

**Investigação cinética da pirólise de biomassa amazônica por termogravimetria****Kinetic investigation of amazon biomass pyrolysis by thermogravimetry**

DOI:10.34117/bjdv6n7-548

Recebimento dos originais: 03/06/2020

Aceitação para publicação: 21/07/2020

**Bruno Maués Farias**

Mestre em Engenharia Mecânica  
Instituição: Universidade Federal do Pará  
E-mail: brunomauesfarias@gmail.com

**Danielle Regina da Silva Guerra**

Doutora em Engenharia Mecânica  
Instituição: Universidade Federal do Pará  
E-mail: daguerra@ufpa.br

**Lucas Feitoza Gonçalves Machado**

Mestre em Engenharia Mecânica  
Instituição: Universidade Federal do Pará  
E-mail: lucasfeitoza10@gmail.com

**Fernando Henrique de Barbosa dos Santos**

Engenheiro Mecânica  
Instituição: Universidade Federal do Pará  
E-mail: fernandohenrique13@yahoo.com.br

**RESUMO**

A energia presente na biomassa pode ser aproveitada através de processos de conversão que a transformam em combustíveis líquidos, sólidos e gasosos. O Brasil apresenta grandes dimensões cultiváveis de biomassas agrícolas e florestais que geram grande quantidade de resíduos e podem ser utilizados para a geração de energia. Este trabalho teve como objetivo investigar o comportamento térmico e realizar o estudo cinético da pirólise de biomassa amazônica *in natura* e torrada através de uma série de ensaios de análise imediata e termogravimétrica em atmosfera não oxidante em diversas taxas de aquecimento: 5, 10, 20 e 30 K/min. As curvas termogravimétricas foram submetidas à avaliação cinética por métodos dinâmicos. Verificou-se as três etapas da pirólise de biomassas lignocelulósicas: remoção da água, pirólise ativa e pirólise passiva. Na etapa considerada de pirólise ativa, a energia de ativação e o fator pré-exponencial variaram com a conversão de massa para os modelos cinéticos considerados. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelos métodos: Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Friedman. O processo de volatilização foi matematicamente descrito por uma reação de primeira ordem.

**Palavras-chave:** biomassa amazônica, pirólise, análise imediata e termogravimétrica.

**ABSTRACT**

The energy present in biomass can be used through conversion processes that transform it into liquid, solid and gaseous fuels. Brazil has large cultivable dimensions of agricultural and forest biomasses that generate large amounts of waste and can be used for energy generation. This work aimed to investigate the thermal behavior and carry out the kinetic study of the pyrolysis of Amazon biomass in natura and toast through a series of tests of immediate and thermogravimetric analysis in a non-oxidizing atmosphere at different heating rates: 5, 10, 20 and 30 K / min. Thermogravimetric curves were subjected to kinetic evaluation by dynamic methods. The three stages of pyrolysis of lignocellulosic biomass were verified: water removal, active pyrolysis and passive pyrolysis. In the stage considered as active pyrolysis, the activation energy and the pre-exponential factor varied with the mass conversion for the considered kinetic models. The kinetic parameters were determined by the methods: Kissinger, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Friedman. The volatilization process was mathematically described by a first order reaction.

**Keywords:** Amazonian biomass, pyrolysis, immediate and thermogravimetric analysis.

**1 INTRODUÇÃO**

Realizar a transformação energética da biomassa de maneira eficiente é o desafio dos pesquisadores e engenheiros que buscam fontes alternativas econômicas para produção de energia. Dentre os processos de conversão, a pirólise tem se mostrado uma tecnologia proeminente na obtenção de combustíveis renováveis. A pirólise é um processo termoquímico que envolve o aquecimento de materiais, sobretudo orgânicos, na ausência de agentes oxidantes. Os produtos resultantes do processo pirolítico podem ser selecionados dependendo de fatores, como: a temperatura de pirólise, a taxa de aquecimento, a temperatura de condensação, a natureza da matéria-prima e o tamanho de partícula. Conforme expõe Garcia *et al.* (2016), a decomposição da biomassa florestal é um processo complexo devido ocorrer um grande número de reações durante o processo, a transição de sólido para gasoso e a natureza florestal delas.

Genericamente a biomassa é composta de carbono, oxigênio, hidrogênio e componentes inorgânicos, que formam combinações e resultam nos três principais polímeros orgânicos: celulose, hemicelulose e a lignina (RODRIGUES, 2009; ROWELL *et al.* 2005).

Grønli *et al.* (2002) relata que durante o processo de decomposição térmica da biomassa, a holocelulose (celulose mais a hemicelulose) é decomposta primeiro, a lignina é decomposta em seguida à temperatura mais elevada. Lignina é o componente mais estável termicamente, devido ser amorfa e conter estruturas poliméricas que se relacionam por ligações de hidrogênio intermolecular, sua decomposição ocorre numa ampla faixa de temperatura e apresenta baixa taxa de decomposição.

Conhecer o teor da composição dos principais componentes de uma biomassa é de fundamental importância para selecionar quais biomassas se adequam melhor para produção de energia. O estudo termoquímico da biomassa através da análise termogravimétrica (TG) e sua

derivada (DTG) ajudam a obter informações sobre a energia de ativação, investigar e comparar os eventos térmicos, medir as variações de massa, determinar a estabilidade térmica e fornecer a faixa de temperatura mais pronunciada durante a pirólise de amostras de combustível (GARCIA *et al.* 2016; SANTOS *et al.* 2012). Contudo, estudos sobre a cinética de decomposição com a definição da energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação de biomassas amazônicas é pouco estudado e possui poucos acervos na literatura em comparação com outras biomassas florestais. Neste contexto, o presente trabalho visa a definir os parâmetros cinéticos da pirólise da biomassa de Cupiúba *in natura* e torrada empregando diferentes modelos cinéticos, avaliando a consistência dos parâmetros obtidos e modelos utilizados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 EXPERIMENTAL

A análise termogravimétrica (TGA) da biomassa neste estudo foi realizada com um analisador termogravimétrico NETZSCH mod. TG 209 F1 Libra® sob atmosfera de nitrogênio. A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 10 mg para evitar possíveis efeitos de transferência de calor e massa durante o processo de decomposição da biomassa (BILBAO *et al.*, 1997). As amostras foram aquecidas de 25 a 800 ° C nas taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 ° C / min e 40 ml / min de N<sub>2</sub> para manter uma atmosfera inerte e garantir que não haja diferença de temperatura entre a amostra e seus arredores durante a decomposição térmica das partículas (BERNAL *et al.*, 2002).

A amostra de biomassa utilizada neste trabalho foi a biomassa de Cupiúba (*Goupia glabras*). Para a maioria dos estudos dinâmicos usando TGA, a reação de primeira ordem é a suposição mais frequentemente usada para descrever a decomposição de hemicelulose, celulose e lignina, de acordo com vários autores: Grønli *et al.* (2002); White *et al.* (2005); Rigel *et al.* (2008); Yorulmaz e Atimtay, (2009); Gašparovič *et al.* (2009); Słopiecka *et al.*, (2012); Amutio *et al.* (2012); Granada *et al.* (2013); Guizani *et al.* (2016); Nascimento *et al.* (2017). Em seus trabalhos, Gašparovič *et al.* (2009) e Garcia-Maraver *et al.* (2015) corroboram em seus resultados a viabilidade de considerar a ordem da reação igual a um e mostram que a ordem da reação causa pequenas variações nos valores do fator pré-exponencial, o que pode ser desconsiderado em vista dos altos valores do fator de frequência.

### 2.2 TEORIA CINÉTICA

Métodos não isotérmicos têm sido amplamente utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos, Ríos *et al.* (2013) levantam pelo menos 52 métodos analíticos diferentes, aplicados em degradação térmica, pirólise e combustão. Contudo, em qualquer tipo de análise, o objetivo do

processamento matemático dos dados de TG é obter a energia de ativação, ordem de reação e fator pré-exponencial (também chamado fator de frequência). Todos os métodos são baseados nas seguintes suposições.

A termogravimetria baseia-se na medição da massa da amostra em função do tempo durante o aquecimento. Os cálculos são baseados na fração de perda de peso, ou conversão, definida em função da massa inicial ( $w_0$ ), da massa atual ( $w$ ) e da massa no final da análise ( $w_\infty$ ) e pode ser calculado por:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (1)$$

Os valores de  $\alpha$  permanecem na faixa de  $[0,1]$ . A variação  $d\alpha/dt$  é medida experimentalmente (DTG) ou calculada a partir dos dados  $\alpha$  vs.  $t$  (TGA). Na termogravimetria não isotérmica, é usada a variação em relação à temperatura,  $d\alpha/dT$ . Contudo,  $d\alpha/dt$  e  $d\alpha/dT$  podem ser relacionados, através da regra da cadeia, pela taxa de aquecimento  $\beta$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (2)$$

Assim, com  $\beta$  (taxa de aquecimento)  $d\alpha/dt$  (DTG) pode ser obtido a partir de dados não isotérmicos. A equação geral que descreve a taxa de conversão ( $d\alpha/dt$ ) em uma reação de estado sólido cinético pode ser descrita como um produto de duas funções, temperatura ( $T$ ) e conversão ( $\alpha$ ):

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

A constante de velocidade  $k(T)$  segue a equação de Arrhenius  $k(T) = Ae^{(-E_a/RT)}$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $A$  é o fator pré-exponencial e  $R = 8,31451$  J/mol. A função  $f(\alpha)$  depende da ordem da reação ( $n$ ), descrita particularmente para polímeros, como:  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  [17].

## 2.3 MÉTODOS LIVRE DE MODELOS

### 2.3.1 Método Kissinger

No modelo desenvolvido por Kissinger (1956), não há necessidade de calcular a energia de ativação ( $E_a$ ) para cada valor de conversão ( $\alpha$ ), a fim de avaliar os parâmetros cinéticos. Considerando:  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ . O método permite obter os valores de ativação de energia ( $E_a$ ) e o

fator de frequência (A) através do gráfico obtido de  $\ln(\beta / T_{\max}^2)$  vs.  $1000 / T_{\max}$  para uma série de experimentos com diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ), onde  $T_{\max}$  é o pico de temperatura da curva DTG.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{\max}} \quad (4)$$

### 2.3.2 Método Kissinger - Akahira - Sunose (KAS)

O método KAS é baseado na Equação de Kissinger (4), onde  $g(\alpha)$  é o modelo de reação integral e é constante em um determinado valor de conversão:  $g(\alpha) = n^{-1} \cdot (-1 + (1 - \alpha)^{-n})$  para o estudo de n ordens de reação. Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos a partir de um gráfico de  $\ln(\beta_i / T_{\alpha,i}^2)$  vs.  $1000 / T_{\alpha,i}$ , para um dado valor de conversão ( $\alpha$ ) de 0,1 a 1 (onde i é tomado em cada valor de  $\alpha$ ), onde a inclinação é igual a  $(-E_a / R)$  e o fator de frequência pode ser calculado com  $n = 1$ .

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{\alpha,i}} \quad (5)$$

### 2.3.3 Método Flynn-Wall - Ozawa (FWO)

O método FWO utilizado neste trabalho utiliza a abordagem de Doyle (1962), como em vários trabalhos: Bianchi et al. (2010), Ceylan e Topçu (2014), Garcia-Maraver et al. (2015) e exposto no artigo de revisão de Rios et al. (2013). O método permite que a energia de ativação e o fator de frequência sejam obtidos a cada conversão de um gráfico de  $\ln(\beta_i)$  vs.  $1000 / T_{(\alpha,i)}$  representando a relação linear com um determinado valor de conversão em diferentes taxas de aquecimento pela Equação (6) Considerando a ordem de  $n = 1$ , então  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ .

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{R \cdot T_{\alpha,i}} \quad (6)$$

### 2.3.4 Método Friedman

O método de Friedman (1969) é um método diferencial, comumente usado para determinar os parâmetros cinéticos pela Equação (7). O método é baseado no gráfico de  $\ln(da / dt)$  para um dado valor de conversão versus a temperatura recíproca em diferentes taxas de aquecimento linear. A energia de ativação e o fator de frequência podem ser calculados para cada fração de conversão. A

energia de ativação é determinada a partir da inclinação ( $E_a / R$ ) e o fator de frequência é determinado a partir da interceptação de  $\ln(A (1-\alpha)^n)$ , considerando  $n = 1$ .

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n \cdot \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (7)$$

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os termogramas de Cupiúba *in natura* mostrado na Figura 1, nas diferentes taxas de aquecimento, apresentam em comum três regiões, que correspondem a desumidificação (que ocorre em torno de 330 – 380 K), pirólise ativa (ocorre em torno de 480 – 630 K para menor taxa e 480 – 680 K para maior taxa) e passiva (a partir de 480 – 1073 K). Na região considerada de pirólise ativa, há dois picos observados nas amostras *in natura*, que a Literatura: Rowell *et. al.* (2005); Rendeiro *et. al.* (2008); Gašparovič *et. al.* (2009); Hu *et al.* (2016) Sobek e Werle, (2020); mostram estar relacionada à decomposição da hemicelulose e celulose, e acima da temperatura que define a região de pirólise ativa resta uma fração mássica pequena, região considerada de pirólise passiva, onde resta decompor a lignina, que é decomposta em ambas as regiões de pirólise ativa e passiva sem picos característicos.

Figura 1 – DTG de Cupiúba *in natura* em diferentes taxas de aquecimento.

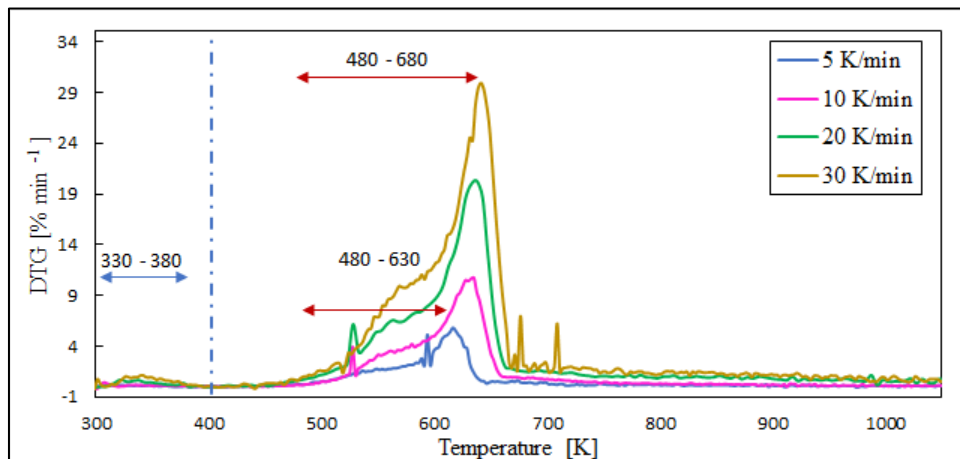
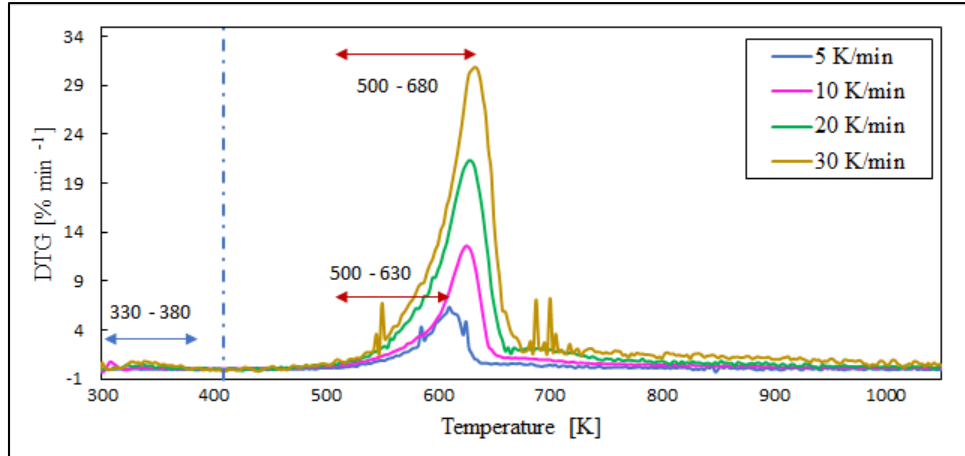
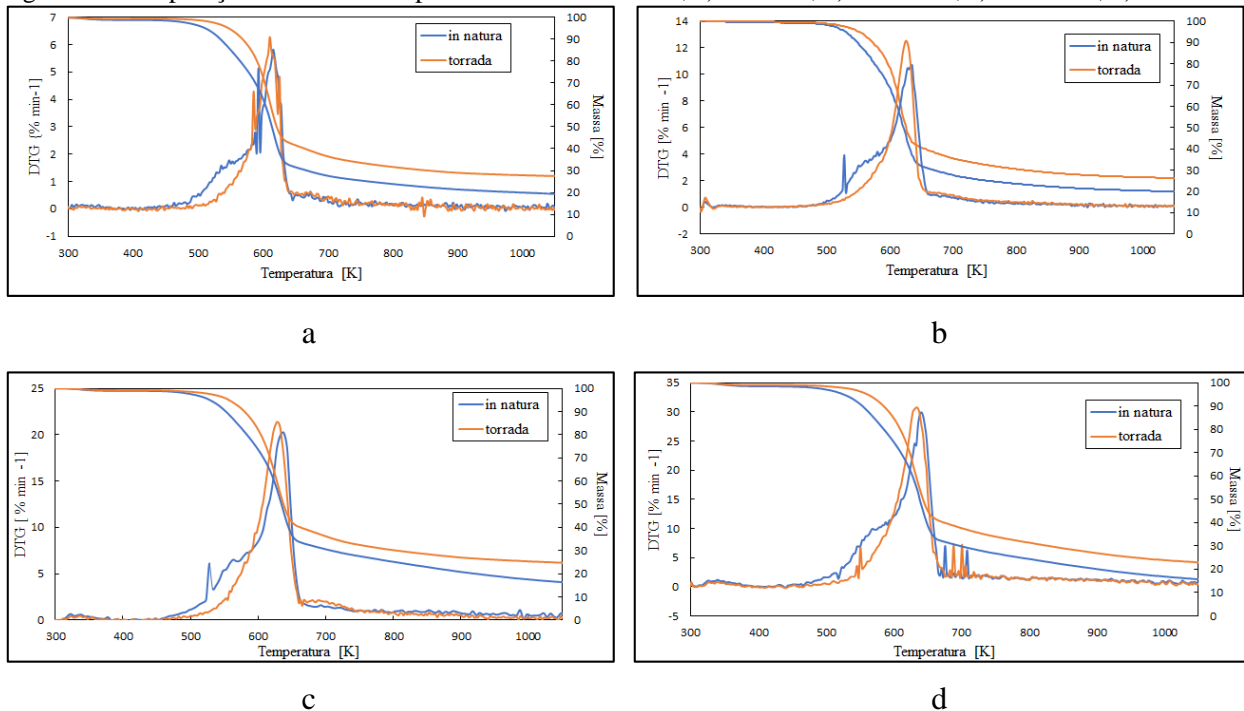


Figura 2 – DTG Cupiúba torrada em diferentes taxas de aquecimento.



O termograma da amostra Cupiúba torrada, Figura 2, não apresenta dois picos característicos na região de pirolise ativa, apresenta uma inclinação e uma descida relevante nessa região, fato esse que pode melhor ser observado na Figura 3, a qual compara as curvas DTG e perda de massa em cada taxa de aquecimento utilizada neste trabalho.

Figura 3 – Comparação da DTG de Cupiúba *in natura* e torrada; a) 5 K/min; b) 10 K/min; c) 20 K/min; d) 30 K/min.

A Figura 3 mostra que as amostras (nas diversas taxas de aquecimento) de Cupiúba *in natura* começam a decompor primeiro, em torno de 480 K, ou seja, inferiores às das amostras torradas (em torno de 500 K) e com taxas de conversão ligeiramente mais altas. Na temperatura em torno de 500 K

e 600 K, a cupiúba torrada é menos reativa que a cupiúba *in natura*, associado ao fato de que nessa faixa de temperatura a degradação da hemicelulose é mais dominante em comparação com outros componentes lignocelulósicos, o tratamento de torra efetuado em 250 °C provoca decomposição de parte ou toda a hemicelulose presente na biomassa em relação a madeira *in natura*, decompondo a hemicelulose em moléculas menores que exibem baixo grau de polimerização e portanto possuem energias de ativação menores que a hemicelulose, corroborando com a literatura de Yan *et al.* (2009), Van de Velden *et al.* (2010), Basu (2010), Baroni (2015) e Bach *et al.* (2015).

Os picos da DTG foram levemente aumentados em função da torra, mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Mudanças dos picos de inflexão máxima dos termogramas de Cupiúba em função da torra.

Taxa	Temperatura (K)		DTG (% min <sup>-1</sup> )	
	In natura	Torrada	In natura	Torrada
5 K/min	616	610	5,8	6,28
10 K/min	635	623	10,7	12,2
20 K/min	637	628	20,2	21,3
30 K/min	641	633	29,8	30,8

Os picos foram deslocados para valores da DTG mais elevados e para temperaturas levemente mais baixas, segundo Santos *et al.* (2019) um ótimo ganho, pois irá aumentar a reatividade do combustível sólido. Observado que tal ganho é variado em função da taxa de aquecimento na decomposição da Cupiúba torrada, que sofre maior variação (de temperatura e DTG) da taxa de 5 °C/min para taxa de 10 °C/min vindo a sofrer menor variação com as taxas de 20 e 30 °C/min respectivamente. Contudo percebemos o efeito da taxa de aquecimento na decomposição da biomassa de Cupiúba torrada, onde a utilização de taxas maiores que 10 °C/min tendem a reduzir os benefícios da torrefação, convergindo a curva DTG próximo à curva de Cupiúba *in natura*.

### 3.2 ANÁLISE CINÉTICA

Os resultados obtidos na análise termogravimétrica foram elaborados de acordo com métodos livres de modelos para o cálculo dos parâmetros cinéticos. A energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) foram obtidos pelos métodos de Kissinger, KAS, FWO e Friedman. No primeiro método, a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram calculados a partir da equação de Kissinger, onde  $T_{max}$  é uma temperatura correspondente ao pico máximo de perda de massa. As temperaturas máximas foram obtidas na Figura 1. O gráfico de Kissinger de  $\ln(\beta / T_{max}^2)$  versus  $1000/T$  do processo de degradação térmica da amostra *in natura* é mostrado na Figura 4. As equações de regressão e o quadrado do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) também são mostrados. A energia de



ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) foram derivados da inclinação e interceptação da linha de regressão do gráfico, respectivamente.

Figura 4 – Gráfico de Kissinger da amostra de Cupiúba *in natura*.

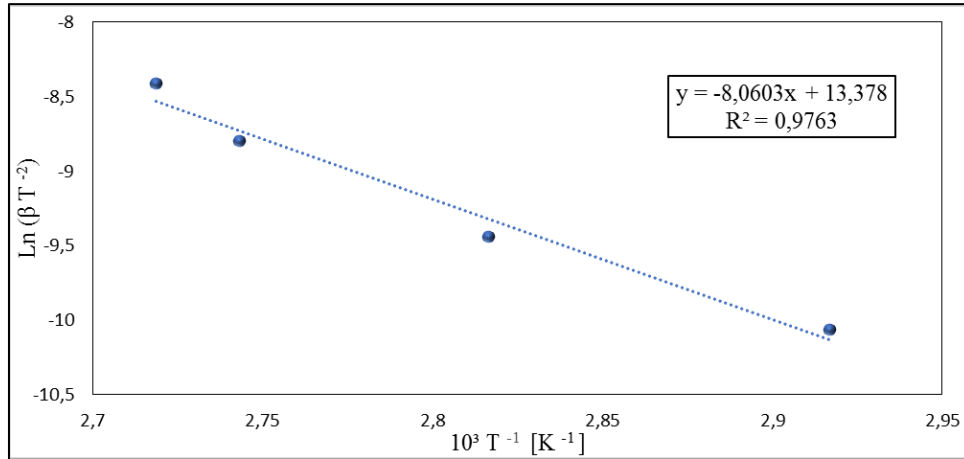
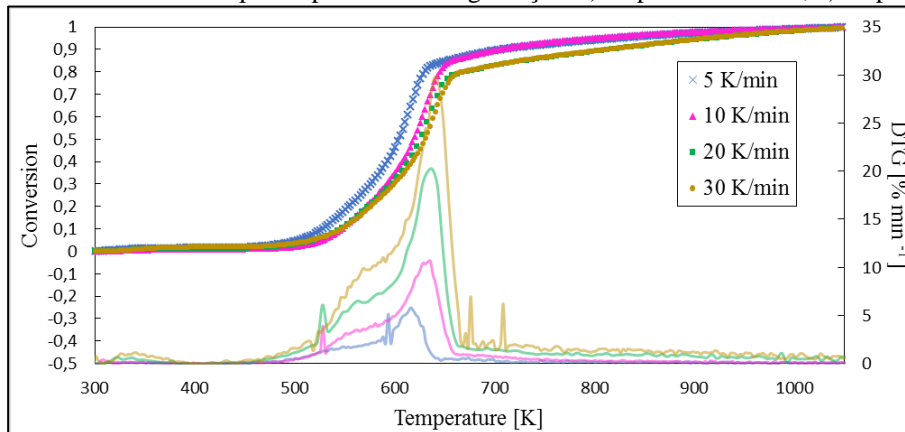


Tabela 2 – Resultado da energia de ativação, fator pré-exponencial e  $R^2$  pelo método de Kissinger.

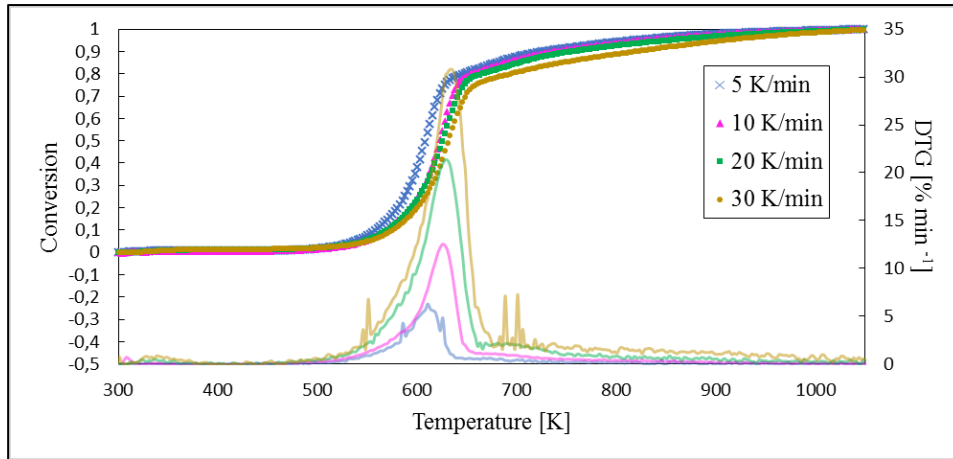
Parâmetro	Cupiúba <i>in natura</i>	Cupiúba torrada
$E_a$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	67	63,6
$A$ [min <sup>-1</sup> ]	$5,2 \times 10^9$	$5,05 \times 10^9$
$R^2$	0,9763	0,9709

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos de KAS, FWO e Friedman são calculados de acordo com as equações 5, 6 e 7, respectivamente, para determinados valores de conversão,  $\alpha$ , a Figura 5 mostra a relação da conversão com a temperatura das amostras estudadas nas diversas taxas de aquecimento.

Figura 5 - Curvas de conversão para o processo de degradação. a) Cupiúba *in natura*; b) Cupiúba torrada.



a



b

Para determinar os parâmetros cinéticos, ficou pré-estabelecido o mesmo intervalo, de 0,05 a 0,7 (com variação de 0,05), pois nessa faixa de conversão ocorre a degradação dos principais componentes (Hemicelulose e Celulose) e onde pode se estabelecer uma relação de linearização das quatro taxas empregadas. Faixa de conversão empregada nos trabalhos de Slopieka *et al.* (2012), Garcia-Maraver *et al.* (2015), Mishra e Mohanty (2018) e Sobek e Werle (2020) que justificam também que a conversão acima 0,75 não apresentou bons valores de correlação e que os perfis TGA apresentam caráter ruidoso por estar associado ao período de carbonização das amostras pirolisadas ou devido ocorrer reações com resíduos minerais de cinza já formados.

O gráfico de FWO  $\ln(\beta_i)$  versus  $1000/T_{\alpha,i}$  para os diferentes valores de conversão é mostrados na Figura 6. O gráfico KAS de  $\ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^2)$  versus  $1000/T_{\alpha,i}$  para os diferentes valores de conversão são mostrados na Figura 7. O gráfico de Friedman  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1000/T$  para os diferentes valores de conversão são mostrados na Figura 8.

Figura 6 – Gráfico de FWO para diferentes valores de conversão.

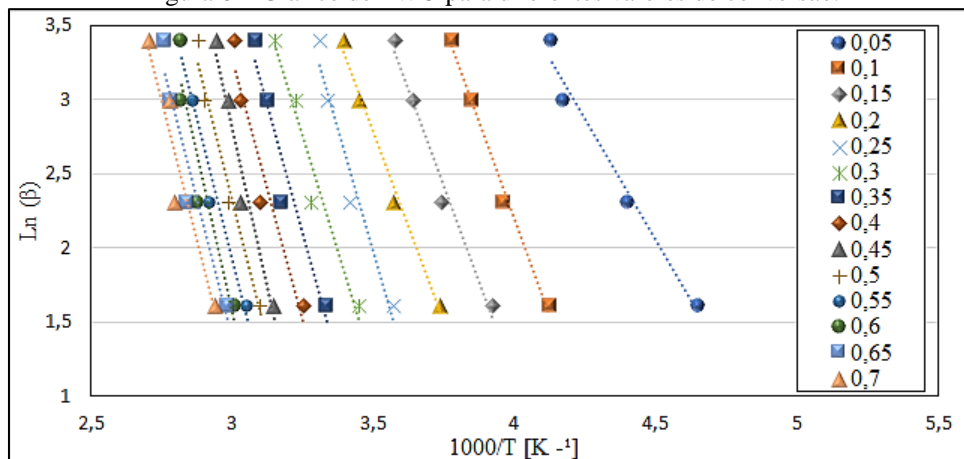


Figura 7 – Gráfico de KAS para diferentes valores de conversão.

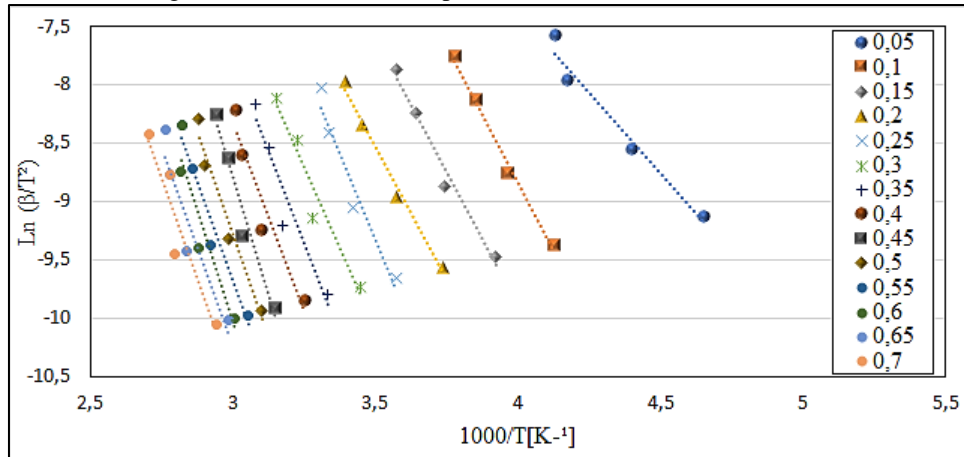
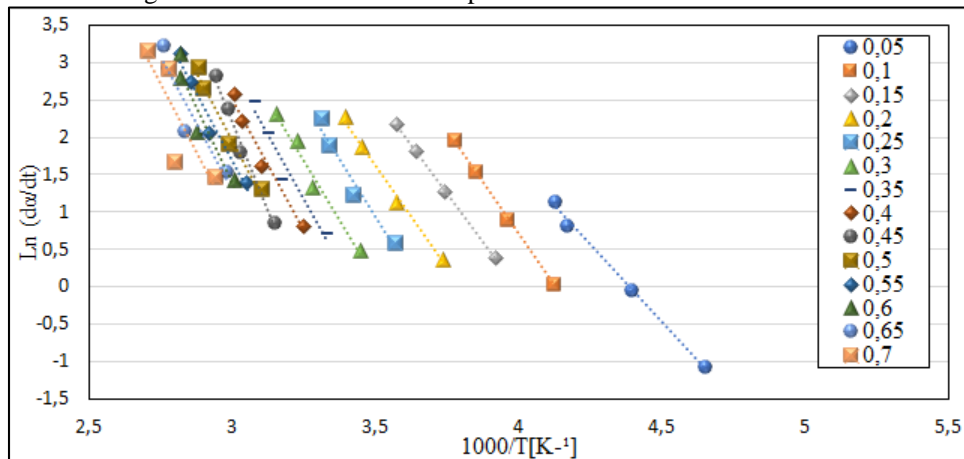


Figura 8 – Gráfico de Friedman para diferentes valores de conversão.



As energias de ativação aparente foram obtidas a partir da inclinação e fatores pré-exponenciais, a partir da interceptação das linhas de regressão e são dadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente para Cupiúba *in natura* e Cupiúba torrada. Os cálculos dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) correspondem aos encaixes lineares mostrados nas Figuras 6, 7 e 8.

Os coeficientes de correlação foram altos para todos os casos e mantiveram média: 0.982, 0.972 e 0.983, para FWO, KAS e Friedman, respectivamente na amostra de Cupiúba *in natura*; 0.921, 0.905 e 0.918 para FWO, KAS e Friedman, respectivamente na amostra de Cupiúba torrada.

Tabela 3 - Resultados de  $E_a$  e  $A$  para o Cupiúba *in natura* obtidos pelos métodos FWO, KAS e Friedman.

$\alpha$	FWO			KAS			Friedman		
	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,05	25,29	1,88E+04	0,907	22,51	1,42E+04	0,875	29,15	2,07E+06	0,926
0,1	50,06	1,10E+09	0,997	48,26	3,15E+09	0,996	47,33	7,32E+09	0,996
0,15	44,08	3,32E+07	0,956	41,69	6,58E+07	0,946	45,50	1,35E+09	0,927
0,2	53,78	1,04E+09	0,997	51,69	2,95E+09	0,996	54,11	2,24E+10	0,992
0,25	52,29	2,91E+08	0,956	49,91	7,36E+08	0,947	53,40	8,02E+09	0,941
0,3	61,23	5,02E+09	0,991	59,15	1,72E+10	0,989	61,67	1,06E+11	0,995
0,35	55,00	3,30E+08	0,977	52,45	8,84E+08	0,972	59,38	3,23E+10	0,974
0,4	55,55	2,77E+08	0,962	52,90	7,54E+08	0,953	68,78	6,71E+11	0,953
0,45	60,21	1,13E+09	0,977	57,68	3,65E+09	0,972	63,43	9,07E+10	0,992
0,5	65,29	5,23E+09	0,987	62,95	2,05E+10	0,985	65,82	1,88E+11	0,995
0,55	65,51	4,03E+09	0,996	64,56	2,99E+10	0,938	68,65	4,04E+11	0,935
0,6	65,51	4,62E+09	0,996	63,04	1,96E+10	0,995	65,16	1,37E+11	0,996
0,65	67,38	7,17E+09	0,996	64,92	3,39E+10	0,995	64,34	8,92E+10	0,995
0,7	61,64	8,61E+08	0,955	58,83	3,64E+09	0,946	64,34	1,04E+11	0,974

Tabela 4 - Resultados de  $E_a$  e  $A$  para a Cupiúba torrada obtidos pelos métodos FWO, KAS e Friedman.

$\alpha$	FWO			KAS			Friedman		
	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,05	83,29	6,11E+14	0,949	83,65	6,46E+15	0,865	80,79	3,68E+15	0,903
0,1	71,41	5,19E+11	0,943	70,20	2,47E+12	0,935	80,79	3,89E+15	0,903
0,15	72,54	3,46E+11	0,847	68,19	6,43E+11	0,837	74,40	1,76E+13	0,822
0,2	77,34	1,18E+12	0,847	76,07	6,03E+12	0,829	79,37	5,88E+13	0,825
0,25	64,56	6,60E+09	0,861	62,51	2,29E+10	0,840	65,52	2,68E+11	0,864
0,3	76,97	4,69E+11	0,921	75,45	2,34E+12	0,910	78,24	2,18E+13	0,933
0,35	79,31	8,58E+11	0,921	77,83	4,60E+12	0,911	78,03	1,79E+13	0,927
0,4	70,41	2,98E+10	0,899	68,42	1,27E+11	0,884	69,94	9,04E+11	0,899
0,45	71,45	4,17E+10	0,899	69,47	1,90E+11	0,884	72,28	2,06E+12	0,934
0,5	76,31	1,89E+11	0,962	74,49	1,01E+12	0,956	75,53	5,23E+12	0,985
0,55	77,41	2,62E+11	0,962	75,61	1,50E+12	0,956	76,00	5,77E+12	0,988
0,6	71,16	2,66E+10	0,920	68,97	1,35E+11	0,907	68,10	3,31E+11	0,959
0,65	75,02	8,25E+10	0,970	72,95	4,87E+11	0,965	69,52	4,24E+11	0,975
0,7	69,35	1,10E+10	0,988	66,91	5,88E+10	0,986	60,05	1,18E+10	0,940

As Figura 9 e 10 mostram os resultados plotados de energia de ativação apresentados na Tabela 6, 7 e 8. Pode-se observar que a energia de ativação para os métodos KAS, FWO e Friedman não foram similares para todas as conversões, isso indica a existência de um mecanismo complexo de múltiplas etapas que ocorre no estado sólido.

A Figura 9 referente aos valores de energia de ativação da Cupiúba *in natura* mostra valores crescentes até 0,45 ponto de conversão para os métodos KAS, FWO e Friedman. Do ponto 0,45 até 0,7 os valores de energia de ativação sofrem pouca variação, quase que constante, convergem para valores semelhantes e próximo em todas as curvas estudadas.

A Figura 10 referente aos valores de energia de ativação da Cupiúba torrada mostra valores quase que constantes em toda faixa de conversão estudada (0,05 – 0,7) para os métodos KAS, FWO e Friedman que apresentam valores acima do resultado de Kissinger, tendo valores de energia de ativação convergentes nos pontos 0,25 e 0,7.

O valor aparente da energia de ativação para FWO, KAS e Friedman apesar de apresentarem valores distintos para mesma biomassa em mesmo ponto de conversão convergem para valores próximos e sofrem variação a cada grau de conversão, isso significa que o mecanismo de reação não é o mesmo em todo o processo de decomposição e que a energia de ativação depende da conversão. Essa diferença já era esperada, em consoante com os resultados encontrados na literatura, pois o uso de diferentes modelos cinéticos e suas especificidades nos procedimentos para os cálculos faz com que os parâmetros cinéticos derivados possam diferir para o mesmo tipo de biomassa.

É notório a variação crescente da energia de ativação e o fator pré-exponencial em função do grau de conversão em cada amostra. Comparando os resultados da amostra de Cupiúba *in natura* e torrada, percebe-se o aumento da energia de ativação e o fator pré-exponencial em cada ponto de conversão nos métodos KAS, FWO e Friedman. O aumento do fator pré-exponencial, com o processo de torra, influência no aumento da velocidade de degradação térmica que é observado na Figura 3.

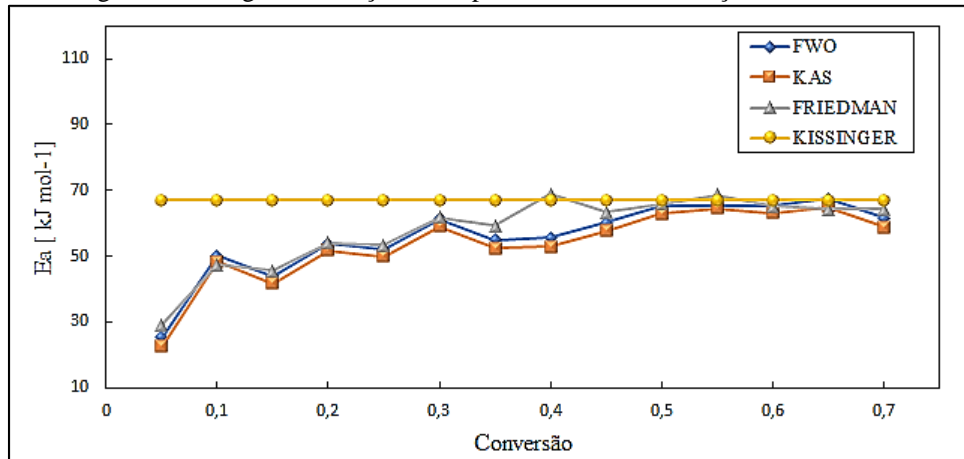
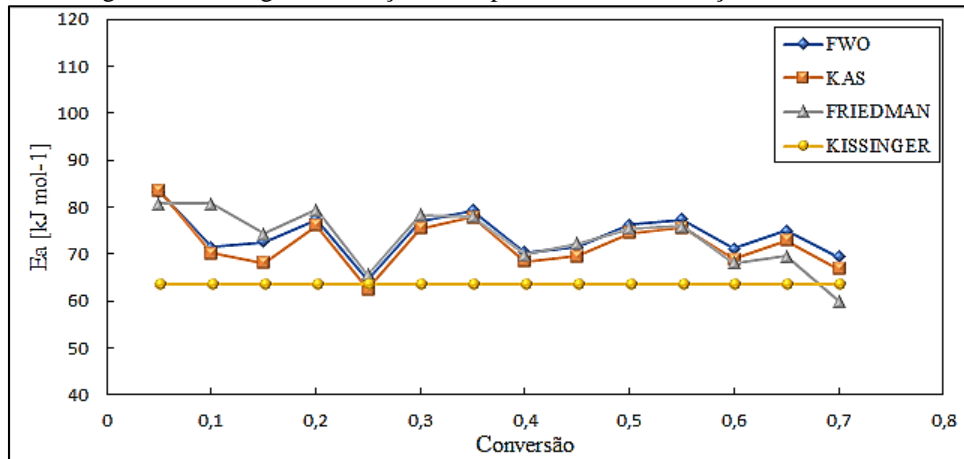
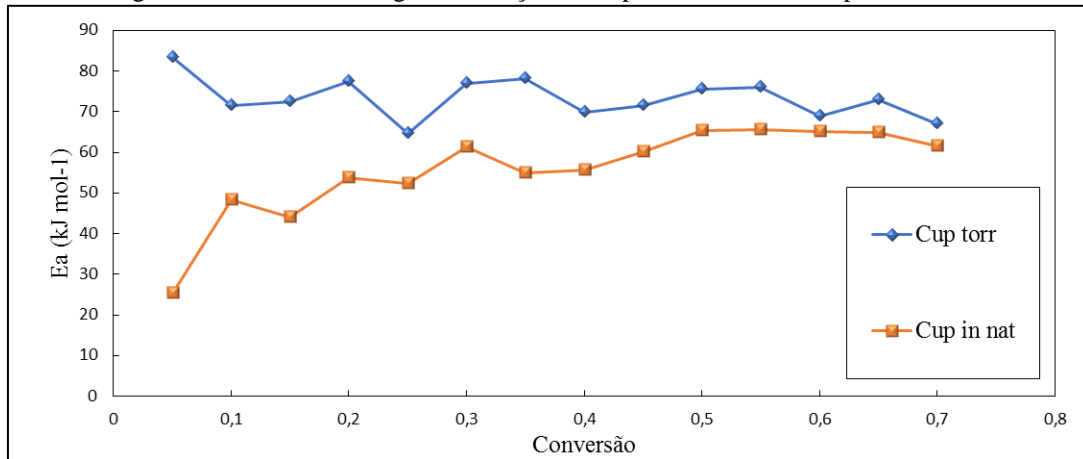
Figura 9 – Energia de ativação de Cupiúba *in natura* em função da conversão.

Figura 10 – Energia de ativação de Cupiúba torrada em função da conversão.



A Figura 11 apresenta a média dos valores de energia de ativação, obtidos através dos métodos KAS, FWO e Friedman das figuras 9 e 10. Os modelos livres permitem estimar a energia de ativação como uma função da conversão, a cinética de múltiplas etapas como uma dependência da energia de ativação com a conversão, em contradição com o método de Kissinger que produz um valor único da  $E_a$  para todo o processo e a complexidade das reações não podem ser reveladas.

Figura 11 – Média da energia de ativação de Cupiúba *in natura* e Cupiúba torrada.

A energia de ativação é obtida em função do grau de conversão da biomassa, a conversão de 0,05 acontece em média a 523 K para amostra de Cupiúba *in natura* e a conversão de 0,05 acontece em média a 550 K para amostra de Cupiúba torrada. O início de conversão da amostra *in natura* a uma temperatura mais baixa que amostra torrada está relacionado a degradação de hemicelulose presente na amostra, sendo assim os valores de energia de ativação obtidos no ponto de 0,05 estão relacionados a conversão da hemicelulose. Como o processo de torra degradou a hemicelulose, o ponto de 0,05 da amostra torrada está relacionado ao início do processo de degradação da celulose, que apresenta maiores valores de energia de ativação nos primeiros pontos de conversão.

Para a amostra de Cupiúba *in natura*, a partir do ponto de conversão 0,3 está relacionado ao início do processo de degradação da celulose, que da Figura 9 se observa possuir os maiores valores de energia de ativação (da amostra) ao longo de sua conversão.

A elevação da energia de ativação significa que mais energia será necessária para a reação ocorrer, implica um atraso na liberação de matéria volátil da amostra torrefada. O aumento da energia de ativação da amostra de Cupiúba torrada ocorre pela concentração do teor de celulose, que é um componente termicamente mais estável que a hemicelulose. De acordo com Bach *et al.* (2015) o tratamento térmico aumenta a cristalinidade da celulose (polímero semicristalino) devido a um aumento no número de ligações intermoleculares cruzadas e ao alargamento da região cristalina, portanto a celulose com maior cristalinidade possui melhor resistência térmica e maior energia de ativação durante a degradação térmica.

A comparação dos dados de energia de ativação obtidos para amostra torrada e *in natura* de Cupiúba mostram que o processo de torra aumenta a energia necessária para ocorrer a decomposição do principal componente da biomassa, a celulose, pois o processo de torrefação concentrou e cristalizou a celulose de modo que a tornou mais estável termicamente.

#### 4 CONCLUSÕES

A aplicação de diversas taxas de aquecimento nas amostras estudadas foi possível observar as limitações de transferência de calor com o aumento da taxa de aquecimento, devido ao choque térmico mais forte ser adquirido em pouco tempo e ao maior gradiente de temperatura entre o interior e o exterior da amostra, o que não favorece a liberação de matéria volátil evidenciando sua influência nas mudanças que ocorrem nas curvas termogravimétricas.

A principal mudança causada pelo processo de torrefação na amostra de Cupiúba está relacionada à estrutura dos principais componentes. A hemicelulose sofre perda de sua estrutura, causando um atraso na liberação de voláteis devido à concentração de celulose que causa um aumento nos valores de energia de ativação.

A variação da taxa de aquecimento mostra que a partir da taxa de 10 °C/min, aplicado à biomassa de Cupiúba torrada, tende a diminuir os picos DTG que o processo de torrefação elevou, indicando que altas taxas de aquecimento reduzem o possível ganho reacional causado pela torrefação.

O uso dos métodos dinâmicos que levaram ao cálculo da energia de ativação e ao fator pré-exponencial em cada fase do processo de pirólise mostram resultados altamente dependentes da conversão, valores resultantes de um processo complexo com reações diferentes dentro do mesmo estágio pirolítico. Os modelos FWO, KAS e Friedman obtiveram valores semelhantes à etapa de conversão para todas as etapas estudadas, pois descreveram satisfatoriamente a complexidade do processo de volatilização, enquanto o modelo Kissinger apresenta um valor único para todo o processo de pirólise, e seu uso não é viável quando são desejadas variáveis que acompanham a variação da decomposição térmica da biomassa lignocelulósica.

As constantes cinéticas para a volatilização das amostras estudadas em atmosfera inerte, obtida com diferentes métodos livres de modelo, não estavam disponíveis na literatura e fornecem informações úteis para pesquisadores e engenheiros de pirólise e gaseificação, que podem utilizar os dados para o desenvolvimento e otimização de pirólises industriais aplicando uma modelagem mais precisa sobre o fenômeno do processo.



**REFERÊNCIAS**

- AMUTIO, Maider. et al. **Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis**. Bilbao, Spain: Fuel 95, p. 305–311, 2012.
- BACH, Q-V.; TRAN, K-Q.; SKREIBERG, O.; TRINH, T. T. **Effects of wet torrefaction on pyrolysis of woody biomass fuels**. Energy, vol. 88, p. 443-456, 2015.
- BARONI, E. G. **Estudo cinético da pirólise do endocarpo de tucumã**. Dissertação de mestrado em Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2015.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis - Practical Design**. Oxford: Academic Press, p. 23-92, 2010.
- BERNAL, C. et al. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC**. Química Nova, vol. 25, n. 5, p. 849 - 855, 2002.
- BIANCHI, Otávio. et al. **Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira através de Termogravimetria – TGA**. Porto Alegre, RS, Brasil: Polímeros, vol. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.
- BILBAO, R.; MASTRAL, J. F.; ALDEA, M. E.; CEAMANOS, J. **The influence of percentage of oxygen in the atmosphere on the thermal decomposition of lignocellulosic materials**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 42, p. 189 - 202, 1997.
- CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. **Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis**. Bioresource technology, v. 156C, p. 182–188, 22 jan. 2014.
- D. P. GARCIA, J. C. CARASCHI e G. VENTORIM. **Decomposição térmica de pellets de madeira por TGA**. Revista HOLOS-ISSN:1807-1600, Ano 32, Vol. 1 p. 321-339, 2016.
- FRIEDMAN, H.L. **New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data**. J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett. 7, p 41 - 46, 1969.
- GARCIA-MARAVÉ, Angela. et al. **Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees**. Granada, Spain: Renewable Energy 83, p. 897 – 804, 2015.

GASPAROVIC, L.; KORENOVA, Z.; JELEMENSKY, L. **Kinetic study of wood chips decomposition by TGA.** 36th International Conference of SSCHE May 25–29, 2009, Tatranske Matliare, Slovakia, p. 4 - 178, 2009.

GRANADA et al. **Devolatilization behaviour and pyrolysis kinetic modelling of Spanish biomass fuels.** J. Therm. Anal. Calorim., 113, p. 569–578, 2013.

GRØNLI, M.G.; VÁRHEGYI, G.; BLASI, C.D. **Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.41, n.17, p.4201–4208, 2002.

GUIZANI, Chamseddine. et al. **Combustion characteristics and kinetics of torrefied olive pomace.** France: Energy 107, p. 453-463, 2016.

HU, M. et al. **Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method.** Energy Conversion and Management, 118, p. 1 - 11, 2016.

KISSINGER, Homer E. **Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis.** Washington, U.S. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 57, N. 4, p. 217-221, October 1956.

MISHRA, R.K., MOHANTY, K. **Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis.** Bioresource Technology, V. 251, Pages 63-74, March 2018.

NASCIMENTO et al. **Determinação da energia de ativação do processo de pirólise do sabugo de milho usando método isoconvencional FWO modificado e FWO tradicional.** VIII Simpósio de Análise Térmica, Ponta Grossa - PR, agosto de 2017.

RENDEIRO G.; NOGUEIRA M. F. M.; BRASIL A. C. M.; CRUZ D. O. A.; GUERRA D. R. S.; MACÊDO E. N.; ICHIHADA J. A. **Combustão e Gaseificação da Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, p. 52-63, 2008.

RIEGEL, I. et al. **Análise Termogravimétrica da Pirólise da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) Cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil.** Revista Árvore, v. 32, n. 3, p.533-543, 2008.

RÍOS, Laura María Aranzazu, et al. **Modelos Cinéticos De Degradación Térmica De Polímeros: Una Revisión.** Colômbia/Medellín: Revista Ingenierías Universidad de Medellín, v. 12, n. 23 p. 113 – 130, 2013.

RODRIGUES, T. O. **Efeito da Torrefação no Condicionamento de Biomassa para Fins Energéticos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Publicação PPGEFL.DM-109/2009, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry. In: Handbook of wood chemistry and wood composites.** Rowell, R. M (ed.) Boca Raton, Flórida: CRC, 2005.

SANTOS, F. H. B.; CARNEIRO, A. N.; OLIVEIRA, D. C.; GUERRA, D. R. S.; NOGUEIRA, M. F. M. **Influence of torrefaction process on cupiuba samples by thermogravimetric analysis.** 25th ABCM International Congress of Mechanical Engineering October, 2019.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. **Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis.** Applied Energy, 97, p. 491 - 497, 2012.

SOBEK, S.; WERLE, S. **Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance.** Fuel, v. 261, 2020.

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

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

YAN, W.; ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J. VASQUEZ, V. R. **Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass.** Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol.28, No.3, p. 435 - 440, October, 2009.

YORULMAZ, Sema Yurdakul; ATIMTAY, Aysel T. **Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis.** Ankara, Turkey: Fuel Processing Technology 90, p. 939–946, 2009.