reação durante esse processo. Isto é devido as reações complexas em paralelo e em série [55], as variações na energia de ativação ao longo da conversão, a influência de temperatura elevadas, taxa de degradação mais lentas, decomposição da lignina e formação de carvão [29,61].

4.3.4 Evolução de gás TG-MS

O TG-MS foi usado a fim de identificar com precisão a evolução de gases condensáveis e não condensáveis durante a pirólise dos compostos lignocelulósicos da semente de pupunha. Para isto, foi investigada as intensidades de pico de diferentes razões m/z . Destaca-se os resultados experimentais dos principais fragmentos de íons com as razões m/z de 18, 26, 28, 30, 44, 46 e 55 atribuídos aos componentes voláteis H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 ou CO , C_2H_6 , CO_2 , $HCOOH$ e $C_4H_7^+$, respectivamente (Figura 21).

A evolução dos espectros de massa dos gases foram consistentes com as regiões das curvas TG/DTG, com picos numa faixa estreita de temperatura entre 150-400 °C, sendo os íons m/z 18, 28 e 44 os mais acentuados. O primeiro pico $m/z=18$ abaixo corresponde ao processo de evaporação da água na faixa da temperatura ambiente até 149 °C que está fisicamente adsorvida na semente de pupunha, ou seja, a umidade da superfície, enquanto a liberação máxima foi em 99 °C. E seguiu expandido por uma ampla faixa de temperatura (150-323 °C) se sobrepondo ao início da liberação de voláteis, e se refere a água de reações de desidratação da biomassa ou da volatilização de vapores de pirólise primários e secundários da remoção do alto conteúdo de grupos hidroxilas presentes nos polímeros naturais (celulose, hemicelulose e lignina), que compõem as paredes celulares da biomassa da semente de pupunha [62]. Em seguida, os mais intensos referem-se aos gases não condensáveis, CO ($m/z=28$) e CO_2 ($m/z=44$), que estão relacionados ao alto conteúdo de átomos de oxigênio inerentes à biomassa de pupunha. O primeiro é produzido

principalmente a partir da remoção de grupos carbonila dos biopolímeros, enquanto o segundo é originado da descarboxilação de -COOH e O-grupos acetil dos biopolímeros, principalmente da hemicelulose [63,64]. A liberação de gases de CO em relação ao CO₂ é devido à ausência de oxigênio no processo de pirólise [59]. Sabe-se que o CO é formado pelo craqueamento dos grupos carboxila e carbonila durante a pirólise das hemiceluloses [65].

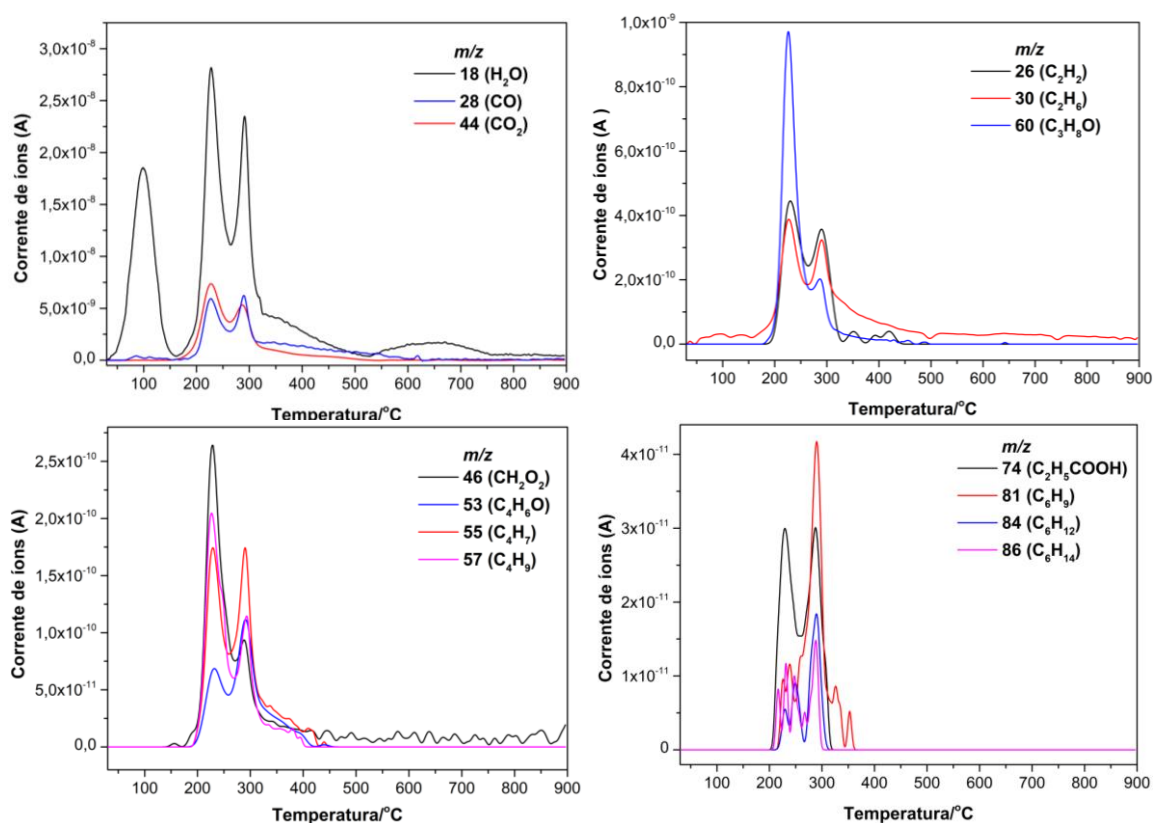


Figura 21. Curvas de evolução dos principais fragmentos ionizados ($m/z = 18, 26, 28, 30, 44, 46, 53, 55, 57, 60, 74, 81, 84$ e 86) durante a pirólise de sementes de pupunheira. Para análise da evolução do gás durante os experimentos de pirólise, foi utilizado um espectrômetro de massas acoplado a um analisador térmico simultâneo, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em uma atmosfera de argônio (Ar) a 20 mL min^{-1} .

Os fragmentos de íons com $m/z=55$ e 60 correspondem principalmente à existência de álcool propargílico e propanol, respectivamente [66]. Os demais gases de espécies condensáveis com menores intensidades, C_2H_2 ($m/z=26$), C_2H_4 ($m/z=28$), C_2H_6 ($m/z=30$), CH_2O_2 ($m/z=46$), C_4H_6 ($m/z=53$), C_4H_7^+ ($m/z=55$), C_4H_{10} ($m/z=57$), evoluíram de hidrocarbonetos saturados e insaturados que são decorrentes da degradação da hemicelulose e celulose [38,59,67]. Ainda foram emitidos gases com m/z correspondentes a 74 e 86

provenientes de compostos oxigenados de alto peso molecular ou seus fragmentos, como éster metílico, acetato de etila, respectivamente. Isso sugere que esses compostos oxigenados são produtos da decomposição da celulose [34]. O TG-MS da semente de pupunha apresentou abundância dos principais produtos da pirólise dos componentes lignocelulósicos, que podem ser convertidos em energia. Este perfil de emissão de gás foi semelhante a várias outras biomassas lignocelulósicas, como casca de cupuaçu [16], casca de arroz [39], resíduos agrícolas [68] e folhagem de alcachofra [69].

4.4 CONCLUSÃO

Neste estudo, a cinética de decomposição térmica da pirólise de sementes de pupunheira (*Bactris gasipaes* (Kunth)) foi estudada por meio de análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento. A caracterização da biomassa por meio de análise aproximada e composição lignocelulósica confirmou seu uso em processos termoquímicos juntamente com um valor de PCS de $16,5 \text{ MJ kg}^{-1}$. As curvas TG/DTG apresentaram três regiões distintas: a primeira correspondeu à zona de evaporação de umidade (30-138 °C) com perda de massa de 3%, e a segunda referente à zona de pirólise ativa (169-422 °C) com a volatilização de hemicelulose e celulose com 60% de perda de massa. A terceira região (375-900 °C) com 20% de massa residual refere-se à degradação final da lignina. A partir dos dados da análise térmica, a energia de ativação (E_a) foi estimada usando diferentes modelos (FWO, KAS, Starink e Vyazovkin), onde não houve diferença estatisticamente significativa entre as médias obtidas, 155,00, 153,22, 153,61 kJ/mol e 153,5 kJ/mol, respectivamente. Isso confirmou que todos os modelos foram confiáveis para determinar a E_a da semente de pupunheira. A determinação do mecanismo de reação durante a pirólise foi difícil devido ao comportamento complexo da biomassa, onde a curva experimental não se sobrepôs em nenhum modelo para $\alpha < 0,5$ e $\alpha > 0,65$, apenas na faixa de $\alpha = 0,5-0,6$ seguindo o modelo R3. Por fim, a análise TG-MS de sementes de pupunheira mostrou uma abundância dos principais produtos gasosos evoluídos de componentes lignocelulósicos na região de pirólise ativa, especialmente H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 ou CO , C_2H_6 e CO_2 , aldeídos, ésteres, ácidos carboxílicos e ácidos saturados e hidrocarbonetos insaturados, que podem ser convertidos em energia e produtos químicos valiosos. Portanto, este conjunto de resultados mostrou que a biomassa da semente da pupunheira pode ser uma fonte alternativa e promissora de

matéria-prima para conversão em energia, combustíveis gasosos e produtos químicos por meio de processos termoquímicos.

REFERÊNCIAS

[1] LEI, R.; FENG, S.; LAUVAUX, T. Country-scale trends in air pollution and fossil fuel CO₂ emissions during 2001-2018: confronting the roles of national policies and economic growth. *Environ. Res. Lett.* v.16, p.014006, 2021.

[2] SEEG. https://seeg-br.s3.amazonaws.com/Documentos%20Analiticos/SEEG_8/SEEG8_DOC_ANALITICO_SINTESE_1990-2019.pdf Accessed July 2021.

[3] SOBRINHO, V.G.; LAGUTOV, V.; BARAN, S. Green with savvy? Brazil's climate pledge to the Paris Agreement and its transition to the green economy. *Energy and Climate Change.* v.1, p.100015, 2020.

[4] IEA. International Energy Agency. <https://www.eia.gov/energyexplained/>. accessed July 2021.

[5] CHUM, H.; FAAIJ, A.; MOREIRA, J.; BERNDDES, G.; DHAMIJA, P.; DONG, H.; GABRIELLE, B.; ALISON, G.; WOLFGANG, L.; MAPAKO, M.; CERUTTI, O.; MCINTYRE, T.; MINOWA, T.; PINGOUD, K. *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge, Reino Unido e Nova York, NY, EUA (2011).

[6] DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Energ.* v.129, p. 695–716, 2018.

[7] KACZOR, Z.; BULIŃSKI, Z.; WERLE, S. Modelling approaches to waste biomass pyrolysis: a review. *Renewable Energy.* v.15, p.427-443, 2020.

[8] IGNACIO, L.H.S.; SANTOS, P.E.A.; DUARTE, C.A.R. An experimental assessment of Eucalyptus urosementis energy potential for biomass production in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* v.103, p.361-369, 2019.

[9] MISHRA, R.K.; LU, Q.; MOHANTY, K. Thermal behaviour, kinetics and fast pyrolysis of Cynodon dactylon grass using Py-GC/MS and Py-FTIR analyser. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* v.150, p.104887, 2020.

[10] MING, X.; XU, F.; JIANG, Y.; ZONG, P.; WANG, B.; LI, J.; QIAO, Y.; TIAN, Y. Thermal degradation of food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS: Pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Cleaner Production.* v.244, p.118713, 2020.

- [11] 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 açai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol. Reports*.v.12, p.100553, 2020.
- [12] LOPES, F.C.R; PEREIRA, J.C.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics of guarana seed residue through thermogravimetric analysis under inert and oxidizing atmospheres. *Bioresour. Technol*.v.270, p.294–302. 2018.
- [13] SANTOS, V.O.; ARAUJO, R.O.; RIBEIRO, F.C.P.; QUEIROZ, L.S.; GUIMARÃES, M.N.; COLPANI, D.; COSTA, C.E.F.; CHAAR, J.S.; SOUZA, L.K.C. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inajá seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Conv. Bioref*. 2021.
- [14] BHUYAN, N.; CHOUDHURY, N.D.; DUTTA, B.K.; UPADHYAYA, K.; SAIKIA, N.; KATAKI, R. Assessment of kinetic parameters, mechanisms and thermodynamics of *Tithonia diversifolia* pyrolysis. *Biomass Conv. Bioref*.2021.
- [15] 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. *Thermochim. Acta*, v.520, p.1–19, 2011.
- [16] ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A.; PINERES, I. TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*). *J. Therm. Anal. Calorim*. v.115, p.275–283, 2014.
- [17] BONELLI PR, DELLA ROCCA PA, CERRELLA EG, CUKIERMAN AL. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresour Technol*.v.76, p.15-22. 2001.
- [18] BARONI, E.G.; TANNOUS, K.; RUEDA-ORDÓÑEZ, Y.J.; TINOCO-NAVARRO, K. The applicability of isoconversional models in estimating the kinetic parameters of biomass pyrolysis. *J. Therm. Anal. Calorim*.v.123, p.909–917, 2015.
- [19] ARAUJO, R.O.; RIBEIRO, F.C.P.; SANTOS, V.O. *et al*. Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region. *Bioenerg. Res*.2021.
- [20] FELISBERTO, M.H.F.; COSTA, M.S.; BOAS, F.V.; LEIVAS, C.L.; FRANCO, C.M.L.; SOUZA, S.M.; CLERICI, M.T.P.S.; CORDEIRO, L.M.C. Characterization and technological properties of peach palm (*Bactris gasipaes* var. *gasipaes*) fruit starch, *Food Research International*.v.136, p.109569, 2020.
- [21] CHISTÉ, R.C.; COSTA, E.L.N.; MONTEIRO, S.F.; MERCADANTE, A.Z. Carotenoid and phenolic compound profiles of cooked pulps of orange and yellow peach palm fruits (*Bactris gasipaes*) from the Brazilian Amazonia. *J Food Compost Anal*.v.99, p.103873, 2021.

- [22] PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*.v.84, p.487-494. 2005.
- [23] WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. v.62, p.33-86, 2017.
- [24] MPHAHLELE, K.; MATJIE, R.H.; OSIFO, P.O. Thermodynamics, kinetics and thermal decomposition characteristics of sewage sludge during slow pyrolysis. *J. Environ. Manage*.v.284, p.112006, 2021
- [25] SINGH, S.; CHAKRABORTY, J,P; MONDAL, M.K. Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied *Acacia nilotica* using isoconversional methods. *Fuel*. v.259, p.116263, 2019.
- [26] AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res Report Chiba Inst Technol*. p.6, v. 22–31, 1971.
- [27] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn*. 1965;38:1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- [28] STARINK, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta*. v.404, p.163–176, 2003.
- [29] CRIADO, J.M. Kinetic analysis of DTG data from master curves. *Thermochim. Acta*.v.24, p.186-189, 1978.
- [30] SAHOO, A.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. Kinetic and thermodynamic analysis of *Putranjiva roxburghii* (*putranjiva*) and *Cassia fistula* (*amaltas*) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer. *Renew. Energ*.v.165, p.261-277, 2020.
- [31] SOHNI, S.; NORULAINI, N.A,N.; HASHIM R.; KHAN, S.B.; FADHULLAH, W.; MOHD, O.A.K. Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. *Ind Crops Prod*. V.111, p. 642-650, 2018.
- [32] LIU, H.; AHMAD, M.S.; ALHUMADE, H.; ELKAMEL, A.; SAMMAK, S.; SHEN, B. A hybrid kinetic and optimization approach for biomass pyrolysis: The hybrid scheme of the isoconversional methods, DAEM, and a parallel-reaction mechanism. *Energy Convers. Manag*.v.208, p.112531, 2020.
- [33] HAI, A.; BHARATH, G.; DAUD, M.; RAMBABU, K.; ALI, I.; HASAN, S.W.; SHOW, P.; BANAT, F. Valorization of groundnut shell via pyrolysis: Product distribution, thermodynamic analysis, kinetic estimation, and artificial neural network modeling. *Chemosphere*.v.283, p.31162, 2021.

- [34] MISHRA, R.K.; SAHOO, A.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and synergistic effect in co-pyrolysis of Samanea saman seeds and polyethylene terephthalate using thermogravimetric analyser. *Bioresour Technol.* v.289, p.21608, 2019.
- [35] YOUSEF, S.; EIMONTAS, J.; STRIUGAS, N.; ABDELNABY, M.A. Pyrolysis and gasification kinetic behavior of mango seed shells using TG-FTIR-GC-MS system under N₂ and CO₂ atmospheres. *Renewable Energy.* v.173, p.733-749, 2021.
- [36] SILVA, J.C.G.; ALVES, J.L.F.; GALDINO, W.V.A.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J.; DE SENA, R.F.; ANDERSEN, S.L.F. Combustion of pistachio shell: physicochemical characterization and evaluation of kinetic parameters. *Environ Sci Pollut Res Int.* v.22, p.21420-21429, 2018.
- [37] ALHUMADE, H.; SILVA, J.C.G.; AHMAD, M.S.; ÇAKMAN, G.; YILDIZ, A.; CEYLAN, S.; ELKAMEL, A. Investigation of pyrolysis kinetics and thermal behavior of Invasive Reed Canary (*Phalaris arundinacea*) for bioenergy potential. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* v.140, p. 385-392, 2019.
- [38] ZHAO, R., LIU, L., BI, Y., TIAN, L., WANG, X. Determination of Pyrolysis Characteristics and Thermo-kinetics to Assess the Bioenergy Potential of Phragmites Communis. *Energy Convers. Manag.* v.207, p.112510, 2020.
- [39] ZHANG, J.; JIN, J.; WANG, M.; NAIDU, R.; LIU, Y.; MAN, Y.B.; LIANG, X.; WONG, M.H.; CHRISTIE, P.; ZHANG, Y.; SONG, C.; SHAN, S. Co-pyrolysis of sewage sludge and rice husk/ bamboo sawdust for biochar with high aromaticity and low metal mobility. *Environ Res.* v.191, p.110034, 2020.
- [40] CHEN, W.H.; ENG, C.F.; LIN, Y.Y.; BACH, Q.V. Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation. *Energy Convers. Manag.* v. 221, p.113165, 2020.
- [41] SHAHABUDDIN, M.; ALAM, M.D.T.; KRISHNA, B.B.; BHASKAR, T.; PERKINS, G.A. Review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. *Bioresour. Technol.* v. 312, p.123596, 2020.
- [42] Ma Y, Bao H, Hu X, Wang R, Dong W. Productions of phenolic rich bio-oil using waste chilli stem biomass by catalytic pyrolysis: Evaluation of reaction parameters on products distributions. *J Energy Inst.* 2021;97:233-239. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.05.004>
- [43] BERNHARDT, J.J.; RÖßIGER, B.; HAHN, T.; PUFKY-HEINRICH, D. Kinetic modeling of the continuous hydrothermal base catalyzed depolymerization of pine wood based kraft lignin in pilot scale. *Ind Crops Prod.* v.159, p.113119, 2021.
- [44] TIAN, B.; WANG, X.; ZHAO, W.; XU, L.; BAI, L. Pyrolysis behaviors, kinetics and gaseous product evolutions of two typical biomass wastes. *Catal. Today.* v.374, p.77-85, 2021.

- [45] GENIEVA, S.; GONSALVES, L.; GEORGIEVA, V.; TAVLIEVA, M.; VLAEV L. Kinetic analysis and pyrolysis mechanism of raw and impregnated almond shells. *Thermochim. Acta.* v.698, p.178877, 2021.
- [46] MISHRA RK, MOHANTY K. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential. *Bioresour. Technol.*v.311, p.123480, 2020.
- [47] SAHOO, A.; GAUTAM, R.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. Energy optimization from a binary mixture of non-edible oilseeds pyrolysis: Kinetic triplets analysis using Thermogravimetric Analyser and prediction modeling by Artificial Neural Network. *Journal of Environmental Management.*v.297, p.113253, 2021.
- [48]MISHRA, R.K.; MOHANTY, K. Kinetic analysis and pyrolysis behavior of low-value waste lignocellulosic biomass for its bioenergy potential using thermogravimetric analyzer.*Materials Science for Energy Technologies.*v.4, p.136-147, 2021.
- [49] REGO, F.; DIAS, A.P.S.; CASQUILHO, M.; ROSA, F.C.; RODRIGUES, A. Pyrolysis kinetics of short rotation coppice poplar biomass.*Energy.*v.207, p.118191, 2021.
- [50] PARTHASARATHY, P.; FERNANDEZ, A.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H.R.; RODRIGUEZ, R.; MCKAY, G. Thermal degradation characteristics and gasification kinetics of camel manure using thermogravimetric analysis.*Journal of Environmental Management.*v.287, p.112345, 2021.
- [51] MISHRA, R.K.; MOHANTY, K.; WANG, X. Pyrolysis kinetic behavior and Py-GC-MS analysis of waste dahlia flowers into renewable fuel and value-added chemicals.*Fuel.* v.260,p.116338, 2019.
- [52]TAHIR, M.H.; MAHMOOD, M.A.; ÇAKMAN, G.; CEYLAN S. Pyrolysis of oil extracted safflower seeds: Product evaluation, kinetic and thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.*v.314, p.123699, 2020.
- [53] VARMA, A.K.; LAL, N.; RATHORE, A.K.; KATIYAR, R.; THAKUR, L.S.; SHANKAR, R.; MONDAL, P. Thermal, kinetic and thermodynamic study for co-pyrolysis of pine needles and styrofoam using thermogravimetric analysis.*Energy.* v.218, p.119404, 2021.
- [54] SHAHID, A.; ISHFAQ, M.; AHMAD, M.S.; MALIK, S.; FAROOQ, M.; HUI, Z.; BATAWI, A.H.; SHAFI, M.E.; ALOQBI, A.A.; GULL, M.; MEHMOOD, M.A. Bioenergy potential of the residual microalgal biomass produced in city wastewater assessed through pyrolysis, kinetics and thermodynamics study to design algal biorefinery.*Bioresour. Technol.*v.289, p.121701, 2019.
- [55] SINGH, R.K.; TRILOK, P.; SAWARKAR, AN. Pyrolysis of garlic husk biomass: Physico-chemical characterization, thermodynamic and kinetic analyses.*Bioresour. Technol. Reports.*v.12, p.100558, 2020.

- [56] AÇIKALIN, K. Determination of kinetic triplet, thermal degradation behaviour and thermodynamic properties for pyrolysis of a lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* v.337, p.125438, 2021.
- [57] LI, T.; SONG, F.; ZHANG, J.; LIU, S.; XING, B.; BAI, Y. Pyrolysis characteristics of soil humic substances using TG-FTIR-MS combined with kinetic models. *Sci. Total Environ.* v.698, p.134237, 2020.
- [58] HU L.; WEI, X.Y.; GUO, X.H.; LV, H.P.; WANG, G.H. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis. *J. Environ. Chem. Eng.* v.9, p.105859, 2021.
- [59] ZHENG, C.; LI, D.; EK, M. Mechanism and kinetics of thermal degradation of insulating materials developed from cellulose fiber and fire retardants. *J Therm Anal Calorim.* v.135, p.3015-3027, 2019.
- [60] RADOJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, B.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V.; ČEKOVIĆ, I.; MANIĆ, N. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination. *Thermochimica Acta.* v.699, p.178912, 2021.
- [61] MUIGAI, H.H.; CHOUDHURY, B.J.; KALITA, P.; MOHOLKAR, V.S. Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis. *Biomass Bioenergy.* v.143, p.105839, 2020.
- [62] QIAO, Y.; CHEN, S.; LIU, Y.; SUN, H.; JIA, S.; SHI, J.; PEDERSEN, C.M.; WANG, Y.; HOU, X. Pyrolysis of chitin biomass: TG-MS analysis and solid char residue characterization. *Carbohydr. Polym.* 2015;133:163-170. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.005>
- [63] FERMOSO, J.; MAŠEK, O. Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* v.130, p.358-367, 2018.
- [64] SALEMA, A.A.; TING, R.M.W.; SHANG, Y.K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresour. Technol.* v.274, p.439-446, 2019.
- [65] YAO, X.; XU, K.; LIANG, Y. Analytical pyrolysis study of peanut shells using TG-MS technique and characterization for the waste peanut shell ash. *J. Residuals Sci. Technol.* v.13(4), p.295-305, 2016.
- [66] KAI, X.; YANG, T.; SHEN, S. LI R. TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). *Energy Convers. Manag.* v.181, p.202-213, 2019.
- [67] YANG, J.; CHEN, H.; ZHAO, W.; ZHOU, J. TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* v.117, p.296-309, 2016.

[68] SFAKIOTAKIS, S.; VAMVUKA, D. Thermal decomposition behavior, characterization and evaluation of pyrolysis products of agricultural wastes. *J Energy Inst.* v.91, p. 951-961, 2018.

[69] MEHMOOD, M.A.; AHMAD, M.S.; LIU, Q.; LIU, C.G.; TAHIR, M.H.; ALOQBI, A.A.; TARBIAH, N.I.; ALSUFIANI, H.M.; GULL, M. *Helianthus tuberosus* as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study. *Energy Convers. Manag.* v.194, p.37-45, 2019.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho avalia o potencial de uso como matéria-prima para processos termoquímicos as biomassas residuais dos frutos nativos amazônicos: caroços de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.), de inajá (*Attalea maripa* Aubl. Mart.) e de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth). Constatou-se ao comparar essas biomassas que os valores de umidade foram todos abaixo de 10%, o que é recomendado para uso em processos termoquímicos, os teores de cinzas <3% e os valores de composição lignocelulósica de 40,3-74% para holocelulose e de 27-44,8% para lignina. Os dados de PCS variaram de 16,5 a 21 MJ/Kg. Esses dados as qualificaram como resíduos amazônicos com propriedades físico-químicas adequadas para serem utilizados em processos pirolíticos.

Ao verificar essas características pode-se destacar que o caroço de açaí apresenta-se como um dos principais resíduos amazônicos que possuem propriedades adequadas para serem utilizados em processos pirolíticos, além de possuir um alto poder calorífico superior de 21 MJ/Kg. Além do mais, a sua elevada produção anual em relação as demais biomassas pode garantir a sua oferta como matéria-prima para aplicação em processos termoquímicos durante o ano inteiro, seguida pelas sementes de buriti, inaja e pupunha. No entanto, vale ressaltar que devido o período de sazonalidade é essencial avaliar o potencial das demais biomassas disponíveis na região Amazônica, para que haja sempre a disponibilidade de matéria-prima que possam ser convertidas em energia.

Todas as amostras apresentaram uma região de perda máxima, zona de pirólise ativa, na faixa de temperatura de 150 a 422 °C, o que permitiu estimar os parâmetros cinéticos do processo de pirólise através dos dados termogravimétricos. Os modelos isoconversionais lineares (FWO, KAS, Starink, Tang) foram suficientes para determinar o tripleto cinético, com ajuste ($R^2=0,99$), juntamente com o método não linear de Vyazovkin. Revelou-se que o processo de pirólise não é espontâneo, mas a pequena diferença entre ΔH e E_a ($<5 \text{ kJ mol}^{-1}$) comprovou a viabilidade dessas sementes como fonte de bioenergia. E por fim, os principais produtos gasosos evoluídos da pirólise de biomassas amazônicas mostram o potencial deles em relação a sua conversão em energia e produtos químicos valiosos para indústria.

Assim, a partir do estudo de caracterização juntamente com o estudo cinético foi possível colocar essas biomassas em uma ordem crescente para ser utilizada em processos termoquímicos, como segue: caroço de açaí>semente de buriti> semente de inajá>semente

de pupunha. Dessa forma, este trabalho destacou a importância do estudo cinético da pirólise de biomassas negligenciadas da Amazônia, caroço de açaí, buriti, inajá e sementes de pupunha, revelando o seu potencial como matéria-prima para geração de bio-óleo, carvão e biogás via processos termoquímicos.