



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

ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE MADEIRAS E RESINOSOS DA
AMAZÔNIA

FLORÊNCIA JOÃO MACAMO
MESTRADO

Manaus/AM
Fevereiro/2026

FLORÊNCIA JOÃO MACAMO

ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA
PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE MADEIRAS E RESINOSOS DA
AMAZÔNIA

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

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA

Orientador

LUCIANO DO NASCIMENTO BATISTA

Coorientador

Manaus/AM

Fevereiro/2026

Ficha Catalográfica

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

-
- M114e Macamo , Florência João
Estudo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos da pirólise de resíduos de madeiras e resinosos da Amazônia / Florência João Macamo . - 2026.
135 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Luiz Kleber Carvalho de Souza. Coorientador(a): Luciano do Nascimento Batista.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2026.
1. Resíduos amazônicos. 2. Pirólise. 3. Cinética. 4. Termodinâmica. 5. Bioenergia. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de. II. Batista, Luciano do Nascimento. III. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título
-

ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DA PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE MADEIRAS E RESINOSOS DA AMAZÔNIA

FLORÊNCIA JOÃO MACAMO

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

Aprovada em 26 de Fevereiro de 2026

Documento assinado digitalmente
 LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA
Data: 23/03/2026 17:36:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador

Documento assinado digitalmente
 PAULO ROGERIO DA COSTA COUCEIRO
Data: 23/03/2026 15:33:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)

Membro interno

Documento assinado digitalmente
 MARCIO AURELIO PINHEIRO ALMEIDA
Data: 17/03/2026 13:42:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MARCIO AURÉLIO PINHEIRO ALMEIDA (CCET/UFMA)

Membro externo

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 26 de Fevereiro de 2026

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e pela oportunidade de concluir esta etapa tão importante da minha formação acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Kleber Carvalho de Souza, e ao meu coorientador, Prof. Luciano do Nascimento Batista, pela dedicação, orientação, acompanhamento e constante incentivo ao longo desta trajetória, contribuindo de forma essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e a todos os meus familiares, que sempre me apoiaram para que eu alcançasse meus objetivos. Em especial, ao meu parceiro Jonias e a minha filha Jelcy, aos meus padrinhos Telma e Jerônimo, e aos meus pais de coração, France e Alda, que, mesmo distantes, sempre foram minha base, apoio e motivação.

Aos colegas e amigos que conquistei na pós-graduação, Angelina, Célio e Édna, por todo o apoio desde a minha chegada ao Brasil até os dias atuais.

Aos colegas Jamily, Victória, Mariana, Daiara, Brenda, Valtiane, Andreza e Otorvan, que me acolheram no LAPEC e me auxiliaram nos primeiros passos desta pesquisa.

Aos amigos e colegas integrantes do grupo de pesquisa, Mayda, Woodruff, Maria Fernanda, Aline, Miral, Flávia e Jardson, pelo companheirismo, apoio nos momentos de alegria e dificuldade e pelas valiosas contribuições ao desenvolvimento deste trabalho. À Rayanne, amiga e mentora que ganhei ao longo dessa trajetória, pela generosidade, orientação e apoio constante no aprimoramento da minha pesquisa.

À GCUB e à UFAM, pela oportunidade de realização do mestrado e pelo apoio institucional ao desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, minha sincera gratidão.

RESUMO

A crescente demanda por fontes energéticas sustentáveis tem impulsionado o aproveitamento de resíduos amazônicos como alternativas aos combustíveis fósseis. Nesse contexto, a pirólise destaca-se como um processo termoquímico promissor para a conversão de diferentes classes de biomassa em *biochar*, bio-óleo e gases combustíveis sob atmosfera inerte, contribuindo para a valorização de resíduos e a mitigação de impactos ambientais. Este trabalho avaliou o potencial bioenergético de resíduos amazônicos de naturezas químicas distintas, incluindo biomassas lignocelulósicas provenientes das madeiras *Manilkara huberi* (Maçaranduba) e *Dipteryx odorata* (Cumaru), bem como a resina breu branco e uma mistura de α - β amirina, por meio de análises físico-químicas, espectroscópicas, morfológicas, termogravimétricas, cinéticas e termodinâmicas. A caracterização físico-química indicou elevados teores de matéria volátil, carbono fixo e carbono total, refletindo valores de poder calorífico superior de 15,75 MJ kg⁻¹ para a Maçaranduba, 15,49 MJ kg⁻¹ para o Cumaru, 15,50 MJ kg⁻¹ para a resina de breu branco e 15,49 MJ kg⁻¹ para a mistura de α - e β -amirina, evidenciando a viabilidade energética das amostras. As análises termogravimétricas revelaram comportamentos térmicos distintos, com múltiplos estágios de degradação para as biomassas lignocelulósicas, associados à decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, e perfis mais concentrados para os materiais resinosos, relacionados à presença de compostos resinóides e triterpênicos. A avaliação cinética, conduzida por métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink e Vyazovkin, indicou energias de ativação variando entre 121,75 e 174,89 kJ mol⁻¹ para as biomassas lignocelulósicas e entre 89,31 e 104,81 kJ mol⁻¹ para a resina de breu branco e a mistura de α - e β -amirina, refletindo os diferentes mecanismos de decomposição térmica. A análise termodinâmica indicou que os processos de pirólise são endotérmicos e não espontâneos, com valores positivos de entalpia e energia livre de Gibbs e entropia predominantemente negativa, sugerindo maior organização estrutural durante a formação dos produtos pirolíticos, além disso, a análise mecanística pelo método *master plot* de Criado revelou a contribuição de múltiplos mecanismos ao longo da decomposição térmica. Dessa forma, os resultados demonstraram o elevado potencial desses resíduos amazônicos para aplicações em rotas termoquímicas de produção de biocombustíveis e derivados energéticos, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis na matriz energética.

Palavras-chave: Resíduos amazônicos, Pirólise, Cinética, Termodinâmica, Bioenergia.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable energy sources has driven the utilization of Amazonian residues as alternatives to fossil fuels. In this context, pyrolysis stands out as a promising thermochemical process for the conversion of different classes of biomass into biochar, bio-oil, and combustible gases under an inert atmosphere, contributing to waste valorization and the mitigation of environmental impacts. This work evaluated the bioenergy potential of Amazonian residues with distinct chemical natures, including lignocellulosic biomasses derived from the woods *Manilkara huberi* (Maçaranduba) and *Dipteryx odorata* (Cumaru), as well as white pitch resin and a mixture of α - and β -amyrin, through physicochemical, spectroscopic, morphological, thermogravimetric, kinetic, and thermodynamic analyses. Physicochemical characterization indicated high contents of volatile matter, fixed carbon, and total carbon, resulting in higher heating values of 15.75 MJ kg⁻¹ for Maçaranduba, 15.49 MJ kg⁻¹ for Cumaru, 15.50 MJ kg⁻¹ for white pitch resin, and 15.49 MJ kg⁻¹ for the α - and β -amyrin mixture, evidencing the energetic feasibility of the samples. Thermogravimetric analyses revealed distinct thermal behaviors, with multiple degradation stages for lignocellulosic biomasses associated with the decomposition of hemicellulose, cellulose, and lignin, and more concentrated profiles for resinous materials related to the presence of resinous and triterpenic compounds. Kinetic evaluation, conducted using the isoconversional methods of Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Starink, and Vyazovkin, indicated activation energies ranging from 121.75 to 174.89 kJ mol⁻¹ for lignocellulosic biomasses and from 89.31 to 104.81 kJ mol⁻¹ for white pitch resin and the α - and β -amyrin mixture, reflecting different thermal decomposition mechanisms. Thermodynamic analysis indicated that the pyrolysis processes are endothermic and non-spontaneous, with positive values of enthalpy and Gibbs free energy and predominantly negative entropy, suggesting increased structural organization during the formation of pyrolytic products. In addition, mechanistic analysis using the Criado master plot method revealed the contribution of multiple mechanisms throughout thermal decomposition. Overall, the results demonstrate the high potential of these Amazonian residues for application in thermochemical routes for the production of biofuels and energy derivatives, contributing to the development of sustainable alternatives within the energy matrix.

Keywords: Amazonian residues, Pyrolysis, Kinetics, Thermodynamic, Bioenergy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Fator Pré-exponencial
ABA	Alfa-beta amirina
ACU	Madeira Cumaru
AMC	Madeira Maçaranduba
C	Índice de combustibilidade
C_f	Índice de combustão completa
C_s	Índice de ignição
DTG	Termogravimetria derivada
E_a	Energia de ativação
$f(\alpha)$	Mecanismo da reação
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FWO	Método de Flynn-Wall-Ozawa
PCS	Poder Calorífico Superior
ICTAC	Comitê da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
KAS	Método de Kissinger-Akahira-Sunose
MEV	Microscopia electrónica de Varredura
RAMAN	Espectroscopia Raman
RBB	Resina de Breu branco
S	Índice combinado de combustão
STK	Método de Starink
TGA	Análise termogravimétrica
TG-MS	Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas
VYZ	Método de Vyazovkin
α	Conversão na faixa de pirólise ativa
β	Taxa de aquecimento
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entalpia
ΔS	Variação de Entropia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da matriz energética mundial de 1990 a 2023.	16
Figura 2. Representação estrutural dos componentes da biomassa lignocelulósica.....	17
Figura 3. Principais componentes da resina de breu branco: alfa amirina (a) e betal amirina (b) ..	18
Figura 4. Classificação dos recursos de biomassa.....	20
Figura 5. Curvas TG e DTG para as amostras AMC (a,b) e ACU (c,d) em diferentes taxas de aquecimento de 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹	45
Figura 6. Perfis térmicos dos sinais de massa/carga (m/z) obtidos por TG-MS para as amostras AMC e ACU: (A) m/z = 15 (CH ₃ ⁺); (B) m/z = 30 (CHO ⁺); (C) m/z = 46 (HCOOH); (D) m/z = 60 (CH ₃ COOH); (E) m/z = 18 (H ₂ O).	48
Figura 7. Perfis térmicos dos sinais de massa/carga (m/z) obtidos por TG-MS para as amostras AMC e ACU: (A) m/z = 12 (C); (B) m/z = 26 (C ₂ H ₂); (C) m/z = 44 (CO ₂); (D) m/z = 66 (C ₅ H ₆ ⁺).	50
Figura 8. Indicadores de desempenho da pirólise para as amostras AMC e ACU realizadas sob as taxas de aquecimento: 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹	52
Figura 9. Energia de ativação de AMC e ACU determinada pela aplicação dos modelos de FWO (a,b), KAS (c,d) e STK (e,f), respectivamente.	55
Figura 10. Perfil da energia de ativação para AMC (a) e ACU (b) pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ.	60
Figura 11. Mecanismos das reações da AMC (a) e ACU (b) determinados pelo método de master plot.	63
Figura 12. Procedimento experimental da extração da α- e β-amirina.....	81
Figura 13. Espetros de FTIR (a) e RAMAN (b) das amostras de RBB e ABA	94
Figura 14. Micrografias das amostras de RBB (a-c) e da ABA (d-f).....	96
Figura 15. Curvas TG e DTG para as amostras de RBB (a,b), ABA (c,d) e a variação das curvas de conversão com a temperatura nas taxas de aquecimento 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min ⁻¹ (e,f)	98
Figura 16. Perfis térmicos dos sinais de m/z obtidos por TG-MS para as amostras RBB e ABA	102
Figura 17. Energia de ativação de RBB e ABA determinada pela aplicação dos modelos de FWO (a,b), KAS (c,d) e STK (e,f), respectivamente.	105
Figura 18. Perfil da energia de ativação para RBB (a) e ABA (b) pela aplicação dos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ.	109
Figura 19. Parâmetros termodinâmicos obtidos pelo modelo convencional e efetivo para as amostras RBB (a,c,e) e ABA (b,d,f).....	110
Figura 20. Variação dos parâmetros termodinâmicos efetivos com a taxa de aquecimento para as amostras RBB (a,c,e) e ABA (b,e,f).....	114
Figura 21. Mecanismos das reações da RBB e ABA determinados pelo método de Master plot.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de biomassa, matérias-primas associadas, combustíveis produzidos e as respectivas aplicações.	21
Tabela 2. Modelos teóricos da reação em função da reação	26
Tabela 3. Caracterização Físico-química das biomassas de resíduos de madeira	39
Tabela 4. Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas para as amostras AMC e ACU.....	47
Tabela 5. Energia de Ativação (E_a) e Coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ nos diferentes pontos de conversão (α) para AMC e ACU.....	56
Tabela 6. Caracterização Físico-química da resina breu branco e α e β -amirina	91
Tabela 7. Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas para as amostras RBB e ABA.....	101
Tabela 8. Valores de energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) determinados pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ para a amostra RBB e ABA.....	107
Tabela A1. Indicadores de Desempenho da Pirólise para as amostras AMC e ACU.....	75
Tabela A2. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial de AMC e ACU para modelos FWO e KAS	76
Tabela A3. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial de AMC e ACU para os modelos STK e VYZ	77
Tabela A 4. Regiões espectrais observadas por FTIR e Raman, atribuições e classes de compostos associadas	130
Tabela A5. Parâmetros termodinâmicos convencionais e fator pré-exponencial para RBB.....	131
Tabela A6. Parâmetros termodinâmicos convencionais e fator pré-exponencial para ABA	132
Tabela A7. Parâmetros termodinâmicos efetivos para RBB	133
Tabela A8. Parâmetros termodinâmicos efetivos para ABA.....	134

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	13
1.1. INTRODUÇÃO	13
1.2. OBJETIVOS	15
1.2.1. Geral.....	15
1.2.2. Específicos	15
1.3. REVISÃO DA LITERATURA	16
1.3.1. Biomassa como recurso energético	16
1.3.2. Classificação dos recursos de biomassa	19
1.3.3. Métodos de conversão de biomassa para produção de biocombustíveis.....	23
1.3.4. Estudo cinético e termodinâmico da pirólise	24
CAPÍTULO 2	28
2.1. INTRODUÇÃO	28
2.2. EXPERIMENTAL	31
2.2.1. Obtenção e preparação das amostras.....	31
2.2.2. Caracterização Físico-Química	31
2.2.3. Análise Termogravimétrica	31
2.2.4. Indicadores de Desempenho Térmico na Pirólise	32
2.2.5. Determinação de Parâmetros Cinéticos.....	33
2.2.6. Modelos Cinéticos Isoconversionais	34
2.2.7. Mecanismo da Reação usando o método de <i>master-plot</i>	37
2.2.8. Fator pré-exponencial (<i>A</i>).....	37
2.2.9. Análise Termodinâmica	38
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
2.3.1. Caracterização Físico-Química da biomassa.....	39
2.3.1.1. Análise Imediata.....	39
2.3.1.2. Poder Calorífico Superior (PCS).....	41
2.3.1.4. Composição Química	41
2.3.1.5. Análise Elementar	43
2.3.2. Análise do comportamento térmico dos resíduos de madeira	44
2.3.2.1. Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS).....	47
2.3.2.2. Indicadores de Desempenho da Pirólise.....	51
2.3.3. Parâmetros Cinéticos da Pirólise	54
2.3.4. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial	60
2.3.5. Mecanismos das Reações	63

CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
APÊNDICES 1.....	75
CAPÍTULO 3.....	78
3.1. INTRODUÇÃO	78
3.2. EXPERIMENTAL	81
3.2.1. Obtenção e preparação das amostras.....	81
3.2.2. Extração e purificação da amirina.....	81
3.2.3. Caracterização Físico-Química	82
3.2.4. Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman.....	82
3.2.5. Caracterização morfológica por MEV	83
3.2.6. Análise Termogravimétrica	83
3.2.7. Parâmetros Cinéticos.....	84
3.2.8. Mecanismo da Reação usando o método de master-plot.....	87
3.2.9. Fator pré-exponencial (<i>A</i>).....	88
3.2.10. Análise Termodinâmica.....	88
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
3.3.1. Caracterização Físico-Química das matérias-primas	91
3.3.1.1. Análise imediata e elemental.....	91
3.3.1.2. Poder calorífico (PCS)	93
3.3.2. Caracterização molecular e estrutural por FTIR-ATR e Raman	94
3.3.3. Caracterização morfológica por MEV	96
3.3.4. Comportamento térmico e produtos de degradação	97
3.3.5. Termogravimetria acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS).....	100
3.3.6. Estudo cinético da decomposição térmica.....	103
3.3.7. Energia de ativação	104
3.3.8. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial	109
3.3.9. Influência da taxa de aquecimento nos parâmetros termodinâmicos efetivos.....	113
3.3.10. Variação do Fator Pré-exponencial.....	115
3.3.11. Mecanismos das Reações	116
3.4. CONCLUSÕES.....	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
APÊNDICES 2.....	129
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS DA PESQUISA, REVISÃO DA LITERATURA

O conteúdo abordado na revisão da literatura deste capítulo foi aceito para publicação na forma de capítulo de livro na *Encyclopedia of Fuel Processing Technology*, sob o tema: ***Classification of Biomass Resources for Biofuel Production***, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-34088-8.00070-7>. Por ser primeira autora deste capítulo de livro, não foi necessário permissão formal da Elsevier, desde que o conteúdo não seja publicado comercialmente.

1.1. INTRODUÇÃO

A conversão termoquímica de biomassas tem sido amplamente investigada como alternativa para o aproveitamento energético de resíduos de origem florestal, sobretudo em regiões com elevada disponibilidade de recursos, como a Amazônia. Entre as rotas disponíveis, a pirólise destaca-se pela sua capacidade de processar materiais de diferentes naturezas químicas, possibilitando a obtenção de produtos sólidos, líquidos e gasosos com potencial aplicação energética [1]. No entanto, a eficiência desse processo depende diretamente do comportamento térmico das biomassas e dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos que controlam as etapas de degradação ao longo da conversão.

Resíduos de madeiras densas amazônicas e materiais resinosos apresentam composições químicas e organizações estruturais distintas, refletindo mecanismos de decomposição térmica diferenciados. Biomassas lignocelulósicas são caracterizadas pela presença de celulose, hemicelulose e lignina, resultando em múltiplos eventos de degradação distribuídos ao longo da pirólise, enquanto materiais resinosos, ricos em compostos resinóides e triterpênicos, tendem a apresentar perfis térmicos mais concentrados [2,3]. Dessa forma, a análise comparativa dessas matrizes permite compreender como a natureza química influencia os requisitos energéticos do processo e os caminhos reacionais envolvidos.

Nesse contexto, a análise termogravimétrica constitui uma ferramenta central para o estudo da pirólise em condições não isotérmicas, possibilitando acompanhar a evolução da conversão em função da temperatura e da taxa de aquecimento. A partir desses

dados, a aplicação de métodos cinéticos isoconversionais permite estimar parâmetros como a energia de ativação e o fator pré-exponencial sem a necessidade de assumir um modelo reacional único, o que é particularmente relevante para sistemas complexos e heterogêneos, como as biomassas naturais. De forma complementar, a análise termodinâmica fornece informações sobre o caráter energético das reações envolvidas, permitindo avaliar grandezas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, fundamentais para a interpretação da viabilidade e da direção dos processos de pirólise.

Considerando essas premissas, esta dissertação adota uma abordagem integrada para o estudo de resíduos amazônicos de naturezas químicas distintas, contemplando tanto biomassas lignocelulósicas provenientes das madeiras Maçaranduba (*Manilkara huberi*) e Cumaru (*Dipteryx odorata*) quanto materiais resinosos, representados pela resina breu branco e pela mistura de α e β amirina. A análise conjunta desses materiais permite avaliar similaridades e contrastes no comportamento térmico, bem como discutir a influência da composição macromolecular sobre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da pirólise.

A organização do trabalho reflete essa proposta. O Capítulo 1 apresenta a contextualização geral da pesquisa, os objetivos e a revisão da literatura relacionada às biomassas e ao seu aproveitamento energético. O Capítulo 2 é dedicado ao estudo térmico, cinético e termodinâmico dos resíduos das madeiras Maçaranduba e Cumaru, enquanto o Capítulo 3 aborda o comportamento térmico e os parâmetros energéticos associados à pirólise da resina breu branco e da mistura de α e β amirina.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Geral

Investigar a conversão termoquímica de resíduos amazônicos de diferentes naturezas química, incluindo biomassas de madeiras e materiais resinosos via pirólise, com ênfase na determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos relevantes à compreensão do comportamento térmico e otimização de condições operacionais para aplicação em sistemas de bioenergia.

1.2.2. Específicos

1. Caracterizar física, quimicamente e estruturalmente os resíduos de madeiras Maçaranduba (*Manilkara huberi*) e Cumaru (*Dipteryx odorata*), bem como materiais resinosos (*Protium heptaphyllum*) por meio de análises imediatas, elementares, químicas, calorimétricas, espectroscópicas e morfológicas;
2. Avaliar o perfil de degradação térmica dos resíduos por meio de pirólise simulada em analisador termogravimétrico, incluindo a análise dos indicadores de desempenho do processo e a identificação dos voláteis emitidos por espectrometria de massas acoplada (TG–MS);
3. Determinar os parâmetros cinéticos da degradação térmica dos materiais avaliados, no intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C, aplicando os modelos isoconversionais de Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Starink e Vyazovkin aos dados termogravimétricos obtidos em diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹);
4. Quantificar as propriedades termodinâmicas fundamentais da pirólise (ΔH , ΔS , ΔG), aplicando os modelos convencionais e efetivos, e avaliar sua relação com a composição macromolecular da biomassa e dos materiais resinosos;
5. Avaliar a influência das condições operacionais da pirólise, incluindo taxa de aquecimento, temperatura final e fluxo de gás, no comportamento térmico, cinético e termodinâmico dos resíduos, visando fornecer subsídios para a definição de condições adequadas em rotas termoquímicas de conversão energética.

1.3. REVISÃO DA LITERATURA

1.3.1. Biomassa como recurso energético

A evolução da matriz energética mundial evidencia a predominância das fontes fósseis na oferta global de energia, com destaque para o petróleo e seus derivados, o carvão mineral e o gás natural, conforme apresentado na Figura 1. Apesar do crescimento gradual das fontes renováveis, a dependência de combustíveis fósseis permanece elevada, refletindo a alta demanda energética e as limitações associadas à substituição dessas fontes em curto e médio prazos. Ainda assim, a ampliação da participação de fontes renováveis, incluindo biocombustíveis e resíduos, indica uma tendência de diversificação da matriz energética, reforçando a necessidade de intensificar o aproveitamento de recursos renováveis no contexto da transição energética [4,5].

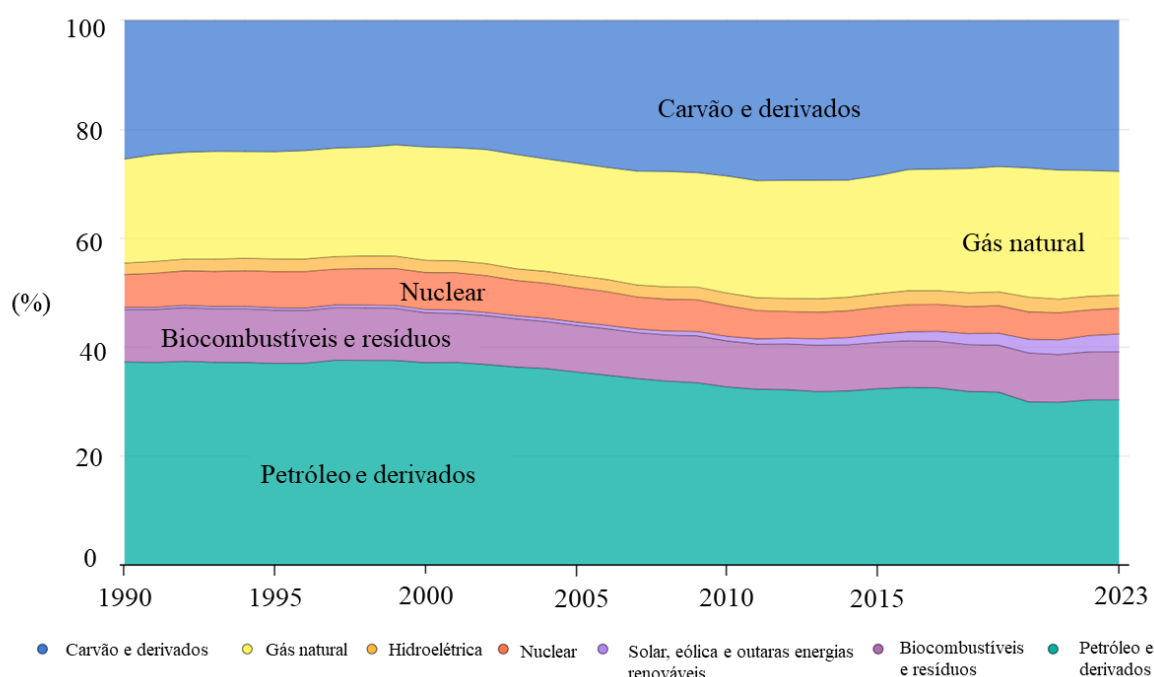


Figura 1. Evolução da matriz energética mundial de 1990 a 2023.

Fonte: Agência Internacional de Energia, 2023

A biomassa é um recurso natural, renovável e de origem biológica, amplamente investigado como matéria-prima para produção de biocombustíveis e materiais de valor agregado. Sua diversidade, baixo custo, ampla disponibilidade e potencial sustentável a tornam uma alternativa estratégica frente à escassez de fontes fósseis de energia. Entre os principais exemplos estão resíduos lignocelulósicos, plantas cultivadas e microrganismos [6].

Nesse cenário, a biomassa desempenha papel central na transição energética global, sendo reconhecida como um vetor renovável com potencial para substituir gradativamente os combustíveis fósseis. Seu aproveitamento está em consonância com políticas climáticas internacionais voltadas à mitigação das emissões de gases de efeito estufa, contribuindo para a redução das emissões de carbono em diversos setores, incluindo energia, transporte e processos industriais.

Quimicamente, a biomassa é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, além de menores proporções de nitrogênio, enxofre e minerais. Na biomassa vegetal, predominam celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2) [7], polímeros que conferem rigidez e resistência estrutural. Compostos como lipídios, açúcares e proteínas também estão presentes, relacionados ao metabolismo energético [3].

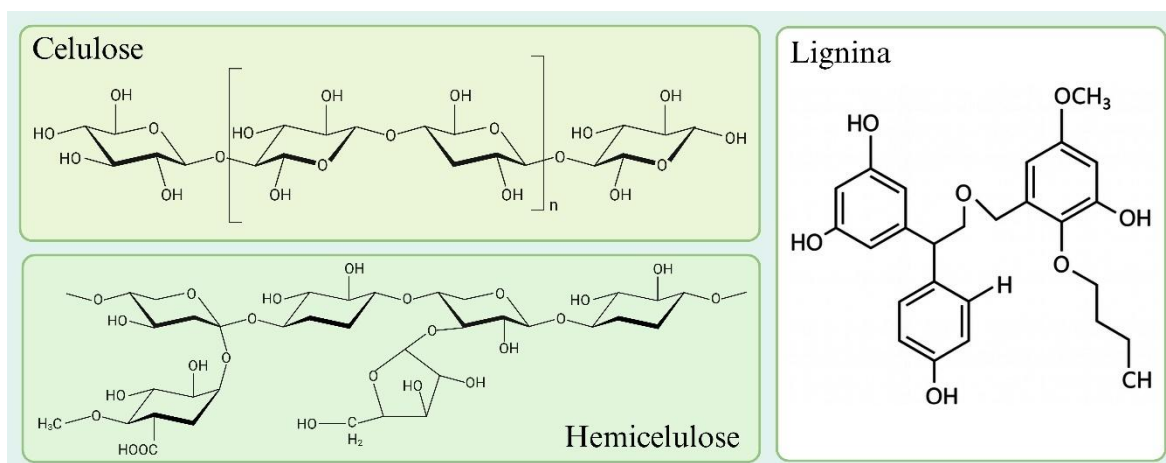


Figura 2. Representação estrutural dos componentes da biomassa lignocelulósica

Fonte: Autora (criado com <https://BioRender.com>)

A biomassa lignocelulósica destaca-se por sua abundância, renovabilidade e capacidade de promover balanço de carbono neutro. Proveniente de resíduos agrícolas, florestais e urbanos, é considerada promissora no contexto da bioeconomia e da descarbonização. Essas características estão diretamente relacionadas à composição macromolecular da biomassa, a qual determina seu comportamento físico, químico e térmico em processos de conversão energética.

Dentre os constituintes estruturais, a celulose é o polímero mais abundante, representando entre 35 e 50% da biomassa vegetal. Sua fórmula molecular é $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo composta por longas cadeias lineares de D-glicose unidas por ligações β -(1,4)-glicosídicas. Essas cadeias se organizam em microfibrilas altamente cristalinas e insolúveis

em água, responsáveis por conferir elevada resistência mecânica às paredes celulares vegetais [4].

A hemicelulose, com cerca de 20 a 30% da biomassa, é o segundo polímero mais abundante. De fórmula molecular geral $(C_5H_8O_4)_n$, é um heteropolissacarídeo amorfo e ramificado, composto por pentoses, hexoses, grupos acetila e ácidos urônicos. Atua na coesão entre celulose e lignina, mas possui menor resistência térmica e estrutural. Sua composição varia conforme a espécie vegetal e condições ambientais [4,8].

A lignina é o terceiro principal componente da biomassa lignocelulósica, contribuindo com cerca de 18 a 35% da massa total. Expressa pela fórmula $[C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}]_n$, representa um polifenol tridimensional e altamente ramificado, formado por unidades de fenilpropano conectadas por ligações éter e carbono-carbono. Sua estrutura complexa confere elevada resistência à degradação térmica e biológica [7,9].

Outros recursos energéticos de elevada abundância na Amazônia são os materiais resinosos, com destaque para a resina de breu branco, caracterizada pela presença predominante de terpenoides, especialmente triterpenos pentacíclicos. Entre esses triterpenos encontram-se a α - e β -amirina (Figura 3), que representam os principais constituintes químicos de interesse energético da resina, conferindo a esse material elevada densidade energética e significativa estabilidade térmica [2].

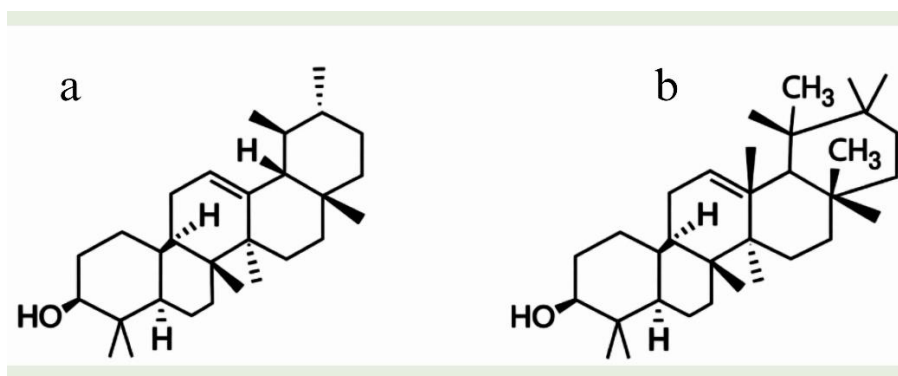


Figura 3. Principais componentes da resina de breu branco: alfa amirina (a) e betal amirina (b)

Fonte: Autora (criado com <https://BioRender.com>)

A α - e β -amirina correspondem a uma mistura de triterpenos pentacíclicos formados por unidades repetitivas de isopreno, apresentando estruturas altamente ciclizadas e predominantemente hidrocarbonadas. Essa configuração estrutural resulta em maior conteúdo energético quando comparada a terpenos de menor massa molar, como

monoterpenos e sesquiterpenos, tornando as amirinas particularmente atrativas para aplicações na área de bioenergia [10].

Apesar de apresentarem estruturas moleculares muito semelhantes, diferindo essencialmente na estereoquímica de um dos anéis, o α - e β -amirina exibem diferenças sutis em propriedades físico-químicas, como ponto de fusão e comportamento térmico. A elevada estabilidade dessas moléculas favorece sua conversão por rotas termoquímicas, especialmente pela pirólise, possibilitando a formação de produtos líquidos e gasosos com potencial energético comparável ao de combustíveis fósseis convencionais [11].

Além disso, a versatilidade química das amirinas permite sua aplicação em diferentes estratégias de valorização, incluindo a produção de combustíveis renováveis, biolubrificantes e aditivos energéticos. Nesse contexto, a resina breu branco, rica em α - e β -amirina, destaca-se como uma matriz resinosa promissora para o desenvolvimento de rotas sustentáveis de conversão energética.

1.3.2. Classificação dos recursos de biomassa

A classificação da biomassa constitui um desafio, dada a ampla diversidade de tipos, composições e quantidades disponíveis, o que frequentemente leva à adoção de diferentes critérios, conforme o objetivo ou o contexto de aplicação. Atualmente, não existem regras universalmente aceitas para essa categorização, o que permite certa flexibilidade em sua organização. De modo geral, a biomassa pode ser classificada com base em sua origem e natureza ecológica, considerando-se o tipo de vegetação, a função, o uso final ou os produtos resultantes de sua conversão [3,7], conforme ilustrado na Figura 4.

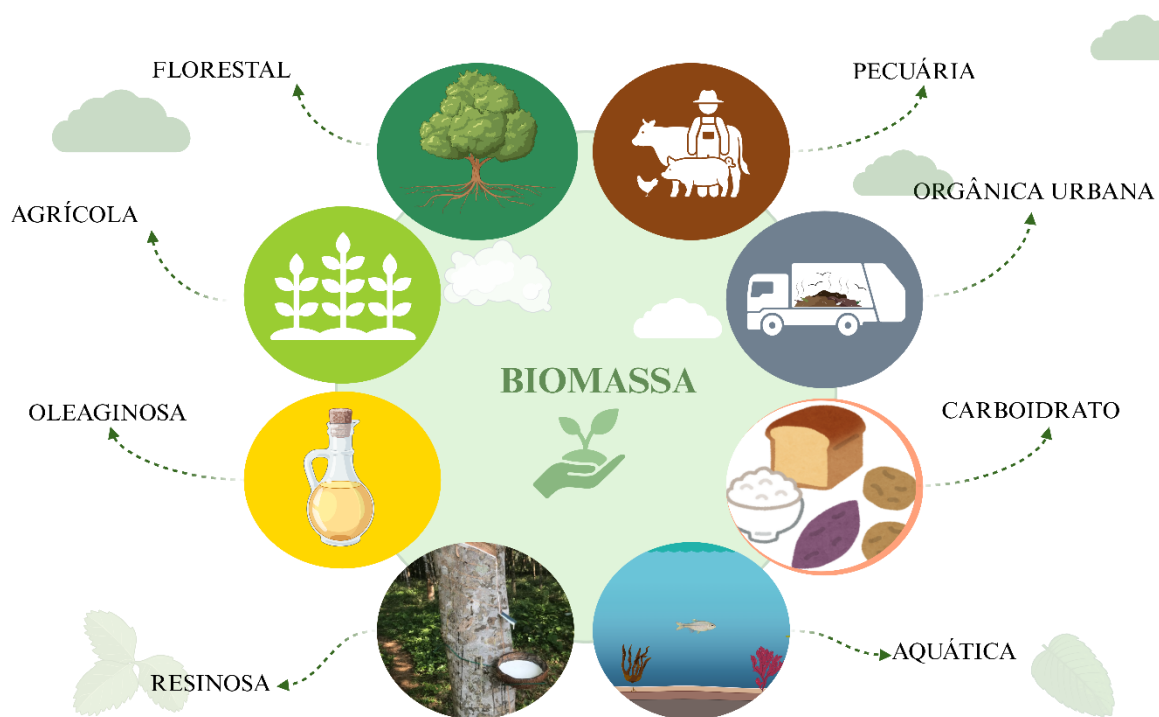


Figura 4. Classificação dos recursos de biomassa.

Fonte: Autora (criado com <https://BioRender.com>)

Entre os principais grupos, destacam-se os resíduos florestais, agrícolas, oleaginosos, resinosos, aquáticos, ricos em carboidratos, orgânicos urbanos e pecuários. Os resíduos florestais e agrícolas têm sido amplamente empregados na produção de biocombustíveis sólidos, como *biochar*, briquetes e pellets. Biomassas de origem oleaginosa, resinosa, aquática ou rica em carboidratos apresentam maior eficiência na produção de biocombustíveis líquidos, como bio-óleo, biodiesel e bio-hidrogênio. Por sua vez, os resíduos orgânicos urbanos e pecuários são preferencialmente utilizados na geração de biocombustíveis gasosos, especialmente o biogás.

A Tabela 1 apresenta a correlação entre os principais tipos de biomassa, suas matérias-primas típicas, os processos de conversão aplicados, os combustíveis obtidos e suas respectivas aplicações.

Tabela 1. Tipos de biomassa, matérias-primas associadas, combustíveis produzidos e as respectivas aplicações.

Recursos de biomassa	Matéria-prima	Processo de conversão	Tipo de combustível	Aplicação	Referências
Agrícolas	Palhas, cascas, caules, folhas e galhos	Torrefação	Biochar, Briquetes e Pellets	Uso doméstico e usinas termelétricas	[6]; [12]
Florestais	Serragem, lascas de madeira, troncos e galhos grossos				[13]; [14]
Oleaginosa	Óleos vegetais, sementes e gorduras animais	Transterificação e Esterificação	Biodiesel, Bio-óleo e gases combustíveis.	Setor de transporte, setor industrial e termelétricas	[3]; [15]
Resinosa	Breu-branco	Pirólise		Setor de transporte e na geração de energia	[10]; [11]
Aquática	Algas	Liquefação hidrotermal e Fermentação	Biodiesel, bio-hidrogênio e bioetanol	Sector de transporte e usinas termelétricas	[16]
	Plantas aquáticas invasivas	Liquefação hidrotermal	Bio-óleo	Usinas termelétricas	[17]
Rica em Carboidratos	Cana-de-açúcar, beterraba sacarina, sorgo sacarino e milho	Fermentação alcoólica	Bioetanol	Setor de transporte	[6]; [18]
Orgânicas urbanas	Restos de alimento	Digestão anaeróbica	Biogás	Geração de energia térmica e elétrica, e setor de transporte	[19]
	Domésticos e comerciais	Co-gaseificação	Gás rico em hidrogênio	Geração de energia, no setor de transporte e nas redes de distribuição de gás	[20]
	Lodo de esgoto	Digestão anaeróbica	Biogás		
Pecuárias	Dejeto bovino, suíno e cama de frango	Digestão anaeróbica	Biogás	Geração de energia	[21]

A região amazônica brasileira abriga uma expressiva diversidade de espécies florestais com elevado potencial energético, entre as quais se destacam a Maçaranduba (*Manilkara huberi*), o Cumaru (*Dipteryx odorata*), o Breu-branco (*Protium heptaphyllum*) e o Jatobá (*Hymenaea courbaril*). Essas espécies são amplamente exploradas nos estados do Pará, Roraima, Acre e Rondônia, compondo parte significativa da atividade madeireira regional. No entanto, o setor florestal amazônico enfrenta entraves estruturais, como a baixa eficiência tecnológica dos processos, o manejo inadequado dos resíduos e a subutilização da biodiversidade nativa, fatores que contribuem para elevadas perdas de biomassa e agravamento dos impactos ambientais [22,23].

Estudos apontam que, para cada tonelada de madeira efetivamente aproveitada pela indústria, podem ser geradas até 2,14 toneladas de resíduos sólidos ao longo da cadeia produtiva, abrangendo sobras de corte, cascas, galhos e rejeitos provenientes do beneficiamento mecânico. Tal cenário resulta em um rendimento industrial inferior a 40%, com aproximadamente 60% da biomassa sendo descartada como subproduto [24]. Deste montante residual, apenas cerca de 14% são direcionados à geração de energia em termelétricas, enquanto a maior parcela é eliminada por práticas rudimentares, como a queima a céu aberto, que intensifica a poluição atmosférica e acelera a degradação dos ecossistemas florestais [25].

No contexto da cadeia produtiva florestal, a empresa Mil Madeiras Preciosas LTDA. apresenta uma produção anual estimada de aproximadamente 181.000 m³ de toras destinadas ao processamento industrial. Entre as espécies exploradas, destacam-se a Maçaranduba, o Cumaru e o Breu branco, com volumes médios de extração de 33.820,18 m³ ano⁻¹, 10.999,72 m³ ano⁻¹ e 10.395,32 m³ ano⁻¹, respectivamente [26]. Os rendimentos industriais registrados para essas espécies correspondem a 46,90% para a Maçaranduba, 40,68% para o Cumaru e 45,67% para o Breu branco, indicando que uma parcela expressiva da matéria-prima é convertida em resíduos durante as etapas de beneficiamento. Esses resíduos são armazenados nos pátios de estocagem da empresa e posteriormente destinados à comercialização para geração de energia em usinas termelétricas [27].

Embora parte desses resíduos lignocelulósicos ainda seja utilizada por pequenos empreendimentos locais, como olarias e padarias, a adoção de estratégias de aproveitamento energético em escala industrial permanece limitada. A valorização energética desses materiais representa, portanto, uma alternativa promissora para a melhoria da eficiência da

cadeia produtiva florestal, a diversificação da matriz energética regional, o incremento de valor agregado e a mitigação dos impactos socioambientais decorrentes do atual modelo de exploração [28].

1.3.3. Métodos de conversão de biomassa para produção de biocombustíveis

A conversão da biomassa em biocombustíveis envolve a transformação de seus principais constituintes, como celulose, hemicelulose, lignina, lipídios e carboidratos em formas energéticas aproveitáveis por meio de rotas específicas. Essa conversão pode ocorrer por vias químicas, bioquímicas ou termoquímicas, cuja seleção depende da composição da matéria-prima e das propriedades desejadas no produto final. Cada uma dessas rotas apresenta particularidades quanto à eficiência de conversão, viabilidade técnico-econômica, exigências operacionais e potencial de escalonamento industrial [1]. Alguns exemplos de processos de conversão aplicados à biomassas foram apresentados na Tabela 1.

Conversão química

As rotas químicas aplicam-se predominantemente à biomassa lipídica e incluem processos como transesterificação, esterificação e hidroprocessamento. A transesterificação corresponde à reação entre triglicerídeos e álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores, gerando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol [29]. A esterificação, por sua vez, promove a conversão de ácidos graxos livres em ésteres e água, via reação com álcoois, catalisada por ácidos homogêneos ou sólidos [30]. Já o hidroprocessamento converte lipídios em hidrocarbonetos por meio de reações como hidrogenação, descarboxilação e hidrodesoxigenação, realizadas sob atmosfera de hidrogênio, em condições de alta temperatura e pressão, resultando na produção de combustíveis como o HVO (*Hydrotreated Vegetable Oil*), compatíveis com motores a diesel convencionais [1].

Conversão bioquímica

A conversão bioquímica ocorre por meio da ação de microrganismos ou enzimas sobre compostos orgânicos, originando combustíveis renováveis. Na fermentação alcoólica, leveduras ou bactérias convertem açúcares simples em etanol e dióxido de carbono. No caso de biomassas lignocelulósicas, é necessário um pré-tratamento seguido de hidrólise enzimática para liberação dos monossacarídeos fermentáveis. Já a digestão anaeróbia

transforma a matéria orgânica em biogás por meio de quatro etapas microbianas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, sendo o metano, o principal produto energético obtido [31].

Conversão termoquímica

A conversão termoquímica compreende processos baseados na decomposição térmica dos componentes orgânicos da biomassa, com o objetivo de produzir combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos. A gaseificação converte a biomassa em gás de síntese (*syngas*), composto por H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , mediante aquecimento em atmosfera com quantidade controlada de oxidante, a temperaturas entre 700 e 1.200 °C. O *syngas* pode ser utilizado diretamente como combustível ou convertido em produtos químicos industriais [20,32].

A pirólise, por sua vez, promove a decomposição térmica da biomassa lignocelulósica em atmosfera inerte, geralmente composta por nitrogênio, em temperaturas entre 350 e 600 °C. Essa conversão resulta em três frações principais: bio-óleo (fase líquida escura e viscosa, rica em compostos oxigenados), *biochar* (resíduo sólido carbonáceo com elevado teor de carbono fixo) e gases não condensáveis, como CO , CO_2 , CH_4 e H_2 . A distribuição entre essas frações depende fortemente de parâmetros como a natureza da biomassa, taxa de aquecimento, tempo de residência dos voláteis e o tipo de reator utilizado [33].

Do ponto de vista cinético e operacional, a pirólise pode ser classificada em lenta ou rápida. A pirólise lenta, realizada sob baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, favorece a produção de *biochar* e é indicada quando se busca um produto sólido estável, microporoso e com aplicações energéticas, agrícolas ou ambientais. Já a pirólise rápida, com aquecimento intenso e curta duração, visa maximizar a produção de bio-óleo, exigindo controle rigoroso dos parâmetros operacionais e sistemas eficientes de condensação. Recentemente, têm sido estudadas variantes como a pirólise catalítica e a co-pirólise com resíduos poliméricos, visando melhorar o rendimento e as propriedades do bio-óleo, reduzir sua acidez e aumentar a estabilidade térmica, com vistas à sua aplicação como combustível alternativo aos derivados fósseis [32].

1.3.4. Estudo cinético e termodinâmico da pirólise

A análise cinética aplicada à pirólise da biomassa fornece subsídios fundamentais para descrever a dinâmica das reações de degradação térmica e compreender

os mecanismos que controlam a conversão de materiais lignocelulósicos sob aquecimento. A partir dessa abordagem, é possível estimar grandezas que caracterizam o progresso reacional, como a energia de ativação, o fator pré-exponencial e a função de conversão [$f(\alpha)$], os quais compõem o chamado triplete cinético. Esses parâmetros permitem prever o comportamento do material em diferentes condições térmicas, além de auxiliar na modelagem e otimização de processos termoquímicos em escala laboratorial e industrial [34].

A determinação desses parâmetros, por sua vez, pode ser realizada a partir de dados de termogravimetria obtidos em múltiplas taxas de aquecimento. A conversão térmica, representada por α , corresponde à fração da massa convertida durante a degradação, variando de 0 a 1, e constitui a base dos métodos isoconversionais, também conhecidos como métodos de modelo livre. Esses métodos permitem estimar E_a e A sem a necessidade de definir previamente o mecanismo reacional, sendo especialmente adequados para sistemas complexos, como a biomassa, que apresentam múltiplas etapas de degradação sobrepostas [35].

Dentre os métodos isoconversionais, destacam-se o de Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Starink e Vyazovkin, amplamente aplicados na análise térmica de materiais lignocelulósicos. O método FWO é reconhecido por sua simplicidade e por permitir a linearização da equação cinética, embora possa apresentar desvios devido a aproximações logarítmicas. O modelo KAS, embora semelhante, utiliza uma forma de linearização distinta e tende a fornecer estimativas ligeiramente mais conservadoras para a energia de ativação. O método STK é uma variação do KAS com melhorias na função logarítmica, aumentando a precisão dos resultados. Já o método de Vyazovkin baseia-se em integração numérica e otimização iterativa, sendo considerado o mais robusto entre os quatro, especialmente em sistemas com múltiplas etapas reacionais sobrepostas [34,36].

A caracterização do modelo reacional [$f(\alpha)$] requer o uso de métodos complementares, como o master plot, que compara as curvas teóricas de diferentes modelos com os dados experimentais normalizados [37]. A seleção adequada do modelo cinético permite, além de descrever o comportamento da decomposição, estimar os mecanismos controladores, como difusão, nucleação ou reação de fase limite. Esses modelos são classificados com base nas etapas determinantes da velocidade da reação, incluindo

nucleação (ex.: A2, A3), controle por difusão (D1 a D4), reação na interface (R2, R3) ou reações de ordem n , conforme as equações da Tabela 2 [34].

Tabela 2. Modelos teóricos da reação em função da reação

Mecanismo da reação	Modelo	Forma diferencial $f(\alpha)$	Forma integral $g(\alpha)$
Lei de potência	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami-Erofe'ev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Contração cilíndrica	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contração esférica	R3	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Difusão 1D	D1	$1/2\alpha$	α^2
Difusão 2D	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Difusão 3D Jander	D3	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$(3/2)/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Primeira ordem	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Terceira ordem	F3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$

Além da cinética, os estudos termodinâmicos fornecem informações cruciais sobre a viabilidade e o comportamento energético do processo de pirólise. A partir dos parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial, é possível calcular propriedades como a variação de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG), as quais permitem interpretar a espontaneidade, estabilidade e desordem do sistema reacional [38].

A variação de entalpia (ΔH) reflete a energia absorvida para romper as ligações químicas presentes nos constituintes lignocelulósicos, e sua diferença em relação à E_a indica a existência ou não de barreiras energéticas adicionais. Já a energia livre de Gibbs (ΔG) está relacionada à espontaneidade do processo; valores positivos sugerem que a pirólise, embora

possível, requer fornecimento contínuo de energia, caracterizando-se como endotérmica e irreversível. Por fim, a entropia (ΔS) expressa a variação da desordem molecular na formação dos complexos ativados: altos valores de ΔS indicam reações com alta mobilidade estrutural e elevado grau de reatividade [39].

Esses parâmetros são essenciais para o dimensionamento de sistemas térmicos e para a definição de condições operacionais mais eficientes, permitindo uma abordagem mais racional e fundamentada da valorização energética de resíduos biomássicos.

CAPÍTULO 2

CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE RESÍDUOS DE MADEIRAS DENSAS AMAZÔNICAS VIA PIRÓLISE: PERCEPÇÕES CINÉTICAS E TERMODINÂMICAS PARA APLICAÇÕES EM BIOENERGIA

O conteúdo deste capítulo é correspondente aos 5 objetivos específicos definidos para o trabalho, sendo aplicados para investigar a conversão termoquímica de resíduos das madeiras maçaranduba e cumaru. Os resultados aqui apresentados estão atualmente submetidos como artigo na revista *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

2.1. INTRODUÇÃO

O avanço acelerado da urbanização e da industrialização tem impulsionado o consumo global de fontes energéticas finitas, especialmente os combustíveis fósseis, que ainda correspondem a cerca de 80% da matriz energética mundial [5]. Esse padrão de consumo acarreta sérios impactos ambientais, incluindo a intensificação do efeito estufa, a poluição atmosférica e a degradação de ecossistemas naturais [4].

Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica destaca-se como uma alternativa estratégica por ser renovável, amplamente disponível e capaz de integrar soluções para o aproveitamento de resíduos urbanos, agrícolas e florestais [40]. No Brasil, estima-se que a geração anual de resíduos agroflorestais ultrapasse 230 milhões de toneladas [41], evidenciando um potencial significativo para o desenvolvimento de tecnologias de bioenergia.

Entre os resíduos florestais disponíveis, os provenientes do processamento de espécies nativas como *Manilkara huberi* (Maçaranduba) e *Dipteryx odorata* (Cumaru), abundantes na região amazônica, são frequentemente subutilizados ou descartados por meio de queima ineficiente. Essa prática contribui para perdas econômicas e emissões desnecessárias de gases de efeito estufa [22]. Estratégias que promovam a valorização energética desses resíduos podem reverter esse cenário, inserindo-os em cadeias produtivas sustentáveis.

Dentre as tecnologias termoquímicas, a pirólise destaca-se por converter biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos sob atmosfera inerte. O processo resulta

na formação de *biochar*, bio-óleo e gases combustíveis, com emissão de CO₂ consideravelmente inferior à da combustão direta [42]. No entanto, o bio-óleo apresenta limitações técnicas relevantes, como alta acidez, instabilidade térmica e elevado teor de heteroátomos, o que restringe sua aplicação imediata como combustível. Por isso, esforços têm sido direcionados à sua modificação físico-química e ao refino, visando viabilizar seu uso energético [43]. Assim, a pirólise não deve ser vista como solução direta para mitigação de gases de efeito estufa, mas como uma rota tecnológica promissora, desde que seus subprodutos sejam devidamente condicionados e integrados a sistemas energéticos eficientes [44].

Para compreender o desempenho térmico da biomassa e otimizar sua conversão energética, a análise termogravimétrica (TGA) associada a modelos cinéticos isoconversionais constitui uma ferramenta robusta. Modelos como Flynn–Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Starink (STK) e Vyazovkin (VYZ) permitem a estimativa da energia de ativação, do fator pré-exponencial e dos mecanismos de reação ao longo das diferentes etapas de degradação térmica [45,46].

Apesar do avanço significativo da literatura sobre o aproveitamento energético de resíduos urbanos e agroindustriais, os estudos voltados à pirólise de resíduos madeireiros provenientes da região amazônica ainda são limitados. Trabalhos recentes têm abordado a cinética de degradação de espécies como *Manilkara huberi*, contudo, em sua maioria, adotam metodologias convencionais e com menor grau de detalhamento experimental [47,48]. Embora estudos anteriores, como o de Júnior e colaboradores tenham avaliado a cinética de pirólise de *Manilkara huberi* [48], o presente estudo se distingue por um maior refinamento metodológico, pela aplicação de modelos isoconversionais diversificados e pela integração de análises cinéticas, termodinâmicas e de desempenho térmico. Esses aspectos contribuem para uma compreensão aprofundada do comportamento pirolítico e do potencial energético de resíduos lignocelulósicos amazônicos, conferindo originalidade e robustez científica à investigação.

Neste contexto, o presente estudo investiga os resíduos das espécies *Manilkara huberi* e *Dipteryx odorata* como potenciais precursores para a produção de bioenergia por meio da pirólise. A abordagem metodológica compreende a caracterização físico-química das amostras, incluindo análises imediata, elementar e de composição química, bem como a determinação do poder calorífico superior. A avaliação termogravimétrica foi conduzida em

cinco diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹), possibilitando a aplicação de modelos isoconversionais (FWO, KAS, STK e VYZ) em nove pontos de conversão. A partir desses dados, foram determinados os parâmetros cinéticos fundamentais, como energia de ativação, fator pré-exponencial e mecanismos de reação. Complementarmente, foram conduzidas análises termodinâmicas com base nos dados cinéticos, fornecendo parâmetros como a entalpia (ΔH), a entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG), os quais permitem inferir a viabilidade e espontaneidade dos processos térmicos envolvidos. Além disso, o desempenho térmico das amostras foi caracterizado por meio de índices quantitativos derivados da TGA, como o índice de ignição, o índice de queima completa, o índice de combustibilidade e o índice combinado de combustão, que fornecem uma descrição precisa da reatividade e eficiência energética dos resíduos durante a pirólise.

2.2. EXPERIMENTAL

2.2.1. Obtenção e preparação das amostras

O estudo foi realizado com resíduos de madeiras da espécie *Manilkara huberi* (Maçaranduba) e *Dipteryx odorata* (Cumaru), obtidas na Empresa Mil Madeireiras Preciosas (empresa que se dedica ao Manejo Florestal Sustentável e Produção Industrial de Madeiras) situada no município de Itacoatiara, no estado do Amazonas, Brasil. Os resíduos foram secos em uma estufa a 100 °C por 24 h, em seguida, foram triturados em um moinho de facas com tela de peneira de 60 mesh para uniformizar o tamanho das partículas e, depois disso, as amostras foram conservadas em recipientes plásticos e rotulados como AMC para madeira Maçaranduba e ACU para madeira Cumaru, para a realização das análises.

2.2.2. Caracterização Físico-Química

A análise imediata (teores de Umidade, Matéria Volátil, Cinzas e Carbono Fixo) foi determinada baseando-se nos protocolos padrão descritos na Norma da Embrapa: Procedimentos Experimentais para Análise Lignocelulósica [49], e nas Normas da ASTM (ASTM Standard D1762-84 2007). A composição química (teores de extrativo, hemicelulose, celulose e lignina) foi também conduzida seguindo os procedimentos experimentais propostos pela Norma da Embrapa. Esses procedimentos experimentais foram realizados em triplicata para garantir a precisão nos resultados [49].

O Poder Calorífico Superior das amostras foi determinado mediante a aplicação da correlação matemática de Parikh, dado pela Equação 1 [50], que relaciona os teores de Carbono Fixo (CF), Matéria Volátil (MV) e Cinzas (ASH) das biomassas.

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

A análise elementar (carbono e enxofre total) foi realizada em um analisador de carbono e enxofre da marca ELTRA modelo CS 2000 no forno de ignição. Com vazão de 180 L h⁻¹ de oxigênio, e com auxílio de catalisadores para acelerar a combustão para a formação de SO₂ e CO₂. Os gases liberados foram analisados por meio de absorção por infravermelho.

2.2.3. Análise Termogravimétrica

A pirólise das amostras de resíduos de madeira foi realizada em duplicata em um analisador termogravimétrico (DTGA60 H, Shimadzu, Kyoto, Japão), operado sob uma

atmosfera inerte de nitrogênio a um fluxo de 25 mL min⁻¹. Na análise, 5,0 ± 1 mg de cada amostra foram colocados em um cadinho de alumina e aquecidos de 25 a 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, para conhecer o seu comportamento térmico. A análise cinética da pirólise das amostras foi realizada usando o mesmo analisador termogravimétrico, sob as mesmas condições de análise, diferindo apenas nas taxas de aquecimento aplicadas, que foram de 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹, de acordo com as diretrizes do ICTAC [51]. A decomposição dos principais componentes das amostras foi avaliada baseando-se em picos de deconvolução sugeridos pela literatura [52], e os valores de perda de massa foram determinados segundo os perfis das curvas de DTG para cada amostra.

A análise térmica também foi realizada por meio de Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS), permitindo a detecção dos gases emitidos durante a pirólise das biomassas. Os experimentos foram conduzidos em um termoanalisador NETZSCH modelo STA449 JUPITER F1, equipado com haste de TGA, termopar tipo S e espectrômetro de massas acoplado. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com vazão de 25 mL min⁻¹ tanto como gás de purga quanto como gás de proteção. A temperatura inicial foi de 25 °C, sendo elevada até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O espectrômetro de massas foi mantido a 300 °C para evitar a condensação dos compostos voláteis liberados. A identificação dos gases foi feita com base na razão massa/carga (m/z) dos fragmentos detectados em cada amostra.

2.2.4. Indicadores de Desempenho Térmico na Pirólise

A caracterização do desempenho térmico de materiais lignocelulósicos durante a pirólise pode ser significativamente aprimorada por meio da aplicação de índices quantitativos derivados da análise termogravimétrica (TGA). Esses índices fornecem métricas objetivas que descrevem com precisão o comportamento da amostra ao longo da degradação térmica, permitindo avaliar diferentes aspectos da reatividade do material. Entre os parâmetros avaliados, destacam-se: o índice de ignição (Cs, wt% min⁻³), que expressa a facilidade de início do processo pirolítico; o índice de queima completa (Cf, wt% min⁻⁴), relacionado à taxa global de conversão térmica; o índice de combustibilidade (C, wt% (min °C⁻²)), que reflete a intensidade da reação térmica; e o índice combinado de combustão (S, wt%² (°C⁻³ min⁻²)), que sintetiza a eficiência térmica do processo de decomposição [53,54].

A determinação desses índices foi realizada com base nas Equações 2, 3, 4 e 5, aplicadas aos dados obtidos nas curvas termogravimétricas [55,56]:

$$C_s = \frac{(dw/dt)_{max}}{t_s \times t_{max}} \quad (2)$$

$$C_f = \frac{(dw/dt)_{max}}{\Delta t_{1/2} t_{max} t_f} \quad (3)$$

$$C = \frac{(dw/dt)_{max}}{T_f^2} \quad (4)$$

$$S = \frac{(dw/dt)_{max} \times (dw/dt)_{mean}}{T_s^2 \times T_f} \quad (5)$$

Em que t_s representa o tempo correspondente à temperatura de ignição, t_f é o tempo associado à temperatura de queima completa e t_{max} é o tempo relativo à temperatura de pico da pirólise. A variável $(dw/dt)_{mean}$ refere-se à taxa média de perda de massa (em % min⁻¹), enquanto $(dw/dt)_{max}$ indica a taxa máxima de degradação (em % min⁻¹). O parâmetro $\Delta t_{1/2}$ corresponde ao intervalo de tempo (em minutos) entre dois pontos na curva derivada da termogravimetria (DTG), nos quais a razão entre $(dw/dt)/(dw/dt)_{max}$ é igual a 0,5.

2.2.5. Determinação de Parâmetros Cinéticos

A química da pirólise da biomassa lignocelulósica é complexa, e para entender o curso da reação durante esse processo, é necessário obter o triplo cinético, a energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e o modelo de reação $f(\alpha)$. Nesse processo, a reação de um reagente sólido de origem vegetal dá origem a produtos gasosos não condensáveis, bio-óleo e carvão [57]. No tratamento de dados cinéticos, os pontos correspondentes a diminuição da temperatura e aumento da massa foram considerados como pontos de erro, por isso não foram incluídos no processo de análise.

Para a avaliação da decomposição das amostras durante a pirólise, uma região de pirólise ativa foi definida e dividida em faixas de conversão α , que pode ser expressa pela Equação 6:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_{\infty}} \quad (6)$$

Em que m_0 é a massa inicial da amostra, m_i é a massa da amostra em qualquer momento no decurso da análise e m_{∞} é a massa final remanescente quando termina a região da pirólise [45].

Na cinética, a taxa da reação de conversão do estado sólido em matéria volátil $d\alpha/dT$ é um produto de duas funções separadas, a constante da reação dependente da temperatura, que é geralmente descrita pela equação de Arrhenius, e do modelo da extensão da reação, dado pela equação: $\beta = dT/dt, K s^{-1}$. Quando as duas equações são combinadas, a taxa da reação pode ser descrita pela Equação 7 [51]:

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

Sendo A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e $f(\alpha)$ é a função do modelo de reação. Integrando ambos os lados da igualdade da equação 7, obtém-se uma nova equação que pode ser usada para realizar a análise cinética aplicando os métodos isoconversionais integrais, Equação 8:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

Sendo $g(\alpha)$ a forma integral do modelo da reação, que não tem uma solução analítica para um programa de temperatura arbitrário, é geralmente substituída por aproximações empíricas como $p(x)$, que são usadas para encontrar soluções, onde x é dado por E/RT [51]. Alguns exemplos de aproximações empíricas usadas nesse caso foram propostos por Doyle, Murray e While, Starink e Tang, como métodos isoconversionais que propõem soluções matemáticas para essas aproximações.

2.2.6. Modelos Cinéticos Isoconversionais

A avaliação da energia de ativação (E_a) durante a pirólise de materiais lignocelulósicos foi conduzida por meio de métodos isoconversionais, que estimam E_a em diferentes frações de conversão sem a necessidade de assumir um modelo cinético específico. Neste estudo, foram aplicados quatro modelos consolidados na literatura: Flynn–

Wall–Ozawa (FWO), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS), Starink (STK) e Vyazovkin (VYZ), descritos a seguir.

Método de Flynn-wall-Ozawa (FWO)

O método de FWO é um modelo isoconversional integral linear baseado na aproximação de Doyle para a integral da taxa de conversão. A energia de ativação é determinada a partir da inclinação das curvas obtidas no gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ para cada ponto de conversão, onde β representa a taxa de aquecimento e T a temperatura correspondente [57]. Apesar de sua ampla utilização, o FWO tende a superestimar os valores de E_α devido à simplificação matemática da integral de Arrhenius. Sendo este método expresso pela Equação 9 [45].

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (9)$$

Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Com o objetivo de aprimorar a acurácia das estimativas, o método de KAS propõe uma modificação na aproximação da integral de temperatura, resultando em maior precisão dos valores de E_α , sobretudo em sistemas com comportamento térmico complexo. Assim como o FWO, o KAS também é classificado como um método integral linear, porém com menor margem de erro, conforme a Equação 10 [51].

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (10)$$

Onde a E_α é obtida a partir da inclinação da linha igual a $(-E_\alpha/T)$ para o gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ versus o inverso da temperatura em diferentes taxas de aquecimento β .

Método de Starink (STK)

O método de STK representa um avanço adicional ao empregar uma aproximação ainda mais rigorosa para a integral de temperatura, reduzindo significativamente os desvios na determinação da energia de ativação. Sua aplicação baseia-se no mesmo princípio gráfico dos modelos anteriores, mas fornece resultados com maior

sensibilidade às variabilidades térmicas do sistema [52]. Esse método é expresso pela Equação 11:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \text{const} - 1,0008\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (11)$$

Método de Vyazovkin (VYZ)

Em contrapartida, o método de VYZ adota uma abordagem não linear, sendo considerado um dos mais robustos entre os métodos isoconversionais. Fundamenta-se na premissa de que, para uma fração de conversão constante, a taxa de reação depende exclusivamente da temperatura. O valor de E_α é obtido por meio da minimização de uma função-objetivo que compara curvas termogravimétricas obtidas em diferentes taxas de aquecimento, sem recorrer a aproximações da integral, o que confere maior fidelidade aos dados experimentais, conforme a Equação 12 [51]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i} \quad (12)$$

Onde a integral da temperatura dada pela Equação 13 é resolvida numericamente:

$$I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_a} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (13)$$

A minimização é repetida para cada valor de α para obter uma dependência de E_α em α .

Embora o método Vyazovkin (VYZ) seja reconhecido, entre os quatro modelos avaliados, como o mais preciso na estimativa da energia de ativação (E_α), a aplicação conjunta dos quatro modelos cinéticos se justifica por permitir a verificação da consistência entre diferentes formulações teóricas, além de evidenciar eventuais discrepâncias decorrentes da sensibilidade específica de cada método às condições experimentais. A integração dessas metodologias confere maior robustez à análise cinética, resultando em uma caracterização mais abrangente, crítica e confiável do comportamento térmico das biomassas analisadas.

2.2.7. Mecanismo da Reação usando o método de *master-plot*

Os modelos de reação descrevem quantitativamente uma relação entre a taxa do processo $d\alpha/dT$ e a extensão da reação (α), com uma função matemática desta última como variável principal.

A pirólise, como decomposição do material em uma atmosfera livre de oxidantes, é amplamente reconhecida como um tipo de reação de desaceleração, com representantes adequados de $f(\alpha)$: modelos baseados em difusão, geometria de contração e baseados em ordem [58].

O modelo de reação mais provável da pirólise, pode ser determinado usando o método de *master-plot* generalizado, que fornece uma equação que permite prever o modelo teórico de uma reação de decomposição de um material, com o conhecimento prévio das taxas de aquecimento registradas durante a análise termogravimétrica, do perfil da temperatura de decomposição e média da energia de ativação do modelo [59]. Assim, o modelo de reação é descrito pela Equação 14:

$$\lambda(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha)_{0,5}} = \frac{(d\alpha/dt)_{\alpha}}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT_{0,5})} \quad (14)$$

Onde $(d\alpha/dt)_{0,5}$ e $T_{0,5}$ são a taxa de conversão e a temperatura no ponto de conversão α igual a 0,5, R representa a constante do gás, e E é o valor médio da energia de ativação do modelo de pirólise de biomassa lignocelulósica [60].

2.2.8. Fator pré-exponencial (A)

Uma vez que os modelos isoconversionais não determinam com precisão os valores do fator pré-exponencial e nem do mecanismo de reação, Kissinger propôs um método para calcular tanto o fator pré-exponencial quanto a energia de ativação com base na temperatura máxima observada no gráfico de DTG [61], expressa pela Equação (15):

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_{max}}\right)}{RT_{max}^2} \quad (15)$$

Na Equação (15), o subscrito *max* denota os valores relacionados com o máximo da curva cinética diferencial obtida a uma dada taxa de aquecimento [51].

2.2.9. Análise Termodinâmica

Os parâmetros termodinâmicos para a decomposição pirolítica de materiais lignocelulósicos são comumente obtidos pelas Equações 16, 17 e 18, em que ΔH representa a variação de entalpia, ΔG a variação de energia livre de Gibbs e ΔS a variação da entropia, respectivamente [52].

$$\Delta H = E_a - RT_s \quad (16)$$

$$\Delta G = E_a - RT_s \ln \left(\frac{k_B T_s}{hA} \right) \quad (17)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_s} \quad (18)$$

Onde T_s é a temperatura de pirólise característica, k_B é a constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h é a constante de Plank ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Caracterização Físico-Química da biomassa

A caracterização físico-química das biomassas residuais de Maçaranduba (AMC) e Cumaru (ACU) foi realizada com o propósito de avaliar sua aptidão para processos de conversão termoquímica, em especial a pirólise. Essa etapa é fundamental para compreender o comportamento térmico dos materiais, prever o rendimento de produtos como bio-óleo, gás e biochar, além de estabelecer comparações com outras biomassas lignocelulósicas já estudadas na literatura. As análises incluíram parâmetros da análise imediata, composição elementar e determinação do Poder Calorífico Superior (PCS), cujos resultados estão organizados na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização Físico-química das biomassas de resíduos de madeira

Análise	Parâmetro (%)	Amostra	
		AMC	ACU
Análise Imediata	Teor de Umidade	7,60±0,20	7,00±0,20
	Matéria Volátil	85,30±0,50	87,60±0,60
	Teor de Cinzas	0,16±0,02	0,19±0,01
	Carbono Fixo	6,90±0,50	5,20±0,60
Composição Química	Teor de Extrativo	0,62±0,01	2,65±0,01
	Teor de Hemicelulose	23,73±0,50	21,36±0,60
	Teor de Celulose	34,49±0,30	36,39±0,50
	Teor de Lignina	41,24±0,40	40,55±0,40
Análise Elementar	Carbono Total	48,88±0,00	50,50±0,00
	Enxofre Total	0,20±0,00	0,20±0,00
Poder Calorífico	PCS (MJ kg ⁻¹)	15,75±0,50	15,49±0,40

2.3.1.1. Análise Imediata

A análise imediata permite inferir a composição geral da biomassa em termos de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, sendo uma ferramenta essencial na seleção de materiais para aplicações energéticas. Os teores de umidade observados foram de 7,6% (AMC) e 7,0% (ACU), indicando baixo conteúdo hídrico nas amostras. Esses valores situam-se abaixo do limite técnico de 10%, recomendado por Santos e colaboradores (2022) para biomassa destinada à pirólise, o que implica menor demanda energética para secagem e, portanto, maior eficiência no processo [9].

Os resíduos de AMC e ACU apresentaram teores de matéria volátil elevados, de 85,3% e 87,6%, respectivamente. Esse comportamento é característico de biomassas lignocelulósicas com elevada fração de compostos orgânicos termicamente instáveis, cuja degradação durante a pirólise favorece a formação de produtos condensáveis (bio-óleo) e não-condensáveis (gás de síntese). Do ponto de vista termoquímico, teores elevados de voláteis ampliam a eficiência energética da conversão, promovendo maior liberação de espécies combustíveis como CO, H₂ e CH₄ [14,62]. Quando comparados a valores reportados na literatura, os resultados deste estudo demonstram desempenho superior àquele observado por Silveira e colaboradores (2025), cujos teores variaram entre 81,13% e 84,68% em espécies amazônicas como *Erismia uncinatum* (cambará rosa), *Martiodendron elatum* (faveira), *Dipteryx odorata* (cumarú) e *Allantoma decandra* (matamatá) [47]. Além disso, são comparáveis ao valor de 87,0% obtido por Santos e colaboradores (2023) para sementes de Inajá [57]. A expressiva fração volátil evidenciada nas amostras analisadas indica elevado potencial termoquímico dos resíduos de AMC e ACU, posicionando-os como matérias-primas promissoras para processos de valorização energética via pirólise.

O teor de cinzas, por sua vez, foi de 0,16% (AMC) e 0,19% (ACU), evidenciando baixa concentração de material inorgânico. Teores reduzidos de cinzas são desejáveis em processos termoquímicos, pois minimizam problemas como incrustações em reatores, corrosão e acúmulo de resíduos sólidos [60]. Os valores obtidos neste estudo estão alinhados aos encontrados por Silveira e colaboradores (2025) para *Dipteryx odorata* (0,22%) e *Handroanthus incanus* (0,18%), reforçando a adequação dos resíduos analisados para aplicações energéticas [47].

Os teores de carbono fixo foram de 6,9% (AMC) e 5,2% (ACU), resultados esperados em função do elevado conteúdo de matéria volátil. O carbono fixo representa a fração sólida e carbonácea que permanece após a liberação dos voláteis, estando intimamente relacionado à formação de biochar. De acordo com Figueiredo e colaboradores (2020) [63], há uma correlação inversa entre matéria volátil e carbono fixo, o que se confirma nos dados obtidos. Embora inferiores ao teor de 15,1% reportado por Silveira e colaboradores (2025) [47] para *Dipteryx odorata*, os valores aqui apresentados são comparáveis aos de resíduos agroindustriais como ouriços e cascas de castanha-do-brasil (4,0% a 5,5%) estudados por Colpani e colaboradores (2022) [64], o que demonstra sua viabilidade como matriz sólida para biochar, mesmo que com rendimento moderado.

2.3.1.2. Poder Calorífico Superior (PCS)

Esta análise foi conduzida com o propósito de quantificar a energia total disponível nas amostras de biomassa, fornecendo um parâmetro direto e comparável para avaliar sua viabilidade como combustível sólido em processos de pirólise. O PCS é uma métrica crítica no contexto da conversão termoquímica, pois permite estimar o potencial energético da matéria-prima, especialmente em relação ao rendimento térmico dos produtos voláteis gerados. Considerando que o objetivo central deste estudo é a valorização energética de resíduos lignocelulósicos amazônicos, a determinação do PCS se torna essencial para embasar tecnicamente sua aplicabilidade em rotas sustentáveis de bioenergia.

Os resultados obtidos revelaram valores de 15,75 MJ kg⁻¹ para AMC e 15,49 MJ kg⁻¹ para ACU, situando ambas as espécies dentro da faixa considerada adequada para aplicações energéticas. Esses valores são semelhantes ao reportado por Muigai e colaboradores (2020) [61] para biomassa de aguapé (15,45 MJ kg⁻¹) e inferiores aos observados por Silveira e colaboradores (2025) [47] em espécies madeireiras de maior densidade energética, como *Dipteryx odorata* (20,73 MJ kg⁻¹) e *Allantoma decandra* (20,05 MJ kg⁻¹). Apesar dessa diferença, os resíduos estudados apresentam vantagens operacionais e ambientais por serem subprodutos disponíveis em larga escala, o que reforça seu potencial como fontes alternativas para geração de energia térmica e elétrica no contexto amazônico.

2.3.1.4. Composição Química

A análise da composição química das biomassas de AMC e ACU teve como objetivo identificar a proporção dos principais constituintes estruturais da parede celular vegetal, como extrativos, hemicelulose, celulose e lignina, e compreender como essas frações influenciam o comportamento térmico e a distribuição dos produtos durante a pirólise. A caracterização química é indispensável para a avaliação do potencial de valorização energética das biomassas, uma vez que determina a estabilidade térmica, a reatividade e o rendimento de carbono residual ou de frações voláteis.

Na fração de extrativos, observou-se um teor significativamente mais elevado na amostra ACU (2,65%) em relação à AMC (0,62%). Essa diferença está diretamente associada ao maior teor de matéria volátil da ACU (87,6%), uma vez que os extrativos são compostos de baixa massa molecular e elevada reatividade térmica, que se volatilizam em faixas de temperatura relativamente baixas. Já a menor quantidade de extrativos na AMC

pode ter favorecido o aumento da fração de carbono fixo (6,9%), pois implica menor presença de compostos instáveis, permitindo maior retenção de carbono após a liberação dos voláteis. Embora a literatura reporte valores amplos de extrativos para diferentes biomassas, desde 0,3% para buriti [57] até 15,5% para madeira de amieiro preto [65], os resultados obtidos neste estudo situam-se em níveis compatíveis com o uso energético, considerando que frações elevadas de extrativos tendem a reduzir o rendimento útil da pirólise por se decomporem precocemente, com baixa contribuição energética.

Os teores de hemicelulose foram de 23,73% para AMC e 21,36% para ACU. Essa análise é relevante porque a hemicelulose é o componente estrutural mais termicamente instável da biomassa e se decompõe em temperaturas intermediárias, contribuindo para a formação de matéria volátil e gases combustíveis. Ambos os valores estão situados na faixa de 15 a 35% considerada ideal para biomassas lignocelulósicas [66]. Essa faixa é recomendada porque teores abaixo de 15% resultam em estruturas excessivamente rígidas e menos reativas, o que dificulta a conversão termoquímica eficiente, enquanto teores superiores a 35% podem comprometer a estabilidade térmica do processo e favorecer a formação de subprodutos pouco desejáveis. Os resultados deste estudo são superiores ao valor de 11,8% reportado para pellets de madeira [60], e próximos a 20,85% obtido para madeira de cânfora [67]. Portanto, os teores obtidos para AMC e ACU equilibram reatividade térmica e estabilidade química, favorecendo sua aplicação em processos de pirólise com boa performance energética.

A celulose constitui um dos principais polímeros estruturais da biomassa lignocelulósica e desempenha papel fundamental na liberação de vapores ricos em compostos orgânicos durante a pirólise, contribuindo diretamente para a formação de bio-óleo e gases combustíveis. Os teores obtidos foram de 34,49% para a amostra AMC e 36,39% para a amostra ACU. Valores superiores a 30% são considerados tecnicamente favoráveis à conversão termoquímica, sobretudo em processos de pirólise voltados à maximização da fração volátil [68]. O maior teor de celulose na ACU está associado ao seu elevado conteúdo de matéria volátil, de 87,6%, e à menor proporção de carbono fixo, de 5,2%, uma vez que a celulose tende a se decompor predominantemente em frações líquidas e gasosas, ao invés de contribuir para a formação de resíduos sólidos carbonáceos. Os resultados obtidos neste estudo estão em conformidade com os intervalos relatados por Mokrzycki e colaboradores (2020) e Li e colaboradores (2021), que encontraram teores

variando entre 27,6% e 38,8% em espécies como amieiro preto e cânfora, respectivamente [65,67].

A lignina é o polímero estrutural mais resistente à degradação térmica da biomassa e exerce papel determinante na formação de resíduos carbonáceos sólidos durante a pirólise. Nas amostras analisadas, esse constituinte foi quantificado em teores elevados, com 41,24% na AMC e 40,55% na ACU, valores suficientemente altos para favorecer a retenção de carbono fixo e a formação de *biochar*. A AMC apresentou teor de lignina ligeiramente superior ao da ACU, o que está em consonância com o maior teor de carbono fixo observado para essa amostra, indicando uma maior estabilidade térmica e maior propensão à formação de resíduo sólido carbonáceo. Esse comportamento sugere que a elevada fração de lignina, associada à menor proporção de extrativos e ao equilíbrio entre os constituintes químicos, contribuiu positivamente para o desempenho termoquímico da AMC. Em termos comparativos, os valores obtidos neste estudo superam os 27,90% reportados para pellets de madeira [60], mas são próximos ao valor de 40,13% encontrado em fibras de coco [69]. Esses dados reforçam o potencial das amostras AMC e ACU como matrizes sólidas promissoras para a produção de *biochar* em rotas de conversão termoquímica.

2.3.1.5. Análise Elementar

A análise elementar foi conduzida com o propósito de quantificar os principais elementos químicos constituintes das biomassas. Esses elementos são determinantes para prever o comportamento termoquímico dos materiais, bem como sua estabilidade térmica, o rendimento energético e a qualidade dos produtos gerados durante a pirólise.

O teor de carbono total foi ligeiramente superior na amostra ACU, com 50,50%, em comparação aos 48,88% obtidos para a AMC. Considerando que o carbono total compreende tanto o carbono fixo quanto aquele liberado sob a forma de compostos voláteis durante o aquecimento, esse incremento pode ser atribuído à composição estrutural global da biomassa. Embora as análises imediata e química tenham indicado relativa similaridade entre as amostras, a ACU apresentou teores ligeiramente superiores de constituintes com elevada densidade de ligações carbonáceas. Destacam-se, nesse sentido, os valores de celulose (36,55%), matéria volátil (87,6%) e extrativos (2,65%), que, em conjunto, contribuem para a maior concentração de carbono observada nessa amostra. Os resultados obtidos neste estudo estão alinhados com dados da literatura para biomassas lignocelulósicas

de origem madeireira. Moreira e colaboradores (2025) [70] relataram teor de carbono de 47,15% em uma mistura de *Dipteryx odorata* e *Allantoma decandra*, enquanto 48,51% foram observados em amostras puras de *Dipteryx odorata* [47], valores comparáveis aos registrados para a AMC.

Ambas as amostras apresentaram teor idêntico de enxofre total, igual a 0,20%. Embora presente em baixa concentração, o enxofre pode participar de reações durante a pirólise, promovendo a formação de compostos sulfurados voláteis, como o dióxido de enxofre (SO₂), associado a potenciais impactos ambientais, como emissões de gases ácidos e odor desagradável. No entanto, considerando a baixa magnitude do teor observado e a ausência de variação entre as amostras, o enxofre não configura, neste contexto, um fator limitante à aplicação termoquímica das biomassas avaliadas. Os valores de enxofre observados neste estudo estão ligeiramente acima daqueles relatados por Silveira e colaboradores (2025) [47] para *Erismia uncinatum* (0,12%), e 0,11% obtidos para a mistura de *Erismia uncinatum* e *Allantoma decandra* [70], mas permanecem dentro da faixa considerada aceitável para matérias-primas lignocelulósicas destinadas à conversão termoquímica, à luz de critérios ambientais e operacionais.

2.3.2. Análise do comportamento térmico dos resíduos de madeira

A decomposição térmica das amostras de biomassa lignocelulósica foi avaliada por meio de análises termogravimétricas, conduzidas com cinco taxas de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹). Os perfis de perda de massa e suas respectivas derivadas (DTG), apresentados na Figura 5 (a–d), evidenciam o comportamento térmico das amostras AMC e ACU em função da taxa de aquecimento aplicada.

Na Figura 5, observa-se de forma consistente o deslocamento dos picos das curvas DTG para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento. Este fenômeno é atribuído, predominantemente, ao atraso térmico e às limitações cinéticas do sistema, que dificultam a transferência de calor e retardam o início efetivo das reações de degradação. Assim, a elevação da temperatura necessária para superar as barreiras energéticas impostas reflete uma defasagem entre a temperatura registrada no sistema e a temperatura efetiva de reação da amostra [71].

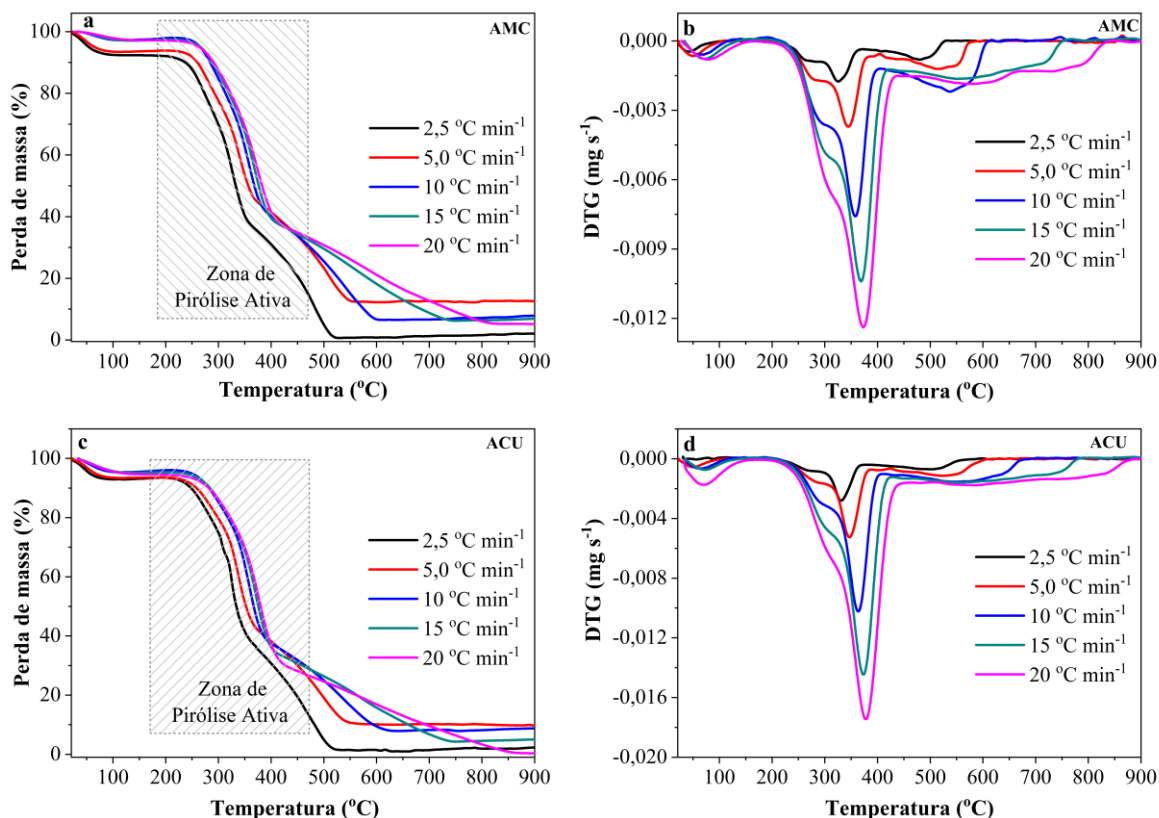


Figura 5. Curvas TG e DTG para as amostras AMC (a,b) e ACU (c,d) em diferentes taxas de aquecimento de 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹.

As curvas DTG indicaram a ocorrência de três estágios distintos de perda de massa, característicos do comportamento térmico de biomassas lignocelulósicas: (i) desidratação inicial, (ii) pirólise ativa e (iii) formação de resíduo carbonáceo. Dentre esses, a pirólise ativa foi o estágio de maior magnitude, com intensa degradação térmica entre aproximadamente 200 e 450 °C [64]. Os eventos secundários, associados à evaporação de água e à degradação remanescente da lignina, ocorreram abaixo de 180 °C e acima de 450 °C, respectivamente [72].

Para a amostra AMC, a desidratação foi observada entre 23 e 160 °C, com perda de massa de aproximadamente 7,7%, enquanto para ACU o mesmo evento ocorreu entre 23 e 150 °C, com perda de 6,2%. Essa etapa corresponde não apenas à liberação de umidade, mas também de compostos voláteis de baixa massa molecular intrínsecos à biomassa [9].

A etapa de pirólise ativa, observada entre 187,0 e 444,7 °C para a amostra AMC e entre 170,3 e 424,0 °C para a ACU, correspondeu ao estágio de maior reatividade térmica, com perdas de massa de 62,4 e 66,6%, respectivamente. Essa região é caracterizada pela degradação térmica dos principais componentes estruturais da biomassa, sobretudo

hemicelulose e celulose. A hemicelulose, menos estável termicamente, inicia sua decomposição por volta de 220 °C e segue até cerca de 315 °C, liberando voláteis leves devido à sua estrutura amorfa e ligações químicas fracas. A celulose, por sua vez, de estrutura mais cristalina e estável, apresenta decomposição mais intensa entre 315 e 400 °C, promovendo a liberação de vapores orgânicos energéticos [8,60,68]. Os limites térmicos observados neste estudo foram ligeiramente mais amplos do que os intervalos relatados na literatura, o que pode estar associado a variações na composição química, estrutura morfológica e densidade das amostras analisadas. Fatores como a taxa de aquecimento, o tamanho das partículas e a presença de extrativos também influenciam a amplitude da região de pirólise ativa. A sobreposição desses eventos gera picos assimétricos nas curvas DTG, frequentemente com formação de ombros, que refletem a natureza multicomponente da degradação térmica. O comportamento térmico de AMC e ACU está alinhado com o perfil esperado de madeiras tropicais densas, cujos elevados teores de celulose e baixa presença de cinzas favorecem a liberação de vapores combustíveis e a produção de bio-óleo [68].

Estudos cinéticos com resíduos lignocelulósicos reforçam esse padrão. Santos e colaboradores (2023) relataram perdas de 55,9 e 60,6% na região de pirólise ativa para sementes de buriti e inajá, respectivamente, em faixas térmicas comparáveis às observadas neste estudo [57]. De modo semelhante, Sobek e Werle (2020) verificaram picos máximos de decomposição entre 200 e 420 °C em resíduos de madeira [60], corroborando o comportamento térmico das amostras AMC e ACU.

O terceiro estágio da degradação térmica iniciou-se acima de 445,6 °C para AMC e de 424,2 °C para ACU, com perdas de massa de 29,6 e 26,6%, respectivamente. Esse estágio foi caracterizado por picos de baixa intensidade e posterior estabilização das curvas DTG, evidenciando a decomposição progressiva da lignina. Este polímero, o mais termoestável entre os constituintes lignocelulósicos, possui estrutura polimérica altamente reticulada, formada por unidades fenólicas interligadas por ligações éter e carbono-carbono, que exigem maior aporte energético para sua clivagem térmica [8]. A degradação da lignina ocorre de forma contínua, em um amplo intervalo de temperaturas que pode se estender de 160 a 900 °C, sendo diretamente relacionada à formação do *biochar* [57].

Na análise conduzida por Santos e colaboradores (2022) [9], a decomposição da lignina resultou em perda de até 20,0% da massa, com início na faixa de 375 °C e prolongando-se até cerca de 900 °C. Tal comportamento foi atribuído à elevada energia de

ativação requerida para romper as ligações entre suas unidades monoméricas. As amostras AMC e ACU apresentaram, portanto, comportamento térmico semelhante, tanto em termos de intervalos de temperatura quanto nas proporções de massa perdidas em cada etapa, reafirmando o perfil de decomposição típico de materiais lignocelulósicos.

2.3.2.1. Termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS)

Os gases liberados durante a pirólise das biomassas de madeira foram analisados por meio da técnica TG-MS, sendo observados picos de diferentes intensidades nas relações massa/carga (m/z), conforme ilustrado nas Figuras 6 (a–e) e Figura 7 (a–d). Os principais compostos gasosos identificados e suas respectivas atribuições com base nos valores típicos de m/z para as biomassas estão descritos na Tabela 4. Ambas as amostras apresentaram comportamento semelhante na emissão dos voláteis, com detecção de 9 sinais em mesmas faixas de m/z , indicando perfis de decomposição térmica comparáveis.

Tabela 4. Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas para as amostras AMC e ACU

Massa/carga (m/z)	Possíveis fragmentos/moléculas
12	C
15	CH_3^+
18	H_2O
26	C_2H_2
30	C_2H_6 , CH_3NH ou HCHO
44	CO_2 ou C_3H_8
46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH ou NO_2
60	CH_4CO_2 , COS ou CH_3COOH
66	SO_2 ou C_5H_6^+

O fragmento com razão m/z 15 [Figura 6(a)], associado ao íon metil (CH_3^+), é característico da degradação térmica de grupos metoxila, predominantes na estrutura da lignina [73]. Na amostra AMC, sua liberação ocorreu entre 375 e 450 °C, faixa típica da degradação final da celulose e de frações mais resistentes da lignina. Embora contenha 41,24% de lignina, a liberação tardia e concentrada sugere uma lignina mais condensada ou com menor disponibilidade de grupos metila reativos. Por outro lado, a amostra ACU, com 40,55% de lignina, exibiu emissão de m/z 15 entre 250 e 650 °C, indicando uma liberação contínua ao longo da pirólise. Essa diferença não se deve apenas à quantidade de lignina, já que os teores são similares, mas sim à sua estrutura química,

possivelmente menos condensada e com maior reatividade, que favorece a fragmentação gradual desde as fases iniciais da hemicelulose até a lignina [74].

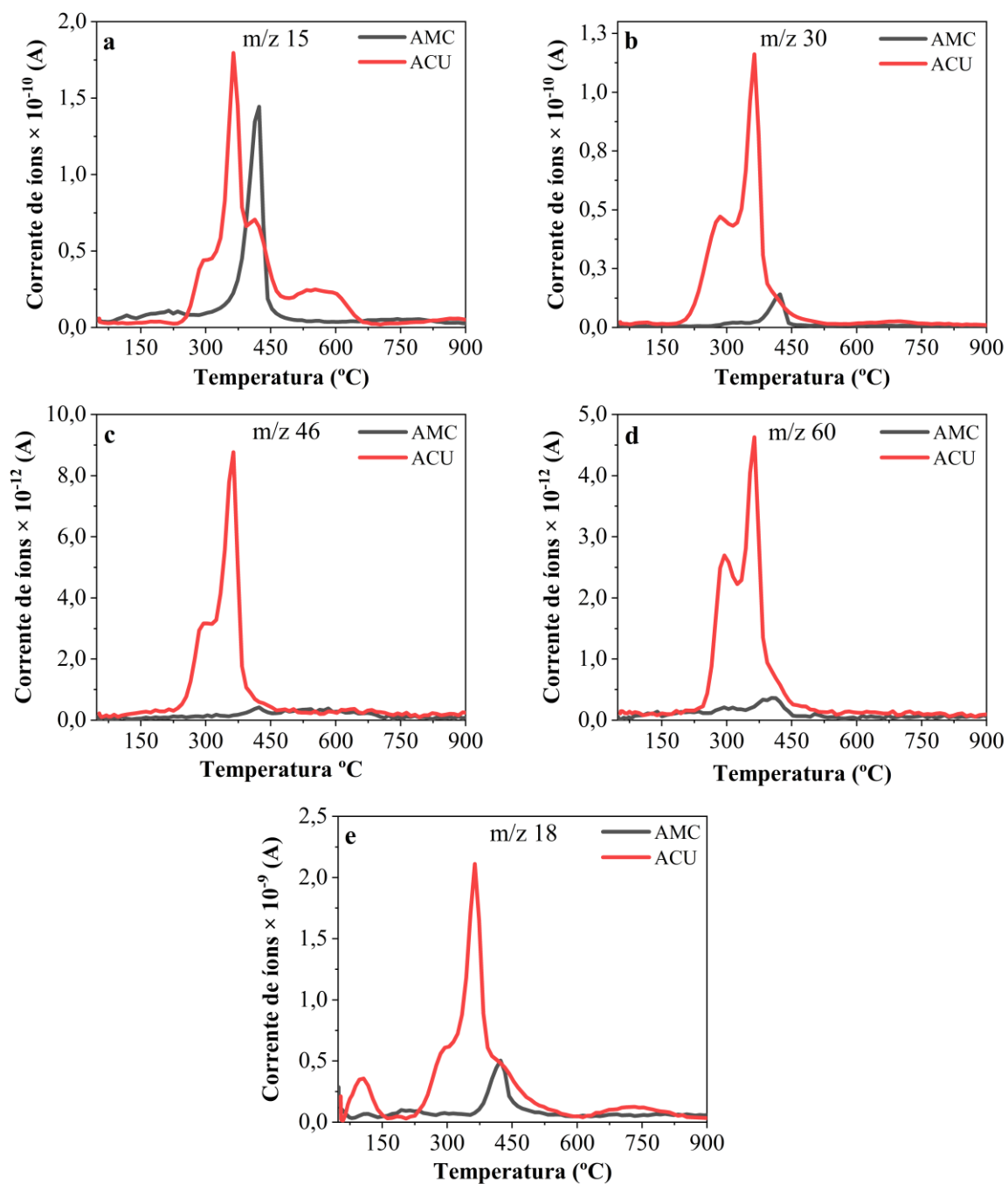


Figura 6. Perfis térmicos dos sinais de massa/carga (m/z) obtidos por TG-MS para as amostras AMC e ACU: (A) m/z = 15 (CH_3^+); (B) m/z = 30 (CHO^+); (C) m/z = 46 (HCOOH); (D) m/z = 60 (CH_3COOH); (E) m/z = 18 (H_2O).

A Figura 6 (b) apresenta o fragmento com razão m/z 30, associado ao íon formila (CHO^+), formado principalmente durante a degradação térmica de carboidratos, como hemicelulose e celulose, com liberação de compostos voláteis oxigenados leves, como o formaldeído [73]. Observou-se um comportamento térmico distinto entre as amostras. Na amostra AMC (23,73% de hemicelulose e 34,49% de celulose), a emissão de m/z 30 ocorreu entre 350 e 450 °C, com baixa intensidade, indicando contribuição predominante da celulose em uma matriz mais resistente ao calor. Já na amostra ACU, com 21,36% de hemicelulose e maior conteúdo de celulose (36,39%), a emissão ocorreu entre 220 e 450 °C, com pico de maior intensidade. Isso sugere decomposição antecipada da hemicelulose na ACU, seguida de participação expressiva da celulose, o que justifica o perfil verificado nos perfis das curvas TG-DTG das amostras para essa amostra.

As Figuras 6(c) e 6(d) ilustram os fragmentos com razão m/z 46 e m/z 60, relacionados à liberação de ácido fórmico e ácido acético, respectivamente. Esses compostos voláteis são produtos típicos da degradação térmica da hemicelulose, resultantes da quebra de grupos carboxílicos e acetilados [75,76]. A amostra ACU apresentou sinais intensos para ambos os fragmentos entre 250 e 400 °C, faixa compatível com a decomposição da hemicelulose, indicando maior acessibilidade térmica dessa fração e liberação expressiva de compostos oxigenados voláteis [77]. Já na amostra AMC, o fragmento m/z 60 foi detectado em baixa intensidade entre 400 e 600 °C, enquanto nenhum sinal de m/z 46 foi observado, o que sugere uma liberação limitada ou ausente desses ácidos leves. Tal comportamento pode estar associado a uma estrutura hemicelulósica mais condensada ou menos reativa [74,78].

A razão m/z 18, apresentada na Figura 6(e), correspondente à emissão de vapor d'água (H_2O), evidenciou dois eventos térmicos distintos nas análises TG-MS das amostras AMC e ACU. Ambas apresentaram um pico discreto em torno de 100 °C, seguido por um segundo pico mais intenso entre 250 e 450 °C. Esse comportamento foi particularmente mais evidente na amostra ACU, enquanto na AMC a emissão foi visivelmente mais fraca.

Esse perfil de liberação de água pode ser interpretado à luz do que relatam estudos sobre a pirólise de biomassa, segundo os quais a água presente na biomassa pode ter duas origens distintas: a primeira refere-se à umidade fisicamente adsorvida, que é facilmente volatilizada em temperaturas abaixo de 180 °C [79], o que explica o primeiro pico observado nas amostras. A segunda forma está associada à água gerada como subproduto durante as reações de degradação térmica dos constituintes lignocelulósicos, especialmente

da hemicelulose e celulose, as quais ocorrem em faixas intermediárias e elevadas de temperatura [80], justificando o segundo pico mais amplo e intenso. O fato de a amostra ACU apresentar uma liberação mais acentuada de m/z 18 pode estar relacionado à sua maior proporção de celulose (36,55%), cujos mecanismos de degradação incluem a formação de intermediários que liberam água.

A m/z 12 representada na Figura 7(a) corresponde ao íon C^+ , que é frequentemente associada à formação de carbono elementar durante processos de pirólise ou carbonização de biomassa. Estudos indicam que a decomposição térmica de componentes lignocelulósicos, especialmente a lignina, contribui significativamente para a geração de fragmentos carbonáceos em faixas de temperatura elevadas [81].

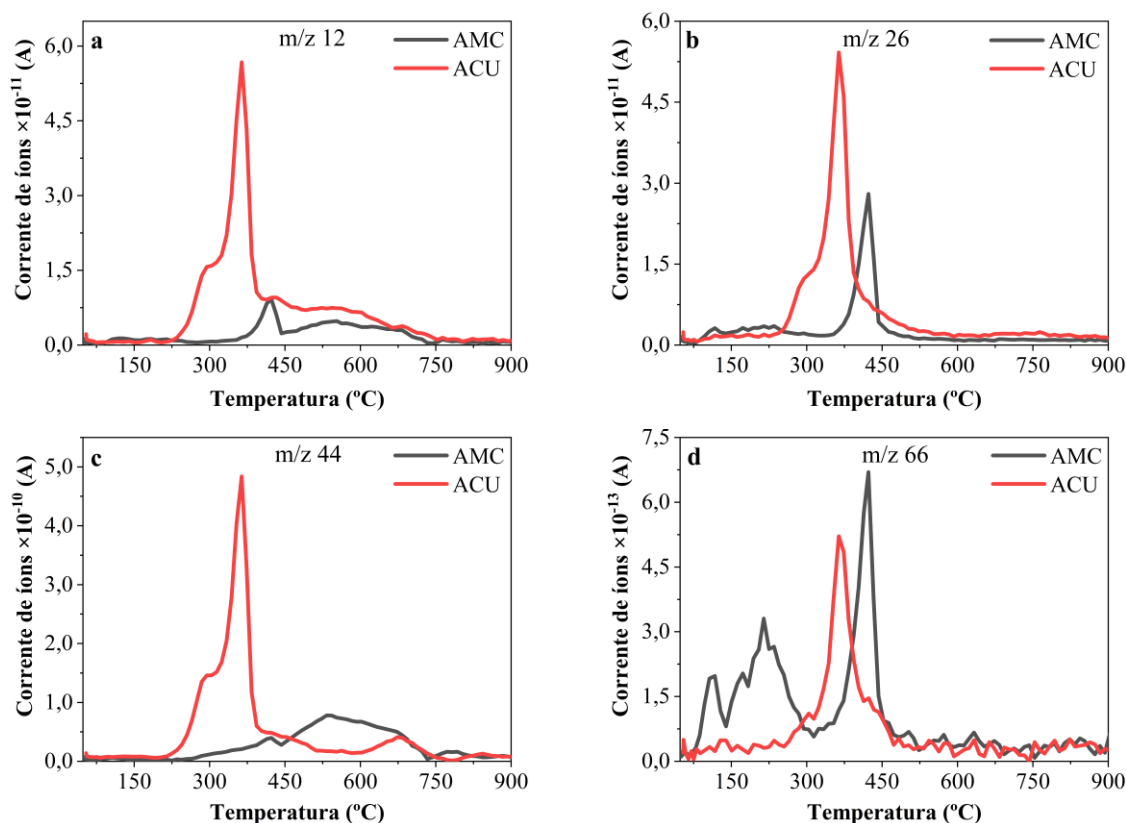


Figura 7. Perfis térmicos dos sinais de massa/carga (m/z) obtidos por TG-MS para as amostras AMC e ACU: (A) m/z = 12 (C); (B) m/z = 26 (C_2H_2); (C) m/z = 44 (CO_2); (D) m/z = 66 ($C_3H_6^+$).

As amostras AMC e ACU exibiram comportamentos distintos para essa razão m/z , refletindo diferenças nas suas rotas de degradação térmica. Na AMC, o sinal de m/z 12 foi detectado apenas a partir de 370 °C, estendendo-se até 750 °C, com intensidade relativamente fraca. Esse perfil sugere que a formação de fragmentos carbonáceos ocorreu tardiamente e de forma limitada, possivelmente devido à estrutura menos condensada da

lignina, apesar de seu teor elevado (41,24%). Em contraste, a ACU exibiu emissão de m/z 12 a partir de 250 °C, com intensidade mais alta, estendendo-se até 750 °C. Esse comportamento indica uma decomposição térmica mais intensa e precoce dos constituintes lignocelulósicos, particularmente da celulose (36,39%) e da lignina (40,55%), favorecendo a formação de resíduos carbonizados ao longo de uma faixa térmica mais ampla.

As razões m/z 26, 44 e 66, representadas na Figura 7(b, c e d), respectivamente, apresentaram comportamentos distintos nas análises TG-MS das amostras AMC e ACU. O sinal correspondente à m/z 44, associado ao dióxido de carbono CO_2 , foi mais intenso na amostra ACU, na faixa de 200 a 450 °C, indicando uma decomposição mais pronunciada dos componentes lignocelulósicos, especialmente da celulose e da hemicelulose. Esse comportamento está de acordo com estudos que demonstram que a celulose se decompõe de forma mais rápida e intensa, enquanto a lignina se degrada ao longo de uma faixa de temperatura mais ampla, contribuindo para a formação de resíduos carbonáceos [82], como também pode ser observado nas curvas TG-DTG pela extensão da região de pirólise ativa da amostra.

O sinal de m/z 26, associado ao íon $C_2H_2^+$ ou a outros fragmentos insaturados leves, também se destacou na amostra ACU, reforçando a ideia de que essa amostra apresenta uma maior liberação de produtos voláteis leves provenientes da pirólise, provavelmente derivados tanto da celulose quanto da lignina [81,82].

A razão m/z 66, associada a fragmentos de compostos insaturados ou aromáticos, mostrou um comportamento particular na amostra AMC, com duas faixas de emissão: a primeira, entre 100 e 300 °C, com intensidade média; e a segunda, mais intensa, entre 350 e 450 °C. Essa dupla manifestação pode indicar diferentes origens estruturais para esse fragmento, sendo a primeira faixa possivelmente associada a subprodutos da hemicelulose, enquanto a segunda está mais claramente relacionada à lignina, cuja degradação térmica ocorre de forma mais ampla e complexa [83].

2.3.2.2. Indicadores de Desempenho da Pirólise

A caracterização do desempenho térmico das amostras AMC e ACU foi realizada a partir de quatro indicadores calculados com base em dados termogravimétricos: índice de ignição (C_s), índice de queima completa (C_f), índice de combustibilidade (C) e índice combinado de combustão (S), conforme representado na Figura 8(a-d). Esses indicadores

foram determinados sob diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5; 10; 15 e 20 °C·min⁻¹), com o objetivo de avaliar de forma integrada a reatividade térmica, a intensidade da combustão e a eficiência da conversão dos materiais. Os valores consolidados para cada indicador, bem como os respectivos parâmetros característicos utilizados em seus cálculos (como a temperatura inicial (T_s), temperatura de pico (T_{max}), temperatura final (T_f), a perda máxima $(dw/dt)_{max}$ e total de massa $(dw/dt)_{complet}$, estão apresentados na Tabela A1.

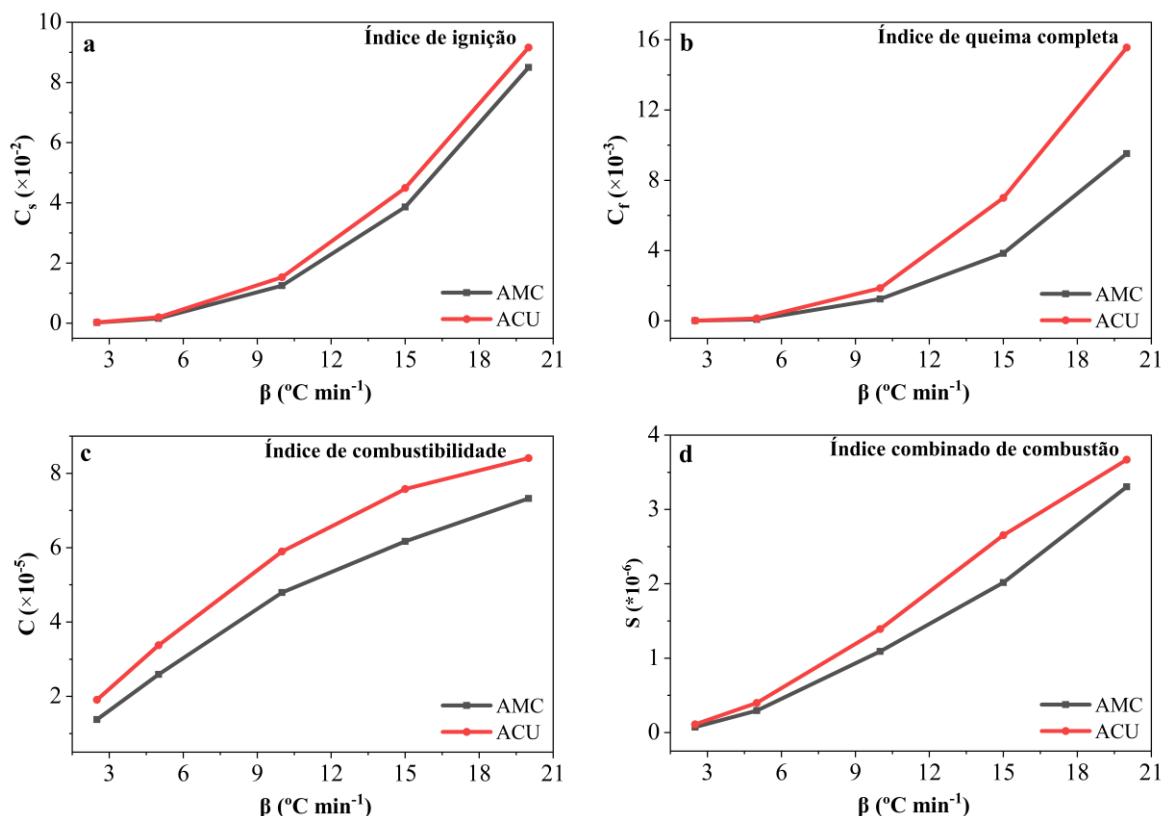


Figura 8. Indicadores de desempenho da pirólise para as amostras AMC e ACU realizadas sob as taxas de aquecimento: 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹.

Conforme a Figura 8(a-d), os quatro indicadores avaliados apresentaram tendência crescente com o aumento da taxa de aquecimento para ambas as amostras. Esse comportamento reflete o favorecimento dos processos de decomposição térmica, volatilização e oxidação sob condições de aquecimento acelerado, promovendo reatividade intensificada e maior eficiência térmica. A amostra ACU apresentou valores superiores em todos os indicadores e taxas, sugerindo desempenho térmico mais eficiente em comparação à AMC [55].

O índice de ignição [Figura 8(a)] é um parâmetro relevante na avaliação da reatividade térmica inicial de materiais lignocelulósicos, refletindo a facilidade com que o

processo de combustão é iniciado sob aquecimento progressivo. Para a amostra AMC, os valores variaram de 0,00023 a 0,08502, enquanto para a ACU oscilaram entre 0,00032 e 0,09159, sempre com vantagem para esta última. Na Figura 8(a), observa-se que a amostra ACU apresentou valores sistematicamente superiores, indicando maior propensão à ignição. Tal desempenho pode ser atribuído ao elevado teor de voláteis (87,6%) e de hemiceluloses (21,36%), componentes reconhecidamente termicamente instáveis e que promovem a decomposição antecipada do material, facilitando a formação de gases combustíveis nos estágios iniciais do aquecimento [54].

A AMC, por sua vez, exibiu menor reatividade inicial, compatível com seus menores teores de voláteis e hemiceluloses, além de maior conteúdo de carbono fixo (6,9%), característica comumente associada a maior estabilidade térmica e atraso na ignição. A diferença entre as amostras torna-se mais expressiva a partir de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ressaltando a influência da composição química na reatividade inicial [55].

O índice de queima completa (C_f) expressa a eficiência com que o material combustível é convertido durante a fase final da combustão. Para a AMC, os valores oscilaram de $5,50 \times 10^{-6}$ a $9,52 \times 10^{-3}$, enquanto a ACU apresentou variação de $1,15 \times 10^{-5}$ a $1,56 \times 10^{-2}$. O desempenho da ACU reflete não apenas sua maior reatividade, mas também sua maior conversão de massa durante o processo térmico. A sua composição química rica em extrativos, hemiceluloses e voláteis favorece a liberação de frações combustíveis leves, enquanto o elevado teor de lignina (40,55%) pode contribuir para a geração de resíduos carbonáceos com elevada capacidade de oxidação, resultando em maior completude da queima [54]. A AMC, embora com maior teor de carbono fixo, apresentou retenção maior de fração residual, comportamento típico de materiais com menor conteúdo de voláteis e maior resistência térmica [55].

O índice de combustibilidade (C), associado à capacidade do material de sustentar a reação após a ignição, variou entre $1,38 \times 10^{-5}$ e $7,33 \times 10^{-5}$ para a AMC, e de $1,91 \times 10^{-5}$ a $8,41 \times 10^{-5}$ para a ACU. Esta última apresentou desempenho superior em todas as condições, comportamento atribuído ao seu perfil composicional, com predominância de voláteis e hemiceluloses. A maior geração contínua de gases combustíveis, somada à maior disponibilidade energética promovida pelas taxas mais elevadas, favorece a manutenção da combustão [56], reforçando a superioridade termoenergética da ACU.

O índice combinado de combustão (S), que integra os diferentes estágios do processo térmico (ignição, queima e oxidação), apresentou valores entre $7,43 \times 10^{-8}$ e $3,30 \times 10^{-6}$ para a AMC e de $1,11 \times 10^{-7}$ a $3,67 \times 10^{-6}$ para a ACU. A dominância da ACU nesse parâmetro é coerente com sua composição favorável à reatividade global. Conforme discutido por [54], materiais com alta proporção de voláteis e hemiceluloses apresentam curvas DTG mais pronunciadas e degradação térmica mais dinâmica, o que se reflete em maiores valores de S. A convergência dos indicadores C e S confirma o comportamento termicamente mais eficiente da ACU frente à AMC, validando seu maior potencial para processos de combustão direta e aplicações termoenergéticas intensivas.

2.3.3. Parâmetros Cinéticos da Pirólise

O estudo cinético da pirólise das amostras de AMC e de ACU foi realizado mediante a aplicação dos modelos isoconversionais lineares FWO, KAS e STK, além do modelo não linear VYZ, com o objetivo de determinar o triploto cinético: energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e modelo da reação. A aplicação conjunta desses modelos permitiu comparar os resultados e ampliar a confiabilidade dos parâmetros obtidos, uma vez que cada método parte de premissas distintas quanto à linearidade das curvas, à dependência da taxa de aquecimento e à faixa de conversão considerada. Para este estudo, foi definido um intervalo de fração de conversão entre 0,10 e 0,90, com espaçamento de 0,05, para a construção dos gráficos de $\ln(\beta)$, $\ln(\beta/T^2)$ e $\ln(\beta/T^{1,92})$ em função de $1/T$, considerando exclusivamente a região da pirólise ativa. A exclusão da região de evaporação da umidade deve-se ao fato de não representar etapa reacional da pirólise, podendo comprometer a determinação dos parâmetros cinéticos [46].

Energia de Ativação

Os valores da energia de ativação foram determinados através dos parâmetros de regressão linear dos métodos de FWO, KAS, STK que foram plotados por meio das equações 9, 10, e 11, conforme ilustrado na Figura 9(a-f). Os valores da inclinação das retas traçadas em torno dos pontos de $\ln(\beta)$, $\ln(\beta/T^2)$ e $\ln(\beta/T^{1,92})$ versus $1/T$ de cada gráfico foram utilizados para o cálculo da E_a nas diferentes frações de conversão (α). Os valores da energia de ativação e do coeficiente de correlação (R^2) obtidos em cada gráfico dos diferentes modelos estão apresentados na Tabela 5:

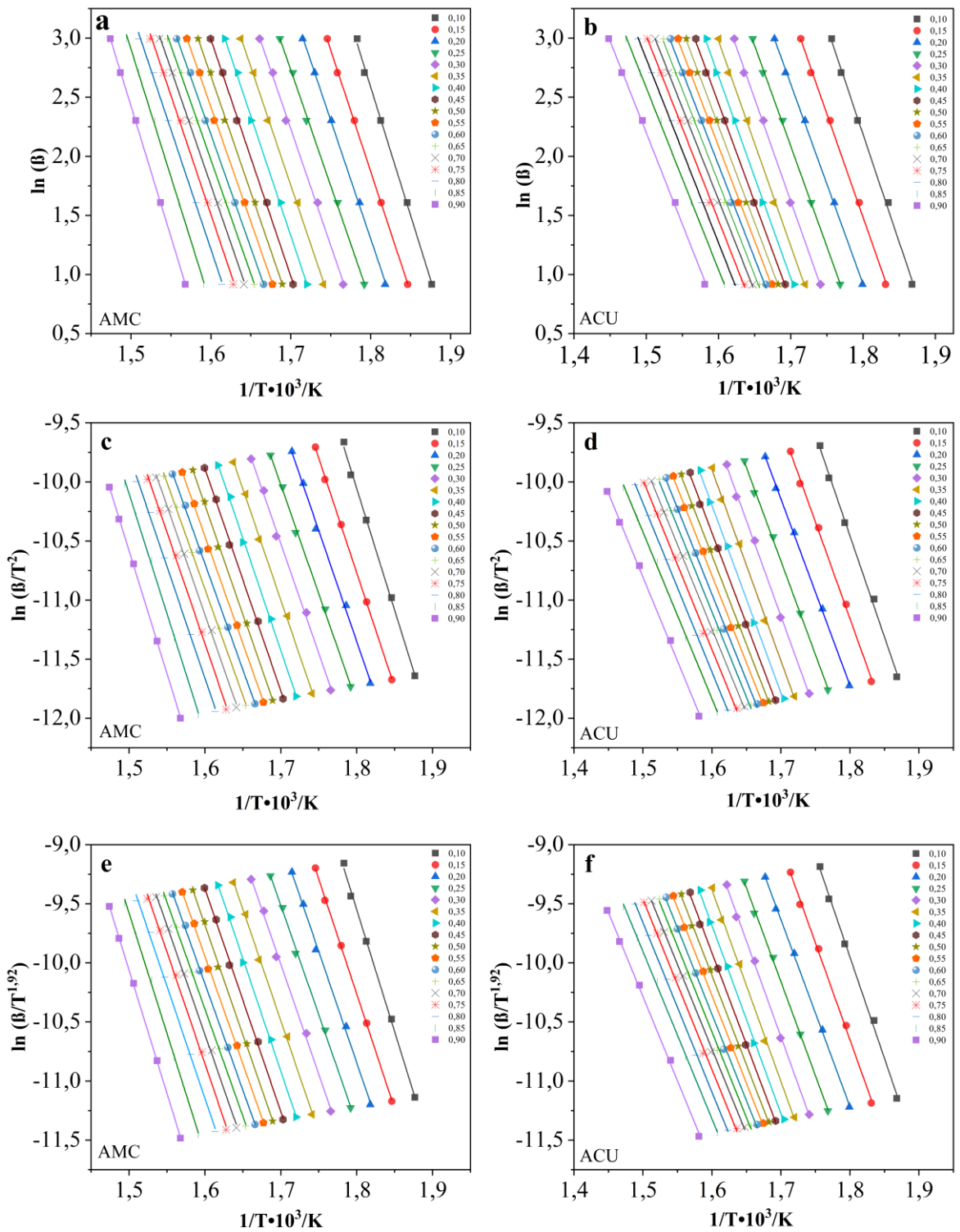


Figura 9. Energia de ativação de AMC e ACU determinada pela aplicação dos modelos de FWO (a,b), KAS (c,d) e STK (e,f), respectivamente.

Tabela 5. Energia de Ativação (E_a) e Coeficiente de correlação (R^2) obtidos pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ nos diferentes pontos de conversão (α) para AMC e ACU

AMC	FWO		KAS		STK		VYZ
	α	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
	0,10	171,78	0,9977	171,55	0,9975	171,92	171,77
	0,15	162,12	0,9996	161,22	0,9996	161,59	161,46
	0,20	158,43	0,9991	155,89	0,9968	156,27	156,15
	0,25	155,04	0,9982	153,48	0,9978	153,86	153,74
	0,30	156,12	0,9972	154,47	0,9967	154,86	154,74
	0,35	158,21	0,9985	156,53	0,9983	156,92	156,81
	0,40	159,77	0,9987	158,05	0,9985	158,45	158,33
	0,45	158,45	0,9988	156,55	0,9987	156,96	156,84
	0,50	155,76	0,9986	153,64	0,9984	154,04	153,93
	0,55	153,36	0,9991	151,03	0,9991	151,44	151,34
	0,60	151,88	0,9993	149,41	0,9992	149,82	150,01
	0,65	152,65	0,9992	150,13	0,9991	150,54	150,01
	0,70	155,19	0,9987	152,74	0,9985	153,16	153,06
	0,75	158,89	0,9978	156,53	0,9974	156,95	156,85
	0,80	159,79	0,9971	157,39	0,9968	157,82	157,71
	0,85	170,95	0,9986	168,99	0,9984	169,43	169,23
	0,90	174,89	0,9999	172,98	0,9999	173,42	173,29
	Média	159,61±6,78		157,68±7,12		158,09±7,13	157,96±7,13
ACU							
	0,10	143,99	0,9969	142,24	0,9966	142,61	142,51
	0,15	138,04	0,9981	135,76	0,9978	136,15	136,06
	0,20	133,71	0,9991	131,04	0,9989	131,43	131,35
	0,25	134,51	0,9989	131,71	0,9987	132,09	132,02
	0,30	137,11	0,9988	134,29	0,9986	134,68	134,61
	0,35	137,38	0,9981	134,45	0,9978	134,85	134,78
	0,40	135,19	0,9983	132,05	0,9981	132,45	132,39
	0,45	132,01	0,9991	128,61	0,9989	129,02	128,96
	0,50	128,93	0,9992	125,31	0,9991	125,72	125,67
	0,55	126,67	0,9987	122,86	0,9985	123,28	123,24
	0,60	125,03	0,9983	121,08	0,9981	121,49	121,46
	0,65	124,07	0,9983	120,01	0,9981	120,43	120,39
	0,70	122,79	0,9985	118,61	0,9982	119,03	119,01
	0,75	123,48	0,9984	119,25	0,9981	119,68	119,66
	0,80	123,09	0,9992	118,76	0,9991	119,19	119,17
	0,85	121,76	0,9989	117,24	0,9987	117,67	117,66
	0,90	122,56	0,9987	117,89	0,9984	118,34	118,33
	Média	130,02±6,93		126,54±7,75		126,95±7,73	126,89±7,70

Observa-se uma diferença no comportamento de decomposição das duas amostras estudadas, que pode ser analisado através do distanciamento das linhas traçadas em

torno dos pontos de conversão (Figura 9). Na faixa de conversão de 0,1 a 0,35 para AMC as linhas tendem a ficar distanciadas umas das outras, o mesmo evento pode ser observado nas faixas de 0,1 a 0,3 da conversão da amostra ACU, fato este que pode ser associado a baixa reatividade influenciada pelo teor de umidade ainda existente nessa fase inicial. Nas faixas de conversão de 0,4 a 0,8 para AMC e 0,35 a 0,85 ACU, pode ser observada uma aproximação dos pontos de conversão, que é mais acentuada nos gráficos da amostra ACU onde o espaçamento entre as linhas é muito mais estreito, que significa uma alta taxa de reatividade das amostras nesses pontos de conversão. Já no fim da conversão, é verificado novamente um distanciamento das linhas nas faixas de 0,85 a 0,9 para ambas amostras, que evidencia uma baixa taxa de reatividade devido ao término da reação na região de pirólise ativa. Contudo, apesar da ligeira diferença verificada na taxa de reatividade das duas amostras analisadas, pode se afirmar que ambas apresentam comportamento característico de materiais heterogêneos com grande potencial para ter múltiplas reações que acontecem competitiva e simultaneamente [64].

Sendo a energia de ativação (E_a) a quantidade mínima de energia necessária para iniciar a conversão de biopolímeros em produtos de pirólise, os valores obtidos neste estudo indicam que a amostra ACU apresenta maior facilidade de degradação térmica em comparação à amostra AMC, uma vez que os valores de E_a para a ACU foram relativamente mais baixos ao longo das faixas de conversão avaliadas, conforme apresentado na Tabela 3. Esses resultados sugerem que a pirólise da ACU pode ocorrer de forma mais eficiente, com menor exigência energética.

Essa diferença no comportamento térmico pode ser parcialmente explicada pela composição química das amostras. A amostra ACU apresentou maior teor de extrativos (2,65%) e celulose (36,39%) em relação à AMC (0,62 e 34,49%, respectivamente), apesar de teores ligeiramente próximos de lignina (40,55 contra 41,24%). O alto teor de extrativos pode facilitar a degradação inicial do material, reduzindo a energia necessária para o início das reações de pirólise. Além disso, a maior proporção de celulose na ACU pode contribuir para uma conversão térmica mais eficiente, já que esse biopolímero é conhecido por se decompor em uma faixa de temperatura intermediária, compatível com a região de pirólise ativa, liberando maior quantidade de voláteis.

Por outro lado, a AMC, com menor teor de extrativos e celulose, pode demandar mais energia para iniciar sua decomposição, o que está refletido nos valores mais altos de

E_a . Cabe destacar que os coeficientes de correlação (R^2) obtidos nos modelos cinéticos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK) para ambas as amostras foram superiores a 0,99, indicando excelente ajuste dos dados experimentais aos modelos e, conseqüentemente, conferindo confiabilidade à determinação dos parâmetros cinéticos.

Os resultados obtidos pelos diferentes modelos isoconversionais ilustrados na Figura 9 mostraram valores de energia de ativação diferenciados e uma variação significativa quando comparadas as duas amostras analisadas. Os valores de energia de ativação da amostra AMC para conversão de 0,1–0,9 variam de 151,88 a 174,89 kJ mol⁻¹ para o modelo de FWO, de 149,40 a 172,98 kJ mol⁻¹ para o modelo de KAS e de 149,82 a 173,42 kJ mol⁻¹ para STK. Na amostra ACU os valores de energia de ativação pelo modelo de FWO estão entre 121,75 e 143,99 kJ mol⁻¹, para KAS estão entre 117,24 e 142,24 kJ mol⁻¹ e entre 117,61 e 142,61 kJ mol⁻¹ para o modelo de STK.

Outro método que foi aplicado para a determinação da energia de ativação das amostras analisadas foi o modelo isoconversional não linear de VYZ, onde foi através deste, encontrados valores que variam de 150,01 a 173,29 kJ mol⁻¹ para AMC e 117,66 a 142,51 kJ mol⁻¹ para ACU. Esses resultados de E_a mostraram muita concordância com os valores obtidos pelos primeiros três modelos aplicados, o que dita uma precisão entre os resultados obtidos.

Os valores de E_a encontrados neste trabalho são considerados satisfatórios, pois não são altos e estão abaixo ou próximos dos resultados encontrados em algumas pesquisas realizadas com outras biomassas lignocelulósicas. No trabalho realizado por [60] com resíduos de madeira, foram obtidos valores de energia de ativação de 197,95 kJ mol⁻¹ pelo modelo de KAS, e 197,86 kJ mol⁻¹ por FWO. Resultados de E_a ainda mais altos foram relatados no trabalho de Sahoo, Kumar e Mohanty (2021) [62], onde obtiveram para sementes de oleaginosas: 206,35; 206,16; 206,64 e 206,59 kJ mol⁻¹ pelos modelos isoconversionais de KAS, FWO, STK e VYZ, respectivamente, para a *Cassia fistula* obtiveram 180,06; 180,34; 180,36 e 180,35 kJ mol⁻¹ pelos mesmos modelos. Esses valores são relativamente mais altos quando comparados com os encontrados neste trabalho, contudo, a pesquisa realizada por Santos et al. [28] revelou valores de energia de ativação bem próximos aos relatados neste trabalho.

O comportamento variado da energia de ativação nos pontos de conversão de $\alpha = 0,1$ a $0,9$ para ambas as amostras está ilustrado na Figura 10(a–b). Conforme se observa nos gráficos, os valores de E_a apresentam tendência de redução nas faixas iniciais de conversão, associadas predominantemente à decomposição da hemicelulose. Esse comportamento é evidente no intervalo de $\alpha = 0,10$ a $0,25$ para a amostra AMC e de $\alpha = 0,10$ a $0,20$ para a amostra ACU. A redução da energia de ativação nessas faixas pode ser atribuída à natureza amorfa e menos organizada da hemicelulose, que se decompõe mais facilmente a temperaturas mais baixas, entre 200 e 300 °C, exigindo, portanto, menor aporte energético [84].

Ao relacionar esse comportamento com a composição química das amostras, observa-se que os teores de hemicelulose, embora próximos, apresentam diferença mensurável, sendo de $23,73$ para a AMC e $21,26\%$ para a ACU. O maior teor de hemicelulose na AMC pode contribuir para a extensão mais ampla da queda de E_a observada até $\alpha = 0,25$, indicando uma participação mais expressiva desse biopolímero nas etapas iniciais da pirólise. Já para a ACU, o menor teor de hemicelulose está associado a uma redução de E_a mais concentrada nas conversões iniciais, até $\alpha = 0,20$. Além disso, pequenas variações estruturais e na interação da hemicelulose com outros componentes da matriz lignocelulósica, como lignina e extrativos, também podem influenciar o início e a progressão da sua degradação térmica. Ainda assim, esses resultados reforçam a correlação direta entre a decomposição da hemicelulose e a redução da energia de ativação nas etapas iniciais da pirólise para ambas as amostras, evidenciando o papel desse biopolímero na definição do perfil cinético inicial da reação.

Na região de conversão de $\alpha = 0,30$ a $0,40$ para a AMC e de $0,25$ a $0,35$ para a ACU, observa-se um aumento seguido de uma diminuição significativa da energia de ativação, estendendo-se nos intervalos de $\alpha = 0,45$ a $0,70$ para a AMC e de $0,40$ a $0,85$ para a ACU, comportamento associado à decomposição da celulose. Esse processo ocorre nessa faixa de conversão em função da estrutura cristalina da celulose, caracterizada por ligações β -1,4-glicosídicas altamente ordenadas e por fortes interações intermoleculares estabelecidas por ligações de hidrogênio [8,68]. Como resultado, a celulose se decompõe em temperaturas intermediárias, geralmente entre 260 e 400 °C [85], exigindo uma energia de ativação relativamente mais elevada para o início e a progressão da degradação.

Por fim, observa-se um ligeiro aumento de E_a nas etapas finais da conversão, entre $\alpha = 0,75$ e $0,90$ para a AMC e no ponto $\alpha = 0,90$ para a ACU, indicando o início da decomposição predominante da lignina. Esse comportamento está relacionado à elevada resistência térmica desse biopolímero, resultante de sua complexa estrutura tridimensional e da presença de ligações aromáticas estáveis [68]. A lignina apresenta um amplo intervalo de degradação térmica, que pode variar aproximadamente de 180 a 827 °C, exigindo maior aporte energético para a ruptura de suas ligações químicas, o que se reflete no aumento da energia de ativação observado para ambas as amostras nas conversões finais.

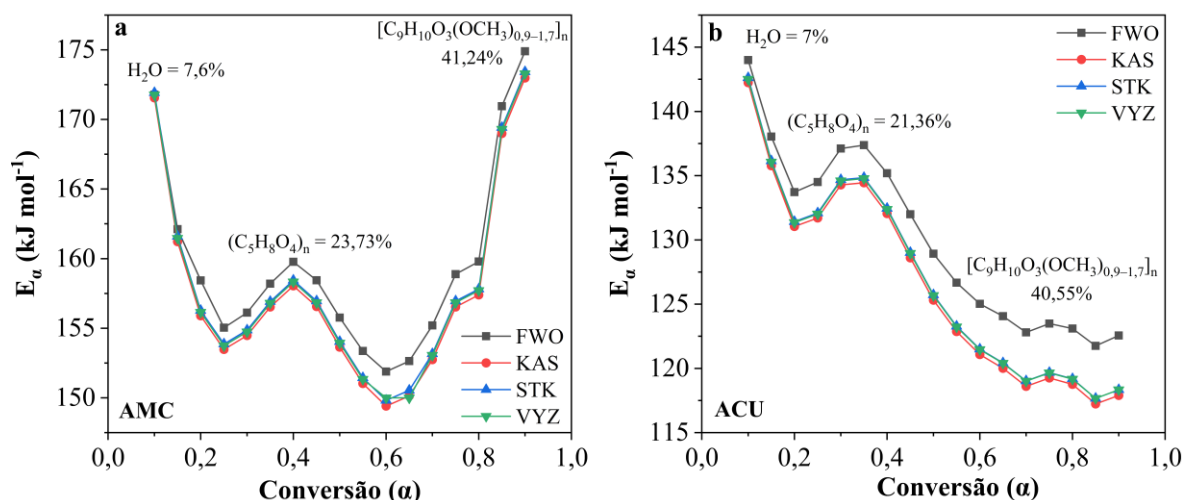


Figura 10. Perfil da energia de ativação para AMC (a) e ACU (b) pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ.

2.3.4. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir dos modelos isoconversionais aplicados aos dados obtidos a 10 °C min⁻¹, conforme apresentado nas Tabelas A2 e A3 dos apêndices. Para a AMC, os valores médios de ΔH variaram entre 152,00 e 154,51 kJ mol⁻¹, enquanto para a ACU situaram-se entre 121,29 e 124,87 kJ mol⁻¹, independentemente do modelo empregado. Essa diferença evidencia maior exigência energética para a degradação da AMC, sugerindo a presença de estruturas moleculares mais estáveis ou maior contribuição de frações lignínicas na sua composição.

As diferenças entre ΔH e as respectivas energias de ativação foram relativamente pequenas, variando de 5,09 a 6,82 kJ mol⁻¹ para AMC e de 3,92 a 5,15 kJ mol⁻¹ para ACU. Essa proximidade indica coerência interna entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, demonstrando que a energia absorvida pelo sistema está diretamente relacionada à formação do complexo ativado. Além disso, os valores positivos de ΔH ao longo do intervalo de

conversão confirmam o caráter endotérmico da pirólise, evidenciando a necessidade de aporte energético contínuo para a ruptura das ligações químicas da biomassa [84,86].

Em relação à evolução da entalpia com o avanço da conversão, a ACU apresentou tendência decrescente de ΔH , indicando que as etapas iniciais envolvem a quebra de ligações energeticamente mais exigentes, enquanto as fases subsequentes demandam menor aporte energético. Para a AMC, observou-se redução inicial seguida de aumento a partir de $\alpha \approx 0,65$, comportamento que pode estar associado à maior participação de estruturas lignínicas, reconhecidamente mais resistentes à degradação térmica [64].

A energia livre de Gibbs (ΔG) apresentou valores positivos ao longo de todo o intervalo de conversão para ambas as amostras, variando de 158,51 a 193,77 kJ mol⁻¹ para AMC e de 168,28 a 197,43 kJ mol⁻¹ para ACU. Esse comportamento indica que a formação do complexo ativado não ocorre de maneira espontânea, exigindo suprimento contínuo de energia térmica para a progressão das reações. Observa-se ainda tendência crescente de ΔG com o avanço da conversão, sugerindo aumento da resistência reacional à medida que estruturas molecularmente mais organizadas e termicamente mais estáveis passam a predominar no processo de degradação [62]. Os valores obtidos são comparáveis aos reportados para fibras de coco, com ΔG variando entre 151,84 e 178,07 kJ mol⁻¹ [69]. Em contraste, espécies como *Putranjiva roxburghii* e *Cassia fistula* apresentaram faixas mais elevadas, entre 205,58 e 235,75 kJ mol⁻¹, indicando maior barreira termodinâmica à decomposição [62].

Os valores de entropia (ΔS) evidenciaram comportamentos distintos entre AMC e ACU ao longo da conversão térmica. Para a AMC, ΔS apresentou valores positivos nas conversões iniciais, variando entre 15,33 e 16,00 J mol⁻¹ K⁻¹ em $\alpha = 0,10$, indicando aumento momentâneo da desordem molecular, possivelmente associado à decomposição de frações mais reativas, como hemicelulose e parte da celulose, com liberação de compostos voláteis de baixo peso molecular. Com o avanço da pirólise, observou-se redução progressiva da entropia, tornando-se negativa até aproximadamente $\alpha = 0,65$, o que sugere predominância de processos de reorganização estrutural e formação de matriz carbonácea mais ordenada. Embora haja discreta elevação nas conversões finais, os valores permanecem negativos, indicando que a estrutura do sistema tende globalmente a maior organização à medida que a reação se aproxima do término.

Para a ACU, ΔS manteve-se negativa em todo o intervalo de conversão e apresentou tendência decrescente contínua, revelando que o processo ocorre, desde o início, sob formação de complexos ativados mais organizados do que os reagentes originais. Esse comportamento pode estar relacionado a uma estrutura lignocelulósica mais compacta ou maior contribuição de frações estruturalmente estáveis, favorecendo degradação progressiva com formação de resíduos sólidos termicamente mais resistentes.

As médias de ΔS variaram de $-37,61$ a $-40,82 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para a AMC e de $-90,15$ a $-95,94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para a ACU, evidenciando maior grau de organização estrutural no complexo ativado da ACU. Valores negativos de entropia indicam que o estado ativado apresenta menor grau de liberdade molecular em comparação aos reagentes, característica típica de processos controlados por rearranjos estruturais [87]. Em conjunto com os resultados de ΔH e ΔG , esses achados confirmam que a pirólise das amostras é um processo endotérmico, não espontâneo e associado à formação progressiva de estruturas termicamente mais estáveis e organizadas.

O fator pré-exponencial (A), associado à frequência efetiva de colisões e à probabilidade de formação do complexo ativado, foi estimado com base nas energias de ativação obtidas pelos quatro modelos isoconversionais, considerando a temperatura correspondente ao pico de conversão a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para a AMC, os valores médios de A situaram-se na ordem de 10^{13} s^{-1} , enquanto para a ACU permaneceram na ordem de 10^{10} s^{-1} , evidenciando diferença de aproximadamente três ordens de magnitude entre as amostras.

Valores elevados de A indicam maior frequência de colisões efetivas e maior probabilidade de ocorrência de eventos reacionais elementares. De acordo com Al-Rumaihi e colaboradores (2021) [88], fatores pré-exponenciais superiores a 10^9 s^{-1} estão associados a mecanismos complexos e a múltiplas etapas reacionais independentes. Nesse contexto, os valores obtidos para ambas as amostras sugerem que a pirólise ocorre por meio de um conjunto de reações paralelas e sucessivas, típico de sistemas lignocelulósicos heterogêneos. A magnitude mais elevada observada para a AMC pode estar relacionada à maior complexidade estrutural ou à maior contribuição de frações aromáticas, exigindo maior frequência de colisões efetivas para que a degradação prossiga. Os resultados encontram-se dentro da faixa reportada para outras biomassas lignocelulósicas, como fibras de coco, com valores entre 10^5 e 10^{12} s^{-1} [69], e sementes de buriti, com valores predominantemente entre 10^{11} e 10^{14} s^{-1} [57], reforçando a coerência dos parâmetros estimados neste estudo.

2.3.5. Mecanismos das Reações

Os valores do fator pré-exponencial registrados indicaram que a degradação térmica dessas amostras é um processo bastante complexo, pelo que, será difícil saber ao certo que mecanismo cada reação irá tomar durante a formação de compostos gasosos na pirólise, pois é evidente que o processo ocorre em várias etapas. Por conta disso, estimativas do mecanismo da reação foram determinadas pela aplicação do método *master plot* de Criado, cujos resultados estão ilustrados na Figura 11(a-b), para auxiliar na definição da ordem das reações diretas que ocorrem durante a conversão de reagentes em produtos [89].

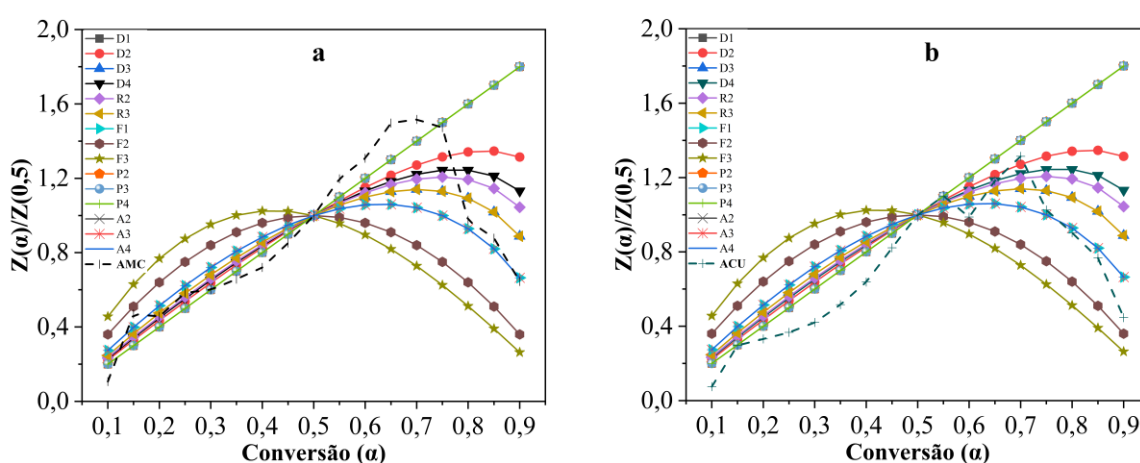


Figura 11. Mecanismos das reações da AMC (a) e ACU (b) determinados pelo método de *master plot*.

Os gráficos (a, b) ilustrados na Figura 11 retratam as curvas dos mecanismos teóricos do gráfico de master plot $Z(\alpha)/Z(0,5)$ propostos pela literatura e as curvas dos mecanismos experimentais para as amostras AMC e ACU nas faixas de conversão de 0,1 a 0,9. Os mecanismos teóricos da decomposição térmica das biomassas podem ser divididos em quatro partes, tais como: An- que descreve processos de formação de núcleos para a propagação da degradação térmica; Rn- que descreve os processos de difusão relacionados à capacidade de transferência de calor ao longo da estrutura do material; Dn- trata dos mecanismos de reação controlados pela superfície da amostra; e Fn- responsável por descrever a degradação aleatória dos núcleos [57,90]. Nos gráficos experimentais das duas amostras foi verificado um comportamento quase similar entre os caminhos das suas reações, pois durante a conversão, as linhas de ambos processos não definiram um mecanismo específico, tendo passando por vários pontos dos mecanismos teóricos.

A curva experimental da amostra AMC mostrou-se indefinida no ponto de conversão 0,1 e logo depois aproximou-se da linha do mecanismo F2 no ponto de $\alpha = 0,15$,

que é referente a uma parte da faixa de decomposição da hemicelulose. Posteriormente, no ponto de conversão 0,2 a 0,25, a curva experimental se sobrepõe à linha do modelo R2 que corresponde à nucleação aleatória de segunda ordem com dois núcleos em uma partícula individual, resultante da degradação iniciada a partir de pontos aleatórios que atuam como centros de crescimento para iniciação ou propagação da reação de degradação [57]. No ponto de conversão 0,3 onde inicia a degradação da celulose, a curva experimental centralizou na linha correspondente aos modelos teóricos sobrepostos de P2, P3 e P4, e seguiu até ao ponto de $\alpha=0,5$ com uma curva indefinida, mas bem próximo das curvas desses modelos. A partir do ponto de $\alpha=0,55$ a curva experimental de maçanduba continuou em um mecanismo indefinido até se aproximar de P4 no ponto de $\alpha = 0,75$, e completou abordando a sobreposição das curvas dos mecanismos de F1 e A3 até o final da conversão.

A curva experimental da amostra ACU também teve um início indefinido no ponto $\alpha = 0,1$ e logo no ponto 0,15 centralizou na linha dos mecanismos sobrepostos de P2, P3 e P4, e continuou indefinida durante a decomposição da hemicelulose e celulose até que no ponto $\alpha = 0,5$ e 0,55 se sobrepôs novamente à mesma linha dos mesmos mecanismos teóricos. Posteriormente, a curva experimental foi seguindo até ao ponto $\alpha=0,6$ aproximando-se do mecanismo F2, e nos pontos 0,65 a 0,70 ficou quase sobreposta à linha dos mecanismos D4 e D2. Por último, a curva experimental seguiu do ponto $\alpha=0,75$ a 0,85 muito próximo da linha dos mecanismos sobrepostos de F1, A2, A3 e A4 e terminou com uma tendência de sobreposição ao mecanismo F2 no ponto de conversão ($\alpha = 0,9$), correspondente a contração cilíndrica associada a vários processos decorrentes da decomposição da lignina [89]. Estudos de curvas experimentais com comportamento indefinidos e mecanismos que cruzavam várias linhas dos mecanismos teóricos semelhantes aos encontrados nesse trabalho, foram relatados nas pesquisas de Santos e colaboradores (2023) [57] e Colpani e colaboradores (2022) [64] para outras biomassas lignocelulósicas.

De uma forma geral, como o processo de pirólise das duas amostras é bastante complexo, resultado das inúmeras reações que ocorrem em simultâneo, torna-se difícil definir com exatidão um mecanismo padrão para o decurso da análise de cada amostra, contudo, os dados experimentais obtidos mostraram que as curvas experimentais dos mecanismos de ambas amostras tendem a ajustar-se as linhas dos mecanismos teóricos de P2, P3, P4, R2, D3, F1, F2 e os mecanismos de A2, A3 e A4.

CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização físico-química indicaram que os resíduos de madeira de maçaranduba (AMC) e cumaru (ACU) apresentam propriedades compatíveis com a aplicação em processos termoquímicos, em especial a pirólise. Ambas as biomassas demonstraram elevados teores de matéria volátil e lignina, associados a baixos teores de cinzas e umidade, o que favorece a geração de bioenergia. A composição química revelou perfis estruturais semelhantes, com destaque para a alta concentração de constituintes lignocelulósicos, que desempenham papel fundamental na estabilidade térmica e na geração de produtos sólidos carbonáceos.

As análises termogravimétricas indicaram que a principal faixa de decomposição térmica ocorre entre 170 e 445 °C, com perdas de massa superiores a 60%, caracterizando a zona de pirólise ativa. A avaliação cinética com os modelos isoconversionais FWO, KAS, STK e VYZ revelou valores médios de energia de ativação superiores para a AMC (159,61, 157,68, 158,09 e 157,96 kJ mol⁻¹) em comparação com a ACU (130,02, 126,54, 126,95 e 126,89 kJ mol⁻¹), indicando maior resistência térmica da primeira.

Os valores do fator pré-exponencial e a aderência das curvas experimentais também evidenciaram a complexidade das reações envolvidas, reflexo da sobreposição de processos físicos e químicos nos diferentes estágios de conversão. Do ponto de vista termodinâmico, o processo foi caracterizado como endotérmico, não espontâneo e acompanhado de reorganização estrutural no sistema reacional, favorecendo a formação de produtos mais estáveis, como o biochar.

Apesar das pequenas variações observadas em alguns parâmetros, os resultados globais demonstraram alta similaridade entre as duas espécies. Essa convergência sugere que não há justificativas técnicas consistentes para seu uso separado em aplicações energéticas. Assim, considera-se mais adequado o aproveitamento conjunto dessas biomassas, especialmente em rotas destinadas à produção de biochar, dada a tendência comum de formação de materiais carbonáceos e a estabilidade térmica apresentada.

Conclui-se, portanto, que os resíduos madeireiros de AMC e ACU possuem elevado potencial para valorização energética via pirólise, constituindo uma alternativa sustentável para o aproveitamento de resíduos florestais amazônicos, com perspectiva de contribuir tanto para a diversificação da matriz energética quanto para práticas de manejo ambientalmente responsáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHOUR A.; ANTTILA A.; CREASER D.; OLSSON L. Optimizing biofuel production: Direct integration and co-hydroprocessing of hydrolysis lignin into oil refineries over an unsupported NiMoP catalyst. *Energy Convers Manag.* Elsevier Ltd; 2025;327. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119606>
2. VIEIRA R.; VIEIRA A. K.; KIM J.; NETRAVALI A. Characterization of amazonic white pitch (protium heptaphyllum) for potential use as green adhesive. *J Adhes Sci Technol.* 2014;28:963–74. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.880220>
3. SRIVASTAVA N.; SHRIVASTAV A.; SINGH R.; ABOHASHRH M.; SRIVASTAVA K.; IRFAN S., et al. Advances in the structural composition of biomass: Fundamental and bioenergy applications. *J Renew Mater. Tech Science Press;* 2021;9:615–36. <https://doi.org/10.32604/jrm.2021.014374>
4. RAUD M.; KIKAS T.; SIPPULA O.; SHURPALI N. Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Elsevier Ltd; 2019;111:44–56. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.020>
5. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World Energy Outlook 2023 [Internet]. Paris; 2023. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>. Accessed 13 Jun 2025
6. KUMAR J.; SATHISH S.; PRABU D.; RENITA A.; SARAVANAN A.; DEIVAYANAI V. C., et al. Agricultural waste biomass for sustainable bioenergy production: Feedstock, characterization and pre-treatment methodologies. *Chemosphere.* Elsevier Ltd; 2023;331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138680>
7. ARAUJO R.; SANTOS J.; COLPANI D.; PEREIRA B.; FALCÃO N.; DE SOUZA L. Introduction to Biomass and Features. *Encyclopedia of Renewable Energy, Sustainability and the Environment.* Elsevier; 2024. p. 509–18. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-93940-9.00014-1>
8. QIN F.; ZHANG C.; ZENG G.; HUANG D.; TAN X.; DUAN A. Lignocellulosic biomass carbonization for biochar production and characterization of biochar reactivity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Elsevier Ltd; 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112056>
9. SANTOS V.; ARAUJO R.; RIBEIRO F.; COLPANI D.; LIMA V.; TENÓRIO J., et al. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.* Springer Science and Business Media B.V.; 2022;135:367–87. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>
10. DA SILVA JÚNIOR W.; PINHEIRO J.; MOREIRA C.; RÜDIGER A.; BARBOSA E.; LIMA E., et al. Thermal behavior and thermal degradation kinetic parameters of triterpene α , β amyrin. *J Therm Anal Calorim.* Springer Netherlands; 2017;127:1757–66. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6046-x>

11. ASTEGGIANO A.; OCCHIPINTI A.; CAPUZZO A.; MECARELLI E.; AIGOTTI R.; MEDANA C. Quali-quantitative characterization of volatile and non-volatile compounds in *Protium heptaphyllum* (aubl.) marchand resin by GC-MS validated method, GC-FID and HPLC-HRMS2. *Molecules*. MDPI AG; 2021;26. <https://doi.org/10.3390/molecules26051447>
12. KWOCZYNSKI Z.; ČMELÍK J. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. *J Clean Prod*. Elsevier Ltd; 2021;280. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124302>
13. ANAND A.; KUMAR V.; KAUSHAL P. Biochar and its twin benefits: Crop residue management and climate change mitigation in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd; 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111959>
14. ALVES D.; MÍGUEZ TABARÉS J.; RIVO-LOPEZ E.; SAAVEDRA A.; FARIÑA MEA.; ALONSO J., et al. Residual forest biomass and energy assessment: a case study analysis in the region of Alto Minho (North Portugal) for the creation of BLCs and 2GBLCs. *International Journal of Sustainable Energy*. Taylor and Francis Ltd.; 2022;41:85–102. <https://doi.org/10.1080/14786451.2021.1899180>
15. KANIAPAN S.; HASSAN S.; YA H.; NESAN KP.; AZEEM M. The utilisation of palm oil and oil palm residues and the related challenges as a sustainable alternative in biofuel, bioenergy, and transportation sector: A review. *Sustainability (Switzerland)*. MDPI AG; 2021. <https://doi.org/10.3390/su13063110>
16. GONG M.; JIANG W.; WANG S.; LIU P.; XU F.; WANG W., et al. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algal biomass: Effects of feedstock properties and reaction parameters. *J Environ Chem Eng*. Elsevier Ltd; 2024;12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114010>
17. BABATUNDE E.; GURAV R.; HWANG S. Recent Advances in Invasive Aquatic Plant Biomass Pretreatments for Value Addition. *Waste Biomass Valorization*. Springer Science and Business Media B.V.; 2023. p. 3503–27. <https://doi.org/10.1007/s12649-023-02186-5>
18. MEKI M.; KINIRY J.; YOUKHANA A.; CROW S.; OGOSHI R.; NAKAHATA M., et al. Two-year growth cycle sugarcane crop parameter attributes and their application in modeling. *Agron J. American Society of Agronomy*; 2015;107:1310–20. <https://doi.org/10.2134/agronj14.0588>
19. TIAN Y.; LIU W.; ZENG C.; ZHOU X.; DU S.; WANG Y., et al. Experimental study on steam co-gasification of biomass/municipal solid waste (MSW) for H₂-rich gas production. *Journal of the Energy Institute*. Elsevier B.V.; 2025;118. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101931>

20. LIU S.; FU J.; HUANG S.; MENG Y.; HU C.; GAO F. Effect of different biomass on properties of slurry fuel based on petroleum coke and municipal sludge. *Pet Sci Technol.* Taylor and Francis Ltd.; 2025; <https://doi.org/10.1080/10916466.2025.2449625>
21. REKLEITIS G.; HARALAMBOUS K.; LOIZIDOU M.; ARAVOSSIS K. Utilization of agricultural and livestock waste in anaerobic digestion (A.D): Applying the biorefinery concept in a circular economy. *Energies* (Basel). MDPI AG; 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13174428>
22. PINTO L. Forest Management Criteria for *Manilkara huberi* (Ducke) A. Chev. (Sapotaceae) in Upland Forests of Central Amazon Based on Dendrochronological Study. MDPI AG; 2021. p. 105. <https://doi.org/10.3390/iecf2020-07870>
23. LAMEIRA M.; SILVA H.; GOMES K.; CÂNDIDA A.; MARTORANO L.; RIBEIRO R., et al. Capacidade produtiva de *Dipteryx odorata* (Aubl.) Willd. em um sistema de produção de pecuária integrada no Baixo Amazonas, Brasil. *Revista Forestal Mesoamericana*. 2022; <https://doi.org/10.18845/rfmk.v19i44.6102>
24. SILVA A. Volumetria de resíduos da operação de corte em floresta manejada [Dissertação de Mestrado]. [Universidade Federal do Amazonas]; 2013.
25. RAMOS W.; RUIVO M.; JARDIM M.; PORRO R.; CASTRO R.; SOUSA L. Análise da indústria madeireira na Amazônia: gestão, uso e armazenamento de resíduos. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais* (Online) [Internet]. 2017;1–16. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820170057>
26. MIL MADEIRAS PRECIOSAS Ltda. XI Atualização do Plano de Manejo Florestal. Itacoatiara, AM; 2022.
27. MIL MADEIRAS PRECIOSAS Ltda. Relatório Final de Atividades Pós-Exploratório: Fazenda Santo Antônio 2 – UPA MB. Itacoatiara, AM; 2022 Mar.
28. SANTOS F.; NASCIMENTO C.; GALBRAITH D.; SILVA G.; ARAUJO R.; NASCIMENTO C.; et al. Use of impulse tomography in the evaluation of *Manilkara huberi* (maçaranduba) managed of the Amazon rainforest. *Wood Mater Sci Eng.* Taylor and Francis Ltd.; 2023;18:975–85. <https://doi.org/10.1080/17480272.2022.2098054>
29. ALI IJAZ MALIK M.; ZEESHAN S.; KHUBAIB M.; IKRAM A.; HUSSAIN F.; YASSIN H., et al. A review of major trends, opportunities, and technical challenges in biodiesel production from waste sources. *Energy Conversion and Management: X.* Elsevier Ltd; 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100675>
30. ASFAW B.; GARI M.; JAYAKUMAR M. Transesterification of biodiesel from non-edible oils using heterogeneous base catalysts: A comprehensive review of potential renewable biomass feedstocks. *Chemical Engineering Journal.* Elsevier B.V.; 2025;511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162028>

31. DUAN Y.; WANG Z.; GANESHAN P.; SAR T.; XU S.; RAJENDRAN K., et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production for sustainable bioeconomy: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd; 2025. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114985>
32. JOSHUA ABIOYE K.; RAJAMANICKAM R.; OGUNJINMI T.; PAUL S.; SELVASEMBIAN R.; IGHALO JO. Advancements in biomass waste conversion to sustainable biofuels via gasification. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V.; 2025. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.159151>
33. WU M.; WEI K.; JIANG J.; XU B.; GE S. Advancing green sustainability: A comprehensive review of biomass briquette integration for coal-based energy frameworks. *Int J Coal Sci Technol*. Springer International Publishing; 2025;12. <https://doi.org/10.1007/s40789-025-00779-0>
34. KOGA N.; VYAZOVKIN S.; BURNHAM A.; FAVERGEON L.; MURAVYEV N.; PÉREZ-MAQUEDA L., et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochim. Acta*. Elsevier B.V.; 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>
35. VYAZOVKIN S.; BURNHAM A.; FAVERGEON L.; KOGA N.; MOUKHINA E.; PÉREZ-MAQUEDA L., et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochim. Acta*. Elsevier B.V.; 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>
36. VYAZOVKIN S.; SBIRRAZZUOLI N. Isoconversional methods as single-step kinetic approximation. *Thermochim. Acta*. Elsevier B.V.; 2024;733. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179692>
37. SÁNCHEZ-JIMÉNEZ P.; PEREJÓN A.; PÉREZ-MAQUEDA L.; CRIADO J. New insights on the kinetic analysis of isothermal data: The independence of the activation energy from the assumed kinetic model. *Energy and Fuels*. American Chemical Society; 2015;29:392–7. <https://doi.org/10.1021/ef502269r>
38. ZHANG Z.; LI Y.; LUO L.; YELLEZUOME D.; RAHMAN M.; ZOU J., et al. Insight into kinetic and Thermodynamic Analysis methods for lignocellulosic biomass pyrolysis. *Renew Energy*. Elsevier Ltd; 2023;202:154–71. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.072>
39. KUMAR A.; KOMANDUR J.; MISHRA R.; MOHANTY K. Thermochemical conversion of Nahar non-edible oilseed and garlic husk: a kinetic and thermodynamic analysis. *J Therm Anal Calorim*. Springer Science and Business Media B.V.; 2025; <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14861-x>

40. JING Y.; GUO Y.; XIA Q.; LIU X.; WANG Y. Catalytic Production of Value-Added Chemicals and Liquid Fuels from Lignocellulosic Biomass. Chem. Elsevier Inc; 2019. p. 2520–46. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.022>
41. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. National Energy Balance 2022: base year 2021 [Internet]. Rio de Janeiro; 2022. <https://www.epe.gov.br>. Accessed 13 Jun 2025
42. YAO Z.; REINMÖLLER M.; ORTUÑO N.; ZHOU H.; JIN M.; LIU J., et al. Thermochemical conversion of waste printed circuit boards: Thermal behavior, reaction kinetics, pollutant evolution and corresponding controlling strategies. Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier Ltd; 2023. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101086>
43. ZHANG M.; HU Y.; WANG H.; LI H.; HAN X.; ZENG Y., et al. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects. Molecular Catalysis. Elsevier B.V.; 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111438>
44. SHAN AHAMED T.; ANTO S.; MATHIMANI T.; BRINDHADEVI K.; PUGAZHENDHI A. Upgrading of bio-oil from thermochemical conversion of various biomass – Mechanism, challenges and opportunities. Fuel. Elsevier Ltd; 2021;287. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119329>
45. COLPANI D.; SANTOS V.; LIMA V.; ARAÚJO R.; TENÓRIO J.; CHAAR J.; et al. Improving biomass fuel obtained from Brazil nut residues via torrefaction: A case of kinetic and thermodynamic study. J Anal Appl Pyrolysis. Elsevier B.V.; 2023;176. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106238>
46. CAI J.; XU D.; DONG Z.; YU X.; YANG Y.; BANKS S., et al. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier Ltd; 2018. p. 2705–15. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
47. SILVEIRA E.; LAMAS G.; PEDRO P.; SOUTO N.; SANT'ANNA CHAVES B.; OLIVEIRA L., et al. Effect of torrefaction severity on the energy recovery from amazonian wood residues for decentralized energy conversion systems. Biomass Bioenergy. Elsevier Ltd; 2025;193. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107515>
48. JUNIOR M.; GUERRERO F.; DA SILVA F.; RAMOS G.; MATOS R.; ȚĂLU Ș., et al. Thermal Decomposition and Kinetic Analysis of Amazonian Woods: A Comparative Study of Goupia glabra and Manilkara huberi. Fire. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI); 2024;7. <https://doi.org/10.3390/fire7110390>
49. MORAIS J.; ROSA M.; MARCONCINI J. Procedimentos para Análise Lignocelulósica. Campina Grande; 2010. Report No.: 236.
50. PARIKH J.; CHANNIWALA S.; GHOSAL G. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel. 2005;84:487–94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>

51. VYAZOVKIN S.; BURNHAM A.; CRIADO J.; PÉREZ-MAQUEDA L.; POPESCU C.; SBIRRAZZUOLI N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochim. Acta.* 2011. p. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
52. TIBOLA F.; DE OLIVEIRA T.; ATAÍDE C.; CERQUEIRA D.; SOUSA N.; CARDOSO C. Temperature-programmed pyrolysis of sunflower seed husks: application of reaction models for the kinetic and thermodynamic calculation. *Biomass Convers Biorefin.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2023;13:13841–58. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02297-w>
53. ZADEH Z.; ABDULKHANI A.; ABOELAZAYEM O.; SAHA B. Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. *Processes.* MDPI AG; 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8070799>
54. ANIZA R.; CHEN W.; KWON E.; BACH Q.; HOANG A. Lignocellulosic biofuel properties and reactivity analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) toward zero carbon scheme: A critical review. *Energy Conversion and Management: X.* Elsevier Ltd; 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100538>
55. SENNECA O.; CERCIELLO F. Kinetics of combustion of lignocellulosic biomass: recent research and critical issues. *Fuel.* Elsevier Ltd; 2023;347. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128310>
56. SUN Y.; SUN H.; YANG T.; ZHU Y.; LI R. Combustion Characterization and Kinetic Analysis of Mixed Sludge and Lignite Combustion. *ACS Omega.* American Chemical Society; 2024;9:6912–23. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08541>
57. SANTOS V.; ARAUJO R.; RIBEIRO F.; QUEIROZ L.; GUIMARÃES M.; COLPANI D., et al. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Convers Biorefin.* Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2023;13:10893–909. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>
58. MARKS I.; GELDER M. Thermal analysis of polymers fundamentals and applications Wiley. *The British Journal Of Psychiatry.* 2018;111.
59. SÁNCHEZ-JIMÉNEZ P.; PÉREZ-MAQUEDA L.; PEREJÓN A.; CRIADO J. Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis. *Thermochim. Acta.* 2013;552:54–9. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>
60. SOBEK S.; WERLE S. Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance. *Fuel.* Elsevier Ltd; 2020;261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116459>

61. MUIGAI H.; CHOUDHURY B.; KALITA P.; MOHOLKAR V. Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis. *Biomass Bioenergy*. Elsevier Ltd; 2020;143. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105839>
62. SAHOO A.; KUMAR S.; MOHANTY K. Kinetic and thermodynamic analysis of Putranjiva roxburghii (putranjiva) and Cassia fistula (amaltas) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer. *Renew Energy*. Elsevier Ltd; 2021;165:261–77. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.011>
63. FIGUEIREDO E.; CANDEIA R.; FARIAS E.; SOBRINHO L.; NASCIMENTO A. Preparação e Caracterização de briquetes obtidos da vagem de moringa e do papel celulose. *Brazilian Journals* . 2020;1.
64. COLPANI D.; SANTOS V.; ARAUJO R.; LIMA V.; TENÓRIO J.; COLETI J., et al. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. *Cleaner Chemical Engineering*. Elsevier BV; 2022;1:100002. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100002>
65. MOKRZYCKI J.; GAZIŃSKA M.; FEDYNA M.; KARCZ R.; LORENC-GRABOWSKA E.; RUTKOWSKI P. Pyrolysis and torrefaction of waste wood chips and cone-like flowers derived from black alder (*Alnus glutinosa* L. Gaertn.) for sustainable solid fuel production. *Biomass Bioenergy*. Elsevier Ltd; 2020;143. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105842>
66. LEANDRO R.; DA COSTA A.; DA SILVA M.; SANTOS I.; BIANCHI M.; NOBRE J. Elementary, chemical and energy characteristics of Brazil nuts waste (*Bertholletia excelsa*) in the state of Pará. *Floresta e Ambiente*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ); 2019;26. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.043618>
67. LI J.; DOU B.; ZHANG H.; ZHANG H.; CHEN H.; XU Y., et al. Pyrolysis characteristics and non-isothermal kinetics of waste wood biomass. *Energy*. Elsevier Ltd; 2021;226. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120358>
68. HOANG A.; ONG H.; FATTAH I.; CHONG C.; CHENG C.; SAKTHIVEL R., et al. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V.; 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106997>
69. SIMÕES L.; SETTER C.; SOUSA N.; CARDOSO C.; DE OLIVEIRA T. Biomass to biofuel densification of coconut fibers: kinetic triplet and thermodynamic evaluation. *Biomass Convers Biorefin*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2024;14:631–48. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02393-5>
70. MOREIRA M.; OLIVEIRA R.; ALVES G.; LAMAS G.; FRANCISO A.; GOMES DA SILVA J., et al. Assessment of wood residue blends from the amazon region for decentralized energy recovery and decarbonization: Combustion kinetics, thermodynamics and potential

emissions. Biomass Bioenergy [Internet]. 2025;197:107827. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107827>

71. CHONG C.; MONG G.; NG J.; CHONG W.; ANI F.; LAM S., et al. Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. Energy Convers Manag. Elsevier Ltd; 2019;180:1260–7. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.11.071>

72. PINZI S.; BURATTI C.; BARTOCCI P.; MARSEGLIA G.; FANTOZZI F.; BARBANERA M. A simplified method for kinetic modeling of coffee silver skin pyrolysis by coupling pseudo-components peaks deconvolution analysis and model free-isoconversional methods. Fuel. Elsevier Ltd; 2020;278. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118260>

73. HUANG X.; YIN H.; ZHANG B.; MEI N.; MU L. Pyrolysis of lignin (De-alkaline) via TG/DSC–FTIR and TG–MS: pyrolysis characteristics, thermo-kinetics, and gas products. Biomass Convers Biorefin. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2024;14:795–812. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02387-3>

74. FAN H.; GU J.; WANG Y.; YUAN H.; HE M.; SUN F. Study on Co-Pyrolysis Characteristics of Biomass Components and Polyethylene by TG-MS. Chinese Journal of Engineering Science. Engineering Sciences Press; 2018;20:102. <https://doi.org/10.15302/j-sscae-2018.03.015>

75. APAYDIN VAROL E.; MUTLU Ü. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. Energies (Basel). MDPI; 2023;16. <https://doi.org/10.3390/en16093674>

76. ORNAGHI H.; MONTICELI F.; NEVES R.; AGNOL L.; BIANCHI O. Influence of different cellulose/hemicellulose/lignin ratios on the thermal degradation behavior: prediction and optimization. Biomass Convers Biorefin. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2023;13:7775–82. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01651-2>

77. ZHU L.; ZHONG Z. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on biomass pyrolysis kinetics. Korean Journal of Chemical Engineering. Springer; 2020;37:1660–8. <https://doi.org/10.1007/s11814-020-0553-y>

78. CHEN F.; YAO J.; LIN Y.; GU M.; LI S. Thermogravimetric Mass Spectrometry of Lignin Pyrolysis under the Co-action of CaO and K₂HPO₄·3H₂O. Bioresources. 2020.

79. RADOJEVIĆ M.; JANKOVIĆ B.; STOJILJKOVIĆ D.; JOVANOVIĆ V.; ČEKOVIĆ I.; MANIĆ N. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination. Thermochim Acta. Elsevier B.V.; 2021;699. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178912>

80. K N Y.; T P.; P S.; S K.; R Y. Varjani S, et al. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*. Elsevier Ltd; 2022;286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
81. LIU Y.; ZHOU C.; SIYAL A.; LIU C.; ZHANG Y.; FU J., et al. Comparative microwave catalytic pyrolysis of cellulose and lignin in nitrogen and carbon dioxide atmospheres. *J Clean Prod*. Elsevier Ltd; 2024;437. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140750>
82. ZHANG X.; LI N.; HAN S.; WEI Z.; DAI B. Terpene resin prepared from renewable turpentine oil as a new type of cold flow improver for soybean biodiesel-diesel blends. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2022;320. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123844>
83. KAWAMOTO H. Lignin pyrolysis reactions. *Journal of Wood Science*. Springer; 2017. p. 117–32. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1606-z>
84. ALVES J.; DA SILVA J.; MUMBACH G.; DOMENICO M.; BOLZAN A.; MACHADO R., et al. Evaluating the bioenergy potential of cupuassu shell through pyrolysis kinetics, thermodynamic parameters of activation, and evolved gas analysis with TG/FTIR technique. *Thermochim Acta*. Elsevier B.V.; 2022;711. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179187>
85. YANG X.; ZHAO Z.; ZHAO Y.; XU L.; FENG S.; WANG Z., et al. Effects of torrefaction pretreatment on fuel quality and combustion characteristics of biomass: A review. *Fuel*. Elsevier Ltd; 2024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130314>
86. HU L.; WEI X.; GUO X.; LV H.; WANG G. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis. *J Environ Chem Eng*. Elsevier Ltd; 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105859>
87. MANIĆ N.; JANKOVIĆ B.; PIJOVIĆ M.; WAISI H.; DODEVSKI V.; STOJILJKOVIĆ D., et al. Apricot kernel shells pyrolysis controlled by non-isothermal simultaneous thermal analysis (STA). *J Therm Anal Calorim*. Springer Science and Business Media B.V.; 2020;142:565–79. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09307-5>
88. AL-RUMAIHI A.; PARTHASARATHY P.; FERNANDEZ A.; AL-ANSARI T.; MACKEY H.; RODRIGUEZ R., et al. Thermal degradation characteristics and kinetic study of camel manure pyrolysis. *J Environ Chem Eng*. Elsevier Ltd; 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106071>
89. SAHOO A.; KUMAR S.; KUMAR J.; BHASKAR T. A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (*Prosopis juliflora* and *Lantana camara*) by thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol*. Elsevier Ltd; 2021;319. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124060>
90. MISHRA R.; MOHANTY K. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential. *Bioresour Technol*. Elsevier Ltd; 2020;311. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123480>

APÊNDICES 1

Tabela A1. Indicadores de Desempenho da Pirólise para as amostras AMC e ACU.

Rate	Amostra	T _s	T _f	T _{max}	(dw/dt) _{max}	(dw/dt) _{complet}	C _s (*10 ⁻²)	C _f (*10 ⁻³)	C (*10 ⁻⁵)	S (*10 ⁻⁶)
°C min ⁻¹		(°C)	(°C)	(°C)	(wt% min ⁻¹)	(wt% min ⁻¹)	(wt% min ⁻³)	(wt% min ⁻⁴)	(wt% min ⁻¹ ·°C ⁻²)	(wt% ² °C ⁻³ min ⁻²)
2,5	AMC	209,02	374,28	325,32	1,93	40,85	0,02	0,01	1,38	0,07
	ACU	205,54	370,66	324,82	2,62	43,05	0,03	0,01	1,91	0,11
5	AMC	210,61	383,98	340,30	3,82	44,02	0,16	0,07	2,59	0,29
	ACU	215,57	387,10	346,72	5,06	46,97	0,20	0,14	3,38	0,39
10	AMC	222,73	405,12	360,95	7,87	48,64	1,25	1,24	4,80	1,09
	ACU	225,32	404,58	363,59	9,65	50,60	1,53	1,86	5,90	1,39
15	AMC	227,71	417,88	367,39	10,77	48,15	3,87	3,84	6,17	2,02
	ACU	235,32	422,75	373,08	13,54	54,40	4,49	7,00	7,58	2,66
20	AMC	231,47	433,86	373,63	13,79	52,36	8,50	9,52	7,33	3,30
	ACU	245,75	439,95	380,21	16,28	54,25	9,16	15,56	8,41	3,67

Tabela A2. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial de AMC e ACU para modelos FWO e KAS

AMC					FWO				KAS			
Conversão	ΔH	ΔG	ΔS	$A(s^{-1})$	ΔH	ΔG	ΔS	$A(s^{-1})$	ΔH	ΔG	ΔS	$A(s^{-1})$
	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	
0,10	167,19	158,51	15,75	2,1E+14	166,97	158,51	15,33	2,0E+14				
0,15	157,45	161,96	-8,03	1,2E+13	156,55	161,99	-9,67	9,9E+12				
0,20	153,67	165,44	-20,55	2,7E+12	151,14	165,52	-25,11	1,6E+12				
0,25	150,21	168,33	-31,16	7,7E+11	148,65	168,38	-33,93	5,6E+11				
0,30	151,22	171,06	-33,61	5,9E+11	149,57	171,11	-36,49	4,1E+11				
0,35	153,23	173,52	-33,91	5,7E+11	151,55	173,58	-36,81	4,0E+11				
0,40	154,73	175,90	-34,92	5,1E+11	153,01	175,95	-37,85	3,6E+11				
0,45	153,36	177,99	-40,21	2,7E+11	151,46	178,05	-43,40	1,9E+11				
0,50	150,62	179,93	-47,39	1,2E+11	148,49	180,00	-50,94	7,6E+10				
0,55	148,18	181,56	-53,55	5,6E+10	145,85	181,63	-57,41	3,5E+10				
0,60	146,67	182,99	-57,87	3,4E+10	144,19	183,08	-61,96	2,1E+10				
0,65	147,39	184,24	-58,32	3,2E+10	144,88	184,32	-62,44	2,0E+10				
0,70	149,92	185,45	-55,88	4,3E+10	147,46	185,53	-59,88	2,7E+10				
0,75	153,57	186,64	-51,68	7,2E+10	151,21	186,72	-55,48	4,6E+10				
0,80	154,42	188,65	-52,95	6,3E+10	152,02	188,73	-56,79	3,9E+10				
0,85	165,52	190,58	-38,34	3,7E+11	163,56	190,64	-41,43	2,5E+11				
0,90	169,38	193,72	-36,67	4,6E+11	167,47	193,78	-39,63	3,2E+11				
Média	154,51±6	178,03±10	-37,61	1,3E+13	152,59±7	178,09±10	-40,82	1,2E+13				
ACU												
0,10	139,36	161,24	-39,22	2,8E+11	137,61	161,29	-42,45	1,9E+11				
0,15	133,31	165,23	-56,02	3,8E+10	131,04	165,31	-60,13	2,3E+10				
0,20	128,88	169,04	-69,05	8,1E+09	126,21	169,13	-73,80	4,6E+09				
0,25	129,59	172,35	-72,21	5,6E+09	126,79	172,45	-77,12	3,1E+09				
0,30	132,11	175,21	-71,70	6,1E+09	129,29	175,37	-76,58	3,4E+09				
0,35	132,32	177,81	-74,61	4,4E+09	129,38	177,91	-79,59	2,4E+09				
0,40	130,07	179,99	-80,96	2,1E+09	126,93	180,09	-86,26	1,1E+09				
0,45	126,84	181,76	-88,36	8,5E+08	123,44	181,89	-94,03	4,3E+08				
0,50	123,73	183,21	-95,06	3,8E+08	120,11	183,36	-101,08	1,8E+08				
0,55	121,43	184,61	-100,20	2,0E+08	117,63	184,76	-106,58	9,6E+07				
0,60	119,75	186,09	-104,58	1,2E+08	115,81	186,26	-111,06	5,6E+07				
0,65	118,76	187,38	-107,51	8,7E+07	114,70	187,56	-114,14	3,9E+07				
0,70	117,47	188,54	-110,76	5,9E+07	113,27	188,73	-117,58	2,6E+07				
0,75	118,11	189,96	-111,17	5,7E+07	113,88	190,14	-118,00	2,5E+07				
0,80	117,69	191,59	-113,47	4,3E+07	113,35	191,79	-120,43	1,9E+07				
0,85	116,29	193,67	-117,66	2,6E+07	111,77	193,88	-124,80	1,1E+07				
0,90	117,01	197,24	-119,94	2,0E+07	112,33	197,45	-127,23	8,4E+06				
Média	124,87±7	181,47±10	-90,15	2E+10	121,29±8	181,61±10	-95,94	1,4E+10				

Tabela A3. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial de AMC e ACU para os modelos STK e VYZ

AMC	STARINK				VYAZOVKIN			
	ΔH	ΔG	ΔS	A(s ⁻¹)	ΔH	ΔG	ΔS	A(s ⁻¹)
Conversão	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)		(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	
0,10	167,33	158,50	16,00	2,1E+14	167,19	158,51	15,73	2,1E+14
0,15	156,92	161,98	-8,99	1,1E+13	156,79	161,98	-9,23	1,0E+13
0,20	151,51	165,51	-24,43	1,7E+12	151,39	165,51	-24,66	1,7E+12
0,25	149,03	168,37	-33,25	6,0E+11	148,91	168,36	-33,46	5,9E+11
0,30	149,96	171,09	-35,81	4,5E+11	149,84	171,10	-36,02	4,4E+11
0,35	151,95	173,57	-36,13	4,4E+11	151,83	173,57	-36,33	4,3E+11
0,40	153,41	175,94	-37,17	3,9E+11	153,29	175,95	-37,37	3,8E+11
0,45	151,87	178,04	-42,72	2,0E+11	151,75	178,04	-42,92	2,2E+11
0,50	148,90	179,99	-50,26	8,3E+10	148,79	179,99	-50,44	8,1E+10
0,55	146,26	181,62	-56,73	3,8E+10	146,16	181,63	-56,89	3,8E+10
0,60	144,59	183,07	-61,28	2,2E+10	144,78	183,06	-60,98	2,3E+10
0,65	145,29	184,31	-61,76	2,1E+10	144,75	184,33	-62,65	1,9E+10
0,70	147,87	185,52	-59,20	2,9E+10	147,77	185,52	-59,37	2,8E+10
0,75	151,63	186,71	-54,79	5,0E+10	151,53	186,71	-54,97	4,9E+10
0,80	152,45	188,72	-56,11	4,3E+10	152,34	188,72	-56,28	4,2E+10
0,85	163,99	190,63	-40,75	2,7E+11	163,87	190,63	-40,95	2,7E+11
0,90	167,90	193,77	-38,95	3,5E+11	167,77	193,77	-39,16	3,4E+11
Média	152,99±7	178,07±10	-40,14	1,4E+13	152,87±7	178,08±10	-40,35	1,3E+13
ACU								
0,10	137,96	161,28	-41,77	2,1E+11	137,87	161,28	-41,97	2,0E+11
0,15	131,41	165,29	-59,45	2,5E+10	131,32	165,29	-59,61	2,5E+10
0,20	126,59	169,12	-73,12	5,0E+09	126,52	169,12	-73,26	4,9E+09
0,25	127,18	172,44	-76,43	3,4E+09	127,10	172,44	-76,56	3,3E+09
0,30	129,68	175,35	-75,90	3,7E+09	129,60	175,35	-76,03	3,6E+09
0,35	129,78	177,89	-78,90	2,6E+09	129,71	177,89	-79,03	2,6E+09
0,40	127,33	180,07	-85,58	1,2E+09	127,26	180,08	-85,69	1,2E+09
0,45	123,85	181,87	-93,35	4,7E+08	123,79	181,87	-93,44	4,6E+08
0,50	120,52	183,34	-100,39	2,0E+08	120,47	183,35	-100,48	2,0E+08
0,55	118,04	184,74	-105,89	1,0E+08	118,00	184,75	-105,96	1,0E+08
0,60	116,22	186,24	-110,38	6,1E+07	116,19	186,24	-110,43	6,1E+07
0,65	115,12	187,54	-113,46	4,3E+07	115,09	187,54	-113,50	4,2E+07
0,70	113,69	188,71	-116,89	2,8E+07	113,67	188,71	-116,93	2,8E+07
0,75	114,31	190,13	-117,32	2,7E+07	114,29	190,13	-117,35	2,7E+07
0,80	113,77	191,77	-119,74	2,0E+07	113,76	191,77	-119,77	2,0E+07
0,85	112,00	193,86	-124,15	1,2E+07	112,19	193,86	-124,17	1,2E+07
0,90	112,78	197,43	-126,54	9,2E+06	112,77	197,43	-126,55	9,2E+06
Média	121,79±8	181,59±10	-95,25	1,5E+10	121,74±8	181,59±10	-95,34	1,4E+10

CAPÍTULO 3

MODELAGEM CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA PIRÓLISE DO BREU BRANCO COM FOCO NA α - E β -AMIRINA PARA GERAÇÃO DE COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS

O conteúdo deste capítulo refere-se à aplicação dos objetivos específicos estabelecidos para a investigação da conversão energética da resina de breu branco e dos compostos α - e β -amirina. Os resultados apresentados nesta seção foram submetidos como artigo na revista *Energy Nexus*.

3.1. INTRODUÇÃO

A crescente dependência de combustíveis fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, tem intensificado problemas ambientais associados às emissões de CO₂, ao agravamento do efeito estufa e às mudanças climáticas. Esse cenário tem impulsionado a busca por fontes energéticas renováveis e por processos de conversão mais sustentáveis, capazes de reduzir impactos ambientais e diversificar a matriz energética [1,2]. Nesse contexto, a conversão termoquímica de biomassa, em especial por meio da pirólise, destaca-se como rota promissora para a produção de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos [3,4].

A biomassa apresenta ampla disponibilidade e elevado potencial energético quando submetida a processos termoquímicos como pirólise, gaseificação e liquefação hidrotermal. Contudo, a maior parte das investigações científicas concentra-se em biomassas lignocelulósicas convencionais, como resíduos agrícolas e florestais, cujos mecanismos de degradação térmica são descritos, em grande parte, pela decomposição de hemicelulose, celulose e lignina [5,6]. Em contraste, materiais orgânicos não convencionais permanecem pouco explorados, apesar de apresentarem composição química e comportamento térmico distintos, o que reforça a necessidade de estudos direcionados a essas matrizes [7].

Entre esses materiais, as resinas naturais amazônicas destacam-se pelo elevado teor de compostos orgânicos energéticos e por apresentarem frações químicas estruturalmente distintas das biomassas lignocelulósicas. Dentre elas, a resina breu branco, extraída de espécies do gênero *Protium*, é amplamente utilizada na fabricação de cosméticos, vernizes e incensos, além de apresentar uso tradicional na medicina popular [8,9].

Quimicamente, é constituída por uma fração volátil rica em monoterpenos e sesquiterpenos e por uma fração não volátil predominantemente triterpênica, composta por α e β amirina, associadas à estabilidade térmica e ao potencial energético do material [10,11]. Após a extração dos óleos essenciais, a fração triterpênica residual é frequentemente descartada, apesar de apresentar características favoráveis à conversão termoquímica [9,12].

Embora a pirólise de biomassa seja amplamente investigada sob a perspectiva cinética e termodinâmica, os estudos concentram-se majoritariamente em sistemas lignocelulósicos, nos quais a aplicação de métodos isoconversionais e de modelos termodinâmicos é amplamente utilizada para estimar parâmetros aparentes e avaliar o comportamento reacional [6,13]. Embora a pirólise de biomassa seja amplamente investigada sob a perspectiva cinética e termodinâmica, os estudos concentram-se majoritariamente em sistemas lignocelulósicos, nos quais a aplicação de métodos isoconversionais e de modelos termodinâmicos é amplamente utilizada para estimar parâmetros aparentes e avaliar o comportamento reacional.

No caso das resinas vegetais, estudos recentes demonstram potencial energético para materiais derivados de *Pinus* spp. e de outras espécies resiníferas. Contudo, essas investigações concentram-se, em geral, em análises globais de pirólise, frequentemente baseadas em uma única taxa de aquecimento e na aplicação de modelos termodinâmicos convencionais, que assumem a temperatura de pico da taxa de decomposição como representativa de todo o processo [14,15]. Essa simplificação é inadequada para sistemas multietapas, especialmente para resinas ricas em triterpenos, como o breu branco, cuja decomposição térmica ocorre ao longo de ampla faixa de temperatura, envolvendo volatilização, rearranjos estruturais e reações secundárias associadas à formação de carbono residual.

Estudos termoanalíticos aplicados a triterpenos e sistemas resinosos indicam degradação térmica em múltiplas etapas e energias de ativação inferiores às observadas em biomassas lignocelulósicas, cujos valores elevados refletem a maior complexidade estrutural de celulose, hemicelulose e lignina [11,16–18]. Esses resultados sugerem maior reatividade térmica dos sistemas triterpênicos e reforçam o potencial da resina breu branco para aplicações em conversão termoquímica. Entretanto, a literatura ainda carece de estudos sistemáticos que integrem diferentes modelos cinéticos e termodinâmicos aplicados a resinas

naturais amazônicas, considerando explicitamente sua natureza triterpênica e hidrofóbica [12,19,20].

Entre as rotas termoquímicas disponíveis, a pirólise destaca-se por operar em atmosfera inerte e em temperaturas moderadas, permitindo a conversão direta do material em bio-óleo, biochar e gases combustíveis, sem necessidade de solventes ou reagentes adicionais [21,22]. Materiais hidrofóbicos e ricos em compostos orgânicos apolares, como resinas naturais, apresentam maior compatibilidade com processos conduzidos em meio anidro, em comparação à liquefação hidrotermal, mais adequada para biomassas úmidas e polares [15,23,24]

A novidade deste estudo reside no enfoque direcionado à fração triterpênica residual da resina de breu branco, com ênfase nos triterpenos α e β amirina como precursores alvo da pirólise. Ao investigar simultaneamente a resina residual e uma mistura modelo desses compostos, o trabalho busca fornecer novos insights sobre os mecanismos de decomposição térmica de sistemas resinosos amazônicos, distinguindo-os daqueles observados em biomassas lignocelulósicas e em outras resinas vegetais previamente estudadas.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho é investigar de forma integrada o comportamento termoanalítico, a cinética de degradação e os mecanismos de decomposição térmica da fração triterpênica residual da resina de breu branco, bem como de uma mistura modelo de α e β amirina, sob atmosfera inerte. Especificamente, busca-se avaliar a estabilidade térmica sob diferentes taxas de aquecimento, determinar parâmetros cinéticos e termodinâmicos por meio de métodos isoconversionais e do modelo efetivo, e inferir os mecanismos reacionais associados ao processo de pirólise [24,25]. Adicionalmente, a caracterização da composição química é aprofundada por análises imediata e elementar, complementadas por técnicas espectroscópicas de FTIR e Raman, bem como por análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura, visando compreender semelhanças e diferenças estruturais entre as amostras e sua influência no comportamento térmico e energético.

3.2. EXPERIMENTAL

3.2.1. Obtenção e preparação das amostras

As amostras de resina foram coletadas da árvore *Protium heptaphyllum*, conhecida popularmente como breu-branco, no município de Novo Airão, Amazonas. Também foram utilizados como amostras os principais constituintes dessa resina, α - e β -amirina, isolados diretamente da própria matriz. As amostras de resina foram secas à temperatura ambiente e posteriormente trituradas manualmente com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino. Em seguida, o material foi peneirado em malha de 60 mesh, com o objetivo de uniformizar o tamanho das partículas. A resina de breu-branco foi armazenada em recipientes plásticos e rotulada como RBB.

3.2.2. Extração e purificação da amirina

A amostra previamente triturada foi submetida à dissolução em diclorometano, permanecendo em contato com o solvente por 48 horas. Em seguida, a mistura foi filtrada e a solução obtida concentrada em rotaevaporador, visando à recuperação do solvente e ao enriquecimento da fração resinosa extraída. O produto concentrado foi transferido para frascos de vidro e posteriormente purificado com álcool etílico absoluto, até a cristalização da mistura de α - e β -amirina (Figura 12). A amostra de α - e β -amirina obtida foi denominada de ABA.



Figura 12. Procedimento experimental da extração da α - e β -amirina

Fonte: Autora (criada com <https://BioRender.com>)

3.2.3. Caracterização Físico-Química

A análise imediata, compreendendo a quantificação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, foi executada conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM D1762-84 (2007). As determinações foram realizadas em triplicata, a fim de assegurar a consistência metodológica e a confiabilidade estatística dos dados obtidos. O poder calorífico superior (PCS) das amostras foi estimado por meio da correlação empírica proposta por Parikh e colaboradores (2005) [26], expressa na Equação 1. Essa equação estabelece uma relação entre os teores de carbono fixo (FC), matéria volátil (MV) e cinzas (ASH), permitindo uma estimativa do conteúdo energético das biomassas com base em parâmetros obtidos da análise imediata.

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

A análise elementar para determinação dos teores de carbono e enxofre total foi conduzida em um analisador ELTRA, modelo CS 2000, utilizando o forno de ignição como sistema de combustão. A oxidação das amostras foi realizada sob fluxo contínuo de oxigênio a 180 L h⁻¹, com a presença de catalisadores que favoreceram a completa combustão e conversão dos elementos em dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de carbono (CO₂). A quantificação dos gases gerados foi realizada por espectroscopia de absorção no infravermelho, conforme os princípios da técnica.

3.2.4. Caracterização espectroscópica por FTIR e Raman

A caracterização espectroscópica das amostras foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman, com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais e modos vibracionais associados às estruturas químicas presentes. As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrofotômetro Agilent Cary 360, acoplado a um sistema ATR com cristal de diamante, operando na faixa espectral de 680 a 4000 cm⁻¹. Os espectros foram adquiridos com resolução de 16 cm⁻¹, utilizando 8 varreduras para a amostra e 8 varreduras para o fundo, de modo a garantir uma adequada relação sinal-ruído. Os dados obtidos foram utilizados para a identificação das bandas vibracionais características dos grupos funcionais presentes nas amostras.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Horiba XploRA Plus, empregando laser de excitação de 532 nm. Os espectros foram

adquiridos na faixa de 200 a 3199 cm^{-1} , com resolução espectral de aproximadamente 9,9 cm^{-1} , utilizando rede de difração de 1800 linhas mm^{-1} e objetiva de 10 $\times$. O tempo de aquisição foi de 5 s por varredura, com 5 acumulações sucessivas, assegurando adequada qualidade espectral para a interpretação dos modos vibracionais.

3.2.5. Caracterização morfológica por MEV

A análise morfológica das amostras RBB e ABA foi conduzida por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio MIRA 4 LMU (Lowvac Mode UnivacTM), equipado com canhão de emissão de campo do tipo FEG Schottky (TESCAN). As amostras foram montadas em suportes metálicos utilizando fita condutiva de carbono e, em seguida, recobertas com uma fina camada de ouro por meio de metalização em um sputter coater BAL TEC, modelo SCD005, operando a uma corrente de 15 mA durante 40 s, com a finalidade de reduzir efeitos de carregamento superficial durante a aquisição das micrografias. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 5 keV, em diferentes ampliações, variando de 500 $\times$ a 15.0 k $\times$, permitindo a avaliação detalhada da morfologia superficial, da homogeneidade estrutural e da presença de aglomerados ou irregularidades nas amostras analisadas.

3.2.6. Análise Termogravimétrica

Os experimentos de pirólise das amostras de RBB e ABA foram realizados em triplicata em um analisador termogravimétrico DTGA60 H (Shimadzu, Kyoto, Japão), sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 25 mL min^{-1} . Aproximadamente 5.0 ± 1 mg de cada amostra foram acondicionadas em cadinhos de alumina e aquecidas de 25 °C a 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , com o objetivo de avaliar o comportamento térmico global dos materiais. A escolha da temperatura final de 700 °C baseou-se no fato de que compostos de natureza terpênica e triterpênica apresentam degradação térmica majoritariamente concluída abaixo dessa faixa, sendo que temperaturas mais elevadas promovem predominantemente reações secundárias de rearranjo estrutural e carbonização residual, sem contribuição significativa para a análise cinética da etapa principal de decomposição térmica [11,27].

A investigação cinética foi conduzida sob as mesmas condições experimentais, variando-se apenas as taxas de aquecimento em 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min^{-1} , em conformidade com as recomendações do *International Confederation for Thermal Analysis*

and Calorimetry (ICTAC), conforme descrito por Vyazovkin e colaboradores (2011) [28]. A identificação dos estágios de degradação e a quantificação das perdas de massa associadas foram realizadas a partir das curvas derivadas de massa (DTG), com apoio de perfis térmicos reportados na literatura [29]. As análises termogravimétricas foram complementadas por ensaios acoplados à espectrometria de massas (TG-MS), realizados em um sistema NETZSCH STA449 JUPITER F1, equipado com célula termogravimétrica, termopar tipo S e espectrômetro de massas integrado. O espectrômetro foi mantido a 300 °C para evitar a condensação de compostos voláteis, permitindo a identificação qualitativa dos produtos gasosos com base na razão massa/carga (m/z) e a correlação direta entre os eventos térmicos e os perfis de liberação gasosa característicos de cada amostra.

3.2.7. Parâmetros Cinéticos

A pirólise da resina de breu branco envolve uma rede complexa de reações físico-químicas em múltiplas fases, cuja elucidação requer a determinação do chamado tripleto cinético, composto pela energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e o modelo de reação $f(\alpha)$. Esses parâmetros são fundamentais para a compreensão da dinâmica reacional e para o delineamento do mecanismo de degradação térmica. Durante o processo, a decomposição térmica do sólido vegetal leva à formação de produtos gasosos não condensáveis, bio-óleo e carvão residual [30].

No tratamento dos dados termogravimétricos, foram desconsiderados os pontos que apresentaram comportamento anômalo, como aumento de massa ou redução abrupta da temperatura, por se configurarem como fontes de erro experimental. Para a avaliação da decomposição térmica das amostras, delimitou-se a região de pirólise ativa, a qual foi subdividida em intervalos de conversão α . A fração de conversão foi calculada conforme apresentado na Equação 2:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_i)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (2)$$

Em que m_0 representa a massa inicial da amostra, m_i corresponde à massa da amostra em um dado instante durante a análise, e m_∞ é a massa final remanescente ao término da região de pirólise [31].

Na análise cinética, a taxa de conversão do estado sólido em matéria volátil, representada por $(d\alpha/dT)$, é expressa como o produto de duas funções independentes: a

constante de velocidade da reação, que depende da temperatura e é comumente descrita pela equação de Arrhenius, e a função que representa o modelo de avanço da reação. Esta última é frequentemente expressa em função de $\beta = dT/dt$ (taxa de aquecimento, em K/s). Ao combinar essas duas expressões, obtém-se a Equação 3, que descreve a taxa da reação global [28]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \times \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \times f(\alpha) \quad (3)$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E_a representa a energia de ativação, R é a constante universal dos gases, T corresponde à temperatura absoluta e $f(\alpha)$ define a função de modelo da reação. Ao integrar ambos os lados da Equação 3, obtém-se a Equação 4, a qual fornece a base para a aplicação dos métodos isoconversionais integrais na avaliação cinética do processo.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (4)$$

Sendo $g(\alpha)$ a forma integral do modelo da reação, cuja resolução analítica não é viável para programas de aquecimento arbitrários, torna-se necessário o uso de aproximações empíricas, como $p(x)$, para viabilizar soluções matemáticas, em que a expressão x corresponde a E/RT [28]. Diversas aproximações têm sido propostas na literatura, destacando-se aquelas formuladas por Doyle, Murray e White, Starink e Tang, as quais fundamentam métodos isoconversionais amplamente utilizados na modelagem cinética, ao oferecerem soluções matemáticas práticas para essas integrações [29,32].

Método de Flynn-wall-Ozawa (FWO)

O método de FWO consiste em uma abordagem isoconversional integral de caráter linear, que utiliza as aproximações propostas por Doyle para a determinação da energia de ativação, conforme descrito por Santos e colaboradores (2023) [30]. Nesse método, os valores da energia de ativação são obtidos a partir da inclinação das retas geradas em diferentes frações de conversão para distintas taxas de aquecimento. A equação correspondente a esse procedimento está representada na Equação 5:

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (5)$$

Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Considerando que a aproximação da integral de temperatura no método FWO pode conduzir a estimativas imprecisas da energia de ativação aparente E_α , uma formulação mais precisa foi desenvolvida, resultando em uma nova equação, amplamente conhecida como Equação de Kissinger-Akahira-Sunose, conforme apresentada por Sun e colaboradores (2024) [33]. Essa equação é expressa na Equação 6:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (6)$$

Onde a E_α é obtida a partir da inclinação da linha igual a $(-E_\alpha/T)$ para o gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ versus o inverso da temperatura em diferentes taxas de aquecimento β .

Método de Starink (STK)

O método isoconversional de KAS representa um aprimoramento significativo na estimativa da energia de ativação E_α quando comparado ao método de FWO. Essa superioridade está associada ao fato de que o KAS utiliza uma aproximação da integral de temperatura mais precisa que a adotada pelo FWO, reduzindo o erro associado à simplificação da função exponencial de Arrhenius.

Apesar desse avanço, valores ainda mais confiáveis de E_α podem ser obtidos por meio do método isoconversional de STK. Essa abordagem refina ainda mais a aproximação matemática da integral de temperatura, apresentando uma formulação que minimiza o desvio sistemático observado nos métodos anteriores, especialmente em faixas de conversão intermediárias. No método de STK, a energia de ativação é determinada pela inclinação da reta obtida a partir de gráficos construídos para diferentes frações de conversão, considerando múltiplas taxas de aquecimento [32]. A equação correspondente a esse modelo está expressa na Equação 7.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1,92}}\right) = \text{const} - 1,0008 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (7)$$

Método de Vyazovkin (VYZ)

O método isoconversional integral não linear proposto por Vyazovkin baseia-se no princípio de que, para uma fração de conversão constante, a taxa do processo depende exclusivamente da temperatura. A partir desse pressuposto, e considerando uma série de experimentos conduzidos sob diferentes taxas de aquecimento, a energia de ativação (E_α) pode ser estimada por meio da minimização de uma função de erro, apresentada na Equação 8 [28]:

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i} \quad (8)$$

Onde a integral da temperatura dada pela Equação 9 é resolvida numericamente:

$$I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_a} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (9)$$

A minimização é repetida para cada valor de α para obter uma dependência de E_α em α .

3.2.8. Mecanismo da Reação usando o método de master-plot

Os modelos cinéticos de reação descrevem quantitativamente a dependência entre a taxa de conversão ($d\alpha/dT$) e a fração convertida (α), por meio de uma função matemática na qual α é a variável principal.

No contexto da pirólise térmica, que consiste na decomposição de materiais em atmosfera inerte, sem presença de agentes oxidantes, o processo é amplamente reconhecido como pertencente à classe de reações desaceleradas. Para esse tipo de comportamento, modelos adequados para a função $f(\alpha)$ incluem aqueles baseados em mecanismos difusivos, modelos de contração geométrica e modelos de ordem de reação [34].

A seleção do modelo cinético mais representativo pode ser realizada por meio do método de *master plot* generalizado, uma abordagem que compara perfis experimentais com funções teóricas padronizadas. Esse método permite identificar o mecanismo de decomposição predominante com base em dados de análises termogravimétricas (TG), considerando as taxas de aquecimento aplicadas, o perfil térmico de degradação e a energia de ativação média estimada [35].

A equação correspondente ao modelo cinético identificado é apresentada como Equação 10:

$$\lambda(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha)_{0,5}} = \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0,5}} \frac{\exp(E/RT)}{\exp(E/RT_{0,5})} \quad (10)$$

Onde $(d\alpha/dt)_{0,5}$ e $T_{0,5}$ são a taxa de conversão e a temperatura no ponto de conversão α igual a 0,5, R representa a constante do gás, e E é o valor médio da energia de ativação do modelo de pirólise de biomassa lignocelulósica [36].

Os mecanismos teóricos de método de *master plot* estão organizados em cinco categorias principais: Fn, que descreve a degradação controlada pela fração de material não convertido; Dn, que corresponde a processos limitados pela difusão dos produtos gasosos através da matriz sólida; Pn, que descreve a formação inicial de núcleos responsáveis por iniciar a reação; An, que representa a formação e o crescimento desses núcleos até a conversão completa do material; e Rn, que se refere à decomposição progressiva da superfície em direção ao interior da partícula [6,32].

3.2.9. Fator pré-exponencial (A)

Como os métodos isoconversionais não fornecem estimativas precisas para o fator pré-exponencial (A) nem para o mecanismo reacional, Kissinger propôs uma abordagem alternativa capaz de calcular simultaneamente A e a energia de ativação (E_a). Essa metodologia baseia-se na temperatura correspondente ao pico da taxa de decomposição, obtida a partir do gráfico de DTG (Derivada Termogravimétrica), conforme apresentado por [37]. A equação associada a esse método está expressa na Equação 11:

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_{max}}\right)}{RT_{max}^2} \quad (11)$$

Onde, o subscrito *max* denota os valores relacionados com o máximo da curva cinética diferencial obtida a uma dada taxa de aquecimento [28].

3.2.10. Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica do processo de pirólise foi realizada a partir dos parâmetros cinéticos aparentes obtidos por modelos isoconversionais, com o objetivo de avaliar as variações de entalpia de ativação (ΔH), energia livre de Gibbs de ativação (ΔG) e

entropia de ativação (ΔS) associadas ao processo reacional. Esses parâmetros foram determinados com base em relações termodinâmicas amplamente empregadas na literatura para a análise de processos termoquímicos, a partir dos valores de energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e de uma temperatura característica do processo.

Inicialmente, os parâmetros termodinâmicos foram estimados por meio da abordagem termodinâmica convencional, na qual a temperatura característica é assumida como a temperatura de pico T_p , correspondente à máxima taxa de decomposição obtida a partir das curvas DTG. Nessa abordagem, as variações de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia de ativação foram calculadas de acordo com as Equações 12 a 14 [29].

$$\Delta H = E_a - RT_p \quad (12)$$

$$\Delta G = E_a + RT_p \ln \left(\frac{k_B T_p}{hA} \right) \quad (13)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_p} \quad (14)$$

Nas quais R representa a constante universal dos gases $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, k_B a constante de Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h a constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$) e T_p a temperatura de pico do processo. Apesar de amplamente utilizada, essa metodologia apresenta limitações quando aplicada a sistemas heterogêneos e multietapas, como a pirólise de biomassa, uma vez que considera uma única temperatura característica para representar todo o processo reacional [25].

Considerando essas limitações, os parâmetros termodinâmicos também foram determinados por meio do modelo termodinâmico efetivo, proposto recentemente na literatura como uma alternativa mais adequada para descrever processos complexos. Nessa abordagem, a temperatura de pico T_p é substituída pela temperatura dependente da conversão T_α , extraída diretamente das curvas TG para cada grau de conversão, permitindo representar de forma mais realista a progressão do processo reacional. Assim, as variações de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia de ativação passam a ser calculadas em função de E_a , A_α e T_α , conforme as Equações 15 a 17 sugeridas por Zhang e colaboradores (2023) [25] para o modelo efetivo.

$$\Delta H_{\alpha} = E_{\alpha} - RT_{\alpha} \quad (15)$$

$$\Delta G_{\alpha} = E_{\alpha} + RT_{\alpha} \ln \left(\frac{k_B T_{\alpha}}{h A_{\alpha}} \right) \quad (16)$$

$$\Delta S_{\alpha} = R \left[\ln \left(\frac{A_{\alpha} h}{k_B T_{\alpha}} \right) - 1 \right] \quad (17)$$

Para a aplicação do modelo termodinâmico efetivo, foram adotados os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos pelo método isoconversional de Vyazovkin, em consonância com recomendações recentes que apontam esse modelo como um dos mais robustos para sistemas termoquímicos complexos [25,38]. As temperaturas T_{α} foram determinadas para cinco taxas de aquecimento distintas, permitindo a obtenção de parâmetros termodinâmicos dependentes do grau de conversão e fornecendo uma interpretação mais consistente das variações energéticas, da espontaneidade e do grau de organização molecular ao longo do processo de pirólise.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Caracterização Físico-Química das matérias-primas

Foram realizadas análises imediata e elementar, além da determinação do poder calorífico superior (PCS), a fim de identificar as principais propriedades das amostras e compreender seu desempenho em processos de conversão termoquímica. Esses parâmetros permitem avaliar a qualidade energética tanto da resina quanto dos triterpenos isolados, além de fornecer uma base comparativa com outras biomassas e derivados com relevância para a produção de bioenergia. Os resultados obtidos estão organizados na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização Físico-química da resina breu branco e α e β -amirina

Parâmetro determinado	Amostra	
Análise imediata (%)	RBB	ABA
Umidade	3,81±0,07	0,53±0,00
Matéria Volátil	93,23±0,05	99,29±0,00
Cinzas	0,20±0,00	0,15±0,02
Carbono fixo	2,76±0,10	0,03±0,01
Análise elementar (%)		
Carbono Total	73,92±0,00	49,83±0,00
Enxofre Total	0,31±0,00	0,21±0,00
Análise calorimétrica		
PCS (MJ kg ⁻¹)	15,50±0,03	15,49±0,00

3.3.1.1. Análise imediata e elementar

A análise imediata constitui uma etapa fundamental na avaliação energética de biomassas, pois permite identificar parâmetros como umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, diretamente relacionados ao desempenho em processos de conversão termoquímica. No caso do teor de umidade, verificou-se que a resina breu branco (RBB) apresentou 3,81%, enquanto a mistura alfa e beta amirina (ABA) apresentou 0,53%. Embora distintos, ambos os valores permanecem bem abaixo do limite de 10% amplamente citado na literatura como adequado para aplicações energéticas. Esse resultado é particularmente relevante, já que baixos teores de umidade reduzem a demanda energética para a secagem, aumentam a eficiência global da conversão e favorecem maior estabilidade nos processos de combustão

e pirólise [39]. Dessa forma, tanto a resina quanto a amirira demonstram características promissoras para o aproveitamento energético.

O teor de matéria volátil corresponde à fração de compostos orgânicos termicamente instáveis, cuja degradação favorece a formação de produtos energéticos como bio-óleo e gás de síntese. As amostras apresentaram valores elevados, com 93,23% para a RBB e 99,29% para a ABA, indicando elevado potencial energético. Durante a degradação térmica, esses compostos são liberados em temperaturas relativamente baixas, contribuindo de forma significativa para a eficiência dos processos de conversão [40,41].

A literatura ressalta que altos teores de matéria volátil estão associados à maior geração de gases e líquidos durante a pirólise, aspecto fundamental na valorização energética de biomassas e resinas. No caso da resina breu branco e das amirinas, essa característica está relacionada à sua composição rica em triterpenos voláteis. Asteggiano e colaboradores (2021) [10] caracterizaram a resina de *Protium heptaphyllum* e destacaram a presença de compostos voláteis e não voláteis. Embora valores exatos para amirinas puras ainda sejam escassos, estudos indicam que sua degradação térmica ocorre em temperaturas relativamente baixas, liberando compostos voláteis de elevado valor energético [11].

A análise do teor de cinzas revelou valores de 0,20% para a RBB e 0,15% para a ABA, indicando uma concentração mínima de material inorgânico em ambas as amostras. A presença reduzida de cinzas é um atributo altamente desejável em processos termoquímicos, como pirólise e gaseificação, uma vez que mitiga desafios operacionais, incluindo a formação de incrustações em reatores e corrosão. Adicionalmente, um baixo teor de cinzas é fundamental para maximizar o potencial energético do material, considerando que os componentes inorgânicos são incombustíveis e sua elevada proporção pode comprometer o poder calorífico [42].

Os teores de carbono fixo determinados para a RBB e a ABA foram de 2,76% e 0,03%, respectivamente, valores coerentes com os altos teores de matéria volátil observados (93,23% e 99,29%). O carbono fixo representa a fração sólida carbonácea remanescente após a volatilização dos constituintes orgânicos, estando diretamente associado à estabilidade térmica e ao potencial de formação de biochar [43]. A reduzida proporção dessa fração em ambas as amostras indica que a maior parte da massa é convertida em produtos gasosos e líquidos durante a pirólise, conforme mostrado pelos valores de material volátil verificados,

característica vantajosa em aplicações que visam à geração de combustíveis de alto valor, como bio-óleo e gás de síntese [40].

Essa distribuição entre frações voláteis e fixas reflete-se nos resultados da análise elementar, em que a RBB apresentou maior teor de carbono total (73,92%) em comparação à ABA (49,83%). Embora ambas sejam altamente voláteis, a maior proporção de carbono fixo na RBB assegura maior retenção de carbono na matriz sólida, contribuindo para sua maior estabilidade térmica e rendimento em biochar. Já a ABA, composta quase integralmente por frações voláteis, apresenta menor carbono total e reduzida capacidade de formar resíduos carbonosos, o que a torna mais adequada a processos voltados à produção de gases e vapores. Resultados semelhantes foram observados em estudos com outras biomassas amazônicas, como *Tachigali vulgaris* [44], evidenciando que a distribuição do carbono entre as frações sólida e volátil exerce influência direta sobre o desempenho energético e o rendimento dos produtos obtidos por conversão termoquímica.

Os teores de enxofre total determinados foram de 0,31% para a RBB e 0,21% para a ABA, valores notavelmente baixos em comparação aos combustíveis fósseis convencionais, que geralmente apresentam concentrações muito superiores [45]. Essa característica confere às amostras uma vantagem ambiental significativa, pois a reduzida presença de enxofre minimiza a formação de óxidos de enxofre (SO_x) durante processos termoquímicos, como a combustão e a pirólise. A baixa emissão potencial desses compostos contribui para reduzir impactos atmosféricos e problemas associados à acidificação, reforçando a adequação dessas biomassas como alternativas mais limpas para conversão energética.

3.3.1.2. Poder calorífico (PCS)

A determinação do PCS permitiu avaliar o potencial energético da amostra RBB e da ABA, ambas de natureza resinosa e não lignocelulósica. Os valores obtidos foram de 15,50 MJ kg⁻¹ para a RBB e 15,49 MJ kg⁻¹ para a ABA. A semelhança entre os resultados indica que os constituintes orgânicos majoritários, compostos predominantemente por triterpenos e óleos essenciais, contribuem de forma equivalente para a densidade energética das amostras. Essa composição química, rica em ligações C-H e C-C, é responsável pela liberação de energia durante a degradação térmica, justificando os valores de PCS observados. Embora estruturalmente distintos de biomassas vegetais convencionais, os valores de PCS determinados para esses compostos resinosos são comparáveis aos de

materiais lignocelulósicos. Ningsih e colaboradores (2023) [46] reportaram valores de 16,21 MJ kg⁻¹ para biomassas agrícolas e florestais, enquanto resíduos de banana apresentaram 14,94 MJ kg⁻¹. Assim, o PCS da amostra RBB e da ABA situa-se em uma faixa intermediária, confirmando seu potencial para conversão energética via processos termoquímicos.

Ainda que inferiores aos valores registrados para resinas naturais de coníferas, que atingem cerca de 38 a 39 MJ kg⁻¹ [47], os valores obtidos permanecem próximos aos de carvões minerais de baixo teor energético, entre 18 e 20 MJ kg⁻¹. Essa relação evidencia a viabilidade do aproveitamento energético desses compostos, considerando sua origem renovável e composição química rica em constituintes voláteis e triterpênicos, os quais favorecem a liberação de energia durante a pirólise e a combustão.

3.3.2. Caracterização molecular e estrutural por FTIR-ATR e Raman

A caracterização espectroscópica por FTIR e Raman da RBB e da ABA fornece informações complementares sobre a natureza química e estrutural dos materiais, permitindo identificar os principais grupos funcionais e o tipo de organização molecular predominante. De modo geral, ambas as amostras apresentam uma assinatura espectroscópica dominada por ligações alifáticas, característica de sistemas terpênicos e triterpênicos, sem evidências de organização carbônica condensada, conforme ilustrado na Figura 13(a,b). Um resumo dos principais grupos funcionais identificados encontra-se nos apêndices (Tabela A4).

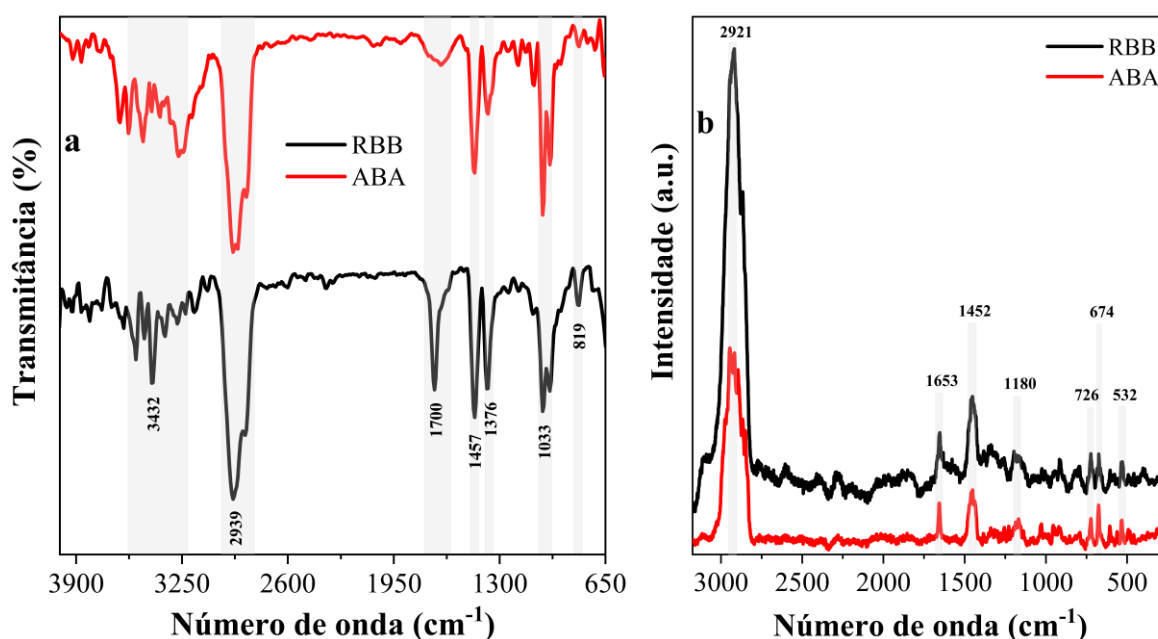


Figura 13. Espetros de FTIR (a) e RAMAN (b) das amostras de RBB e ABA

Os espectros de FTIR das duas amostras são marcados por bandas intensas na região de 3000 a 2800 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C–H de grupos CH_2 e CH_3 [48], confirmando a elevada contribuição de cadeias e anéis alifáticos. Essa região é típica de compostos terpênicos e triterpênicos e indica uma matriz rica em hidrocarbonetos saturados [11]. A presença de uma banda larga entre 3600 e 3200 cm^{-1} , associada ao estiramento O–H, é mais bem definida na α β -amirina, refletindo a presença do grupo hidroxila alcoólico característico desse triterpeno. Na resina de breu branco, a maior largura dessa banda sugere a coexistência de diferentes ambientes químicos contendo hidroxilas, o que é compatível com a maior complexidade composicional da matriz resinosa [49].

Na região de 1700 a 1600 cm^{-1} não são observadas bandas carbonílicas intensas em nenhuma das amostras, indicando baixo grau de oxidação. Esse comportamento está de acordo com a estrutura predominantemente alcoólica da α β -amirina e sugere que frações triterpênicas pouco oxigenadas constituem componentes relevantes da resina de breu branco. As bandas observadas entre 1500 e 1300 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares de CH_2 e CH_3 , reforçando a elevada densidade de grupos metilados em ambos os sistemas. Já os sinais na faixa de 1250 a 1000 cm^{-1} estão associados a estiramentos C–O e vibrações do esqueleto C–C, sendo mais bem definidos na amostra ABA, o que reflete sua maior homogeneidade estrutural em comparação à resina natural [49,50].

Os espectros Raman corroboram as observações obtidas por FTIR. Ambos são caracterizados por uma banda dominante entre 3000 e 2800 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos C–H alifáticos, confirmando a predominância de estruturas saturadas ricas em grupos metilados. Bandas adicionais na região de 1500 a 1300 cm^{-1} , associadas às deformações de CH_2 e CH_3 e às vibrações do esqueleto carbônico, reforçam essa interpretação. A ausência das bandas D e G, tipicamente associadas a materiais carbonáceos com organização grafítica ou aromática condensada, indica que os espectros Raman são governados por vibrações moleculares de compostos orgânicos discretos, sem evidência de domínios aromáticos extensos ou carbono estruturalmente ordenado [51].

De forma integrada, os resultados de FTIR e Raman demonstram que tanto a RBB quanto a ABA apresentam uma composição molecular dominada por ligações alifáticas C–H e grupos hidroxila, típicas de sistemas terpênicos e triterpênicos pouco oxidados [11,52]. As diferenças observadas entre as amostras refletem principalmente a maior heterogeneidade composicional da resina natural em relação ao composto isolado. Essa

assinatura química tem influência no comportamento térmico desses materiais em processos de conversão termoquímica, uma vez que estruturas alifáticas pouco oxidadas tendem a apresentar elevada liberação de voláteis e decomposição em faixas de temperatura características de terpenos e triterpenos [27,49].

3.3.3. Caracterização morfológica por MEV

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura evidenciam diferenças morfológicas significativas entre as amostras RBB e de ABA, refletindo o grau de complexidade de suas composições químicas, conforme ilustrado na Figura 14(a-f).

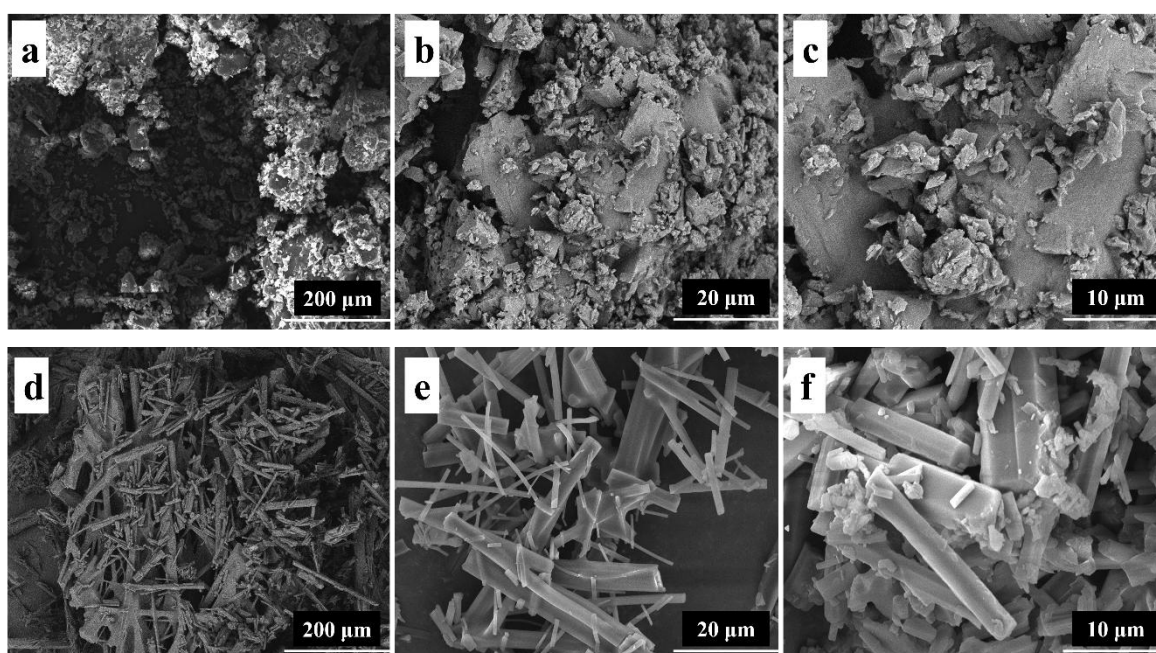


Figura 14. Micrografias das amostras de RBB (a-c) e da ABA (d-f)

O RBB [Figura 14(a-c)] apresenta uma morfologia heterogênea, composta por partículas de tamanhos e formatos variados, intensamente aglomeradas e com superfícies irregulares, sem orientação preferencial ou organização estrutural definida. Esse comportamento é característico de materiais resinosos naturais de composição multicomponente, nos quais diferentes constituintes orgânicos coexistem de forma desordenada no estado sólido [52]. A presença simultânea de regiões mais compactas e áreas fragmentadas no RBB indica variações no empacotamento estrutural, associadas à superposição de diferentes espécies químicas, reforçando a ausência de uma fase dominante capaz de induzir organização cristalina [53]. Assim, a morfologia observada fornece suporte estrutural para a identificação do RBB como um material quimicamente complexo, mesmo

sendo triterpenos seus constituintes majoritários, corroborando com a banda larga pouco definida observada entre 3600 e 3200 cm^{-1} dos espectros de FTIR [17].

Em contraste, a amostra de ABA [Figura 14(d-f)] apresenta uma morfologia significativamente mais homogênea e organizada, com predominância de partículas alongadas, de aspecto prismático ou acicular, exibindo contornos regulares e faces bem definidas [10]. Esse padrão morfológico sugere maior uniformidade no empacotamento molecular e está associado a materiais de composição química mais bem definida, nos quais um constituinte majoritário favorece a formação de uma fase estrutural organizada, com aspecto cristalino. A repetição consistente desse padrão ao longo das micrografias indica a presença de uma organização estrutural dominante, compatível com a natureza de um composto triterpênico relativamente puro [11,20].

3.3.4. Comportamento térmico e produtos de degradação

O comportamento térmico da RBB e da mistura de ABA foi investigado por análises termogravimétricas sob cinco taxas de aquecimento distintas (2,5; 5; 10; 15 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$), permitindo avaliar tanto a estabilidade térmica quanto a complexidade dos processos de degradação envolvidos. Os perfis de perda de massa (TG), as curvas derivadas (DTG) e a evolução do grau de conversão (α) em função da temperatura estão apresentados na Figura 15(a–f).

Para ambas as amostras, o aumento da taxa de aquecimento promoveu o deslocamento sistemático das curvas TG e DTG para temperaturas mais elevadas, assim como do pico de máxima taxa de degradação (T_{max}) [54]. Esse fenômeno, conhecido como atraso térmico, está associado às limitações na transferência de calor e na difusão de produtos voláteis durante aquecimentos mais rápidos, exigindo temperaturas aparentes mais elevadas para a iniciação e o avanço das reações de decomposição. Esse comportamento é amplamente reportado para materiais orgânicos complexos e resinas naturais, incluindo sistemas terpênicos e poliméricos [55].

As curvas TG e DTG da RBB [Figura 15(a,b)] revelam um processo de degradação dominado por um estágio principal concentrado entre aproximadamente 240,0 e 455,0 $^{\circ}\text{C}$, responsável por cerca de 89,9% da perda de massa total. Esse evento corresponde à decomposição térmica dos constituintes majoritários da resina, sobretudo triterpenos do tipo α - e β -amirina, conforme indicado pela caracterização espectroscópica por FTIR e Raman, que evidenciou a predominância de estruturas alifáticas ricas em grupos metilados

e hidroxilas alcoólicas. A elevada intensidade e a concentração desse estágio confirmam o caráter altamente volátil da matriz resinosa, em contraste com biomassas lignocelulósicas, nas quais a degradação costuma ocorrer de forma mais distribuída entre diferentes frações estruturais.

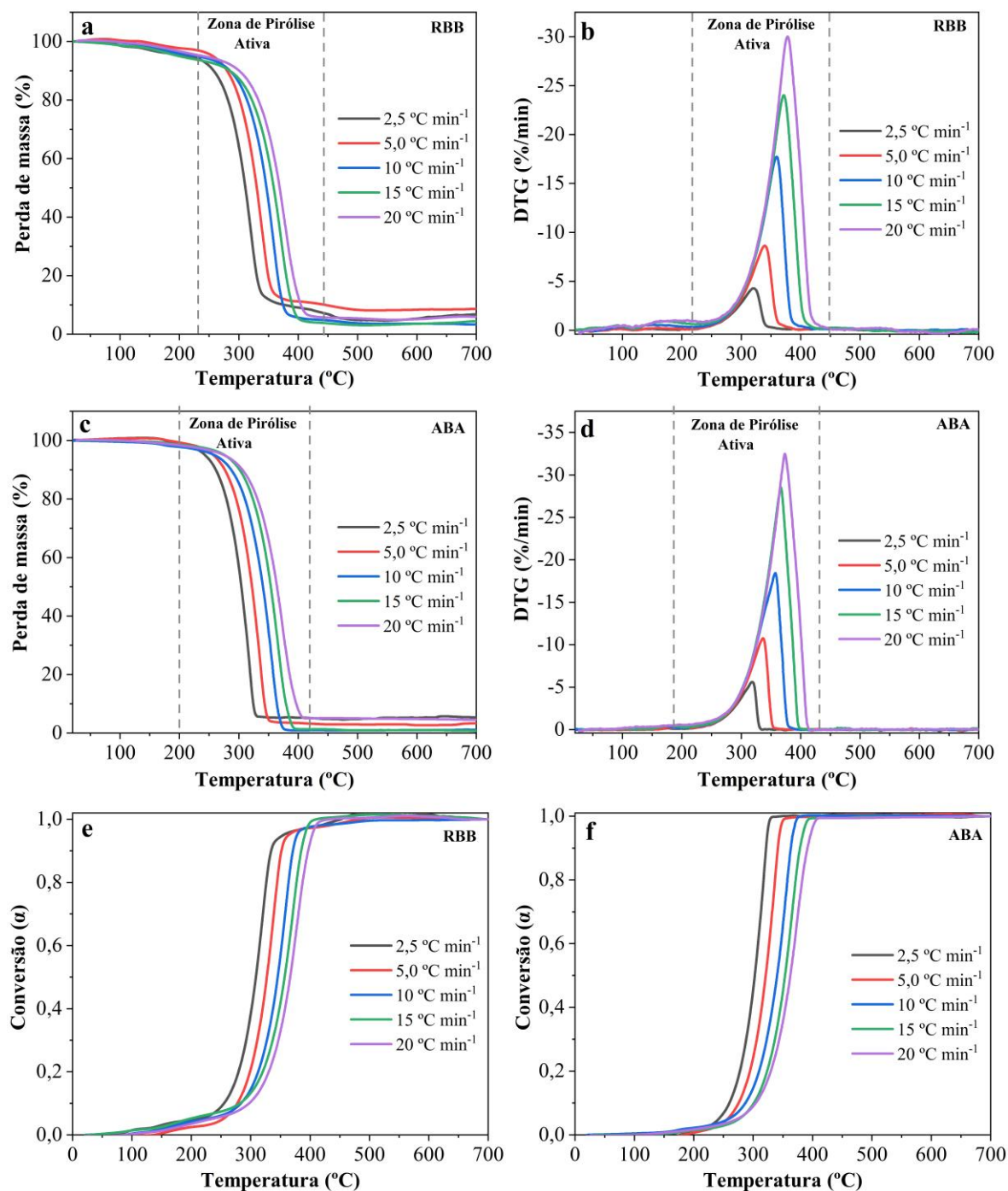


Figura 15. Curvas TG e DTG para as amostras de RBB (a,b), ABA (c,d) e a variação das curvas de conversão com a temperatura nas taxas de aquecimento 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C min⁻¹ (e,f)

Além do evento principal, observam-se dois processos secundários. O primeiro ocorre abaixo de 200,0 °C e está associado a uma perda média de massa de aproximadamente 4,3%, atribuída majoritariamente à eliminação de umidade fisicamente adsorvida e à volatilização de compostos de baixa massa molar. Essa interpretação é corroborada pela análise imediata, que indicou teor de umidade de 3,8%, sugerindo que a contribuição desse estágio está predominantemente relacionada à desidratação. O segundo processo secundário é observado acima de 450,0 °C e corresponde a uma perda adicional de cerca de 3,4%, atribuída à decomposição residual e a rearranjos térmicos de fragmentos orgânicos mais estáveis, formados após a volatilização das frações terpênicas principais [54].

Quando comparada a outras resinas naturais descritas na literatura, como resíduos de pinheiro [56] e agulhas de coníferas [57], a RBB apresenta um comportamento distinto, caracterizado por uma volatilização fortemente concentrada em um único estágio térmico. Enquanto resinas lignocelulósicas exibem perdas de massa mais equilibradas entre desvolatilização, decomposição estrutural e carbonização residual, a RBB mostra uma decomposição quase integral associada às frações terpênicas, preservando apenas uma pequena fração residual de maior estabilidade térmica. Esse comportamento reflete sua natureza resinóide, rica em compostos orgânicos discretos, com limitada formação de carbono fixo [58].

As curvas TG e DTG da α - e β -amirina [Figura 15(c,d)] exibem um perfil ainda mais concentrado, com um único evento dominante de perda de massa entre aproximadamente 200 e 420 °C, resultando em conversão global superior a 98,62%. O pico DTG bem definido indica um processo de devolatilização rápido e homogêneo, governado principalmente por clivagens C–C, craqueamento térmico e reações de desidrogenação, típicas da decomposição de triterpenos isolados [59]. Esses resultados estão em excelente concordância com estudos prévios, que reportam perdas de massa praticamente completas para a α - e β -amirina sob condições semelhantes, confirmando sua elevada volatilidade e simplicidade estrutural [11].

A comparação direta entre as amostras evidencia diferenças importantes na reatividade e na complexidade térmica. A RBB apresenta início de conversão em temperaturas ligeiramente mais elevadas e uma faixa de degradação mais ampla em relação à ABA, refletindo a presença de constituintes minoritários mais estáveis, como diterpenos, esteróis e compostos oxigenados, previamente identificados na literatura para essa resina

natural [10,60]. Esse comportamento é compatível com a natureza estruturalmente heterogênea e multicomponente evidenciada pelas micrografias, na qual diferentes frações orgânicas degradam em intervalos de temperatura parcialmente distintos, refletindo-se no alargamento da faixa de conversão e na pequena fração residual observada em temperaturas mais elevadas. Em contraste, a ABA exibe curvas de conversão mais estreitas e sobrepostas, indicando um processo térmico mais uniforme e praticamente monofásico, compatível com sua composição essencialmente pura [61], em consonância com a maior uniformidade estrutural observada para essa amostra.

A evolução do grau de conversão em função da temperatura [Figura 15(e,f)] reforça essas interpretações. Para ambas as amostras, a conversão ocorre de forma rápida e concentrada, em consonância com o caráter monomodal observado nas curvas DTG [16,62]. No entanto, o leve alargamento da faixa de conversão da RBB em comparação com a α - β -amirina indica uma decomposição menos homogênea, diretamente relacionada à heterogeneidade estrutural de sua matriz resinosa [10]. Esse comportamento tem implicações diretas para a análise cinética subsequente, uma vez que sugere a coexistência de múltiplos estágios de degradação associados a diferentes frações químicas, especialmente no caso da resina de breu branco [60].

3.3.5. Termogravimetria acoplada ao espectrômetro de massas (TG-MS)

A análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS) foi utilizada para investigar qualitativamente as espécies gasosas liberadas durante a decomposição térmica da RBB e da ABA, permitindo correlacionar os eventos observados nas curvas TG/DTG com possíveis vias de reação. A emissão dos fragmentos foi predominantemente detectada entre 200 e 450 °C, faixa correspondente à zona de pirólise ativa, onde ocorre a maior perda de massa das amostras. Os sinais monitorados e seus perfis de intensidade em função da temperatura são apresentados na Figura 16(a–f) e na Figura A1(a–f), com as principais atribuições resumidas na Tabela 7.

Tabela 7. Fragmentos iônicos possíveis das emissões gasosas para as amostras RBB e ABA

Massa/carga (m/z)	Possíveis fragmentos/moléculas	RBB	ABA
12	C	X	X
15	CH ₃ ⁺	X	X
16	CH ₄	X	—
18	H ₂ O	X	X
26	C ₂ H ₂	X	—
30	C ₂ H ₆ , CH ₃ NH ou HCHO	X	X
46	C ₂ H ₅ OH, HCOOH ou NO ₂	—	X
53	C ₄ H ₅ ⁺	—	X
55	C ₃ H ₃ O ⁺ , C ₄ H ₇ ⁺	—	X
57	C ₄ H ₉	—	X
60	CH ₄ CO ₂ , COS ou CH ₃ COOH	X	X
66	SO ₂ ou C ₅ H ₆ ⁺	X	—
74	C ₄ H ₁₀ O, C ₃ H ₆ O ₂	—	X
81	C ₅ H ₅ O ⁺ , C ₆ H ₉ ⁺	—	X

De modo geral, os fragmentos observados refletem processos típicos de degradação térmica de sistemas terpênicos e triterpênicos, incluindo clivagens C–C, desidrogenação, craqueamento de cadeias laterais e rearranjos secundários. Considerando a natureza do TG-MS, as atribuições baseiam-se na compatibilidade dos valores de m/z com classes de fragmentos e vias de reação plausíveis, reconhecendo-se a possibilidade de sobreposição entre diferentes espécies.

Fragmentos de baixo peso molecular, como m/z 12 e 15, foram detectados em ambas as amostras e estão associados à fragmentação extensiva de estruturas alifáticas, indicando degradação avançada da matriz orgânica. O sinal em m/z 15, atribuído ao radical metil (CH₃⁺) [63], apresentou maior intensidade relativa na ABA, coerente com a elevada densidade de grupos metilados do núcleo triterpênico, enquanto na RBB esse fragmento reflete a contribuição de diferentes constituintes terpênicos da matriz resinosa [64].

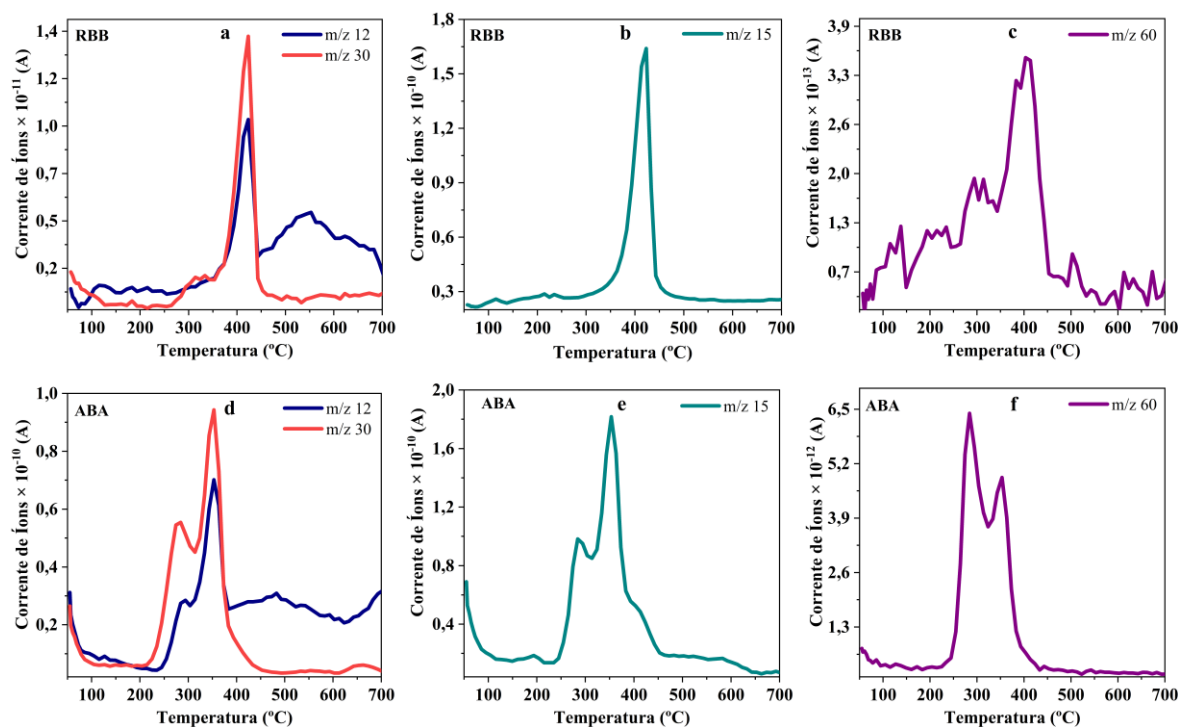


Figura 16. Perfis térmicos dos sinais de m/z obtidos por TG-MS para as amostras RBB e ABA

O fragmento em m/z 30 foi detectado em ambas as amostras e é compatível com a liberação de espécies oxigenadas leves, como formaldeído, embora contribuições de hidrocarbonetos de baixa massa molecular não possam ser descartadas. Esse sinal é coerente com os resultados de FTIR e Raman, que indicaram a presença de grupos hidroxila e ligações C–O em frações terpênicas e triterpênicas pouco oxidadas [55]. Adicionalmente, os baixos teores de enxofre total (0,31% para a RBB e 0,21% para a ABA) indicam que o oxigênio é o principal heteroátomo envolvido na formação desses voláteis, sugerindo que a emissão de m/z 30 decorre de reações secundárias de clivagem e rearranjo de grupos oxigenados durante os estágios intermediários da pirólise, em concordância com os perfis TG/DTG.

Alguns sinais foram exclusivos da RBB, notadamente m/z 16, 26 e 66 [Figura A1(a,b,c)], emitidos principalmente entre 350 e 450 °C. Esses fragmentos estão associados à liberação de espécies gasosas leves e insaturadas, como CH_4^+ , C_2H_2^+ e C_5H_6^+ , resultantes de reações secundárias de craqueamento, desidrogenação e possível aromatização parcial [65]. A ocorrência desses sinais apenas na RBB sugere a contribuição de frações minoritárias estruturalmente mais complexas, como diterpenos e outros terpenoides presentes na matriz resinosa, que seguem rotas de degradação distintas daquelas observadas para a ABA [11,27]. Em contraste, a ausência desses fragmentos na ABA indica que o núcleo triterpênico mais

homogêneo e estável da amirina se decompõe predominantemente por rotas diretas de volatilização, com menor formação de intermediários leves.

No caso da ABA, foram observados fragmentos adicionais em m/z 46, 53, 55 e 57 [Figura A1(d,e)], liberados principalmente entre 250 e 400 °C. Esses sinais são característicos de fragmentos alquila e alquênica de baixo peso molecular, como $C_4H_5^+$, $C_4H_7^+$ e $C_4H_9^+$, resultantes da clivagem de cadeias laterais e rearranjos dos grupos isoprênicos que compõem a estrutura triterpênica [11,27]. O sinal em m/z 46 pode estar relacionado a espécies oxigenadas leves ou a fragmentos derivados de aldeídos de baixa massa molar, formados por reações secundárias envolvendo grupos hidroxila. A emissão conjunta desses fragmentos indica que, na ABA, a degradação térmica envolve etapas bem definidas de clivagem de substituintes alquílicos e desidrogenação progressiva [56,66]. O fragmento em m/z 60, detectado em ambas as amostras, é compatível com a formação de espécies oxigenadas leves e indica a participação de grupos funcionais contendo oxigênio nos estágios intermediários da pirólise [65].

Adicionalmente, a ABA apresentou sinais exclusivos em m/z 74 e 81, emitidos entre 300 e 400 °C. Esses fragmentos podem ser associados a íons derivados de unidades isoprenoídicas e espécies oxigenadas de maior massa relativa, resultantes de rotas específicas de fragmentação do triterpeno isolado [11]. A ocorrência desses sinais sugere que a configuração estrutural da ABA, com grupos funcionais mais acessíveis, favorece clivagens seletivas e rearranjos que não são predominantes na RBB [27,58]. Na resina, por outro lado, os grupos oxigenados encontram-se inseridos em uma matriz mais heterogênea e estruturalmente complexa, o que pode dificultar a formação desses fragmentos específicos [61].

3.3.6. Estudo cinético da decomposição térmica

O estudo cinético da decomposição térmica da RBB e da ABA foi conduzido com base em métodos isoconversionais, conforme as recomendações do ICTAC para a caracterização termocinética de materiais biogênicos e sistemas quimicamente complexos. Essa abordagem permite avaliar a variação dos parâmetros cinéticos ao longo do grau de conversão, sem a necessidade de assumir previamente um mecanismo reacional único, sendo particularmente adequada para sistemas cuja degradação ocorre por múltiplos processos sobrepostos. Foram aplicados os modelos de FWO, KAS e STK, baseados em aproximações lineares das equações cinéticas, bem como o método de VYZ, que emprega um tratamento

não linear ao minimizar diretamente o erro global entre as curvas experimentais obtidas em diferentes taxas de aquecimento. Essa característica torna o método de Vyazovkin particularmente robusto para sistemas complexos, sendo frequentemente considerado mais confiável do que as abordagens lineares quando múltiplos processos de degradação ocorrem de forma sobreposta ao longo da conversão. A análise foi restrita ao intervalo de conversão entre 0,10 e 0,90, em incrementos de 0,05, com o objetivo de excluir os efeitos associados à eliminação de umidade e concentrar a interpretação na etapa de pirólise ativa, procedimento amplamente recomendado na literatura para assegurar maior confiabilidade dos parâmetros cinéticos obtidos [67]. A comparação entre a RBB, uma matriz resinosa natural quimicamente heterogênea, e a ABA, um triterpeno isolado e estruturalmente bem definido, permite avaliar o impacto da complexidade composicional da resina sobre o comportamento cinético da decomposição térmica.

3.3.7. Energia de ativação

A Figura 17(a–f) ilustra as representações gráficas obtidas pela aplicação dos modelos isoconversionais de FWO, KAS e STK para a RBB e a ABA, nas quais as funções $\ln(\beta)$, $\ln(\beta/T^2)$ e $\ln(\beta/T^{1,92})$ são plotados em função de $1/T$ para diferentes graus de conversão. As inclinações dessas retas foram utilizadas para o cálculo da energia de ativação (E_a) em cada fração de conversão. Para ambas as amostras, observa-se um comportamento cinético global semelhante, evidenciado pelo padrão de ordenação e pela proximidade das retas associadas aos diferentes valores de α . Essa similaridade reflete a relação estrutural entre os materiais, uma vez que a matriz resinosa da RBB é majoritariamente composta por triterpenos do tipo α - e β -amirina, que também constituem a composição predominante da ABA.

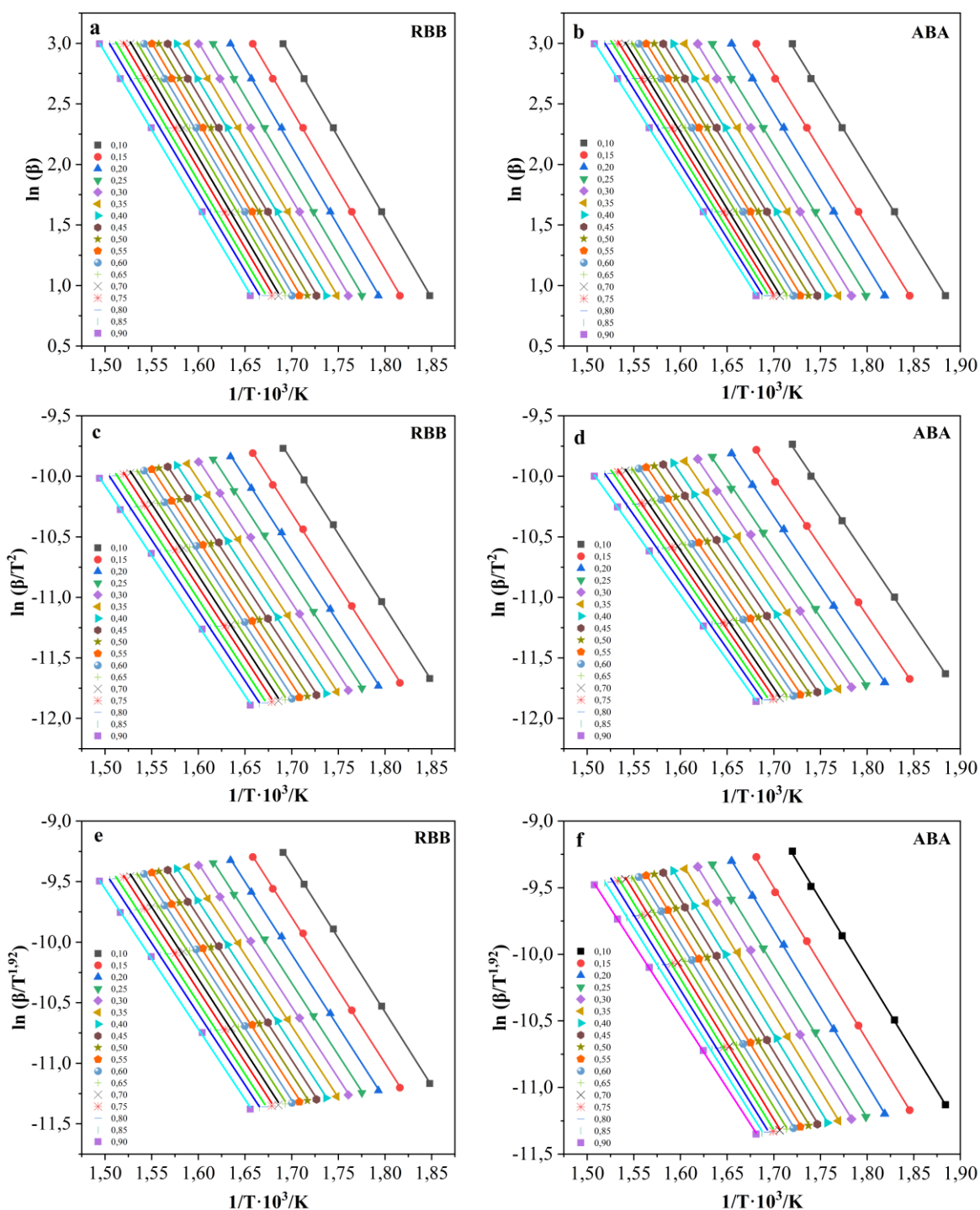


Figura 17. Energia de ativação de RBB e ABA determinada pela aplicação dos modelos de FWO (a,b), KAS (c,d) e STK (e,f), respectivamente.

Nas frações iniciais de conversão ($\alpha = 0,10-0,15$), observa-se maior dispersão entre as retas isoconversionais, indicando que a decomposição térmica nessa etapa é governada por processos de menor reatividade e maior sensibilidade às condições experimentais. Esse comportamento reflete a sobreposição de fenômenos iniciais, como a

eliminação residual de umidade e a degradação de constituintes termicamente menos estáveis, reforçando a inadequação de abordagens cinéticas de estágio único para essa faixa de conversão. Entre $\alpha = 0,20$ e $0,40$, verifica-se uma redução progressiva do espaçamento entre as retas, indicando a transição para um regime cinético mais homogêneo, dominado pela volatilização e clivagem térmica dos constituintes majoritários. Esse comportamento é consistente com a predominância de estruturas terpênicas identificadas por FTIR e Raman, cuja degradação ocorre em intervalos térmicos relativamente bem definidos. A partir de $\alpha = 0,45$ até o término da conversão, observa-se acentuada convergência das retas isoconversionais, particularmente para a ABA, indicando uma decomposição mais uniforme e controlada por processos cinéticos semelhantes. Essa elevada sobreposição reflete a maior homogeneidade estrutural da ABA, enquanto a dispersão ligeiramente maior observada para a RBB indica a influência residual de constituintes minoritários e de uma matriz estrutural mais complexa.

Essas diferenças são coerentes com a composição físico-química das amostras. A RBB apresenta maior teor de carbono total (73,92%) em comparação à ABA (49,83%), o que contribui para uma decomposição mais gradual e menos homogênea. Assim, os perfis isoconversionais evidenciam que a evolução cinética da decomposição térmica está diretamente relacionada à heterogeneidade estrutural e à distribuição dos constituintes orgânicos ao longo da conversão. Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos a partir das regressões lineares de cada modelo isoconversional, bem como os respectivos coeficientes de correlação (R^2), estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de energia de ativação (E_a) e coeficiente de correlação (R^2) determinados pelos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ para a amostra RBB e ABA.

RBB	FWO		KAS		STK		VYZ
α	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)	R^2	E_a (kJ mol ⁻¹)
0,10	104,81	0,9999	100,81	0,9998	101,19	0,9998	101,18
0,15	104,02	0,9998	99,81	0,9997	100,20	0,9997	100,20
0,20	103,64	0,9998	99,28	0,9996	99,67	0,9997	99,68
0,25	103,10	0,9997	98,61	0,9996	99,00	0,9996	99,02
0,30	102,55	0,9997	97,94	0,9995	98,34	0,9995	98,36
0,35	102,31	0,9998	97,62	0,9997	98,02	0,9997	98,04
0,40	102,44	0,9998	97,69	0,9998	98,09	0,9998	98,12
0,45	102,75	0,9997	97,95	0,9996	98,36	0,9996	98,39
0,50	103,01	0,9994	98,16	0,9992	98,57	0,9992	98,60
0,55	103,42	0,9995	98,55	0,9993	98,96	0,9993	98,99
0,60	103,33	0,9993	98,39	0,9990	98,81	0,9990	98,84
0,65	103,15	0,9991	98,16	0,9988	98,57	0,9988	98,61
0,70	103,30	0,9989	98,27	0,9985	98,68	0,9985	98,72
0,75	103,08	0,9991	98,00	0,9988	98,41	0,9988	98,45
0,80	102,64	0,9994	97,48	0,9992	97,90	0,9992	97,94
0,85	102,05	0,9998	96,82	0,9998	97,24	0,9998	97,29
0,90	101,30	0,9996	95,96	0,9995	96,38	0,9995	96,44
Média	102,99±0,79	0,9995	98,21±1,09	0,9994	98,61±1,08	0,9994	98,64±1,07
ABA							
0,10	99,23	0,9996	95,12	0,9996	95,49	0,9996	95,49
0,15	99,32	0,9997	95,01	0,9996	95,38	0,9996	95,40
0,20	100,20	0,9999	95,79	0,9998	96,17	0,9998	96,19
0,25	98,97	0,9996	94,38	0,9995	94,77	0,9995	94,80
0,30	99,36	0,9994	94,71	0,9992	95,10	0,9992	95,13
0,35	99,91	0,9998	95,21	0,9997	95,60	0,9997	95,63
0,40	99,40	0,9999	94,59	0,9998	94,99	0,9998	95,02
0,45	99,55	0,9997	94,69	0,9996	95,09	0,9996	95,13
0,50	99,23	0,9998	94,30	0,9996	94,70	0,9996	94,74
0,55	99,42	0,9998	94,44	0,9997	94,84	0,9997	94,89
0,60	99,26	0,9998	94,23	0,9997	94,63	0,9997	94,68
0,65	99,14	0,9998	94,05	0,9996	94,46	0,9996	94,51
0,70	99,58	0,9998	94,47	0,9997	94,88	0,9997	94,93
0,75	99,04	0,9994	93,85	0,9992	94,26	0,9992	94,32
0,80	98,44	0,9992	93,18	0,9990	93,60	0,9990	93,66
0,85	97,24	0,9997	91,87	0,9995	92,29	0,9996	92,36
0,90	94,85	0,9999	89,31	0,9999	89,73	0,9999	89,81
Média	98,95±1,23	0,9997	94,07±1,50	0,9996	94,47±1,49	0,9996	94,51±1,48

Conforme apresentado na Tabela 8, os valores de energia de ativação (E_a) determinados pelos diferentes modelos isoconversionais situam-se em faixas relativamente estreitas para ambas as amostras, com magnitudes moderadas e boa concordância entre os métodos. Para a RBB, os valores de E_a variaram aproximadamente entre 95,96 e 104,81 kJ mol⁻¹, enquanto para a ABA os valores situaram-se entre 89,31 e 99,23 kJ mol⁻¹, dependendo do modelo aplicado. Essa consistência entre os resultados reforça a robustez da abordagem isoconversional adotada.

De modo geral, os valores de E_a obtidos podem ser considerados favoráveis, uma vez que não são elevados, indicando baixa resistência inicial à decomposição térmica. Essa faixa é compatível com valores reportados na literatura para triterpenos pentacíclicos, como observado por da Silva Júnior e colaboradores (2017) [11], que reportaram energias de ativação entre 94,14 e 105,09 kJ mol⁻¹ para a mistura de α - e β -amirina. Esses resultados corroboram a associação entre a elevada fração volátil e a estabilidade térmica inicial característica de sistemas ricos em triterpenos. Quando comparados a materiais estruturalmente mais complexos, como resinas fenólicas e ligninas, os valores de E_a da RBB e da ABA são significativamente inferiores. Estudos prévios reportam, para esses sistemas aromáticos mais reticulados, energias de ativação mais elevadas e maior dispersão ao longo da conversão, refletindo barreiras energéticas mais altas e mecanismos de degradação mais complexos [58]. Essa diferença evidencia a maior facilidade de degradação térmica das amostras estudadas, diretamente relacionada à sua composição predominantemente alifática e terpênica.

A análise da evolução de E_a em função do grau de conversão, apresentada na Figura 18(a–b), evidencia claramente o caráter multietapas da decomposição térmica, especialmente para a RBB. Nas frações iniciais de conversão, os valores mais elevados de E_a estão associados à energia requerida para a eliminação da umidade residual (3,81%) e à degradação inicial de constituintes termicamente menos estáveis. À medida que esses componentes são consumidos, observa-se uma redução progressiva de E_a até aproximadamente $\alpha = 0,35$, indicando a transição para processos de menor exigência energética.

Entre $\alpha = 0,35$ e 0,70, verifica-se um aumento gradual de E_a para a RBB, associado à decomposição das frações majoritárias da resina, caracterizadas pelo elevado teor de matéria volátil (93,23%). Nessa faixa de conversão, predominam os triterpenos

pentacíclicos, especialmente α - e β -amirina, cujas estruturas mais estáveis demandam maior aporte energético para a clivagem térmica [10]. Nas etapas finais da conversão, os valores de E_a tendem a diminuir, refletindo a redução da disponibilidade de moléculas reativas e a predominância de resíduos carbonosos mais recalcitrantes, em concordância com o baixo teor de carbono fixo da RBB (2,76%).

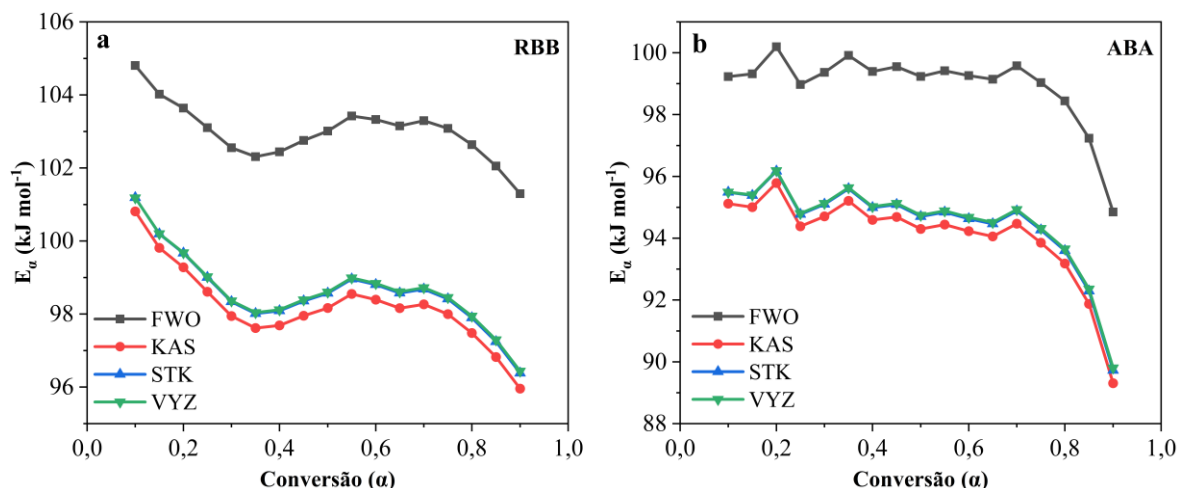


Figura 18. Perfil da energia de ativação para RBB (a) e ABA (b) pela aplicação dos modelos de FWO, KAS, STK e VYZ.

Na amostra ABA, a evolução da energia de ativação ao longo da conversão apresentou um perfil distinto, caracterizado por oscilações de pequena amplitude até aproximadamente $\alpha = 0,70$. Esse comportamento reflete a elevada fração de matéria volátil (99,29%), composta majoritariamente por triterpenos pentacíclicos α - e β -amirina, que apresentam diferentes graus de estabilidade térmica e se decompõem de forma parcialmente sobreposta, resultando em flutuações nos valores de E_a . A partir de $\alpha \approx 0,70$, observa-se uma queda acentuada da energia de ativação até o término da conversão, associada à exaustão dos constituintes voláteis e à contribuição mínima do carbono fixo (0,03%). Esse comportamento indica que a ABA se decompõe de forma mais homogênea e completa, com baixa resistência térmica residual, em contraste com a RBB, e é coerente com a menor recalcitrância térmica típica de sistemas ricos em triterpenos quando comparados a resinas fenólicas mais complexas [58].

3.3.8. Parâmetros Termodinâmicos e Fator Pré-exponencial

A análise dos parâmetros termodinâmicos permite avaliar o balanço energético e a viabilidade da pirólise de sistemas complexos, como resinas naturais. Nesta seção, os parâmetros obtidos pelos modelos isoconversionais FWO, KAS, STK e VYZ são

comparados àqueles determinados pelo modelo termodinâmico efetivo para as amostras RBB e ABA, conforme apresentado nas Tabelas A5 a A8 e na Figura 19(a–f), visando avaliar a coerência entre os métodos e a evolução termodinâmica ao longo da conversão.

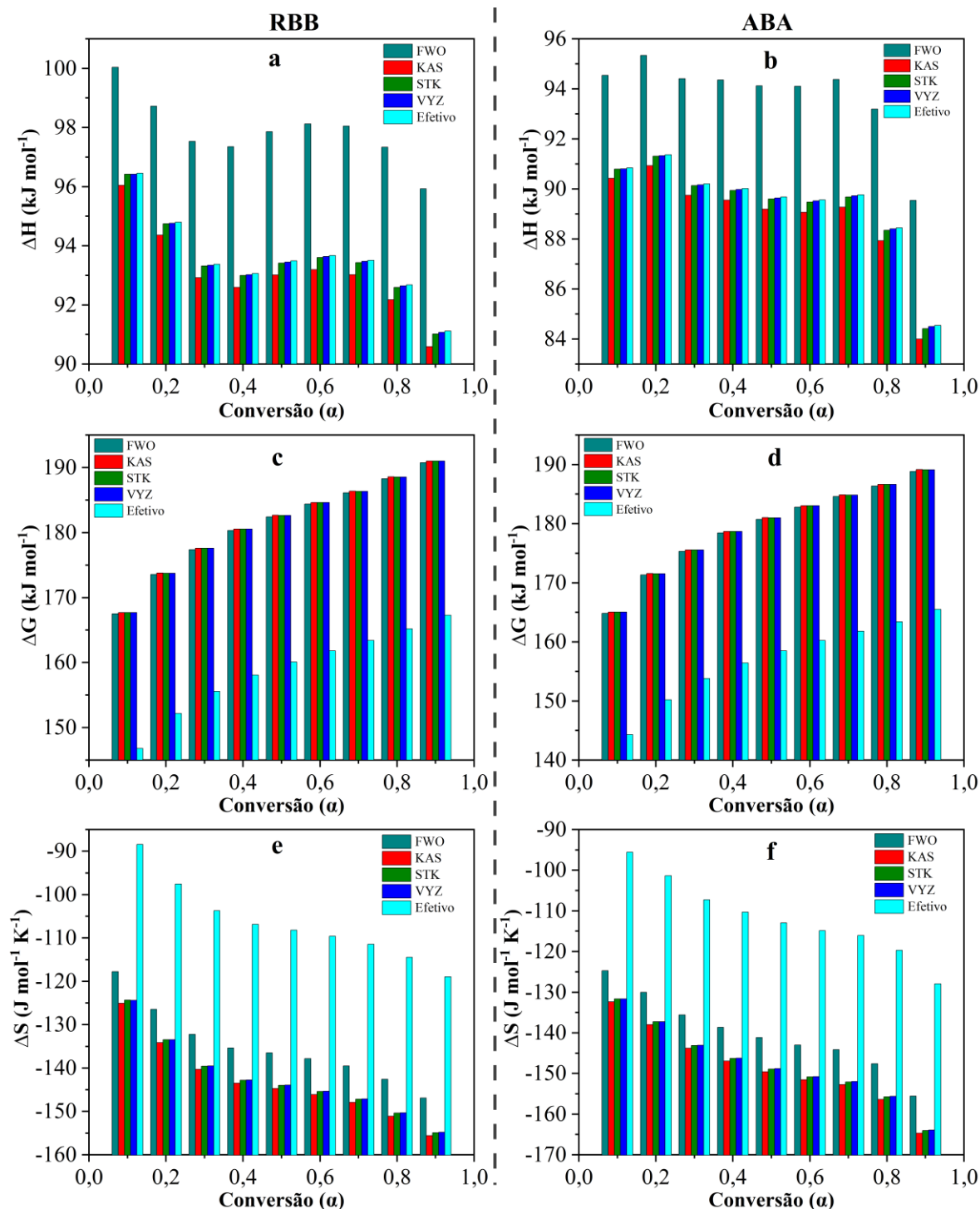


Figura 19. Parâmetros termodinâmicos obtidos pelo modelo convencional e efetivo para as amostras RBB (a,c,e) e ABA (b,d,f)

A Figura 19(a,b) apresenta a variação da entalpia de ativação (ΔH) em função do grau de conversão para RBB e ABA. Ambas as amostras apresentam perfis semelhantes, consistentes com sua proximidade estrutural e a predominância de constituintes terpênicos. Em termos de magnitude, o método de Flynn–Wall–Ozawa apresenta sistematicamente os maiores valores de ΔH , refletindo sua tendência conhecida de superestimar parâmetros cinéticos e, conseqüentemente, os parâmetros termodinâmicos derivados [68]. Os métodos KAS e STK fornecem valores intermediários e muito próximos entre si, enquanto o método de Vyazovkin apresenta uma variação mais suave ao longo da conversão. O modelo termodinâmico efetivo acompanha de forma consistente a tendência indicada pelo VYZ, mantendo-se dentro do intervalo delimitado pelos métodos convencionais, o que evidencia sua coerência e representatividade na descrição global do processo de pirólise [25].

Os valores positivos de ΔH em toda a faixa de conversão confirmam o caráter endotérmico do processo para ambas as amostras, indicando a necessidade de fornecimento contínuo de energia para a clivagem de ligações químicas estáveis, como C–C e C–H. A diferença relativamente pequena entre ΔH e a energia de ativação aparente, inferior a 5 kJ mol⁻¹, reforça a consistência interna dos modelos empregados e indica que a energia requerida está majoritariamente associada à barreira de ativação do processo [69,70]. A evolução de ΔH ao longo da conversão evidencia claramente o caráter multietapas da pirólise. Nas conversões iniciais, os valores mais elevados de ΔH estão associados à remoção de umidade residual e à decomposição de constituintes menos estáveis, enquanto o aumento observado na faixa intermediária ($\alpha \approx 0,40\text{--}0,75$) reflete a degradação de estruturas mais estáveis, como os triterpenos majoritários. Em conversões mais elevadas, a redução de ΔH sugere a formação de produtos menos reativos e a diminuição da exigência energética adicional para a conclusão da conversão. A concordância entre os resultados obtidos pelos modelos isoconversionais e pelo modelo termodinâmico efetivo reforça a adequação deste último como ferramenta robusta para a interpretação do comportamento energético de sistemas termoquímicos complexos.

Os valores positivos de energia livre de Gibbs de ativação observados ao longo de toda a faixa de conversão para ambas as amostras indicam que a pirólise não é um processo termodinamicamente espontâneo, sendo necessário fornecimento contínuo de energia externa para a progressão da reação. Esse comportamento é típico da degradação térmica de materiais orgânicos complexos, nos quais a formação do complexo ativado

envolve reorganizações estruturais energeticamente desfavoráveis. Os modelos convencionais de FWO, KAS, STK e VYZ ilustrados na Figura 19(c,d), fornecem valores de ΔG de magnitude semelhante para as duas amostras, com perfis praticamente sobrepostos ao longo da conversão, evidenciando a coerência entre os métodos e refletindo a similaridade estrutural e química entre a resina breu branco e a mistura α - β amirina. A elevada magnitude de ΔG ao longo do processo indica que a barreira energética associada à formação do complexo ativado permanece significativa durante toda a pirólise [71].

O modelo termodinâmico efetivo apresenta valores de ΔG sistematicamente inferiores aos obtidos pelos modelos convencionais, embora mantenha a mesma tendência crescente com o avanço da conversão. Essa diferença decorre da utilização da temperatura dependente da conversão no cálculo do modelo efetivo, o que resulta em uma descrição mais realista da progressão do processo reacional. Ainda assim, a manutenção de valores positivos de ΔG confirma que a pirólise permanece um processo energeticamente não espontâneo, mesmo nessa abordagem. A tendência crescente de ΔG com o aumento do grau de conversão indica um aumento progressivo da resistência reacional, associado à transição de etapas dominadas pela degradação de constituintes menos estáveis para estágios nos quais predominam estruturas mais organizadas e termicamente resistentes, bem como à formação de produtos carbonáceos mais condensados e de menor reatividade.

Os valores negativos de entropia de ativação (ΔS) observados ao longo de toda a faixa de conversão para ambas as amostras indicam que o estado de transição formado durante a pirólise é mais organizado do que os reagentes iniciais, refletindo uma redução do grau de liberdade molecular durante a formação do complexo ativado. Esse comportamento é característico de processos de decomposição de materiais orgânicos estruturalmente complexos. Os modelos isoconversionais convencionais FWO, KAS, STK e VYZ fornecem perfis semelhantes de ΔS para as duas amostras, evidenciando a coerência entre os métodos e a similaridade estrutural e química entre a resina breu branco e a mistura α - e β - amirina. Em termos de magnitude, o método FWO apresenta valores menos negativos, enquanto KAS, STK e VYZ exibem valores mais próximos entre si, refletindo diferenças associadas às formulações matemáticas de cada abordagem.

O modelo termodinâmico efetivo apresenta valores de ΔS sistematicamente menos negativos em comparação aos modelos convencionais, mantendo, entretanto, a mesma tendência decrescente com o avanço da conversão. Essa diferença decorre da

utilização da temperatura dependente da conversão no cálculo do modelo efetivo, resultando em uma descrição mais realista da evolução estrutural do sistema ao longo da pirólise. A diminuição gradual de ΔS com o aumento do grau de conversão indica a formação progressiva de estruturas mais organizadas e de menor entropia. Do ponto de vista estrutural, os valores negativos de ΔS podem ser associados ao elevado teor de carbono presente nas amostras, especialmente na resina breu branco, favorecendo rearranjos moleculares que conduzem à formação de resíduos carbonáceos mais densos e estáveis [72]. De forma integrada, a análise de ΔH , ΔG e ΔS confirma que a pirólise da RBB e da ABA é um processo endotérmico, não espontâneo e acompanhado por reorganização estrutural progressiva, coerente com o comportamento observado em sistemas orgânicos complexos [25].

3.3.9. Influência da taxa de aquecimento nos parâmetros termodinâmicos efetivos

A influência da taxa de aquecimento sobre os parâmetros termodinâmicos efetivos foi avaliada a partir da variação integrada de ΔH , ΔG e ΔS em função do grau de conversão. Observa-se na Figura 20(a-f) que o aumento da taxa de aquecimento não altera a forma dos perfis termodinâmicos, os quais permanecem praticamente paralelos ao longo da conversão, indicando que o mecanismo global da pirólise não é modificado pelas condições dinâmicas de aquecimento.

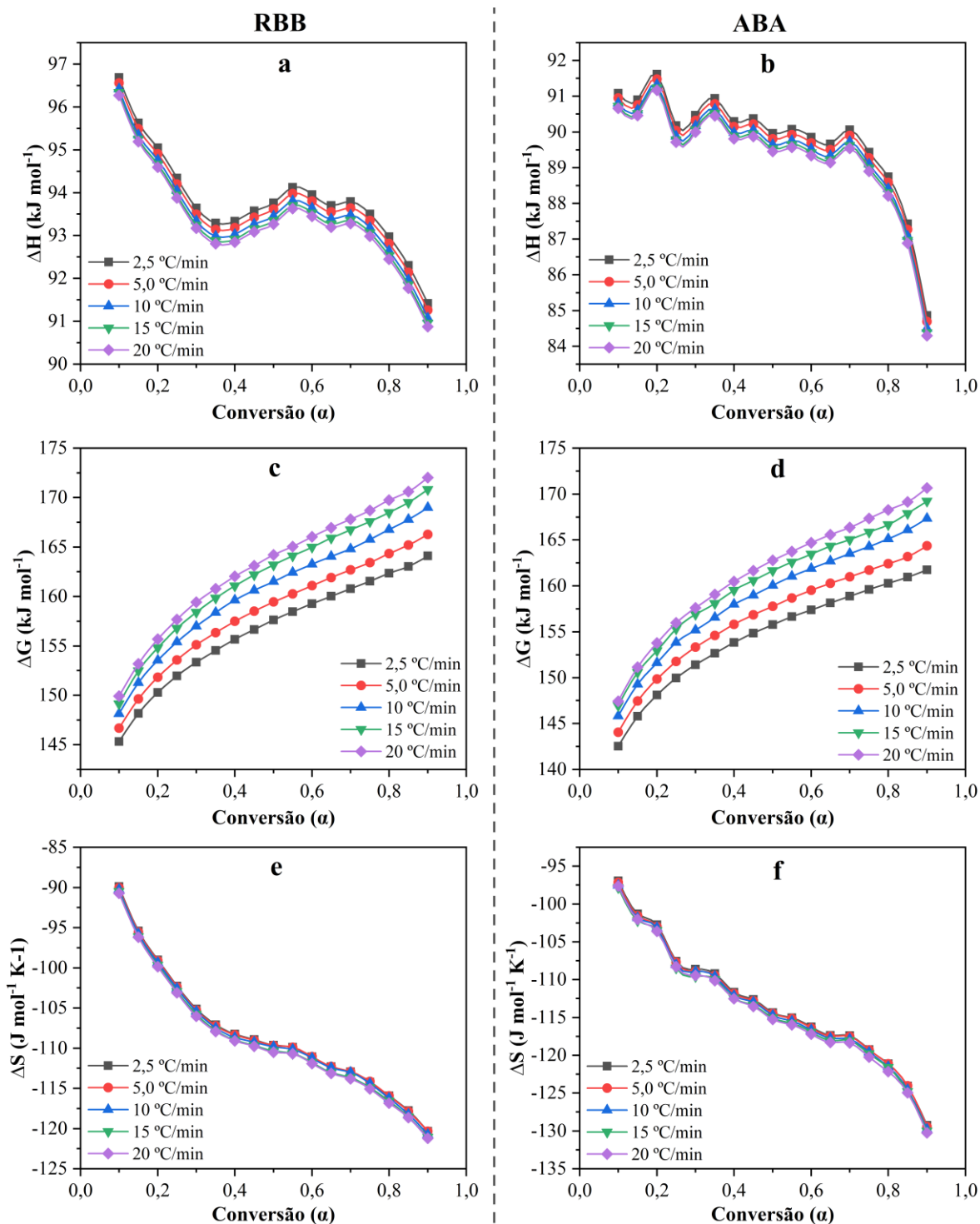


Figura 20. Variação dos parâmetros termodinâmicos efetivos com a taxa de aquecimento para as amostras RBB (a,c,e) e ABA (b,e,f)

No caso da entalpia de ativação, o aumento da taxa de aquecimento promove um deslocamento sistemático das curvas para valores ligeiramente menores, mantendo-se a mesma tendência ao longo da conversão. Esse comportamento sugere que, sob taxas mais elevadas, o processo ocorre em temperaturas mais altas, reduzindo a energia adicional

necessária para a formação do complexo ativado, sem alterar a sequência das etapas reacionais. Para a energia livre de Gibbs, observa-se uma separação mais pronunciada entre as curvas, com aumento progressivo de ΔG à medida que a taxa de aquecimento se eleva. Esse efeito indica maior resistência reacional sob aquecimento mais rápido, associada à redução do tempo disponível para reorganizações estruturais durante a progressão da reação.

Em contraste, os perfis de entropia de ativação apresentam elevada sobreposição para as diferentes taxas de aquecimento, evidenciando que o grau de organização do estado de transição é pouco sensível à taxa aplicada. Esse comportamento indica que a reorganização estrutural associada à formação do complexo ativado é governada predominantemente pela conversão e pela natureza química do material, e não pelas condições de aquecimento. De forma geral, a influência da taxa de aquecimento manifesta-se como um deslocamento sistemático das magnitudes termodinâmicas, sem alterar os perfis de variação com a conversão. Esses resultados confirmam a robustez do modelo termodinâmico efetivo e justificam o uso da temperatura dependente da conversão como representação adequada do comportamento termodinâmico global do processo de pirólise.

3.3.10. Variação do Fator Pré-exponencial

O fator pré-exponencial (A) apresentou valores elevados nas conversões iniciais, da ordem de 10^6 a 10^7 , seguido por uma redução progressiva ao longo da conversão. Essa evolução indica que, nas etapas iniciais da pirólise, o processo é caracterizado por elevada frequência de eventos reacionais efetivos, associada à degradação simultânea de múltiplos constituintes voláteis e de baixa estabilidade térmica. Nessas condições, coexistem reações paralelas e sobrepostas, refletindo a complexidade inicial do sistema [73]. Com o avanço da conversão, a diminuição sistemática de A sugere uma redução no número de caminhos reacionais disponíveis e na frequência de colisões efetivas, à medida que os constituintes mais reativos são consumidos. Esse comportamento indica a transição para etapas dominadas pela decomposição de estruturas mais estáveis e organizadas, nas quais os eventos reacionais tornam-se mais seletivos e energeticamente restritos, em consonância com o caráter multietapa da pirólise.

Os valores de A obtidos neste estudo são consistentes com aqueles reportados na literatura para materiais de natureza resinosa e compostos triterpênicos. Estudos prévios sobre resinas fenólicas e misturas de α - e β - amirina relatam magnitudes semelhantes,

reforçando a coerência dos resultados e a adequação dos modelos cinéticos empregados. Essa concordância indica que a pirólise da resina breu branco e da mistura α - β amirina segue um mecanismo comparável ao observado em outros sistemas orgânicos complexos, nos quais altas frequências reacionais iniciais dão lugar a processos progressivamente mais limitados [11,54].

De forma integrada, a evolução do fator pré-exponencial, em conjunto com os parâmetros termodinâmicos, confirma que a pirólise da RBB e da ABA é um processo endotérmico, não espontâneo e multietapa, caracterizado pela transição de reações rápidas associadas a constituintes voláteis para a decomposição de estruturas mais organizadas e termicamente estáveis, culminando na formação de produtos carbonáceos de maior estabilidade térmica.

3.3.11. Mecanismos das Reações

A degradação térmica de materiais orgânicos complexos, como resinas naturais e triterpenos, envolve múltiplas etapas elementares e apresenta elevada complexidade cinética, o que é refletido pelos altos valores do fator pré-exponencial observados neste estudo. Nessas condições, a identificação de um único mecanismo global torna-se inadequada, sendo mais apropriada a análise da predominância relativa de diferentes regimes cinéticos ao longo da conversão. Para esse fim, foi empregado o método de *master plot* de Criado, cujos resultados são apresentados na Figura 21(a-e) [6,35,74,75].

As curvas experimentais de RBB e ABA não exibem aderência contínua a um único modelo teórico ao longo da conversão, mas transitam entre diferentes regiões dos *master plots*, evidenciando que a pirólise ocorre por um processo multimecanístico. Esse comportamento é consistente com a heterogeneidade estrutural dos materiais e com os resultados obtidos nas análises TG/DTG, TG-MS e espectroscópicas, que indicam a coexistência de diferentes populações moleculares com estabilidades térmicas distintas [75].

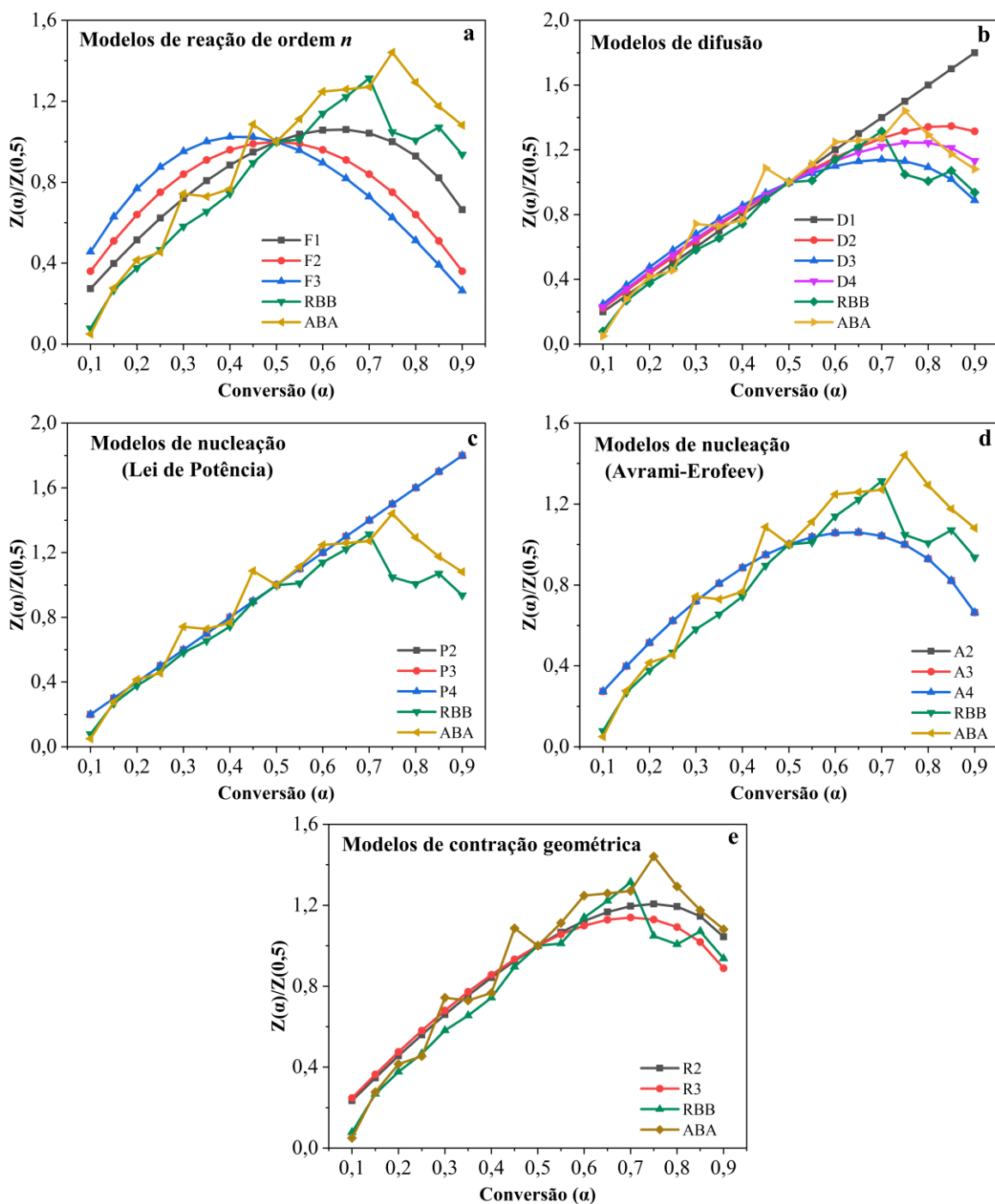


Figura 21. Mecanismos das reações da RBB e ABA determinados pelo método de *Master plot*.

Para a amostra RBB, nas frações iniciais de conversão ($\alpha = 0,10\text{--}0,50$), observa-se predominância de mecanismos associados à difusão (D1) e à nucleação do tipo lei de potência (Pn). Esse regime sugere que a liberação de voláteis é inicialmente limitada tanto pela formação de centros reacionais quanto pela dificuldade de difusão dos produtos gasosos através da matriz resinosa, estruturalmente mais heterogênea [32]. À medida que a conversão avança ($\alpha = 0,55\text{--}0,70$), a maior proximidade com modelos difusivos mais complexos (D2)

indica que o transporte de voláteis passa a exercer papel dominante, em concordância com a formação de uma matriz progressivamente mais condensada. Em estágios intermediários e finais, a aproximação pontual a modelos de primeira ordem (F1) e de nucleação do tipo Avrami-Erofeev (A2–A3) reflete a sobreposição de reações globais e processos de crescimento de núcleos ativos, enquanto a aderência ao modelo D3 nas conversões mais elevadas ($\alpha \geq 0,85$) indica que a difusão através de estruturas residuais reorganizadas torna-se a etapa limitante [6].

A amostra ABA apresenta um comportamento mecanístico mais homogêneo, com predominância do mecanismo de nucleação (Pn) ao longo da maior parte da conversão ($\alpha = 0,10\text{--}0,75$). Esse resultado reflete a natureza estruturalmente mais uniforme da ABA, composta majoritariamente por triterpenos pentacíclicos, nos quais a formação de centros reacionais ocorre de maneira relativamente contínua. A contribuição simultânea de mecanismos difusivos D1 ($\alpha = 0,10\text{--}0,40$) e D2 ($\alpha = 0,50\text{--}0,75$) indica que a liberação de voláteis acompanha a nucleação, enquanto a aproximação ao modelo de contração geométrica (R2) em conversões iniciais ($\alpha = 0,15\text{--}0,40$) sugere avanço preferencial da reação da superfície para o interior das partículas [32]. Nos estágios finais, a ausência de um mecanismo dominante indica a sobreposição de etapas residuais de baixa intensidade, em concordância com a quase completa volatilização da amostra.

De forma integrada, a análise pelos *master plots* confirma que a pirólise de RBB e ABA é governada por uma sequência de mecanismos dependentes do grau de conversão, nos quais nucleação, difusão e reações globais atuam de forma concorrente ou sucessiva. Esse comportamento reforça o caráter multietapas do processo, sustenta a abordagem isoconversional adotada e evidencia que diferenças na homogeneidade estrutural das amostras se refletem diretamente nas rotas mecanísticas predominantes ao longo da decomposição térmica.

3.4. CONCLUSÕES

Esta pesquisa investigou o comportamento térmico, cinético e termodinâmico da resina breu branco (RBB) e da mistura de α - e β - amirina (ABA) por meio de técnicas termoanalíticas em escala de TGA, complementadas por análises físico-químicas, espectroscópicas e morfológicas. As análises imediata e elementar evidenciaram diferenças composicionais relevantes entre as amostras, com maior teor de carbono fixo na RBB e maior fração volátil na ABA. Essas características forneceram suporte à interpretação dos perfis térmicos observados, nos quais a RBB apresentou maior complexidade de degradação, enquanto a ABA exibiu comportamento térmico mais uniforme, compatível com sua composição essencialmente monocomponente.

As caracterizações por FTIR e Raman corroboraram as distinções estruturais entre os materiais, indicando maior complexidade composicional e desordem estrutural para a RBB, em contraste com maior uniformidade química para a ABA. Em consonância, as micrografias evidenciaram morfologia heterogênea e aglomerada para a RBB, enquanto a ABA apresentou partículas mais regulares e homogêneas, compatíveis com maior uniformidade estrutural.

As análises termogravimétricas revelaram perfis de decomposição distintos entre as amostras, com a RBB apresentando um evento principal acompanhado por etapas secundárias de menor intensidade, enquanto a ABA exibiu comportamento predominantemente monomodal. Os dados de gases evolvidos confirmaram a natureza resinosa e triterpênica das amostras e evidenciaram a contribuição de diferentes frações orgânicas no processo de degradação térmica, particularmente no caso da resina breu branco.

Os estudos cinéticos realizados por métodos isoconversionais indicaram energias de ativação na faixa de 90 a 105 kJ mol⁻¹, com variação ao longo da conversão, confirmando o caráter multietapas do processo de pirólise para ambas as amostras. A avaliação dos mecanismos reacionais indicou contribuições simultâneas de modelos difusivos, de nucleação e de contração geométrica, evidenciando que a decomposição térmica ocorre por mecanismos sobrepostos, fortemente influenciados pela composição química e pela heterogeneidade estrutural.

A análise termodinâmica convencional indicou um processo endotérmico e não espontâneo, com valores positivos de ΔH e ΔG e entropia negativa, refletindo a necessidade de aporte energético externo e a tendência à formação de resíduos carbonáceos

estruturalmente mais ordenados. O modelo termodinâmico efetivo apresentou perfis de ΔH , ΔG e ΔS consistentes com aqueles obtidos pelos modelos convencionais, com valores de ΔH próximos aos estimados pelos métodos STK e VYZ, enquanto ΔG e ΔS assumiram magnitudes menores. A influência da taxa de aquecimento manifestou-se como um deslocamento sistemático das magnitudes termodinâmicas, com maior sensibilidade observada para a energia livre de Gibbs, sem alteração dos perfis de variação com a conversão, o que confirma a robustez do modelo efetivo e sustenta o uso de uma temperatura dependente da conversão como representação adequada do comportamento termodinâmico global do processo de pirólise.

Como principal contribuição científica, este trabalho fornece uma análise integrada, em escala termoanalítica, do comportamento térmico, cinético, termodinâmico, espectroscópico e morfológico de um sistema resinoso amazônico rico em triterpenos, comparando-o a um sistema modelo de composição mais definida. Esses resultados ampliam a compreensão fundamental da pirólise de resinas naturais e evidenciam limitações na extrapolação direta de modelos desenvolvidos para biomassas lignocelulósicas convencionais quando aplicados a sistemas resinosos complexos.

Estudos futuros devem envolver experimentos voltados à avaliação do rendimento e da qualidade dos produtos da pirólise, bem como à caracterização detalhada de biochar, bio-óleo e gases, de modo a validar, sob condições operacionais representativas, o comportamento observado em escala de TGA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. ADEKUNLE; J. OYEKUNLE; A. ODUWALE; Y. OWOOTOMO; O. OBISESAN; S. ELUGOKE; S. DURODOLA; S. AKINTUNDE; O. OLUWAFEMI. Biodiesel potential of used vegetable oils transesterified with biological catalysts, *Energy Reports* 6 (2020) 2861–2871. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.10.019>.
- [2] M. TAN; X. LI; Y. FENG; B. WANG; L. HAN; W. BAO; L. CHANG; J. WANG. Fly ash-derived mesoporous silica with large pore volume for augmented CO₂ capture, *Fuel* 351 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128874>.
- [3] T. MA; S. ZHANG; Y. XIAO; X. LIU; M. WANG; K. WU; G. SHEN; C. HUANG; Y. FANG; Y. XIE. Costs and health benefits of the rural energy transition to carbon neutrality in China, *Nat. Commun.* 14 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41707-7>.
- [4] K. VOHRA, A. VODONOS; J. SCHWARTZ; E. MARAIS; M. SULPRIZIO; L. MICKLEY. Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: Results from GEOS-Chem, *Environ. Res.* 195 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110754>.
- [5] J. MOREIRA; A. CARNEIRO; D. OLIVEIRA; F. SANTOS; D. GUERRA; M. NOGUEIRA; H. ROCHA; F. CHARVET; L. TARELHO. Thermochemical Properties for Valorization of Amazonian Biomass as Fuel, *Energies* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/en15197343>.
- [6] J. SILVA; S. TEIXEIRA; J. TEIXEIRA. A Review of Biomass Thermal Analysis, Kinetics and Product Distribution for Combustion Modeling: From the Micro to Macro Perspective, *Energies* (Basel). 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16186705>.
- [7] R. ARAUJO; F. RIBEIRO; V. SANTOS; V. LIMA; J. SANTOS; J. VILAÇA; J. CHAAR; N. FALCÃO; A. POHLIT; L.K. DE SOUZA. Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region, *Bioenergy Res.* 15 (2022) 834–849. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10308-x>.
- [8] N. PATIAS; V. SINHORIN; A. FERNEDA; J. FERNEDA; M. SUGUI; S. FERRARINI; G. BOMFIM; J. LOPES; N. ANTONIASSI; L. CAVALHEIRO; N. DE C. DOMINGUES; A. SINHORIN. Study of Liposomes Containing Extract from the Leaves of *Protium heptaphyllum* (Aubl.) March in Animals Submitted to a Mutagenic Model Induced by Cyclophosphamide, *Biology* (Basel). 13 (2024). <https://doi.org/10.3390/biology13090706>.
- [9] R. VIEIRA; A. VIEIRA; J. KIM; A. NETRAVALI. Characterization of amazonic white pitch (*protium heptaphyllum*) for potential use as green adhesive, *J. Adhes. Sci. Technol.* 28 (2014) 963–974. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.880220>.
- [10] A. ASTEGGIANO; A. OCCHIPINTI; A. CAPUZZO; E. MECARELLI; R. AIGOTTI; C. MEDANA. Quali-quantitative characterization of volatile and non-volatile compounds in *Protium heptaphyllum* (aubl.) marchand resin by GC-MS validated method,

[11] W. DA SILVA JÚNIOR; J. DE O. PINHEIRO; C. DE F. MOREIRA; A. RÜDIGER; E. BARBOSA; E. LIMA; V. DA VEIGA JÚNIOR; A. DA SILVA JÚNIOR; C. ARAGÃO; Á.A.N. DE LIMA, Thermal behavior and thermal degradation kinetic parameters of triterpene α , β amyrin, J. Therm. Anal. Calorim. 127 (2017) 1757–1766. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-6046-x>.

[12] M. DE ALMEIDA, J. DA SILVA; F. DA COSTA TAVARES, L. ARAUJO; J. DE SOUZA ZEFERINO; R. SANTANA. Development of a bio-based adhesive from Protium heptaphyllum resin, Polimeros 31 (2021). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.10020>.

[13] J. SARKAR; Q. WANG. Characterization of pyrolysis products and kinetic analysis of waste jute stick biomass, Processes 8 (2020). <https://doi.org/10.3390/pr8070837>.

[14] M. MORALES-MÁXIMO; V. RUÍZ-GARCÍA; L. LÓPEZ-SOSA; J. RUTIAGA-QUIÑONES. Exploitation of wood waste of pinus spp for briquette production: A case study in the community of San Francisco Pichataro, Michoacan, Mexico, Applied Sciences (Switzerland) 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/APP10082933>.

[15] D. ABOELELA; H. SALEH; A. ATTIA; Y. ELHENAWY; T. MAJOZI; M. BASSYOUNI. Recent Advances in Biomass Pyrolysis Processes for Bioenergy Production: Optimization of Operating Conditions, Sustainability (Switzerland) 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/su151411238>.

[16] M. ANGHEL; G. VLASE; M. BILANIN; T. VLASE; P. ALBU; A. FULIAŞ; I. TOLAN; N. DOCA. Comparative study on the thermal behavior of two similar triterpenes from birch, in: J. Therm. Anal. Calorim., 2013: pp. 1379–1385. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3203-3>.

[17] C. CAVINATO; M. POLETO. Kinetic Analysis Of Thermal Degradation Of Cedrela odorata, Marmaroxylon Racemosum And Tectona Grandis From timber Industry, Maderas: Ciencia y Tecnologia 23 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2021000100446>.

[18] A. KMITA; W. KNAUER; M. HOLTZER; K. HODOR; G. PIWOWARSKI; A. ROCZNIAK; K. GÓRECKI. The decomposition process and kinetic analysis of commercial binder based on phenol-formaldehyde resin, using in metal casting, Appl. Therm. Eng. 156 (2019) 263–275. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.093>.

[19] K. CARVALHO; J. MARINHO FILHO; T. DE MELO; A. ARAÚJO; J. QUETZ; M. DA CUNHA; K. DE MELO; A. DA SILVA; A. TOMÉ; A. HAVT; S. FONSECA; G. BRITO; M. CHAVES; V. RAO; F. SANTOS. The Resin from Protium heptaphyllum Prevents High-Fat Diet-Induced Obesity in Mice: Scientific Evidence and Potential Mechanisms, Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/106157>.

- [20] R. OLIVEIRA; P. BANDEIRA; T. LEMOS; H. DOS SANTOS; J. SCHERF; J. ROCHA; R. PEREIRA; T. FREITAS; P. FREITAS; F. PEREIRA-JUNIOR; M. MARINHO; E. MARINHO; E. MARINHO; C. NOGUEIRA; H. COUTINHO; A. TEIXEIRA. In silico and in vitro evaluation of efflux pumps inhibition of α,β -amyrin, *J. Biomol. Struct. Dyn.* 40 (2022) 12785–12799. <https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1976277>.
- [21] R. MYTHILI; P. SUBRAMANIAN; D. UMA. Physicochemical properties of the bio-oil from *Prosopis juliflora* in fluidized-bed reactor, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 39 (2017) 843–849. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1270374>.
- [22] A. VILAS-BOAS; L. TARELHO; H. OLIVEIRA; F. SILVA; D. PIO; M. MATOS; Valorisation of residual biomass by pyrolysis: influence of process conditions on products, *Sustain. Energy Fuels* 8 (2023) 379–396. <https://doi.org/10.1039/d3se01216f>.
- [23] W. CHEN; C. ENG; Y. LIN; Q. BACH. Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation, *Energy Convers. Manag.* 221 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113165>.
- [24] R. GUPTA; R. MISHRA; K. MOHANTY. Pyrolysis Behavior, Kinetic Analysis, and Biochar Production from Waste Flowers, *ACS Omega* 10 (2025) 8484–8498. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c10700>.
- [25] Z. ZHANG; Y. LI; L. LUO; D. YELLEZUOME; M. RAHMAN; J. ZOU; H. HU; J. CAI. Insight into kinetic and Thermodynamic Analysis methods for lignocellulosic biomass pyrolysis, *Renew. Energy* 202 (2023) 154–171. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.11.072>.
- [26] J. PARIKH; S. CHANNIWALA; G. GHOSAL. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel* 84 (2005) 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.
- [27] T. BIERKANDT; N. GAISER; J. BACHMANN; P. OBWALD; M. KÖHLER. Terpene speciation: Analytical insights into the oxidation and pyrolysis of limonene and 1,8-cineole via molecular-beam mass spectrometry, *Combust. Flame* 272 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2024.113854>.
- [28] S. VYAZOVKIN; A. BURNHAM; J. CRIADO; L. PÉREZ-MAQUEDA; C. POPESCU; N. SBIRRAZZUOLI. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [29] F.L. TIBOLA; T. DE OLIVEIRA; C. ATAÍDE; D. CERQUEIRA; N. SOUSA; C. CARDOSO. Temperature-programmed pyrolysis of sunflower seed husks: application of reaction models for the kinetic and thermodynamic calculation, *Biomass Convers. Biorefin.* 13 (2023) 13841–13858. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02297-w>.

- [30] V. SANTOS; R. ARAUJO; F. RIBEIRO; L. QUEIROZ; M. GUIMARÃES; D. COLPANI; C. DA COSTA; J. CHAAR; L.K. DE SOUZA. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology, *Biomass Convers. Biorefin.* 13 (2023) 10893–10909. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01922-y>.
- [31] D. COLPANI; V. SANTOS; V. LIMA; R. ARAÚJO; J. TENÓRIO; J. CHAAR; L.K. DE SOUZA. Improving biomass fuel obtained from Brazil nut residues via torrefaction: A case of kinetic and thermodynamic study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 176 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106238>.
- [32] N. KOGA; S. VYAZOVKIN; A. BURNHAM; L. FAVERGEON; N. MURAVYEV; L. PÉREZ-MAQUEDA; C. SAGGESE; P. SÁNCHEZ-JIMÉNEZ. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics, *Thermochim. Acta* 719 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>.
- [33] Y. SUN; H. SUN; T. YANG; Y. ZHU; R. LI. Combustion Characterization and Kinetic Analysis of Mixed Sludge and Lignite Combustion, *ACS Omega* 9 (2024) 6912–6923. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c08541>.
- [34] I. MARKS; M. GELDER. Thermal analysis of polymers fundamentals and applications Wiley, *The British Journal Of Psychiatry* 111 (2018).
- [35] P. SÁNCHEZ-JIMÉNEZ; L. PÉREZ-MAQUEDA; A. PEREJÓN; J. CRIADO. Generalized master plots as a straightforward approach for determining the kinetic model: The case of cellulose pyrolysis, *Thermochim. Acta* 552 (2013) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.003>.
- [36] S. SOBEK; S. WERLE. Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance, *Fuel* 261 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116459>.
- [37] H. MUIGAI; B. CHOUDHURY; P. KALITA; V. MOHOLKAR. Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis, *Biomass Bioenergy* 143 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105839>.
- [38] H. SALAMI; J. MORALES-MENDOZA; J. DOMÍNGUEZ-ARVIZU; F. GAXIOLA-CEBREROS; B. HERNÁNDEZ-MAJALCA; J. BUENO-ESCOBEDO; I. ALALADE; G. VALENZUELA-CASTRO; L. PÉREZ-HERNÁNDEZ; A. LÓPEZ-ORTIZ; V. COLLINS-MARTÍNEZ. Beyond the peak temperature: An experimental evaluation of conventional vs. effective thermodynamic models for biomass pyrolysis, *Journal of the Energy Institute* 123 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102333>.
- [39] V. SANTOS; R. ARAUJO; F. RIBEIRO; D. COLPANI; V. LIMA; J. TENÓRIO; J. COLETI; N. FALCÃO; J. CHAAR; L.K. DE SOUZA. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 135 (2022) 367–387. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>.

- [40] W. MORAIS; J. BRITO; A. LANA; A. DIAS; J. MORAIS. Investigating waste generated from logging in the Amazon for energy use, *Scientia Forestalis/Forest Sciences* 49 (2021). <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n132.15>.
- [41] Y. QIAO; F. XU; X. MING; S. FENG; Y. JI; Y. JIANG; J. LI; B. WANG; Y. TIAN. Valorization of Vegetable Waste via Pyrolysis: Thermal Behavior, Volatiles Release, and Products Analysis from Its Extractives, *Energy and Fuels* 34 (2020) 1896–1907. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03970>.
- [42] B. ESTEVES; U. SEN; H. PEREIRA. Influence of Chemical Composition on Heating Value of Biomass: A Review and Bibliometric Analysis, *Energies (Basel)*. 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16104226>.
- [43] S. MARIYAM; M. ALHERBAWI; S. PRADHAN; T. AL-ANSARI; G. MCKAY. Biochar yield prediction using response surface methodology: effect of fixed carbon and pyrolysis operating conditions, *Biomass Convers. Biorefin.* 14 (2024) 28879–28892. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03825-6>.
- [44] M. DOS SANTOS SILVA; M. DA SILVA; L. BUFALINO; M. DE ASSIS; D. DE ALMEIDA GONÇALVES; P. TRUGILHO; T. DE PAULA PROTÁSIO. Variations in productivity and wood properties of Amazonian tachi-branco trees planted at different spacings for bioenergy purposes, *J. For. Res. (Harbin)*. 32 (2021) 211–224. <https://doi.org/10.1007/s11676-019-01068-8>.
- [45] Q. SHI; J. WU. Review on Sulfur Compounds in Petroleum and Its Products: State-of-the-Art and Perspectives, *Energy and Fuels* 35 (2021) 14445–14461. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02229>.
- [46] L. NINGSIH; I. SETIAWAN; T. SYARIF; N. NURDJANNAH; L. IFA; I. AFIAH; H. KUSUMA. Pine-to-Bioenergy: Potential of pine sap as adhesive and pine flower biomass waste in the production of biobriquettes, *Fuel* 350 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128872>.
- [47] J. DEMKO; J. MACHAVA. Tree Resin, a Macroergic Source of Energy, a Possible Tool to Lower the Rise in Atmospheric CO₂ Levels, *Sustainability (Switzerland)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su14063506>.
- [48] E. APAYDIN VAROL; Ü. MUTLU. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin, *Energies (Basel)*. 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16093674>.
- [49] S. PRATI; G. SCIUTTO; R. MAZZEO; C. TORRI; D. FABBRI. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins, in: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011: pp. 3081–3091. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4388-y>.
- [50] D. ZHOU; X. CHEN; J. LIANG; X. WEI; C. WU; Y. HE; L. WANG. Combustion kinetics and fuel performance of tackifying resins by TG-FTIR and DFT analysis, *Fuel* 330 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125656>.

- [51] J. XU; J. LIU; P. LING; X. ZHANG; K. XU; L. HE; Y. WANG; S. SU; S. HU; J. XIANG. Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property, *Energy* 202 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117644>.
- [52] D. GARCÍA; F. BUSTAMANTE; A. VILLA; E. ALARCÓN. Esterification of rosin with methyl alcohol for fuel applications, *Revista Facultad de Ingenieria* (2021) 10–20. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20201214>.
- [53] S. VYAZOVKIN; A. BURNHAM; L. FAVERGEON; N. KOGA; E. MOUKHINA; L. PÉREZ-MAQUEDA; N. SBIRRAZZUOLI. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta* 689 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>.
- [54] F. ZHENG; Z. REN; B. XU; K. WAN; J. CAI; J. YANG; T. ZHANG; P. WANG; B. NIU; Y. ZHANG; D. LONG. Elucidating multiple-scale reaction behaviors of phenolic resin pyrolysis via TG-FTIR and ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 157 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105222>.
- [55] M. SULEIMAN; E. BENEDETTO; V. PIAZZA; L. LIETTI; A. FRASSOLDATI; T. FARAVELLI; A. BERETTA; P. DEBIAGI. “Kinetic modelling of biomass pyrolysis: A new lumped scheme for xylan-based hardwood hemicellulose,” *Energy Conversion and Management: X* 27 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.101130>.
- [56] H. MO; X. CHEN; H. CHANG; Y. WU; J. LIANG; X. WEI; L. WANG. Mechanistic insights into the pyrolysis of pine resin sludge based on experiments and ReaxFF-MD simulation: High-value bio-oil production, nitrogen conversion, kinetics and environmental risk assessment, *Ind. Crops Prod.* 222 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119618>.
- [57] A. VARMA; P. MONDAL. Physicochemical characterization and kinetic study of pine needle for pyrolysis process, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (2016) 487–497. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5126-7>.
- [58] M. ALONSO; M. OLIET; J. DOMÍNGUEZ; E. ROJO; F. RODRÍGUEZ. Thermal degradation of lignin-phenol-formaldehyde and phenol-formaldehyde resol resins: Structural changes, thermal stability, and kinetics, *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 349–356. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1405-0>.
- [59] T. VIET; L. ANH; T. XUAN; N. DONG. The Pharmaceutical Potential of α - and β -Amyrins, *Nutraceuticals* 5 (2025). <https://doi.org/10.3390/nutraceuticals5030021>.
- [60] R. OLIVEIRA; P. BANDEIRA; T. LEMOS; H. DOS SANTOS; M. JULIÃO; E. MARINHO; F. DA S. LOPES; S. DE MORAIS; J. DA HORA; A. DE M. BENTO; I. LIMA; C. NOGUEIRA; G. SARAIVA; A. BARRETO; R. BRAZ-FILHO; A. Teixeira. Spectroscopic, physicochemical, and pharmacokinetic analysis of α,β -amyrin mixture obtained from *Protium heptaphyllum* (Aubl.) Marchand resin, *J. Mol. Struct.* 1256 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132551>.

- [61] E. LIMA; A. NASCIMENTO; D. LENZ; R. SCHERER; S. MEYRELLES; G. BOËCHAT; T. ANDRADE; D. ENDRINGER. Triterpenes from the protium heptaphyllum resin – Chemical composition and cytotoxicity, *Revista Brasileira de Farmacognosia* 24 (2014) 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2014.06.003>.
- [62] T. ASPINALL; E. ERSKINE; D. TAYLOR; R. HADDEN. Influence of heating rate and atmospheric conditions on the thermal response of CFRP and its constituents, *Results in Materials* 19 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100406>.
- [63] X. LIU; L. YIN; D. REN; L. WANG; Y. REN; W. XU; S. LAPIDUS; H. WANG; X. HE; Z. CHEN; G. XU; M. OUYANG; K. AMINE. In situ observation of thermal-driven degradation and safety concerns of lithiated graphite anode, *Nat. Commun.* 12 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24404-1>.
- [64] M. BIEGUN; M. KANIEWSKI; E. KLEM-MARCINIAK; J. HOFFMANN. Thermal decomposition characterization and kinetics of copper, iron, manganese and zinc chelates of ethylenediaminetetraacetic acid in air atmosphere, *Thermochim. Acta* 716 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179307>.
- [65] Z. LIANG; L. ZHANG; H. LIU; J. ZENG; J. ZHOU; H. LI; H. XIA. Soft-template assisted hydrothermal synthesis of size-tunable, N-doped porous carbon spheres for supercapacitor electrodes, *Results Phys.* 12 (2019) 1984–1990. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.074>.
- [66] H. YANG; M. LEE; H. HWANG; J. MOON; D. CHUNG. Study on thermal decomposition and oxidation kinetics of cation exchange resins using non-isothermal TG analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 1073–1083. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3853-9>.
- [67] J. CAI; D. XU; Z. DONG; X. YU; Y. YANG; S. BANKS; A. BRIDGWATER; Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 2705–2715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>.
- [68] A. KUMAR; J. KOMANDUR; R. MISHRA; K. MOHANTY. Thermochemical conversion of Nahar non-edible oilseed and garlic husk: a kinetic and thermodynamic analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14861-x>.
- [69] J. ALVES; J. DA SILVA; G. MUMBACH; M. DOMENICO; A. BOLZAN; R. MACHADO; C. MARANGONI. Evaluating the bioenergy potential of cupuassu shell through pyrolysis kinetics, thermodynamic parameters of activation, and evolved gas analysis with TG/FTIR technique, *Thermochim. Acta* 711 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179187>.
- [70] L. HU; X. WEI; X. GUO; H. LV; G. WANG. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105859>.

- [71] A. SAHOO; S. KUMAR; K. MOHANTY. Kinetic and thermodynamic analysis of *Putranjiva roxburghii* (putranjiva) and *Cassia fistula* (amaltas) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer, *Renew. Energy* 165 (2021) 261–277. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.011>.
- [72] N. MANIĆ; B. JANKOVIĆ; M. PIJOVIĆ; H. WAISI; V. DODEVSKI; D. STOJILJKOVIĆ; V. JOVANOVIĆ. Apricot kernel shells pyrolysis controlled by non-isothermal simultaneous thermal analysis (STA), *J. Therm. Anal. Calorim.* 142 (2020) 565–579. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09307-5>.
- [73] A. AL-RUMAIHI; P. PARTHASARATHY; A. FERNANDEZ; T. AL-ANSARI; H. MACKEY; R. RODRIGUEZ; G. MAZZA; G. MCKAY. Thermal degradation characteristics and kinetic study of camel manure pyrolysis, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106071>.
- [74] A. SAHOO; S. KUMAR; J. KUMAR; T. BHASKAR. A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (*Prosopis juliflora* and *Lantana camara*) by thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 319 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124060>.
- [75] M. MOSTAFA; R. ALSULAMI; Y. KHEDR. Chemical kinetic models, reaction mechanism estimation and thermodynamic parameters for the thermochemical conversion of solid wastes: Review, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 179 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106431>.

APÊNDICES 2

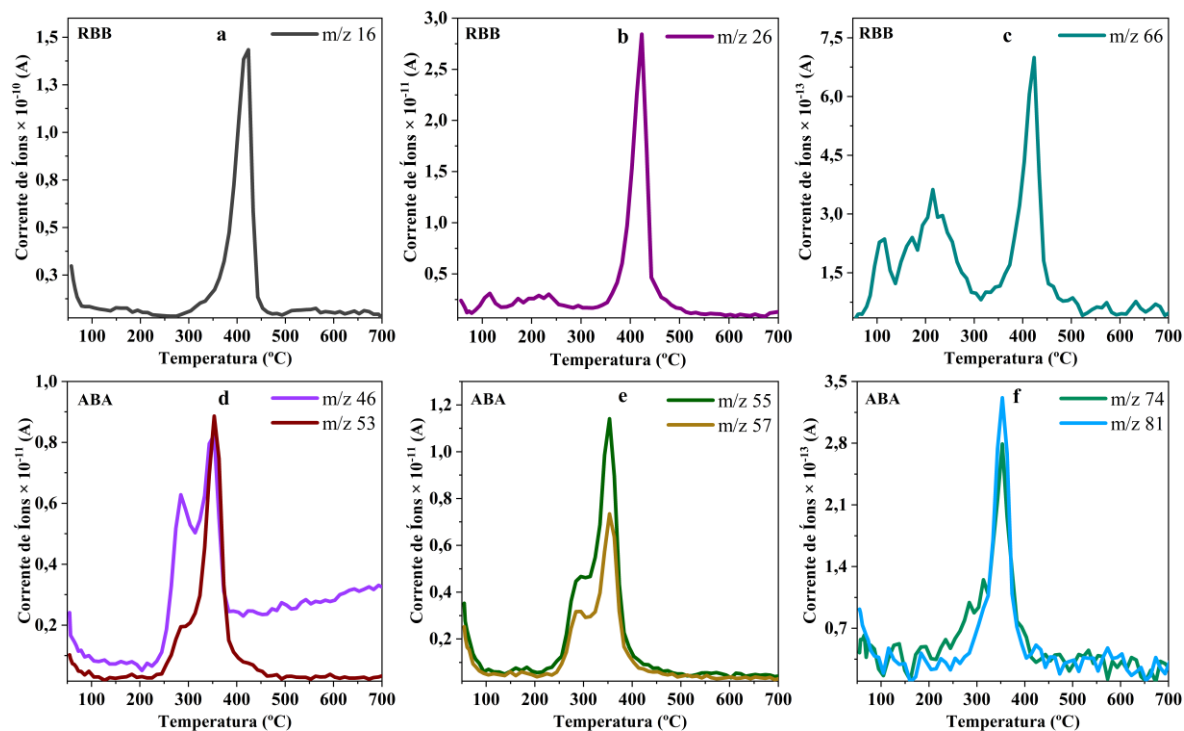


Figura A1. Perfis térmicos dos sinais de massa/carga obtidos por TG-MS para as amostras RBB e ABA

Tabela A4. Regiões espectrais observadas por FTIR e Raman, atribuições e classes de compostos associadas

Região	Técnica(s)	Atribuição vibracional	Grupo funcional predominante
3600 a 3200	FTIR	Estiramento O H (banda larga)	Hidroxila alcoólica, ligações de hidrogênio
3000 a 2800	FTIR e Raman	Estiramentos C H alifáticos	CH ₂ e CH ₃
1700 a 1600	FTIR	Estiramento C=O fraco ou C=C	Carbonila e/ou insaturações
1500 a 1300	FTIR e Raman	Deformações angulares C H e vibrações do esqueleto	CH ₂ , CH ₃ e C C
1250 a 1000	FTIR	Estiramentos C O e vibrações C C	C O (álcool/éter) e esqueleto carbônico

Tabela A5. Parâmetros termodinâmicos convencionais e fator pré-exponencial para RBB

RBB	FWO				KAS			
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A
α	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(s ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(s ⁻¹)
0,10	100,04	167,53	-117,75	2,3E+07	96,05	167,71	-125,03	9,5E+06
0,15	99,17	171,02	-123,02	1,2E+07	94,96	171,21	-130,57	5,0E+06
0,20	98,72	173,57	-126,43	8,3E+06	94,36	173,78	-134,15	3,3E+06
0,25	98,13	175,62	-129,50	5,8E+06	93,64	175,84	-137,38	2,2E+06
0,30	97,53	177,39	-132,25	4,2E+06	92,93	177,62	-140,26	1,6E+06
0,35	97,25	178,94	-134,21	3,3E+06	92,56	179,17	-142,30	1,3E+06
0,40	97,35	180,32	-135,35	2,9E+06	92,59	180,56	-143,50	1,1E+06
0,45	97,63	181,43	-135,92	2,8E+06	92,83	181,67	-144,10	1,0E+06
0,50	97,86	182,43	-136,46	2,6E+06	93,01	182,68	-144,68	9,6E+05
0,55	98,25	183,47	-136,78	2,5E+06	93,37	183,71	-145,01	9,3E+05
0,60	98,13	184,38	-137,81	2,2E+06	93,19	184,63	-146,10	8,2E+05
0,65	97,93	185,27	-138,95	1,9E+06	92,94	185,53	-147,29	7,1E+05
0,70	98,05	186,12	-139,50	1,8E+06	93,02	186,38	-147,88	6,7E+05
0,75	97,81	187,17	-140,83	1,6E+06	92,72	187,44	-149,26	5,7E+05
0,80	97,34	188,29	-142,57	1,3E+06	92,18	188,56	-151,08	4,6E+05
0,85	96,72	189,40	-144,50	1,0E+06	91,49	189,68	-153,09	3,6E+05
0,90	95,93	190,73	-146,88	7,7E+05	90,59	191,02	-155,60	2,7E+05
Média	97,87±0,92	180,20±6,62	-135,22±7,60	4,6E+06	93,36±1,24	180,43±6,65	-143,37±7,98	1,8E+06
α	STK				VYZ			
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A
0,10	96,43	167,69	-124,35	1,0E+07	96,42	167,69	-124,35	1,0E+07
0,15	95,34	171,20	-129,88	5,4E+06	95,35	171,20	-129,87	5,4E+06
0,20	94,75	173,76	-133,46	3,6E+06	94,76	173,76	-133,44	3,6E+06
0,25	94,03	175,82	-136,69	2,4E+06	94,05	175,82	-136,66	2,4E+06
0,30	93,32	177,60	-139,57	1,7E+06	93,34	177,60	-139,53	1,7E+06
0,35	92,96	179,15	-141,61	1,4E+06	92,98	179,15	-141,57	1,4E+06
0,40	92,99	180,53	-142,81	1,2E+06	93,02	180,53	-142,76	1,2E+06
0,45	93,23	181,65	-143,41	1,1E+06	93,27	181,65	-143,36	1,1E+06
0,50	93,42	182,65	-143,99	1,0E+06	93,45	182,65	-143,94	1,1E+06
0,55	93,78	183,69	-144,32	1,0E+06	93,81	183,69	-144,26	1,0E+06
0,60	93,60	184,61	-145,41	8,9E+05	93,64	184,61	-145,35	9,0E+05
0,65	93,35	185,51	-146,60	7,8E+05	93,39	185,50	-146,54	7,8E+05
0,70	93,44	186,35	-147,19	7,3E+05	93,48	186,35	-147,12	7,3E+05
0,75	93,14	187,42	-148,57	6,2E+05	93,18	187,41	-148,50	6,2E+05
0,80	92,60	188,54	-150,39	5,0E+05	92,64	188,54	-150,31	5,0E+05
0,85	91,91	189,65	-152,40	3,9E+05	91,96	189,65	-152,31	4,0E+05
0,90	91,02	190,99	-154,91	2,9E+05	91,08	190,99	-154,81	3,0E+05
Média	93,76±1,23	180,41±6,65	-142,68±7,98	2,0E+06	93,79±1,21	181,58±6,65	-142,63±7,95	2,0E+06

Tabela A6. Parâmetros termodinâmicos convencionais e fator pré-exponencial para ABA

ABA	FWO				KAS			
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A
α	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(s ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(s ⁻¹)
0,10	94,54	164,87	-124,70	9,7E+06	90,43	165,07	-132,34	3,9E+06
0,15	94,53	168,75	-128,82	6,0E+06	90,22	168,96	-136,66	2,4E+06
0,20	95,34	171,35	-130,05	5,3E+06	90,93	171,57	-137,96	2,0E+06
0,25	94,05	173,83	-134,74	3,0E+06	89,46	174,06	-142,88	1,1E+06
0,30	94,40	175,34	-135,59	2,8E+06	89,75	175,58	-143,79	1,0E+06
0,35	94,91	176,89	-136,20	2,6E+06	90,21	177,13	-144,42	9,7E+05
0,40	94,35	178,46	-138,63	2,0E+06	89,55	178,71	-146,95	7,2E+05
0,45	94,48	179,57	-139,44	1,8E+06	89,62	179,82	-147,82	6,5E+05
0,50	94,13	180,76	-141,12	1,5E+06	89,20	181,02	-149,58	5,3E+05
0,55	94,29	181,87	-141,86	1,3E+06	89,31	182,13	-150,35	4,9E+05
0,60	94,11	182,79	-142,99	1,2E+06	89,07	183,06	-151,53	4,2E+05
0,65	93,96	183,69	-144,02	1,1E+06	88,88	183,96	-152,61	3,7E+05
0,70	94,38	184,61	-144,15	1,0E+06	89,27	184,89	-152,74	3,7E+05
0,75	93,81	185,45	-145,80	8,5E+05	88,63	185,73	-154,49	3,0E+05
0,80	93,19	186,39	-147,61	6,9E+05	87,94	186,67	-156,39	2,4E+05
0,85	91,96	187,48	-150,52	4,9E+05	86,60	187,78	-159,44	1,7E+05
0,90	89,54	188,83	-155,53	2,7E+05	84,00	189,15	-164,70	8,9E+04
Média	93,88±1,33	178,31±6,84	-140,10±7,95	2,4E+06	89,50±1,63	178,56±6,87	-148,51±8,35	9,3E+05
α	STK				VYZ			
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	A
0,10	90,80	165,05	-131,66	4,2E+06	90,81	165,05	-131,64	4,2E+06
0,15	90,60	168,95	-135,98	2,6E+06	90,61	168,94	-135,95	2,6E+06
0,20	91,31	171,55	-137,27	2,2E+06	91,33	171,55	-137,24	2,2E+06
0,25	89,85	174,04	-142,19	1,2E+06	89,88	174,04	-142,14	1,3E+06
0,30	90,14	175,56	-143,10	1,1E+06	90,17	175,56	-143,05	1,1E+06
0,35	90,60	177,11	-143,73	1,0E+06	90,63	177,10	-143,68	1,1E+06
0,40	89,95	178,69	-146,26	7,8E+05	89,98	178,68	-146,20	7,9E+05
0,45	90,02	179,80	-147,13	7,1E+05	90,06	179,80	-147,06	7,1E+05
0,50	89,60	181,00	-148,89	5,8E+05	89,64	181,00	-148,81	5,8E+05
0,55	89,71	182,11	-149,66	5,3E+05	89,76	182,11	-149,58	5,3E+05
0,60	89,48	183,04	-150,84	4,6E+05	89,53	183,04	-150,76	4,6E+05
0,65	89,29	183,94	-151,92	4,1E+05	89,34	183,94	-151,84	4,1E+05
0,70	89,68	184,86	-152,05	4,0E+05	89,73	184,86	-151,97	4,1E+05
0,75	89,04	185,71	-153,80	3,3E+05	89,10	185,71	-153,71	3,3E+05
0,80	88,35	186,65	-155,69	2,6E+05	88,41	186,64	-155,59	2,6E+05
0,85	87,02	187,75	-158,75	1,8E+05	87,08	187,75	-158,64	1,8E+05
0,90	84,42	189,12	-164,01	9,7E+04	84,50	189,12	-163,88	9,9E+04
Média	89,89±1,62	178,54±6,87	-147,82±8,34	1,0E+06	89,93±1,60	179,70±6,87	-147,75±8,31	1,0E+06

Tabela A7. Parâmetros termodinâmicos efetivos para RBB

RBB	2.5			5			10		
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)
α	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)
0,10	96,69	145,33	-89,89	96,56	146,67	-90,03	96,42	148,14	-90,24
0,15	95,62	148,17	-95,43	95,49	149,64	-95,54	95,35	151,27	-95,76
0,20	95,05	150,28	-99,03	94,91	151,82	-99,12	94,76	153,56	-99,33
0,25	94,34	151,95	-102,26	94,20	153,59	-102,36	94,05	155,41	-102,55
0,30	93,64	153,35	-105,13	93,50	155,11	-105,26	93,34	157,00	-105,42
0,35	93,29	154,54	-107,10	93,14	156,35	-107,21	92,98	158,39	-107,46
0,40	93,33	155,66	-108,26	93,19	157,50	-108,35	93,02	159,63	-108,65
0,45	93,58	156,66	-108,92	93,43	158,53	-109,02	93,27	160,62	-109,25
0,50	93,76	157,62	-109,63	93,61	159,46	-109,67	93,45	161,52	-109,83
0,55	94,13	158,46	-109,90	93,98	160,27	-109,90	93,81	162,44	-110,16
0,60	93,95	159,27	-111,07	93,80	161,11	-111,05	93,64	163,26	-111,24
0,65	93,70	160,04	-112,31	93,55	161,90	-112,27	93,39	164,07	-112,43
0,70	93,79	160,79	-112,95	93,64	162,68	-112,91	93,48	164,82	-113,02
0,75	93,50	161,55	-114,23	93,35	163,42	-114,12	93,18	165,77	-114,40
0,80	92,97	162,34	-115,94	92,82	164,35	-115,92	92,64	166,78	-116,21
0,85	92,30	163,02	-117,77	92,14	165,20	-117,86	91,96	167,78	-118,21
0,90	91,42	164,11	-120,35	91,26	166,28	-120,34	91,08	168,98	-120,71
Média	93,83	156,66	-108,24	93,68	158,46	-108,29	93,52	160,56	-108,52
α	15			20					
0.10	96,33	149,14	-90,49	96,27	149,92	-90,72			
0.15	95,25	152,49	-96,14	95,19	153,20	-96,20			
0.20	94,66	154,83	-99,68	94,60	155,70	-99,86			
0.25	93,95	156,80	-102,96	93,88	157,68	-103,10			
0.30	93,24	158,41	-105,79	93,17	159,43	-106,03			
0.35	92,88	159,85	-107,82	92,81	160,78	-107,94			
0.40	92,92	161,08	-108,98	92,85	162,04	-109,09			
0.45	93,16	162,20	-109,68	93,09	163,12	-109,75			
0.50	93,34	163,19	-110,34	93,27	164,21	-110,49			
0.55	93,70	164,12	-110,65	93,63	165,04	-110,70			
0.60	93,53	165,01	-111,78	93,45	166,04	-111,91			
0.65	93,27	165,90	-113,03	93,19	166,94	-113,15			
0.70	93,36	166,73	-113,66	93,28	167,81	-113,80			
0.75	93,07	167,58	-114,90	92,99	168,70	-115,06			
0.80	92,53	168,50	-116,58	92,45	169,76	-116,85			
0.85	91,85	169,51	-118,55	91,77	170,61	-118,63			
0.90	90,96	170,81	-121,08	90,88	172,02	-121,22			
Média	93,41	162,13	-108,95	93,34	163,12	-109,09			

Tabela A8. Parâmetros termodinâmicos efetivos para ABA

ABA	2.5			5			10		
	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)	(ΔH)	(ΔG)	(ΔS)
α	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/mol·K)
0,10	91,08	142,54	-96,94	90,95	144,05	-97,15	90,81	145,81	-97,53
0,15	90,90	145,79	-101,31	90,76	147,47	-101,55	90,61	149,29	-101,84
0,20	91,62	148,11	-102,74	91,48	149,86	-102,99	91,33	151,61	-103,13
0,25	90,18	149,97	-107,55	90,04	151,76	-107,69	89,88	153,85	-108,03
0,30	90,47	151,39	-108,64	90,32	153,33	-108,89	90,17	155,20	-108,94
0,35	90,94	152,66	-109,21	90,79	154,61	-109,44	90,63	156,58	-109,57
0,40	90,30	153,84	-111,66	90,15	155,81	-111,84	89,98	157,99	-112,10
0,45	90,37	154,85	-112,62	90,22	156,85	-112,78	90,06	158,99	-112,96
0,50	89,96	155,78	-114,36	89,81	157,78	-114,45	89,64	160,06	-114,71
0,55	90,08	156,65	-115,07	89,93	158,67	-115,15	89,76	161,05	-115,48
0,60	89,85	157,39	-116,24	89,69	159,51	-116,39	89,53	161,88	-116,66
0,65	89,66	158,15	-117,36	89,51	160,28	-117,47	89,34	162,69	-117,74
0,70	90,06	158,88	-117,42	89,90	161,00	-117,51	89,73	163,51	-117,87
0,75	89,43	159,61	-119,26	89,27	161,71	-119,27	89,10	164,27	-119,60
0,80	88,75	160,29	-121,13	88,59	162,43	-121,12	88,41	165,12	-121,50
0,85	87,43	160,96	-124,07	87,27	163,20	-124,05	87,08	166,11	-124,54
0,90	84,86	161,74	-129,25	84,69	164,36	-129,42	84,50	167,35	-129,78
Média	89,76	154,62	-113,23	89,61	156,63	-113,36	89,44	158,90	-113,65
α	15			20					
0,10	90,72	146,94	-97,82	90,66	147,42	-97,61			
0,15	90,52	150,59	-102,21	90,46	151,14	-102,03			
0,20	91,23	152,95	-103,50	91,17	153,78	-103,60			
0,25	89,78	155,33	-108,45	89,72	155,97	-108,27			
0,30	90,06	156,92	-109,58	90,00	157,60	-109,43			
0,35	90,53	158,08	-109,95	90,45	159,09	-110,13			
0,40	89,88	159,53	-112,45	89,81	160,47	-112,52			
0,45	89,95	160,59	-113,36	89,87	161,66	-113,53			
0,50	89,53	161,66	-115,06	89,46	162,79	-115,26			
0,55	89,65	162,60	-115,75	89,57	163,76	-115,97			
0,60	89,42	163,45	-116,92	89,34	164,70	-117,20			
0,65	89,22	164,35	-118,06	89,14	165,58	-118,30			
0,70	89,62	165,05	-118,06	89,54	166,35	-118,37			
0,75	88,99	165,86	-119,81	88,90	167,35	-120,26			
0,80	88,30	166,67	-121,62	88,21	168,29	-122,15			
0,85	86,97	167,88	-124,79	86,89	169,14	-124,95			
0,90	84,38	169,23	-130,02	84,30	170,67	-130,24			
Média	89,34	160,45	-113,97	89,26	161,51	-114,11			

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho ampliou a compreensão dos mecanismos que regem a conversão termoquímica de recursos florestais amazônicos, integrando caracterização estrutural, modelagem cinética e análise termodinâmica em uma abordagem comparativa entre sistemas lignocelulósicos e resinosos. Ao investigar resíduos madeireiros de espécies tropicais densas e a resina breu branco, rica em triterpenos, o trabalho evidenciou que diferentes classes de biomassa apresentam trajetórias termoquímicas próprias, exigindo interpretações específicas quanto aos seus parâmetros energéticos e mecanismos de degradação.

Para os resíduos de maçaranduba e cumaru, os resultados evidenciaram comportamento térmico estável e coerência entre os modelos isoconversionais aplicados, além de clara tendência à formação de estruturas carbonáceas estáveis. A proximidade dos parâmetros estimados para ambas as espécies reforça sua compatibilidade tecnológica e sustenta a viabilidade de aproveitamento conjunto em rotas de produção de biochar, fortalecendo estratégias de valorização energética de resíduos florestais amazônicos.

No caso da resina breu branco, a maior complexidade composicional refletiu-se em comportamento cinético multietapas e mecanismos sobrepostos, em contraste com o perfil mais uniforme observado para a mistura de α e β -amirina. Esses resultados demonstram que a composição química exerce papel determinante na dinâmica da pirólise e evidenciam limitações na extrapolação direta de modelos desenvolvidos para biomassas lignocelulósicas quando aplicados a sistemas resinosos complexos.

Sob a perspectiva termodinâmica, os materiais investigados apresentaram processos endotérmicos e não espontâneos, associados à formação progressiva de estruturas mais organizadas e termicamente estáveis. A consistência entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos confirma a robustez da abordagem metodológica adotada e reforça a relevância da integração entre cinética e termodinâmica na análise de sistemas reacionais heterogêneos.

Este trabalho contribui para o fortalecimento da base científica da bioenergia amazônica, demonstrando que resíduos madeireiros e resinas naturais possuem potencial estratégico para rotas de valorização energética alinhadas à bioeconomia. Os resultados fornecem fundamentos técnicos para futuras investigações em escala ampliada, consolidação de processos e desenvolvimento de soluções sustentáveis baseadas em recursos regionais.