

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Mariana Gualberto de Mendonça

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO BIOCARVÃO DE MACAÚBA

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEX/DQ. 1.541

D. 836

Mariana Gualberto de Mendonça

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO BIOCARVÃO DE MACAÚBA

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em
Química.

Orientadora: Prof. Dra. Rita de Cássia de
Oliveira Sebastião

Coorientador: Dra. Maria Betânia de
Freitas Marques

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

M539e Mendonça, Mariana Gualberto de.
2023 Estudo da decomposição térmica do biocarvão de macaúba [manuscrito] / Mariana
D Gualberto de Mendonça. 2023.
86 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Rita de Cássia de Oliveira Sebastião.
Coorientadora: Maria Betânia de Freitas Marques.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 69-72.

Apêndices: f. 73-86.

1. Físico-química – Teses. 2. Termogravimetria – Teses. 3. Análise térmica – Teses. 4. Cinética química – Teses. 5. Biocarvão – Teses. 6. Macaúba – Teses. 7. Redes neurais (Computação) – Teses. 8. Decomposição química – Teses. 9. Biocombustíveis – Teses. 10. Biomassa – Teses. 11. Estabilidade – Teses. 12. Energia – Fontes alternativas – Teses. I. Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, Orientadora. II. Marques, Maria Betânia de Freitas, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx

"Estudo da Decomposição Térmica do Biocarvão de Macaúba"

Mariana Gualberto de Mendonça

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião - Orientadora
UFMG

Dra. Maria Betânia de Freitas Marques - Coorientadora
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG

Profa. Renata Costa Silva Araújo
UFMG

Belo Horizonte, 19 de maio de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Rita de Cassia de Oliveira Sebastiao, Coordenador(a)**, em 19/05/2023, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Costa Silva Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 19/05/2023, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 20/05/2023, às 21:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Betânia de Freitas Marques, Usuário Externo**, em 22/05/2023, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2315109** e o código CRC **A4FA2486**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu companheiro Bah, por todo carinho e suporte ao longo desta jornada.

Ao meu companheiro de alma e amizade Henrique Nogueira por estar sempre disponível para me ouvir.

À Prof. Dra. Rita de Cássia e à Dra. Maria Betânia, minhas orientadoras, por estarem presentes em toda minha jornada acadêmica, pelos ensinamentos e partilha de experiência.

Ao Laboratório de Problemas Inversos e Cinética Química pelo acolhimento desde minha graduação.

Ao Laboratório de Ensaios de Combustíveis da UFMG, principalmente à Prof. Vânia Pasa e sua aluna Kelly Ribeiro pela oportunidade de pesquisa.

Ao PRH-1.1 pela receptividade da minha linha de pesquisa.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, à Agência Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, pela bolsa de estudos para execução deste projeto.

“Existem coisas conhecidas e coisas desconhecidas,
e no meio estão as portas da percepção.”
(Aldous Huxley, 1954)

RESUMO

A cinética de decomposição térmica de sólidos envolve a determinação de parâmetros em calorimetria importantes para o conhecimento de materiais promissores para a geração de energia sustentável. Essa investigação é feita tradicionalmente através de análise termogravimétrica, a partir da qual é possível obter informações detalhadas do processo de decomposição. Os dados experimentais são tratados por metodologias tradicionais, como a de Vyazovkin, ou inovadoras, como a rede neural artificial, a fim de obter parâmetros cinéticos descritivos dos fenômenos. Com o atual panorama energético mundial, o desenvolvimento de fontes energéticas alternativas que sejam sustentáveis e renováveis é imprescindível. Assim, nesse trabalho, foram estudados biocarvões que são subprodutos da liquefação térmica de diferentes partes do fruto da macaúba, em diferentes solventes, sendo elas: endocarpo, torta da polpa e torta da amêndoa em etanol anidro e hidratado. Foram feitas análises termogravimétricas dinâmicas das amostras, em três razões de aquecimento para o estudo de sua cinética de decomposição e comportamento térmico. Foi observado que os biocarvões feitos a partir da torta de amêndoa são mais estáveis termicamente, mostrando menor velocidade média de decomposição e valores de energia de ativação de aproximadamente 88 a 119 kJ mol⁻¹. Os biocarvões do endocarpo apresentaram energia de ativação de 86 a 108 kJ mol⁻¹, e, descontando esse valor da energia total liberada pela sua queima, apresentaram o maior saldo energético final. O ajuste das curvas de grau de conversão em função da temperatura pelos modelos cinéticos tradicionais apresentou erro elevado, sendo que a maioria dos biocarvões apresenta o modelo de segunda ordem, F2, como o que melhor ajusta os dados experimentais. O ajuste das curvas pela rede neural indicou resultados mais assertivos, com menor erro, e mostra que os modelos de Avrami-Erofeyev têm maior contribuição na descrição do evento, o que confirma que a decomposição dos biocarvões apresenta mecanismo reacional complexo e potencial como fonte alternativa de energia.

Palavras-chave: Análise térmica; Biocarvões; Rede Neural Artificial de Multicamadas; Cinética de decomposição; Estabilidade térmica.

ABSTRACT

The kinetics of the thermal decomposition of solids involves the determination of important calorimetric parameters for the knowledge of promising materials for sustainable energy generation. This study is done traditionally through Thermogravimetric Analysis, with which is possible to obtain detailed informations about the decomposition reaction. With these, we can utilize traditional methodologies, like the Vyazovkin method, or innovative ones, for instance an artificial neural network, in order to gather kinetic descriptive parameters of the reactions. Taking into account the current global energetic panorama, the development of new energetic sources, that are sustainable and renewable, is essential. Therefore, in this work, different samples of biochar were studied. These were by-products of the thermal liquefaction of different parts of the Macaúba fruit, which are: the endocarp, the kernel cake, and the pulp cake, and those were also done in different solvents. Thus, in order to study the kinetic decomposition and thermal behaviour of the biochars, dynamic thermogravimetric analysis were made, employing three different heating rates. It was observed that the biochars made from the kernel cake are thermically more stable, with lower medium velocity of decomposition and values of activation energy varying from 88 to 119 kJ mol⁻¹. On the other hand, the endocarp biochars showed an activation energy varying from 86 to 108 kJ mol⁻¹, and, subtracting this value from the total energy released from its combustion, presented a higher final energetic balance. The traditional kinetic models fit of the graphical curves of conversion degree and temperature had a high error value. The main model that fitted best the experimental data of the biochars was the F2 model. Finally, the neural network fit got more assertive outcomes, with lower error, and showed that the Avrami-Erofeyev models have higher contribution for the description of the event. This result confirms that the decomposition event of the biochars does have a complex reactional mechanism.

Key-words: Thermal Analysis; Biochar; Multilayer Artificial Neural Network; Decomposition Kinetics; Thermal Stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da arquitetura da rede neural MLP utilizada.	29
Figura 2 – Curva de TG para o evento de decomposição para as amostras do grupo A, LIQ20, LIQ14, LIQ43 e LIQ21.....	38
Figura 3 – Curva de DTA para o evento de decomposição para as amostras do grupo A, LIQ20, LIQ14, LIQ43 e LIQ21.	39
Figura 4 – Curva de TG para o evento de decomposição para as amostras do grupo B, LIQ30, LIQ33, LIQ32 e LIQ35.	40
Figura 5 – Curva de DTA para o evento de decomposição para as amostras do grupo B, LIQ30, LIQ33, LIQ32 e LIQ35.	41
Figura 6 – Valores de energia de ativação por alfa obtidos pelo método de Vyazovkin para as amostras do grupo A.	44
Figura 7 – Valores de energia de ativação por alfa obtidos pelo método de Vyazovkin para as amostras do grupo B.	45
Figura 8 – Curvas não-isotérmicas do processo de decomposição térmica da amostra LIQ43 com taxas de aquecimento de 4, 6 e 8 °C/min.	51
Figura 9 – Curva de interpolação dos dados para a amostra LIQ43, em destaque os pares de temperatura para cada alfa.	52
Figura 10 – Energia de ativação em função de alfa para a amostra LIQ43, calculado pela metodologia de Vyazovkin.	52
Figura 11 – Ajustes dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ43.....	55
Figura 12 – Ajuste da rede MLP para a amostra LIQ43.	56
Figura 13 – Contribuição normalizada do ajuste da rede MLP com valores de erro, no eixo direito, para a amostra LIQ43.	57
Figura 14 – Curvas não-isotérmicas do processo de decomposição térmica da amostra LIQ35 com taxas de aquecimento de 3, 4 e 5 °C/min.	58
Figura 15 – Curva de interpolação dos dados para a amostra LIQ35, em destaque os pares de temperatura para cada alfa.	59
Figura 16 – Energia de ativação em função de alfa para a amostra LIQ35, calculado pela metodologia de Vyazovkin.....	59
Figura 17 – Ajustes dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ35.....	62
Figura 18 – Ajuste da rede MLP para a amostra LIQ35.	63
Figura 19 – Contribuição normalizada do ajuste da rede MLP com valores de erro, no eixo direito, para a amostra LIQ35.	64

Figura 20 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ43 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ35.	73
Figura 21 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ21 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ30.	73
Figura 22 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ20 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ33.	74
Figura 23 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ20.	75
Figura 24 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ20.	75
Figura 25 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ20.	76
Figura 26 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ20.	77
Figura 27 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ21.	78
Figura 28 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ21.	78
Figura 29 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ21.	79
Figura 30 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ21.	80
Figura 31 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ33.	81
Figura 32 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ33.	81
Figura 33 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ33.	82
Figura 34 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ33.	83
Figura 35 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ30.	84
Figura 36 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ30.	84
Figura 37 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ30.	85
Figura 38 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ30.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos cinéticos clássicos para descrição da decomposição térmica de sólidos e suas respectivas equações matemáticas	24
Tabela 2 - Amostras de biocarvões a serem estudadas no trabalho e sua descrição quanto à biomassa e solvente utilizados nas reações de liquefação.....	34
Tabela 3 - Razões de aquecimento (β) utilizadas para os experimentos de termogravimetria para cada amostra em °C/min.	35
Tabela 4 - Separação das amostras de biocarvão em dois grupos, de acordo com sua biomassa e tipo de liquefação.	37
Tabela 5 - Temperaturas iniciais e finais do evento de decomposição observadas na TG para cada amostra, em °C, e sua respectiva velocidade média de reação, em $10^{-3} \text{ mg s}^{-1}$	43
Tabela 6 - Valores médios de energia de ativação calculada pela metodologia do Vyazovkin e seus respectivos desvios padrões de cada amostra de biocarvão.	46
Tabela 7 - Análise elementar dos biocarvões de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e razões elementares de H/C e O/C.	48
Tabela 8 - Pesos moleculares calculados e respectivos valores de DTA e saldo energético dos biocarvões.	49
Tabela 9 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ43 para os modelos cinéticos F1, F2, Am4, Am3, Am2, Am15 e Am25.....	53
Tabela 10 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ43 para os modelos cinéticos R1, R2, R3, D1, D2, D3, D4 e Au.....	54
Tabela 11 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ35 para os modelos cinéticos F1, F2, Am4, Am3, Am2, Am15 e Am25.	60
Tabela 12 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ35 para os modelos cinéticos R1, R2, R3, D1, D2, D3, D4 e Au.....	61
Tabela 13 - Modelos cinéticos que mais contribuem de acordo com o ajuste da rede MLP e o erro de cada amostra.	65

LISTA DE ABREVIATURAS

TG – Análise Termogravimétrica

IA – Inteligência Artificial

RNA – Redes Neurais Artificia

IFAs – Insumos Farmacêuticos Ativos

KAS – modelo isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunrose

FWO – modelo isoconversional de Flinn-Wall-Ozawa

MLP – Rede Neural de Multicamadas

EQM – Erro Quadrático Médio

ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

MATLAB® – software Matrix Laboratory®

DTA – Análise Térmica Diferencial

PCI – Poder Calorífico Inferior

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	PROBLEMA	18
1.1.1	Objetivo geral	19
1.1.2	Objetivos específicos	19
2	CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	21
2.2	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	22
2.3	MÉTODOS ISOCONVERSIONAIS LINEARES	23
2.4	MÉTODO ISOCONVERSIONAL NÃO LINEAR DE VYAZOVKIN.....	25
2.5	MÉTODO DE AJUSTE DE MODELOS CINÉTICOS	28
2.6	MÉTODO DE REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	29
3	PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	33
3.2	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS	34
3.3	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS BIOCARVÕES DE MACAÚBA.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	ESTABILIDADE TÉRMICA DOS BIOCARVÕES DE MACAÚBA	37
4.1.1	Estabilidade térmica do grupo A	38
4.1.2	Estabilidade térmica do grupo B	40
4.1.3	Comparação entre os grupos A e B	42
4.2	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS BIOCARVÕES DE MACAÚBA	44
4.2.1	Energia de ativação pelo método isoconversional de Vyazovkin	44
4.2.2	Fator de frequência e mecanismo reacional da decomposição térmica do biocarvão do endocarpo da macaúba liquefeito com etanol anidro (LIQ43)	50
4.2.3	Fator de frequência e mecanismo reacional da decomposição térmica do biocarvão do endocarpo da macaúba liquefeito com etanol hidratado (LIQ35)	57
4.2.4	Comparação entre os parâmetros cinéticos de decomposição térmica dos biocarvões de macaúba.....	64

5	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A	73
	APÊNDICE B	75
	APÊNDICE C	78
	APÊNDICE D	81
	APÊNDICE E	84

1 INTRODUÇÃO

O estudo da cinética de reações térmicas de materiais sólidos é essencial para que se tenha a descrição completa de sua decomposição térmica, sendo possível obter parâmetros físico-químicos que descrevam as reações que ocorrem com os sólidos. A partir deste estudo, é possível obter informações importantes, como sobre o comportamento de materiais quando submetidos a condições controladas de temperatura, um exemplo disso é a determinação do tempo de prateleira de Insumos Farmacêuticos Ativos (IFAs) (FERREIRA, B D L *et al.*, 2017; FERREIRA, BÁRBARA D L *et al.*, 2018). Dentre as reações que podem ser estudadas, pode-se citar a decomposição térmica de materiais sólidos e a combustão de combustíveis sólidos ou líquidos. O conhecimento dos parâmetros cinéticos que as permeiam é de extrema importância para que os novos materiais desenvolvidos sejam utilizados com segurança pela sociedade.

Nesse contexto, durante as reações térmicas de materiais sólidos, podem ser observados os eventos que ocorrem, e sua relação com a variação de massa do material. Para o entendimento e estudo destes eventos, a análise termogravimétrica (TG) já vem sendo utilizada extensivamente para a obtenção de dados utilizados em estudos sobre cinética de decomposição. A análise de TG dá informações sobre a variação de massa do material estudado em função da variação de temperatura que ocorre durante o experimento, já que o equipamento é composto de termobalanças analíticas dentro de um forno, onde são registradas as variações de massa do referencial e da amostra. Existem dois tipos de análises possíveis de se fazer na TG, a isotérmica, que considera uma temperatura fixa com registros da variação de massa em função tempo; e a dinâmica, onde a temperatura é variável, de acordo com uma taxa de aquecimento pré-definida. Com estes dados experimentais, é possível se ter informações precisas quantitativamente sobre os eventos que podem acontecer durante o aquecimento de uma amostra, e, a partir dos dados obtidos, é possível fazer o estudo da cinética de decomposição térmica de materiais sólidos empregando alguns modelos matemáticos e métodos isoconversionais, por exemplo. (CLAS; DALTON; HANCOCK, 1999).

Tradicionalmente, o estudo destes dados se dá através de modelos cinéticos encontrados na literatura, que são traduzidos em equações matemáticas, as quais ajustam os dados experimentais de TG. Um exemplo destes modelos são os métodos isoconversionais, como a metodologia de Vyazovkin, com os quais é possível determinar a energia de ativação e fator de frequência do evento, mas que não contemplam a determinação do mecanismo reacional (GALWEY, 2015; ŠESTÁK; BERGGREN, 1971). Para a descrição do mecanismo de reação que ocorre durante o aquecimento do material, que é exclusivo de acordo com cada modelo cinético, pode-se fazer ajustes dos modelos cinéticos individualmente. Porém essa abordagem muitas vezes não é capaz de fazer um ajuste completo da curva experimental, podendo levar a resultados com erro elevado. Considerando a importância de se obter dados sobre a cinética de decomposição térmica de sólidos para o bom comportamento desses materiais em circunstâncias específicas, como para a utilização de medicamentos em diversos países que têm condições climáticas diferentes, se faz necessário o desenvolvimento de novas metodologias, capazes de descrever o sistema se aproximando mais do que acontece na realidade.

Desta forma, novos estudos neste campo estão sendo feitos e observa-se que muitos deles estão utilizando a Inteligência Artificial (IA) para atingir estes objetivos. Sendo um ramo muito extenso, a IA pode ser utilizada em várias áreas, como para reconhecimentos faciais e de voz, em dicionários bilíngues online e reconhecimento de padrões em grandes quantidades de dados, onde métodos analíticos mais simples falham (G; WIDAGDA; SUARBAWA, 2018; SAKIEWICZ; PIOTROWSKI; KALISZ, 2020). As Redes Neurais Artificiais (RNA's) fazem parte do campo de IA e são sistemas computacionais que processam grandes quantidades de informações, chegando a soluções para problemas matemáticos. Isso é possível porque estes sistemas são fundamentados no funcionamento de redes neurais de seres vivos, principalmente no cérebro humano. As RNA's são compostas por neurônios artificiais que são os responsáveis pelo processamento de informações. Para que ela tenha uma boa assertividade, é feito o processo de treinamento da rede, utilizando conjuntos de dados de entrada e suas correspondentes saídas, e, devido a sua natureza baseada em cérebros humanos, as RNA's são capazes de passar por um processo de aprendizagem de acordo com o tipo de dados

informados e chegar a resultados com menor erro. Consequentemente, as RNA's têm grande robustez, conseguindo fazer inferências em casos onde métodos analíticos tradicionais não conseguem, como quando há falta de dados iniciais (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

As RNA's podem ser utilizadas para sistemas químicos, como no caso da decomposição térmica de sólidos, onde são utilizados dados de TG para conhecimento das reações que ocorrem durante o aquecimento das amostras. Além disso, essa metodologia tem a capacidade de processar sistemas complexos, isso é, aqueles onde somente um modelo de mecanismo não descreve toda a curva de decomposição. Um tipo de material que já vem sendo estudado por metodologias tradicionais são biocarvões, desde minerais até biocarvões feitos a partir de diversas biomassas, como o eucalipto (RAAD; PINHEIRO; YOSHIDA, 2006). Esses estudos vêm sendo conduzidos com metodologias isoconversionais, como Friedman, KAS e FWO, e são conduzidos a partir dos dados termogravimétricos para obter informações principalmente de energia de ativação do evento de decomposição térmica (ASHRAF; SATTAR; MUNIR, 2019; HE *et al.*, 2018). Considerando que para a descrição cinética completa dessas reações é necessário a obtenção de seu tripleto cinético, isto é, energia de ativação, fator de frequência e mecanismo reacional, a utilização das RNA's pode ser aplicada com êxito a esses sistemas.

A utilização de biocarvões como combustível sólido passa pelo estudo de sua cinética de decomposição térmica para averiguar seu potencial energético e compará-lo a outros materiais do mesmo tipo que vêm sendo utilizados desde a revolução industrial. Ademais, devido à atual necessidade de diversificação da matriz energética mundial, focando a mitigação de efeitos negativos no meio ambiente, estão sendo desenvolvidos novos materiais e combustíveis para diminuir a dependência nos combustíveis fósseis (JEGANNATHAN; ENG-SENG; RAVINDRA, 2011; KREPS, 2020). Com a grave crise do mercado petroleiro, que é uma fonte energética não renovável, a utilização de combustíveis provenientes de outras fontes, como as biomassas estão sendo muito visadas (DEMIRBAS, 2009).

Fontes diversas de biomassas, como a cana de açúcar, já vêm sendo utilizadas há muito tempo para a produção de biocombustíveis, mas ainda há interesse e necessidade na diversificação das fontes de biomassa que podem ser

utilizadas como matéria prima para a produção de combustíveis. Assim, a macaúba, *Acrocomia aculeata*, uma palmeira nativa do Brasil, vem sendo muito estudada como uma fonte de biomassa para a obtenção de bio-óleos e biocarvão. Estudos mostram que ela é uma ótima alternativa para o Brasil, já que seu fruto pode produzir uma grande quantidade de óleo por hectare de plantação quando comparada com outras biomassas, tem resistência à praga e se adapta bem a solos deficientes em água, além de promover a recuperação de áreas degradadas (CÉSAR *et al.*, 2015; SILVA; BARRICHELO; BRITO, 1986).

Para a produção de biocombustíveis existem várias tecnologias, e este é um campo que ainda é muito estudado, visando melhores rendimentos para que a substituição dos combustíveis fósseis seja feita com o melhor aproveitamento energético das biomassas. Considerando isso, o reaproveitamento de resíduos lignocelulosos é uma ampla área de estudo, e, inserido nisso, os resíduos do fruto da macaúba após a extração de óleo são muito interessantes. Para isso, pode ser feita a liquefação térmica da biomassa, através de uma síntese em presença de solvente, à alta pressão e temperaturas variadas, transformando-a então em biocrude, como principal produto, e biocarvão. Dessa forma, toda energia contida na biomassa do fruto é aproveitada para a geração de energia para a sociedade. Para a inserção de combustíveis, líquidos ou sólidos, provenientes da macaúba no mercado, se faz necessário o conhecimento químico completo dos materiais, inclusive de sua cinética de decomposição térmica, visando a segurança dos usuários finais do produto (KOGA *et al.*, 2023).

1.1 Problema

Considerando a lacuna de informações na literatura sobre a decomposição térmica de biocarvões de macaúba, além do aumento de sua visibilidade como fonte de biomassa para a produção de biocombustíveis, este trabalho se propõe a estudar a decomposição térmica deste sistema.

Outro ponto que está sendo desenvolvido nesta área é a utilização de metodologias computacionais inovadoras para que este processo se torne mais

rápido e assertivo, já que os modelos cinéticos clássicos individualmente muitas vezes não são capazes de descrever toda a curva experimental obtida, o que leva a um grande erro na descrição do modelo reacional. De fato, a decomposição de materiais sólidos deste tipo geralmente é uma reação complexa, tendo mais de uma etapa, então as Redes Neurais Artificiais, estão sendo estudadas como uma ferramenta para o estudo de sistemas complexos.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver, treinar e aplicar uma rede neural para o estudo da decomposição térmica de biocarvões de macaúba, determinando seus tripletos cinéticos – energia de ativação (E_a), fator de frequência de Arrhenius (k_0) e o mecanismo reacional. Esses resultados serão comparados com os resultados de métodos isoconversionais clássicos, com o que diz respeito à assertividade dos métodos.

Com isso, espera-se contribuir para o conhecimento científico, desenvolvendo métodos mais rápidos e exatos para o estudo da cinética de decomposição térmica de materiais, e, assim, auxiliar no desenvolvimento destes novos materiais, para que eles sejam amplamente utilizados de forma segura, como é requerido pelo Comitê da ICTAC. Outro ponto muito importante é aprimorar e entender mais sobre as nuances da utilização de redes neurais para sistemas químicos, área com um grande potencial de crescimento atualmente e nos próximos anos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter curvas de TG experimentais na taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e em três taxas de aquecimento dinâmicas para cada amostra e fazer o estudo da estabilidade térmica de cada uma delas;

- Aplicação da metodologia de Vyazovkin para estudo dos eventos observados nas curvas de TG, obtendo valores de E_a ao longo do processo;
- Determinar valores de fator de frequência de Arrhenius, A , para os eventos de acordo com diferentes modelos cinéticos descritos pela literatura;
- Fazer o ajuste pelos modelos cinéticos tradicionais individualmente de acordo com os dados de A e E_a isoconversionais;
- Fazer o ajuste dos dados por redes neurais artificiais e determinar a contribuição de modelos cinéticos por esta metodologia;
- Comparar os resultados obtidos pelos métodos tradicionais e pela rede neural artificial de acordo com sua precisão e assertividade.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Análise termogravimétrica

O estudo da cinética química de decomposição e estabilidade térmica de sistemas sólidos é possível através do estudo de Análises Termogravimétricas (TG) dos sistemas de interesse e dos eventos que podem ocorrer, como sua decomposição térmica. A aparelhagem utilizada para estas análises é composta de termobalanças analíticas, para a amostra de interesse e referencial, que estão inseridas em um forno, sendo possível o registro acurado da variação de massa de acordo com o andamento do experimento. A análise de TG pode ser feita de duas formas: em condição isotérmica, onde a programação de aquecimento chega a uma temperatura pré-determinada e se mantém nela durante o intervalo de tempo; e em condição dinâmica, onde é informado ao equipamento uma programação de aquecimento que é variável com o tempo, determinada pela taxa de aquecimento β , dado em $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) dá informações a respeito da variação de energia que ocorre durante as reações químicas. Isso é feito através da variação de temperatura, que é definida pela diferença da temperatura do referencial pela temperatura da amostra, durante todo o experimento, para cada temperatura que foi registrada. Isso leva a informações sobre o processo que são apresentadas graficamente como picos positivos ou negativos. Assim, a DTA está relacionada com o caráter endotérmico ou exotérmico de uma reação, sendo que para reações com absorção de energia (endotérmicas) o pico no gráfico é negativo; e reações com liberação de energia (exotérmicas) apresentarão um pico positivo no gráfico de DTA. É importante notar que os picos nos gráficos de DTA dão informações quantitativas sobre aspectos energético da reação que ocorre (KISSINGER, 1956; SESTAK, 2021).

Com estas informações é possível se estudar o comportamento térmico de materiais sólidos. Com informações completas de temperatura, tempo e massa, determinam-se as temperaturas iniciais e finais dos eventos estudados durante seu

aquecimento, podendo fazer o cálculo da velocidade média da reação ocorrida e obter informações acerca da energia liberada pelo sistema.

A velocidade média de uma reação pode ser dada pela Equação 1, sendo a diferença entre as massas inicial e final da análise, m_i e m_f , dividido pela diferença de seus respectivos valores de tempo inicial e final, t_i e t_f . De acordo com a cinética de reações químicas, a Equação 1 pode ser aplicada a qualquer espécie envolvida em uma reação. O sinal da velocidade média pode ser positivo ou negativo, sendo que no primeiro caso se diz respeito da velocidade de formação dos produtos da reação e, o segundo a respeito da velocidade de consumo dos reagentes.

$$v = \frac{m_f - m_i}{t_f - t_i} \quad \text{Equação 1}$$

2.2 Cinética de decomposição térmica

Segundo a teoria cinética de decomposição de sólidos, a taxa de decomposição de um material, da/dt , segue a Equação 2, sendo o produto das funções da constante de velocidade $k(T)$, e de uma função que reflete o mecanismo que a reação segue, $f(\alpha)$, e é interpretada como a variação da fração de conversão α pela variação do tempo decorrente no experimento. Por sua vez, a função da constante de velocidade geralmente é adotada como a equação de Arrhenius, que depende do fator de frequência do evento A e da energia de ativação do sistema E_a (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2011).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}f(\alpha) \quad \text{Equação 2}$$

A decomposição de um sólido se dá a partir da formação de novos núcleos termodinâmicos na interface do material com o menor volume possível na nova fase. A reação segue com a dispersão e crescimento destes núcleos, processo cujo mecanismo de funcionamento é bem descrito na literatura. Sendo assim, a equação de velocidade da reação, da/dt , engloba a equação do modelo cinético que melhor descreve o desenvolvimento da reação (FAVERGEON; PIJOLAT; HELBERT, 2008).

Nestes estudos, a variável α , denominada fração de conversão, é adotada porque para uma amostra sólida, a utilização da concentração não é possível. Para dados de termogravimetria, α corresponde à diferença de massa inicial, m_0 , e em um tempo t , m_t , dividido pela diferença entre a massa inicial e a final, m_f , Equação 3 (RENNER, 2007; ŠIMON, 2004).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 3}$$

Com os dados obtidos, o estudo será feito com métodos isoconversionais, já bem estabelecidos na literatura, e métodos computacionais inovadores, as redes neurais artificiais.

2.3 Métodos isoconversionais lineares

Os métodos isoconversionais têm o objetivo de obter a energia de ativação e o fator de frequência relacionados ao evento estudado e configuram o início do entendimento e estudo da cinética que o rege. Estes métodos podem ser descritos por equações passíveis de serem linearizadas, então a obtenção destes parâmetros consiste nesse processo simples. Como o estudo da decomposição térmica utiliza dados de TG, a realização destes cálculos requer ajuda computacional por causa do volume de dados a ser tratado, já que o equipamento registra informações de massa a cada intervalo de tempo pequeno.

Tabela 1 - Modelos cinéticos clássicos para descrição da decomposição térmica de sólidos e suas respectivas equações matemáticas

Símbolo	Equação matemática - $f(\alpha)$	Equação integrada - $g(\alpha)$	Modelo
F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha) = kt$	Primeira ordem
F2	$(1 - \alpha)^2$	$\left[\frac{1}{1 - \alpha}\right] - 1 = kt$	Segunda ordem
Am2	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$	Avrami-Erofeyev
Am3	$3(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$	Avrami-Erofeyev
Am4	$4(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4} = kt$	Avrami-Erofeyev
Am1.5	$\frac{5}{2}(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{2/5}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3} = kt$	Avrami-Erofeyev
Am2.5	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/5} = kt$	Avrami-Erofeyev
Au	$\frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$	$\frac{\ln \alpha}{1 - \alpha} = kt + c$	Prout-Tompkins
R1	1	α	Contração linear
R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$	Contração de área
R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	Contração de volume
D1	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2 = kt$	Difusão em 1-D
D2	$-\left(\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}\right)$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt$	Difusão em 2-D
D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$	Difusão em 3-D- Jander
D4	$\frac{3}{2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)}$	$1 - \frac{2}{3\alpha} - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	Ginstling-Brounshtein

Para análises utilizando dados não-isotérmicos, estas teorias seguem do pressuposto que a energia de ativação para um determinado α é a mesma para as diferentes taxas de aquecimento nas quais o experimento é realizado, daí o nome isoconversional. Entretanto, estes métodos não dão informações acerca do mecanismo da reação, que é essencial para a descrição exata da reação de decomposição.

Para descrever o mecanismo que rege a reação, normalmente são utilizados modelos cinéticos clássicos da literatura, como de contração de área ou volume, para tentar ajustar as curvas de decomposição (ŠESTÁK; BERGGREN, 1971). Alguns exemplos dos modelos cinéticos mais utilizados são mostrados na Tabela 1.

2.4 Método isoconversional não linear de Vyazovkin

O método isoconversional de Vyazovkin leva em consideração o que foi apresentado acima para estudo da cinética de sólidos. Reorganizando a Equação 2 e tomando sua integral de ambos os lados, em relação ao tempo, pode-se escrever.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{\frac{-E_a}{RT(t)}} dt \quad \text{Equação 4}$$

A integral que aparece à esquerda da Equação 4 é, por definição, a função $g(\alpha)$, a forma integral das funções que descrevem o mecanismo da reação, $f(\alpha)$, apresentadas na Tabela 1. Assim, a metodologia de Vyazovkin é considerada um método integral, que são mais assertivos no tratamento de dados que os métodos diferenciais por terem uma maior resistência a ruídos de dados experimentais. Considerando análises de TG dinâmicas, isto é, com uma taxa de aquecimento preestabelecida, dT/dt , a temperatura varia durante o passar do tempo no experimento, diferente de análises isotérmicas, onde a temperatura é uma constante. Então, pode-se escrever a função de temperatura $T(t)$ da Equação 4 como $T(t) = T_0 + \beta t$, onde β é a taxa de aquecimento que foi estabelecida e informada à programação do aparelho durante a análise e T_0 é sua temperatura inicial. Inserindo estas

considerações na Equação 4, chega-se a uma forma onde a taxa de decomposição do sólido é relacionada à variação de temperatura, e não do tempo, Equação 5.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad \text{Equação 5}$$

A integral presente na Equação 5, representada por $I(E, T)$ não tem solução analítica, e pode ser aproximada de diversas formas, e, nesta discussão será aplicada uma aproximação não linear (VYAZOVKIN, SERGEY; DOLLIMORE, 1996). Assumindo que o modelo reacional $g(\alpha)$ é independente da taxa de aquecimento, como todos os métodos isoconversionais fazem, ela é uma constante para dada fração de conversão α . A partir disso, considerando diferentes taxas de aquecimento, β_i , e um dado α , podemos escrever equações de igualdade a partir da Equação 5, como é mostrado abaixo pela Equação 6.

$$\left(\frac{A_\alpha}{\beta_1}\right) I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \left(\frac{A_\alpha}{\beta_2}\right) I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = \left(\frac{A_\alpha}{\beta_n}\right) I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad \text{Equação 6}$$

Nesta relação, os valores de energia de ativação e fator de frequência também dependem de uma fração de conversão, a temperatura associada à esta conversão irá variar de acordo com o fator de conversão específico, onde $i=1,2,\dots,n$. A partir desta relação de igualdade, pode-se chegar a uma condição de mínimo que será utilizada para obter o valor de energia de ativação, E_a , que dependerá destes fatores discutidos acima, ou seja, é único para cada fração de conversão.

$$\sum_{i \neq j}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{[I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j]}{[I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i]} = \min \quad \text{Equação 7}$$

Para análises de dados obtidos por termogravimetria, também deve-se garantir que $g(\alpha)$ é independente da variação de temperatura, considerando taxas de aquecimento programadas. Introduzindo a função $J[E, T(t)]$, mostrada na Equação 8, e fazendo as mesmas manipulações feitas acima, chegamos à equação básica do método isoconversional de Vyazovkin, Equação 9, aplicada a variações arbitrárias de temperatura, como ocorre durante análises dinâmicas de TG.

$$J[E, T(t)] = \int_0^t e^{\frac{-E}{RT(t)}} dt \quad \text{Equação 8}$$

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i \neq j}^n \sum_{i \neq j}^n \frac{J[E_{\alpha,i}(t_\alpha)]}{J[E_{\alpha,T_j}(t_\alpha)]} \quad \text{Equação 9}$$

Para a resolução deste problema, deve-se primeiramente obter o valor da função $J_0 = J[E, T(t_0)]$. Sendo t_0 o tempo correspondente à primeira medida experimental no equipamento de TG, isto é, o tempo necessário para que a temperatura do sistema suba de 0 K para a temperatura inicial programada, e como a integral a ser resolvida $J[E, T(t)]$ é definida somente no intervalo das medidas do experimento, uma estimativa direta de J_0 se torna impossível.

$$J_0 = J[E, T(t_0)] = \int_0^{t_0} e^{\frac{-E}{RT(t)}} dt \quad \text{Equação 10}$$

Então, para obter o valor de J_0 , utiliza-se uma extrapolação dos valores experimentais de $T \times t$, nas proximidades de T_0 e de t_0 , que serão utilizados para obter J_0 . Entretanto, para a maioria dos experimentos de TG, pode-se utilizar uma equação linear para fazer este processo. Para isso, a equação temporal presente na Equação 10 pode ser substituída por uma integral de temperatura, e J_0 calculado por

$$J_0 = \frac{1}{\beta^*} I(E, T_0) \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11, β^* é a taxa de aquecimento real do experimento, ou seja, ela é calculada por linearização do gráfico de temperatura por tempo dos dados experimentais. Desta forma, a integral $I(E, T_0)$, que é similar à apresentada anteriormente na Equação 5, é substituída pela aproximação de Senum Yang, Equação 12, onde $\chi = E/RT_0$.

$$J_0 \approx \frac{E_a}{R\beta^*} e^{\frac{-\chi}{\chi}} \frac{\chi^2 + 10\chi + 18}{\chi^3 + 12\chi^2 + 36\chi + 24} \quad \text{Equação 12}$$

A fórmula geral da metodologia de Vyazovkin é então dada pela equação 13, onde os valores do passo de integração de α e T são correspondentes a valores temporais equidistantes por interpolação não linear (VYAZOVKIN, S, 1997).

$$J[E, T(t)] = J_0 + \int_{t_0}^t e^{\frac{-E}{RT(t)}} dt \quad \text{Equação 13}$$

2.5 Método de ajuste de modelos cinéticos

Considerando os modelos cinéticos apresentados aqui, é possível fazer o ajuste de cada um deles para os dados experimentais de TG. Para isso, é utilizada a Equação 5, que relaciona a taxa de decomposição do sólido com a variação de temperatura. E, considerando a aproximação de Senum Yang para a integral $I(E, T)$, pode-se escrever:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \left(\frac{E_a}{R} \frac{e^{-\chi}}{\chi} \frac{\chi^2 + 10\chi + 18}{\chi^3 + 12\chi^2 + 36\chi + 24} \right) = \frac{A E_a}{\beta R} p(u) \quad \text{Equação 14}$$

Onde a E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases. A partir da Equação 14, consideram-se todos os elementos da direita da igualdade como um parâmetro Y , já que todos seus valores são conhecidos ou foram calculados anteriormente. Desta forma, tomado-se, por exemplo, a equação integrada do modelo R3, $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$, pode-se utilizá-la para substituir $g(\alpha)$ e isolar a variável α em função de Y , Equação 15.

$$\alpha = 1 - (1 - Y)^3 \quad \text{Equação 15}$$

Este procedimento pode ser repetido para cada um dos 15 modelos cinéticos apresentados, e, a partir das equações resultantes, em função de Y , pode-se calcular os valores de α que ajustam os dados experimentais e analisar se os modelos são capazes de ajustar os dados individualmente (CHEN; ZHANG; HUANG, 2016).

2.6 Método de rede neural artificial

As RNAs são uma alternativa interessante para o estudo da cinética de decomposição térmica de sistemas complexos, visto que elas são uma ferramenta computacional robusta, com tolerância a ruídos e à falta de informações iniciais. Seus neurônios artificiais fazem sinapses para o processamento de informações e, através de um mecanismo de aprendizado, dá resultados mais exatos pela minimização de uma função de erro. Sendo assim, é possível modificar o algoritmo das redes para adaptá-la ao tipo de dados que se pretende estudar, como os sistemas químicos (SILVA; SPATTI; FLAUZINO, 2010).

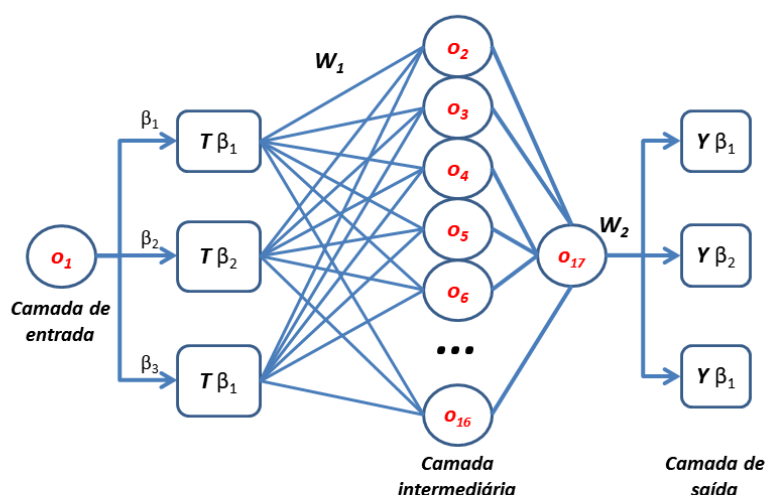


Figura 1 – Esquema da arquitetura da rede neural MLP utilizada.

A RNA de Multicamadas (MLP) faz parte de uma classe de redes neurais que têm alimentação direta, com uma arquitetura que é composta de pelo menos três camadas de neurônios: uma de entrada, com um neurônio o_1 ; uma ou mais camadas intermediárias escondidas; e uma de saída, que também tem um neurônio o_{17} , como pode ser visto na figura 1, que mostra a arquitetura da rede desenvolvida nesse

trabalho. Uma particularidade desse tipo de RNA é a possibilidade de atribuir significado físico aos neurônios que estão em suas camadas escondidas. Assim, para o estudo da cinética de decomposição térmica, a quantidade de neurônios dessa camada pode ser definida como o número de modelos cinéticos individuais considerados neste trabalho, e os neurônios da camada intermediária, B_i , são denominados $[o_2, o_3, \dots, o_{16}]$. As camadas de entrada e intermediária são conectadas por pesos dados por $[W_{2,1}, W_{3,1}, W_{4,1}, \dots, W_{16,1}]$ e, da mesma forma, os pesos que conectam a camada intermediária da camada de saída são $W_2=[W_{17,2}, W_{17,3}, W_{17,4}, \dots, W_{17,16}]$. Assim, todo neurônio de uma camada é conectado a outro da camada seguinte, e o peso pode ser dado pela Equação 16, onde β_i é cada taxa de aquecimento utilizada, e a energia de ativação e fator de frequência calculados pela metodologia de Vyazovkin. Como será estudado um sistema químico neste trabalho, especificamente a cinética de decomposição térmica, a Equação 16 é escrita desta forma neste trabalho por causa da equação que descreve a taxa de decomposição de materiais sólidos, mostrada pela Equação 2.

$$W_1(T_{\alpha,i}) = \frac{k_0 R}{\beta_i E_\alpha} T^2 e^{\frac{-E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}} \quad \text{Equação 16}$$

Para cada taxa de aquecimento β_i é estabelecida uma matrix do tipo B_i , mostrada pela Equação 14, que determina o estado de cada neurônio na camada intermediária. Os neurônios da camada intermediária são ativados pela Equação 16, que contém a equação descritiva da decomposição cinética mostrada em subseção acima. A Equação 17 mostra então a equação multi-objetiva a ser otimizada pela rede, onde W_2 é o vetor dos pesos que conectam a camada intermediária à camada de saída e y_n são os dados experimentais, para cada taxa de aquecimento.

$$B_i = \begin{pmatrix} f_{F1}(W_{2,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{F2}(W_{3,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Am2}(W_{4,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Am3}(W_{5,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Am4}(W_{6,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Am15}(W_{7,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Am25}(W_{8,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{R1}(W_{9,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{R2}(W_{10,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{R3}(W_{11,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{D1}(W_{12,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{D2}(W_{13,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{D3}(W_{14,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{D4}(W_{15,1}(T_{\alpha,i})) \\ f_{Au}(W_{16,1}(T_{\alpha,i})) \end{pmatrix} \quad \text{Equação 17}$$

$$E = (W_2 B_1 - y_1)^2 + (W_2 B_2 - y_2)^2 + (W_2 B_3 - y_3)^2 \quad \text{Equação 18}$$

$$E = \sum_{j=1}^n (W_2 B_j - Y_{exp,j})^2 \quad \text{Equação 19}$$

Para a resolução do problema exposto na Equação 19, utiliza-se a metodologia de regularização de Tikhonov, já bem estabelecida na literatura, que é descrita pelas Equações 20 e 21.

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^n (W_2 B_j - Y_{exp,j})^2 B_j = 0 \quad \text{Equação 20}$$

$$\frac{dE}{dW_2} = \sum_{j=1}^n (W_2 B_j^T B_j - B_j Y_{exp,j})^2 = 0 \quad \text{Equação 21}$$

Juntando essas duas condições, pode-se escrever a igualdade exposta na Equação 22.

$$W_2 \sum_{j=1}^n B_j^T B_j = \sum_{j=1}^n B_j Y_{exp,j} \quad \text{Equação 22}$$

E, a partir disso, o vetor dos pesos entre a camada de entrada e saída é dado pela Equação 23. Considerando que o desenvolvimento teórico foi feito com os neurônios da camada intermediária correspondendo aos modelos cinéticos individuais, o vetor que se obtém como resposta no programa corresponde ao

modelo de contribuições individuais para a descrição do evento térmico que ocorre. A Figura 1 mostra um esquema da arquitetura da rede MLP que foi utilizada, ilustrando como o processamento dos dados é feito (ARAUJO *et al.*, 2022).

$$W_2 = \frac{\sum_{j=1}^n B_j Y_{exp,j}}{\sum_{j=1}^n B_j^T B_j} \quad \text{Equação 23}$$

Para calcular o erro no ajuste da rede MLP, será utilizado o método estatístico do Erro Quadrático Médio (EQM), demonstrado na Equação 24. O EQM considera a distância Euclidiana da diferença entre os dados experimentais, α_{exp} , e os calculados pela rede, α_{calc} , ao quadrado e a somatória resultante é dividida pelo número de pontos totais na análise. Este é um bom parâmetro para avaliar o desempenho da rede quanto sua assertividade.

$$EQM = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\alpha_{exp,j} - \alpha_{calc,j})^2 \quad \text{Equação 24}$$

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparo das amostras

As amostras de biocarvão utilizadas neste trabalho foram preparadas no Laboratório de Ensaaios de Combustíveis da UFMG. RIBEIRO, (2022) investigou o processo de liquefação térmica de resíduos do fruto da macaúba. O processo de síntese foi realizado em duas condições, através da liquefação utilizando etanol hidratado e etanol anidro, na proporção de 1:10 biomassa/solvente para todas as amostras, isso é, 10 g de biomassa para 100 mL do solvente utilizado em cada caso. Em todos os casos, a reação foi feita em reator pressurizado em 11 bar, com agitação mecânica de 200 rpm e temperatura de 300°C sendo mantida por 30 minutos nessa condição. As amostras fornecidas e a descrição de sua biomassa e solvente utilizado na reação de liquefação térmica são descritas na Tabela 2. Os códigos das amostras foram mantidos conforme a descrição original.

Tabela 2 - Amostras de biocarvões a serem estudadas no trabalho e sua descrição quanto à biomassa e solvente utilizados nas reações de liquefação.

Código da amostra	Descrição da amostra
LIQ20	Torta da amêndoa, etanol anidro
LIQ33	Torta da amêndoa, etanol hidratado
LIQ21	Torta da polpa, etanol anidro
LIQ30	Torta da polpa, etanol hidratado
LIQ14	Fruto inteiro triturado, etanol anidro
LIQ32	Fruto inteiro triturado, etanol hidratado
LIQ43	Endocarpo, etanol anidro
LIQ35	Endocarpo, etanol hidratado

3.2 Análises Termogravimétricas

As análises de termogravimetria foram feitas no Departamento de Química da UFMG na termobalança Shimadzu DTG-60H. As curvas foram obtidas com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para todas as amostras, em atmosfera oxidante com fluxo de ar a 50 mL min^{-1} , massa de amostra aproximadamente 2,5 mg, com cadinho de alumina aberto. O intervalo de análise foi de 25°C a 600°C .

Para o estudo da cinética, foram feitas curvas com três razões de aquecimento (β), que variaram para cada amostra. De acordo com a International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC), para o tratamento dos dados experimentais é necessário que as curvas TG em 3 razões de aquecimento (β) distintas não se sobreponham e assim, apresentem coerência analítica, ou seja,

o aumento no valor de β , desloca a curva no sentido crescente de tempo/temperatura (VYAZOVKIN, SERGEY *et al.*, 2020). Desta forma, as razões de aquecimento dentre as amostras analisadas variaram, mantendo-se os demais parâmetros experimentais. A Tabela 3 mostra as razões de aquecimento que foram utilizadas para cada uma das amostras.

Tabela 3 - Razões de aquecimento (β) utilizadas para os experimentos de termogravimetria para cada amostra em °C/min.

Amostra	Razões de Aquecimento /°C min⁻¹
LIQ20	10, 14 e 18
LIQ33	5, 10 e 15
LIQ21	5, 10 e 15
LIQ30	5, 10 e 15
LIQ14	5, 10 e 15
LIQ32	6, 8 e 10
LIQ43	4, 6 e 8
LIQ35	3, 4 e 5

3.3 Avaliação da cinética de decomposição térmica dos biocarvões de macaúba

Para o desenvolvimento do trabalho utilizando os dados em condição dinâmica, foi utilizado o software Matrix Laboratory® (MATLAB) para todos os cálculos. Na primeira etapa do trabalho foram obtidas as curvas de fração de conversão da amostra pela temperatura em todas as razões aquecimento. A faixa de temperatura aplicada no estudo foi determinada de acordo com o intervalo em que ocorre o processo de decomposição térmica, no qual houve perda de massa significativa da amostra.

A equação isoconversional que foi utilizada foi desenvolvida por Vyazovkin, descrita pela Equação 25. Sendo assim, a metodologia de Vyazovkin será utilizada para a obtenção da energia de ativação, em função da fração de conversão, para o evento.

$$J[E, T(t)] = J_0 + \int_{t_0}^t e^{\frac{-E}{RT(t)}} dt \quad \text{Equação 25}$$

Com os valores de energia de ativação obtidos pela metodologia de Vyazovkin, serão calculados valores de fator de frequência para o evento, também em função da fração de conversão. Isso será feito individualmente para cada modelo cinético que foi considerado neste trabalho, os quais foram apresentados no Capítulo 2. A partir disso, será feito o cálculo da fração de conversão utilizando os dados de energia de ativação e fator de frequência, novamente para cada modelo cinético. Assim, será possível verificar qual modelo cinético tradicional melhor ajusta os dados experimentais, comparando os resultados de α calculados através dos valores de energia de ativação e fator de frequência para cada modelo cinético contra seus valores experimentais.

Também no software MATLAB®, serão desenvolvidos os programas das redes neurais MLP utilizadas, seguindo os modelos de redes desenvolvidas anteriormente pelo grupo de pesquisa. Com isso, serão obtidas as curvas de ajuste otimizadas dos dados experimentais da rede neural para os dados das análises não isotérmicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade térmica dos biocarvões de macaúba

As amostras dos biocarvões de macaúba foram divididas em dois grupos, definidos de acordo com o reagente que foi utilizado em sua síntese, como mostrado no quadro abaixo, que também explicita a biomassa utilizada na síntese de cada amostra.

Tabela 4 - Separação das amostras de biocarvão em dois grupos, de acordo com sua biomassa e tipo de liquefação.

Grupo A – liquefação em Etanol anidro	Grupo B – liquefação em mistura de Etanol hidratado
LIQ20 – biomassa: torta de amêndoa	LIQ33 – biomassa: torta de amêndoa
LIQ21 – biomassa: torta da polpa	LIQ30 – biomassa: torta da polpa
LIQ14 – biomassa: fruto triturado	LIQ32 – biomassa: fruto triturado
LIQ43 – biomassa: endocarpo	LIQ35 – biomassa: endocarpo

Para cada amostra, foram feitas as análises de TG em condição dinâmica, com três razões de aquecimento para que as metodologias indicadas pudessem ser utilizadas. Analisando-se as curvas de decomposição térmica a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ obtidas, pôde-se discutir a estabilidade térmica das amostras.

4.1.1 Estabilidade térmica do grupo A

As curvas termogravimétricas dos biocarvões das amostras do grupo A pode ser observada na Figura 2.

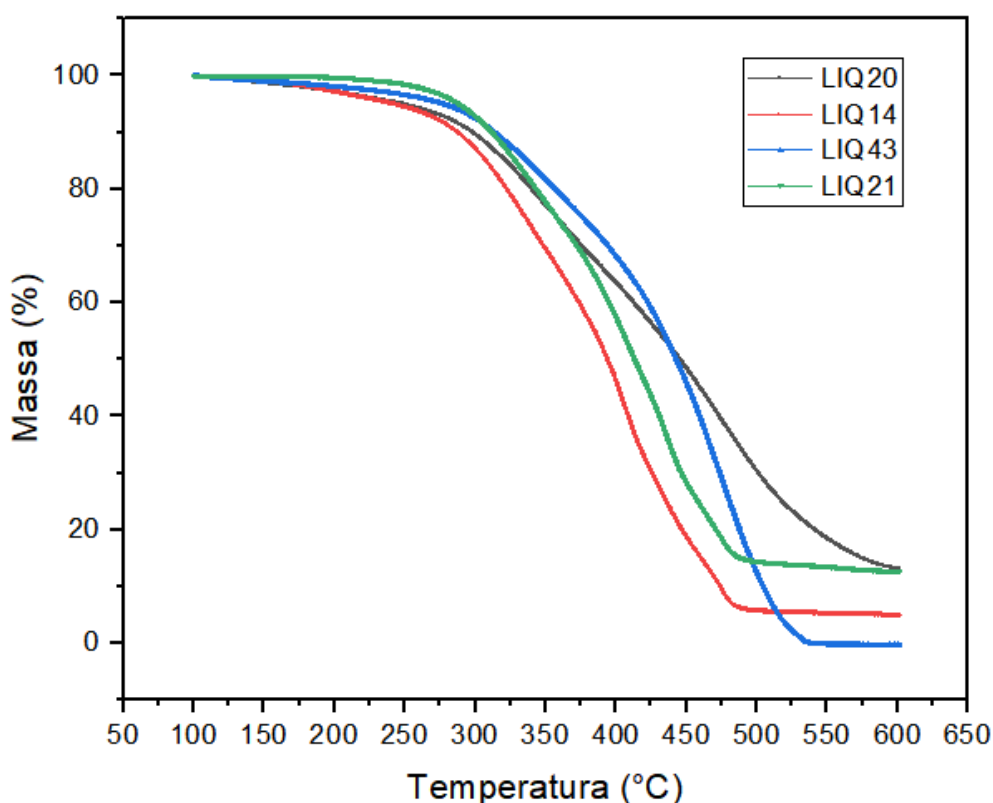


Figura 2 – Curva de TG para o evento de decomposição para as amostras do grupo A, LIQ20, LIQ14, LIQ43 e LIQ21.

Dentre as amostras do grupo A, pode-se observar que a amostra feita a partir da torta de amêndoa, representado pela curva preta na Figura 2, é mais estável termicamente, sendo que sua curva de decomposição tem inclinação menos acentuada, o que indica que sua decomposição ocorreu mais devagar. Isso é confirmado pela temperatura do término do processo de decomposição, que é superior do que as outras amostras do grupo, que estão em torno de 500°C. Observando a Figura 2 também é possível perceber que as amostras LIQ14 e LIQ21, feita a partir do fruto inteiro da macaúba triturado e da torta da polpa, respectivamente, são os biocarvões que terminam sua reação de decomposição em

temperaturas menores, próximo de 488°C. Para a confirmação dos fenômenos térmicos das amostras do grupo A, as curvas TG foram tratadas em 1ª derivada (DTG) e estão apresentadas em apêndice (A). A figura 3 apresenta os resultados de análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo A.

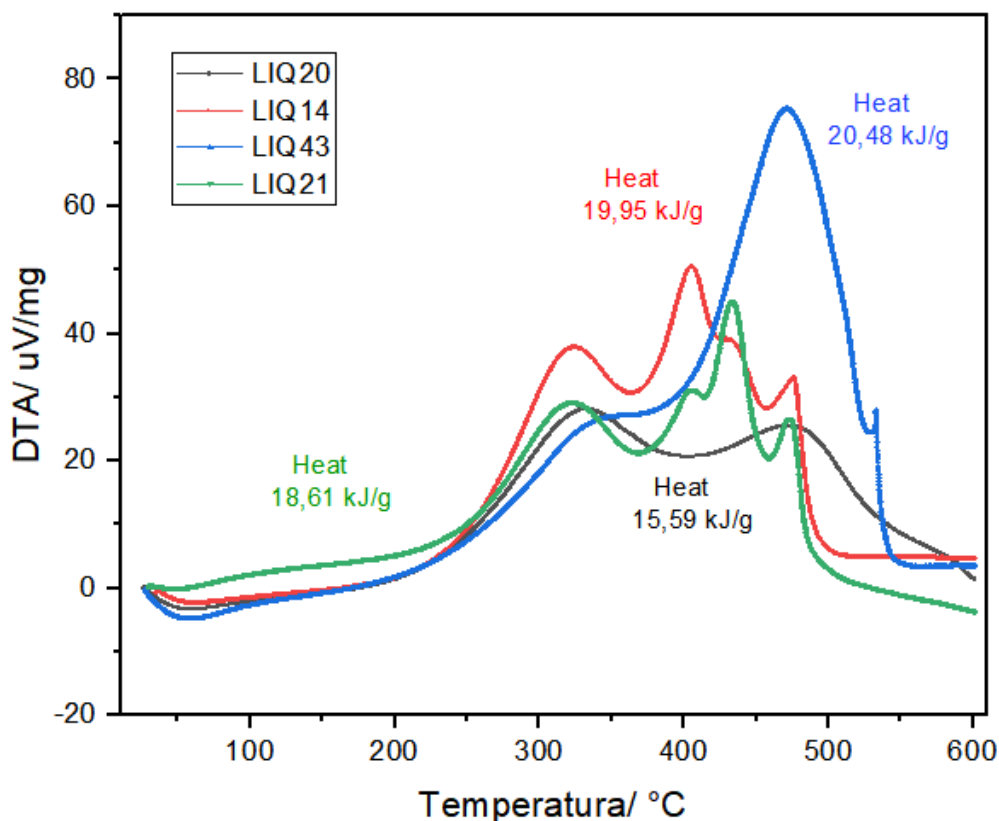


Figura 3 – Curva de DTA para o evento de decomposição para as amostras do grupo A, LIQ20, LIQ14, LIQ43 e LIQ21.

Pela DTA apresentada na Figura 3 é possível observar o poder calorífico inferior (PCI) das amostras, que foi calculado entre 200°C a 600°C, desconsiderando o calor utilizado para a desidratação dos biocarvões. É possível observar que o biocarvão feito a partir do endocarpo da macaúba, amostra LIQ43, tem o maior valor de PCI dentre as amostras do grupo, sendo de 20,48 kJ mol⁻¹. O menor valor de PCI observado pertence à amostra LIQ20, feita a partir da torta de amêndoa da macaúba, de 15,59 kJ mol⁻¹. Os valores de PCI foram utilizados para fazer a análise do saldo energético liberado pelos biocarvões, subtraindo-se a quantidade de energia empregada na energia de ativação do evento.

4.1.2 Estabilidade térmica do grupo B

A estabilidade térmica comparativa das amostras do grupo B está representada na Figura 4 por meio das curvas TG obtidas. Nota-se que a amostra termicamente mais estável do grupo B é a LIQ33, que foi feita a partir da torta de amêndoa da macaúba, com perfil de decomposição térmica apresentado inclinação menor do que as outras do grupo. E, analogamente, a amostra feita a partir da torta da polpa da macaúba, LIQ30, apresenta a menor temperatura final do evento de decomposição, em 483°C.

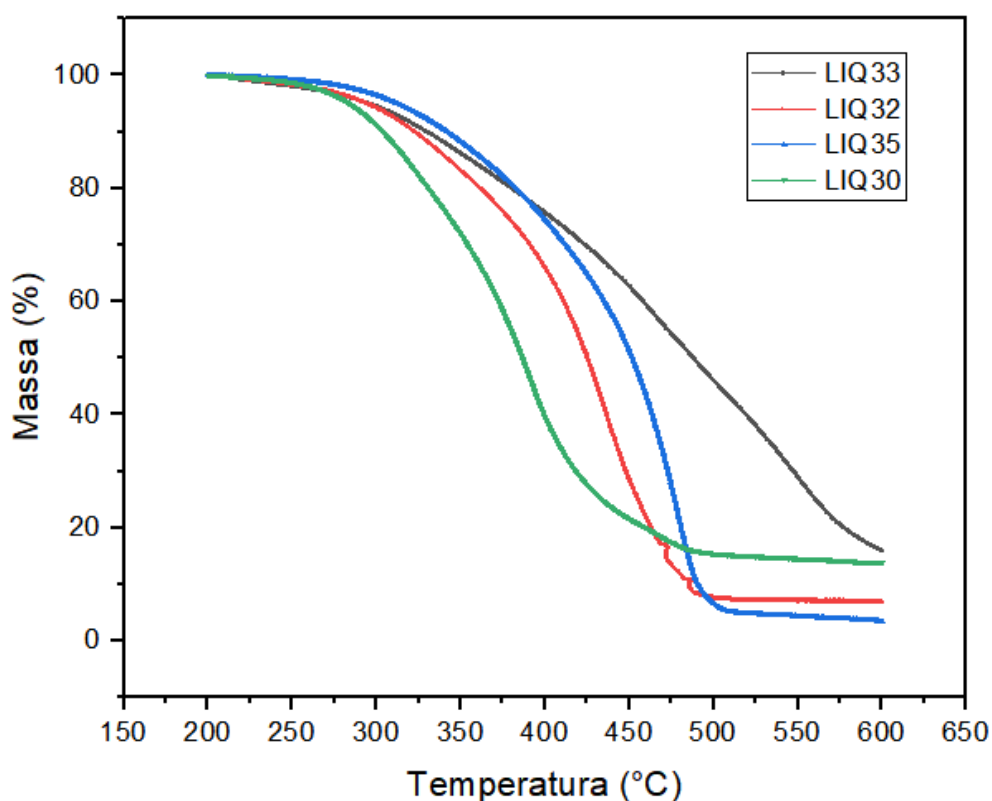


Figura 4 – Curva de TG para o evento de decomposição para as amostras do grupo B, LIQ30, LIQ33, LIQ32 e LIQ35.

Em todas as curvas pode-se perceber que ocorrem eventos exotérmicos, que correspondem à decomposição dos biocarvões, conforme observado nas curvas DTA, mostradas na Figura 5. Porém, na amostra LIQ32, feita a partir do fruto

triturado da macaúba, observa-se um evento exotérmico durante sua decomposição, entre 450 e 500°C. Comparando-se o comportamento térmico de todas as amostras, esse evento é peculiar e deve-se a um evento de combustão do material que ocorreu nesta faixa de temperatura durante sua decomposição. Para a confirmação dos fenômenos térmicos das amostras do grupo B, as curvas TG foram tratadas em 1ª derivada (DTG) e estão apresentadas em apêndice (A). A figura 5 apresenta os resultados de análise térmica diferencial (DTA) das amostras do grupo B.

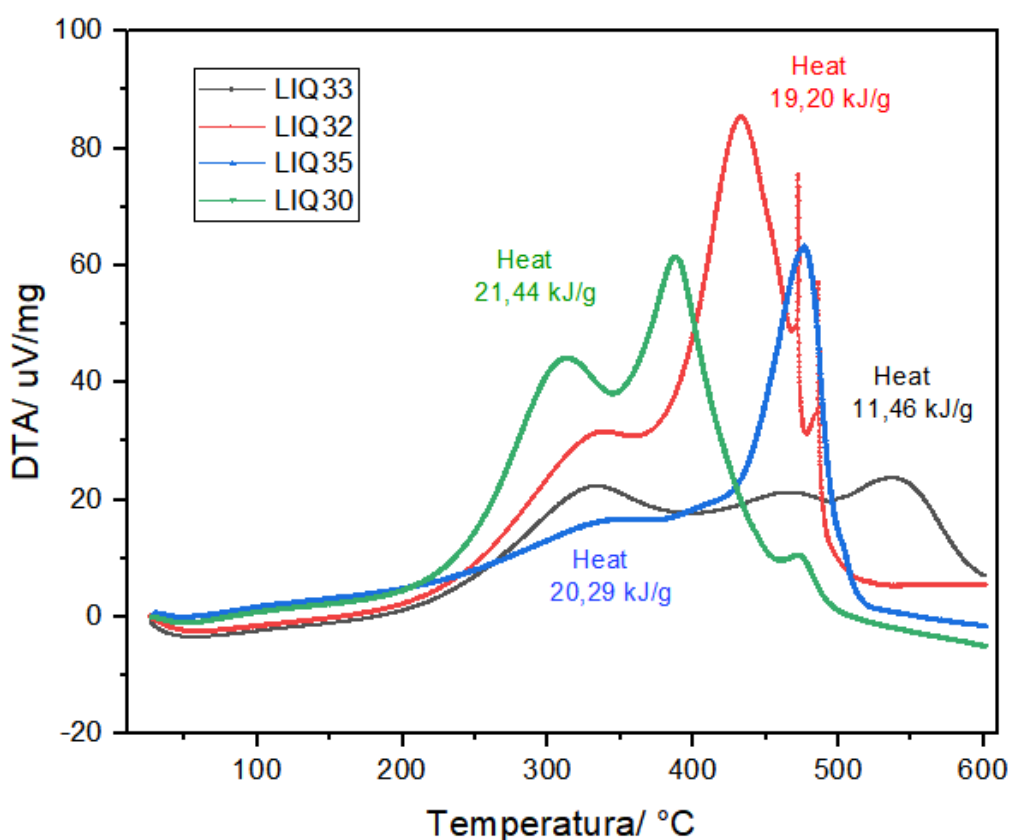


Figura 5 – Curva de DTA para o evento de decomposição para as amostras do grupo B, LIQ30, LIQ33, LIQ32 e LIQ35.

Para o grupo B, as curvas DTA, indicam que o biocarvão feito pela liquefação da torta da polpa apresentou maior PCI, de 21,44 kJ mol⁻¹, e o PCI da amostra LIQ35, feita a partir do endocarpo da macaúba, também foi alto e muito próximo, sendo de 20,29 kJ mol⁻¹. O menor valor de PCI para as amostras do grupo foi a do biocarvão feito a partir da torta de amêndoa, de 11,46 kJ mol⁻¹.

Na subseção seguinte serão comparados os resultados dos grupos A e B a cerca da estabilidade térmica dos biocarvões, onde também será feito o cálculo da velocidade de reação do evento de decomposição.

4.1.3 Comparação entre os grupos A e B

Para realizar a comparação entre os dois grupos com relação à estabilidade térmica foi calculada a velocidade média da decomposição de cada amostra. Estes valores se encontram na Tabela 4, e seu cálculo foi realizado com base nas curvas de termogravimetria com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo que se determinou o início e término do evento e foram utilizadas a massa e tempo inicial e final correspondentes, como descrito na Seção 2. Então, como foram utilizados os valores de massa obtidos pela análise térmica, todas as velocidades médias calculadas são em relação ao consumo do reagente, no caso dos biocarvões de macaúba. Dito isso, foram omitidos os sinais negativos na Tabela 4, já que sua interpretação teórica já foi feita.

Comparando os gráficos da TG do grupo A e B, Figuras 2 e 4, pode-se observar que as amostras do grupo B começam sua decomposição em temperaturas maiores do que as do grupo A, exceto pela amostra de biocarvão que tem a biomassa do endocarpo da macaúba, onde a temperatura inicial da decomposição do biocarvão LIQ35 é menor que aquela do LIQ43. As temperaturas de término da decomposição dos biocarvões dos grupos A e B são muito próximas uma das outras, exceto pelas amostras de biocarvões feitos a partir do endocarpo, onde a amostra feita através da liquefação em etanol anidro, LIQ35 apresenta temperatura final da reação cerca de 30°C maior que a LIQ43, que foi feita na presença de etanol hidratado.

Tabela 5 - Temperaturas iniciais e finais do evento de decomposição observadas na TG para cada amostra, em °C, e sua respectiva velocidade média de reação, em $10^{-3} \text{ mg s}^{-1}$.

Amostra	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Velocidade ($10^{-3} \text{ mg s}^{-1}$)
Grupo A			
LIQ20	281,75	601,59	0,95
LIQ14	273,03	488,45	1,36
LIQ43	290,79	534,63	2,05
LIQ21	273,33	488,66	0,96
Grupo B			
LIQ33	286,13	601,61	1,04
LIQ32	282,69	490,55	1,84
LIQ35	288,63	507,15	1,08
LIQ30	265,16	483,16	1,22

Considerando as velocidades de reação para os biocarvões e seus gráficos de TG, o comportamento de estabilidade térmica para as amostras mais estáveis dos dois grupos se confirma, sendo que as amostras LIQ20 e LIQ33 têm as menores velocidades de reação e também maiores temperaturas finais de reação dentre as amostras de seus respectivos grupos. A partir dessa análise, é possível perceber que as amostras mais estáveis dos dois grupos foram feitas a partir da mesma matéria prima, a torta de amêndoa da macaúba.

4.2 Cinética de decomposição térmica dos biocarvões de macaúba

4.2.1 Energia de ativação pelo método isoconversional de Vyazovkin

Foram feitos os cálculos de energia de ativação utilizando as curvas de TG dinâmicas em 3 taxas de aquecimento, que foram citadas no capítulo anterior. Eles foram feitos no software MATLAB® em um programa desenvolvido a partir da metodologia do Vyazovkin. Os resultados destes cálculos foram compilados nos gráficos das Figuras 6 e 7, de acordo com o grupo das amostras.

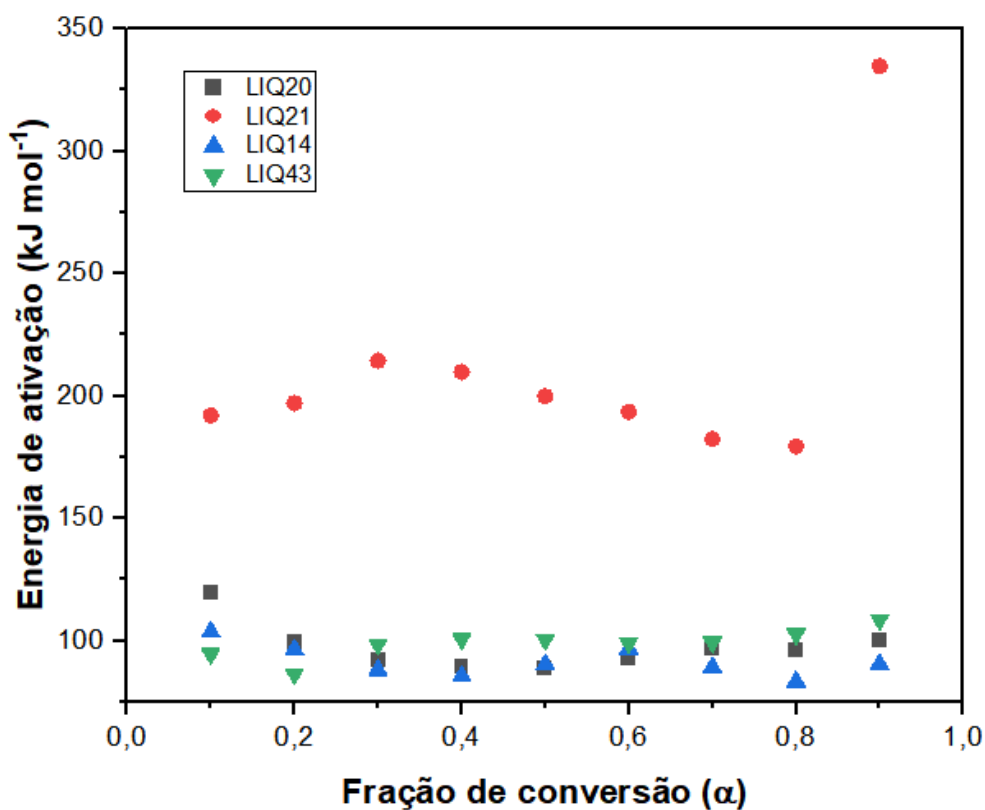


Figura 6 - Valores de energia de ativação em função de alfa obtidos pelo método de Vyazovkin para as amostras do grupo A.

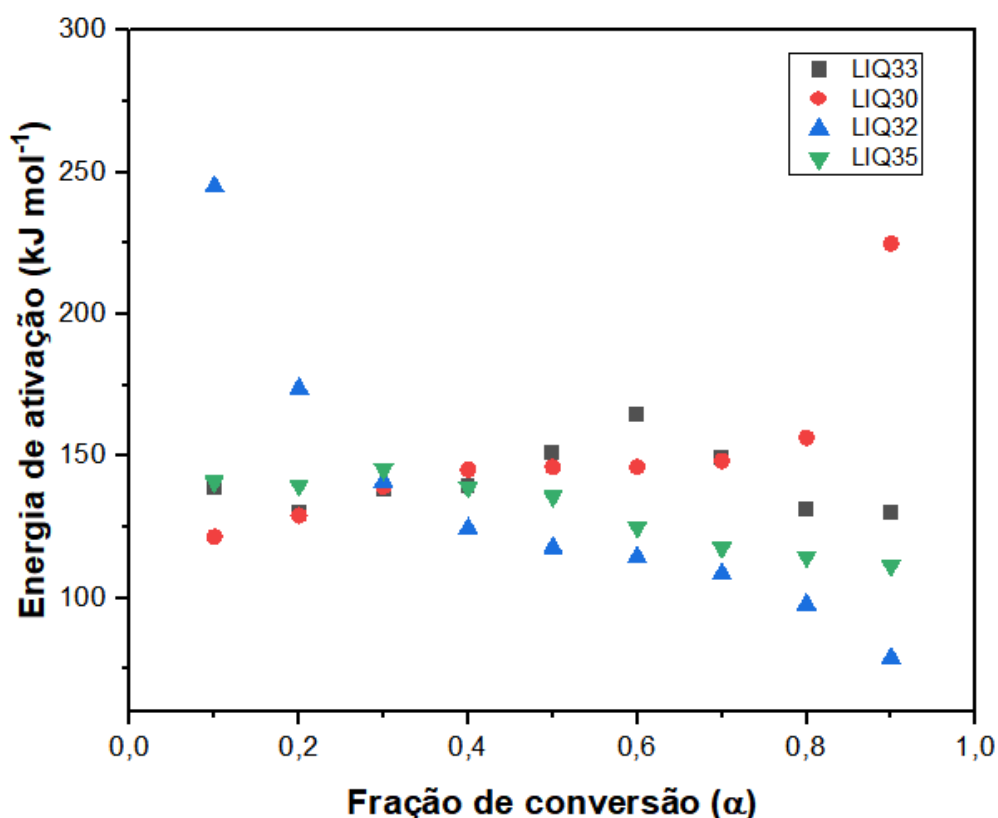


Figura 7 - Valores de energia de ativação em função de alfa obtidos pelo método de Vyazovkin para as amostras do grupo B.

Também foi feito o cálculo estatístico da média da energia de ativação, μ , para cada amostra, que se encontra na Tabela 5. Isso foi feito levando em consideração a Equação 26, que mostra que o valor médio de uma população é a soma dos valores individuais dividido pelo número total de dados, N . Da mesma forma, o desvio padrão populacional, σ , é a raiz quadrada da variância, sendo calculada como o somatório da diferença do valor de cada dado subtraído pelo valor médio ao quadrado e dividido pelo número de dados N .

$$\mu = \sum_{i=1}^N x_i ; \sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{Equação 26}$$

Para os cálculos da amostra LIQ21, não foi utilizado o valor correspondente à fração de conversão $\alpha=0,9$, que foi considerado como outlier no ajuste, já que ele se difere muito da tendência dos outros pontos, como pode ser observado na Figura 6. Pelo mesmo motivo, para as amostras do grupo B (LIQ30, LIQ32, LIQ33 e LIQ35),

foram considerados os valores de energia de ativação para frações de conversão de 0,2 até 0,8, já que o comportamento de $\alpha=0,1$ também é anômalo, o que é evidente na Figura 7.

Tabela 6 - Valores médios de energia de ativação calculada pela metodologia do Vyazovkin e seus respectivos desvios padrões de cada amostra de biocarvão.

Amostra	Média da E_a (μ) /kJ mol⁻¹	Desvio padrão (σ) /kJ mol⁻¹
Grupo A		
LIQ14	91,52	5,97
LIQ20	97,25	8,92
LIQ21	196,09	11,31
LIQ43	98,98	5,66
Grupo B		
LIQ32	125,36	23,36
LIQ33	143,33	11,46
LIQ35	130,97	11,06
LIQ30	144,35	6,15

Analisando os gráficos das Figuras 6 e 7 percebe-se que os valores de energia de ativação das amostras do grupo A apresentam um pequeno desvio, entre 5 e 12% durante o intervalo de conversão dos eventos, considerando os menores e maiores valores de cada amostra individualmente. Para as amostras do grupo B este desvio é maior, em torno de 6 a 24%. Além disso, os valores de desvio padrão das médias de energia de ativação para esse grupo são menores que aqueles do grupo B em geral, o que corrobora o que é visto no gráfico de alfa por energia de ativação,

que para o grupo A, os valores de energia de ativação apresentam uma variação menor em função da fração de conversão.

Considerando os resultados mostrados até aqui e a pesquisa de Ribeiro et.al, 2022, foi decidido não continuar as análises dos biocarvões feitos a partir da biomassa do fruto inteiro triturado, já que ele não apresentou conversões interessantes nas reações de liquefação para sua produção por ter tamanhos de particulado pouco homogêneo, ao contrário das outras biomassas. Além disso, seus resultados de energia de ativação e comportamento térmico foram médios, não mostrando nenhum comportamento particular interessante. Assim, deve-se continuar essa discussão para os biocarvões feitos a partir das biomassas do endocarpo, torta da polpa e torta da amêndoa da macaúba.

Com o intuito de analisar o saldo energético resultante do processo de decomposição, isto é, quanta energia é liberada se descontada a energia de ativação do processo. O peso molecular aproximado das amostras foi calculado de acordo com a análise elementar dos biocarvões mostrados na Tabela 6, publicados por Ribeiro et.al, 2022 em sua tese de doutorado.

As razões H/C e O/C são importantes parâmetros para avaliar as propriedades físico-químicas dos biocarvões, obtendo-se previsões sobre sua capacidade adsortiva e estabilidade oxidativa. Considerando a adsorção de substâncias, maiores valores da razão O/C indicam que o carvão em questão apresenta maior quantidade de grupos funcionais polares, e consequentemente maior capacidade adsortiva. Pode-se encontrar vários estudos sobre essa característica de biocarvões na literatura, como para o tratamento de solos contaminados por metais pesados (WANG *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2017). Por outro lado, menores valores da razão H/C indicam maior aromaticidade do biocarvão, rendendo ao carvão maior resistência à degradação. Um exemplo disso é o uso de biocarvões que apresentam maior aromaticidade como aditivos a solos, diminuindo a utilização de fertilizantes sintéticos, além de vários outros benefícios que visam práticas agrícolas sustentáveis (REHRAH *et al.*, 2016).

Considerando essas informações e analisando a Tabela 6, pode-se observar que os biocarvões produzidos a partir do endocarpo da macaúba apresentam maior

aromaticidade e presença de grupos polares se comparando com os biocarvões feitos a partir da torta da polpa e da torta da amêndoa da macaúba.

Tabela 7 - Análise elementar dos biocarvões de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e razões elementares de H/C e O/C.

Amostra	%C	%H	%N	%O*	H/C	O/C
Grupo A						
LIQ20	55,9	4,85	5,49	17,54	1,04	0,24
LIQ21	63,3	5,68	2,15	19,07	1,07	0,23
LIQ43	67,52	4,57	0,35	25,83	0,81	0,29
Grupo B						
LIQ33	56,28	4,1	5,42	16,98	0,87	0,23
LIQ30	63,9	4,9	2,29	18,94	0,91	0,22
LIQ35	68,35	4,35	0,39	24,93	0,76	0,27

* porcentagem determinada por diferença. **FONTE: Ribeiro, 2022.**

Para o cálculo do saldo energético liberado por cada amostra, o peso molecular dos biocarvões, M_i foi multiplicado pelo valor energético liberado durante toda a reação, o PCI_i , em kJ g^{-1} , o que resulta no valor energético total em kJ mol^{-1} . Então, foi feita a subtração desse valor pela energia de ativação média do processo, como indicado pela Equação 20. Os resultados destes cálculos estão mostrados na Tabela 7.

O peso molecular aproximado dos biocarvões foi calculado considerando as frações orgânicas das amostras, isto é, não levando em consideração as cinzas restantes em sua queima. Assim, através das porcentagens de carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, e também as massas molares destes elementos, fez-se o cálculo ponderado do peso molecular.

$$\text{saldo energético} = (M_i \text{ PCI}_i) - \overline{E_a}_i \quad \text{Equação 20}$$

Tabela 8 - Pesos moleculares calculados e respectivos valores de DTA e saldo energético dos biocarvões.

Amostra	Peso molecular/ g mol⁻¹	PCI/ kJ g⁻¹	Saldo energético/ kJ mol⁻¹
Grupo A			
LIQ20	10,3382	15,59	63,9194
LIQ21	11,0124	18,61	8,8551
LIQ43	12,3375	20,48	153,6896
Grupo B			
LIQ33	10,2769	11,46	-25,5605
LIQ30	11,0754	21,44	93,1108
LIQ35	12,2965	20,29	118,5217

Observando os resultados de saldo energético, vê-se que os biocarvões feitos a partir do endocarpo da macaúba, amostras LIQ43 e LIQ35, apresentaram maior liberação de energia depois de descontada a energia de ativação para que a reação ocorresse. Isso demonstra o potencial calorífico dos biocarvões feitos a partir dessa matéria prima, que também são os que apresentaram o maior valor de PCI dentre as 6 amostras estudadas.

Os biocarvões feitos a partir da torta da amêndoa da macaúba apresentaram um pequeno saldo energético e, especialmente a amostra LIQ33 teve um saldo energético negativo, o que significa que este biocarvão consome mais energia para que sua queima ocorra, sendo que ela tem um baixo valor de PCI, o menor do grupo A inclusive, e também um valor elevado de energia de ativação, de 143,3338 kJ/mol. Com base nesses resultados, observa-se que o biocarvão feito a partir da torta da amêndoa não são atraentes para aplicação como combustível sólido.

A amostra de biocarvão feito a partir da liquefação em etanol anidro da torta da polpa, LIQ21, apresentou o menor saldo energético deste grupo, o que é atribuído ao elevado valor de energia de ativação dessa amostra em específico, de $196,0857 \text{ kJ mol}^{-1}$, que se mostrou anômalo para o grupo A, cujas amostras tiveram energia de ativação por volta de 100 kJ mol^{-1} . Em contrapartida, a amostra feita a partir da torta da polpa em etanol hidratado, LIQ30, apresentou um bom valor, próximo do maior valor do grupo B, sendo cerca de 25 kJ mol^{-1} menor do que o saldo energético da LIQ35.

Comparando os saldo energéticos dos biocarvões LIQ43 e LIQ35, feitos a partir do endocarpo da macaúba, se mostraram mais promissores para serem utilizados como combustível sólido. Percebe-se que o primeiro, feito pela liquefação do endocarpo em etanol anidro, tem saldo energético aproximadamente 30% maior que o segundo. Esses resultados corroboram estudos encontrados na literatura que também compararam os biocarvões feitos a partir de diferentes partes do fruto da macaúba (EVARISTO *et al.*, 2016; RIBEIRO, 2022). Com isso, agora será discutida detalhadamente a cinética de decomposição térmica destes dois biocarvões a partir do modelo isoconversional de Vyazovkin e de uma rede neural artificial MLP.

4.2.2 Fator de frequência e mecanismo reacional da decomposição térmica do biocarvão do endocarpo da macaúba liquefeito com etanol anidro (LIQ43)

Os dados experimentais de TG foram obtidos de maneira não isotérmica para três taxas de aquecimento diferentes para cada amostra, e, para a amostra LIQ43, foram utilizadas as taxas de aquecimento de 4, 6 e 8°C min^{-1} . A Figura 8 mostra as curvas de decomposição para o biocarvão feito a partir da liquefação do endocarpo da macaúba na presença de etanol anidro. Neste gráfico, está representada a fração de conversão, α , em função da temperatura do experimento. Observa-se que as curvas têm comportamento coerente e que não se cruzam durante o intervalo do experimento, além de estarem deslocadas a temperaturas maiores, de acordo com o aumento da taxa de aquecimento, como é esperado. Além disso, o evento

observado é exotérmico para todas as taxas de aquecimento, o que está de acordo com o que se espera para uma decomposição térmica de um biocarvão.

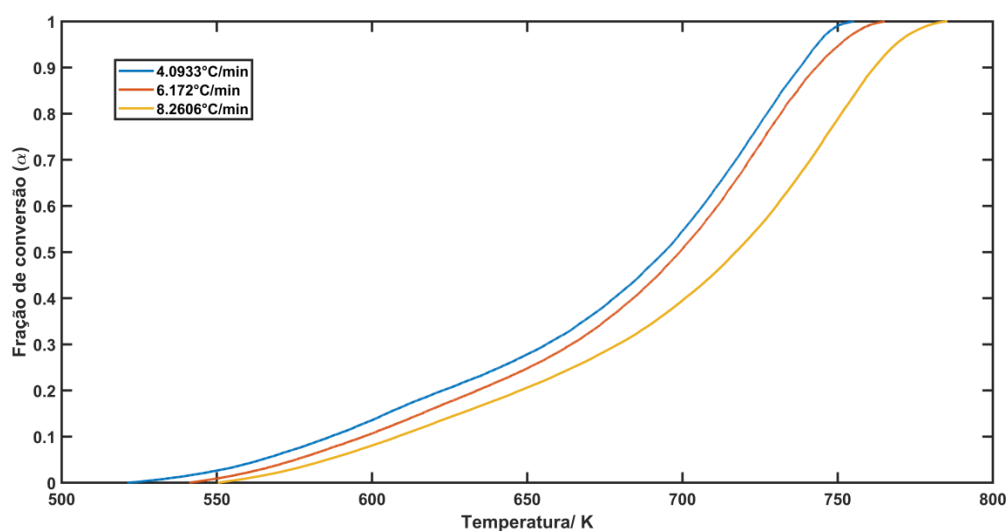


Figura 8 - Curvas não-isotérmicas do processo de decomposição térmica da amostra LIQ43 com taxas de aquecimento de 4, 6 e 8 °C/min.

A partir das curvas da fração de decomposição, foi feita uma interpolação dos dados para obter os valores de temperatura correspondentes as fração de conversão de 0,1 a 0,9. Isso é visto na Figura 9. Com estes valores, foi aplicada a metodologia de Vyazovkin, como descrita na seção de Metodologia deste trabalho, utilizando sua equação geral para obtenção dos valores de energia de ativação relacionados a cada fração de conversão. A Figura 10 mostra o gráfico de energia de ativação em função de α .

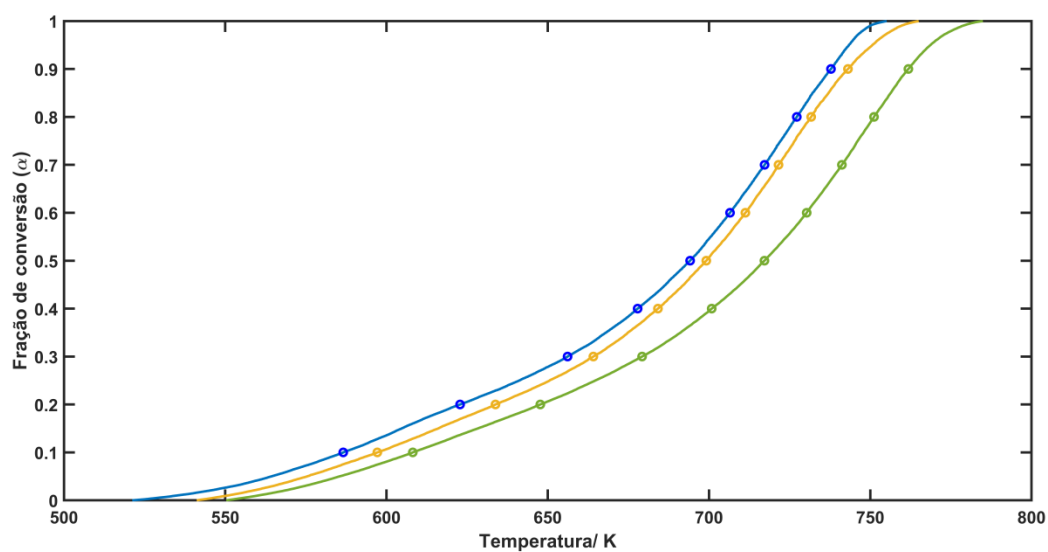


Figura 9 – Curva de interpolação dos dados para a amostra LIQ43, em destaque os pares de temperatura para cada alfa.

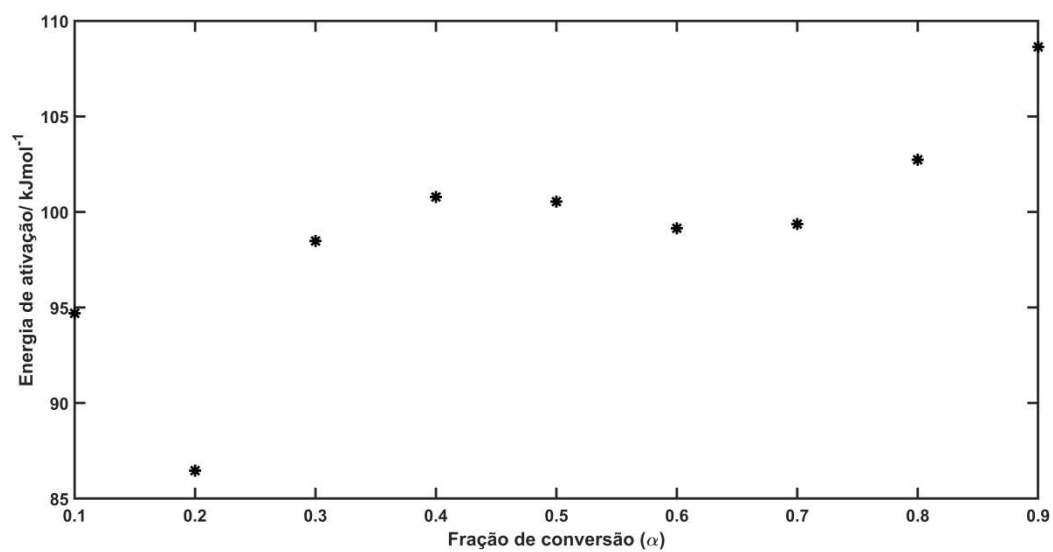


Figura 10 – Energia de ativação em função de alfa para a amostra LIQ43, calculado pela metodologia de Vyazovkin.

Os valores de fator de frequência para o evento observado na amostra foram calculados de acordo com cada modelo cinético a partir de sua equação matemática integrada, $g(\alpha)$, e dos valores de energia de ativação que foram obtidos através da metodologia de Vyazovkin. Para isso, a Equação 14, mostrada na Seção 2, foi manipulada para isolar o fator de frequência e ele foi calculado em função da fração de conversão α para cada um dos 15 modelos considerados neste trabalho. As Tabelas 8 e 9 mostram os valores de fator de frequência resultantes desta análise.

Tabela 9 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ43 para os modelos cinéticos F1, F2, Am4, Am3, Am2, Am15 e Am25.

Alfa	Modelo cinético						
	F1	F2	Am4	Am3	Am2	Am15	Am25
0,1	0,4474	0,4718	2,4190	2,0054	1,3782	0,9472	1,7260
0,2	0,0492	0,0551	0,1516	0,1338	0,1042	0,0812	0,1211
0,3	0,3087	0,3709	0,6688	0,6138	0,5169	0,4353	0,5730
0,4	0,3647	0,4759	0,6036	0,5707	0,5103	0,4562	0,5457
0,5	0,3042	0,4389	0,4005	0,3884	0,3654	0,3437	0,3790
0,6	0,2251	0,3684	0,2403	0,2386	0,2351	0,2317	0,2372
0,7	0,2346	0,4547	0,2041	0,2073	0,2138	0,2205	0,2099
0,8	0,4368	1,0856	0,3057	0,3181	0,3443	0,3727	0,3283
0,9	1,2949	5,0614	0,6928	0,7426	0,8534	0,9806	0,7851

Tabela 10 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ43 para os modelos cinéticos R1, R2, R3, D1, D2, D3, D4 e Au.

Alfa	Modelo cinético							
	R1	R2	R3	D1	D2	D3	D4	Au
0,1	0,4246	0,2179	0,1465	0,0425	0,0220	0,0051	0,0049	-9,3293
0,2	0,0441	0,0233	0,0158	0,0088	0,0047	0,0011	0,0011	-0,3058
0,3	0,2596	0,1414	0,0970	0,0779	0,0436	0,0109	0,0101	-0,7333
0,4	0,2856	0,1609	0,1118	0,1142	0,0668	0,0175	0,0157	-0,2895
0,5	0,2194	0,1285	0,0905	0,1097	0,0673	0,0187	0,0161	0
0,6	0,1474	0,9028	0,0646	0,0884	0,0573	0,0170	0,0140	0,0996
0,7	0,1364	0,8814	0,0644	0,0955	0,0660	0,0213	0,0166	0,1651
0,8	0,2171	0,1501	0,1127	0,1737	0,1298	0,0468	0,0338	0,3762
0,9	0,5061	0,3845	0,3013	0,4555	0,3767	0,1615	0,1038	1,2357

Utilizando valores calculados para a energia de ativação pelo modelo de Vyazovkin e fator de frequência ao longo do processo com a fração de conversão, foi feito o cálculo do ajuste e cada modelo cinético individualmente para averiguar sua adaptação aos dados experimentais. Isso foi feito, como descrito na seção 2 deste trabalho, pelo cálculo das frações de conversão correspondentes aos parâmetros cinéticos utilizados, e comparado com as curvas experimentais de α pela temperatura interpolada, como é visto na Figura 11.

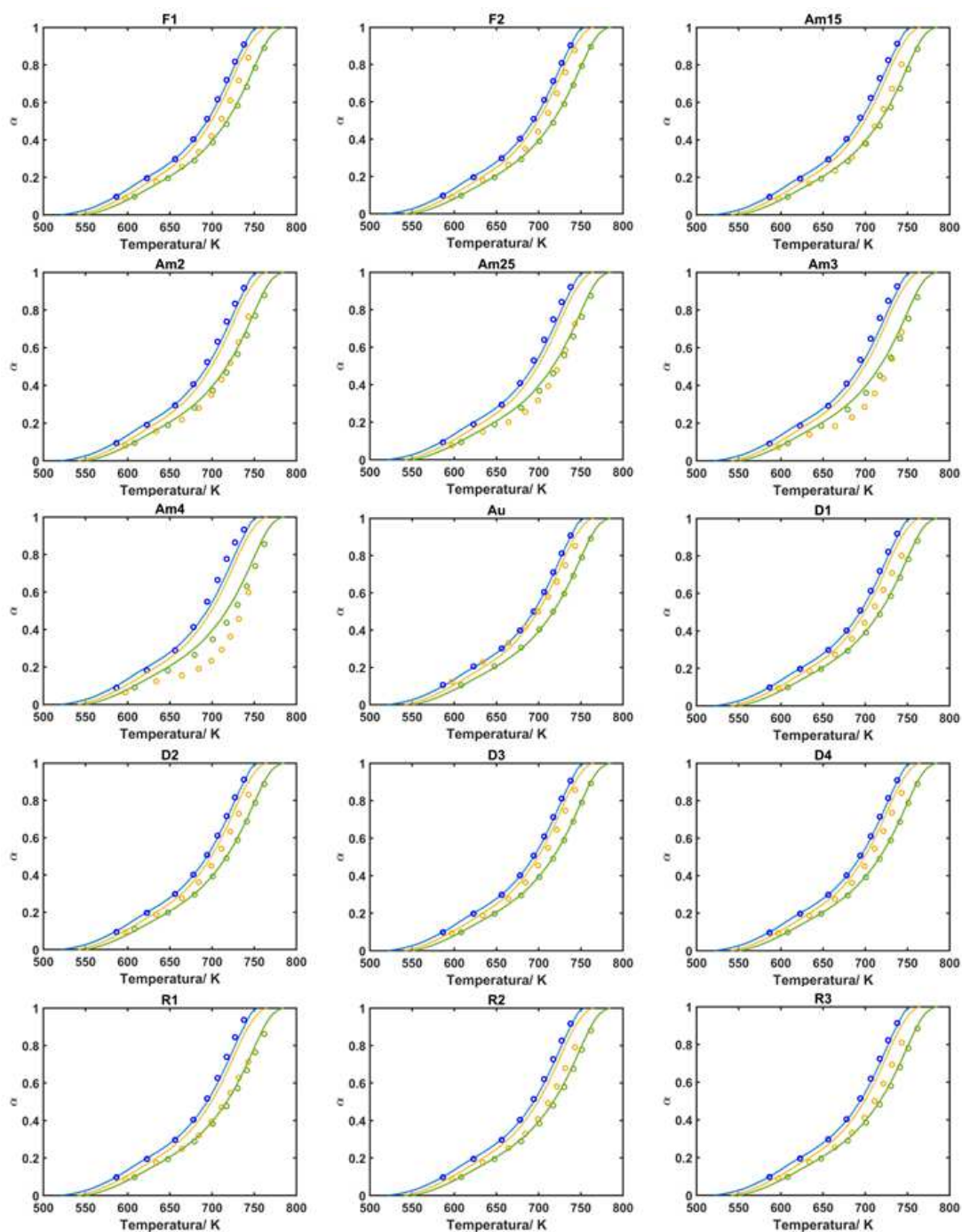


Figura 11 – Ajustes dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ43.

Pela Figura 11, pode-se perceber que o ajuste individual dos modelos foi pouco assertivo, sendo que os valores calculados não conseguiram recuperar exatamente os valores das curvas experimentais. Os melhores ajustes para a amostra LIQ43 de modelos cinéticos individuais, foram aqueles dos modelos F2 e D4, o que pode indicar que a cinética da reação segue os mecanismos de segunda ordem.

Para fazer uma análise mais exata da cinética da reação de decomposição do biocarvão, foi feito um ajuste utilizando uma Rede Neural Artificial MLP, onde a reação é considerada complexa e descrita por uma combinação de modelos cinéticos. A Figura 12 mostra o ajuste realizado por esse mecanismo, e, a Figura 13, um gráfico de barras da contribuição normalizada de cada modelo para a descrição da curva experimental.

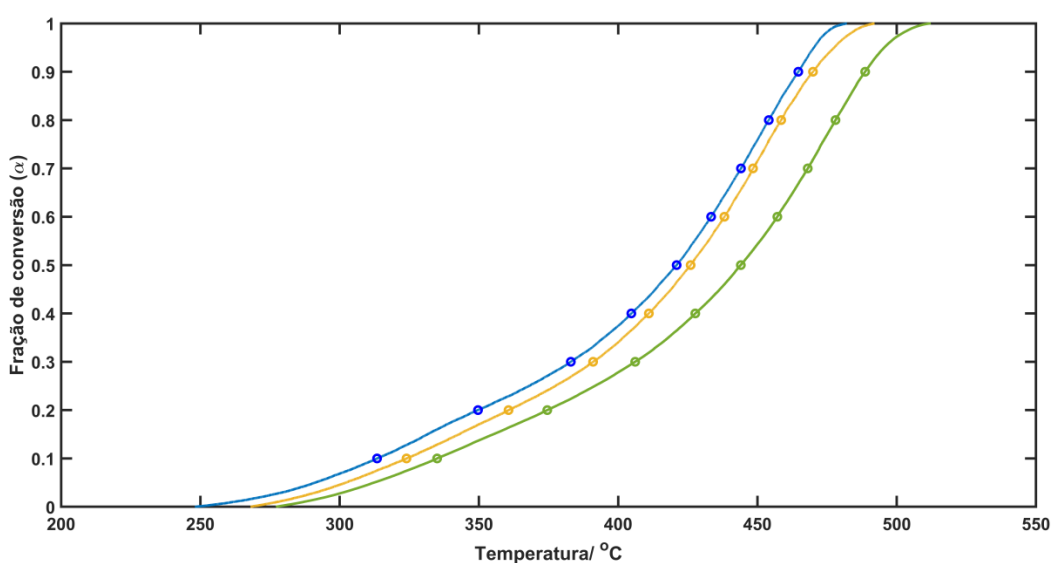


Figura 12 – Ajuste da rede MLP para a amostra LIQ43.

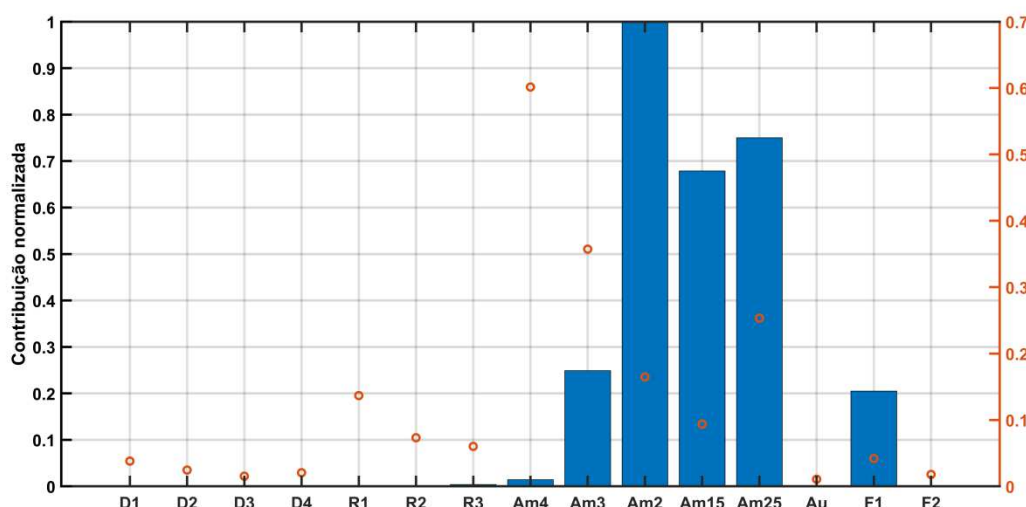


Figura 13 – Contribuição normalizada do ajuste da rede MLP com valores de erro, no eixo direito, para a amostra LIQ43.

De acordo com o ajuste da rede, o mecanismo reacional segue principalmente os modelos cinéticos de Avrami-Erofeyev, especialmente o Am2, cujas equações descrevem um modelo físico onde deve ocorrer uma nucleação inicial seguida de sequente difusão dos núcleos da nova fase. Além destes modelos, percebe-se uma pequena contribuição do modelo cinético de primeira ordem, F1. Comparando com os resultados do ajuste dos modelos individuais, percebe-se um erro significativamente menor para o ajuste da rede, o que indica que a reação que ocorre realmente é complexa e não pode ser descrita por apenas um modelo cinético. O erro total da rede MLP para a amostra LIQ43 foi de $1,6570 \times 10^{-11}$, calculado pela metodologia de EQM, como descrito na seção 2.

4.2.3 Fator de frequência e mecanismo reacional da decomposição térmica do biocarvão do endocarpo da macaúba liquefeito com etanol hidratado (LIQ35)

O mesmo tratamento de dados que foi descrito anteriormente foi aplicado para o biocarvão LIQ35, que foi feito a partir da liquefação do endocarpo da

macaúba em etanol hidratado. Para essa amostra, foram utilizadas as taxas de aquecimento de 3, 4 e 5 °C min⁻¹. De acordo com as recomendações da ICTAC as taxas de aquecimento para um experimento de análise térmica de um material devem ser tais que as curvas obtidas não se cruzem em nenhum ponto (PIJOLAT *et al.*, 2014). A diferença entre as taxas de aquecimento utilizadas para as analise do LIQ35 diferem daquelas utilizadas para a amostra LIQ43 por este motivo, assim como as taxas de aquecimento utilizadas para os outros biocarvões também diferiram. A Figura 14 mostra as curvas de decomposição obtidas de acordo com a taxa de aquecimento, apresentado como fração de conversão, α , em função da temperatura do experimento. Foi verificado o bom comportamento dos dados experimentais e averiguado que as curvas para diferentes taxas de aquecimento não se cruzam. O evento observado de decomposição térmica também mostra comportamento exotérmico, como esperado.

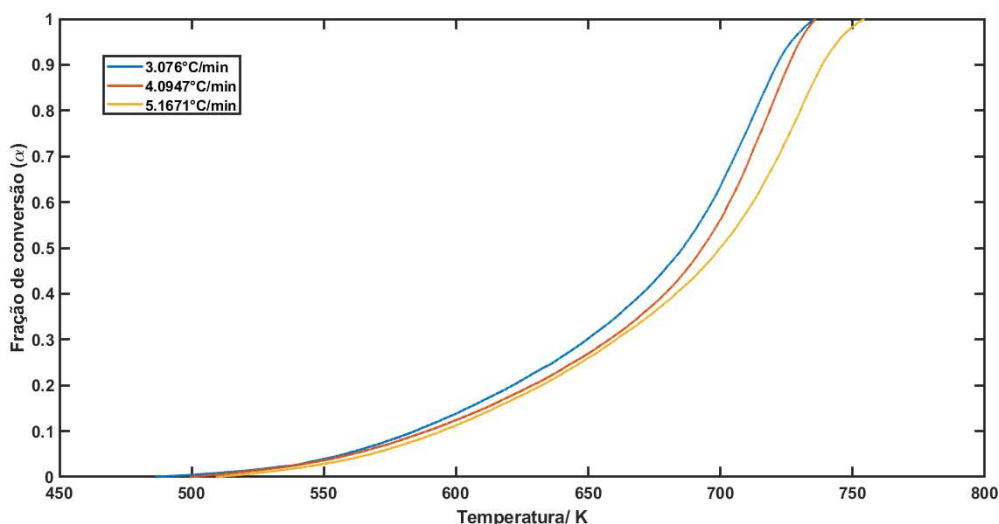


Figura 14 - Curvas não-isotérmicas do processo de decomposição térmica da amostra LIQ35 com taxas de aquecimento de 3, 4 e 5 °C/min.

A Figura 15 mostra a interpolação dos dados da curva de fração de conversão e de sua respectiva temperatura. A partir disso, foi aplicada a metodologia de Vyazovkin e obtidos os valores de energia de ativação da reação em função da fração de conversão, α , que varia de 0,1 a 0,9, visto graficamente na Figura 16.

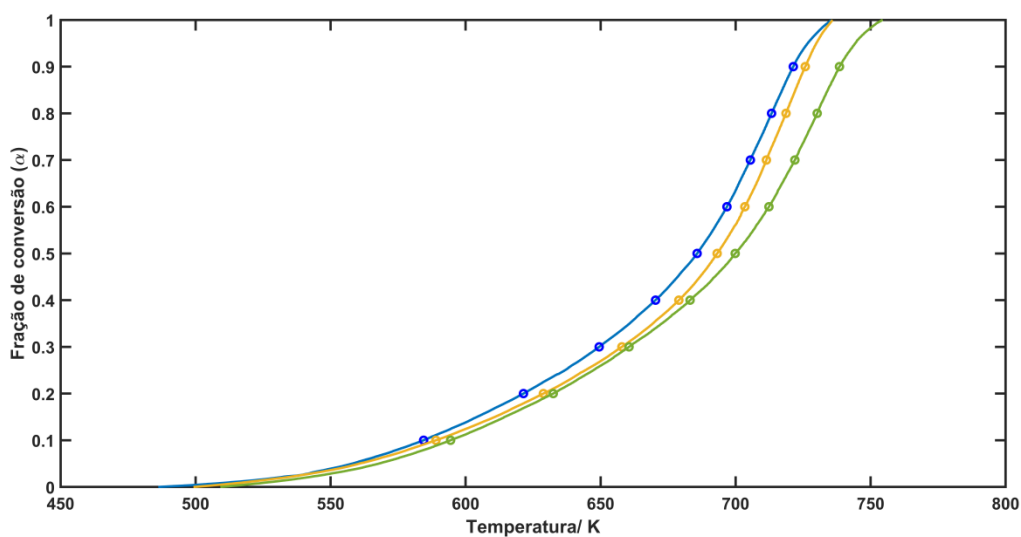


Figura 15 – Curva de interpolação dos dados para a amostra LIQ35, em destaque os pares de temperatura para cada alfa.

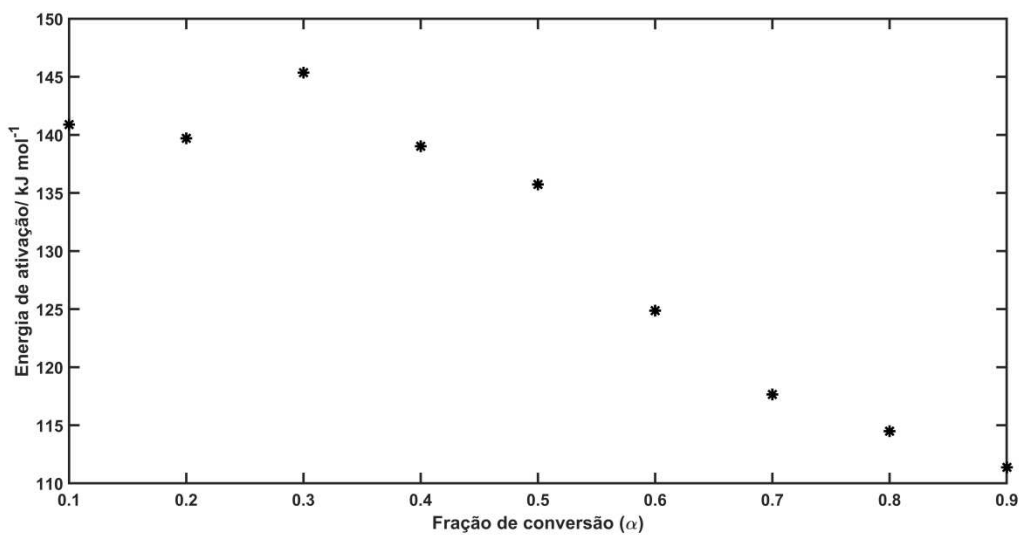


Figura 16 – Energia de ativação em função de alfa para a amostra LIQ35, calculado pela metodologia de Vyazovkin.

Com os valores de energia de ativação obtidos a partir da metodologia de Vyazovkin, foi calculado o fator de frequência em relação às frações de conversão para cada modelo separado, como foi discutido anteriormente, e seus valores explícitos se encontram nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 11 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ35 para os modelos cinéticos F1, F2, Am4, Am3, Am2, Am15 e Am25.

Alfa	Modelo cinético						
	F1	F2	Am4	Am3	Am2	Am15	Am25
0,1	6.771	7.141	36.616	30.355	20.861	14.337	26.126
0,2	1.822	2.042	5.613	4.953	3.857	3.004	4.482
0,3	2.483	2.983	5.380	4.937	4.157	3.501	4.609
0,4	441,4	576,0	730,5	690,7	617,5	552,1	660,5
0,5	176,8	255,0	232,7	225,7	212,3	199,8	220,3
0,6	21,88	35,82	23,37	23,20	22,86	22,53	23,06
0,7	5,987	11,60	5,209	5,290	5,457	5,628	5,356
0,8	3,618	8,992	2,532	2,634	2,852	3,087	2,719
0,9	2,396	9,366	1,282	1,374	1,579	1,815	1,453

Tabela 12 - Fator de frequência, em 10^7 s^{-1} , de acordo com o α para a amostra LIQ35 para os modelos cinéticos R1, R2, R3, D1, D2, D3, D4 e Au.

Alfa	Modelo cinético							
	R1	R2	R3	D1	D2	D3	D4	Au
0,1	6.427	3.298	2.218	642,7	332,6	76,54	74,78	-141.212
0,2	1.633	862,1	585,4	326,6	175,4	41,96	39,95	-11.321
0,3	2.088	1.137	780,3	626,5	350,3	87,47	80,94	-5.898
0,4	345,6	194,8	135,3	138,2	80,79	21,18	18,97	-350,3
0,5	127,5	74,70	52,61	63,76	39,13	10,85	9,362	0
0,6	14,33	8,778	6,286	8,597	5,576	1,654	1,364	9,683
0,7	3,481	2,249	1,644	2,437	1,685	0,543	0,424	4,214
0,8	1,798	1,243	0,933	1,439	1,075	0,388	0,280	3,116
0,9	0,937	0,712	0,558	0,843	0,697	0,299	0,192	2,287

Pode-se perceber que os valores de fator de frequência para a amostra LIQ35 são maiores que os apresentados pelo LIQ43. Além disso, ele apresenta valores cerca de quatro ordens de grandeza maiores para alfas menores, entre 0,1 e 0,4, que no restante da decomposição. Isso indica que a reação que ocorre com esse biocarvão apresenta maior necessidade de choques efetivos entre as moléculas em seu início para que ela ocorra, e que não é tão importante até sua conclusão, onde os valores de fator de frequência decrescem cerca de 3 ordens de grandeza. Com os valores calculados de fator de frequência, eles foram utilizados para fazer o ajuste individual de cada modelo, juntamente com a energia de ativação mostrada anteriormente. A Figura 17 mostra os gráficos obtidos como resultado.

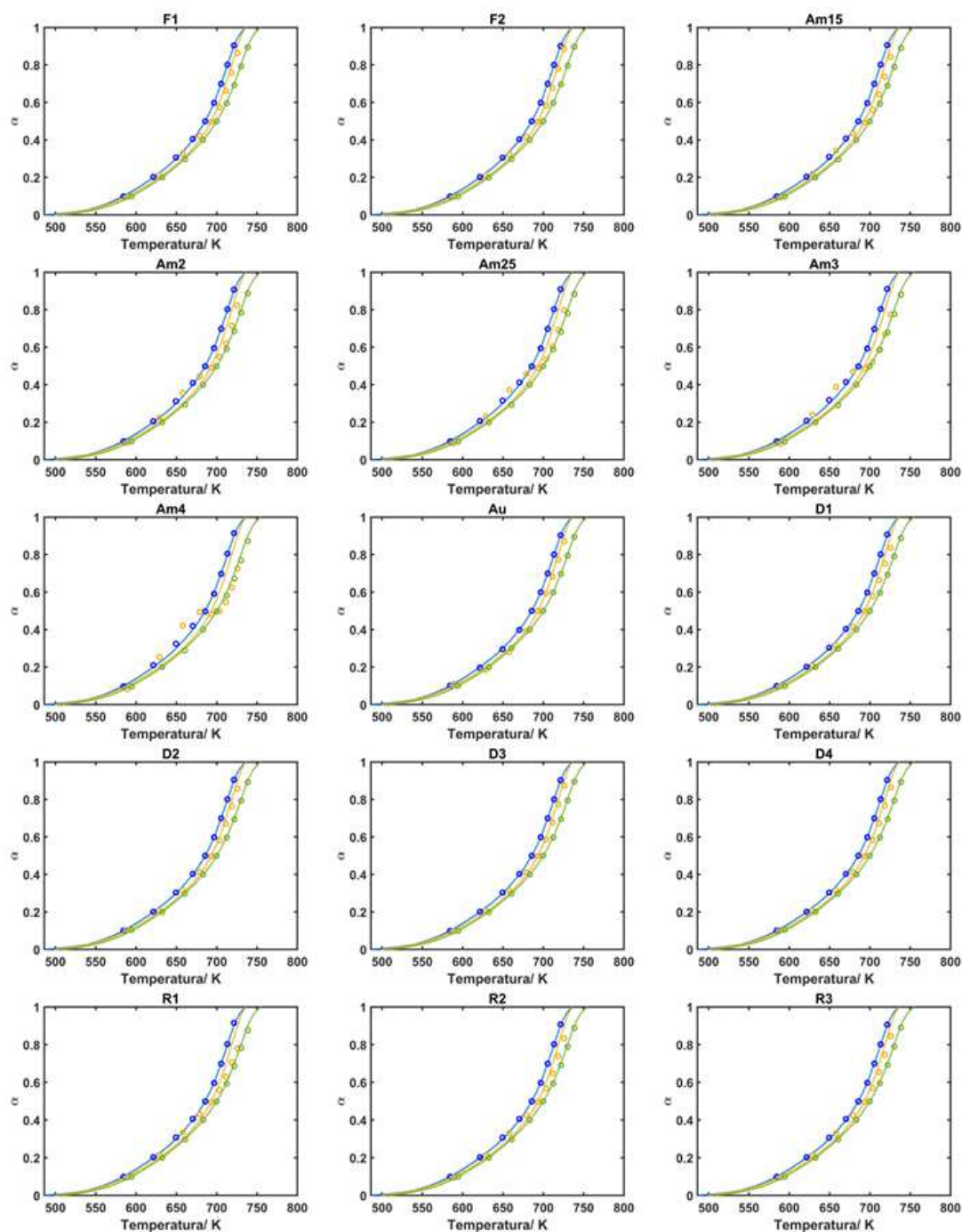


Figura 17 – Ajustes dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ35.

De acordo com a Figura 17, percebe-se que o ajuste dos modelos individuais também não é assertivo para a descrição do mecanismo cinético do biocarvão LIQ35. Assim como a amostra LIQ43, nesta análise, o biocarvão apresenta o modelo cinético F2 com o menor erro de ajuste. Então, seguiu-se para a análise da rede MLP para que fosse possível uma análise mais aprofundada acerca do mecanismo cinético da reação, que indica também ser complexo, ou seja, não deve ser descrito por somente um modelo. A Figura 18 mostra o ajuste da rede para os dados experimentais do biocarvão e a Figura 19, a contribuição normalizada de acordo com os modelos cinéticos utilizados neste estudo.

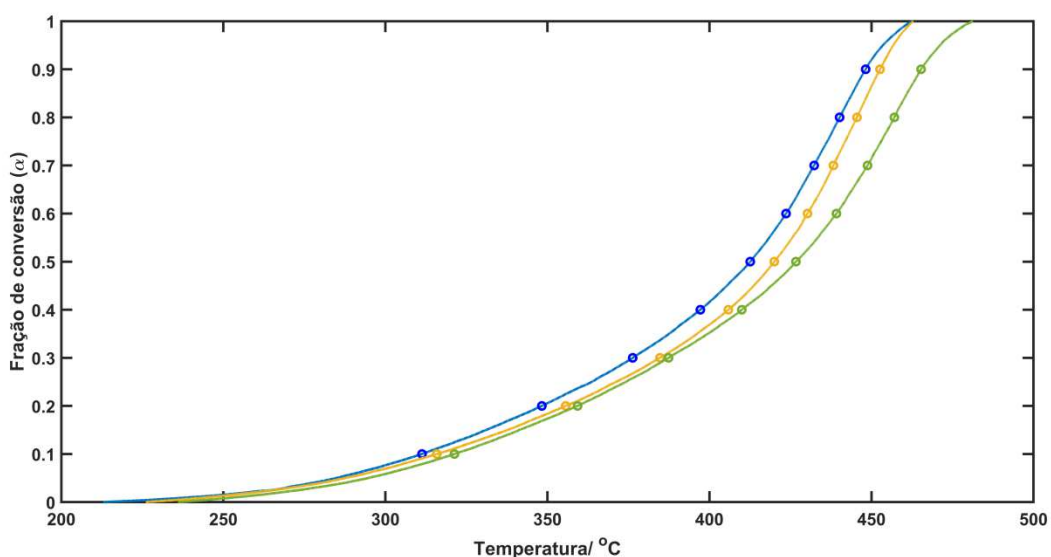


Figura 18 – Ajuste da rede MLP para a amostra LIQ35.

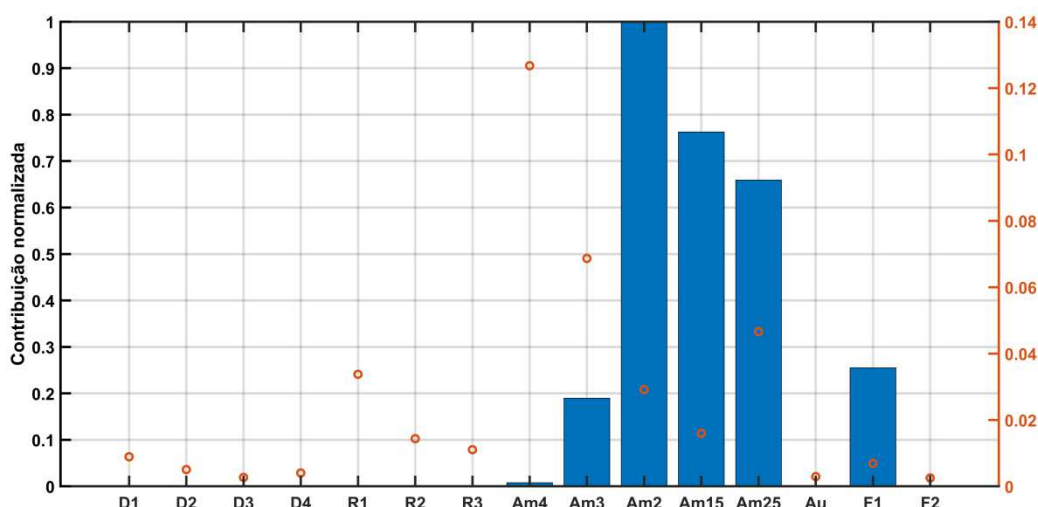


Figura 19 – Contribuição normalizada do ajuste da rede MLP com valores de erro, no eixo direito, para a amostra LIQ35.

O ajuste da rede para o biocarvão LIQ35 apresenta comportamento similar àquele do LIQ43, com os modelos de Avrami-Erofeyev mostrando maior contribuição para a descrição de seu modelo cinético. Neste caso, o modelo cinético Am25 teve maior contribuição, mas, ao contrário do que foi observado para o biocarvão feito pela liquefação do endocarpo em etanol anidro, os outros modelos do tipo Avrami-Erofeyev para este biocarvão mostraram uma contribuição bem menor. O erro do ajuste da rede MLP, calculado como mostrado na seção 2 deste trabalho pelo EMQ, foi de $2,8864 \times 10^{-14}$, sendo este valor a soma dos erros do ajuste de cada taxa de aquecimento somados. A seguir vamos fazer uma discussão entre as duas análises cinéticas apresentadas aqui.

4.2.4 Comparação entre os parâmetros cinéticos de decomposição térmica dos biocarvões de macaúba

Considerando a análise da cinética de decomposição feita até aqui, percebe-se que os mecanismos reacionais dos biocarvões feitos a partir do endocarpo da macaúba através de liquefação em etanol anidro e hidratado mostraram um

mecanismo de nucleação de uma nova fase seguido de difusão. O biocarvão produzido com etanol hidratado como solvente em sua síntese, o LIQ35, mostrou maior energia de ativação e fator de frequência que o LIQ43, e pode-se perceber que esse comportamento também é comum para os outros dois pares de amostras dos grupos A e B.

Os resultados do estudo da cinética dos outros biocarvões não foram discutidos extensivamente aqui e se encontram nos Apêndices B até E. Para visualizar melhor seu comportamento, a Tabela 12 lista os modelos cinéticos que tiveram maior contribuição pelo tratamento da rede MLP utilizada, como podem ser observados nos gráficos.

Tabela 13 - Modelos cinéticos que mais contribuem de acordo com o ajuste da rede MLP e o erro de cada amostra.

Amostra	Maior contribuição	Erro de ajuste/ $\times 10^{-14}$
Grupo A		
LIQ20	Am2	8,1284
LIQ21	Am2	1,5234
LIQ43	Am2	1.657
Grupo B		
LIQ33	Am15	610
LIQ30	Am2	37,76
LIQ35	Am25	2,8864

Como pode-se observar, todos os biocarvões apresentaram mecanismos de decomposição semelhantes, com o modelo Am2 sendo o mais importante para a descrição do mecanismo. Além disso, é importante notar que os outros modelos que

também tiveram uma grande contribuição também estão entre os modelos de Avrami-Erofeyev para todas as amostras. Esse resultado é importante porque indica que o processo ocorreu com a formação de sítios ativos na superfície do biocarvão, seguido de difusão de fragmentos da lignocelulose para a superfície. O pequeno erro da rede, que considera o processo como uma decomposição complexa, com mais de um modelo cinético ocorrendo, mostra a robustez da rede MLP para a descrição da cinética química de reações complexas. Como pode-se observar na Tabela 15 e nas Figuras 13 e 20, que mostram o ajuste gráfico da rede MLP, esse erro varia da ordem de 10^{-14} a 10^{-11} , valores extremamente pequenos para todas as amostras, e ele é consideravelmente menor que aquele das metodologias tradicionais. Esses resultados indicam que a metodologia do estudo cinético de decomposição térmica de amostras de biocarvões é mais bem sucedido através da utilização de redes neurais artificiais.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feito o estudo do comportamento térmico e da cinética de decomposição térmica de biocarvões que foram feitos a partir da liquefação de resíduos do fruto da macaúba. As amostras estudadas foram feitas a partir do endocarpo, da torta da polpa e da torta de amêndoa desse fruto, após seu processamento para extração de óleo. Foram feitas análises de TG e DTA dinâmicas para observar este evento de decomposição, com base no que se tem na literatura e na ICTAC sobre análises de cinética de sólidos.

A partir desses resultados, foi estudada a estabilidade térmica dos materiais, investigando suas curvas de TG quanto às temperaturas iniciais e finais, e velocidade média do evento. Com os dados de DTA, foi feita uma análise energética do evento, considerando a utilização do biocarvão como combustível sólido. Quanto à descrição cinética da reação, foram utilizados as metodologias de Vyazovkin, para obtenção de sua Energia de Ativação durante todo o evento, e, junto à teoria cinética de decomposição de sólidos, foram obtidos os valores de fator de frequência de acordo com 15 modelos cinéticos apresentados.

Para a descrição completa de um evento de decomposição, é essencial determinar seu tripleto cinético, constituído de energia de ativação, fator de frequência e mecanismo reacional. Foram feitos ajustes dos dados experimentais de acordo com cada um dos 15 modelos cinéticos considerados. Estes resultados, como já era esperado, demonstraram um erro muito grande no ajuste das curvas experimentais, o que indica a complexidade dos eventos de decomposição dos biocarvões. Com isso, também foram feitos ajustes dos dados utilizando uma RNA de multicamadas, que é uma metodologia inovadora e robusta de resolução de problemas complexos, e conta com um sistema de aprendizado baseado nos dados que estão sendo utilizados. Além disso, a rede MLP utilizada neste trabalho, conta com a vantagem de atribuição de significado físico aos seus neurônios da camada intermediária, o que é ainda mais proveitoso para sua utilização em um sistema químico.

A rede MLP considera o evento complexo e sua resposta é dada como a contribuição de cada modelo para a descrição do evento. Os resultados da rede

MLP apresentaram um erro consideravelmente menor que o ajuste dos modelos cinéticos individuais, comprovando sua assertividade para esse sistema. Além do mais, todas as amostras de biocarvões analisadas mostraram uma concordância nos modelos que mais contribuem para a descrição da reação, com os modelos de Avrami-Erofeyev sendo os mais relevantes.

Finalmente, conclui-se que o trabalho foi bem sucedido em seus objetivos, tendo sido possível comparar metodologias tradicionais e inovadoras para o estudo de decomposição térmica de sólidos. Foi possível fazer uma descrição completa do evento que ocorrem nos biocarvões e avaliar sua performance como combustíveis sólidos, que mostrou que os biocarvões feitos a partir do endocarpo da macaúba têm um saldo energético proveniente de sua queima maior que os outros biocarvões estudados.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, Natalia R.S. *et al.* Multilayer perceptron neural network applied to TG dynamic data of biopolymer chitosan – A robust tool to study the kinetics of solid thermal decomposition. *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 36, p. 101490, 2022. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp110895z>>. Acessado em: 14/06/2019.

ASHRAF, Asma; SATTAR, Hamed; MUNIR, Shahid. Thermal decomposition study and pyrolysis kinetics of coal and agricultural residues under non-isothermal conditions. *Fuel*, v. 235, p. 504–514, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611831319X>>. Acessado em: 15/11/2022.

CÊSAR, Aldara da Silva *et al.* The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 1213–1220, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115003950>>. Acessado em: 22/09/2021.

CHEN, Peng; ZHANG, Lang; HUANG, Kai. Kinetic Modeling of Coal Thermal Decomposition under Air Atmosphere. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 6, p. 5158–5166, 16 jun. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00902>>. Acessado em: 17/11/2021.

CLAS, Sophie-Dorothée; DALTON, Chad R; HANCOCK, Bruno C. Differential scanning calorimetry: applications in drug development. *Pharmaceutical science & technology today*, v. 2, n. 8, p. 311–320, 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1461534799001819#!>>. Acessado em: 14/06/2019.

DEMIRBAS, Ayhan. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, v. 86, p. S108–S117, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909001688>>. Acessado em: 17/11/2021.

EVARISTO, Anderson Barbosa *et al.* Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. *Ciência Florestal*, v. 26, p. 571–577, 2016. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaflorestal/article/view/22757>>. Acessado em: 18/10/2021.

FAVERGEON, Loïc; PIJOLAT, Michèle; HELBERT, Céline. A mechanism of nucleation during thermal decomposition of solids. *Journal of materials science*, v. 43, n. 14, p. 4675–4683, 2008. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-008-2487-3>>. Acessado em: 30/07/2022.

FERREIRA, B D L *et al.* Kinetic study of anti-HIV drugs by thermal decomposition analysis: A multilayer artificial neural network propose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 127, n. 1, p. 577–585, 2017. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1603.07178>>. Acessado em: 14/06/2019.

FERREIRA, Bárbara D L *et al.* Kinetic thermal decomposition studies of thalidomide under non-isothermal and isothermal conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, n. 1, p. 773–782, 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-018-7568-1>>. Acessado em: 14/06/2019.

G, K krisna; WIDAGDA, I Gusti Agung; SUARBAWA, Komang Ngurah. Human Voice Recognition by Using Hebb Artificial Neural Network Method. *BULETIN FISIKA; Vol 19 No 1 (2018): BULETIN FISIKA DO - 10.24843/BF.2018.v19.i01.p04*, 1 maio 2018. Disponível em: <<https://ojs.unud.ac.id/index.php/buletinfisika/article/view/37797>>. Acessado em: 12/03/2023.

GALWEY, Andrew K. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 114, n. 1, p. 1–29, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11144-014-0770-7>>. Acessado em: 23/07/2023.

HE, Yuyuan *et al.* Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 259, p. 294–303, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241830381X>>. Acessado em: 17/02/2023.

JEGANNATHAN, Kenthorai Raman; ENG-SENG, Chan; RAVINDRA, Pogaku. Economic assessment of biodiesel production: Comparison of alkali and biocatalyst processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 1, p. 745–751, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110002352>>. Acessado em: 26/01/2023.

KISSINGER, Homer E. in Differential Thermal Analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, v. 57, n. 4, p. 217, 1956. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=AD5XTgl1T0wC&oi=fnd&pg=PA217&dq=KISSINGER,+Homer+E.+in+Differential+Thermal+Analysis.+Journal+of+research+of+the+National+Bureau+of+Standards,+v.+57,+n.+4,+p.+217,+1956&ots=MVdsGKNGqc&sig=VwzsxfGwqxAKwgKploiqT5RAm28#v=onepage&q&f=false>>. Acessado em: 14/06/2019.

KOGA, Nobuyoshi *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, v. 719, p. 179384, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603122002374>>. Acessado em: 10/06/2023.

KREPS, Bart Hawkins. The Rising Costs of Fossil-Fuel Extraction: An Energy Crisis That Will Not Go Away. *The American journal of economics and sociology*, v. 79, n. 3, p. 695–717, 2020. Disponível em: <<https://ideas.repec.org/a/bla/ajecsc/v79y2020i3p695-717.html>>. Acessado em: 17/11/2021.

PIJOLAT, Michèle *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, v. 590, p. 1–23, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603114002573>>. Acessado em: 14/06/2019.

RAAD, Túlio Jardim; PINHEIRO, Paulo César da C; YOSHIDA, Maria Irene. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do Eucalyptus spp. *Cerne*, v. 12, n. 2, p. 93–106, 2006. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/744/74412201.pdf>>. Acessado em: 15/11/2022.

REHRAH, D *et al.* Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 118, p. 42–53, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237015301005>>. Acessado em: 09/04/2023.

RENNER, Terry. *Quantities, units and symbols in physical chemistry*. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/9781847557889>>. Acessado em: 25/03/2023.

RIBEIRO, Kelly Lopes de Souza. *Liquefação térmica de resíduos do processamento do fruto da macaúba para fins energéticos*. 2022. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/15935>>. Acessado em: 07/03/2023.

SAKIEWICZ, Piotr; PIOTROWSKI, Krzysztof; KALISZ, Sylwester. Neural network prediction of parameters of biomass ashes, reused within the circular economy frame. *Renewable Energy*, v. 162, p. 743–753, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148120313331>>. Acessado em: 25/03/2023.

SESTAK, Jaroslav. *Thermal Analysis and Thermodynamic Properties of Solids*. San Diego: San Diego: Elsevier, 2021.

ŠESTÁK, Jaroslav; BERGGREN, Gunnar. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, v. 3, n. 1, p. 1–12, 1971. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040603171850517>>. Acessado em: 07/08/2021.

SILVA, I N Da; SPATTI, Danilo Hernane; FLAUZINO, Rogério Andrade. Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas. *São Paulo: Artliber*, v.

23, n. 5, p. 33–111, 2010.

SILVA, J de C e; BARRICHELO, Luiz Ernesto George; BRITO, José Otávio. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de carvão vegetal. *Ipef*, v. 34, p. 31–34, 1986. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr34/cap04.pdf>>. Acessado em: 25/06/2023.

ŠIMON, P. Isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 76, n. 1, p. 123, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027811.80036.6c>>. Acessado em: 29/11/2020.

VYAZOVKIN, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *Journal of Computational Chemistry*, v. 18, n. 3, p. 393–402, 1997. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291096-987X%28199702%2918%3A3%3C393%3A%3AAID-JCC9%3E3.0.CO%3B2-P%3E>>. Acessado em: 14/06/2021.

VYAZOVKIN, Sergey *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochimica acta*, v. 689, p. 178597, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060312030246X>>. Acessado em: 25/06/2023.

VYAZOVKIN, Sergey *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica acta*, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603111002152>>. Acessado em: 25/06/2023.

VYAZOVKIN, Sergey; DOLLIMORE, David. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *Journal of chemical information and computer sciences*, v. 36, n. 1, p. 42–45, 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ci950062m>> Acesso em: 25/06/2023.

WANG, Xingdong *et al.* Influence of pyrolysis temperature on characteristics and environmental risk of heavy metals in pyrolyzed biochar made from hydrothermally treated sewage sludge. *Chemosphere*, v. 216, p. 698–706, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518320605>>. Acesso em: 30/05/2023.

XU, Xiaoyun *et al.* Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: A review. *Bioresource Technology*, v. 241, p. 887–899, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417309100>>. Acesso em: 30/05/2023.

APÊNDICE A

Gráficos de TG e DTG das amostras de endocarpo (LIQ35 e LIQ43), torta da polpa (LIQ21 e LIQ30) e torta da amêndoa (LIQ20 e LIQ33).

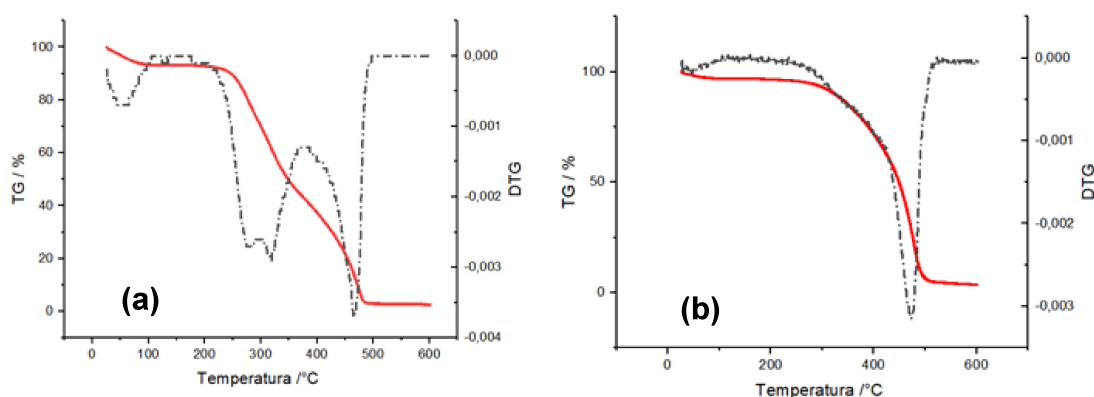


Figura 20 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ43 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ35.

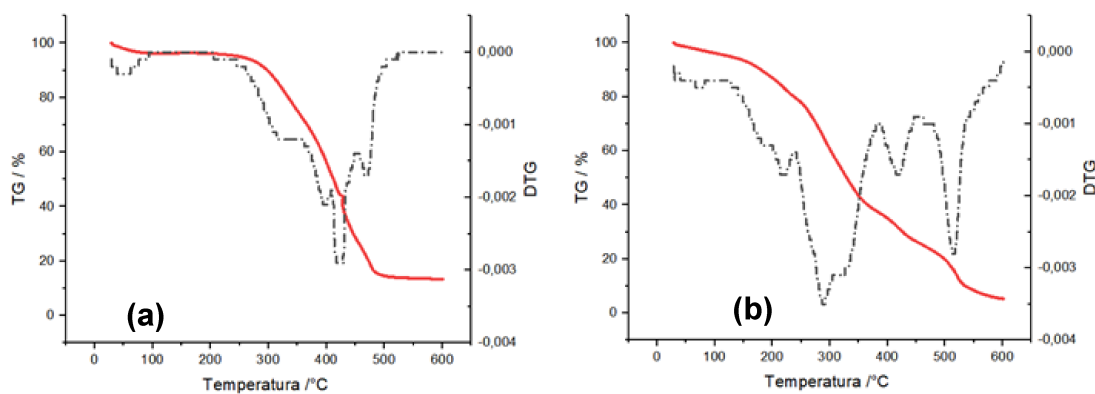


Figura 21 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ21 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ30.

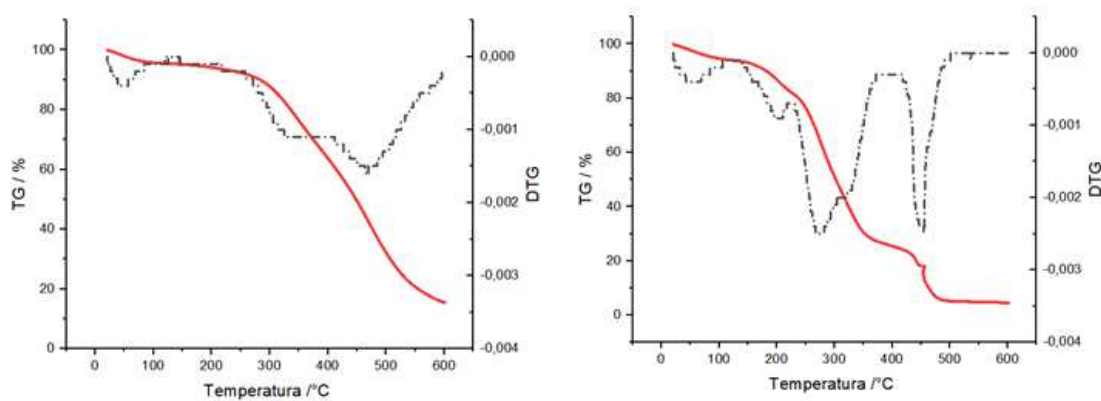


Figura 22 – (a) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ20 e (b) Curva de TG e DTG em razão de aquecimento de 10°C/min para a amostra LIQ33.

APÊNDICE B

Gráficos da análise cinética do biobiocarvão LIQ20

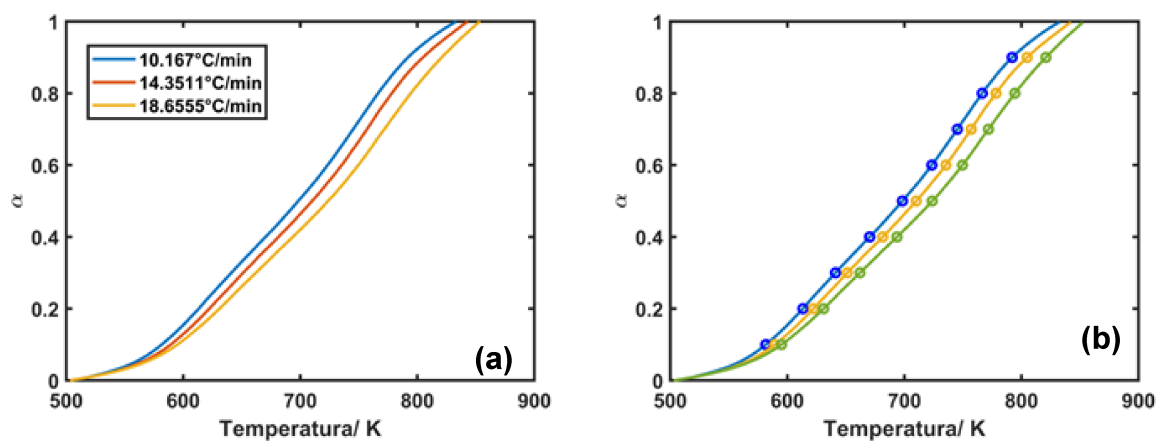


Figura 23 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ20.

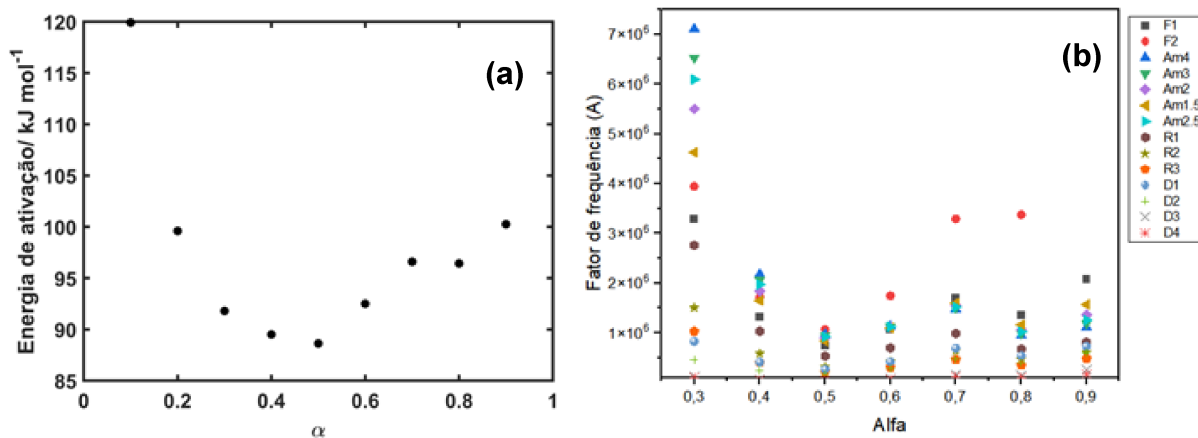


Figura 24 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ20.

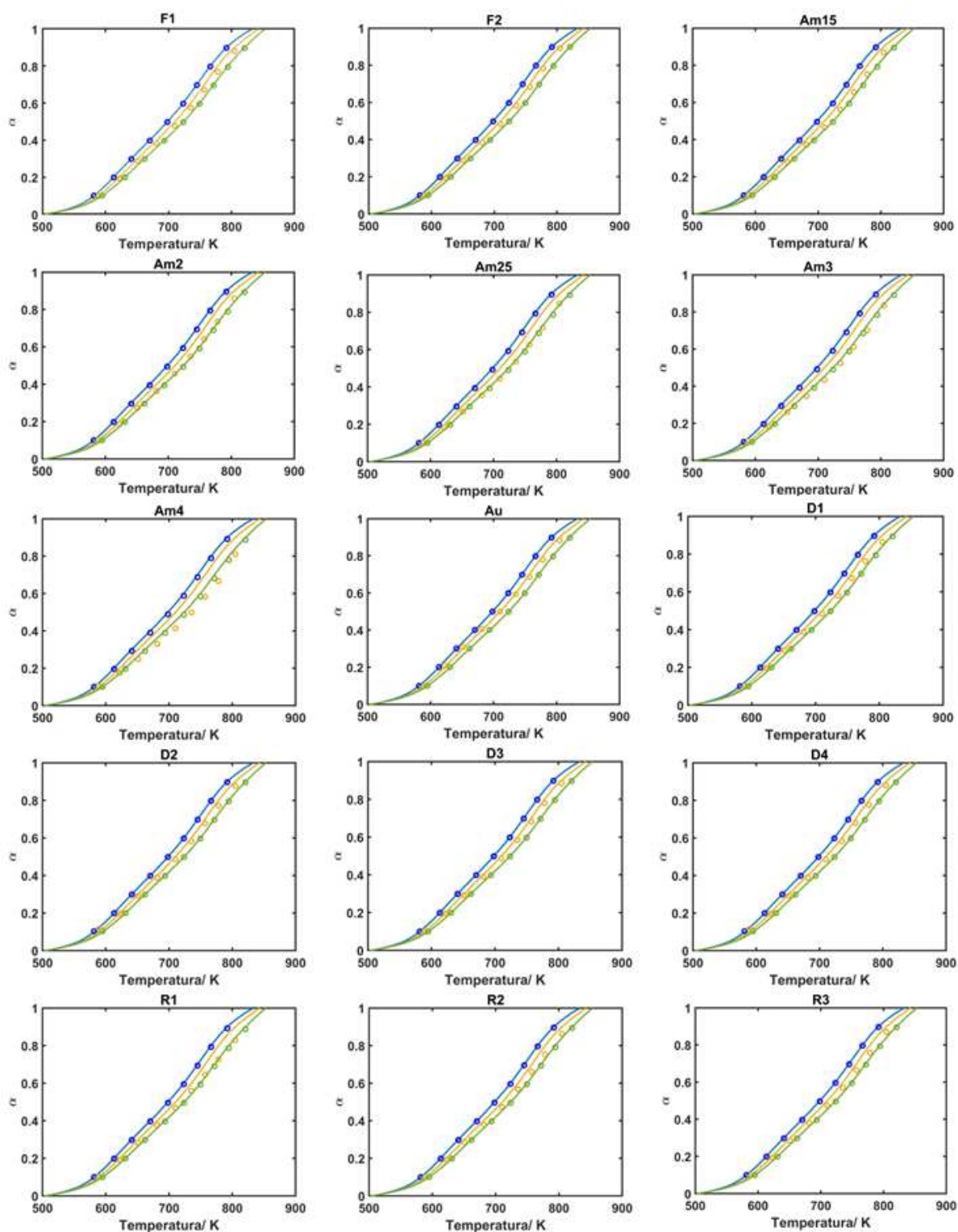


Figura 25 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ20.

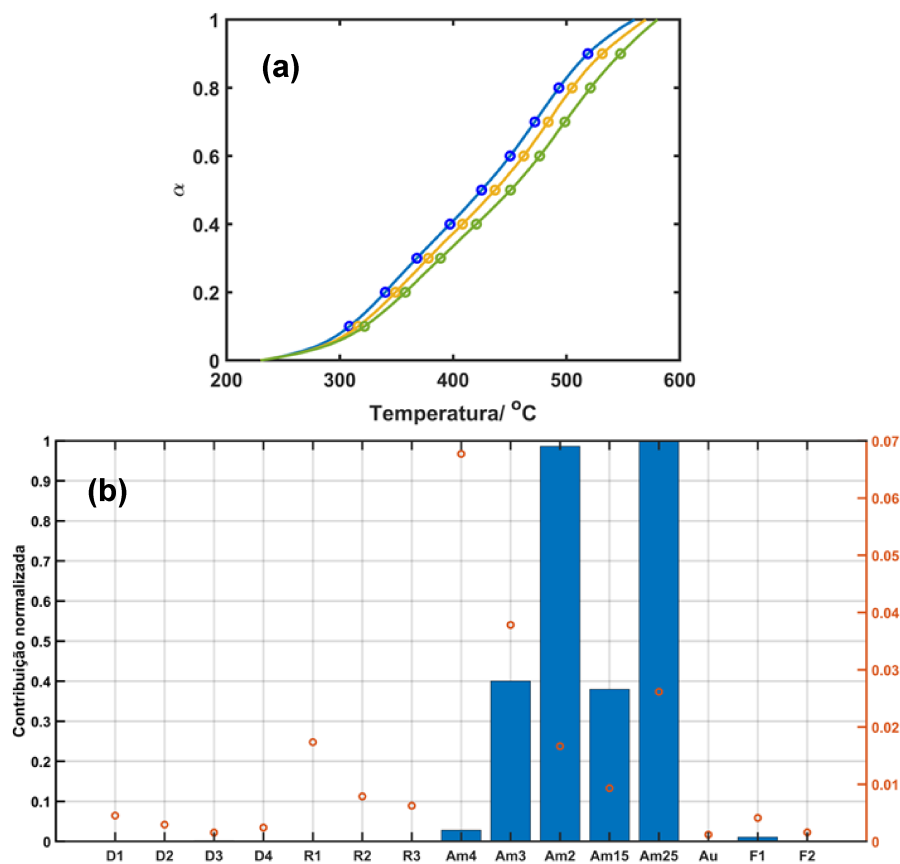


Figura 26 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ20.

APÊNDICE C

Gráficos da análise cinética do biocarvão LIQ21

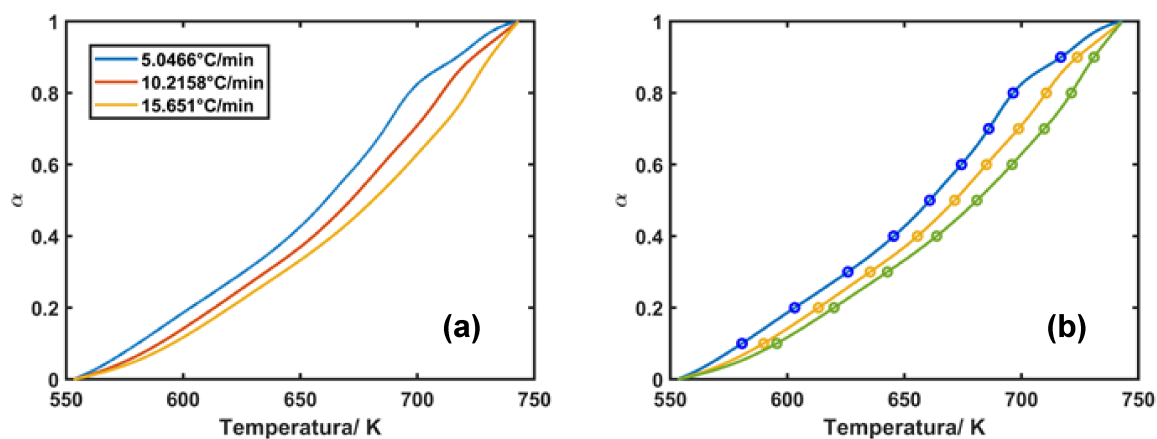


Figura 27 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ21.

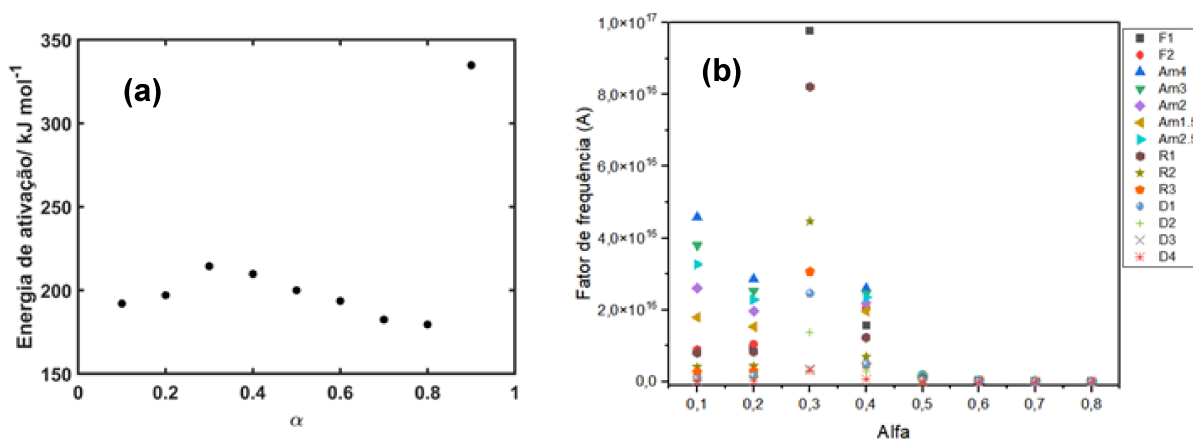


Figura 28 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ21.

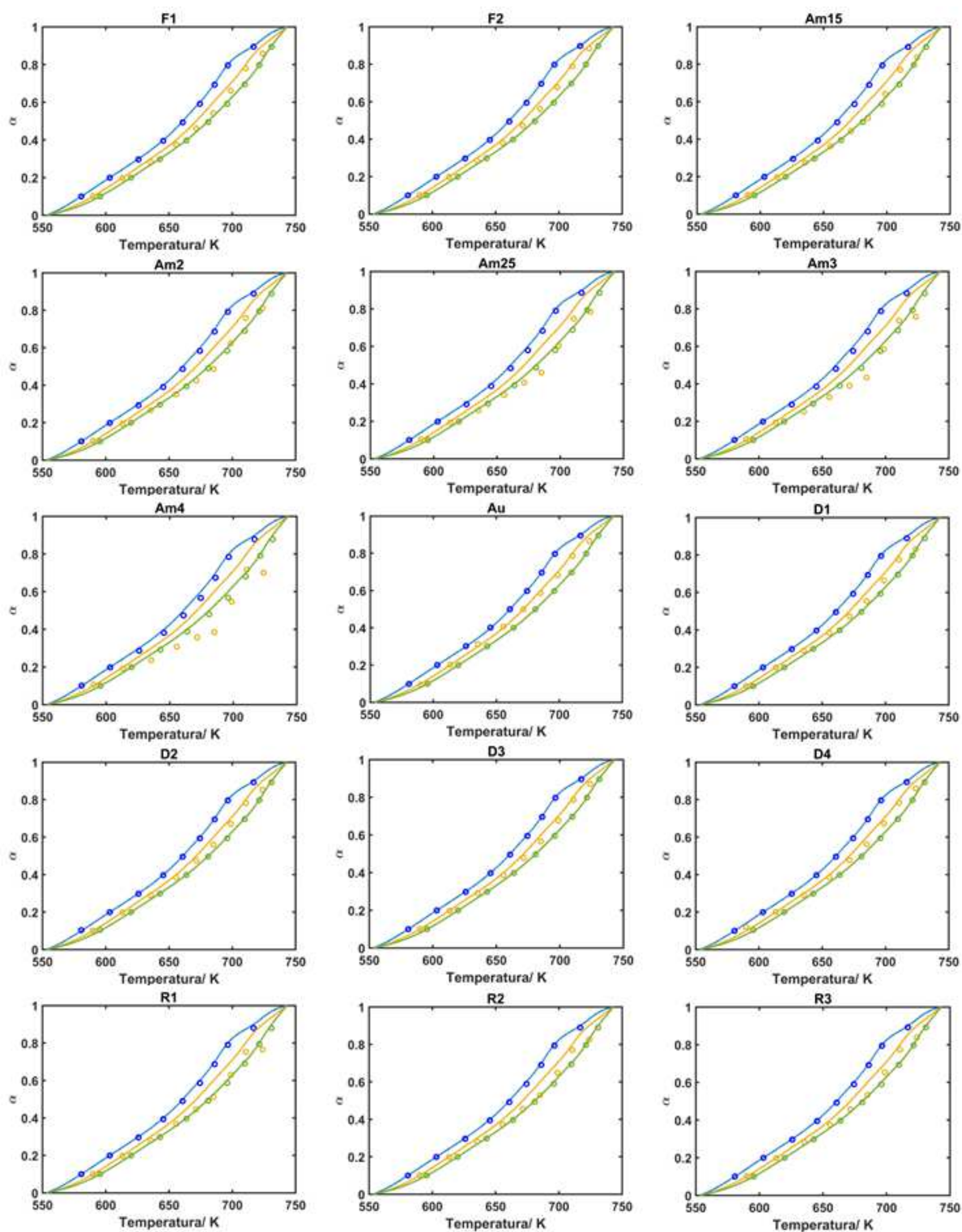


Figura 29 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ21.

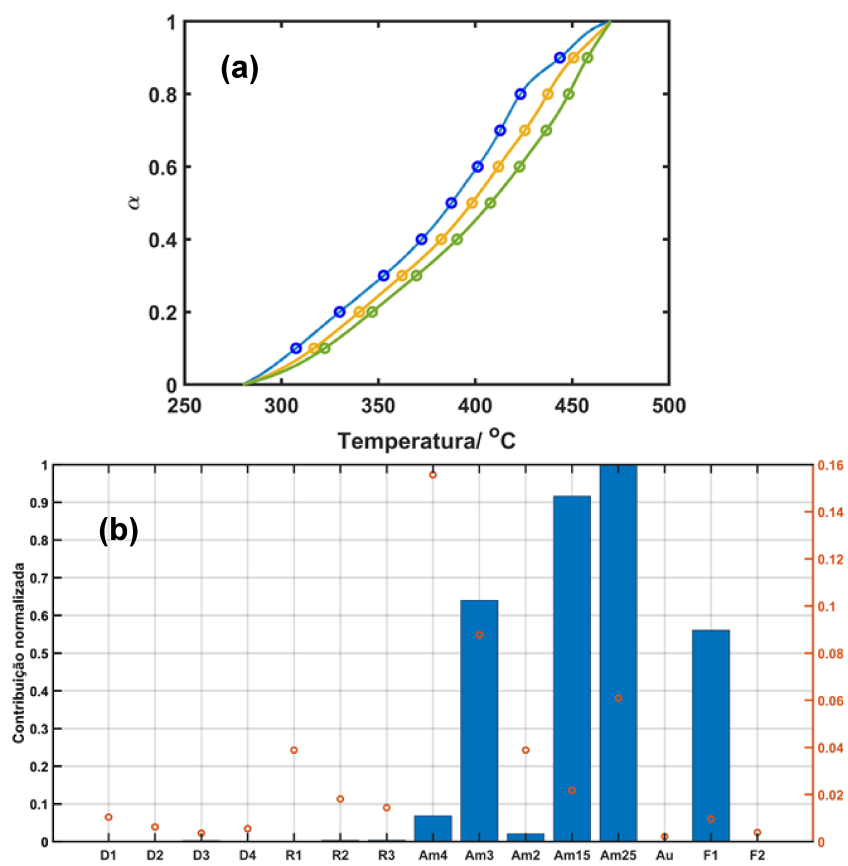


Figura 30 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ21.

APÊNDICE D

Gráficos da análise cinética do biocarvão LIQ33

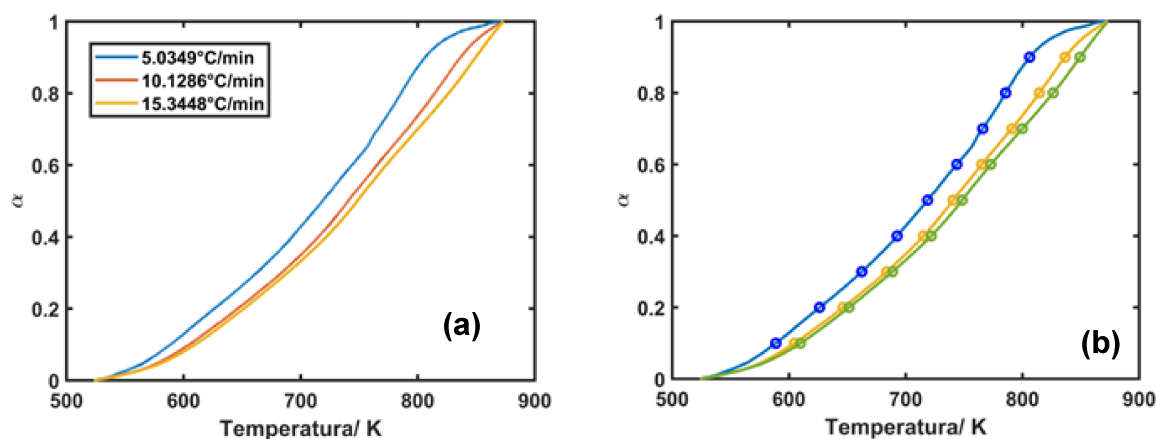


Figura 31 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ33.

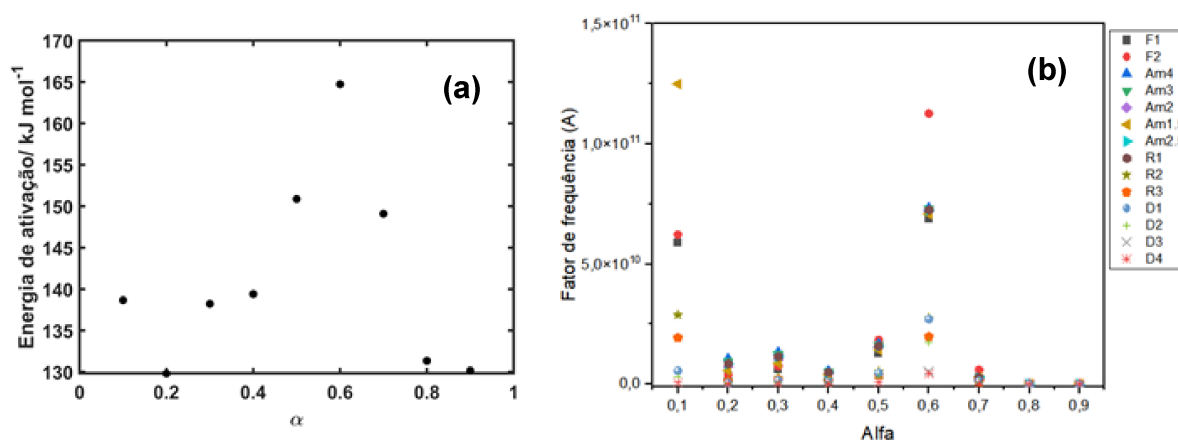


Figura 32 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ33.

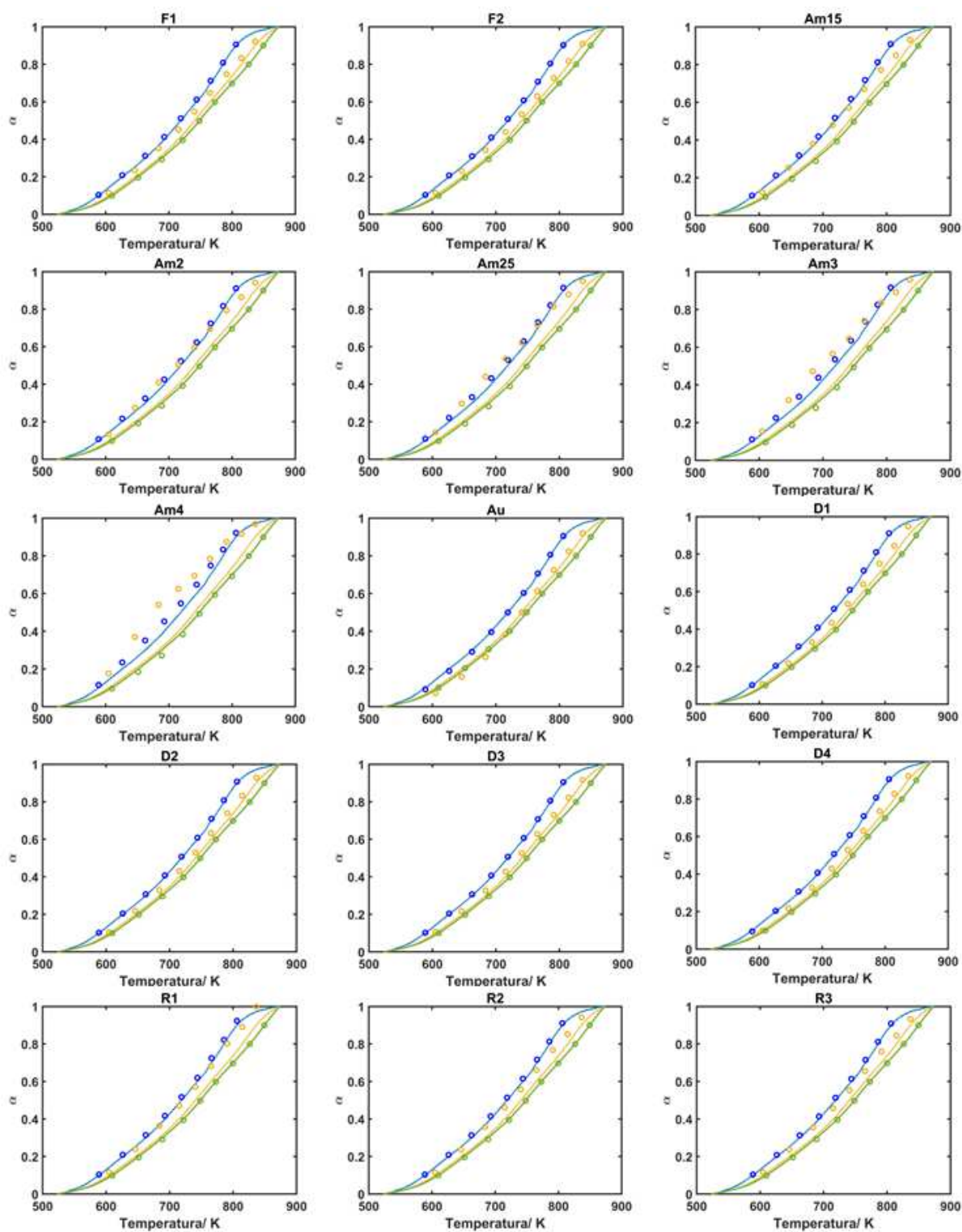


Figura 33 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ33.

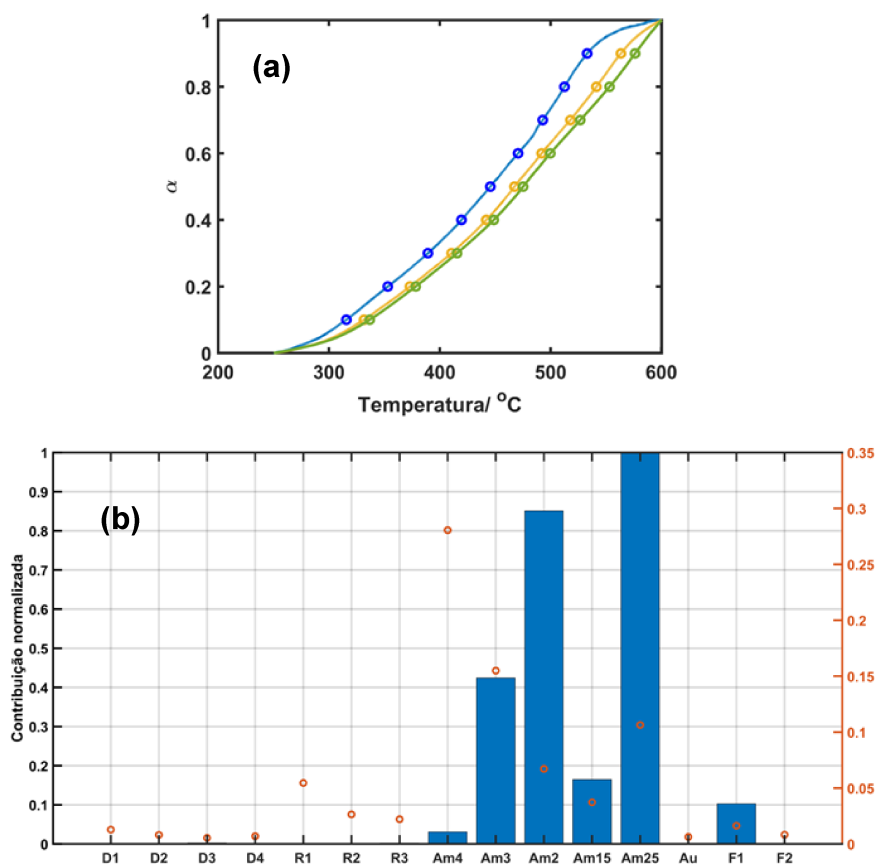


Figura 34 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ33.

APÊNDICE E

Gráficos da análise cinética do biocarvão LIQ30

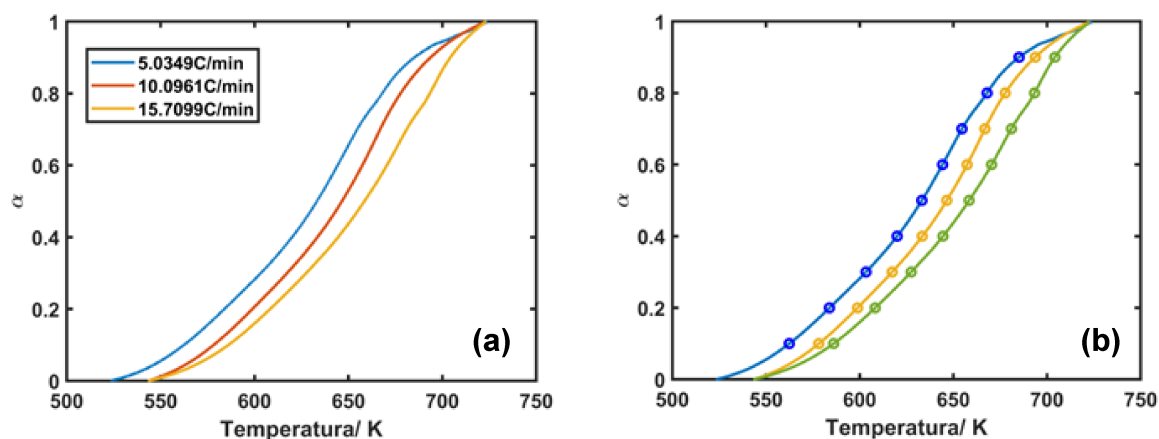


Figura 35 – (a) Curva de decomposição alfa por temperatura e (b) interpolação dos dados experimentais para a amostra LIQ30.

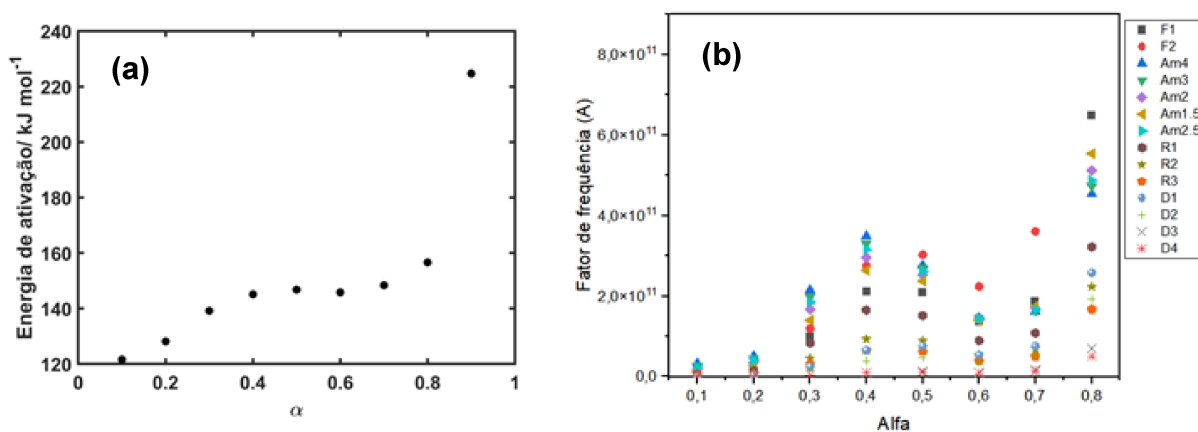


Figura 36 – (a) Energia de ativação por alfa calculado pela metodologia de Vyazovkin e (b) fator de frequência por alfa para a amostra LIQ30.

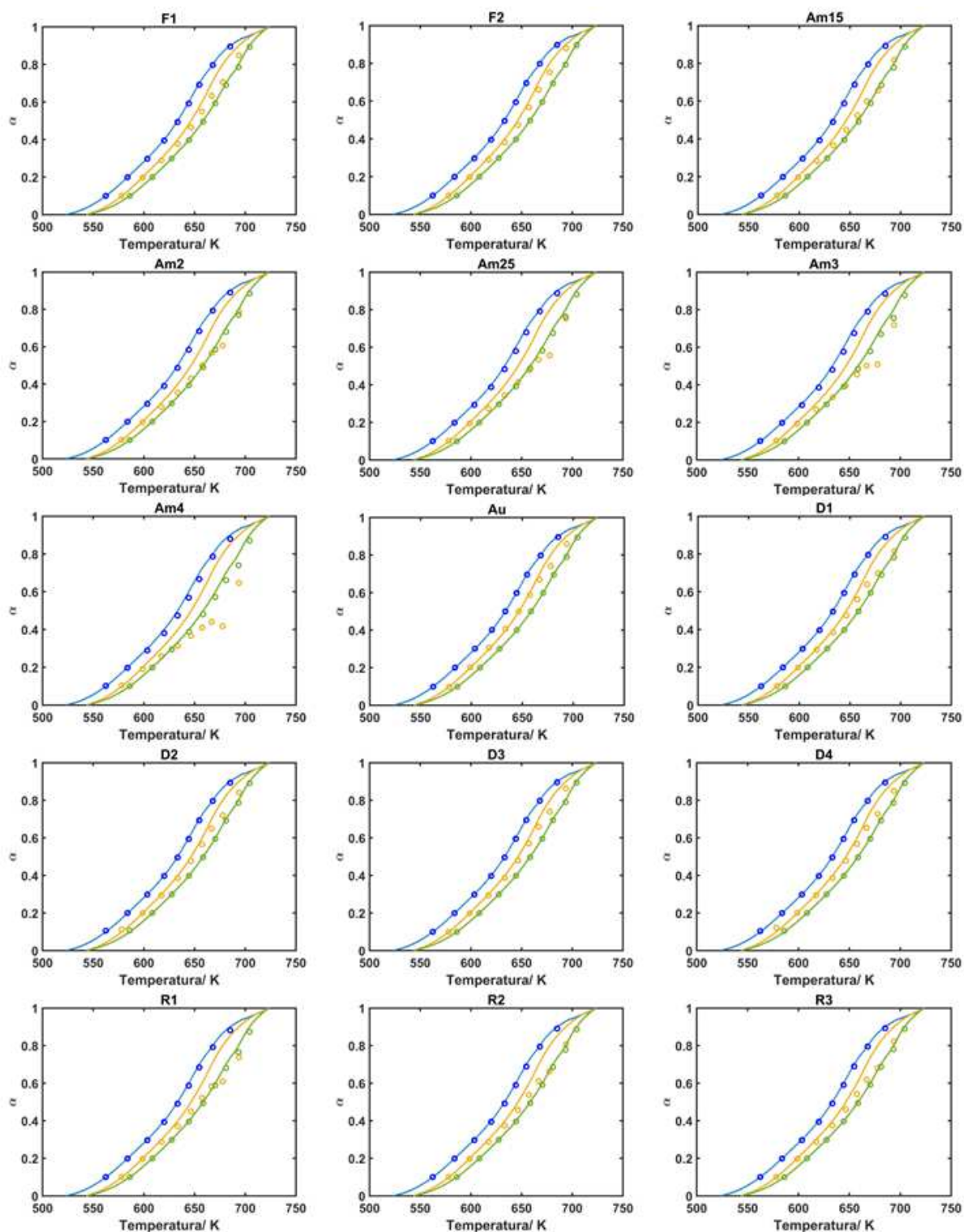


Figura 37 – Ajuste dos modelos cinéticos individuais para a amostra LIQ30.

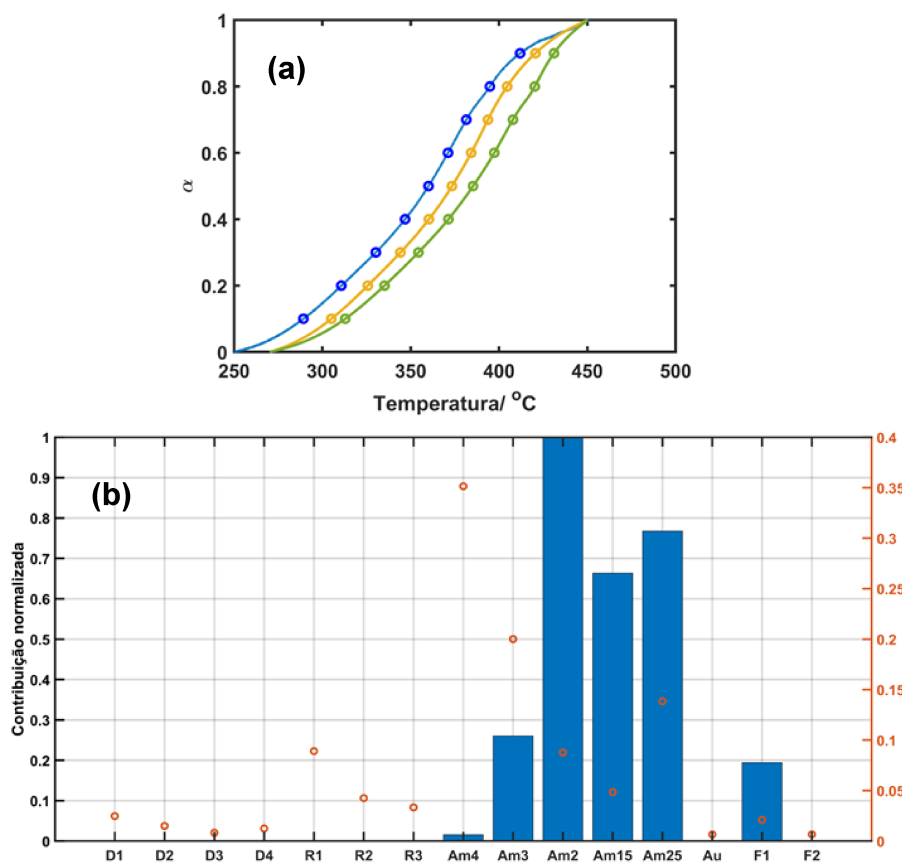


Figura 38 – (a) Ajuste cinético feito pela rede MLP e (b) contribuição de modelos cinéticos do ajuste para a amostra LIQ30.