

**Universidade de Brasília – UnB
Faculdade de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas**

**Efeito da remoção de extrativos e taxas de aquecimento na
torrefação de sementes de pequi: um estudo cinético e
preditivo para a produção de biocombustíveis**

**Autor: Pedro Paulo de Oliveira Rodrigues
Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira**

**Brasília, DF
2024**



Pedro Paulo de Oliveira Rodrigues

Efeito da remoção de extrativos e taxas de aquecimento na torrefação de sementes de pequi: um estudo cinético e preditivo para a produção de biocombustíveis

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Mecânicas.

Universidade de Brasília – UnB

Faculdade de Tecnologia

Orientador: Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira

**Brasília, DF
2024**

FICHA CATALOGRÁFICA

RODRIGUES, P. P. O.

Efeito da remoção de extrativos e taxas de aquecimento na torrefação de sementes de pequi: um estudo cinético e preditivo para a produção de biocombustíveis / Pedro Paulo de Oliveira Rodrigues; orientador Edgar Amaral Silveira. -- Brasília, 2024. 63 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) -- Universidade de Brasília, 2024.

1. Pequi. 2. Extração Soxhlet. 3. Modelagem numérica. 4. Propriedades termoquímicas. I. Amaral Silveira, Edgar, orient. II. Prof. Dr..

Pedro Paulo de Oliveira Rodrigues

Efeito da remoção de extrativos e taxas de aquecimento na torrefação de sementes de pequi: um estudo cinético e preditivo para a produção de biocombustíveis

Dissertação submetida como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Mecânicas.

Prof. Dr. Edgar Amaral Silveira, UnB/ FT
Orientador

Prof. Dr. Sandra Maria Luz, UnB/ FT
Membro Convidado

Prof. Dr. Thiago de Paula Protásio, UFLA
Membro Externo Convidado

Prof. Dr. Mario Benjamim Siqueira, UnB/ FT
Membro suplente

Brasília, DF
2024

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus pais, Joventino Rodrigues Sobrinho e Vanda Tavares de Oliveira, por todo o esforço, dedicação e energia que investiram para que eu chegasse até aqui. Agradeço por tudo que aprendi com eles ao longo desses 28 anos, pelos valores que me transmitiram, pelos conselhos nos momentos em que estava errado e pelos incentivos quando estava no caminho certo. Sou imensamente grato por cada palavra de apoio e por tudo o que me tornaram.

Estendo meus agradecimentos aos meus familiares, especialmente à minha irmã Maisa Isabela Rodrigues, que sempre esteve presente em minha vida, servindo de inspiração em minha jornada acadêmica. Agradeço por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, sendo meu porto seguro. Também agradeço às minhas outras irmãs, Marina Daliane Rodrigues e Maria Isabel Rodrigues, pelo papel importante que desempenharam na minha formação e por todo o apoio dado ao longo do caminho.

Agradeço também à minha companheira Marcella Martins, pelo amor e por todos os momentos que compartilhamos ao longo deste processo. Obrigado por toda a parceria e pelo apoio, mesmo quando você nem percebia. Minha gratidão também se estende a Eleuza e Juliana, que você trouxe para minha vida, por todo o suporte que me ofereceram.

Minha gratidão também vai para minha segunda família, Uly, Thainan e Wandinha, por todas as alegrias que compartilhamos e pelas valiosas lições de vida que aprendi com vocês. Com vocês, tive a oportunidade de desenvolver empatia e sensibilidade, lições que levarei comigo para sempre. Sou profundamente grato por essa convivência enriquecedora.

Minha gratidão à Universidade de Brasília é imensa, por tudo que aprendi e pelas lições de vida que recebi, que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal.

Por fim, agradeço ao meu orientador, Professor Edgar Amaral Silveira, por toda a orientação e conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também aos membros da banca, Sandra Maria Luz, Thiago de Paula Protásio e Mário Benjamim Baptista de Siqueira, por suas valiosas contribuições para a conclusão desta dissertação.

RESUMO

Este estudo investiga a análise cinética e a valorização de resíduos de sementes de pequi (*Caryocar brasiliense*) por meio de torrefação para a produção sustentável de biocombustíveis. A pesquisa avalia diversas condições operacionais de torrefação, incluindo tempo de tratamento e taxa de aquecimento, para sementes de pequi *in natura* e com a remoção de extrativos (PS e PSWE). Uma abordagem pioneira foi adotada para avaliar a influência da extração de Soxhlet no comportamento de torrefação e na cinética de PS e PSWE, fornecendo informações mais profundas sobre seus processos de degradação térmica. Usando um modelo de reação em duas etapas, a cinética de degradação, o rendimento sólido, as propriedades elementares, o teor de cinzas e o poder calorífico superior (HHV) foram preditos. O estudo utilizou análise termogravimétrica (TGA) para coletar dados sobre mudanças de massa ao longo do tempo sob diferentes condições de torrefação. A análise termogravimétrica (TGA) revelou comportamentos distintos de degradação térmica entre PS e PSWE, enfatizando o impacto significativo da remoção de extrativos. O modelo cinético descreveu com precisão a evolução dos produtos de torrefação, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,970 e 0,978 para PS e PSWE, respectivamente. Os resultados numéricos foram validados com dados experimentais e literatura. O PS apresentou HHV preditos entre 22,69 e 24,46 MJ kg⁻¹ e PSWE entre 18,24 e 22,79 MJ kg⁻¹. O rendimento energético predito (EY) variou de 86,32% a 49,07% para PS e 96,55% a 54,85% para PSWE. Os resultados se alinham com o HHV de outras fontes de biomassa torrefada, contribuindo para otimizar as condições de torrefação dos resíduos de sementes de pequi, aumentando a densidade energética e fornecendo recomendações para aplicações industriais.

Palavras-chave: Aumento do poder calorífico; Conversão de biomassa; Degradação térmica; Extração Soxhlet; Modelagem cinética

ABSTRACT

This study investigates the kinetic analysis and valorization of pequi seed (*Caryocar brasiliense*) residues through torrefaction for sustainable biofuel production. The research evaluates various torrefaction operational conditions, including treatment time and heating rate, for both raw and de-oiled pequi seeds (PS and PSWE). A pioneering approach was taken to assess the influence of Soxhlet extraction on the torrefaction behavior and kinetics of PS and PSWE, providing deeper insights into their thermal degradation processes. Using a two-step reaction model, the degradation kinetics, solid yield, ultimate properties, ash content, and higher heating value (HHV) were predicted. The study utilized thermogravimetric analysis (TGA) to gather data on weight changes over time under different torrefaction conditions. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed distinct thermal degradation behaviors between PS and PSWE, emphasizing the significant impact of extractive removal. The kinetic model accurately described the evolution of torrefaction products, with coefficient of determination (R^2) of 0,970, and 0,978 for PS and PSWE, respectively. Numerical results were validated with experimental data and literature. PS showed predicted HHVs ranging from 22,69 to 24,46 MJ kg⁻¹ and PSWE from 18,24 to 22,79 MJ kg⁻¹. The predicted energy yield (EY) ranged from 86,32% to 49,07% for PS and 96,55% to 54,85% for PSWE. The results align with the HHV of other torrefied biomass sources, contributing to optimizing torrefaction conditions for pequi seed residues, enhancing energy density, and providing recommendations for industrial applications.

Keywords: Calorific value enhancement; Biomass conversion; Thermal degradation; Soxhlet extraction; Kinetic modeling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A estrutura do estudo. (a) Mapa do Brasil destacando o estado de Goiás e a fazenda de produção de pequi. (b) Diagrama das sementes de pequi e das sementes de pequi, sem determinação e proporções de extração. (c) Análise química de produtos brutos e torrados. (d) Esquema geral do sistema experimental. 1) Sistema de controle de equipamentos e aquisição de dados (software OMNIC© e Qseries©). 2) equipamento termocientífico TGA, 3) rotâmetro de controle de gás, 4) cilindro N₂. Pequi Fluxograma do procedimento computacional representando o (e) algoritmo principal (f) e o algoritmo da função de interpolação.26

Figura 2: Curvas TG e contornos 2D para o rendimento sólido das (a, b) sementes de pequi - PS, e das (c, d) sementes de pequi sem extrativos PSWE contemplando os dados não isotérmicos e isotérmicos. As indicações de temperatura do gráfico de contorno (eixo y) são atribuídas à temperatura final de tratamento e ao SY. Rendimentos sólidos considerando 7 e 15 °C min⁻¹ para PS (e) e PSWE (f) SY de PS e PSWE para comparação. 35

Figura 3: (a) e (c) Curvas DTG e (b) e (d) contornos 2D para PS e PSWE. (e) Curvas e (f) contorno 2D para *DTGdiff*. 36

Figura 4: Rendimento sólido simulado (linhas) e experimental (pontos) de sementes de pequi com extrativos para taxa de aquecimento de 7 (a) e 15 °C min⁻¹ (b). Rendimento sólido simulado (linhas) e experimental (pontos) de sementes de pequi sem extrativos para taxa de aquecimento de 7 (c) e 15 °C min⁻¹ (d). Gráfico de Arrhenius (e) das sementes de pequi com e sem extrativos.40

Figura 5: Densidade de probabilidade do erro de rendimento sólido para pequi com extrativos (a) e sem extrativos (b). Gráfico Quantile-Quantile (QQ) para pequi com extrativos (c) e sem extrativos (d). Por favor, forneça mais detalhes ou os dados específicos para que eu possa ajudar melhor. 43

Figura 6: Diagrama de Van Krevelen predito para material sólido. Sementes de pequi torrefadas com e sem extrativos a taxas de aquecimento de 7 °C min⁻¹ (a) e 15 °C min⁻¹ (b). Dados da literatura para as razões atômica O:C e H:C de KPSC (torta de semente de Karanja prensada) (DHANAVATH et al., 2018), JCS (Jatropha curcas) (KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020), AS (sementes de abacate) (SÁNCHEZ et al., 2017) e MS (sementes de

manga) (LIN; ZHENG, 2021).46

Figura 7: Contornos bidimensionais dos valores de aquecimento elevado do material torrefado. PS torrefado a taxas de aquecimento de 7 (a) e 15 °C min⁻¹ (b). PSWE torrefado a taxas de aquecimento de 7 (c) e 15 °C min⁻¹ (d). 48

Figura A 1: Razão atômica H:C predita para o PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 (a) e 15 °C min⁻¹ (b), e para o PSWE torrefado a 7 (c) e 15 °C min⁻¹ (d). Razão O:C predita para o PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 (e) e 15 °C min⁻¹ (f), bom como para o PSWE torrefado a 7 (g) e 15 °C min⁻¹ (h). 62

Figura A 2: Predição das cinzas presentes no material sólido. PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 (a) e 15 °C min⁻¹ (b), e PSWE torrefado a 7 (c) e 15 °C min⁻¹ (d). 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo da aplicação do modelo de torrefação em dois passos reacionais.	21
Tabela 2: Análise do PS e PSWE, e composição química imediata (material volátil, carbono fixo, e percentual de cinzas em massa seca), composição elementar (percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio em peso), e poder calorífico superior (MJ kg^{-1}).....	27
Tabela 3: Parâmetros cinéticos de torrefação para PS e PSWE.	39
Tabela 4: Resultados da ANOVA para PS e PSWE.....	44
Tabela 5: Resultados incluindo análise definitiva (C, H, N e O em % em peso), valor calorífico superior (HHV em MJ kg^{-1}), rendimento de massa (SY) e porcentagens de rendimento energético (EY), e resultados do índice de conversão de energia-massa (EMCI) para diferentes tratamentos de temperatura, considerando especificamente os resíduos de PS e PSWE.	44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. Objetivos	13
2.1 <i>Objetivo geral</i>	<i>13</i>
2.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	<i>13</i>
3. Referencial bibliográfico	14
3.1 <i>Contexto energético</i>	<i>14</i>
3.2 <i>Transição energética</i>	<i>15</i>
3.3 <i>A Biomassa e seus constituintes.....</i>	<i>16</i>
3.4 <i>Sistemas de termoconversão</i>	<i>18</i>
3.5 <i>Torrefação</i>	<i>19</i>
3.6 <i>Modelos de cinética</i>	<i>20</i>
4. MATERIAOL E MÉTODOS.....	24
4.1 <i>Matéria-prima e caracterização química</i>	<i>24</i>
4.2 <i>Análise experimental da torrefação.....</i>	<i>27</i>
4.3 <i>Modelo de cinética.....</i>	<i>28</i>
4.4 <i>Predição da composição do material sólido</i>	<i>31</i>
4.5 <i>Predição da composição do material volátil.....</i>	<i>32</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 <i>Rendimentos termogravimétricos do PS e PSWE.....</i>	<i>33</i>
5.2 <i>Cinética de torrefação</i>	<i>39</i>
5.3 <i>Análise de erro.....</i>	<i>41</i>
5.4 <i>Composição elementar do material sólido</i>	<i>44</i>
5.5 <i>Propriedades energéticas do material torrefado.....</i>	<i>47</i>
6. CONCLUSÕES	50
APÊNDICES A: Propriedades termiquímicas do produto torrefado	62

1. INTRODUÇÃO

A agenda ambiental internacional tem se concentrado na minimização do desperdício, na promoção da circularidade urbana, no incentivo à reciclagem e no desenvolvimento de novos materiais (COLLEY et al., 2024). Esse foco é amplamente motivado por regulamentações rigorosas de descarte, escassez de recursos, impactos negativos do aquecimento global e aumento substancial na geração de resíduos per capita. Neste contexto, surgem questionamentos sobre os padrões de consumo e o modo como os resíduos são aproveitados. A conversão dos resíduos em energia é uma solução eficiente de amenizar os impactos gerados com os padrões de consumo da sociedade (VUKOVIC; MAKOGON, 2024). No caso específico da biomassa, sua conversão em energia é uma solução sustentável que não só reduz a dependência de combustíveis fósseis, mas também contribui para a economia circular, transformando resíduos em recursos valiosos (ROMANI; SURIANO; LEVI, 2023). A biomassa, sendo uma fonte de energia renovável e carbono neutro, pode desempenhar um papel crucial na mitigação das mudanças climáticas e na promoção da transição energética sustentável.

O *Caryocar brasiliense*, popularmente conhecido como pequi, é uma espécie nativa do Brasil, endêmica do bioma Cerrado (GHESTI et al., 2022c; MUMBACH et al., 2024). *C. brasiliense* constitui uma fonte significativa de sustento financeiro e ingestão nutricional para as populações residentes no Cerrado brasileiro (ROESLER et al., 2008), sendo de grande valor para as comunidades locais, e seu uso abrangente contribui para o desenvolvimento sustentável da região (SANTOS et al., 2013). Aproximadamente 11% da massa do fruto, composta por polpa e castanha (MOURA; CHAVES; NAVES, 2013), é comumente consumido como alimento (ROESLER et al., 2008). Os 89% restantes correspondem às massas de casca, espinhos e endocarpo (GONÇALVES MARTINS et al., 2021a; MOURA; CHAVES; NAVES, 2013), considerados resíduos de produção.

Nos últimos anos, observou-se um crescimento significativo na produção do pequi. Em 2014, a produção atingiu 19.240 toneladas, escalonando para 47.698 toneladas em 2022 (IBGE, 2022). Com o aumento da produção, houve também o aumento dos resíduos gerados com o consumo do fruto. Em 2014, foram produzidas 17.000 toneladas de resíduos, aumentando para cerca de 42.000 toneladas em 2022.

Diversas tecnologias e métodos estão sendo investigados para gerenciar os resíduos produzidos durante o processamento do pequi. Isso inclui a utilização de outras partes do fruto como fonte nutricional (ROESLER et al., 2008), fonte de energia em processos de combustão

e gaseificação, e insumos para produção de biodiesel (GHESTI et al., 2022c; SILVA et al., 2014). Processos de conversão termoquímica, como torrefação (BARCELO et al., 2023; SILVEIRA et al., 2024a) e pirólise (GHESTI et al., 2022a) também são propostos para melhorar as propriedades energéticas dos resíduos, aumentar o poder calorífico e reduzir o teor de umidade.

A torrefação é reconhecida como uma estratégia promissora para enfrentar os desafios na utilização da biomassa, oferecendo um caminho viável para a valorização de matérias-primas subutilizadas (ADELEKE et al., 2024a; HASAN et al., 2024). A torrefação envolve o aquecimento de biomassa em um ambiente não oxidativo ou parcialmente oxidativo, entre 200–300 °C, liberando compostos voláteis e decompondo as hemiceluloses (SILVEIRA et al., 2021a, 2021e). Esse processo inclui devolatilização, desoxigenação e despolimerização, convertendo biomassa em "carvão verde". Pesquisas indicam que a torrefação melhora as propriedades da biomassa, como moabilidade, maior poder calorífico superior (HHV), hidrofobicidade e densidade energética (YANG et al., 2024b).

A originalidade deste trabalho é destacada por vários aspectos: (i) avaliação de várias condições operacionais de torrefação, incluindo tempo de tratamento e taxa de aquecimento, para a matéria-prima de sementes de pequi; (ii) estudo pioneiro de como a extração Soxhlet antes da torrefação afeta o comportamento e a cinética de torrefação do PS e do PSWE, proporcionando uma compreensão mais profunda do processo de degradação térmica; e (iii) predição da cinética de torrefação, rendimento sólido, propriedades elementares, teor de cinzas e HHV, utilizando um modelo de reação em dois estágios.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da presença de material extrativo nas sementes de pequi, bem como das taxas de aquecimento, no processo de torrefação, por meio da cinética de conversão da biomassa.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o impacto da remoção de extrativos e das taxas de aquecimento na torrefação de sementes de pequi, por meio da análise termogravimétrica;
- Implementar um modelo cinético de reação em duas etapas para prever efetivamente o comportamento de degradação térmica, e o rendimento sólido do PS e PSWE;
- Implementar um modelo de predição de composição elementar do material sólido sob várias condições de torrefação, avaliando sua influência no HHV do PS e PSWE;
- A partir do modelo de composição elementar, predizer as proporções de cinzas nos produtos torrefados de PS e PSWE.

3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 Contexto energético

No cenário global, a matriz energética é fortemente dependente de combustíveis fósseis (YANG et al., 2024c). Em 2023, conforme reportado pela International Energy Agency (IEA), aproximadamente 85,3% da energia produzida no mundo derivava de fontes fósseis, como petróleo, carvão e gás natural (IEA, 2023). Essa predominância reflete a facilidade de acesso e o alto poder calorífico dessas fontes, que sustentam o crescimento industrial e a expansão das economias (YANG et al., 2024c). Contudo, esse modelo energético apresenta sérios desafios ambientais, incluindo a emissão de gases de efeito estufa, que contribuem significativamente para as mudanças climáticas globais (ZOU et al., 2022). Além disso, há uma crescente preocupação com a exaustão dessas reservas e a segurança energética a longo prazo, o que impulsiona a busca por alternativas mais sustentáveis (LAZARO et al., 2022; WERNER; LAZARO, 2023; ZOU et al., 2022).

O Brasil, por sua vez, apresenta um perfil energético distinto em relação ao cenário global (WERNER; LAZARO, 2023). De acordo com o relatório anual da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) de 2023, a energia gerada no país proveniente de combustíveis fósseis corresponde a 44,7% do total, uma proporção significativamente menor do que a média global (MME, 2024). Isso se deve, em parte, ao extenso uso de fontes renováveis, que representam 49,1% da matriz energética nacional (MME, 2024). Dentre as fontes renováveis, destacam-se as hidrelétricas e a biomassa, sendo esta última particularmente importante devido à abundância de recursos como o bagaço de cana-de-açúcar, a lenha e o carvão vegetal (MME, 2024).

Neste contexto, a biomassa emerge como uma fonte de energia renovável crucial para a transição energética, especialmente no Brasil (LAZARO et al., 2022). A biomassa não só aproveita resíduos agrícolas e florestais, reduzindo o desperdício, como também contribui para a diversificação da matriz energética, mitigando a dependência de combustíveis fósseis (NAIR; AGRAWAL; VERMA, 2022). Além disso, o uso da biomassa para geração de energia está alinhado com as metas de sustentabilidade e de redução de emissões de carbono (NAIR; AGRAWAL; VERMA, 2022). No Brasil,

a biomassa já desempenha um papel significativo, sendo responsável por uma parcela considerável da energia renovável do país (MME, 2024). O potencial para expansão é vasto, considerando a capacidade agrícola e florestal do país, tornando a biomassa um elemento estratégico no desenvolvimento de uma matriz energética mais sustentável e resiliente (NADALETI et al., 2024).

3.2 Transição energética

A transição energética, que abrange a mudança sistemática de energia baseados em combustíveis fósseis para sistemas sustentáveis baseados em fontes renováveis, tem ganhado atenção crescente tanto na academia quanto nas políticas públicas (LAZARO et al., 2022; WERNER; LAZARO, 2023). Esse processo envolve uma cadeia prolongada e um sistema complexo que abrange a produção, armazenamento, transmissão e consumo de energia, bem como as tecnologias energéticas, a gestão e as práticas relacionadas à segurança energética, geopolítica e governança energética (WERNER; LAZARO, 2023; YANG et al., 2024c).

A transição energética pode ser compreendida a partir de suas conotações explícitas e implícitas. As conotações explícitas são capturadas por dados estatísticos e informações sobre tipos de utilização de energia, estrutura, forma, ou modo de transporte (YANG et al., 2024c; ZOU et al., 2022; ZOU; PAN; HAO, 2020). Por outro lado, as conotações implícitas referem-se às transições mais latentes e intangíveis, como mudanças tecnológicas, benefícios, modos de gestão, segurança energética, geopolítica, justiça energética e governança no setor energético (YANG et al., 2024c; ZOU; PAN; HAO, 2020). A transição energética altera a dependência da indústria energética de recursos fósseis para formar um sistema sustentável que envolve mudanças tecnológicas fundamentais e a promoção de sinergias entre economia, sociedade e meio ambiente (YANG et al., 2024c).

A implementação de políticas públicas desempenha papel central na promoção de fontes renováveis de energia (LAZARO et al., 2022). A efetividade das políticas de transição depende da vontade política e do apoio público (LAZARO et al., 2022; WERNER; LAZARO, 2023; YANG et al., 2024c). No caso do Brasil, a capacidade instalada de eletricidade é majoritariamente renovável devido à hidrelétrica (MME, 2024). No entanto, questões territoriais e a incerteza sobre a disponibilidade futura de água e os impactos das mudanças climáticas nos recursos hídricos representam desafios significativos (WERNER; LAZARO, 2023). Ainda segundo os autores, estratégias para expandir fontes alternativas devem considerar a crescente presença de agentes privados no setor elétrico, moldando as políticas nacionais em busca de seus interesses. A transição energética deve considerar a justiça e equidade ao longo do processo, evitando a criação ou reforço de desigualdades existentes (SOVACOOOL et al., 2019). A transição para fontes de energia de baixo carbono pode resultar em iniquidades entre diferentes grupos sociais e entre países desenvolvidos e em desenvolvimento (SOVACOOOL et al., 2019; WERNER; LAZARO, 2023). Portanto, é crucial focar na proteção dos interesses de grupos vulneráveis

para alcançar uma transição justa, negligenciar esse aspecto pode comprometer os esforços significativos de mitigação das mudanças climáticas (WERNER; LAZARO, 2023).

A biomassa emerge como uma solução promissora no contexto da transição energética, contribuindo significativamente para a substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis (SOVACOOOL et al., 2019). A adoção da biomassa pode complementar outras fontes renováveis, como solar e eólica, proporcionando uma alternativa sustentável e eficiente para a geração de energia térmica e elétrica (WERNER; LAZARO, 2023; YANG et al., 2024c). Além disso, a utilização de biomassa como fonte energética fomenta o aproveitamento de resíduos agrícolas e florestais, promovendo a economia circular e a redução do descarte de recursos (FOXON, 2013). No cenário brasileiro, com sua vasta disponibilidade de recursos biomássicos, seu aproveitamento energético representa uma oportunidade estratégica para diversificar a matriz energética e fortalecer a segurança energética, alinhando-se às metas de redução de emissões e sustentabilidade ambiental (LAZARO et al., 2022; WERNER; LAZARO, 2023).

3.3 A Biomassa e seus constituintes

A biomassa é uma fonte de energia renovável derivada de materiais orgânicos, como resíduos agrícolas, biomassa lenhosa, resíduos de alimentos (MANATURA et al., 2023). A biomassa pode ser considerada uma fonte de energia solar, pois as plantas crescem absorvendo dióxido de carbono da atmosfera, água e nutrientes do solo, convertendo-os em hidrocarbonetos através da fotossíntese (CHEN; PENG; BI, 2015). A biomassa é considerada um combustível neutro em carbono, pois todo o carbono presente na biomassa vem da atmosfera e é liberado de volta ao ambiente quando as plantas são queimadas. Esse ciclo resulta em uma pegada de carbono líquida baixa (CHEN; PENG; BI, 2015; CHEN et al., 2015). Devido à ampla distribuição da biomassa na superfície da Terra, a bioenergia tem um grande potencial como fonte de baixo carbono para a produção de energia em larga escala (CHEN; PENG; BI, 2015). De fato, a bioenergia é a maior fonte de energia renovável até agora, representando cerca de 10% da demanda primária de energia no mundo, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2023).

As biomassas lenhosas são compostas principalmente por três constituintes: celulose, hemiceluloses e lignina (ONG et al., 2019). Cada um desses componentes possui características e comportamentos térmicos distintos, que são cruciais para processos de conversão termoquímica, como a pirólise, a torrefação, ou gaseificação (CHEN et al., 2019). A celulose é um polímero linear composto por de D-glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas (MANATURA et al., 2023). Devido à sua estrutura cristalina homogênea, a celulose apresenta alta estabilidade térmica, decompondo-se principalmente entre 315 e 400°C (CHEN et al., 2019; ONG et al., 2019). Durante a pirólise, a celulose

se decompõe em produtos voláteis, como levoglucosano, que é um importante derivado anidro de açúcar (CHEN et al., 2019).

As Hemiceluloses são polímeros heterogêneos compostos por diversos açúcares, incluindo xilose, manose, galactose, raminose e arabinose (CHEN et al., 2019). Elas possuem uma estrutura amorfa e é menos estável termicamente do que a celulose, decompondo-se em uma faixa de temperatura mais baixa, entre 200 e 340°C (CHEN et al., 2021a, 2019; STEFANIDIS et al., 2014). Durante a torrefação e pirólise, as hemiceluloses se decompõe em ácidos, furfural e outros compostos voláteis (GONZÁLEZ MARTÍNEZ et al., 2022). E a lignina é um polímero complexo e altamente ramificado, possuindo uma ampla faixa de decomposição térmica, entre 138 e 780°C, devido à diversidade de suas ligações químicas (CHEN et al., 2021a). Durante a pirólise, a lignina se decompõe em compostos fenólicos, como vanilina, e outros produtos aromáticos (STEFANIDIS et al., 2014).

No caso das sementes de pequi sua composição lignocelulósicas é composta majoritariamente por celulose, hemiceluloses, lignina e compostos extrativos (GHESTI et al., 2022c). Segundo os autores, sua composição de lignina celulose chega a 12,50%, de hemiceluloses 17,36%, de lignina 13,89% e de extrativos 55,15%. Os componentes extrativos das sementes apresentam uma composição predominante de ácidos graxos livres, contendo principalmente ácido oleico (54,14%), e ácido palmítico (36,71%) (GUIMARÃES et al., 2022a). As demais frações de compostos químicos presente no material extrativo das sementes de pequi compõem 4,11% de ácido esteárico, 0,98% de ácido linoleico e 4,41% de componentes não identificados (GUIMARÃES et al., 2022a). Os compostos químicos presentes nos extrativos começam a se degradar em temperaturas relativamente mais baixas, se comparados aos compostos lignocelulósicos das sementes, 117,96°C para o ácido palmítico e 138,22°C para o ácido oleico (ALVES; PETERS; ONWUDILI, 2022).

As sementes de pequi podem ser transformadas em combustíveis gasosos ou líquidos por meio de diversas rotas de conversão, como gaseificação, pirólise, digestão anaeróbica, fermentação e transesterificação (GHESTI et al., 2022c; GONÇALVES MARTINS et al., 2021b; GUIMARÃES et al., 2022a; MIRANDA; VERAS; GHESTI, 2020; MOURA; CHAVES; NAVES, 2013; SILVA et al., 2014; SILVEIRA et al., 2024b). Também pode ser utilizada como combustível sólido e queimada diretamente para a geração de calor e energia (CHEN et al., 2015). No entanto, a biomassa é caracterizada por seu alto teor de umidade, poder calorífico baixo em relação a combustíveis fósseis, natureza higroscópica e baixa densidade, resultando em baixa eficiência de conversão, bem como dificuldades na coleta, moagem, armazenamento e transporte (VIKRAM; ROSHA; KUMAR, 2021). Por essas razões, a biomassa é comumente misturada com carvão para co-combustão, em vez de ser usada sozinha em usinas de energia (CHEN; PENG; BI, 2015; CHEN et al., 2015; MANATURA et al., 2023).

3.4 Sistemas de termoconversão

A conversão termoquímica da biomassa envolve a transformação de matéria orgânica em combustíveis e produtos químicos úteis por meio da aplicação de calor (ONG et al., 2019; VIKRAM; ROSHA; KUMAR, 2021). Entre os processos de conversão termoquímica mais comuns estão a combustão, torrefação, pirólise, gaseificação e liquefação hidrotérmica (CHEN et al., 2015; ONG et al., 2019). Esses processos são essenciais para a produção de energia renovável e a mitigação dos impactos ambientais associados ao uso de combustíveis fósseis (VUKOVIC; MAKOGON, 2024).

A combustão é o método mais tradicional de conversão termoquímica, onde a biomassa é aquecida na presença de oxigênio, resultando na liberação de energia na forma de calor (YANG et al., 2024a). Apesar de sua simplicidade e ampla utilização, a combustão direta da biomassa apresenta desafios, como a emissão de poluentes e a necessidade de controle rigoroso das condições de combustão para otimizar a eficiência energética e minimizar as emissões (CHEN et al., 2015, 2019; YANG et al., 2024a). A pirólise é um processo de decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, operando em temperaturas que variam de 300 a 700°C (WANG et al., 2017; ZHANG et al., 2023). Os produtos resultantes da pirólise incluem biochar, bio-óleo e gases não condensáveis como hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono (WANG et al., 2017). Cada produto tem aplicações distintas: o biochar pode ser utilizado como melhorador de solo, o bio-óleo como combustível líquido ou matéria-prima química, e os gases podem ser usados como combustíveis ou intermediários químicos (CHEN; PENG; BI, 2015; ZHANG et al., 2023).

A gaseificação é outro processo de conversão termoquímica que transforma a biomassa em gás de síntese (syngas), composto principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio (ARPIA et al., 2022). Este processo ocorre a temperaturas superiores a 700 °C em ambiente com quantidade controlada de oxigênio ou vapor (ARPIA et al., 2022; LU et al., 2021). O gás de síntese produzido pode ser utilizado para geração de eletricidade, produção de combustíveis líquidos via processos Fischer-Tropsch ou como matéria-prima para a síntese de produtos químicos (ARPIA et al., 2022; CHEN; PENG; BI, 2015). A liquefação hidrotérmica (HTL) é realizada em condições de alta temperatura, entre 250 e 374 °C, e alta pressão (4–22 MPa), sem necessidade de pré-secagem da biomassa (CHEN et al., 2015). O HTL é especialmente vantajoso para biomassa com alto teor de umidade, como algas e resíduos agrícolas, convertendo a biomassa em bio-óleo ou petróleo bruto (QIU et al., 2024). O bio-óleo resultante pode ser refinado em biocombustíveis ou utilizado como matéria-prima química (CHEN et al., 2015).

Entre as rotas de tratamento da biomassa, a torrefação é uma rota notáveis para a produção de combustível sólido, com temperaturas de tratamento moderadas, entre 200 e 300°C (CHEN et al., 2015; ONG et al., 2019). A torrefação é uma pirólise leve, que tem sido explorada para o pré-tratamento da biomassa para aumentar o poder calorífico e a hidrofobicidade (MANATURA et al., 2023; ONG et al.,

2019). A biomassa torrefada pode ser usada como matéria-prima de alta qualidade na gaseificação para a produção de gás de síntese de alta qualidade e também como substituto do carvão em usinas termelétricas e processos metalúrgicos (CHEN et al., 2015; MANATURA et al., 2023; ONG et al., 2019). Devido ao beneficiamento gerado com este tipo de tratamento, a torrefação têm atraído grande interesse nos últimos anos, tanto da academia quanto da indústria de bioenergia.

3.5 Torrefação

A torrefação é um processo termoquímico utilizado para aprimorar as propriedades do combustível de biomassa sólida, funcionando como uma forma de pirólise leve dentro do intervalo de temperatura de 200°C a 300°C (ADELEKE et al., 2024b; CHEN; PENG; BI, 2015; VIKRAM; ROSHA; KUMAR, 2021). Este processo ocorre em uma atmosfera inerte ou parcialmente oxidativa, com taxas de aquecimento relativamente baixas, inferiores a 50°C min⁻¹. A eficiência da torrefação depende do controle da atmosfera em que o tratamento é realizado (CHEN; PENG; BI, 2015).

Em atmosferas não oxidativas, gases como N₂ e CO₂ são amplamente utilizados como gases de processo (CHEN et al., 2023). A presença de oxigênio e as reações exotérmicas que ocorrem durante a termodegradação fazem com que a torrefação em atmosferas oxidativas apresente maiores taxas de perda de massa em comparação com as atmosferas não oxidativas (CHEN et al., 2023). De acordo com estudos (CHEN et al., 2014, 2023; RIAZ; OLUWOYE; AL-ABDELI, 2022; SORIA-VERDUGO et al., 2022), em atmosferas oxidativas, o produto final apresenta rendimento termogravimétrico menor. No entanto, para atmosferas com concentrações de O₂ inferiores a 6%, os resultados são semelhantes aos obtidos em atmosferas não oxidativas (SORIA-VERDUGO et al., 2022).

A torrefação pode ser categorizada de acordo com o intervalo de temperatura em que o tratamento é realizado. Quando a temperatura de processo está entre 200°C e 235°C, a torrefação é considerada branda (CHEN; PENG; BI, 2015). Para temperaturas entre 235°C e 275°C, é classificada como média, e para intervalos de 275°C a 300 °C, a torrefação é categorizada como severa (CHEN; PENG; BI, 2015; SILVEIRA et al., 2021d). No regime de torrefação leve, observa-se uma degradação mais elevada das hemiceluloses, enquanto a celulose apresenta baixa degradação (CHEN; PENG; BI, 2015). Ainda segundo os autores, no regime de torrefação moderada, ocorre uma intensificação na degradação da celulose, resultando na liberação de voláteis, e no regime severo de torrefação, as hemiceluloses se degradam quase completamente, e a degradação da celulose ocorre de forma mais intensa.

Durante o processo de torrefação, as hemiceluloses são os componentes que mais se degradam no intervalo de temperatura em que o tratamento é realizado (CHEN; PENG; BI, 2015). A degradação das hemiceluloses envolve desidratação e quebra de ligações fracas entre constituintes menores e cadeias poliméricas primárias (CHEN et al., 2021). A celulose sofre desidratação a cerca de 200°C, liberando água como produto principal (NOCQUET et al., 2014a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a). Em condições de tratamento mais severas, próximas a 300°C, a descarboxilação torna-se dominante, gerando CO, CO₂ e pequenos compostos orgânicos (NOCQUET et al., 2014a). A lignina, por sua vez, experimenta degradação parcial e progressiva a partir de 200°C, com desidratação da hidroxila dos anéis fenólicos ocorrendo em temperaturas mais baixas (CHEN; PENG; BI, 2015).

3.6 Modelos de cinética

O modelo de reação em duas etapas foi proposto inicialmente por Blasi e Lanzetta (1997). Ele considera a formação competitiva de voláteis e sólidos, sendo amplamente aceito para determinar a cinética da torrefação isotérmica da biomassa (BATES; GHONIEM, 2012a; CHEN et al., 2021c; NOCQUET et al., 2014c; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b, 2006d; SHANG et al., 2014b; SORIA-VERDUGO et al., 2022a; T. et al., 2014). Poucos trabalhos avaliaram a região não-isotérmica, caracterizado pelo aquecimento linear até a temperatura do tratamento de torrefação. A [Tab. 1](#) resume os estudos numéricos sobre a cinética de termodegradação utilizando modelos de duas etapas na pirólise não-isotérmica e isotérmica da biomassa.

Tabela 1: Resumo da aplicação do modelo de torrefação em dois passos reacionais.

(Continua)

Matéria prima	Equipamento	Condições de Torrefação	Contribuições	Ref.
Faia, salgueiro, larício e palha	TGA Pyris 6 Perkin-Elmer	Amostra: 2–10 mg Isotérmico Temperatura: 230–300°C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (20 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime isotérmico).	INS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b, 2006d)
Faia, salgueiro, larício e palha	TGA Pyris 6 Perkin-Elmer	Amostra: 2–10 mg Isotérmico Temperatura: 230–300°C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (20 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime isotérmico); Composição elementar do material volátil; Composição elementar do material sólido; Espécies químicas volatilizadas.	BATES;GHONIEM, 2012a)
Celulose, Xilana e Lignina	TGA-DSC 111 Setaram	Amostra: 4 mg Isotérmico Temperatura: 220–300°C Taxa de aquecimento: 10 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (20 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime isotérmico); Composição elementar do material volátil; Espécies químicas volatilizadas.	DCQUET et al., 2014c;T. et al., 2014)
<i>Pinus sylvestris</i>	TGA 209 F3 NETZSCH	Amostra: 3–5 mg Isotérmico Temperatura: 200–300°C Taxa de aquecimento: 20 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (40 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime isotérmico); HHV.	(SHANG et al., 2014b)
Celulose, Xilana e Lignina	TG/DTA Diamond PerkinElmer	Amostra: 10 mg Isotérmico Temperatura: 200–300°C Taxa de aquecimento: 20 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (100 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime isotérmico).	(CHEN et al., 2021c)
<i>Eucalyptus grandis</i>	TGA SDT Q600 TA Instruments	Amostra: 15 mg Isotérmico e não isotérmico Temperatura: 210–290°C Taxa de aquecimento: 5 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (50 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime de aquecimento e isotérmico); Composição elementar do material sólido; HHV.	(SILVEIRA et al., 2021b)

Tabela 1: Resumo da aplicação do modelo de torrefação em dois passos reacionais.

(Continuação)

Matéria prima	Equipamento	Condições de Torrefação	Contribuições	Ref.
Alamo	TGA PerkinElmer	Amostra: 4–5 mg Isotérmico e não isotérmico Temperatura: 225–300 °C Taxa de aquecimento: 20 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (60 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime de aquecimento e isotérmico); Composição elementar do material sólido; Composição elementar do material volátil; Espécies químicas volatilizadas; HHV.	(CHAI et al., 2021a)
Caroços de azeitona triturados	TGA Q500 TA Instruments	Amostra: 5 mg Isotérmico e não isotérmico Temperatura: 200–300 °C Taxa de aquecimento: 20 °C min ⁻¹ Inerte e oxidativo: (60 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime de aquecimento e isotérmico, em meio oxidativo);	SORIA-VERDUGO et al., 2022a)
Sementes de pequi com e sem extrativos	TGA SDT Q600 TA Instruments	Amostra: 5 mg Isotérmico e não isotérmico Temperatura: 200–300 °C Taxa de aquecimento: 7–15 °C min ⁻¹ Inerte: N ₂ (50 ml min ⁻¹)	Análise numérica: SY (regime de aquecimento e isotérmico); Composição elementar do material sólido; Composição elementar do material volátil; Percentual de cinzas no material sólido; HHV.	Presente trabalho

O modelo de cinética de torrefação de dois passos reacionais é amplamente reconhecido por sua capacidade de descrever com precisão os processos de decomposição térmica de biomassa. Esse modelo destaca-se por considerar a decomposição das hemiceluloses como a etapa inicial rápida, seguida por uma reação mais lenta envolvendo a decomposição da celulose e a carbonização secundária dos fragmentos de hemiceluloses (BLASI; LANZETTA, 1997; BRANCA; DI BLASI, 2003). Esta abordagem fornece recomendações valiosas para otimização de condições industriais de torrefação (PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006a, 2006d). A capacidade do modelo de prever as taxas de liberação e as composições dos voláteis utilizando nove componentes identificáveis permite uma previsão precisa da composição do produto sólido por meio de balanços elementares. As predições do modelo têm se mostrado consistentes com os resultados experimentais publicados, reforçando sua robustez e precisão (BATES; GHONIEM, 2012).

Acerca da torrefação de faia, o modelo descreve as contribuições somativas dos três principais constituintes até 250°C. Em temperaturas mais elevadas, de 280°C e 300°C, observam-se interações entre a celulose e os outros constituintes, que são consideradas por meio de um fator empírico relacionado à taxa de decomposição da celulose. O modelo conseguiu reproduzir bem os experimentos, demonstrando a influência de cada constituinte nos rendimentos da torrefação (NOCQUET et al., 2014c; T. et al., 2014). O modelo foi capaz de prever o rendimento em massa da torrefação utilizando parâmetros como a temperatura do reator, a taxa de alimentação da biomassa e dados cinéticos derivados da TGA. Quando combinado com resultados de um reator de torrefação em escala laboratorial, que mediu o HHV e a perda de massa a várias temperaturas. O modelo previu com precisão o HHV das lascas de madeira torrefadas (SHANG et al., 2014).

A otimização por enxame de partículas (PSO) foi empregada para ajustar a cinética de torrefação isotérmica em duas etapas para celulose, hemiceluloses e lignina, enquanto o TG-FTIR analisou os gases envolvidos no processo (CHEN et al., 2021). Para os autores, modelo elucidou com sucesso os mecanismos detalhados de termodegradação dos componentes, proporcionando uma compreensão mais profunda do processo. Um mecanismo de reação em duas etapas descreve adequadamente a torrefação inerte, enquanto um mecanismo de três etapas é necessário para a torrefação oxidativa (SORIA-VERDUGO et al., 2022). O mecanismo de três etapas previu a perda de massa com erros abaixo de 2,0% para caroços de azeitona e alinhou-se bem com a análise cinética não isotérmica (SORIA-VERDUGO et al., 2022).

Silveira et al. (2021b) avaliaram a degradação térmica de *Eucalyptus grandis* sob diferentes condições de torrefação, utilizando análise TG-FTIR e modelagem numérica. O modelo cinético, que incorporou dados de TG e análise elementar, descreveu a reação em duas etapas. Os dados de TG-FTIR validaram o modelo, que avaliou a distribuição de pseudocomponentes sólidos e voláteis, previu a composição elementar sólida, a devolatilização e estimou o HHV do material sólido (SILVEIRA et al., 2021b). Além disso, modelos cinéticos e termoquímicos desenvolvidos para a torrefação de madeira de *Populus* ajustaram-se bem aos dados experimentais da TGA (CHAI et al., 2021a). O modelo descreveu a evolução dos produtos voláteis e sólidos da torrefação por meio de componentes químicos identificáveis e composição elementar, demonstrando sua eficácia e precisão

A presente pesquisa busca expandir estudos anteriores sobre resíduos das sementes de pequi *in natura* (PS) e das sementes sem extrativos (PSWE) (BARCELO et al., 2023; GHESTI et al., 2022; SILVEIRA et al., 2024), avaliando a influência da remoção de extrativos no comportamento cinético. Notavelmente, a [Tab. 1](#) destaca a ausência de estudos anteriores que tenham explorado a avaliação “Waste-to-Energy” (WtE) de PSWE em relação à modelagem cinética por meio da torrefação. Além disso, um número limitado de trabalhos integrou o modelo de reação em dois estágios para a predição de composição elementar e análise imediata (cinzas), a fim de avaliar a influência da torrefação nesses materiais.

4. MATERIAOL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima e caracterização química

A estrutura de investigação é representada na [Fig. 1](#). O fruto do pequi foi obtido na zona agroindustrial composta por agricultores familiares do bioma Cerrado (Empório do Cerrado), localizada no estado de Goiás, Brasil central ([Fig. 1a](#)). O processamento do fruto do pequi envolveu a remoção dos pirênios (polpa e semente), e da casca fibrosa (exocarpo). O endocarpo, PS, foi então separado após o consumo da polpa amarela comestível ([Fig. 1b](#)).

A remoção dos extrativos foi realizada de acordo com pesquisas anteriores (GHESTI et al., 2022). Inicialmente, o PS foi coletado após a extração da polpa. A semente foi então submetida à extração por solvente usando etanol em um sistema Soxhlet para obtenção de PSWE, seguindo as Normas e Métodos TAPPI (T 204 om-88) com algumas modificações, conforme apresentado por Ghesti et al. (2022b). Porções de dez gramas de PS foram expostas

à extração do solvente por 24 h, com o solvente renovado a cada seis horas, conforme detalhado no estudo referenciado. A diferença de peso entre as amostras PSWE e PS foi utilizada para quantificar os extrativos. As amostras foram secas em estufa a 105°C por 24h, posteriormente foram moídas em um moinho de facas, e passaram por peneiras de ensaio de mesh 80 a 100.

Para a análise elementar, que inclui a medição do teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), um analisador Perkin Elmer foi usado seguindo os padrões ASTM E777-2008 e E778-2008. O teor de oxigênio (O) foi determinado pela diferença ($O = 100 - C - H - N - \text{cinzas}$). A avaliação do teor de matéria volátil (VM) e cinzas seguiu as normas ISO 18123-2015 e 18122-2015, respectivamente. O teor de carbono fixo (FC) foi obtido subtraindo-se VM e cinzas de 100 ($FC = 100 - VM - \text{cinzas}$). A razão de combustível (FR) foi calculada como a razão entre carbono fixo e matéria volátil ($FR = FC / VM$).

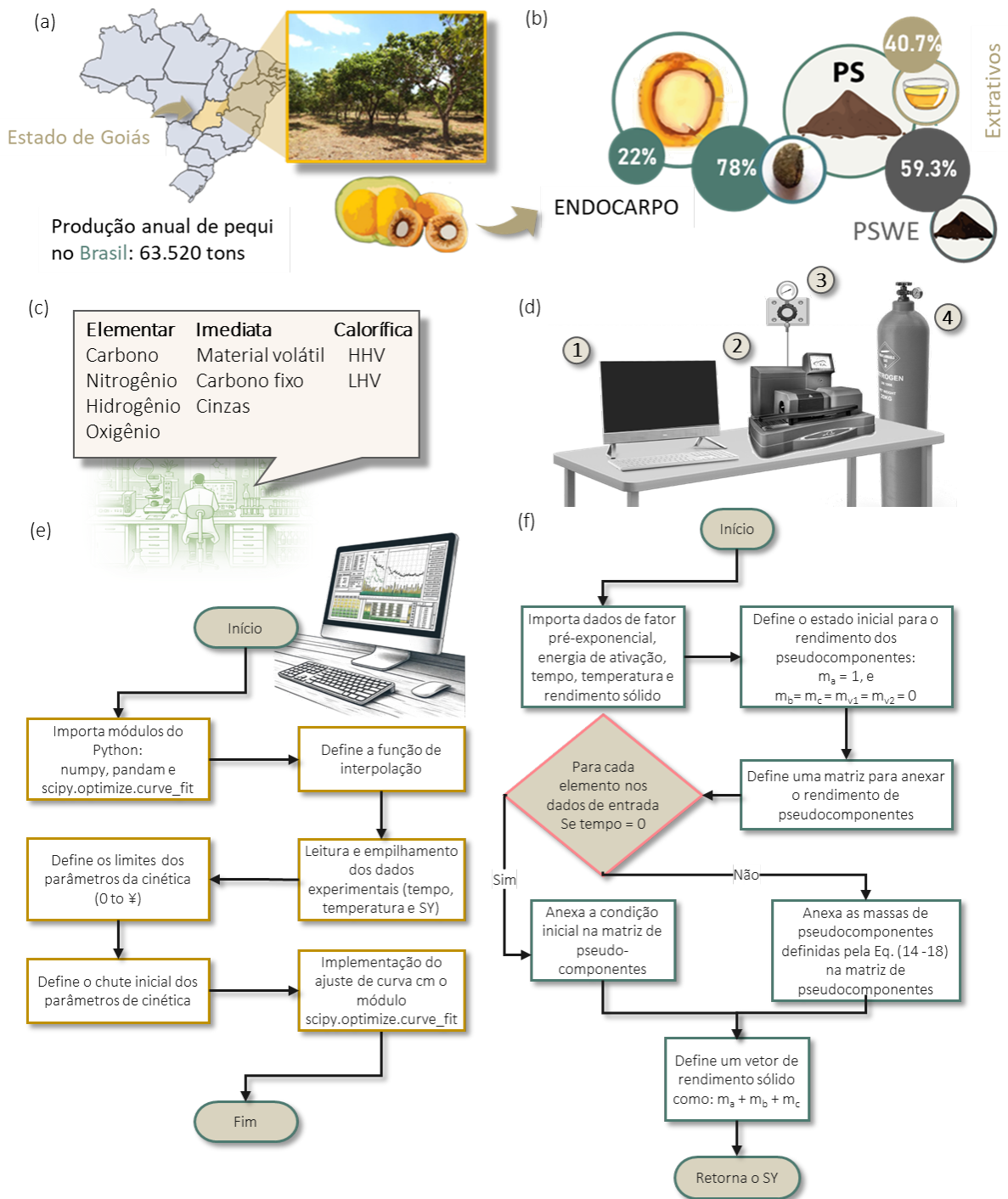


Figura 1: A estrutura do estudo. (a) Mapa do Brasil destacando o estado de Goiás e a fazenda de produção de pequi. (b) Diagrama das sementes de pequi e das sementes de pequi, sem determinação e proporções de extração. (c) Análise química de produtos brutos e torrados. (d) Esquema geral do sistema experimental. 1) Sistema de controle de equipamentos e aquisição de dados (software OMNIC® e Qseries®). 2) equipamento termocientífico TGA, 3) rotâmetro de controle de gás, 4) cilindro N₂. Pequi Fluxograma do procedimento computacional representando o (e) algoritmo principal (f) e o algoritmo da função de interpolação.

As Eq. (1) e (2) foram utilizadas para determinar o HHV e os poderes caloríficos inferiores (LHV) para as sementes *in natura* e torrefadas (SILVEIRA et al., 2021d). Os cálculos

consideram as porcentagens de massa de C, H e O em uma base seca e livre de cinzas. Os dados de caracterização da matéria-prima bruta estão apresentados na [Tab. \(1\)](#).

$$\text{HHV} = -1.3675 + 0.3137 \times \text{C} + 0.7009 \times \text{H} - 0.0318 \times \text{O} \quad (1)$$

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 0.2183 \times \text{H} \quad (2)$$

Tabela 2: Análise do PS e PSWE, e composição química imediata (material volátil, carbono fixo, e percentual de cinzas em massa seca), composição elementar (percentual de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio em peso), e poder calorífico superior (MJ kg^{-1}).

Matéria-prima	PS	PSWE	Padrão
Análise imediata (% em peso)			
Cinzas	2,22±0,06	2,84±0,13	Normas ISO (18123-2015 e 18122-2015, respectivamente). O FC foi determinado por diferença (FC = 100 – VM – cinzas).
FC	15,94±0,2	23,65±0,2	
VM	81,84±0,1	73,52±0,03	
Umidade	25,32±0,2	0,00±0,0	
FR	0,19±0,02	0,32±0,03	
Análise elementar (% em peso)			
C	54,17±0,2	43,51±0,06	Normas ASTM E777/2008 e E778/2008. O teor foi calculado por diferença (O = 100 – C – H – N – cinzas).
H	8,32±0,07	6,36±0,02	
N	2,24±0,25	4,21±0,30	
O	35,28±0,01	45,93±0,34	
Fórmula química	$\text{CH}_{1.83}\text{O}_{0.89}\text{N}_{0.03}$	$\text{CH}_{1.74}\text{O}_{0.79}\text{N}_{0.08}$	
Análise calorimétrica (MJ kg^{-1})			
HHV*	22,57±0,14	18,19±0,14	
LHV*	22,08±0,22	17,28±0,14	

*Calculado pelas [Eqs. \(2\)](#) e [\(3\)](#).

4.2 Análise experimental da torrefação

A torrefação dos resíduos brutos de PS e PSWE foi realizada utilizando equipamento de analisador termogravimétrico. A configuração da torrefação ([Fig. 1d](#)) compreendia um sistema de computador para controle de processamento de dados, um analisador térmico (SDT Q600 TA), um cilindro de nitrogênio e um rotâmetro para controle de fluxo de gás. A análise termogravimétrica foi realizada para coletar dados sobre as alterações de massa ao longo do tempo e intensidades de tratamento, considerando a duração do tratamento, a temperatura final e a taxa de aquecimento.

As condições experimentais padrão para a torrefação foram utilizadas com base na revisão da literatura ([Tab. 1](#)). Amostras de 5 mg, em cadinhos de alumina, foram aquecidas a

uma taxa linear de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) até 105°C , e mantidas por 20 minutos para garantir a remoção da umidade. Uma atmosfera livre de oxigênio foi mantida usando gás nitrogênio ($> 99,99 \text{ vol}\%$) a uma taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} durante a torrefação. Após a fase de secagem, duas taxas de aquecimento ($7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$) foram aplicadas até que as temperaturas atingissem 200°C , 250°C e 300°C , representando torrefação leve, moderada e severa, respectivamente. Posteriormente, as amostras foram tratadas com isotermas de 20, 40 e 60 minutos, para cada temperatura aplicada.

A degradação térmica foi avaliada dinamicamente ao longo do tempo t para três diferentes tempos de isotermas e temperaturas de tratamento T , comparando a massa seca antes da torrefação w_0 com massa durante a torrefação $w_i(t)$. Portanto, o rendimento sólido experimental ($Y_{exp}^{(T)}(t)$) foi determinado de acordo com a Eq. (3).

$$Y_{exp}^{(T)}(t) = \frac{w_i(t)}{w_0} \times 100 \quad (3)$$

4.3 Modelo de cinética

O modelo cinético de torrefação de abordagem em três estágios foi desenvolvido com base em estudos anteriores (SILVEIRA et al., 2018a, 2021b). Este método é baseado no modelo de reação em dois passos consecutivos proposto por Di Blasi e Lanzetta (1997). O método foi escolhido por sua facilidade de uso e capacidade de prever a degradação térmica da biomassa sob diferentes condições operacionais, como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência e tamanho das partículas (BACH et al., 2016; BATES; GHONIEM, 2012; CHEW et al., 2016; GUL et al., 2017; KHAZRAIE SHOULAIFAR et al., 2016; NGUYEN et al., 2020; NOCQUET et al., 2014a; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006b; REN et al., 2013; SHANG et al., 2013, 2014), bem como a atmosfera do reator, seja inerte ou parcialmente oxidativa (GALVÃO et al., 2020; SORIA-VERDUGO et al., 2022).

A análise utilizada é comumente empregada em diversas amostras de biomassa e pode ser utilizado para espécies individuais (CHAI et al., 2021c; SILVEIRA et al., 2021d), para mistura entre várias espécies (SILVEIRA et al., 2023), ou para macro-componentes isolados da biomassa (CHEN et al., 2021). Este estudo avaliou o desempenho do modelo, determinando cinética de perda de massa para diferentes rampas de aquecimento simultaneamente em ambos os regimes, de aquecimento e isotérmico da torrefação do PS e PSWE.

O modelo de cinética de dois passos reacionais (Eq. 4) foi previamente validado (SILVEIRA et al., 2021d, 2022). O primeiro passo envolve a conversão de hemiceluloses em voláteis leves e a remoção de extrativos (BRANCA; DI BLASI, 2003), representado pela decomposição de A em B , levando à emissão de v_1 . O segundo passo é caracterizado pela transformação de B em C , liberando v_2 , correspondendo à quebra das hemiceluloses restantes, celulose e lignina (BRANCA; DI BLASI, 2003).

O pseudocomponente A é igualado à matéria-prima da biomassa (100% da amostra SY) no início do processo ($t = 0$). A taxa cinética k_i (min^{-1} , $i = 1, 2, v_1, v_2$), conforme a lei de Arrhenius, calculada usando a Eq. (5), definida por um fator pré-exponencial $A_{0,i}$ (s^{-1}), uma energia de ativação $E_{a,i}$ (J mol^{-1}), uma temperatura T (K), e a constante universal dos gases R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (DI BLASI; LANZETTA, 1997; SILVEIRA et al., 2018d).



$$k_i = A_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (5)$$

Na abordagem, o material volátil é descrito pela soma de v_1 e v_2 (BATES; GHONIEM, 2012; BLASI; LANZETTA, 1997; SILVEIRA et al., 2021d), e o rendimento sólido total é expresso pela soma das massas de A , B e C (BLASI; LANZETTA, 1997; SILVEIRA et al., 2022). As Eqs. (6–10) descrevem o modelo de evolução dos pseudocomponentes ao longo do tempo, em que r_i e m_i ($i = A, B, C, v_1$ e v_2) são as taxas de líquidas de conversão de massa e a massa dos pseudocomponentes, respectivamente.

$$r_A = \frac{dm_A(t)}{dt} = -(k_1 + k_{v_1})m_A(t) \quad (6)$$

$$r_B = \frac{dm_B(t)}{dt} = k_1m_A(t) - (k_2 + k_{v_2})m_B(t) \quad (7)$$

$$r_C = \frac{dm_C(t)}{dt} = k_2m_B(t) \quad (8)$$

$$r_{v_1} = \frac{dm_{v_1}(t)}{dt} = k_{v_1}m_A(t) \quad (9)$$

$$r_{v_2} = \frac{dm_{v_2}(t)}{dt} = k_{v_2}m_B(t) \quad (10)$$

O método de Euler implícito foi usado para reformular as Eqs. (6–10). Esta abordagem segue uma aproximação semelhante à descrita por Yang, Yang e LIU (2023). Com essa reformulação, foram obtidas as Eqs. (11–15), para descrever a massa dos pseudocomponentes através de uma combinação linear das massas m_i nos tempos t e $t + \delta t$.

$$\frac{m_A(t + \delta t) - m_A(t)}{\delta t} = -(k_1 + k_{v_1})m_A(t + \delta t) \quad (11)$$

$$\frac{m_B(t + \delta t) - m_B(t)}{\delta t} = k_1m_A(t + \delta t) - (k_2 + k_{v_2})m_B(t + \delta t) \quad (12)$$

$$\frac{m_C(t + \delta t) - m_C(t)}{\delta t} = k_2m_B(t + \delta t) \quad (13)$$

$$\frac{m_{v_1}(t + \delta t) - m_{v_1}(t)}{\delta t} = k_{v_1}m_A(t + \delta t) \quad (14)$$

$$\frac{m_{v_2}(t + \delta t) - m_{v_2}(t)}{\delta t} = k_{v_2}m_B(t + \delta t) \quad (15)$$

Denotando $m_i^{(j+1)}$ como $m_i(t + \delta t)$, m_i^j como $m_i(t)$, e δt como $t^{(j+1)} - t^j$, onde i pertence ao conjunto $\{A, B, C, v_1, v_2\}$, e j é o número da iteração onde as massas são definidas. O sistema de equações diferenciais pode ser escrito em uma forma discreta, conforme apresentado nas Eqs. (16–20).

$$m_A^{j+1} = \frac{m_A^j}{1 + [(t^{j+1} - t^j)(k_1 + k_{v_1})]} \quad (16)$$

$$m_B^{j+1} = \frac{m_B^j + [(t^{j+1} - t^j)k_1m_A^{j+1}]}{1 + [(t^{j+1} - t^j)(k_2 + k_{v_2})]} \quad (17)$$

$$m_C^{j+1} = m_C^j + [(t^{j+1} - t^j)k_2m_B^{j+1}] \quad (18)$$

$$m_{v_1}^{j+1} = m_{v_1}^j + [(t^{j+1} - t^j)k_{v_1}m_A^{j+1}] \quad (19)$$

$$m_{v_2}^{j+1} = m_{v_2}^j + [(t^{j+1} - t^j)k_{v_2}m_B^{j+1}] \quad (20)$$

Empilhando os dados experimentais de tempo, temperatura e rendimento

termogravimétrico, e aplicando a condição inicial ($m_A = 1$, $m_B = m_C = m_{v1} = m_{v2} = 0$) (Fig. 1e), os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação foram calculados usando um método de região de confiança (Fig. 1f). Este método é implementado na função *curve_fit*, função de otimização da biblioteca *SciPy* (VIRTANEN et al., 2020).

4.4 Predição da composição do material sólido

A predição da composição elemental C, H, N, O, e do conteúdo de cinzas do material sólido de PS e PSWE, resultante do processo de torrefação, foi realizada com base no método proposto e validado por Bates e Ghoniem (2012b). Como sugerido pelos autores, o processo de reação de formação e decomposição dos pseudocomponentes sólidos pode ser modelado pelas Eqs. (16–17). A abordagem permite a reestruturação das duas etapas de reação descritas na Eq. (5) em termos da fração de massa instantânea dos pseudocomponentes (β , ν , γ , e ϵ).



$$\beta = \frac{r_{B,1}}{-r_{A,1}} = \frac{k_B m_A}{(k_B + K_{v1}) m_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_{v1}} \quad (23)$$

$$\nu = \frac{r_{v1,1}}{-r_{A,1}} = \frac{k_{v1} m_A}{(k_B + K_{v1}) m_A} = \frac{k_{v1}}{k_1 + k_{v1}} \quad (24)$$

$$\gamma = \frac{r_{C,1}}{-r_{B,2}} = \frac{k_C m_B}{(k_C + K_{v2}) m_B} = \frac{k_2}{k_2 + k_{v2}} \quad (25)$$

$$\epsilon = \frac{r_{v2,1}}{-r_{B,2}} = \frac{k_{v2} m_B}{(k_C + K_{v2}) m_B} = \frac{k_{v2}}{k_2 + k_{v2}} \quad (26)$$

A fração de massa instantânea dos pseudocomponentes (Eqs. 21–22) foi definida pela razão entre as taxas de formação dos produtos e a taxa de decomposição dos reagentes (r_i^j), em que i representa os pseudocomponentes (A , B , C , v_1 e v_2) e j denota a etapa de reação na qual os componentes pseudo são avaliados (1 ou 2) (BACH et al., 2016; BATES; GHONIEM, 2012; GUL et al., 2017).

Uma análise da composição elemental dos pseudocomponentes sólidos (A , B e C) foi realizada para prever a composição elemental do material torrefado e as proporções de cinzas. Essa predição envolveu a realização de um balanço de massa entre os componentes que migram

de A para B e v_1 na primeira etapa da reação, e de B para C e v_2 na segunda etapa (BATES; GHONIEM, 2012; GUL et al., 2017). Portanto, a composição elementar e o conteúdo de cinzas de B e C podem ser definidos como uma função das frações de massa instantâneas, e os componentes de A , v_1 e v_2 (Eqs. 27 e 28), em que $Y_{i,j}$ é o rendimento do pseudocomponente i (A , B , C , v_1 e v_2) composto de j (C, H, N, O e cinzas) (BACH et al., 2016; BATES; GHONIEM, 2012; GUL et al., 2017).

$$Y_{j,B} = \frac{Y_{j,A} - \upsilon Y_{j,v1}}{\beta} \quad (27)$$

$$Y_{j,C} = \frac{Y_{j,B} - \epsilon Y_{j,v2}}{\gamma} \quad (28)$$

As composições elementares e as proporções de cinzas de A , v_1 e v_2 foram modeladas como constantes independentes do tempo ou da temperatura (BATES; GHONIEM, 2012; GUL et al., 2017; SILVEIRA et al., 2021d). Esta abordagem resultou em uma solução discreta para as Eqs. (27) e (28).

4.5 Predição da composição do material volátil

Na literatura, é comum empregar a hipótese simplificadora de que a composição elementar dos pseudocomponentes voláteis (v_1 e v_2) não varia em função do tempo ou da temperatura, permanecendo constante durante todo o processo de torrefação (BATES; GHONIEM, 2012; CHAI et al., 2021c; HASELI, 2018; LIN et al., 2019; SILVEIRA et al., 2021d). Assim, um sistema linear de equações (Eq. 29) foi proposto para descrever o balanço de massa dos componentes elementares do material volátil, conforme definido experimentalmente e numericamente.

$$\begin{bmatrix} Y_{v1}^1 & Y_{v2}^1 \\ Y_{v1}^2 & Y_{v2}^2 \\ \vdots & \vdots \\ Y_{v1}^n & Y_{v2}^n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y_{v1}^C & Y_{v1}^H & Y_{v1}^N & Y_{v1}^O \\ Y_{v2}^C & Y_{v2}^H & Y_{v2}^N & Y_{v2}^O \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Y_1^C & Y_1^H & Y_1^N & Y_1^O \\ Y_2^C & Y_2^H & Y_2^N & Y_2^O \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ Y_n^C & Y_n^H & Y_n^N & Y_n^O \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (29)$$

O sistema linear apresentado na Eq. (29) é da forma $A \times x - B = 0$, em que A é a

matriz dos pseudocomponentes voláteis compostos pela fração de massa (Y_i^j) dos pseudocomponentes ($i = v_1, v_2$) para as simulações numéricas realizadas ($j = 1, 2, \dots, n$). B é a matriz da composição elementar do material volátil (Y_i^j , para $i = 1, 2, \dots, n$, e $j = C, H, N, O$), definida experimentalmente e determinada indiretamente por um balanço de massa entre as frações de massa do material bruto e torrefado. Por fim, x é a matriz alvo, armazenando as informações da composição elementar dos pseudocomponentes voláteis v_1 e v_2 , com seus valores obtidos por meio de um algoritmo de minimização do sistema linear proposto (Eq. 29) usando a função *minimize* nativa da biblioteca *SciPy* implementada em *Python* (VIRTANEN et al., 2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimentos termogravimétricos do PS e PSWE

Reconhecendo que a temperatura de tratamento e o tempo de residência são os dois principais fatores na torrefação, as Figs. 2(a–d) apresentam as curvas PS e PSWE e seus contornos bidimensionais correspondentes para o SY experimental (Eq. 03). Além disso, as Figs. 2(e–f) ilustram as diferenças no comportamento de degradação térmica promovido por taxas de aquecimento de 7 e 15°C min⁻¹ para PS e PSWE. Após a secagem, as curvas SY foram normalizadas a 110°C para garantir a convergência numérica e a clara legibilidade da região não isotérmica através do processo de degradação. A Fig. (3) apresenta as curvas e os contornos bidimensionais correspondentes para o DTG (% min⁻¹), fornecendo informações adicionais sobre os efeitos da remoção de extrativos antes da torrefação, bem como os processos de conversão não isotérmicos e isotérmicos.

PS e PSWE não apresentaram diferenças significativas em estabilidades térmicas, com a degradação começando aproximadamente aos 7 min (≈ 165 °C) para as amostras de PS e aos 9 min (≈ 170 °C) para o PSWE (Figs. 2a e 2c). Como mostrado nos contornos 2D (Figs. 2b e 2d, e Figs. 3b e 3d), nos primeiros 10 min de tratamento, correspondendo a 180°C, um perfil de degradação semelhante é observado para PS e PSWE, com perda de massa relatada de $\approx 2,2$ %. Os resultados estão alinhados com pesquisas anteriores sobre biomassa lignocelulósicas, como resíduos florestais urbanos (SILVEIRA et al., 2023, 2023), resíduos de madeira de construção (BARBOSA et al., 2024), madeira de eucalipto e pinus (CANDELIER et al., 2016), e choupo (CHAI et al., 2021b), indicando que a degradação da amostra começa por volta de 170–180°C.

Através da torrefação, elevar a temperatura do processo aumenta a liberação de voláteis devido à perda de umidade e à quebra de compostos de baixo peso molecular, principalmente hemiceluloses (SILVEIRA et al., 2023). O SY para o PS variou entre 82,47% e 45,55%, enquanto o PSWE apresentou valores ligeiramente mais altos, entre 89,85% e 46,02% (Tab. 5).

Silveira et al. (2024) avaliaram a torrefação de PS aplicando uma macro-TGA em amostras de 3g. Os autores observaram limitações de transferência de calor e massa durante a torrefação das amostras, apresentando maior SY (95,54–56,2% para PS e 95,05–53,46% para PSWE). Os resultados também estão alinhados com a literatura sobre a torrefação de sementes de frutas, com faixas de SY de 95,72% a 44,06% para abacate, 96,96% a 37,94% para manga, e 96,16% a 47,36% para lichia (DYJAKON et al., 2022). Além disso, a torrefação de sementes de *Jatropha* desengorduradas a temperaturas entre 200°C e 300°C por 60 minutos resultou em uma faixa de rendimento sólido de 94,47% a 63,46% (GAN et al., 2019).

As Figs. 2(b), 2(d) apresentam claramente a influência da remoção de extrativos após 180°C (10 min). Como pode ser visto, a matéria-prima PS começa sua degradação mais cedo devido à volatilização do conteúdo extrativo. Essa degradação posterior corresponde a uma mudança para a direita dos perfis de SY do PSWE (Fig. 2f).

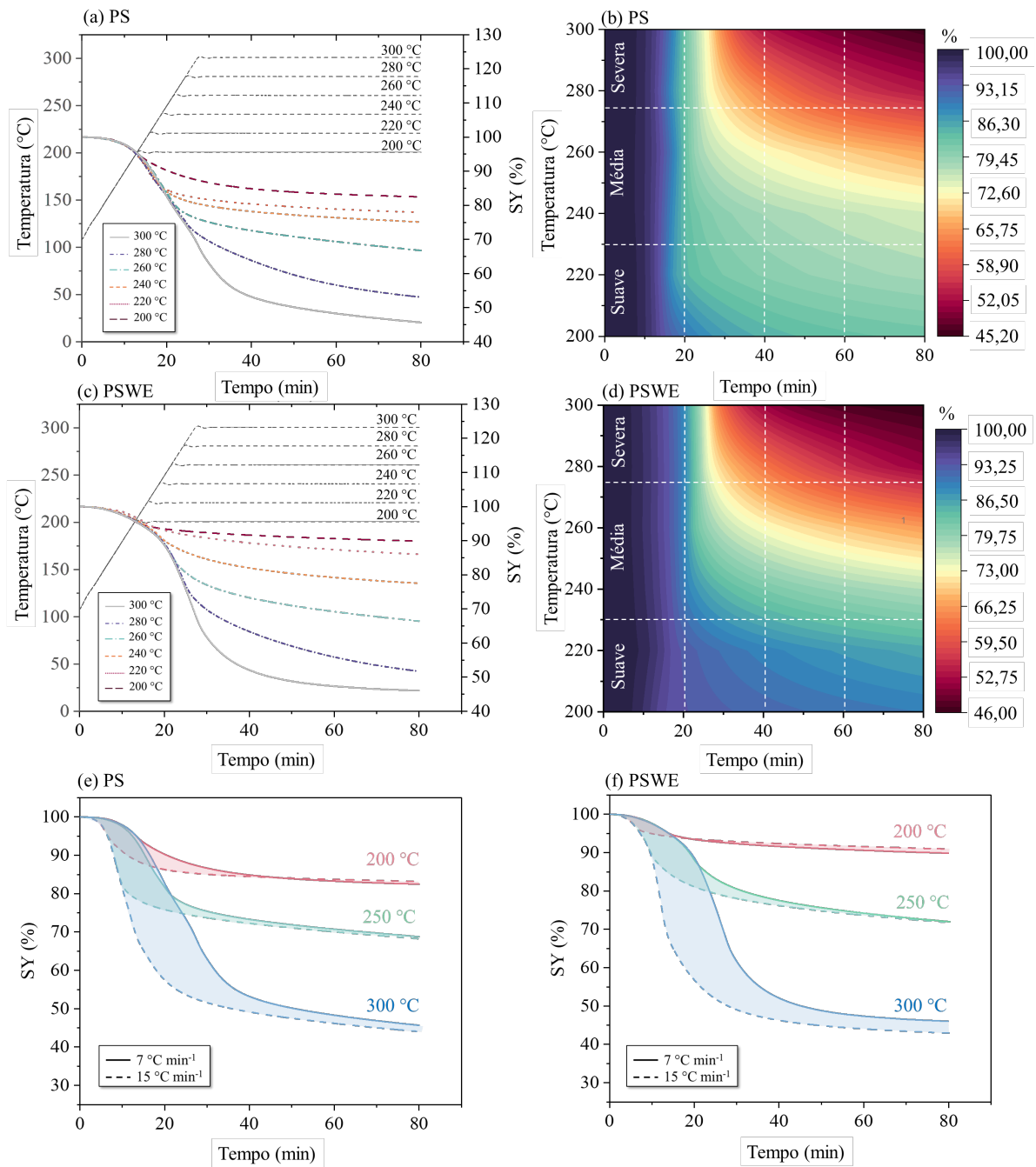


Figura 2: Curvas TG e contornos 2D para o rendimento sólido das (a, b) sementes de pequi - PS, e das (c, d) sementes de pequi sem extrativos PSWE contemplando os dados não isotérmicos e isotérmicos. As indicações de temperatura do gráfico de contorno (eixo y) são atribuídas à temperatura final de tratamento e ao SY. Rendimentos sólidos considerando 7 e 15 °C min⁻¹ para PS (e) e PSWE (f) SY de PS e PSWE para comparação.

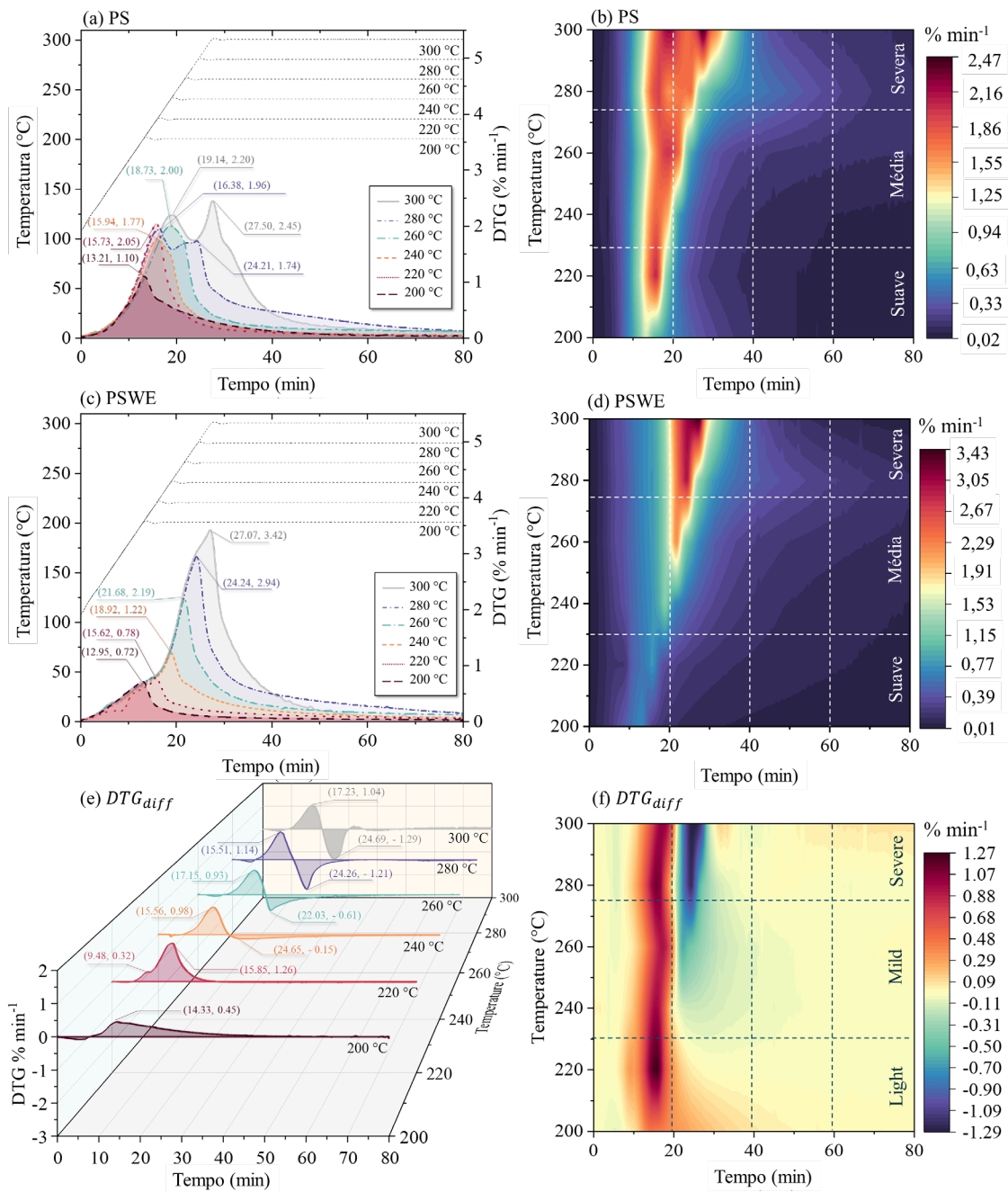


Figura 3: (a) e (c) Curvas DTG e (b) e (d) contornos 2D para PS e PSWE. (e) Curvas e (f) contorno 2D para DTG_{diff} .

Em relação ao efeito das taxas de aquecimento na torrefação, as Figs. 2(e) e 2(f) mostram o rendimento sólido final com pequenas diferenças, alinhando com resultados anteriores para biomassa lignocelulósicas (madeira de álamo e eucalipto) (SILVEIRA et al., 2018b, 2019, 2020). Foi observada uma disparidade notável entre 7°C e 15°C min⁻¹ durante o período de conversão entre 10–40 min (região não isotérmica), destacando a importância de considerar ambas as regiões, não isotérmicas e isotérmicas, na modelagem numérica da

torrefação. O PS exibiu maior disparidade do que o PSWE para torrefação leve e moderada (200–250°C) entre as taxas de aquecimento, o que pode estar ligado à remoção de extrativos ocorrendo dentro desta faixa de tempo. No entanto, foi observado comportamento semelhante ao considerar ambas as taxas de aquecimento (7–15°C min⁻¹) para torrefação severa de PS e PSWE.

A Fig. 2(f) evidencia que a remoção de extrativos influenciou principalmente o SY final da torrefação leve (200–220°C), com pequena diferença para a torrefação moderada (240°C) e diferença menor para o tratamento severo (260–300°C). Essa observação é importante, pois a remoção de extrativos não diminuiu significativamente os rendimentos para a torrefação severa, sugerindo o potencial para a remoção dos compostos extrativos para aplicações químicas ou bioquímicas sem afetar notavelmente o rendimento do biocarvão. Os perfis DTG Figs. 3(a) e 3(c) e contornos nas Figs. 3(b) e 3(d) evidenciam essa influência dentro de uma região entre 10–30 min.

As Figs. 3(e) e 3(f) apresentam as curvas e contornos 2D para DTG_{diff}, permitindo identificar as regiões onde a conversão foi diferente para PS e PSWE. Em relação aos contornos entre 10–20 min de tratamento, eles apresentam uma conversão precoce ocorrendo para PS. Após 20 min de tratamento, dois comportamentos distintos são evidenciados para temperaturas entre 200–240°C e 260–300°C considerando o DTG de PS (Fig. 3a e 3b), enquanto um comportamento distinto é notado para PSWE (Fig. 3c e 3d). Os tratamentos PS entre 200–240°C apresentam um único pico de conversão em que os valores máximos de DTG foram de 13,21, 15,73 e 15,94 % min⁻¹, com 1,10, 2,05 e 1,77 % min⁻¹.

O PSWE também apresentou único pico de conversão nesta faixa de temperatura, com picos de DTG máximo mais baixos (0,72, 0,78 e 1,22 % min⁻¹) e mais precoces, caracterizando a remoção prévia de extrativos. Dentro dos primeiros 20 min, os tratamentos a 200, 220 e 240°C atingiram temperaturas isotérmicas. Em contraste, os tratamentos a 260, 280 e 300°C ainda estavam na fase de aquecimento não isotérmico, em torno de 250 °C, indicando que ocorre uma degradação significativa nesta fase e deve ser considerada na modelagem numérica.

Ao observar os tratamentos de PS, a amostra tratada a 260°C exibiu uma região de transição caracterizada por um pico mais amplo com DTG semelhante aos observados a 220°C e 240°C, correspondente a 2,0 % min⁻¹ (Fig. 3a). Em contraste, os tratamentos de PS a 280°C e 300°C exibiram dois picos de conversão distintos. O tratamento a 280°C apresentou picos em

16,38 min (225°C, 1,96 % min⁻¹) e 24,21 min (278°C, 1,74 % min⁻¹), enquanto o tratamento a 300°C apresentou picos em 19,14 min (243°C, 2,20 % min⁻¹) e 27,50 min (300°C, 2,45 % min⁻¹). Comparado com os tratamentos de PSWE a 280 e 300°C (Fig. 3b), é retratado um único pico máximo de DTG, com tempo de tratamento semelhante (\approx 24 e 27 min, correspondendo a 278 e 298°C) do segundo pico de PS, mas com maior conversão (2,94 e 3,42 % min⁻¹).

Mumbach et al. (2024) avaliaram a pirólise de resíduos de pequi, focando nos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e caracterização dos produtos. Ao analisar a curva DTG a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, eles identificaram três picos distintos, em aproximadamente 232°C, 276°C e 400°C, correspondendo à decomposição térmica de extrativos, hemiceluloses e celulose, respectivamente. Os resultados dos tratamentos de 280°C e 300°C são consistentes com descobertas anteriores (MUMBACH et al., 2024), em que o primeiro pico (decomposição de extrativos) ocorreu entre 225°C e 243°C, e o segundo pico (principalmente decomposição de hemiceluloses) apareceu entre 278°C e 300°C. Portanto, o primeiro pico DTG pode ser atribuído à remoção de extrativos e voláteis leves, ligados à degradação de hemiceluloses. O segundo pico corresponde à conversão de componentes que requerem temperaturas mais altas, como hemiceluloses restantes, celulose e lignina.

Estudos anteriores analisaram a composição de extrativos de pequi usando GC-MS, identificando mais de 95% de seus componentes como ácidos graxos insaturados (GUIMARÃES et al., 2022b). Como apresentado pelos autores, a estabilidade térmica e o comportamento desses ácidos graxos exibem quatro estágios significativos de decomposição. O primeiro estágio ocorre por volta de 268,62 °C com uma perda de massa de 77,81%, atribuída à degradação e/ou oxidação de ácidos graxos insaturados e carotenoides (GUIMARÃES et al., 2022b). A temperatura de degradação se alinha com a remoção de extrativos observada nas Figs. (2) e (3).

Nas Figs. 3(e) e 3(f), os perfis DTG_{diff} ($DTG_{PS} - DTG_{PSWE}$) de 260–300°C são caracterizados por taxas de conversão mais altas de DTG_{PS} para tempos de tratamento de até 20 min. Nesta mesma faixa de temperatura, para tempos de residência entre 20 e 25 minutos os valores do DTG_{PSWE} são mais elevados em relação aos do DTG_{PS} (Fig. 3f). Para tempos de residência acima de 25 minutos, foi observada uma diferença muito próxima de zero entre os valores de DTG para o PS e PSWE, (Fig. 3e), indicando que as principais diferenças entre as taxas de degradação das sementes com e sem extrativos se concentram na fase inicial do tratamento ($t < 25$ min).

5.2 Cinética de torrefação

As Figs. 4(a-d) mostram o ajuste entre os dados experimentais e os perfis obtidos numericamente para o rendimento sólido, considerando PS e PSWE, e taxas de aquecimento de 7 e 15 °C min⁻¹. Além disso, os parâmetros para o modelo cinético de torrefação usado para prever a termodegradação de sementes de pequi com e sem extrativos são apresentados na Tab. (3).

Tabela 3: Parâmetros cinéticos de torrefação para PS e PSWE.

	Mecanismo de reação	PS		PSWE	
		A_i (s ⁻¹)	E_{ai} (kJ mol ⁻¹)	A_i (s ⁻¹)	E_{ai} (kJ mol ⁻¹)
1º Passo reacional	k_1	56228	69.38	57135	71.84
	k_{v_1}	1981724	89.41	35535851	105.52
2º Passo reacional	k_2	79809420	119.88	1734049612	133.45
	k_{v_2}	8175872129	143.56	98108412748	153.92

A energia de ativação varia de 69,38 a 143,56 kJ mol⁻¹ para PS, e de 71,84 a 153,93 kJ mol⁻¹ para PSWE. O fator pré-exponencial varia de $5,62 \times 10^2$ a $8,18 \times 10^9$ para pequi com extrativos e de $5,71 \times 10^5$ a $9,81 \times 10^{10}$ para PSWE. Essas energias de ativação e fatores pré-exponenciais são consistentes com os valores relatados na literatura para torrefação, entre $6,10 \times 10^{-3}$ e 392 kJ mol⁻¹ para energia de ativação, e $2,29 \times 10^{-5}$ e $2,10 \times 10^{33}$ para o fator pré-exponencial (BATES; GHONIEM, 2012; JIANG et al., 2023; NOCQUET et al., 2014b; PRINS; PTASINSKI; JANSSEN, 2006c, 2006b; SHANG et al., 2014; SILVEIRA et al., 2021d).

A Tab. (3) indica que, para PS e PSWE, as energias de ativação na primeira etapa da reação (E_{a_1} e E_{av_1}) são menores que na segunda etapa (E_{a_2} e E_{av_2}). Consequentemente, a temperatura na qual o pseudocomponente v_1 começa a se formar é menor do que a temperatura necessária para a formação de v_2 . Esse comportamento está de acordo com a literatura sobre modelagem cinética de material lignocelulósico (CHAI et al., 2021d; DA SILVA et al., 2022; JIANG et al., 2023; SORIA-VERDUGO et al., 2022).

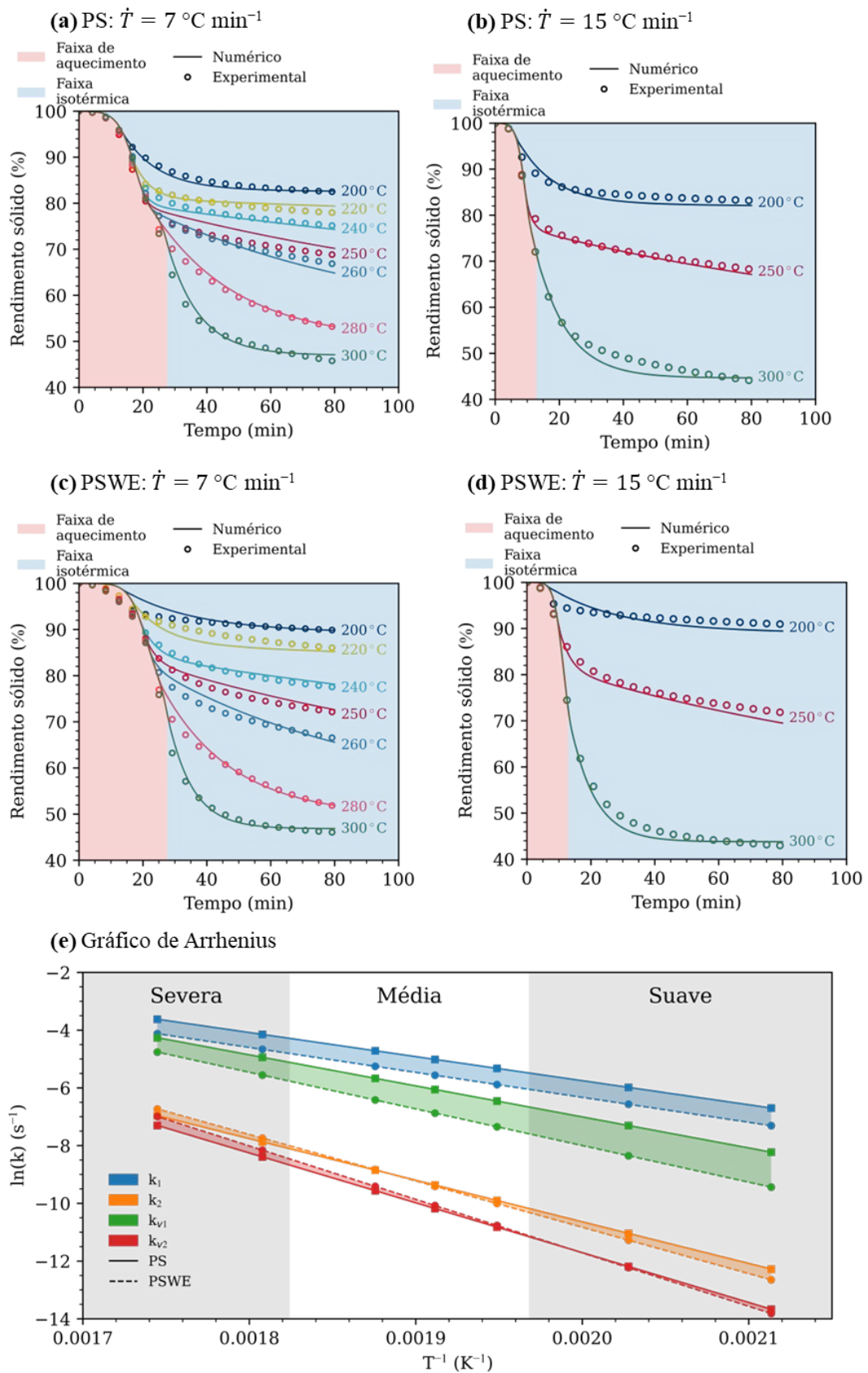


Figura 4: Rendimento sólido simulado (linhas) e experimental (pontos) de sementes de pequi com extrativos para taxa de aquecimento de 7 (a) e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1} \text{ (b)}$. Rendimento sólido simulado (linhas) e experimental (pontos) de sementes de pequi sem extrativos para taxa de aquecimento de 7 (c) e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1} \text{ (d)}$. Gráfico de Arrhenius **(e)** das sementes de pequi com e sem extrativos.

A menor energia de ativação para a primeira etapa da reação, em comparação com a segunda, pode ser atribuída ao fato de que menos energia é necessária para a degradação das hemiceluloses ou compostos extrativos, removendo compostos orgânicos leves como metanol, monóxido e dióxido de carbono, e principalmente água (CHEN et al., 2021; JIANG et al., 2023). Há um entendimento de que as hemiceluloses, sendo um polímeros mais ramificados e menos cristalinos que a celulose, tendem a se degradar mais facilmente (NOCQUET et al., 2014b, 2014a). Na segunda etapa da reação, caracterizada pela formação de v_2 como o principal mecanismo de perda de massa, ocorre a degradação da celulose, produzindo compostos mais pesados como formaldeído e grupos ácidos (NOCQUET et al., 2014b, 2014a). Isso explica a maior energia de ativação observada na segunda etapa para PS e PSWE.

O gráfico de Arrhenius (Fig. 4e) mostra que as taxas de reação para a primeira etapa da reação (k_1 e k_{v_1}) são maiores para a cinética de degradação térmica do PS em comparação com o PSWE em toda a faixa de temperatura de tratamento (200–300°C). Essa diferença é devida à presença de óleos no PS, levando a taxas de degradação mais altas no início do tratamento devido à volatilização dos componentes extrativos. Em contraste, a segunda etapa da reação mostra apenas uma pequena diferença nas taxas de reação entre os dois casos. A presença de extrativo no PS explica as diferenças significativas nas taxas de reação observadas apenas na primeira etapa, pois esses componentes tendem a volatilizar em temperaturas mais baixas, resultando em processos de degradação semelhantes na segunda etapa da reação para PS e PSWE.

5.3 Análise de erro

As variações nas condições de torrefação influenciam fortemente o produto final. Para avaliar o desempenho do modelo preditivo da devolatilização de sementes de pequi com e sem extrativos, submetidos ao processo de torrefação, é necessária a avaliação dos valores residuais do método. A Fig. (5) exibe a densidade de probabilidade do erro, o gráfico QQ e o erro relativo para a predição de rendimento sólido, e a Tab. (4) apresenta os resultados da ANOVA.

As Figs. 5(a) e 5(b) retratam os histogramas do erro relativo dos modelos de predição de perda de massa para PS e PSWE, respectivamente. Para PS, o erro relativo médio foi de –0,12%, com 95% dos erros entre -3,91% e 3,67%. Na Fig. 5(a), a distribuição de probabilidade

de erro relativo associada ao modelo de predição de termodegradação do PS é sobreposta com uma distribuição Gaussiana com média (μ) de -0,119 e desvio padrão (σ) de 1,90. A avaliação visual das curvas sobrepostas indica semelhança, sugerindo a distribuição normal de erro.

A hipótese de normalidade é reforçada pela Fig. 5(e), em que o gráfico de resíduos versus o grau de conversão da semente mostra uma distribuição de erro aleatória sem quaisquer tendências definidas. Resultado semelhante foi observado na Fig. 5(b), com dados normalmente distribuídos entre -4,05% e 3,50% e média de 0,28%. Análogo ao PS, nenhuma tendência definida foi observada no gráfico de resíduos para o PSWE (Fig. 5f), indicando normalidade na distribuição de erro relativo para o modelo de predição de perda de massa para sementes sem extrativos.

Com base no gráfico QQ para o OS (Fig. 5c) e para o PSWE (Fig. 4d), foi observado alinhamento próximo dos pontos com a linha de referência, indicando uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo preditivo.

Os coeficientes de correlação foram de 0,970 e 0,978 para PS e PSWE, respectivamente, mostrando que o modelo cinético de abordagem em três estágios explica 97,0% e 97,8% da variabilidade na perda de massa durante o processo de torrefação. Os resultados são consistentes com a literatura, que apresenta R^2 entre 0,75 e 0,99 (CHAI et al., 2021c; CHEN et al., 2021; DA SILVA et al., 2022; SILVEIRA et al., 2018c). A ligeira variação no R^2 entre os resultados de PS e PSWE sugere que a presença de extrativos na biomassa não afeta significativamente o desempenho do modelo preditivo. Isso indica que a metodologia é robusta e pode ser usada para prever a perda de massa durante a torrefação, independentemente da presença de extrativos na biomassa.

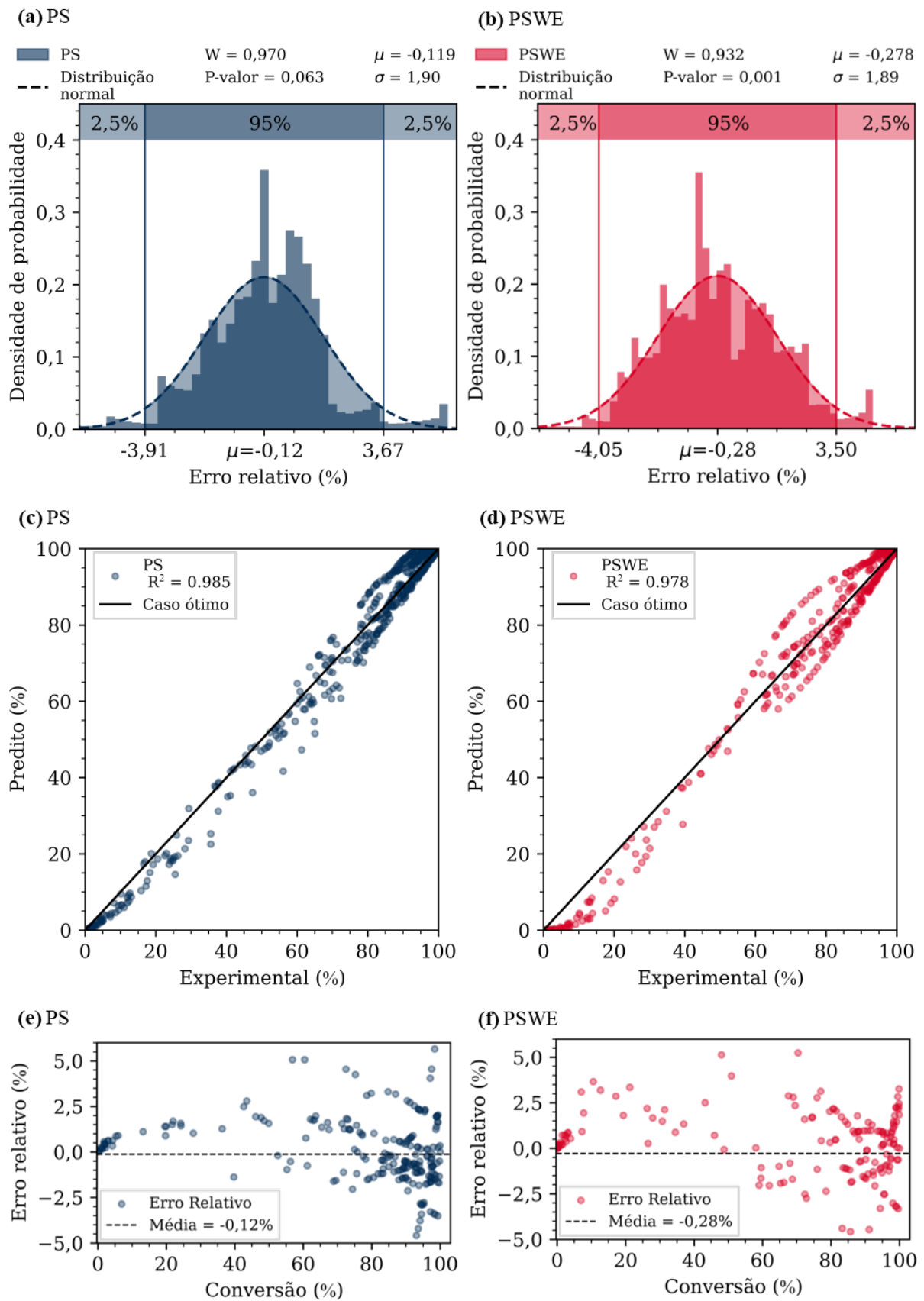


Figura 5: Densidade de probabilidade do erro de rendimento sólido para pequi com extrativos (a) e sem extrativos (b). Gráfico Quantile-Quantile (QQ) para pequi com extrativos (c) e sem extrativos (d). Por favor, forneça mais detalhes ou os dados específicos para que eu possa ajudar melhor.

Tabela 4: Resultados da ANOVA para PS e PSWE.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	F-valor	P-valor
PS					
Regressão	29159272.8	7	4165610.4	2844727.2	1×10^{-16}
Residual	175965.2	120168	1.5		
Total	29335238.1	120175			
PSWE					
Regressão	28330591.6	7	4047227.4	2096386.6	1×10^{-16}
Residual	172811.4	89513	1.9		
Total	28503403.0	89520			

5.4 Composição elementar do material sólido

A [Tab. \(5\)](#) apresenta a composição elementar predita e os valores de H/C e O/C. Além disso, a [Fig. \(6\)](#) ilustra a evolução da composição elementar durante a torrefação, usando um diagrama de Van Krevelen, permitindo a comparação de dados numéricos com resultados experimentais. Isso fornece uma visão abrangente do processo de torrefação e permite a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos, facilitando a comparação dos resultados deste estudo com outros trabalhos da literatura, ajudando a validar o modelo e a identificar quaisquer diferenças ou semelhanças notáveis (DHANAVATH et al., 2018; KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020; LIN; ZHENG, 2021; SÁNCHEZ et al., 2017). Um mapa de cores no diagrama indicou o HHV (MJ kg⁻¹) para avaliar a influência da composição elementar nas características energéticas do produto torrefado, permitindo visualização clara de como diferentes composições elementares podem afetar o HHV do produto.

Tabela 5: Resultados incluindo análise definitiva (C, H, N e O em % em peso), valor calorífico superior (HHV em MJ kg⁻¹), rendimento de massa (SY) e porcentagens de rendimento energético (EY), e resultados do índice de conversão de energia-massa (EMCI) para diferentes tratamentos de temperatura, considerando especificamente os resíduos de PS e PSWE.

Biomassa	SY	C	H	O	N	O/C	H/C	HHV ^b	EF	EY	EMCI
PS	100	55.09	8.11	34.3	1.29	0.47	1.75	22.69	1.00	100	0
7 °C min ⁻¹											
200, 20	85.13	56.26	7.92	33.21	-	0.44	1.68	22.89	1.01	86.32	0.0118
200, 40	83.20	56.66	7.80	32.86	-	0.44	1.64	22.92	1.02	84.48	0.0128
200, 60	82.78	56.74	7.78	32.79	-	0.43	1.63	22.93	1.02	84.08	0.0129
250, 20	75.92	58.03	7.40	31.64	-	0.41	1.52	23.03	1.02	77.44	0.0152
250, 40	73.05	58.42	7.32	31.22	-	0.40	1.49	23.08	1.02	74.69	0.0163
250, 60	70.58	58.81	7.24	30.80	-	0.39	1.47	23.14	1.02	72.33	0.0175
300, 20	50.66	64.41	6.42	24.78	-	0.29	1.19	24.13	1.07	54.14	0.0348
300, 40	47.58	65.87	6.25	23.21	-	0.26	1.13	24.41	1.08	51.45	0.0387
300, 60	47.14	66.10	6.22	22.97	-	0.26	1.12	24.46	1.08	51.07	0.0393
15 °C min ⁻¹											
200, 20	85.09	56.27	7.92	33.20	-	0.44	1.68	22.89	1.01	86.27	0.0119
200, 40	82.84	56.75	7.78	32.79	-	0.43	1.63	22.93	1.02	84.13	0.0130

200, 60	82.37	56.84	7.75	32.71	-	0.43	1.62	22.93	1.02	83.68	0.0131
250, 20	73.95	58.71	7.17	31.11	-	0.40	1.46	23.06	1.02	75.55	0.0160
250, 40	71.13	59.15	7.08	30.64	-	0.39	1.43	23.12	1.02	72.86	0.0173
250, 60	68.70	59.59	7.00	30.18	-	0.38	1.40	23.19	1.03	70.57	0.0187
300, 20	48.77	66.17	5.93	23.34	-	0.26	1.07	24.29	1.08	52.47	0.0370
300, 40	45.33	68.05	5.69	21.35	-	0.24	1.00	24.65	1.09	49.49	0.0416
300, 60	44.84	68.35	5.65	21.04	-	0.23	0.99	24.70	1.09	49.07	0.0423
PSWE	100	50.07	7.82	38.8	1.21	0.58	1.86	18.24	1.00	100	0
7 °C min ⁻¹											
200, 20	93.47	46.52	5.99	44.45	-	0.72	1.53	18.84	1.03	96.55	0.0308
200, 40	91.17	47.66	5.86	43.37	-	0.68	1.47	19.07	1.05	95.32	0.0415
200, 60	90.17	48.14	5.81	42.91	-	0.67	1.44	19.17	1.05	94.76	0.0459
250, 20	79.34	52.76	5.28	38.39	-	0.55	1.19	20.11	1.10	87.46	0.0813
250, 40	75.95	53.23	5.21	37.83	-	0.53	1.17	20.19	1.11	84.07	0.0811
250, 60	73.06	53.65	5.15	37.32	-	0.52	1.14	20.26	1.11	81.15	0.0809
300, 20	48.97	60.17	4.26	29.79	-	0.37	0.84	21.44	1.18	57.56	0.0859
300, 40	47.06	60.87	4.16	28.95	-	0.36	0.81	21.56	1.18	55.64	0.0858
300, 60	46.91	60.93	4.15	28.88	-	0.36	0.81	21.57	1.18	55.49	0.0858
15 °C min ⁻¹											
200, 20	93.56	46.48	6.00	44.49	-	0.72	1.54	18.83	1.03	96.60	0.0304
200, 40	91.09	47.70	5.86	43.33	-	0.68	1.46	19.08	1.05	95.29	0.0420
200, 60	90.02	48.23	5.80	42.83	-	0.67	1.43	19.19	1.05	94.69	0.0467
250, 20	77.70	54.08	5.15	37.12	-	0.52	1.13	20.39	1.12	86.85	0.0915
250, 40	74.34	54.63	5.07	36.49	-	0.50	1.11	20.48	1.12	83.49	0.0915
250, 60	71.48	55.11	5.00	35.93	-	0.49	1.08	20.57	1.13	80.61	0.0913
300, 20	46.24	65.40	3.75	24.72	-	0.28	0.68	22.56	1.24	57.21	0.1097
300, 40	44.07	66.51	3.61	23.45	-	0.26	0.65	22.77	1.25	55.02	0.1095
300, 60	43.89	66.60	3.60	23.34	-	0.26	0.64	22.79	1.25	54.85	0.1095

A Fig. 6 demonstra a diminuição na polaridade (relação O/C) e níveis de reatividade, destacando especificamente a degradação dos grupos hidroxila e carboxila (IVANOVSKI et al., 2022; MCKENDRY, 2002). As razões atômicas H:C e O:C, em ambos os casos, diminuíram com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento. Os resultados são consistentes com a torrefação de sementes *in natura* como manga (LIN; ZHENG, 2021) e abacate (SÁNCHEZ et al., 2017), sementes ricas em extrativos como jatropha (KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020), e tortas de sementes de karanja prensadas (DHANAVATH et al., 2018).

Para o PS, a relação H:C variou de 1,1 a 1,8 a 7 °C min⁻¹, com diminuição mais pronunciada a 15 °C min⁻¹, especialmente no início do tratamento. A isolinha H:C = 1,8 foi alcançada em 14,8 minutos para 7 °C min⁻¹ e 7,3 minutos para 15 °C min⁻¹ (Fig. A1). Padrão semelhante foi observado para a relação O:C, que variou de 0,3 a 0,5 a 7 °C min⁻¹ e de 0,2 a 0,5 a 15 °C min⁻¹. A isolinha O:C = 0,5 ocorreu em 13,3 minutos para 7 °C min⁻¹ e 7,6 minutos para 15 °C min⁻¹ (Fig. S1). Para o PSWE, a relação H:C variou de 0,8 a 1,7 a 7 °C min⁻¹ e de 0,6 a 1,7 a 15 °C min⁻¹. A relação O:C variou de 0,4 a 0,8 a 7 °C min⁻¹ e de 0,3 a 0,8 a 15 °C min⁻¹. Foram observadas isolinhas H:C e O:C mais densas a 15 °C min⁻¹ em comparação com

$7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, indicando variações mais abruptas de composição elemental do material torrefado com o aumento das taxas de aquecimento do processo.

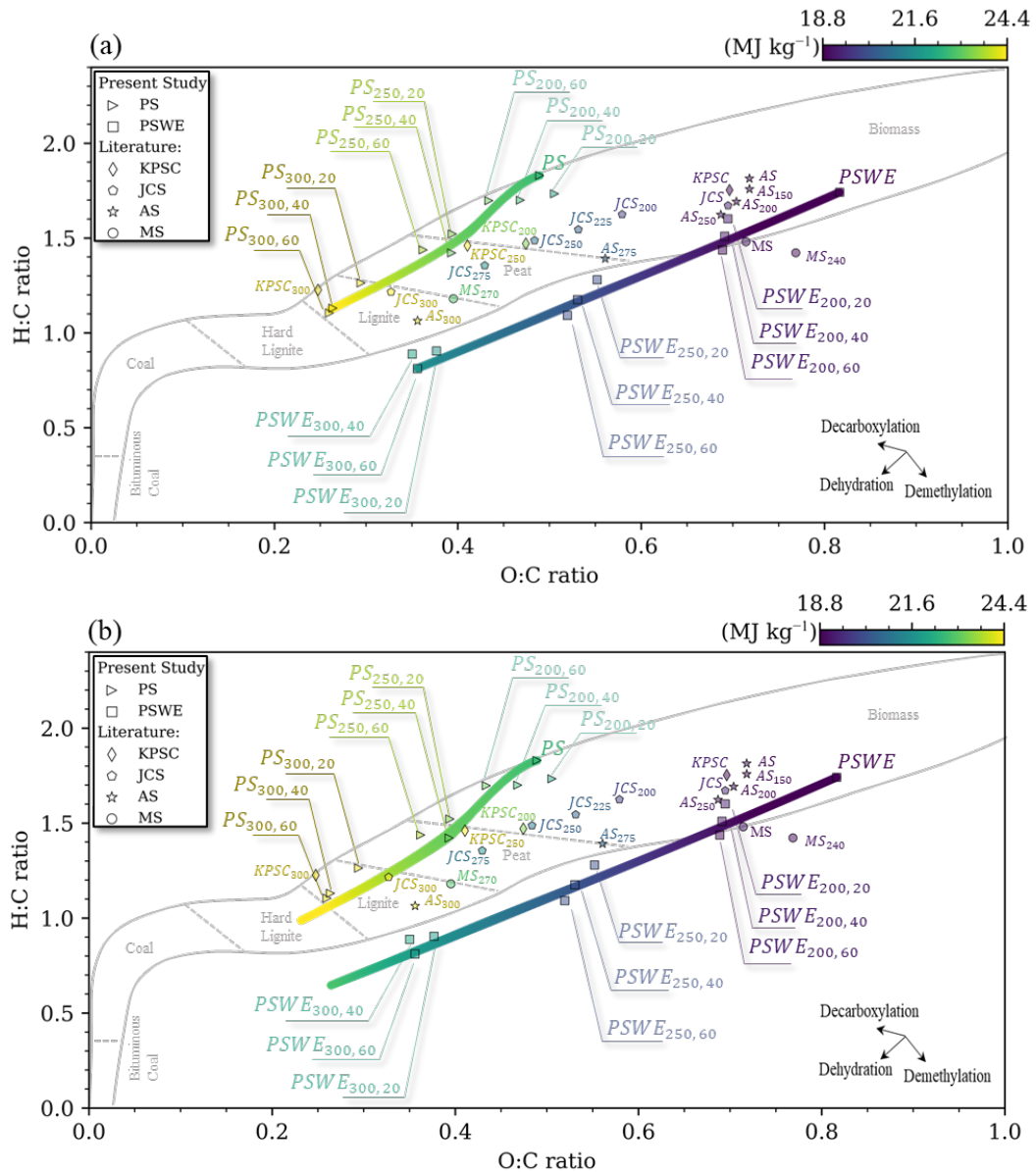


Figura 6: Diagrama de Van Krevelen predito para material sólido. Sementes de pequi torrefadas com e sem extrativos a taxas de aquecimento de $7\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (a) e $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (b). Dados da literatura para as razões atômica O:C e H:C de KPSC (torta de semente de Karanja prensada) (DHANAVATH et al., 2018), JCS (Jatropha curcas) (KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020), AS (sementes de abacate) (SÁNCHEZ et al., 2017) e MS (sementes de manga) (LIN; ZHENG, 2021).

Durante o processo de torrefação de PS e PSWE, as razões atômicas H:C e O:C se deslocaram para o canto inferior esquerdo do diagrama de Van Krevelen, conforme apresentado por Silveira et al. (2024). O declínio nas razões H:C e O:C é devido ao aumento do conteúdo

de lignina no produto torrefado, que tem proporções menores de oxigênio e hidrogênio em comparação com as hemiceluloses e a celulose. As hemiceluloses degradam principalmente através da desidratação e quebra de ligações fracas entre substituintes e cadeias poliméricas, enquanto a celulose sofre desidratação em torno de 200°C, liberando água, e descarboxilação perto de 300°C, produzindo CO, CO₂ e pequenos compostos orgânicos (ADELEKE et al., 2024c; BIAGINI; BARONTINI; TOGNOTTI, 2006; CHEN et al., 2018). Para os autores, a lignina sofre degradação parcial e progressiva a partir de 200°C, com substituintes hidroxila em anéis fenólicos desidratando em temperaturas mais baixas

5.5 Propriedades energéticas do material torrefado

A [Tab. \(5\)](#) apresenta o HHV, EF, EY e EMCI para PS e PSWE torrefados, e a [Fig. \(7\)](#) e [Fig. \(A2\)](#) exibem os contornos bidimensionais do HHV e do conteúdo de cinzas do material torrefado. Isso fornece uma representação visual clara de como essas propriedades variam sob diferentes condições de torrefação, o que pode ser útil para otimizar o processo e entender melhor seus efeitos sobre as propriedades energéticas do material.

O valor do HHV aumenta com temperaturas de tratamento elevadas e tempos de residência prolongados. Este padrão é apoiado por estudos de torrefação, que indicam que o aumento da severidade da torrefação leva ao aumento do HHV (SILVEIRA et al., 2021c). Essa observação é consistente com a discussão anterior sobre a redução do rendimento sólido, que se deve à liberação de voláteis e à fixação de carbono, resultando em razões H:C e O:C mais baixas.

A [Fig. \(A2\)](#) ilustra os gráficos de contorno da variação do conteúdo de cinzas para as amostras de biomassa PS e PSWE durante os tratamentos de torrefação, com taxas de aquecimento de 7 e 15 °C min⁻¹. Para PS e PSWE, temperaturas mais altas e tempos de tratamento mais longos resultaram em aumento do conteúdo de cinzas, conforme apresentado por Adeleke et al. (2024b). A uma taxa de aquecimento de 7 °C min⁻¹, o conteúdo de cinzas varia de aproximadamente 2,2% a 4,7% para PS, e de 2,8% a 6,0% para PSWE. Quando a taxa de aquecimento é aumentada para 15 °C min⁻¹, o conteúdo de cinzas varia de 2,2% a 5,0% para PS, e de 2,8% a 6,5% para PSWE. Essas tendências destacam o efeito das taxas de aquecimento e a estabilidade térmica da biomassa, com PSWE mostrando variações ligeiramente maiores no conteúdo de cinzas em comparação com PS.

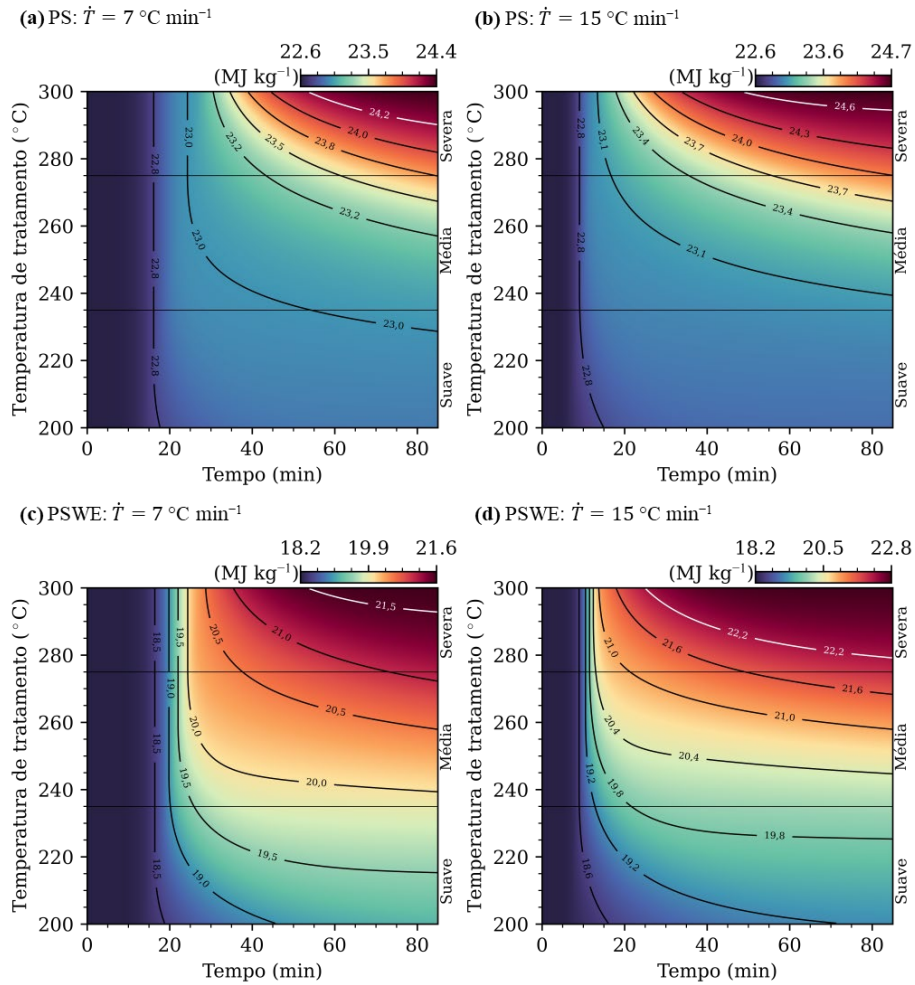


Figura 7: Contornos bidimensionais dos valores de aquecimento elevado do material torrefado. PS torrefado a taxas de aquecimento de 7 (a) e 15 °C min⁻¹ (b). PSWE torrefado a taxas de aquecimento de 7 (c) e 15 °C min⁻¹ (d).

No modelo preditivo de composição elementar para PS e PSWE, não há fluxo de cinzas no material volatilizado durante o processo de torrefação. As cinzas presentes nas sementes *in natura* são conservadas no material sólido ao longo do tratamento. Um balanço de massa do sistema mostra que o aumento na fração de massa de cinzas no produto torrefado se deve à devolatilização da matéria-prima, o que leva a uma diminuição nas frações de carbono, hidrogênio e oxigênio, consequentemente ao aumento no teor de cinzas.

O HHV de PS, caracterizado pela menor relação O:C (Fig. 6), é maior do que o de PSWE. Esse comportamento está relacionado às menores relações H:C e O:C de PSWE e ao maior conteúdo de cinzas (Fig. A2). Para o PS, o HHV varia de 22,69 a 24,70 MJ kg⁻¹, enquanto para o PSW, varia de 18,24 a 22,79 MJ kg⁻¹ (Tab. 5). O HHV máximo é alcançado em

temperaturas severas, mostrando aumento de 9% a 25% em comparação com a matéria-prima. Esses resultados estão alinhados com o HHV de outras fontes de biomassa torrefada, como torta de semente de Karanja prensada, 23,34–28,71 MJ kg⁻¹ (DHANAVATH et al., 2018), sementes de *Jatropha curcas*, 19,90–25,00 MJ kg⁻¹ (KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020), abacate (18,58–26,51 MJ kg⁻¹) e manga (17,78–24,84 MJ kg⁻¹) a 200–300°C por 60 minutos. Da mesma forma, o biocarvão de resíduos agrícolas (17,4–23,9 MJ kg⁻¹) e lascas de eucalipto e pinho torrefadas (23–28 MJ kg⁻¹) (CHATURVEDI et al., 2023), apresentando valores de HHV comparáveis.

O aumento do HHV é acompanhado pela redução no rendimento sólido, o que reduz o rendimento energético em menor extensão. O EY dos produtos torrefados varia de 86,32% a 49,07% para PS e de 96,55% a 54,85% para PSWE. Valores mais altos de EY indicam perdas mínimas de massa ou um aumento significativo no HHV através da torrefação. Esses valores são comparáveis a outras sementes torrefadas, KPSC (75,00–89,00%) (DHANAVATH et al., 2018), JCS (99,10–81,20%) (KETHOBILE; KETLOGETSWE; GANDURE, 2020), abacate (97,3–62,87%) e manga (99,1–52,98%). Os valores de EMCI (EY-SY) para PSWE excedem os de PS, indicando uma densificação energética aprimorada nas amostras de PSWE, tornando-as superior para aplicações como biocombustíveis.

6. CONCLUSÕES

Este estudo destaca o impacto significativo da remoção de extrativos e das taxas de aquecimento na torrefação de sementes de pequi, demonstrando que o PSWE exibe uma densificação energética aprimorada em comparação com o PS. O modelo cinético de reação em duas etapas desenvolvido provou ser altamente eficaz na predição do comportamento de degradação térmica, rendimento sólido e HHV de PS e PSWE. O modelo mostrou um forte ajuste com os dados experimentais de TGA, alcançando alto coeficiente de correlação ($R^2 > 0,97$), indicando sua robustez e confiabilidade na simulação de processos de torrefação.

A capacidade do modelo de prever com precisão a evolução de produtos voláteis e sólidos sob várias condições de torrefação destaca seu potencial para otimizar aplicações industriais. Os resultados sugerem que a remoção de extrativos antes da torrefação pode melhorar significativamente a qualidade do biocombustível, aumentando o HHV e melhorando o rendimento energético geral. Isso indica que a remoção de extrativos pode ser uma etapa importante a ser considerada no processo de torrefação para maximizar a qualidade e o rendimento do biocombustível produzido. Isso pode ter implicações significativas para a produção de biocombustíveis e a gestão de resíduos de biomassa.

Os resultados obtidos mostram que a taxa de aquecimento tem uma forte influência na fase inicial da torrefação das sementes de pequi, tanto com extrativos quanto sem extrativos. Nas etapas iniciais, taxas mais elevadas aceleram a degradação térmica, resultando em uma maior perda de massa devido à devolatilização e liberação de compostos voláteis. No entanto, ao final do processo de torrefação, a influência da taxa de aquecimento no rendimento sólido é reduzida. Tanto para PS quanto para PSWE, o rendimento sólido final mostrou pouca variação entre as diferentes taxas de aquecimento, indicando que essa variável afeta mais a fase inicial do tratamento.

O erro associado ao modelo preditivo valida sua aplicação para estudos futuros e escalonamentos industriais. Esses resultados fornecem uma base sólida para avançar nas discussões de conversão de resíduos da produção de pequi em energia, contribuindo para a produção mais sustentável e eficiente. Pesquisas futuras devem se concentrar na caracterização da composição dos extrativos e os voláteis liberados através da torrefação, usando TGA-FTIR e GC-MS para obter uma maior compreensão, identificando os grupos orgânicos liberados

durante o processo de torrefação. Recomendam-se também avaliações de impacto ambiental para aproveitar totalmente os benefícios da torrefação do PS e PSWE em aplicações de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- ADELEKE, A. A. et al. **A comprehensive review on the similarity and disparity of torrefied biomass and coal properties. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 jul. 2024a.
- ADELEKE, A. A. et al. A comprehensive review on the similarity and disparity of torrefied biomass and coal properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 199, p. 114502, 1 jul. 2024b.
- ADELEKE, A. A. et al. A comprehensive review on the similarity and disparity of torrefied biomass and coal properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 199, p. 114502, 1 jul. 2024c.
- ALVES, C. T.; PETERS, M. A.; ONWUDILL, J. A. Application of thermogravimetric analysis method for the characterisation of products from triglycerides during biodiesel production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105766, nov. 2022.
- ARPIA, A. A. et al. Microwave-assisted gasification of biomass for sustainable and energy-efficient biohydrogen and biosyngas production: A state-of-the-art review. **Chemosphere**, v. 287, p. 132014, jan. 2022.
- BACH, Q. V. et al. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 239–246, 1 set. 2016.
- BARBOSA, T. et al. Waste-to-energy in the civil-construction sector toward the valuation of wood construction residues: Integration of torrefaction process. **Fuel**, v. 371, 1 set. 2024.
- BARCELO, R. et al. **Influence of extractive removal on torrefaction kinetics of pequi agroextractive residues**. 31 European Biomass Conference and Exhibition Proceedings. **Anais...2023**.
- BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 460–469, nov. 2012a.
- BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 460–469, nov. 2012b.
- BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 13, p. 4486–4493, 21 jun. 2006.
- BLASI, C. DI; LANZETTA, M. **Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere** **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** ELSEVIER. [s.l: s.n.].

BRANCA, C.; DI BLASI, C. **Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jaap>.

CANDELIER, K. et al. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. **Annals of Forest Science**, v. 73, n. 3, p. 571–583, 24 set. 2016.

CHAI, M. et al. Poplar wood torrefaction: Kinetics, thermochemistry and implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, n. April 2020, 2021a.

CHAI, M. et al. Poplar wood torrefaction: Kinetics, thermochemistry and implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, n. April 2020, 2021b.

CHAI, M. et al. Poplar wood torrefaction: Kinetics, thermochemistry and implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 143, p. 110962, 1 jun. 2021c.

CHAI, M. et al. Runtime verification of train control systems with parameterized modal live sequence charts. **Journal of Systems and Software**, v. 177, p. 110962, 1 jul. 2021d.

CHATURVEDI, S. et al. Characterization, bioenergy value, and thermal stability of biochars derived from diverse agriculture and forestry lignocellulosic wastes. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 2, p. 879–892, jan. 2023.

CHEN, D. et al. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228–237, 1 ago. 2018.

CHEN, W. H. et al. Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. **Applied Energy**, v. 114, p. 104–113, 2014.

CHEN, W. H. et al. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 238, 15 jun. 2021a.

CHEN, W. H.; PENG, J.; BI, X. T. **A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2015.

CHEN, W.-H. et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 314–327, maio 2015.

CHEN, W.-H. et al. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, dez. 2019.

- CHEN, W.-H. et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 82, p. 100887, jan. 2021b.
- CHEN, W.-H. et al. Two-step thermodegradation kinetics of cellulose, hemicelluloses, and lignin under isothermal torrefaction analyzed by particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 238, p. 114116, jun. 2021c.
- CHEN, Y. et al. A review on biomass thermal-oxidative decomposition data and machine learning prediction of thermal analysis. **Cleaner Materials**, v. 9, p. 100206, 1 set. 2023.
- CHEW, J. J. et al. Kinetic study of torrefaction of oil palm shell, mesocarp and empty fruit bunch. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 2, p. 709–715, 1 nov. 2016.
- COLLEY, K. et al. Putting people at the centre of the circle: an agenda for behavioural research on the circular economy. **Frontiers in Sustainability**, v. 5, 18 jun. 2024.
- DA SILVA, J. C. G. et al. Torrefaction of low-value agro-industrial wastes using macro-TGA with GC-TCD/FID analysis: Physicochemical characterization, kinetic investigation, and evolution of non-condensable gases. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, p. 105607, 1 set. 2022.
- DHANAVATH, K. N. et al. Experimental investigations on entrained flow gasification of Torrefied Karanja Press Seed Cake. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1242–1249, 1 fev. 2018.
- DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40, p. 287–303, 1997.
- DYJAKON, A. et al. The Impact of Torrefaction Temperature on the Physical-Chemical Properties of Residual Exotic Fruit (Avocado, Mango, Lychee) Seeds. **Energies**, v. 15, n. 2, 2022.
- FOXON, T. J. Transition pathways for a UK low carbon electricity future. **Energy Policy**, v. 52, p. 10–24, jan. 2013.
- GALVÃO, L. G. O. B. S. C. et al. Combined thermo-acoustic upgrading of solid fuel: experimental and numerical investigation. **28th European Biomass Conference and Exhibition**, n. July, p. 6–9, 2020.
- GAN, Y. Y. et al. Torrefaction of de-oiled Jatropha seed kernel biomass for solid fuel production. **Energy**, v. 170, p. 367–374, 2019.
- GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues:

Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, n. November 2021, p. 144–156, abr. 2022a.

GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, n. November 2021, p. 144–156, abr. 2022b.

GHESTI, G. F. et al. Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis. **Waste Management**, v. 143, p. 144–156, 15 abr. 2022c.

GONÇALVES MARTINS, J. P. et al. Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, p. 106095, 1 jun. 2021a.

GONÇALVES MARTINS, J. P. et al. Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, p. 106095, 1 jun. 2021b.

GONZÁLEZ MARTÍNEZ, M. et al. Torrefaction of cellulose, hemicelluloses and lignin extracted from woody and agricultural biomass in TGA-GC/MS: Linking production profiles of volatile species to biomass type and macromolecular composition. **Industrial Crops and Products**, v. 176, p. 114350, 1 fev. 2022.

GUIMARÃES, M. et al. Extraction and Characterization of Pequi Seed Oil for Biodiesel Production: A Green Management of Waste to Biofuel Using Ethanol and Heterogeneous Catalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2022a.

GUIMARÃES, M. G. et al. Extraction and Characterization of Pequi Seed Oil for Biodiesel Production: A Green Management of Waste to Biofuel Using Ethanol and Heterogeneous Catalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 4, p. 327–339, 2022b.

GUL, S. et al. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 44–53, 1 nov. 2017.

HASAN, M. F. et al. **Alternatives for inert torrefaction to produce high-quality solid fuel: Review of available techniques, parameters, potentials and challenges.** **Biomass and Bioenergy** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2024.

HASELI, Y. Process Modeling of a Biomass Torrefaction Plant. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5611–5622, 19 abr. 2018.

IBGE. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2022, Produção da extração vegetal e da silvicultura. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, 2022.

IEA. World Energy Balances. 2023.

IVANOVSKI, M. et al. Torrefaction pretreatment of lignocellulosic biomass for sustainable solid biofuel production. **Energy**, v. 240, p. 122483, 2022.

JIANG, Y. et al. Coupling effects of heating pelleting and torrefaction on black pellets production from microalga *Nannochloropsis Oceanica* residues. **Fuel**, v. 353, p. 129007, dez. 2023.

KETHOBILE, E.; KETLOGETSWE, C.; GANDURE, J. Torrefaction of non - oil *Jatropha curcas* L. (*Jatropha*) biomass for solid fuel. **Heliyon**, v. 6, n. 12, p. e05657, 1 dez. 2020.

KHAZRAIE SHOULAIFAR, T. et al. Impact of organically bonded potassium on torrefaction: Part 1. Experimental. **Fuel**, v. 165, p. 544–552, 1 fev. 2016.

LAZARO, L. L. B. et al. Energy transition in Brazil: Is there a role for multilevel governance in a centralized energy regime? **Energy Research & Social Science**, v. 85, p. 102404, mar. 2022.

LIN, B. J. et al. Modeling and prediction of devolatilization and elemental composition of wood during mild pyrolysis in a pilot-scale reactor. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 357–370, 1 maio 2019.

LIN, Y. L.; ZHENG, N. Y. Torrefaction of fruit waste seed and shells for biofuel production with reduced CO₂ emission. **Energy**, v. 225, p. 120226, 15 jun. 2021.

LU, H. et al. Integration of Biomass Torrefaction and Gasification based on Biomass Classification: A Review. **Energy Technology**, v. 9, n. 5, 23 maio 2021.

MANATURA, K. et al. Machine learning and statistical analysis for biomass torrefaction: A review. **Bioresource Technology**, v. 369, p. 128504, fev. 2023.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37–46, 2002.

MIRANDA, M. R. DA S.; VERAS, C. A. G.; GHESTI, G. F. Charcoal production from waste pequi seeds for heat and power generation. **Waste Management**, v. 103, p. 177–186, 15 fev. 2020.

MME. BEN: Relatório Síntese 2024, ano base 2023. 2024.

MOURA, N. F.; CHAVES, L. J.; NAVES, R. V. Caracterização física de frutos de pequi (Caryocar brasiliense Camb) do cerrado. **Revista Árvore**, v. 37, n. 5, p. 905–912, set. 2013.

MUMBACH, G. D. et al. Unlocking the potential of pequi (*Caryocar brasiliense*) residues for bioenergy and renewable chemicals: Multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameter estimation, and characterization of volatile products through TGA and Py-GC/MS experiments. **Industrial Crops and Products**, v. 209, p. 117928, 1 mar. 2024.

NADALETI, W. C. et al. Methane production from the energy valorization of biomass and agro-industrial waste: an experimental approach for the bioenergy development in Rio Grande do Sul, Brazil. **Renewable Energy**, v. 232, p. 121079, out. 2024.

NAIR, L. G.; AGRAWAL, K.; VERMA, P. An overview of sustainable approaches for bioenergy production from agro-industrial wastes. **Energy Nexus**, v. 6, p. 100086, jun. 2022.

NGUYEN, Q. et al. Isothermal torrefaction kinetics for sewage sludge pretreatment. **Fuel**, v. 277, 1 out. 2020.

NOCQUET, T. et al. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 – Experimental study. **Energy**, v. 72, p. 180–187, ago. 2014a.

NOCQUET, T. et al. Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 – Modeling study. **Energy**, v. 72, p. 188–194, ago. 2014b.

NOCQUET, T. et al. Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents: Part 1 - Experimental study. **Energy**, v. 72, p. 180–187, 1 ago. 2014c.

ONG, H. C. et al. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, p. 109266, out. 2019.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35–40, 2006a.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 35–40, 2006b.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, 2006c.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, n. 1, p. 28–34, ago. 2006d.

QIU, B. et al. Efficient conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural via hydrothermal liquefaction: Mechanisms, catalysts and potential applications. **Fuel**, v. 375, p. 132568, nov.

2024.

REN, S. et al. Thermal behaviour and kinetic study for woody biomass torrefaction and torrefied biomass pyrolysis by TGA. **Biosystems Engineering**, v. 116, n. 4, p. 420–426, dez. 2013.

RIAZ, S.; OLUWOYE, I.; AL-ABDELI, Y. M. Oxidative torrefaction of densified woody biomass: Performance, combustion kinetics and thermodynamics. **Renewable Energy**, v. 199, p. 908–918, 2022.

ROESLER, R. et al. Antioxidant activity of Caryocar brasiliense (pequi) and characterization of components by electrospray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 110, n. 3, p. 711–717, 1 out. 2008.

ROMANI, A.; SURIANO, R.; LEVI, M. Biomass waste materials through extrusion-based additive manufacturing: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 386, p. 135779, fev. 2023.

SÁNCHEZ, F. et al. Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds: Torrefaction and Carbonization. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 7, p. 2495–2510, 1 out. 2017.

SANTOS, F. S. et al. A CULTURA DO PEQUI (Caryocar brasiliense Camb.). **Acta Iguazu**, v. 2, n. 3, p. 46–57, 2013.

SHANG, L. et al. Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 145–152, 2013.

SHANG, L. et al. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 109–116, 2014a.

SHANG, L. et al. Kinetic model for torrefaction of wood chips in a pilot-scale continuous reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 109–116, jul. 2014b.

SILVA, T. A. et al. Methylic and ethylic biodiesels from pequi oil (Caryocar brasiliense Camb.): Production and thermogravimetric studies. **Fuel**, v. 136, p. 10–18, 15 nov. 2014.

SILVEIRA, E. A. et al. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563–571, 2018a.

SILVEIRA, E. A. et al. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563–571, 2018b.

SILVEIRA, E. A. et al. Coupling of an acoustic emissions system to a laboratory torrefaction reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, n. July 2017, p. 29–36, jan. 2018c.

SILVEIRA, E. A. et al. Heat treatment kinetics using three-stage approach for sustainable wood material production. **Industrial Crops and Products**, v. 124, p. 563–571, 15 nov. 2018d.

SILVEIRA, E. A. et al. Effect of torrefaction on thermal behavior and fuel properties of Eucalyptus grandis macro-particulates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 5, p. 3645–3652, 8 dez. 2019.

SILVEIRA, E. A. et al. Thermo-Acoustic Catalytic Effect on Oxidizing Woody Torrefaction. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1361, 28 out. 2020.

SILVEIRA, E. A. et al. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, v. 288, p. 119631, mar. 2021a.

SILVEIRA, E. A. et al. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, p. 105981, mar. 2021b.

SILVEIRA, E. A. et al. An assessment of biomass torrefaction severity indexes. **Fuel**, v. 288, p. 119631, mar. 2021c.

SILVEIRA, E. A. et al. Numerical modeling and experimental assessment of sustainable woody biomass torrefaction via coupled TG-FTIR. **Biomass and Bioenergy**, v. 146, 1 mar. 2021d.

SILVEIRA, E. A. et al. Assessment of catalytic torrefaction promoted by biomass potassium impregnation through performance indexes. **Fuel**, v. 304, n. February, p. 121353, nov. 2021e.

SILVEIRA, E. A. et al. A potassium responsive numerical path to model catalytic torrefaction kinetics. **Energy**, v. 239, 15 jan. 2022.

SILVEIRA, E. A. et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 1, p. 197–212, 1 jan. 2023a.

SILVEIRA, E. A. et al. Urban lignocellulosic waste as biofuel: thermal improvement and torrefaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 148, n. 1, p. 197–212, 12 jan. 2023b.

SILVEIRA, E. A. et al. A hybrid optimization approach towards energy recovery from torrefied waste blends. **Renewable Energy**, v. 212, p. 151–165, ago. 2023c.

SILVEIRA, E. A. et al. Biofuel from agro-industrial residues as sustainable strategy for CO₂ mitigation: Statistical optimization of pequi seeds torrefaction. **Energy Conversion and Management**, v. 304, n. January, p. 118222, mar. 2024a.

SILVEIRA, E. A. et al. Biofuel from agro-industrial residues as sustainable strategy for CO₂ mitigation: Statistical optimization of pequi seeds torrefaction. **Energy Conversion and Management**, v. 304, p. 118222, 15 mar. 2024b.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Kinetics mechanism of inert and oxidative torrefaction of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 267, p. 115892, set. 2022a.

SORIA-VERDUGO, A. et al. Kinetics mechanism of inert and oxidative torrefaction of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 267, 1 set. 2022b.

SOVACOOOL, B. K. et al. Decarbonization and its discontents: a critical energy justice perspective on four low-carbon transitions. **Climatic Change**, v. 155, n. 4, p. 581–619, 21 ago. 2019.

STEFANIDIS, S. D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.

T., N. et al. Volatile species release during torrefaction of biomass and its macromolecular constituents: Part 2 - Modeling study. **Energy**, v. 72, p. 188 – 194, 2014.

VIKRAM, S.; ROSHA, P.; KUMAR, S. Recent modeling approaches to biomass pyrolysis: A review. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 9, p. 7406–7433, 2021.

VIRTANEN, P. et al. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. **Nature Methods**, v. 17, p. 261–272, 2020.

VUKOVIC, N.; MAKOGON, E. Waste-to-Energy Generation: Complex World Project Analysis. **Sustainability**, v. 16, n. 9, p. 3531, 23 abr. 2024.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, set. 2017.

WERNER, D.; LAZARO, L. L. B. The policy dimension of energy transition: The Brazilian case in promoting renewable energies (2000–2022). **Energy Policy**, v. 175, p. 113480, abr. 2023.

YANG, X. et al. Effects of torrefaction pretreatment on fuel quality and combustion characteristics of biomass: A review. **Fuel**, v. 358, p. 130314, fev. 2024a.

YANG, X. et al. **Effects of torrefaction pretreatment on fuel quality and combustion characteristics of biomass: A review.** **Fuel** Elsevier Ltd, , 15 fev. 2024b.

YANG, Y. et al. Energy transition: Connotations, mechanisms and effects. **Energy Strategy Reviews**, v. 52, p. 101320, mar. 2024c.

ZHANG, Y. et al. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. **Fuel**, v. 347, p. 128461, set. 2023.

ZOU, C. et al. Earth energy evolution, human development and carbon neutral strategy. **Petroleum Exploration and Development**, v. 49, n. 2, p. 468–488, abr. 2022.

ZOU, C.; PAN, S.; HAO, Q. On the connotation, challenge and significance of China's "energy independence" strategy. **Petroleum Exploration and Development**, v. 47, n. 2, p. 449–462, abr. 2020.

APÊNDICES A: PROPRIEDADES TERMIQUÍMICAS DO PRODUTO TORREFADO

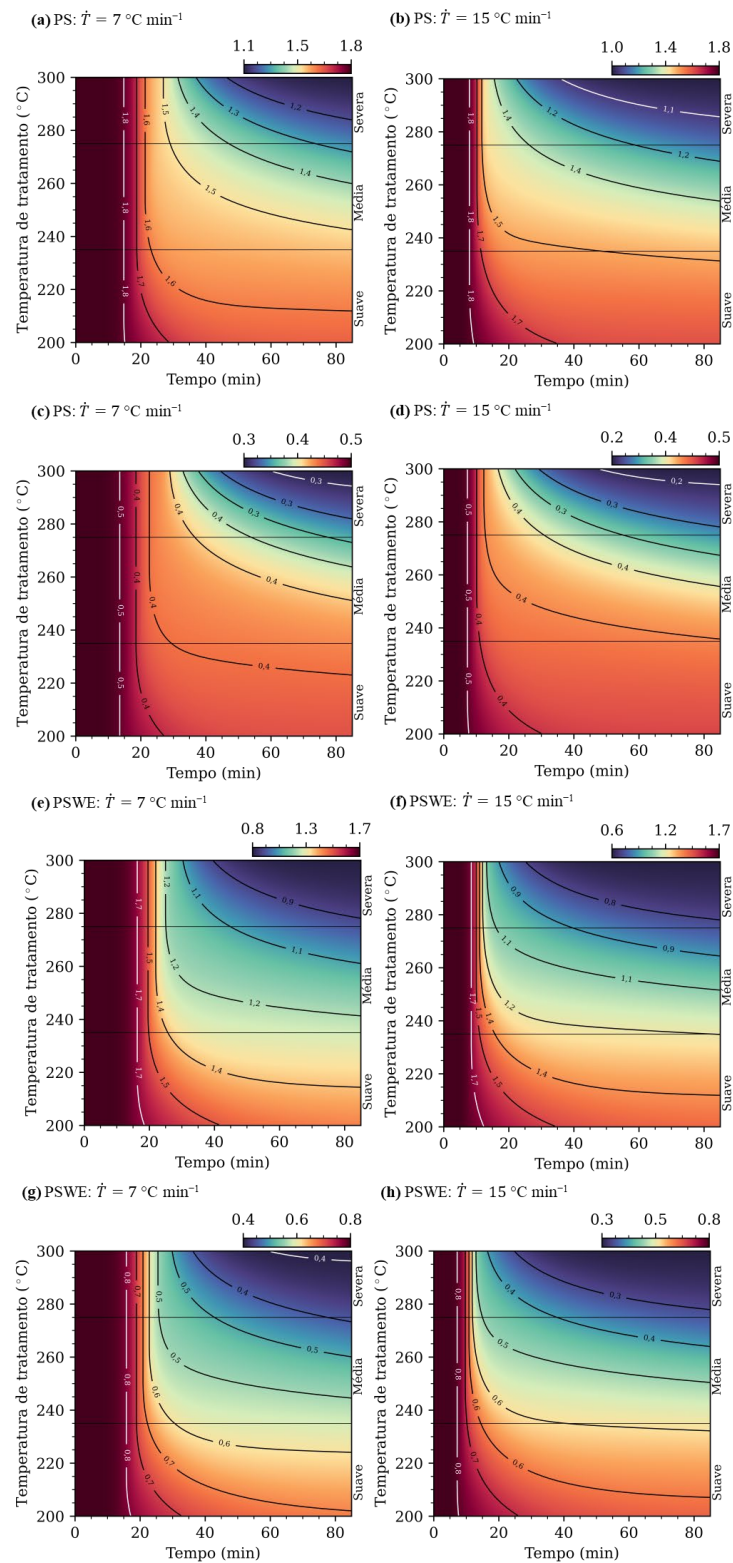


Figura A 1: Razão atômica H:C predita para o PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 **(a)** e 15 $^\circ\text{C min}^{-1}$ **(b)**, e para o PSWE torrefado a 7 **(c)** e 15 $^\circ\text{C min}^{-1}$ **(d)**. Razão O:C predita para o PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 **(e)** e 15 $^\circ\text{C min}^{-1}$ **(f)**, bom como para o PSWE torrefado a 7 **(g)** e 15 $^\circ\text{C min}^{-1}$ **(h)**.

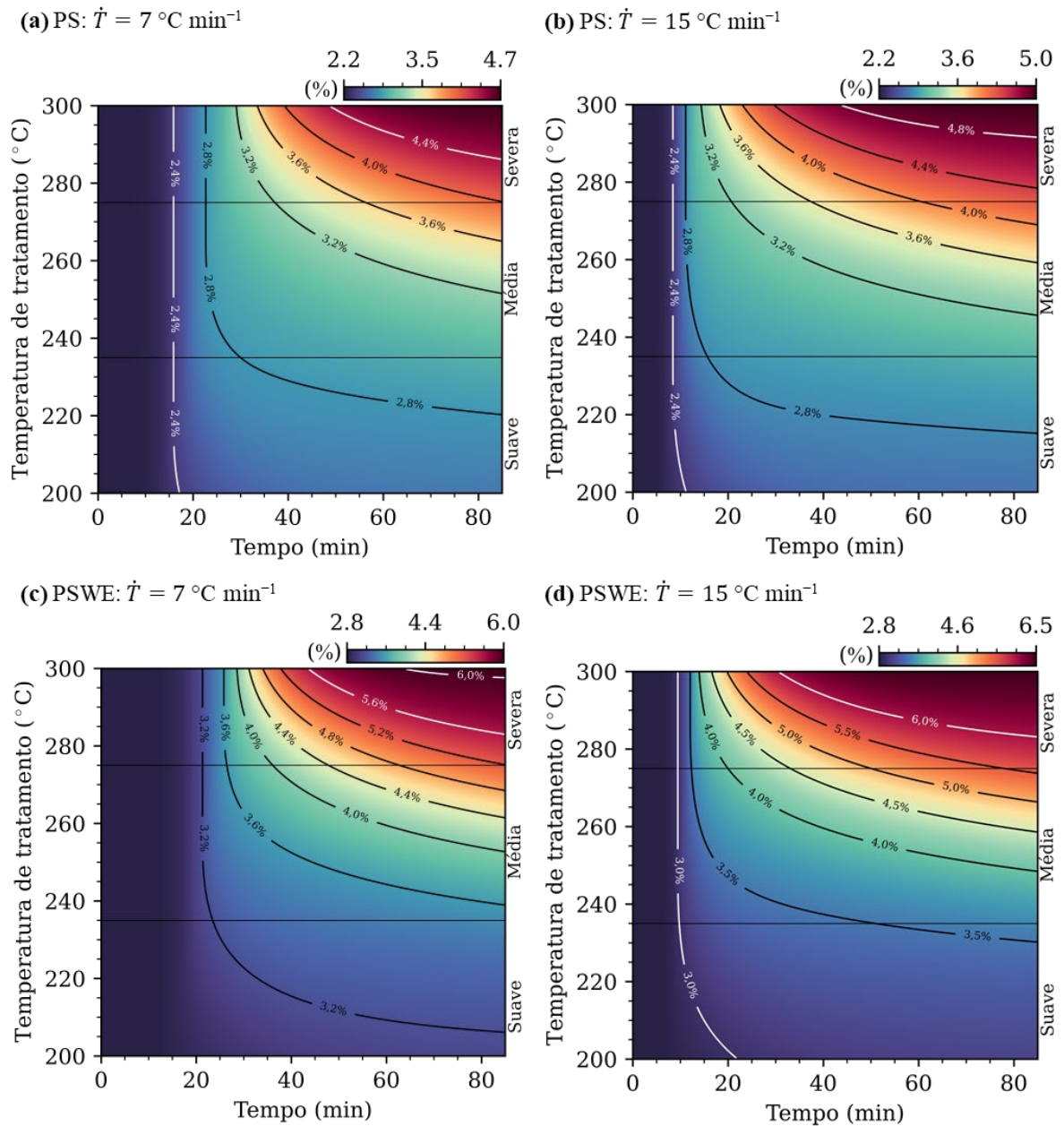


Figura A 2: Predição das cinzas presentes no material sólido. PS torrefado a uma taxa de aquecimento de 7 (a) e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (b), e PSWE torrefado a 7 (c) e $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (d).