

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**

**Coordenação de Engenharia Química/CCET**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



**DIANA SILVA DA COSTA**

**APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS DO  
ABACAXI DE TURIACU**

uma abordagem termodinâmica e termoquímica

São Luís

2026

**DIANA SILVA DA COSTA**

**APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS DO  
ABACAXI DE TURIAÇU**

uma abordagem termodinâmica e termoquímica

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Colegiado de Curso da  
Engenharia Química do Centro de Ciências  
Exatas e Tecnologia da Universidade Federal  
do Maranhão, como parte dos requisitos para  
obtenção do diploma de Graduação em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Daltro De Freitas

São Luís

2026

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Silva da Costa, Diana.

APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DOS RESÍDUOS DO ABACAXI DE  
TURIAÇU : uma abordagem termodinâmica e termoquímica /  
Diana Silva da Costa. - 2026.

100 f.

Orientador(a): Antônio Carlos Daltro de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do  
Maranhão, São Luís, 2026.

1. Resíduos Agroindustriais. 2. Abacaxi de Turiaçu.  
3. Valorização Termoquímica. 4. Modelagem Termodinâmica.  
5. Hidrogênio. I. Daltro de Freitas, Antônio Carlos. II.  
Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS  
Orientador - COEQ/UFMA

Eng. JULLES MITOURA DOS SANTOS JÚNIOR  
CELANESE

Prof. Dr. THIAGO DA SILVA BARROS  
EQ/UEM

**16 de janeiro de 2026**

**DADOS CURRICULARES****Diana Silva da Costa****NASCIMENTO** 11/12/2001– VITORINO FREIRE / MA**FILIAÇÃO** Irilene Silva da Conceição  
Joseval Carvalho da Costa**2020/2025** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

*Dedico este trabalho à minha bisavó materna, que, apesar de não ter tido acesso aos estudos, sempre valorizou o conhecimento e me incentivou a seguir esse caminho, e à minha mãe, pelo apoio incondicional, pela confiança e pelo suporte durante toda a graduação, mesmo à distância.*

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, fonte de força, sabedoria e sustento ao longo de toda esta caminhada.

À minha bisavó, pelo ensinamento de que o conhecimento é algo que ninguém pode nos tirar.

À minha mãe, pelo apoio incondicional, pela confiança e pelo suporte durante toda a graduação, especialmente por me incentivar e possibilitar que eu seguisse meus estudos em outra cidade.

Ao meu noivo, pelo companheirismo, pela paciência, pelo incentivo constante e por estar sempre ao meu lado, presente nos momentos mais desafiadores desta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Antonio Carlos Daltro de Freitas, pela orientação, disponibilidade, incentivo e pelas contribuições fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do curso de Engenharia Química, que contribuíram para minha formação acadêmica e profissional ao longo da graduação

*“We all make our choices. And those choices, they put us on a road. Sometimes those choices seem small, but they put you on the road. You think about getting off. But eventually, you’re back on it.”*

*Mike Ehrmantraut - Better Call Saul*

DA COSTA, Diana Silva. **Aproveitamento sustentável dos resíduos do abacaxi de Turiiaçu:** uma abordagem termodinâmica e termoquímica. 2026. 100 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2026.

## RESUMO

A utilização sustentável de resíduos agroindustriais constitui alternativa estratégica para mitigar impactos ambientais e viabilizar rotas renováveis de conversão energética. Avaliou-se o potencial de valorização termoquímica dos resíduos da produção do abacaxi de Turiiaçu (MA), casca e coroa, por meio da integração entre caracterização físico-química e modelagem termodinâmica. As amostras foram submetidas à análise imediata e elementar, determinação do poder calorífico superior e caracterização por FTIR. A produção de gás de síntese rico em hidrogênio foi investigada por simulações de equilíbrio baseadas na minimização da energia livre de Gibbs (regime isotérmico) e na maximização da entropia (regime adiabático), considerando temperaturas entre 600 e 1100 K e razões água/biomassa de 5,7:1 a 19:1. Os resultados evidenciaram diferenças composicionais, com a casca apresentando maior teor de materiais voláteis ( $\approx 79\%$ ) e estrutura mais facilmente conversível, enquanto a coroa exibiu maior lignificação e caráter estruturalmente mais resistente. As simulações indicaram aumento da produção de hidrogênio com a elevação da temperatura. No regime isotérmico, a fração molar de  $H_2$  aumentou progressivamente, atingindo cerca de 60% em temperaturas mais elevadas. No regime adiabático, a produção de hidrogênio estabilizou-se entre 60 e 64% em base seca, a partir de temperaturas iniciais próximas de 700 K, em função do autoaquecimento do sistema ( $\Delta T \approx 400$  K). Em ambos os regimes, observou-se redução de espécies mais reduzidas, especialmente o metano. Os resultados confirmam o potencial de aproveitamento sustentável desses resíduos em processos termoquímicos avançados, com aplicação em estratégias de biorrefinaria voltadas à produção de hidrogênio renovável.

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais. Abacaxi de Turiiaçu. Valorização termoquímica. Modelagem termodinâmica. Hidrogênio.

DA COSTA, D. S. **Sustainable utilization of pineapple residues from Turiaçu: a thermodynamic and thermochemical approach.** 2026. 100 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2026.

## ABSTRACT

The sustainable use of agro-industrial residues represents a strategic alternative to mitigate environmental impacts and enable renewable energy conversion routes. This study evaluated the thermochemical valorization potential of residues from the production of Turiaçu pineapple (MA), namely peel and crown, through the integration of physicochemical characterization and thermodynamic modeling. The samples were subjected to proximate and ultimate analyses, higher heating value determination, and FTIR characterization. The production of hydrogen-rich synthesis gas was investigated using equilibrium simulations based on Gibbs free energy minimization (isothermal regime) and entropy maximization (adiabatic regime), considering temperatures between 600 and 1100 K and water-to-biomass ratios ranging from 5.7:1 to 19:1. The results revealed compositional differences between the fractions, with the peel exhibiting a higher volatile matter content ( $\approx 79\%$ ) and a more readily convertible structure, while the crown showed higher lignification and greater structural recalcitrance. The simulations indicated an increase in hydrogen production with increasing temperature. Under isothermal conditions, the  $H_2$  molar fraction increased progressively, reaching approximately 60% at higher temperatures. Under adiabatic conditions, hydrogen production stabilized between 60 and 64% on a dry basis from initial temperatures close to 700 K, due to system self-heating ( $\Delta T \approx 400$  K). In both regimes, a reduction in more reduced species, particularly methane, was observed. These results confirm the potential for sustainable utilization of these residues in advanced thermochemical processes, supporting biorefinery strategies aimed at renewable hydrogen production.

**Keywords:** Agro-industrial residues. Turiaçu pineapple. Thermochemical valorization. Thermodynamic modeling. Hydrogen.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Abacaxi de Turiaçu, evidenciando a coloração da casca em dois estágios de maturação. ....	8
Figura 2 - Estrutura e principais componentes da biomassa lignocelulósica. ....	10
Figura 3 - Registro das frações da casca (esquerda) e coroa (direita) de abacaxi após processamento em processador comercial.....	36
Figura 4 - Poder calorífico superior (PCS) das amostras de resíduos vegetais, em MJ/kg, estimado a partir da análise elementar(Valores representam médias calculadas a partir das replicatas). ....	39
Figura 5 - Diagrama de Van Krevelen (razão H/C versus O/C) para as amostras de resíduos de abacaxi (coroa e casca), comparadas com biomassa de referência: bagaço de cana, casca de arroz e casca de coco verde. ....	40
Figura 6 - Espectro FTIR em transmitância da casca de abacaxi seca por convecção natural (KBr, Shimadzu IRPrestige-21). ....	43
Figura 7 - Espectro FTIR corrigido e áreas integradas correspondentes às bandas de celulose ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ), lignina ( $1510$ e $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ). ....	44
Figura 8 - Espectro FTIR em transmitância da coroa de abacaxi (KBr, Shimadzu IRPrestige-21).....	45
Figura 9 - Espectro FTIR corrigido e áreas integradas para as bandas de celulose ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ), lignina ( $1510$ e $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ). ....	46
Figura 10 - Influência da temperatura e da concentração de biomassa na fração molar de hidrogênio e relação entre a temperatura inicial e a temperatura de equilíbrio sob pressão de 240 bar para a casca do abacaxi de Turiaçu. ....	52
Figura 11 - Influência da temperatura e da concentração de biomassa na fração molar de hidrogênio e relação entre a temperatura inicial e a temperatura de equilíbrio sob pressão de 240 bar para a coroa do abacaxi de Turiaçu. ....	53
Figura 12 - Matrizes de correlação (Spearman e Pearson), regime isotérmico (Min-G) para a casca (matrizes superiores) e coroa (matrizes inferiores).....	56
Figura 13 - Matrizes de correlação (Spearman e Pearson), regime adiabático (Max-S) para a casca (matrizes superiores) e coroa (matrizes inferiores).....	58
Figura 14 - Superfícies de resposta (Min-G), casca do abacaxi. ....	60
Figura 15 - Superfícies de resposta (Min-G), coroa do abacaxi. ....	62

Figura 16 - Superfícies de resposta (Max-S), casca do abacaxi.....	65
Figura 17 - Superfícies de resposta (Max-S), coroa do abacaxi.....	67

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Caracterização físico-química das biomassas residuais do abacaxi de Turiagu e biomassas de referência. ....	37
Tabela 2 - Principais bandas de absorção no espectro FTIR de materiais lignocelulósicos e suas respectivas atribuições químicas. ....	42

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
DADOS CURRICULARES.....	iv
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
EPÍGRAFE.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xii
SUMÁRIO.....	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 BIOMASSA E VALORIZAÇÃO TERMOQUÍMICA.....	4
3.1.1 Conceito de Biomassa.....	4
3.1.2 Classificação: Biomassa Tradicional, Melhorada e Moderna.....	4
3.1.3 Biomassa Lignocelulósica e Resíduos Agroindustriais.....	5
3.1.4 Rotas de Conversão Termoquímica.....	5
3.1.5 Motivação Energética e Relevância para o Caso do abacaxi de Turiaçu.....	6
3.2 RESÍDUOS DO ABACAXI E COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA.....	7
3.2.1 Importância da Cultura do Abacaxi no Brasil.....	7
3.2.2 A Cultivar Turiaçu: Origem e Relevância Regional.....	7
3.2.3 Geração e Caracterização Geral dos Resíduos (Casca e Coroa).....	8
3.2.4 Biomassa Lignocelulósica: Estrutura e Função dos Três Polímeros.....	10
3.2.5 Implicações Termoquímicas e Relevância para a Pesquisa.....	11
3.3 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR.....	12
3.3.1 Importância da Caracterização Termoquímica.....	12
3.3.2 Análise Imediata: Conceitos e Significados Termoquímicos.....	12
3.3.3 Análise Elementar (CHNSO) e sua Relevância.....	13

3.3.4 Aplicações na Modelagem Termodinâmica e Relevância para a Pesquisa .....	14
3.4 CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS: MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS E MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA .....	14
3.4.1 Minimização da Energia Livre de Gibbs .....	15
3.4.2 Maximização da Entropia .....	16
3.4.3 Importância para o Desenvolvimento da Pesquisa .....	17
3.5 REFORMA A VAPOR, REFORMA A SECO E GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA (GASC) .....	18
3.5.1 Introdução às Rotas Termoquímicas de Reforma .....	18
3.5.2 Reforma a vapor .....	18
3.5.3 Reforma seca (ou reforma com CO <sub>2</sub> ) .....	19
3.5.4 Gaseificação em água supercrítica .....	20
3.5.5 Comparação conceitual entre as rotas .....	22
3.6 ESTADO DA ARTE E LACUNAS DA LITERATURA .....	22
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
4.1 MATERIAL .....	24
4.2 LOCAL DA PESQUISA .....	25
4.3 INSTRUMENTOS/EQUIPAMENTOS/SOFTWARES UTILIZADOS .....	25
4.4 ANÁLISES, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	26
4.4.1 Análise imediata .....	26
4.4.1.1 Teor de umidade (T.U.) .....	26
4.4.1.2 Teor de materiais voláteis (T.V.) .....	27
4.4.1.3 Teor de cinzas (T.C.) .....	27
4.4.1.3 Teor de carbono fixo (T.C.F.) .....	28
4.4.2 Análise espectroscópica por FTIR e tratamento espectral .....	28
4.4.2.1 Análise espectroscópica por FTIR .....	28
4.4.2.2 Cálculo dos índices espectrais .....	29
4.4.3 Análise elementar .....	29
4.4.4 Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS) .....	30
4.4.5 Abordagem termodinâmica .....	31
4.4.5.1 Análise em regime de pressão constante .....	32
4.4.5.2 Análise paramétrica sob variação de pressão .....	33
4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	33

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>35</b>
5.1 Caracterização físico-química .....	35
5.1.1 Análise imediata e elementar.....	35
5.1.2 Poder calorífico superior e comparação com biomassas de referência .....	38
5.1.3 Diagrama de Van Krevelen .....	39
5.2 Caracterização estrutural por espectroscopia FTIR.....	41
5.2.1 Interpretação química das principais bandas .....	41
5.2.2 Análise espectroscópica por FTIR da casca de abacaxi de Turiaçu .....	42
5.2.3 Análise espectroscópica por FTIR da coroa de abacaxi de Turiaçu.....	45
5.2.4 Análise comparativa dos espectros FTIR .....	47
5.2.5 Interpretação dos resultados aplicada ao processamento termoquímico .....	48
5.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	49
5.3.1 Análises com pressão constante .....	50
5.3.1.1 Regime isotérmico e regime adiabático.....	50
5.3.2 Análises com pressão variável.....	55
5.3.2.1 Matrizes de correlação.....	55
5.3.2.2 Superfícies de resposta e mapas de contorno .....	59
5.3.3 Síntese comparativa dos resultados termoquímicos .....	68
5.3.4 Implicações para a valorização termoquímica.....	70
5.4 Limitações do estudo .....	71
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>
<b>APÊNDICE A – ROTINA COMPUTACIONAL EM MATLAB® PARA TRATAMENTO DOS DADOS DE ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E ESTIMATIVA DO PODER CALORÍFICO .....</b>	<b>79</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização sustentável de resíduos agroindustriais tem se estabelecido como uma estratégia fundamental para o desenvolvimento de processos produtivos mais limpos, em conformidade com os princípios da bioeconomia e da economia circular (Duque-Acevedo et al., 2020). No Brasil, uma nação com uma sólida base agrícola, uma grande parte desses resíduos ainda é subaproveitada e descartada de maneira imprópria, o que resulta na liberação de gases de efeito estufa durante a decomposição ou queima, além de contaminar o solo e a água devido à infiltração de substâncias orgânicas e nutrientes em excesso (Prasad et al., 2020). Entre os resíduos lignocelulósicos de destaque estão os subprodutos do abacaxi de Turiaçu (*Ananas comosus* (L.) Merr., variedade Turiaçu), variedade regional com alto teor de matéria orgânica e potencial energético e termoquímico promissor (Vieira et al., 2022).

Os resíduos provenientes da casca e da porção superior verde do fruto (coroa) do abacaxi de Turiaçu são gerados em larga escala durante o processamento e consumo do fruto, e na maioria das vezes não recebem tratamento ou aproveitamento adequado. Esse cenário não só resulta na perda de uma matéria-prima valiosa, mas também abre espaço para o desenvolvimento de soluções sustentáveis que convertem biomassa residual em energia e produtos com maior valor agregado. Pesquisas recentes destacam que a valorização de resíduos agroindustriais tem um papel importante na diminuição dos impactos ambientais e no fortalecimento da economia circular nos setores agrícolas (Yaashikaa; Senthil Kumar; Varjani, 2022).

Para entender o comportamento térmico e prever a eficácia das rotas termoquímicas, como a gaseificação e as rotas de reforma (a vapor e seca), é essencial caracterizar esses resíduos de forma físico-química detalhada (Siddiqi et al., 2020). Estudos com outras biomassas lignocelulósicas mostram que materiais com altos teores de carbono fixo e material volátil apresentam elevado potencial energético e bom desempenho em processos termoquímicos (Fajobi et al., 2022). Dessa forma, avaliar experimentalmente as propriedades da casca e da coroa do abacaxi de Turiaçu torna-se fundamental para determinar sua viabilidade como matéria-prima renovável em sistemas de conversão energética.

Paralelamente, a aplicação de modelagem termodinâmica constitui um progresso importante na compreensão dos processos de transformação da biomassa. Modelos que se baseiam na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia possibilitam a descrição do equilíbrio químico e a previsão da formação de produtos em diversas condições

de temperatura e pressão (Moravvej; Bazargani; Esmailzadeh, 2024). A combinação dos resultados experimentais com as simulações termodinâmicas aumenta a capacidade analítica deste estudo, possibilitando a avaliação do desempenho energético e termodinâmico dos resíduos do abacaxi de Turiaçu e a proposição de rotas de conversão otimizadas.

Além do aspecto técnico, este estudo está em sintonia com a transição energética e a busca por inovações tecnológicas sustentáveis, incentivando a utilização de resíduos agrícolas e diminuindo a dependência de fontes fósseis (Bashir et al., 2024). Essa abordagem está em sintonia com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da ONU, especialmente os ODS 7, 9 e 12, que tratam de energia limpa e acessível, inovação industrial e produção e consumo responsáveis.

Portanto, este trabalho justifica-se pela relevância científica, ambiental e tecnológica de avaliar o potencial de valorização termoquímica dos resíduos da variedade regional de abacaxi de Turiaçu, unindo análises composicionais experimentais e modelagem termodinâmica. Espera-se que os resultados obtidos contribuam para o desenvolvimento de processos de conversão mais eficientes, promovendo o uso sustentável da biomassa regional e incentivando iniciativas locais de bioenergia com base em resíduos agrícolas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de valorização termoquímica dos resíduos provenientes da produção do abacaxi de Turiapu, por meio da integração de análises composicionais e modelagem termodinâmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar a composição centesimal da coroa e da casca do abacaxi de Turiapu, visando identificar os principais constituintes da biomassa residual;
2. Determinar os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo dos resíduos analisados, com o intuito de compreender seu comportamento térmico e energético;
3. Desenvolver um modelo termodinâmico para o processamento isotérmico da biomassa residual, fundamentado na minimização da energia de Gibbs;
4. Elaborar um modelo termodinâmico para o processamento adiabático da biomassa residual, considerando a maximização da entropia do sistema;
5. Avaliar termodinamicamente as rotas de gaseificação em água supercrítica, reforma a vapor e reforma seca combinada a vapor, visando identificar as condições mais favoráveis para a valorização termoquímica da biomassa residual do abacaxi de Turiapu.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 BIOMASSA E VALORIZAÇÃO TERMOQUÍMICA**

##### **3.1.1 Conceito de Biomassa**

A biomassa constitui há décadas um componente essencial das matrizes energéticas, sobretudo em países em desenvolvimento, onde permanece associada ao atendimento de necessidades básicas, como cocção e aquecimento domiciliar. Estima-se que cerca de 2,4 bilhões de pessoas dependem desse recurso como principal fonte de energia, demonstrando seu papel social e econômico (IEA, 1998 apud Karekezi; Lata; Coelho, 2004). Apesar de historicamente vinculada a formas de uso pouco eficientes e de maior impacto ambiental, a biomassa é, por definição, um recurso renovável capaz de ser convertido em produtos energéticos de maior valor quando submetido a tecnologias apropriadas.

De modo amplo, a biomassa refere-se a todo material orgânico, de origem renovável, derivado de organismos vivos, englobando lenha, resíduos agrícolas, culturas energéticas, provenientes de microrganismos ou subprodutos agroindustriais. Trata-se de um material cuja energia química resulta do processo fotossintético, sendo, portanto, considerada uma fonte de energia neutra em carbono quando manejada adequadamente.

##### **3.1.2 Classificação: Biomassa Tradicional, Melhorada e Moderna**

A diversidade da biomassa permite classificá-la em tradicional, melhorada e moderna, a partir do grau de processamento e do nível tecnológico empregado. A biomassa tradicional corresponde ao uso direto e pouco eficiente de recursos como lenha, carvão vegetal, folhas, resíduos agrícolas, dejetos animais e até resíduos urbanos, geralmente queimados em dispositivos rudimentares para cocção, secagem ou produção artesanal de carvão, o que resulta em baixa eficiência e elevados impactos ambientais. A biomassa melhorada (ou tecnologias aprimoradas de uso tradicional) envolve a adoção de sistemas mais eficientes e controlados, como fogões melhorados, fornos otimizados e outras tecnologias de combustão aprimorada, que buscam reduzir emissões e melhorar o aproveitamento energético, sendo vista como etapa intermediária fundamental na transição para sistemas mais limpos. Já a biomassa moderna refere-se a rotas tecnológicas avançadas capazes de converter matéria orgânica em

combustíveis líquidos, gases e eletricidade de alta qualidade, incluindo etanol, biogás, biometano, biodiesel e energia elétrica oriunda de processos industriais de cogeração, cada vez mais presentes em países que investem em bioenergia avançada. A literatura destaca que o avanço das tecnologias melhoradas e modernas é crucial para mitigar os impactos do uso tradicional, promover eficiência energética e permitir o aproveitamento sustentável destes recursos (Karekezi; Lata; Coelho, 2004).

Essa evolução tecnológica representa a transição de sistemas baseados em combustão direta para rotas em que a biomassa passa por transformação química e física controlada, resultando em maior densidade energética e menor emissão de poluentes.

### **3.1.3 Biomassa Lignocelulósica e Resíduos Agroindustriais**

Nesse contexto de modernização, os resíduos agroindustriais assumem crescente relevância por serem abundantes, de baixo custo e frequentemente descartados de forma inadequada. A literatura sobre gaseificação destaca que esses resíduos são majoritariamente compostos por biomassa lignocelulósica, constituída por celulose, hemicelulose e lignina, polímeros responsáveis pela rigidez estrutural dos vegetais (Demirbaş, 2004). Embora a quantificação dessas frações seja detalhada na seção 3.2, esta composição é particularmente favorável às rotas de conversão térmica por apresentar teores elevados de voláteis e ampla disponibilidade em ambientes tropicais.

Biomassas lignocelulósicas apresentam, em geral, estruturas fibrosas complexas que conferem elevada estabilidade térmica e alta proporção de oxigênio na composição elementar, características determinantes para o comportamento em processos de pirólise, gaseificação e reforma.

### **3.1.4 Rotas de Conversão Termoquímica**

O desenvolvimento das tecnologias de conversão promoveu uma mudança estrutural no papel da biomassa ao introduzir rotas capazes de transformar resíduos em produtos energéticos de melhor qualidade. Revisões sobre tecnologias termoquímicas apontam que processos como pirólise, gaseificação e reformas têm ampliado o potencial de recuperação energética da biomassa, possibilitando maior flexibilidade operacional e eficiência (Jha et al., 2022).

Pirólise é a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio, resultando em três frações principais: bio-óleo, gás combustível e carvão vegetal (biochar) (Jha et al., 2022).

Gaseificação é o processo termoquímico no qual a biomassa reage com agentes gasificantes (ar, vapor ou CO<sub>2</sub>) em condições subestequiométricas de oxigênio, produzindo predominantemente gás de síntese (mistura majoritariamente composta por H<sub>2</sub> + CO) (Jha et al., 2022).

Reforma refere-se ao conjunto de reações nas quais hidrocarbonetos ou compostos oxigenados são convertidos em gás de síntese por meio da utilização de diferentes agentes reformantes, tais como vapor de água (reforma a vapor), dióxido de carbono (reforma seca) ou misturas desses agentes, caracterizando a reforma autotérmica. (Jha et al., 2022).

Além disso, a valorização termoquímica frequentemente tem como produto o gás de síntese (*syngas*). O gás de síntese consiste em uma mistura gasosa rica em hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), apresentando elevado potencial para geração de energia e para a produção de combustíveis sintéticos, por meio da aplicação posterior de processos de síntese, como a síntese de Fischer-Tropsch que consiste em um processo catalítico no qual o gás de síntese, composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio, é convertido em hidrocarbonetos e compostos oxigenados de diferentes cadeias carbônicas, por meio de uma sequência complexa de reações de adsorção, dissociação e crescimento de cadeia sobre a superfície de catalisadores metálicos (Rofer-DePoorter, 1981).

Esses avanços consolidaram a biomassa como um recurso estratégico para transições energéticas sustentáveis.

### **3.1.5 Motivação Energética e Relevância para o Caso do abacaxi de Turiaçu**

A natureza heterogênea da biomassa, entretanto, exige compreensão aprofundada de seu comportamento térmico. Estudos clássicos sobre pirólise demonstram que sua decomposição envolve reações paralelas e consecutivas, sensíveis à composição lignocelulósica e às condições operacionais (Hameed et al., 2019). Essa complexidade justifica a necessidade de caracterização físico-química e de ferramentas de modelagem termodinâmica, aspectos que fundamentam as análises apresentadas nas seções 3.3 e 3.4.

Nesse cenário, a valorização termoquímica pode ser compreendida como o processo de converter biomassa, especialmente resíduos de baixo valor econômico, em produtos

energéticos superiores, como gás de síntese, bio-óleo e carvão vegetal. Trata-se de uma estratégia que articula eficiência energética, mitigação ambiental e aproveitamento racional de resíduos (Karekezi; Lata, 2004).

A escolha de resíduos agroindustriais como matéria-prima é motivada pela necessidade de reduzir impactos de descarte, aproveitar biomassa abundante e descentralizada e aumentar a eficiência energética local. No caso dos resíduos do abacaxi de Turiaçu, essa abordagem mostra-se particularmente promissora, dada sua natureza lignocelulósica e ampla disponibilidade regional.

## **3.2 RESÍDUOS DO ABACAXI E COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA**

### **3.2.1 Importância da Cultura do Abacaxi no Brasil**

O abacaxi (*Ananas comosus L. Merril*) ocupa posição de destaque entre as principais frutas tropicais do Brasil, sendo cultivado em praticamente todo o território nacional, com exceção do Piauí. A atividade apresenta grande relevância socioeconômica, especialmente devido à predominância de pequenos e médios produtores e à elevada demanda de mão de obra ao longo do ciclo produtivo. Dados recentes da FAO e do IBGE, apresentados pela Embrapa, indicam que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais e que a maior parte da produção é destinada ao mercado interno. Entre as cultivares mais difundidas no país estão Pérola, Smooth Cayenne e Jupi (EMBRAPA, [s.d.]), embora diversas variedades locais também sejam amplamente cultivadas, sobretudo em sistemas familiares destinados ao mercado regional e ao autoconsumo (Harou et al., 2016; Reinhardt et al., 2000; Viana et al., 2013 apud Lisboa et al., [s.d.]).

### **3.2.2 A Cultivar Turiaçu: Origem e Relevância Regional**

Entre as diversas cultivares, destaca-se o abacaxi de Turiaçu, originário do município homônimo, situado na Amazônia Maranhense. Essa cultivar foi selecionada ao longo de gerações por agricultores familiares e apresenta características sensoriais marcantes, como elevada doçura e baixa acidez, o que explica sua grande aceitação no mercado regional (Araújo et al., 2012 apud Borges, 2020). Popularmente conhecido como “o mais doce do Brasil”, o Turiaçu constitui uma importante fonte de renda local, especialmente na comunidade rural da

Serra dos Paz, onde sua produção é tradicional e possui relevância econômica e cultural (Bonfim, 2010 ; Santos, 2013 apud Borges, 2020).

### 3.2.3 Geração e Caracterização Geral dos Resíduos (Casca e Coroa)

Do ponto de vista visual, a casca do abacaxi da variedade Turiaçu apresenta superfície rugosa e segmentada, formada por unidades hexagonais bem definidas, com coloração que varia conforme o estágio de maturação do fruto. Visualmente, observa-se a presença de tons esverdeados em frutos menos maduros e colorações amareladas ou douradas em estágios mais avançados. A casca apresenta maior rigidez e espessura em relação à polpa, evidenciando sua função de proteção do fruto, atuando como barreira física contra danos mecânicos, perda de umidade e a ação do ambiente externo.

A coroa, localizada na região superior do fruto, é composta por folhas rígidas, alongadas e dispostas em roseta, apresentando coloração predominantemente verde. Visualmente, distingue-se pela textura fibrosa e pelas bordas pontiagudas das folhas. Sua função está associada à proteção do ápice do fruto e à possibilidade de propagação vegetativa, uma vez que pode ser utilizada para o replantio. A manutenção da coloração verde diferencia a coroa da casca, cuja coloração se altera visivelmente com o amadurecimento do fruto.

Figura 1 - Abacaxi de Turiaçu, evidenciando a coloração da casca em dois estágios de maturação.



Fonte: Adaptado de Araújo, J. R. G.

No que se refere aos resíduos gerados, casca e coroa, estudos específicos sobre o abacaxi de Turiçu ainda são limitados, concentrando-se principalmente em parâmetros biométricos, como massa do fruto, comprimento, diâmetro e rendimento de polpa. Esses trabalhos indicam que a casca representa aproximadamente 25-30% da massa total do fruto, proporção significativa observada em estudos regionais (Lisboa, [s.d.]). Entretanto, informações mais detalhadas sobre a composição físico-química da casca e, especialmente, da coroa, incluindo análises centesimais, estruturais e termoquímicas, são escassas, dificultando avaliações sobre seu potencial de aproveitamento tecnológico. Diante dessa lacuna, torna-se necessário recorrer a dados disponíveis para outras cultivares de abacaxi, que servem como referência comparativa.

A literatura descreve a casca do abacaxi como uma biomassa tipicamente lignocelulósica, constituída majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de apresentar cerca de 4,5% de proteínas e menos de 1% de lipídios (Erkel et al., 2015). Embora essas características sejam amplamente reconhecidas, sua aplicação direta ao Turiçu requer confirmação experimental, justificando as análises conduzidas nas seções seguintes. A coroa, por sua vez, é descrita de maneira geral como um material altamente fibroso, composto por folhas rígidas com elevado teor de celulose; no entanto, estudos que caracterizem especificamente a coroa do abacaxi de Turiçu são ainda mais limitados do que aqueles voltados à casca, reforçando a importância de análises direcionadas a essa parte do fruto, considerando seu potencial de aplicação em processos termoquímicos.

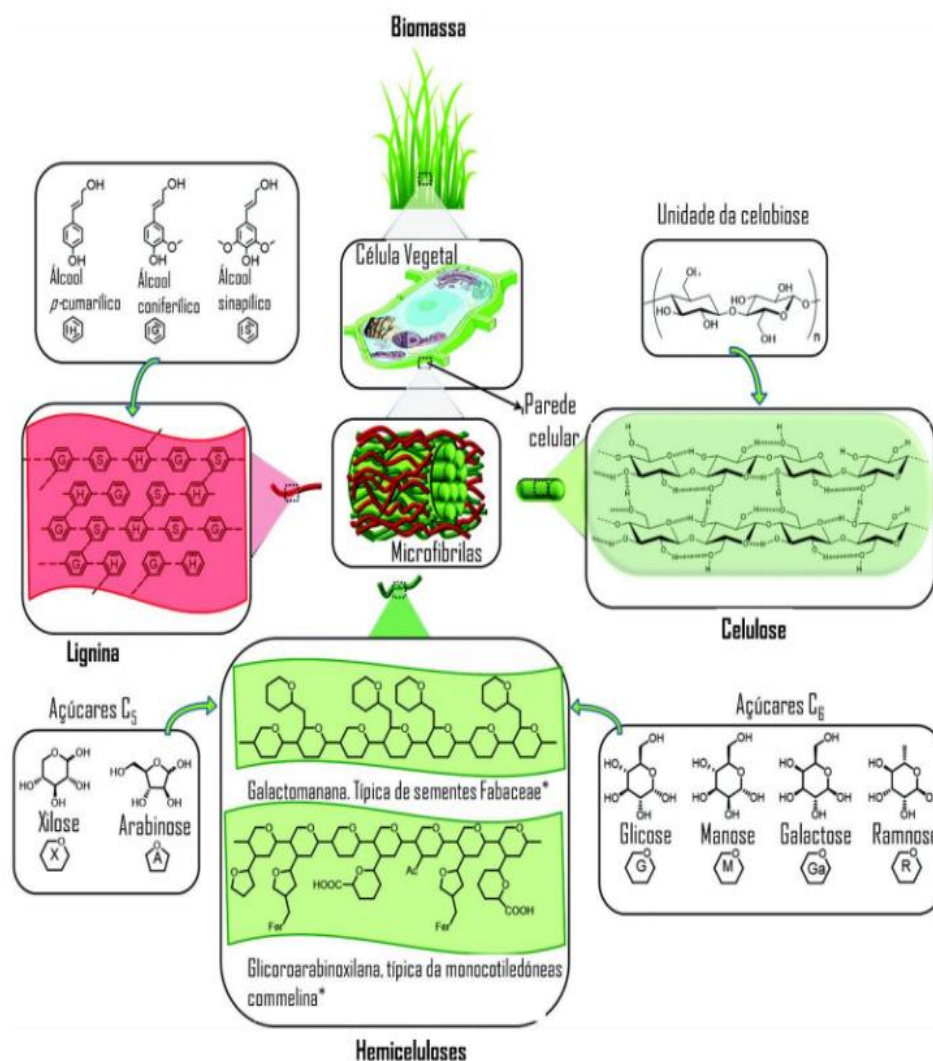
A escassez de estudos voltados ao aproveitamento energético dos resíduos do abacaxi de Turiçu, aliada ao fato de que parcelas substanciais do fruto, especialmente casca e coroa, representam uma fração relevante da biomassa gerada durante o processamento, reforça a pertinência de investigar seu potencial de conversão termoquímica. A proporção significativa de resíduos, que pode alcançar 25-30% da massa total do fruto (Araújo et al., 2012; Santos, 2013 apud Borges, 2020), torna esse material relevante no contexto local da cadeia produtiva.

Dessa forma, esta seção estabelece o suporte necessário para as análises composicionais apresentadas na seção 3.3, que fundamentam os modelos termodinâmicos desenvolvidos nas seções 3.4 e 3.5.

### 3.2.4 Biomassa Lignocelulósica: Estrutura e Função dos Três Polímeros

A biomassa lignocelulósica, como são caracterizadas a casca e a coroa do abacaxi, apresenta uma organização estrutural complexa, composta predominantemente por celulose, hemicelulose e lignina (Figura 2), polímeros que, juntos, representam cerca de 90% da massa seca e conferem à biomassa suas propriedades físico-químicas fundamentais (Balat, 2011; Sarkar et al., 2012 apud Almeida, 2020).

Figura 2 - Estrutura e principais componentes da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Kaschuk (2019).

A celulose, formada por longas cadeias lineares de glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4, constitui o principal polímero estrutural das plantas e apresenta elevada cristalinidade, resultado

de extensivas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Essa estrutura confere rigidez à parede celular e se reflete em sua decomposição térmica mais tardia, tipicamente entre 260 e 410 °C, com picos ao redor de 375 °C e formação de resíduos sólidos relativamente elevados (Wang et al., 2017; Quan; Gao; Song, 2016; Tekin; Karagöz; Bekta, 2014; apud Almeida, 2020).

A hemicelulose, por sua vez, é um heteropolissacarídeo de estrutura amorfa e altamente ramificada, formado majoritariamente por pentoses e hexoses (Wang et al., 2017 apud Almeida, 2020). Sua menor estabilidade térmica resulta em degradação mais precoce, geralmente entre 210 e 370 °C, com múltiplos picos associados à quebra das unidades de xilana e cadeias laterais, liberando voláteis em maior proporção que a celulose (Balat, 2011; Quan; Gao; Song, 2016 apud Almeida, 2020).

A lignina diferencia-se por sua matriz aromática, formada principalmente por álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Amen-Chen; Pakdel; Roy, 2001 apud Almeida, 2020). É o polímero mais recalcitrante, decompondo-se gradualmente em uma ampla faixa de temperaturas, que pode se estender da temperatura ambiente até aproximadamente 600–800 °C, deixando os maiores teores de resíduo carbonáceo devido à sua arquitetura tridimensional e elevado teor de ligações C–C e éter (Varma; Mondal, 2017; Wang et al., 2017 apud Almeida, 2020).

### **3.2.5 Implicações Termoquímicas e Relevância para a Pesquisa**

A proporção entre celulose, hemicelulose e lignina influencia diretamente parâmetros como estabilidade térmica, taxa de liberação de voláteis, formação de gases leves e rendimento em carbono fixo. A hemicelulose, devido à sua menor estabilidade, tende a degradar-se primeiro, contribuindo para a formação inicial de CO, CO<sub>2</sub> e compostos voláteis; a celulose, cuja decomposição ocorre em faixas de temperatura mais elevadas, responde pela formação principal de vapores condensáveis; e a lignina, altamente recalcitrante, é responsável pela maior fração de resíduos carbonáceos, impactando tanto a eficiência da conversão quanto os requisitos energéticos do processo (Amen-Chen; Pakdel; Roy, 2001; Balat, 2011; Quan; Gao; Song, 2016; Wang Et Al., 2017 apud Almeida, 2020).

Essas características estruturais possuem implicações diretas para a modelagem termodinâmica aplicada aos resíduos do abacaxi de Turiaçu. Como a composição elementar e a distribuição dos polímeros moldam a reatividade global da biomassa, elas influenciam a

viabilidade das reações em equilíbrio tanto em condições isotérmicas, tratadas pela minimização da energia de Gibbs, quanto em regimes adiabáticos, descritos pela maximização da entropia. Além disso, a reatividade diferenciada dos componentes lignocelulósicos desempenha papel determinante no desempenho das rotas termoquímicas de reforma a vapor, reforma seca e gaseificação em água supercrítica, afetando a seletividade reacional, o potencial de geração de gás de síntese e a tendência à formação de depósitos carbonosos (Demirbas, 2001; Dhyani; Bhaskar, 2019; Lopes Silva Et Al., 2014 apud Almeida, 2020).

Considerando a ausência de dados consolidados sobre a composição termoquímica do abacaxi de Turiaçu, a etapa seguinte dedica-se à caracterização imediata e elementar, fundamentais para transformar as descrições estruturais anteriores em parâmetros quantitativos que embasarão as modelagens termodinâmicas discutidas posteriormente.

### **3.3 ANÁLISES IMEDIATA E ELEMENTAR**

#### **3.3.1 Importância da Caracterização Termoquímica**

A caracterização termoquímica de biomassa requer a avaliação sistemática de parâmetros capazes de descrever seu comportamento durante processos de conversão. Entre essas ferramentas, destacam-se a análise imediata e a análise elementar, cuja aplicação conjunta permite compreender a estabilidade térmica, a composição global da matéria orgânica e o potencial energético do material. Essas análises constituem etapas fundamentais para avaliar o desempenho de resíduos lignocelulósicos, como a casca e a coroa do abacaxi de Turiaçu, em rotas de conversão termoquímica. Tais análises são essenciais para prever reatividade, rendimento de produtos e adequação às rotas termoquímicas.

#### **3.3.2 Análise Imediata: Conceitos e Significados Termoquímicos**

A análise imediata fornece uma descrição quantitativa dos principais componentes físicos associados à decomposição térmica da biomassa: teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo.

O teor de umidade reflete a quantidade de água presente no material em sua condição natural e influencia diretamente a eficiência energética de qualquer processo térmico, uma vez

que parte da energia é consumida na evaporação dessa água. Altas umidades reduzem o PCI e aumentam o custo térmico do pré-tratamento.

O teor de voláteis corresponde à fração da biomassa que se decompõe e vaporiza quando submetida ao aquecimento, contribuindo para a formação de gases combustíveis e vapores condensáveis.

Os teores de cinzas representam os resíduos inorgânicos remanescentes após a combustão, cuja presença elevada pode prejudicar processos de gaseificação e pirólise devido à formação de escórias e ao envenenamento catalítico. Cinzas influenciam fusão, sinterização e desativação catalítica.

Já o carbono fixo refere-se à fração sólida que permanece após a liberação dos voláteis e que constitui a matriz carbonácea responsável pela reação em etapas posteriores do aquecimento. Esses parâmetros apresentam correlação direta com o desempenho termoquímico da biomassa e são amplamente empregados na predição da reatividade de resíduos lignocelulósicos (Carneiro et al., 2018; Soares et al., 2019 apud Pereira, 2014).

### **3.3.3 Análise Elementar (CHNSO) e sua Relevância**

A análise elementar, por sua vez, determina a composição química percentual dos elementos que compõem a biomassa, especialmente carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre.

O teor de carbono está diretamente associado ao potencial energético do material, enquanto o hidrogênio contribui para o poder calorífico por meio da formação de hidrocarbonetos e moléculas redutoras. O oxigênio, geralmente presente em maiores proporções na biomassa quando comparado a combustíveis fósseis, influencia o comportamento térmico, uma vez que reduz o poder calorífico e altera a estequiometria das reações de conversão. As pequenas quantidades de nitrogênio e enxofre são relevantes para avaliar possíveis emissões indesejáveis em processos termoquímicos.

Estudos mostram que a composição elementar está diretamente associada ao poder calorífico superior, sendo possível estabelecer correlações matemáticas entre esses parâmetros para prever o potencial energético da biomassa (FRANCO et al., 2019; Sheng; Azevedo, 2005 apud Huang, 2020).

### **3.3.4 Aplicações na Modelagem Termodinâmica e Relevância para a Pesquisa**

No contexto dos resíduos do abacaxi de Turiacu, a integração entre análise imediata e análise elementar permite compreender de forma abrangente seu comportamento térmico, estimar sua reatividade e avaliar seu potencial de aplicação em processos de conversão termoquímica. Essas análises são insumos fundamentais para os balanços elementares usados na Minimização da energia livre de Gibbs (Min-G) e maximização da entropia (Max-S).

Considerando que cascas e coroas apresentam proporção significativa de hemicelulose e celulose, espera-se uma elevada fração de voláteis e um perfil de decomposição característico de biomassa fibrosa. Da mesma forma, a análise elementar fornece os parâmetros essenciais para a construção dos modelos termodinâmicos que serão empregados nas seções subsequentes, uma vez que as quantidades relativas de C, H, O, N e S determinam a viabilidade e o equilíbrio das reações envolvidas em rotas como reforma a vapor, reforma seca e gaseificação em água supercrítica.

Os resultados das análises imediata e elementar constituem a base para a representação termodinâmica da biomassa, uma vez que determinam as quantidades relativas de C, H, O, N e S envolvidas nas reações de conversão. Com esses dados, torna-se possível aplicar modelos de equilíbrio capazes de prever produtos e tendências reacionais. Assim, a próxima seção apresenta os critérios Min-G e Max-S, que permitirão avaliar o potencial termoquímico dos resíduos estudados.

## **3.4 CRITÉRIOS TERMODINÂMICOS: MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS E MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA**

A modelagem termodinâmica constitui um instrumento fundamental para a previsão do comportamento de sistemas de conversão termoquímica, especialmente em processos como reforma, gaseificação e oxidação parcial. Em tais sistemas, o estado de equilíbrio pode ser determinado a partir de princípios variacionais, notadamente a minimização da energia livre de Gibbs para condições isotérmicas e a maximização da entropia para condições adiabáticas. Esses dois critérios representam abordagens consolidadas da literatura técnico-científica e são amplamente empregados em estudos envolvendo biomassa lignocelulósica submetida a diferentes condições de temperatura e pressão (Tang e Kitagawa, 2005; Da Costa et al., 2025; Emami-Meibodi e Elahifard, 2020).

A adoção combinada desses critérios é particularmente relevante para sistemas complexos, nos quais coexistem múltiplas reações concorrentes e dezenas de possíveis produtos gasosos e condensáveis. Nesse contexto, ambos os métodos fornecem bases sólidas para a análise das rotas termoquímicas que serão avaliadas posteriormente.

### 3.4.1 Minimização da Energia Livre de Gibbs

O equilíbrio químico em sistemas a temperatura e pressão constantes é determinado pela minimização da energia livre de Gibbs total. Esse método, amplamente utilizado na modelagem de gaseificação e reforma, fundamenta-se na expressão geral (Da Costa et al., 2025):

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i \mu_i \quad (1)$$

Onde:

$n_i$  é o número de mols da espécie  $i$ ;

$\mu_i$  é o potencial químico da espécie  $i$ ;

$NC$  - Number of Components é número total de componentes químico.

Para espécies gasosas, o potencial químico pode ser descrito por (Da Costa et al., 2025):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (2)$$

Em que:

$\mu_i^\circ$ : potencial químico padrão;

$R$ : constante universal dos gases;

$T$ : temperatura;

$f_i$ : fugacidade;

$f_i^\circ$ : fugacidade padrão.

A fugacidade é representada por (Da Costa et al., 2025):

$$f_i = y_i \phi_i P \quad (3)$$

Sendo:

$y_i$ : fração molar da espécie;  
 $\phi$ : coeficiente de fugacidade;  
 P: pressão total do sistema.

Os coeficientes de fugacidade são obtidos por equações de estado cúbicas, normalmente a equação de Peng–Robinson, cuja forma geral é (Da Costa et al., 2025):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (4)$$

Com:

$v$ : volume molar;  
 $a(T)$ : parâmetro energético dependente da temperatura;  
 $b$ : parâmetro de covolume.

A determinação do estado de equilíbrio exige que a composição satisfaça o balanço elementar (Da Costa et al., 2025):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{Nc} a_{mi} n_i &= \sum_{i=1}^{Nc} a_{mi} n_i^0 \\ m &= 1, \dots, NE, \quad n_i \geq 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Onde:

$a_{mi}$ : número de átomos do elemento  $i$  na espécie  $m$ ;  
 NE: Number of Elements é número de elementos químicos

A literatura demonstra que esse método é adequado para biomassa lignocelulósica em uma ampla faixa de condições, produzindo composições de equilíbrio coerentes com tendências conhecidas para processos de reforma e gaseificação em fase gasosa (Freitas e Guirardello, 2014, apud Da Costa et al., 2025).

### 3.4.2 Maximização da Entropia

A maximização da entropia é empregada para sistemas adiabáticos, nos quais não há troca de calor com o ambiente e a temperatura final é determinada pelo próprio equilíbrio. Essa formulação é particularmente útil em rotas como gaseificação autotérmica e oxidação parcial.

A entropia total é dada por (Da Costa et al., 2025):

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i S_i \quad (6)$$

Em que:

$s_i$ : entropia molar da espécie  $i$ .

A condição adiabática é expressa pelo balanço de entalpia (Da Costa et al., 2025):

$$\sum_{i=1}^{NC} n_i h_i = H_0 \quad (7)$$

Onde:

$h_i$ : entalpia molar da espécie;

$H_0$ : entalpia total inicial.

O uso desse critério permite capturar diferenças significativas entre processos isotérmicos e adiabáticos, principalmente em sistemas exotérmicos, como os analisados em condições de reforma auto térmica (Da Costa et al., 2025).

Além disso, a literatura técnica de termodinâmica aplicada a biomassas indica que a maximização da entropia produz estimativas realistas da temperatura de equilíbrio, especialmente quando o processo envolve combustão parcial, reações altamente exotérmicas ou operações sem controle térmico externo (Sreejith, 2013).

### 3.4.3 Importância para o Desenvolvimento da Pesquisa

A aplicação conjunta dos critérios de minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia possibilita a caracterização rigorosa do estado de equilíbrio em diferentes regimes operacionais, abrangendo tanto condições isotérmicas quanto adiabáticas. Esses métodos oferecem subsídios para a avaliação comparativa entre distintas rotas de conversão termoquímica, como reforma a vapor, reforma seca, gaseificação supercrítica e reforma auto térmica, ao permitir a identificação de tendências termodinâmicas e limites teóricos de formação de espécies relevantes, notadamente  $H_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ . Além disso, tais critérios fornecem a estrutura analítica necessária para o desenvolvimento dos modelos empregados na seção 3.5, garantindo coerência interna ao tratamento termodinâmico adotado.

Em síntese, os métodos Min-G e Max-S configuram o arcabouço conceitual e computacional que fundamenta a investigação das rotas de valorização termoquímica dos resíduos do abacaxi de Turiaçu, permitindo que as análises subsequentes se apoiem em princípios termodinâmicos amplamente consolidados.

### **3.5 REFORMA A VAPOR, REFORMA A SECO E GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA (GASC)**

#### **3.5.1 Introdução às Rotas Termoquímicas de Reforma**

A conversão termoquímica de biomassas lignocelulósicas pode ocorrer por distintas rotas, entre as quais se destacam a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial, a reforma autotérmica e a gaseificação em água supercrítica (*Supercritical Water Gasification* - SCWG). Cada uma dessas rotas explora diferentes atmosferas reacionais e condições termodinâmicas, resultando em composições distintas de gás de síntese e apresentando potencial variado para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono.

A aplicação dessas rotas aos resíduos agroindustriais tem sido amplamente discutida na literatura, sobretudo pela capacidade de maximizar o aproveitamento energético de matérias-primas de baixo valor econômico e elevado teor de umidade.

A seguir, serão discutidas, em maior nível de detalhamento, as reações de reforma a vapor, reforma seca e gaseificação em água supercrítica, sendo esta última o foco principal da modelagem termodinâmica desenvolvida neste trabalho.

#### **3.5.2 Reforma a vapor**

A reforma a vapor é uma das rotas mais consolidadas para a produção de hidrogênio e gás de síntese. O processo baseia-se na reação entre compostos carbonáceos e vapor d'água em altas temperaturas, tipicamente acima de 700-800 °C, podendo alcançar 1.000 °C em sistemas industriais de larga escala. Na presença de catalisadores à base de níquel, cobalto ou metais nobres, o vapor promove a quebra de ligações C–H e C–C, favorecendo reações endotérmicas que deslocam o equilíbrio para a formação de H<sub>2</sub>, CO e, em menor proporção, CO<sub>2</sub>. Mao et al. (2011), no estudo *Steam Reforming of Biomass Gasification Gas for Hydrogen Production*, demonstram que o aumento da razão vapor/carbono está diretamente associado ao incremento

da produção de hidrogênio e à diminuição do acúmulo de coque superficial dos catalisadores, um dos fatores limitantes para a operação contínua do processo.

Do ponto de vista termodinâmico, a reforma a vapor se beneficia de temperaturas elevadas porque estas deslocam o equilíbrio químico das reações endotérmicas de reforma e das reações de deslocamento gás-água. Para biomassas lignocelulósicas, cujos teores de oxigênio são naturalmente elevados, o processo pode gerar proporções relativamente altas de CO<sub>2</sub>. Contudo, a literatura aponta que a reforma a vapor apresenta elevada eficiência na decomposição de alcatrões, subprodutos indesejáveis da gaseificação, permitindo purificar o gás de síntese e aumentar o rendimento de gás hidrogênio no processo. Essa característica torna a reforma a vapor especialmente relevante para resíduos ricos em voláteis (Brito et al., 2023).

### **3.5.3 Reforma seca (ou reforma com CO<sub>2</sub>)**

A reforma seca consiste na reação do material carbonáceo com dióxido de carbono, um agente oxidante mais fraco que o vapor. A rota é essencialmente endotérmica e demanda temperaturas ainda mais elevadas, geralmente acima de 800 °C, a fim de superar limitações cinéticas e deslocar o equilíbrio para a formação de monóxido de carbono e hidrogênio. Em comparação ao SR, o processo tende a produzir maiores proporções de CO e menores quantidades de H<sub>2</sub>, uma vez que o CO<sub>2</sub> não é fonte direta de hidrogênio. Entretanto, a reforma seca apresenta uma vantagem importante: a capacidade de consumir CO<sub>2</sub>, integrando a conversão termoquímica a estratégias de mitigação de carbono (Xu et al., 2015).

Catalisadores metálicos, principalmente com base em níquel, são amplamente utilizados para reduzir a temperatura de operação e minimizar a formação de depósitos de carbono sólido ao longo da reação. Essa formação de coque é uma das principais limitações da reforma seca, agravada pela alta intensidade das reações Boudouard e de decomposição de hidrocarbonetos. Em biomassas lignocelulósicas, a presença de voláteis oxigenados pode reduzir parcialmente esse problema ao aumentar a disponibilidade de hidrogênio reacional, mas a tendência geral de deposição permanece. Assim, a reforma seca é especialmente valorizada quando o objetivo primário é a maximização da produção de CO ou a integração com processos que utilizem CO<sub>2</sub> de forma circular (Xu et al., 2015).

### 3.5.4 Gaseificação em água supercrítica

Considerando o elevado teor de umidade dos resíduos da casca e da coroa do abacaxi de Turiaçu, sua composição majoritariamente lignocelulósica e a presença de minerais que favorecem reações hidrolíticas e de reforma interna, a SCWG se destaca como a rota termoquímica mais adequada e tecnicamente justificável para esta biomassa. Por isso, esta revisão enfatiza essa rota e discute em maior profundidade seus aspectos mecanísticos, termodinâmicos, operacionais e catalíticos.

A gaseificação em água supercrítica (SCWG) opera em condições superiores ao ponto crítico da água (374 °C e 22,1 MPa), onde o fluido apresenta propriedades simultaneamente similares a líquido e gás. Nessa condição, a água comporta-se como um solvente orgânico altamente reativo, apresentando baixa constante dielétrica e elevada difusividade, o que favorece a solubilização e decomposição de compostos carbonáceos. Aghamohammadi et al. (2020), no estudo *Supercritical Water Gasification of Ethanol as Biomass Model Compound in Tandem with Steam Reforming: Kinetic Modeling*, demonstram que, para compostos modelo como etanol, a SCWG proporciona elevadas taxas de conversão e favorece reações de reforma interna, deslocamento gás-água e craqueamento de cadeias carbonáceas.

Uma das principais vantagens da SCWG é a capacidade de processar biomassas com alto teor de umidade sem a necessidade de pré-secagem, característica extremamente relevante para resíduos frutíferos como casca e coroa de abacaxi, que frequentemente apresentam umidade elevada (Costa et al., 2022). A rota também reduz significativamente a formação de alcatrões, apresenta excelente rendimento de hidrogênio e pode operar com ou sem uso de catalisadores, embora metais de transição como rutênio, níquel e platina sejam utilizados para aumentar a eficiência e reduzir as temperaturas mínimas de conversão.

No entanto, a operação em altas pressões representa uma limitação econômica e técnica importante, devido à necessidade de reatores de alta resistência, sistemas seguros de bombeamento e recuperação de calor. Além disso, a presença de sais minerais, comuns em biomassas vegetais, pode gerar incrustações e precipitados que dificultam a operação contínua desse tipo de sistema. Em condições supercríticas, a solubilidade de muitos sais inorgânicos diminui drasticamente, promovendo a precipitação de carbonatos, sulfatos e cloretos ao longo das linhas de processo. Esses depósitos reduzem a transferência de calor, intensificam a queda de pressão, bloqueiam válvulas e podem comprometer a integridade de trocadores e tubulações. A precipitação também favorece fenômenos de corrosão localizada e desgaste abrasivo,

exigindo a utilização de ligas metálicas especiais e estratégias de purga e limpeza periódicas. Além disso, a formação contínua de sólidos tem potencial para causar “plugging” súbito do reator, o que impede operações contínuas de longo prazo e eleva o custo de manutenção. (Vadarlis et al.,2024).

O uso de catalisadores também desempenha papel fundamental no desempenho da SCWG, uma vez que aumenta a taxa de conversão, reduz as temperaturas mínimas necessárias e melhora significativamente o rendimento de hidrogênio. Estudos recentes demonstram que catalisadores à base de metais de transição, como níquel, rutênio e ferro, apresentam elevada atividade e seletividade para reações de reforma e gaseificação em meio supercrítico. Bakari et al. (2024) mostraram que catalisadores alcalino-terrosos dopados com ferro favorecem a decomposição de intermediários oxigenados da biomassa e reduzem a formação de coque, aumentando a eficiência global do processo. Já Vadarlis et al. (2023) destacam que a catálise em água supercrítica desempenha papel estratégico tanto na conversão de moléculas orgânicas complexas quanto no *upgrading* do gás produzido, promovendo reações de deslocamento e reforma secundária que elevam o teor final de H<sub>2</sub>.

Apesar desses avanços, a operação catalítica também impõe desafios: a precipitação de sais pode bloquear sítios ativos, provocar desativação por encapsulamento ou induzir sinterização acelerada, exigindo estratégias robustas de regeneração, desenho de reatores com zonas de purga e controle da composição mineral da biomassa alimentada. Assim, embora a SCWG catalítica apresente desempenho superior e maior seletividade para hidrogênio, sua implementação industrial requer uma combinação de engenharia de materiais, otimização catalítica e gestão eficiente da fase inorgânica da biomassa (Bakari et al., 2024; Vadarlis et al., 2023).

Do ponto de vista termodinâmico, a SCWG apresenta vantagens importantes em relação às rotas de reforma a vapor e reforma seca. A elevada solubilidade dos compostos orgânicos no meio supercrítico e a ausência de limitações difusivas promovem um ambiente reacional quase homogêneo, favorecendo equilíbrios que conduzem à formação de H<sub>2</sub> em maiores proporções (Kruse, 2008). Temperaturas mais elevadas tendem a aumentar o rendimento de hidrogênio e reduzir o de metano, efeito coerente com a previsão teórica obtida pelos critérios de minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia, aplicados posteriormente neste trabalho (Freitas e Guirardello, 2014).

### 3.5.5 Comparação conceitual entre as rotas

A comparação entre reforma a vapor, reforma seca e SCWG revela que cada rota ocupa um espaço distinto dentro da conversão termoquímica de biomassas. A reforma a vapor se destaca pela elevada produção de hidrogênio, pela maturidade técnica e pela eficiência na remoção de alcatrões. A reforma seca é mais adequada quando se busca a conversão de CO<sub>2</sub> e a produção de um gás mais rico em CO, embora enfrente desafios significativos relacionados à formação de coque. Já a SCWG se diferencia não apenas pelas condições supercríticas, mas principalmente pela capacidade de processar biomassas altamente úmidas, produzindo gás limpo e com baixo teor de alcatrões, o que a torna particularmente atrativa para resíduos frutíferos.

Do ponto de vista termodinâmico, as três rotas podem ser analisadas seja sob a perspectiva da minimização da energia livre de Gibbs (para sistemas isotérmicos) seja pela maximização da entropia (para condições adiabáticas), permitindo previsões de equilíbrio independentes de mecanismos cinéticos. A escolha da rota mais adequada depende da composição da biomassa, do teor de umidade, da acessibilidade a catalisadores, da disponibilidade energética e do objetivo final da produção de gás.

### 3.6 ESTADO DA ARTE E LACUNAS DA LITERATURA

A literatura científica tem avançado de forma significativa no campo da valorização termoquímica de resíduos lignocelulósicos, impulsionada pela necessidade global de fontes energéticas renováveis e estratégias de aproveitamento de resíduos agroindustriais. Estudos recentes têm se concentrado no desenvolvimento e na otimização de rotas como gaseificação, pirólise, reforma a vapor, reforma seca e gaseificação em água supercrítica, todas aplicáveis à conversão de biomassa em produtos energéticos de elevado valor, especialmente gás de síntese. Pesquisas também demonstram um crescente interesse na aplicação de ferramentas termodinâmicas avançadas, destacando-se modelos baseados na minimização da energia livre de Gibbs para sistemas isotérmicos e na maximização da entropia para sistemas adiabáticos, uma vez que essas abordagens permitem prever composições de equilíbrio sem recorrer a cinéticas específicas.

No campo das reformas, os estudos Mao et al. (2011), evidenciam a aplicabilidade da reforma a vapor como rota promissora para maximizar a produção de hidrogênio a partir de

biogases derivados de gaseificação de biomassa. De forma complementar, pesquisas sobre a gaseificação em água supercrítica, como o trabalho de Aghamohammadi et al. (2020), demonstram que compostos modelo de biomassa, como o etanol, apresentam elevada taxa de conversão em meio supercrítico, favorecendo mecanismos de reforma e reações de deslocamento gás-água. Esses estudos exemplificam a tendência atual de integrar modelagem termodinâmica, experimentação e análises comparativas entre diferentes rotas termoquímicas, reforçando o potencial de aplicação dessas tecnologias para resíduos agrícolas e biomassa de alta umidade.

Apesar desses avanços, a literatura permanece concentrada majoritariamente em biomassas amplamente disponíveis, como madeira, bagaço de cana, algas, lodo e resíduos urbanos, com menor número de estudos dedicados a resíduos específicos de frutas tropicais, sendo ainda substancialmente mais restritos quando considerada, em particular, a cultivar de Turiaçu.

No caso específico do abacaxi, embora existam investigações pontuais sobre a composição centesimal e aplicações agronômicas, a caracterização termoquímica permanece limitada a poucas cultivares comerciais, como *Smooth Cayenne* e Pérola. Sobre o abacaxi de Turiaçu, uma cultivar regional de grande relevância econômica e cultural para a Amazônia Maranhense, inexistem estudos sistemáticos que abordem de forma integrada sua composição lignocelulósica, suas análises imediata e elementar e, sobretudo, sua aplicabilidade em processos de conversão termoquímica avançada. Nenhuma publicação disponível incorpora avaliações via minimização da energia livre de Gibbs ou maximização da entropia, tampouco estudos comparativos da reatividade, tendência à formação de produtos gasosos ou potencial de geração de hidrogênio para essa cultivar em particular.

O presente trabalho avança o estado da arte ao suprir uma lacuna ainda não explorada sobre a conversão termoquímica de resíduos frutíferos tropicais. A caracterização imediata e elementar dos resíduos do abacaxi de Turiaçu gera dados inéditos sobre uma biomassa regional pouco estudada, enquanto a aplicação de modelagem termodinâmica via Min-G e Max-S oferece uma abordagem rigorosa para prever seu comportamento em rotas avançadas de conversão. Esse enfoque integrado, conciliando experimentação e modelagem computacional, demonstra a viabilidade termoquímica do resíduo, amplia o conjunto de matérias-primas potenciais para a geração de bioenergia e agrega valor a uma cultivar de relevância social e econômica para a Amazônia maranhense. Assim, o estudo contribui de forma consistente para o avanço da valorização termoquímica de resíduos agrícolas tropicais.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

As biomassas utilizadas neste estudo consistiram em resíduos do abacaxi (*Ananas comosus*) da variedade Turiaçu, especificamente a casca e a coroa. As amostras foram obtidas comercialmente no município de São Luís - MA, sendo identificados como pertencentes à variedade Turiaçu, amplamente comercializada na região. Após a separação da polpa destinada ao consumo alimentar, as frações remanescentes foram caracterizadas como resíduos agroindustriais.

Após a obtenção, os resíduos foram acondicionados em sacos plásticos devidamente vedados e armazenados sob refrigeração, a fim de minimizar processos de degradação microbiológica, fermentação e alterações físico-químicas até o início das análises laboratoriais.

Antes da realização das análises, as biomassas foram submetidas a um pré-tratamento físico, iniciando-se com secagem por convecção natural. Espalhadas em bandejas as amostras permaneceram expostas em ambiente aberto e ventilado por um período entre 24 e 36 horas, à temperatura média aproximada de 30 °C, visando à redução inicial do teor de umidade superficial sem induzir alterações estruturais significativas na biomassa.

Após essa etapa, os resíduos foram submetidos a uma redução inicial de tamanho em processador comercial doméstico. Em função da granulometria ainda heterogênea obtida após esse processamento, adotou-se um procedimento de preparo em duas frações, de modo a garantir a representatividade das amostras e a padronização das condições térmicas.

Uma alíquota representativa de aproximadamente 1,0 g de cada biomassa foi retirada imediatamente após o processamento inicial e destinada à determinação do teor de umidade, sendo os ensaios realizados em quadruplicata. Paralelamente, a fração remanescente da biomassa processada foi disposta em assadeiras metálicas e submetida às mesmas condições de secagem em estufa aplicadas às amostras utilizadas no ensaio de umidade, no mesmo instante, temperatura e tempo de aquecimento, assegurando histórico térmico equivalente entre todas as amostras.

Após a secagem em estufa, a biomassa em maior quantidade foi submetida à moagem em moinho de bolas, com o objetivo de promover a redução adicional do tamanho de partícula e a homogeneização do material. Em seguida, as amostras foram submetidas a peneiramento em agitador eletromagnético de peneiras, sendo selecionada a fração retida na peneira de 0,177

mm (177  $\mu\text{m}$ ). Essa fração corresponde a uma granulometria inferior a 250  $\mu\text{m}$ , faixa comumente recomendada na literatura para a padronização de amostras em análises físico-químicas e termoquímicas de biomassa, por favorecer maior homogeneidade térmica e reprodutibilidade dos resultados. O material padronizado obtido foi utilizado nas demais análises.

## **4.2 LOCAL DA PESQUISA**

As análises experimentais foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Processos Químicos e Biotecnológicos (LEPQBio), pertencente à Universidade Federal do Maranhão (UFMA), localizado na cidade de São Luís-MA, Brasil.

As simulações termodinâmicas foram conduzidas em ambiente computacional, utilizando computadores e softwares científicos apropriados.

## **4.3 INSTRUMENTOS/EQUIPAMENTOS/SOFTWARES UTILIZADOS**

Os principais instrumentos, equipamentos e softwares empregados neste estudo foram:

- Processador comercial doméstico, utilizado na etapa inicial de redução de tamanho das amostras;
- Estufa de secagem com controle de temperatura (Limatec), empregada nas etapas de secagem das amostras para determinação do teor de umidade e preparo prévio das biomassas;
- Forno mufla com controle programável de temperatura (SJ Máquinas), empregado nas análises de materiais voláteis e cinzas;
- Moinho de bolas, utilizado para a moagem fina e homogeneização das amostras após a secagem;
- Conjunto de peneiras granulométricas metálicas, empregado na padronização granulométrica das amostras;
- Cadinhos cerâmicos, utilizados nas análises térmicas conforme normas ASTM aplicáveis;
- Dessecador, empregado no resfriamento das amostras após tratamentos térmicos, evitando absorção de umidade;

- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizado para a caracterização estrutural das biomassas;
- Analisador elementar CHNS/O, empregado na determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio das amostras;
- Software MATLAB®, utilizado para o tratamento, validação e análise dos dados experimentais;
- Software TeS – Thermodynamic Equilibrium Simulation, empregado na modelagem termodinâmica dos processos de conversão termoquímica, com base em critérios de equilíbrio químico.

## **4.4 ANÁLISES, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

### **4.4.1 Análise imediata**

A análise imediata foi conduzida com base nos procedimentos padronizados da American Society for Testing and Materials (ASTM), empregando as normas ASTM D3173-11 para a determinação do teor de umidade (T.U.), ASTM D3175-20 para o teor de materiais voláteis (T.V.), ASTM D3174-12 para o teor de cinzas (T.C.) e ASTM D3172-13 para o cálculo do teor de carbono fixo (T.C.F.) por diferença. Os ensaios foram inicialmente realizados em quadruplicata como estratégia de segurança experimental, visando assegurar a representatividade dos resultados e minimizar eventuais perdas ou inconsistências durante os procedimentos térmicos. Para o tratamento estatístico, apresentação dos dados e utilização nas simulações termodinâmicas, foram consideradas três replicatas válidas, conforme prática usual em trabalhos experimentais, garantindo a representatividade e a reprodutibilidade dos resultados.

#### **4.4.1.1 Teor de umidade (T.U.)**

Inicialmente, os cadinhos cerâmicos e suas tampas foram aquecidos em estufa a 105 °C por 10 minutos, com o objetivo de eliminar qualquer resíduo de umidade, e posteriormente resfriados em dessecador por 1 hora. Em seguida, aproximadamente  $1,0 \pm 0,001$  g de biomassa foi adicionada a cada cadinho.

amostras foram submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 2 horas, sendo posteriormente resfriadas em dessecador por 1 hora e pesadas em balança analítica. O teor de umidade foi determinado a partir da variação de massa observada antes e após a secagem.

A porcentagem de umidade foi calculada conforme apresentado na Eq. 8.

$$Umidade(\%) = \frac{m_{inicial} - m_{seca}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

Onde:

$m_{inicial}$  é a massa da amostra antes da secagem;

$m_{seca}$  é a massa após a secagem em estufa.

#### 4.4.1.2 Teor de materiais voláteis (T.V.)

Para a determinação do teor de materiais voláteis, os cadinhos contendo as amostras previamente secas foram introduzidos em forno mufla previamente aquecido a 950 °C. O aquecimento foi realizado de forma sequencial, compreendendo 2 minutos com a porta do forno aberta, 3 minutos com os cadinhos posicionados integralmente no interior da câmara e 6 minutos adicionais com a porta do forno fechada, conforme especificado pela norma. Ao final do aquecimento, os cadinhos foram retirados do forno e imediatamente transferidos para um dessecador, onde permaneceram até o resfriamento à temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram pesadas em balança analítica. O teor de materiais voláteis foi determinado a partir da diferença de massa observada antes e após o tratamento térmico, conforme equação apresentada (9):

$$T.V. (\%) = \frac{m_{seca} - m_{mv}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (9)$$

Onde  $m_{mv}$  é a massa após o teste de matéria volátil.

#### 4.4.1.3 Teor de cinzas (T.C.)

As amostras provenientes da etapa de determinação do teor de voláteis foram submetidas a aquecimento em forno mufla a 750 °C por 6 horas, promovendo a combustão

completa da matéria orgânica, sendo o resíduo final considerado como teor de cinzase seu teor calculado conforme apresentado na Equação 10.

$$T. C. (\%) = \frac{m_r}{m_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Onde  $m_r$  é a massa do resíduo restante após a combustão.

#### 4.4.1.3 Teor de carbono fixo (T.C.F.)

O teor de carbono fixo foi determinado indiretamente, por diferença, conforme a Equação (11):

$$T. C. F. (\%) = 100 - (T. U. + T. V. + T. C.) \quad (11)$$

### 4.4.2 Análise espectroscópica por FTIR e tratamento espectral

#### 4.4.2.1 Análise espectroscópica por FTIR

A análise da estrutura química das biomassas foi conduzida por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), empregando um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 (Shimadzu Corporation, Japão), dotado de detector do tipo DTGS e fonte de radiação global (SiC). As medições foram realizadas utilizando um acessório de reflexão total atenuada (ATR), com cristal de diamante/ZnSe, permitindo o contato direto entre a superfície da amostra e o cristal.

Os espectros foram obtidos na região espectral compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acúmulo de 32 varreduras por amostra, a fim de assegurar adequada relação sinal-ruído. Antes de cada aquisição, o cristal ATR foi higienizado com etanol analítico e inspecionado para garantir a ausência de resíduos ou interferências. A coleta do espectro de fundo foi realizada periodicamente, a cada cinco amostras, com o objetivo de manter a estabilidade e a confiabilidade do sinal instrumental.

A calibração do equipamento e a verificação da precisão espectral foram efetuadas por meio da comparação com o padrão interno de poliestireno, em conformidade com as recomendações do fabricante. O tratamento e a análise dos espectros foram realizados no

software IRsolution® (Shimadzu), incluindo correção de linha de base, suavização pelo método de Savitzky–Golay e normalização da absorvância, aplicados de forma uniforme a todas as amostras, conforme procedimentos consagrados na literatura para a análise espectroscópica de biomassas lignocelulósicas (Pandey e Pitman, 2003; Schwanninger et al., 2004; Colom et al., 2003).

Posteriormente, os espectros processados foram exportados para o ambiente MATLAB®, no qual foi implementada uma rotina computacional específica para a integração automática das bandas características e o cálculo dos índices estruturais, tais como os índices lignina/celulose (L/C) e carbonila/celulose (C/C). Esses parâmetros foram determinados a partir das áreas integradas das bandas selecionadas, seguindo metodologia adaptada dos trabalhos de Colom e Carrillo (2002) e Pandey e Pitman (2003).

#### 4.4.2.2 Cálculo dos índices espectrais

Os índices estruturais foram calculados a partir das áreas de bandas integradas numericamente em regiões específicas do espectro, utilizando o método dos trapézios. O índice lignina/celulose (L/C) e o índice carbonila/celulose (C/C) foram definidos conforme as seguintes equações:

$$\frac{L}{C} = \frac{(A_{1510} + A_{1600})}{A_{1030}} \quad (12)$$

$$\frac{C}{C} = \frac{A_{1730}}{A_{1030}} \quad (13)$$

Em que  $A_{1510}$  e  $A_{1600}$  representam as vibrações aromáticas da lignina,  $A_{1030}$  corresponde à vibração C-O-C da celulose e  $A_{1730}$  refere-se à banda de estiramento C=O atribuída a grupos carbonílicos (acetila, éster e carboxila). Esses índices foram utilizados para inferir a relação lignina/celulose e o grau de oxidação das amostras, permitindo avaliar modificações químicas decorrentes de processos térmicos, hidrotérmicos.

#### 4.4.3 Análise elementar

A caracterização elementar das biomassas foi realizada por meio de análise CHNS, utilizando um analisador elementar Vario Macro Cube CHNS (Elementar Analyse systeme

GmbH), operando segundo o princípio de oxidação total das amostras. Nesse procedimento, as amostras previamente secas e homogeneizadas foram submetidas à combustão completa em atmosfera oxidante, possibilitando a quantificação das frações mássicas de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S).

As concentrações desses elementos foram expressas em percentual em massa (% m/m), conforme os sinais gerados pelo sistema de detecção do equipamento. O teor de oxigênio (O) não foi determinado diretamente, sendo estimado por cálculo indireto, a partir do balanço de massas elementares, conforme apresentado na Equação (14), subtraindo-se da unidade percentual a soma dos teores de C, H, N e S obtidos experimentalmente.

$$O(\%) = 100 - (C + H + N + S) \quad (14)$$

Os resultados da análise elementar foram empregados tanto na caracterização química das biomassas quanto como parâmetros de entrada para as simulações termodinâmicas, contribuindo para a avaliação do potencial de valorização termoquímica dos resíduos estudados.

#### 4.4.4 Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior (Higher Heating Value - HHV) corresponde à quantidade total de energia liberada durante a combustão completa de um combustível, considerando a recuperação do calor latente associado à condensação do vapor de água formado no processo. Esse parâmetro é amplamente empregado na avaliação do potencial energético de biomassas e resíduos lignocelulósicos.

Neste trabalho, o HHV das amostras foi estimado indiretamente a partir dos resultados da análise elementar (C, H, N, S e O), utilizando uma correlação empírica amplamente validada na literatura, proposta por Channiwala e Parikh (2002). Essa correlação foi desenvolvida com base em um amplo conjunto de dados experimentais de combustíveis sólidos e líquidos, apresentando boa aplicabilidade para biomassas. O HHV, expresso em  $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , foi calculado conforme a Equação (15):

$$HHV = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211Cinzas \quad (15)$$

Em que C, H, N, S, O e Cinzas correspondem às frações mássicas dos respectivos elementos e do teor de cinzas, expressas em porcentagem na base seca. Os valores médios dos teores elementares utilizados no cálculo do HHV foram obtidos a partir de análises realizadas em triplicata. O teor de oxigênio foi determinado por diferença.

O processamento dos dados experimentais, bem como o cálculo estatístico das médias, desvios-padrão, coeficientes de variação e a aplicação do teste de Grubbs para detecção de valores discrepantes, foram realizados por meio de rotinas desenvolvidas no ambiente MATLAB®.

#### **4.4.5 Abordagem termodinâmica**

A abordagem termodinâmica adotada neste trabalho baseou-se na simulação de equilíbrio químico, utilizando os critérios de minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia, amplamente empregados na análise de processos de conversão termoquímica de biomassa (Freitas e Guirardello, 2014; dos Santos Júnior et al., 2025).

O método de minimização da energia livre de Gibbs foi utilizado para a avaliação de sistemas isotérmicos, nos quais o equilíbrio químico é atingido quando a energia livre de Gibbs total do sistema assume valor mínimo, respeitando as restrições de conservação de massa e balanço elementar. Esse método permite prever a composição de equilíbrio dos produtos formados a partir da biomassa em condições fixas de temperatura e pressão, sendo amplamente aplicado em estudos de gaseificação e reforma de biomassas lignocelulósicas (Freitas e Guirardello, 2014; Hu et al., 2020).

Complementarmente, o método de maximização da entropia foi empregado para a análise de sistemas adiabáticos, nos quais o estado de equilíbrio corresponde ao máximo da entropia total do sistema. A aplicação conjunta dos métodos Min-G e Max-S possibilita avaliar tanto a composição de equilíbrio quanto o comportamento térmico do processo, conforme adotado em estudos de gaseificação em água supercrítica (Freitas e Guirardello, 2014; dos Santos Júnior et al., 2025).

As simulações foram realizadas no software TeS (Thermodynamic Equilibrium Simulation), que fórmula os modelos termodinâmicos como problemas de programação não linear. As propriedades termodinâmicas das espécies foram descritas pela equação de estado de Peng-Robinson, apropriada para a modelagem de misturas gasosas sob condições de elevada

temperatura e pressão, especialmente em processos de conversão termoquímica em meio hidrotérmico (Hu et al., 2020; Reddy et al., 2014; Barros et al., 2022).

Foram consideradas no modelo as seguintes espécies químicas: hidrogênio ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), metano ( $CH_4$ ), água ( $H_2O$ ), amônia ( $NH_3$ ) e nitrogênio molecular ( $N_2$ ) por representarem os principais produtos e intermediários associados às rotas globais de gaseificação, reforma a vapor, reforma seca e deslocamento do gás de água. Embora o modelo contemple esse conjunto de espécies, a análise dos resultados concentra-se nas espécies majoritárias do gás de síntese ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ ), por estarem diretamente relacionadas à qualidade energética do gás produzido e ao desempenho termoquímico do processo.

#### 4.4.5.1 Análise em regime de pressão constante

Inicialmente, foram realizadas simulações termodinâmicas sob regime de pressão constante, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura e da razão água/biomassa sobre a composição de equilíbrio do sistema. A pressão foi fixada em 240 bar (24 MPa), valor consistente com faixas operacionais amplamente reportadas na literatura para estudos de gaseificação em água supercrítica, assegurando condições acima do ponto crítico da água (22,1 MPa) (Barros et al., 2022).

A escolha de um valor ligeiramente superior ao ponto crítico garante que o sistema permaneça integralmente em regime supercrítico ao longo de toda a faixa de temperaturas analisada. Nesse contexto, a adoção de 240 bar mostra-se consistente com os domínios operacionais reportados na literatura e adequada para a avaliação do efeito da temperatura e da razão água/biomassa sobre a composição de equilíbrio do sistema.

Nessas simulações, a temperatura foi variada entre 600 e 1100 K, e foram analisadas diferentes concentrações de biomassa na alimentação, correspondentes a 5%, 10% e 15% em massa de biomassa em água, conforme faixas operacionais adotadas em estudos de SCWG de biomassas residuais (Hu et al., 2020; Reddy et al., 2014; Barros et al., 2022). Essas condições permitiram a comparação direta entre os regimes isotérmico e adiabático, bem como a análise do efeito da temperatura inicial e da concentração de biomassa sobre a fração molar de hidrogênio e sobre a elevação da temperatura de equilíbrio no regime adiabático.

#### 4.4.5.2 Análise paramétrica sob variação de pressão

Em uma segunda etapa, foram conduzidas análises paramétricas com variação simultânea das principais variáveis operacionais do sistema, visando à construção de matrizes de correlação estatística (Spearman e Pearson) e de superfícies de resposta. Nessa etapa, a temperatura inicial foi variada no intervalo de 600 a 1100 K, a pressão entre 250 e 300 bar, e a quantidade inicial de água entre 3 e 5 mol, mantendo-se a fração mássica de biomassa fixa em 10% em massa.

Para cada variável, foram considerados 10 valores discretos, resultando em uma malha regular de simulações adequada à análise estatística e à visualização das superfícies de resposta. As matrizes de correlação foram utilizadas para quantificar a intensidade e o sentido das relações entre as variáveis operacionais (temperatura, pressão e quantidade inicial de água) e as quantidades molares de equilíbrio das espécies químicas consideradas.

Os resultados das simulações permitiram avaliar a influência da temperatura e da concentração de biomassa sobre a composição de equilíbrio das espécies formadas, fornecendo subsídios para a análise do potencial termoquímico da biomassa estudada e para a comparação com resultados reportados na literatura especializada.

### 4.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises deste estudo foram conduzidas com replicação mínima em triplicata, sendo realizadas quadruplicatas em etapas específicas como estratégia de controle e segurança experimental. Os dados provenientes das análises físico-químicas, elementares e de cinzas foram submetidos a tratamento estatístico descritivo, incluindo cálculo de médias, desvios-padrão e coeficientes de variação.

A identificação de possíveis valores discrepantes (outliers) foi realizada por meio do teste de Grubbs, adotando-se nível de confiança de 95%, apropriado para conjuntos de dados reduzidos. O critério estatístico do teste consiste na comparação entre o desvio absoluto de cada observação em relação à média e o desvio-padrão amostral, considerando-se um valor discrepante quando a estatística calculada excede o valor crítico do teste.

O processamento estatístico, incluindo o cálculo de parâmetros descritivos, a aplicação do teste de Grubbs e a organização dos dados em tabelas e representações gráficas, foi realizado por meio de rotina computacional desenvolvida no ambiente MATLAB®, apresentada no

Apêndice A, garantindo padronização, rastreabilidade e consistência na análise. Não foram identificados valores discrepantes pelo teste aplicado, de modo que todos os dados experimentais foram considerados válidos. Os resultados finais são apresentados na forma de média  $\pm$  desvio-padrão.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

A caracterização físico-química das frações de coroa e casca do abacaxi de Turiaçu foi realizada com o objetivo de avaliar o potencial dessas biomassas como matérias-primas para processos de conversão termoquímica. Para contextualizar os resultados obtidos e posicionar essas biomassas em relação ao comportamento típico de materiais lignocelulósicos tropicais, foram incluídas, exclusivamente como referência comparativa, três biomassas amplamente estudadas na literatura: bagaço de cana-de-açúcar, casca de coco verde e casca de arroz. Essa abordagem permite situar as frações do abacaxi dentro do espectro de materiais disponíveis no Brasil para aplicações energéticas.

Os resultados da análise imediata, da análise elementar, das razões molares O/C e H/C e do poder calorífico superior (PCS) são apresentados na Tabela 1.

#### **5.1.1 Análise imediata e elementar**

Os dados de análise imediata evidenciam diferenças relevantes entre as frações de coroa e casca do abacaxi. A coroa apresentou elevado teor de umidade (38,56%), característico de resíduos vegetais de natureza foliar, o que indica a necessidade de uma etapa de pré-secagem mais intensiva antes de sua aplicação em processos termoquímicos. Em contraste, a casca apresentou teor de umidade significativamente inferior (13,88%), configurando uma condição mais favorável do ponto de vista energético.

O histórico de preparo das amostras pode ser considerado como um dos fatores que contribuíram para a diferença observada nos teores de umidade entre as duas frações. Conforme ilustrado na Figura 3, a casca (a) apresentou, após o processamento mecânico, fragmentos menores e mais soltos, enquanto a coroa (b) manteve fragmentos mais longos e fibrosos. Esse estado físico após o processamento pode influenciar a eficiência da secagem natural e do ensaio em estufa, favorecendo a remoção de umidade na casca. Ressalta-se, ainda, que, em função da organização do procedimento experimental, a casca permaneceu por um período ligeiramente mais prolongado em secagem natural, sem ultrapassar o tempo limite estabelecido para essa etapa, o que também contribuiu para a diferença observada no teor de umidade.

Figura 3 - Registro das frações da casca (esquerda) e coroa (direita) de abacaxi após processamento em processador comercial.



Fonte: Elaboração própria (2026).

Os teores de materiais voláteis foram elevados para ambas as frações do abacaxi, com  $56,22 \pm 0,32\%$  para a coroa e  $79,30 \pm 0,93\%$  para a casca, indicando elevada propensão à desvolatilização e boa reatividade térmica, características desejáveis em processos de pirólise e gaseificação (Yang et al., 2007; Ranzi et al., 2014). O teor de cinzas foi relativamente baixo para as duas biomassas, especialmente para a coroa ( $1,52 \pm 0,31\%$ ), enquanto a casca apresentou  $2,77 \pm 0,62\%$ , valores substancialmente inferiores aos observados para a casca de arroz, que apresenta elevado conteúdo mineral ( $\approx 17,33\%$ ), o que tende a penalizar seu desempenho energético (Sridhar & Ravindhranath, 2008).

A análise elementar reforça essas diferenças. A fração de coroa apresentou teor de carbono ligeiramente superior ( $42,69 \pm 0,09\%$ ) em relação à casca ( $40,90 \pm 0,05\%$ ), enquanto os teores de hidrogênio foram semelhantes para ambas as amostras ( $5,90 \pm 0,06\%$  e  $5,98 \pm 0,05\%$ , respectivamente). As razões molares O/C situaram-se na faixa de 0,83-0,88, indicando biomassa altamente oxigenada, típica de materiais ricos em celulose e hemicelulose. Os teores de enxofre foram baixos em ambas as frações (0,19-0,20%), minimizando potenciais impactos ambientais e problemas de corrosão em sistemas térmicos associados ao processamento desses materiais.

Tabela 1 - Caracterização físico-química das biomassas residuais do abacaxi de Turiaçu e biomassas de referência.

Análise	Coroa de abacaxi	Casca de abacaxi	Bagaço de cana	Casca de arroz	Casca de coco verde
Análise proximal (%)					
Umidade	38.560 ± 0.475	13.882 ± 0.093	7.41 ± 0.57	6.33 ± 0.58	20.20
Voláteis	56.216 ± 0.321	79.302 ± 0.926	80.98 ± 0.65	70.33 ± 1.15	53.48
Cinzas	1.516 ± 0.310	2.768 ± 0.616	4.09 ± 0.52	17.33 ± 0.58	3.91
Carbono fixo	3.708 ± 0.459	4.048 ± 0.290	7.52 ± 0.25	6.00 ± 1.00	22.42
Análise Elementar					
Carbono	42.690 ± 0.085	40.897 ± 0.049	46.19	35.58	50.30
Hidrogênio	5.896 ± 0.057	5.984 ± 0.050	6.11	3.88	4.20
Enxofre	0.203 ± 0.021	0.188 ± 0.011	-	-	0.71
Nitrogênio	2.627 ± 0.057	2.380 ± 0.036	0.59	0.80	0.80
Oxigênio <sup>1</sup>	47,068 ± 0,310	47,782 ± 0,616	43.020	42.410	39.090
Razão O/C	0,828 ± 0,010	0,877 ± 0,011	0.699	0.895	0.583
Razão H/C	1,646 ± 0,016	1,743 ± 0,015	1.576	1.299	0.995
PCS (MJ/Kg)*	16,932 ± 0,081	16,311 ± 0,074	18.781	12.230	18.423
Pseudocomponente (base C = 1)	C <sub>1</sub> H <sub>1.646</sub> O <sub>0.828</sub> N <sub>0.053</sub> S <sub>0.002</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>1.743</sub> O <sub>0.877</sub> N <sub>0.050</sub> S <sub>0.002</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>1.576</sub> O <sub>0.699</sub> N <sub>0.011</sub> S <sub>0.000</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>1.299</sub> O <sub>0.895</sub> N <sub>0.019</sub> S <sub>0.000</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>0.995</sub> O <sub>0.583</sub> N <sub>0.014</sub> S <sub>0.005</sub>

<sup>1</sup>Determinado por diferença:  $O (\%) = 100 - (C + H + N + S + Cinzas)$ ; <sup>2</sup>Média ± desvio padrão (n=3); \*Calculado pela equação de CHANNIWALA & PARIKH (2002):  $PCS \left(\frac{MJ}{Kg}\right) = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1035O - 0.015N - 0.0211Cinzas$ ;

Fonte: Resultados experimentais próprios (casca e coroa de abacaxi) e dados da literatura para bagaço de cana e casca de arroz (Kumar et al., 2019), bem como para coco verde, adaptados de Sofán-Germán et al. (2025).

### 5.1.2 Poder calorífico superior e comparação com biomassas de referência

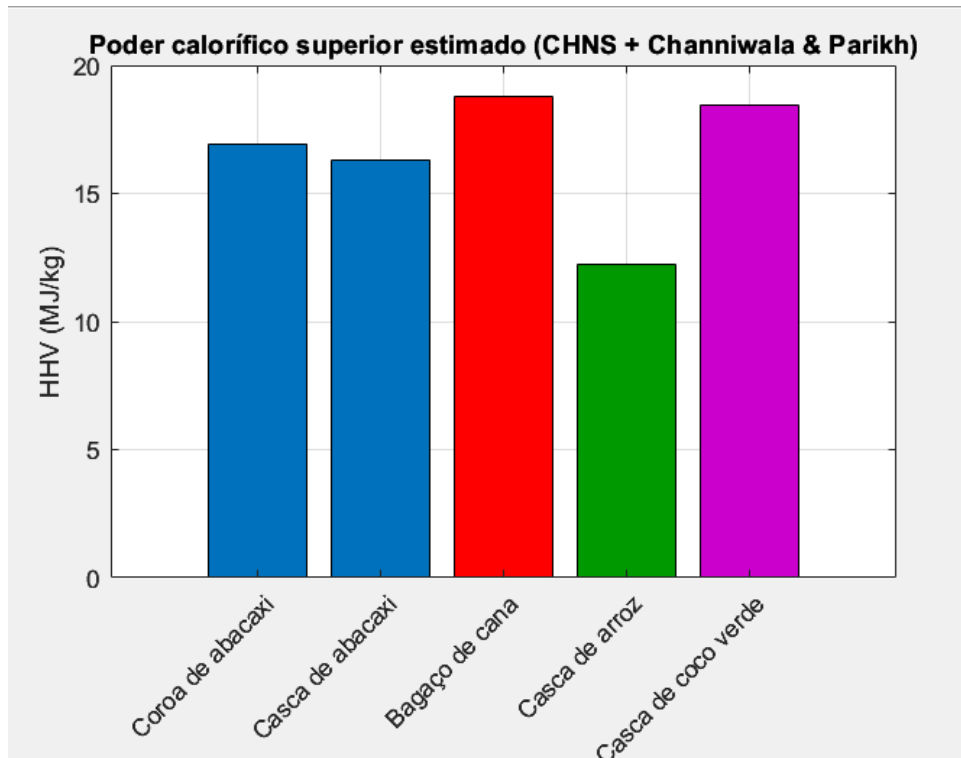
Os valores de poder calorífico superior (PCS), estimados a partir da análise elementar por meio da correlação de Channiwala e Parikh (2002), são apresentados na Tabela 1 e ilustrados na Figura 4. A coroa e a casca do abacaxi apresentaram valores de PCS de 16,93 MJ·kg<sup>-1</sup> e 16,31 MJ·kg<sup>-1</sup>, respectivamente, os quais são compatíveis com biomassas lignocelulósicas ricas em holocelulose e com densidade energética moderada, conforme amplamente reportado na literatura (Bridgwater, 2012).

Em comparação às biomassas de referência, os valores obtidos para o abacaxi foram inferiores aos do bagaço de cana-de-açúcar (18,78 MJ·kg<sup>-1</sup>) e da casca de coco verde (18,42 MJ·kg<sup>-1</sup>), ambos caracterizados por maior teor de carbono e menor grau de oxigenação relativa. Ainda assim, os PCS das frações de abacaxi situam-se dentro da faixa típica de resíduos agrícolas tropicais empregados em processos termoquímicos, como combustão, pirólise e gaseificação.

Por outro lado, a casca de arroz apresentou o menor PCS entre as biomassas avaliadas (12,23 MJ·kg<sup>-1</sup>), resultado fortemente influenciado por seu elevado teor de cinzas e alta razão O/C, fatores que penalizam significativamente o conteúdo energético do material quando avaliado por correlações baseadas na composição elementar.

A proximidade entre os valores de PCS da coroa e da casca do abacaxi reflete a similaridade de suas composições elementares e sua origem botânica comum, enquanto as diferenças observadas em relação às biomassas de referência estão associadas, sobretudo, às variações nos teores de carbono, oxigênio e cinzas, parâmetros determinantes para o desempenho energético de materiais lignocelulósicos.

Figura 4 - Poder calorífico superior (PCS) das amostras de resíduos vegetais, em MJ/kg, estimado a partir da análise elementar (Valores representam médias calculadas a partir das replicatas).



Fonte: Elaboração própria (2026).

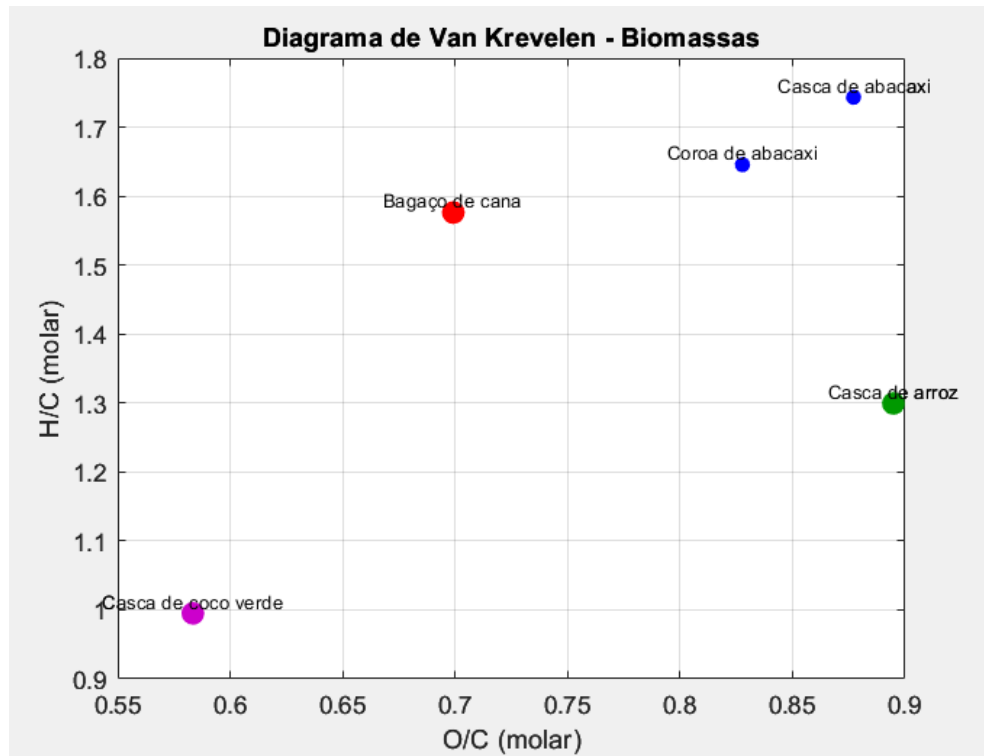
### 5.1.3 Diagrama de Van Krevelen

A análise das razões molares H/C e O/C no Diagrama de Van Krevelen (Figura 5) corrobora os resultados obtidos na análise elementar e permite avaliar o comportamento termoquímico das biomassas estudadas. As frações de casca e coroa de abacaxi, foco deste trabalho, concentram-se na região característica de biomassas altamente oxigenadas, com valores de O/C entre 0,83 e 0,88 e razões H/C relativamente elevadas, refletindo estruturas pouco carbonizadas e ricas em grupos funcionais oxigenados. Esse posicionamento está associado a elevada reatividade térmica, decomposição mais rápida e maior tendência à formação de compostos voláteis oxigenados durante os processos de conversão termoquímica (Yang et al., 2007; Ranzi et al., 2014).

A elevada oxigenação dessas frações favorece as etapas iniciais de desvolatilização, porém está associada a menor densidade energética e maior propensão à formação de gases e vapores leves em processos como pirólise e gaseificação, o que sugere potenciais elevados rendimentos gasosos (Antal et al., 2000; Byrd et al., 2011). Esse comportamento é consistente

com a posição ocupada pela casca e pela coroa no diagrama de Van Krevelen, indicando maior liberação de espécies voláteis oxigenadas e gases leves, como CO e CO<sub>2</sub>, em detrimento da formação de resíduos sólidos carbonosos mais estáveis.

Figura 5 - Diagrama de Van Krevelen (razão H/C versus O/C) para as amostras de resíduos de abacaxi (coroa e casca), comparadas com biomassa de referência: bagaço de cana, casca de arroz e casca de coco verde.



Fonte: Elaboração própria (2026).

Em comparação, o bagaço de cana apresenta valores intermediários de H/C e O/C, com menor razão O/C ( $\approx 0,70$ ) e maior poder calorífico superior, refletindo um grau de oxidação mais reduzido e maior densidade energética. Essa condição confere à biomassa um balanço mais favorável entre reatividade e conteúdo energético, sendo amplamente reconhecida como matéria-prima versátil para combustão, gaseificação e produção de bio-óleo, especialmente para geração de energia elétrica (Kabir & Hameed, 2017; Castello & Fiori, 2011).

A casca de coco verde, caracterizada por baixos valores de H/C e O/C ( $\approx 0,58$ ), apresenta maior grau de condensação estrutural e maior potencial de aromaticidade, favorecendo a formação de fases carbonosas estáveis, o que explica seu elevado PCS e sua atratividade para a produção de biochar e aplicações adsorptivas. A casca de arroz, por sua vez, embora apresente elevados valores de O/C ( $\approx 0,89$ ), exibe comportamento distinto em função de sua elevada fração mineral, que pode limitar a reatividade efetiva da biomassa e direcionar

sua aplicação para rotas específicas, como combustão sólida ou produção de biochar, apesar das limitações operacionais associadas ao alto teor de cinzas.

De forma geral, a distribuição das biomassas no diagrama de Van Krevelen permite inferir tendências quanto aos produtos preferenciais formados durante a conversão termoquímica. Nesse contexto, o posicionamento das frações de casca e coroa de abacaxi reforça seu potencial para rotas de valorização termoquímica orientadas à gaseificação e à produção de gás combustível e intermediários reativos, em consonância com os objetivos deste trabalho.

## **5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR ESPECTROSCOPIA FTIR**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para a caracterização estrutural das frações de casca e coroa do abacaxi de Turiaçu, com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes e avaliar diferenças na composição lignocelulósica das biomassas. A interpretação dos espectros foi realizada com base em referências consolidadas da literatura (Faix, 1991; Schwanninger et al., 2004; Yang et al., 2007).

### **5.2.1 Interpretação química das principais bandas**

A análise qualitativa dos espectros foi realizada com base em referências consolidadas da literatura (Faix, 1991; Schwanninger et al., 2004; Yang et al., 2007), permitindo a identificação das bandas características dos constituintes lignocelulósicos. As principais atribuições estão resumidas na Tabela 2.

A redução na intensidade das bandas em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  indica degradação das frações hemicelulósica e celulósica, respectivamente, enquanto o aumento relativo das bandas em  $1510\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  evidencia enriquecimento aromático associado à lignina. Tendências semelhantes foram relatadas por Pandey & Pitman (2010) e Colom & Carrillo (2002). Dessa forma, as variações observadas nos índices L/C (Lignina/Celulose) e C/C (Celulose/Celulose) refletem a extensão dos processos de despolimerização e oxidação da biomassa e representam características importantes acerca da aplicabilidade desses materiais em processos termoquímicos.

Tabela 2 - Principais bandas de absorção no espectro FTIR de materiais lignocelulósicos e suas respectivas atribuições químicas.

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuição principal</i>	<i>Componente químico</i>
3400–3200	Estiramento O–H (hidroxilas livres e ligadas por H)	Celulose, hemicelulose, lignina
2920–2850	Estiramento C–H (alifático)	Celulose, lignina
1730	Estiramento C=O (grupos acetila, éster, carboxila)	Hemicelulose, lignina oxidada
1650–1600	Estiramento C=C aromático	Lignina
1510	Vibração C=C aromático (anel fenólico)	Lignina
1420–1370	Deformação C–H e O–H em planos	Celulose e hemicelulose
1260–1230	Vibração C–O (ligações aril éster)	Lignina e hemicelulose
1160–1030	Estiramento C–O–C e C–O	Celulose
897	Vibração $\beta$ -glicosídica C–H deformacional	Celulose amorfa

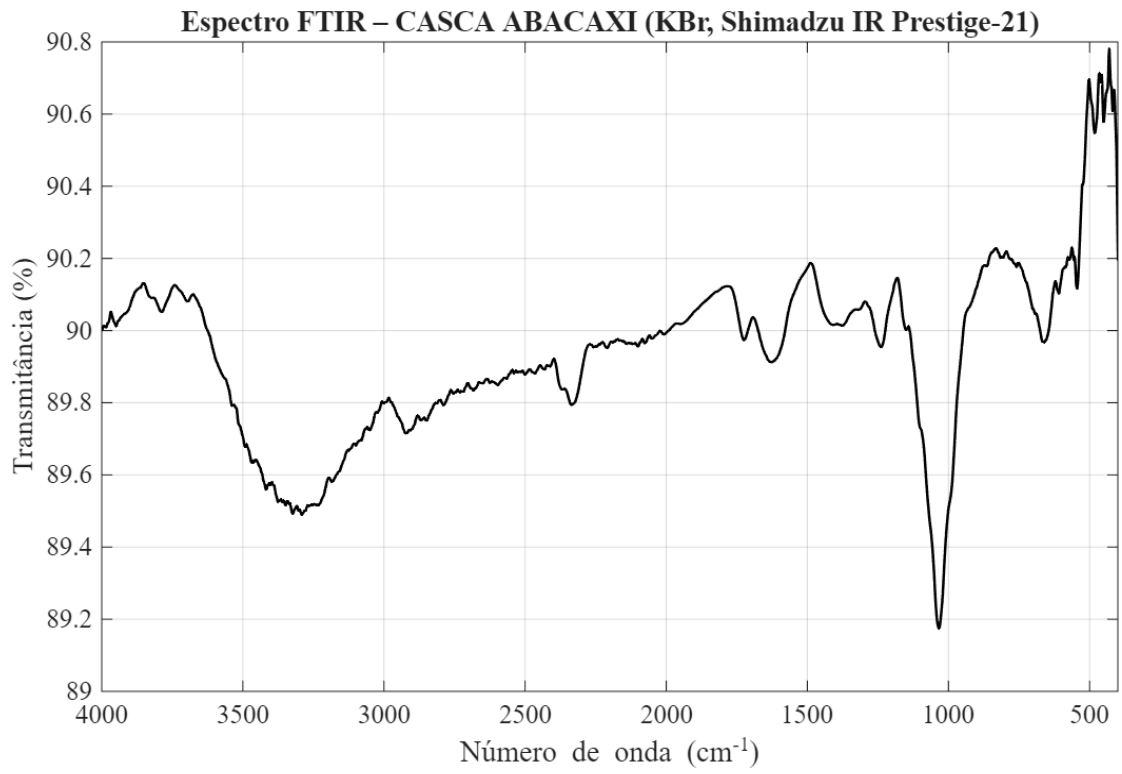
Fonte: Adaptado de Faix (1991); Schwanninger et al. (2004); Yang et al. (2007).

### 5.2.2 Análise espectroscópica por FTIR da casca de abacaxi de Turiaçu

A casca de abacaxi (Turiaçu, MA), foi seca por convecção natural por um período de 36 horas, essa secagem atua garantindo remoção gradual da umidade superficial e preservação estrutural dos polissacarídeos presentes nessa biomassa. O espectro de transmitância obtido para a casca de abacaxi (Figura 6) apresenta o perfil típico de biomassa lignocelulósica, com bandas características atribuídas às vibrações de grupos funcionais pertencentes à celulose, hemicelulose e lignina.

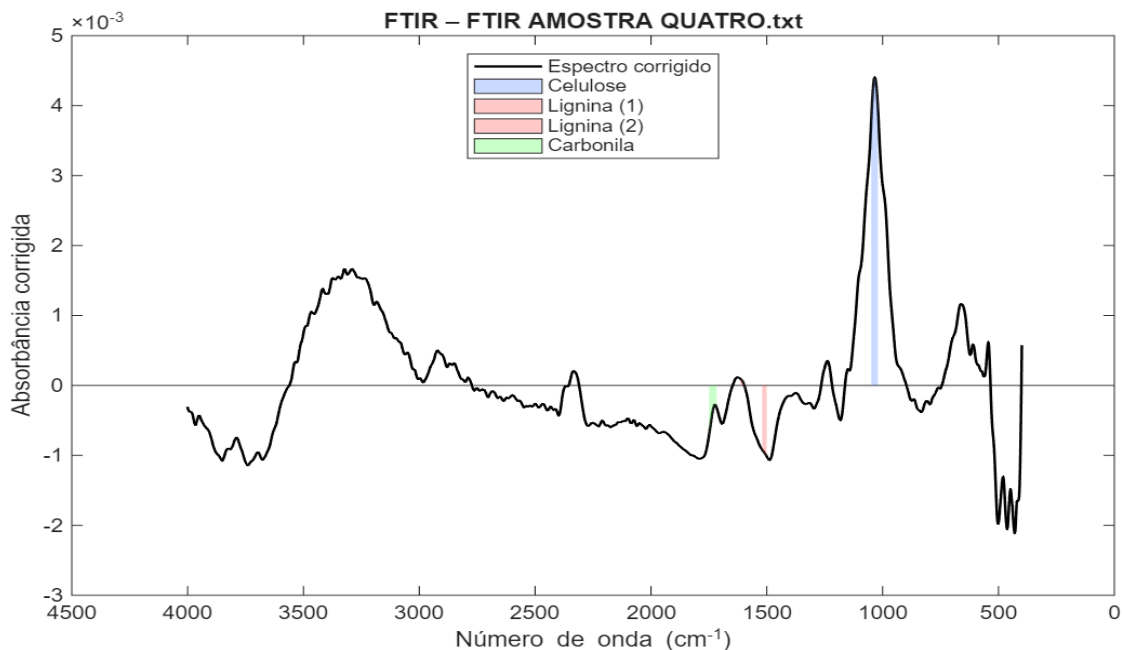
O tratamento espectral e a integração das bandas foram conduzidos e os resultados são apresentados na Figura 7. Os resultados de integração espectral indicaram as seguintes áreas: 0.12196 para a banda de 1030 cm<sup>-1</sup> (celulose), 0.01859 e 0.00083 para as bandas de 1510 e 1600 cm<sup>-1</sup> (lignina), e 0.01350 para 1730 cm<sup>-1</sup> (carbonila). A partir dessas áreas, foram obtidos os índices espectrais Lignina/Celulose (L/C = 0.159) e Carbonila/Celulose (C/C = 0.111), confirmando a predominância de componentes polissacarídicos e uma fração lignínica reduzida.

Figura 6 - Espectro FTIR em transmitância da casca de abacaxi seca por convecção natural (KBr, Shimadzu IRPrestige-21).



Fonte: Elaboração própria (2026).

Figura 7 - Espectro FTIR corrigido e áreas integradas correspondentes às bandas de celulose ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ), lignina ( $1510$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração própria (2026).

Na região de  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , observa-se uma banda larga associada às vibrações de estiramento O–H, típica de hidroxilas livres e interligadas por pontes de hidrogênio, evidenciando a elevada afinidade por água residual e a preservação estrutural após a secagem lenta. As bandas em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos C–H alifáticos provenientes das cadeias de celulose e lignina. A absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a estiramentos C=O de grupos acetila, éster e carboxila, provenientes de hemicelulose e lignina oxidada (Pandey and Pitman, 2010). O processo oxidativo pode estar associado com a secagem por convecção natural a qual a biomassa foi submetida.

As bandas em  $1600$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , de baixa intensidade, refletem vibrações aromáticas C=C de unidades fenólicas da lignina, sugerindo baixa lignificação e predomínio de componentes estruturais amorfos. Entre  $1420$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , observam-se deformações C–H e O–H associadas à celulose e hemicelulose, enquanto o intenso pico em  $1030\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento C–O–C das ligações glicosídicas da celulose (Faix, 1991; Yang et al., 2007). A presença da banda em  $897\text{ cm}^{-1}$ , associada à vibração  $\beta$ -glicosídica C–H, indica regiões de celulose amorfa e baixa cristalinidade (Colom and Carrillo, 2002).

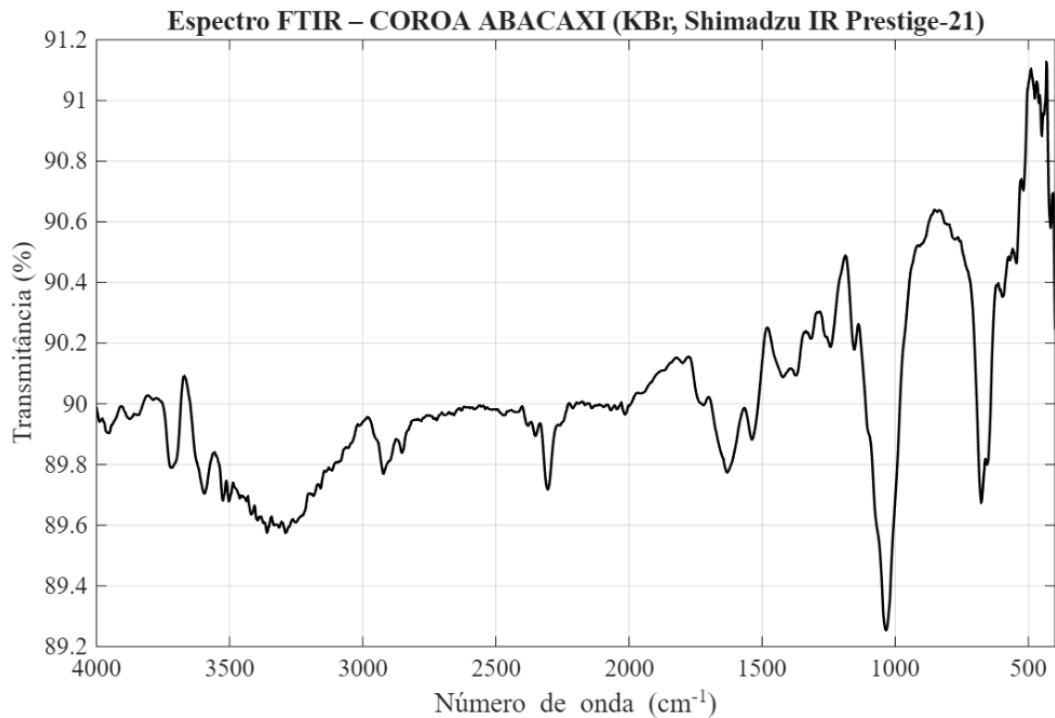
O processo de secagem natural, sem aplicação de calor forçado, contribuiu para a preservação parcial das estruturas glicosídicas e hidroxílicas, o que se reflete na manutenção da banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$  e na alta intensidade relativa em  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Isso indica que a secagem

suave evitou colapso estrutural e oxidação excessiva, mantendo a reatividade superficial e a integridade dos grupos funcionais da biomassa.

### 5.2.3 Análise espectroscópica por FTIR da coroa de abacaxi de Turiaçu

O espectro de transmitância obtido para a coroa de abacaxi (Figura 8), juntamente com o espectro corrigido com a identificação das áreas características (Figura 9), permite identificar de forma clara as principais bandas de absorção associadas à celulose, à lignina e aos grupos carbonílicos presentes na amostra, corroborando sua composição lignocelulósica.

Figura 8 - Espectro FTIR em transmitância da coroa de abacaxi (KBr, Shimadzu IRPrestige-21).



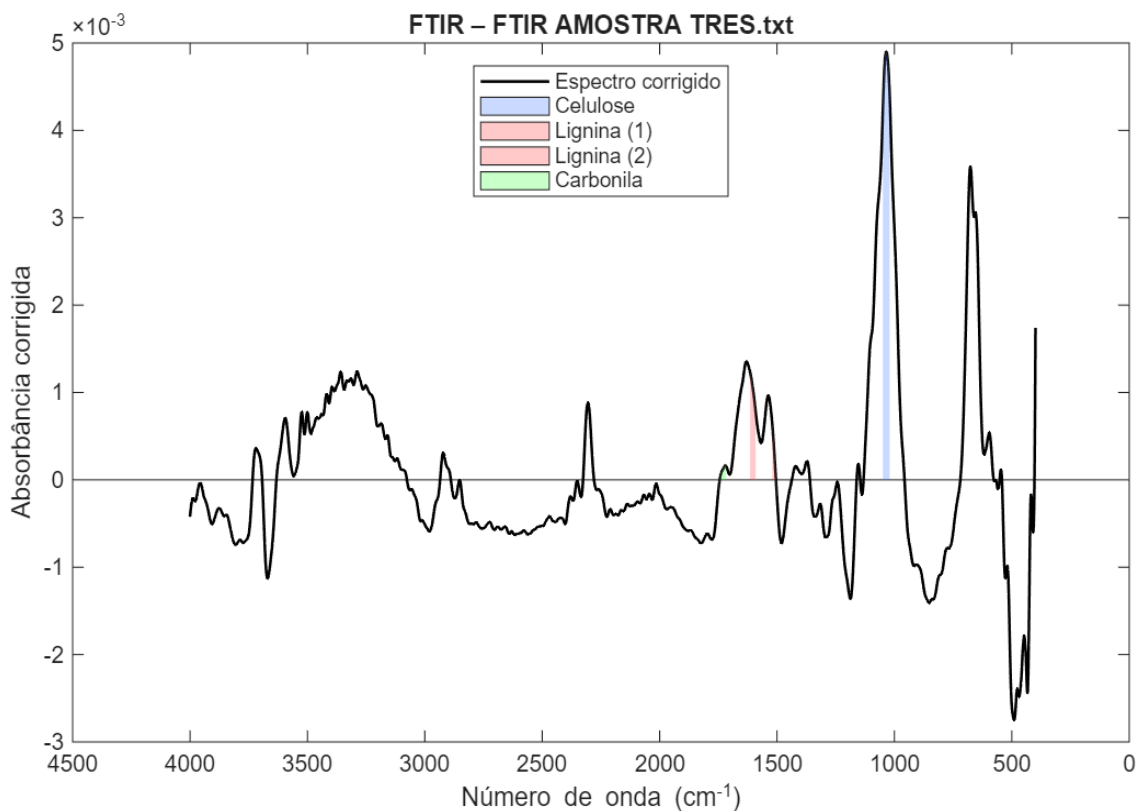
Fonte: Elaboração própria (2026).

Os resultados quantitativos da integração das bandas foram: 0.13616 para 1030  $\text{cm}^{-1}$  (celulose), 0.00460 e 0.02386 para 1510 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  (lignina), e 0.00279 para 1730  $\text{cm}^{-1}$  (carbonila). Com base nessas áreas, obtiveram-se os índices Lignina/Celulose ( $L/C = 0.209$ ) e Carbonila/Celulose ( $C/C = 0.021$ ). Esses valores indicam maior fração lignínica relativa e baixo teor de grupos carbonílicos quando comparados à casca, refletindo uma composição estrutural mais rígida e menos oxidada.

O espectro apresenta banda larga em 3400-3200  $\text{cm}^{-1}$ , característica dos estiramentos

O–H de grupos hidroxila associados a celulose e hemicelulose, indicando boa retenção de grupos polares após a secagem natural. As bandas em 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos estiramentos C–H alifáticos, e o pico em 1730  $\text{cm}^{-1}$ , embora de baixa intensidade, confirma a presença residual de grupos carbonílicos e ésteres provenientes de hemicelulose (Pandey and Pitman, 2010). As bandas em 1600 e 1510  $\text{cm}^{-1}$  apresentam intensidades relativamente superiores às observadas na casca, evidenciando maior proporção de lignina aromática, possivelmente associada à função estrutural da coroa na sustentação do fruto.

Figura 9 - Espectro FTIR corrigido e áreas integradas para as bandas de celulose (1030  $\text{cm}^{-1}$ ), lignina (1510 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) e carbonila (1730  $\text{cm}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração própria (2026).

As regiões de 1420–1370  $\text{cm}^{-1}$  e 1160–1030  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações C–H, O–H e C–O–C de celulose e hemicelulose, sendo o pico de 1030  $\text{cm}^{-1}$  o mais intenso do espectro, representando a fração polissacarídica. A presença da banda em 897  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração  $\beta$ -glicosídica C–H, sugere uma fração significativa de celulose amorfa, típica de tecidos vegetais de suporte e folhas (Colom and Carrillo, 2002).

#### 5.2.4 Análise comparativa dos espectros FTIR

Nesta seção, os espectros FTIR da coroa e da casca são comparados entre si e discutidos à luz de dados reportados para outras biomassas. A comparação entre os resultados da coroa e da casca de abacaxi evidencia que a coroa apresenta índice L/C mais elevado (0,209), indicando maior grau de lignificação e, conseqüentemente, maior rigidez estrutural. Em contrapartida, o índice C/C da coroa é significativamente menor (0,021), revelando menor presença de grupos carbonílicos oxigenados e, portanto, menor grau de oxidação superficial.

Esse comportamento é coerente com a função anatômica da coroa, que atua como estrutura de proteção e suporte do fruto, sendo constituída por tecido vegetal mais lignificado e menos exposto à oxidação ambiental. Por outro lado, a casca apresenta perfil mais polissacarídico e oxidado, enquanto a coroa se caracteriza por uma estrutura mais recalcitrante, com maior proporção aromática e menor conteúdo de grupos reativos. Essas características implicam menor solubilidade e reatividade química imediata da coroa, porém maior estabilidade térmica, aspecto relevante na avaliação do potencial de biomassas para processos termoquímicos.

Os espectros FTIR obtidos para a casca e a coroa do abacaxi exibem assinaturas típicas de materiais lignocelulósicos, sendo comparáveis aos espectros relatados para o bagaço de cana-de-açúcar, uma das biomassas tropicais mais estudadas e quimicamente semelhantes em termos de composição lignocelulósica (Rabelo et al., 2011; Poletto et al., 2012).

De modo geral, a casca do abacaxi apresenta predominância de celulose e hemicelulose ( $A_{1030} = 0,12196$ ), menor grau de lignificação ( $L/C = 0,159$ ) e índice carbonílico elevado ( $C/C = 0,111$ ). Em contraste, a coroa apresenta maior contribuição aromática ( $L/C = 0,209$ ) e menor grau de oxidação superficial ( $C/C = 0,021$ ).

Para o bagaço de cana-de-açúcar, estudos conduzidos por Yang et al. (2007) e Poletto et al. (2012) relatam espectros caracterizados por bandas intensas em  $1030\text{ cm}^{-1}$  (C–O–C),  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O) e na faixa de  $1510\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (C=C aromático), correspondendo a índices médios de L/C entre 0,18 e 0,23 e de C/C entre 0,07 e 0,10. Esses valores situam-se entre aqueles observados para as duas frações do abacaxi analisadas neste estudo.

Essas comparações indicam que a casca do abacaxi apresenta comportamento químico semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar, com elevada proporção de frações polissacarídicas e grupos oxigenados, o que a torna potencialmente mais reativa em processos de conversão termoquímica e biológica. A coroa, por sua vez, com maior lignificação e menor carbonilação, aproxima-se da fração fibrosa externa do bagaço ou de resíduos lenhosos, apresentando maior

estabilidade térmica e maior recalcitrância estrutural (Pandey and Pitman, 2010; Poletto et al., 2012).

Espectralmente, a banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , observada com maior intensidade na casca do abacaxi e em bagaços tratados termicamente, está associada à oxidação parcial das hemiceluloses e à formação de grupos acetila e carboxila (Yang et al., 2007). Essa banda apresenta intensidade significativamente menor na coroa, refletindo sua menor oxigenação superficial e a predominância de unidades aromáticas da lignina, característica também observada em resíduos agrícolas mais lignificados, como o colmo e o bagaço cru de cana-de-açúcar (Rabelo et al., 2011).

As bandas localizadas em  $1600$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações  $\text{C}=\text{C}$  aromáticas, são mais intensas na coroa e no bagaço in natura, confirmando a maior contribuição de lignina guaiacólica e siringólica. Em contraste, o pico em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , de elevada intensidade na casca, é análogo ao observado para o bagaço de cana e reflete a abundância de celulose cristalina e hemicelulose (Faix, 1991; Poletto et al., 2012). Esse comportamento reforça que ambas as biomassas apresentam estrutura mista, com predomínio de frações polissacarídicas potencialmente degradáveis, embora a coroa apresente maior rigidez estrutural e cinética de decomposição mais lenta. Ainda assim, ambas se mostram adequadas para aplicação em processos termoquímicos voltados à valorização energética, incluindo a produção de hidrogênio.

### **5.2.5 Interpretação dos resultados aplicada ao processamento termoquímico**

Sob a ótica termodinâmica, o elevado teor relativo de grupos hidroxila e carbonila identificado pelo FTIR, aliado à baixa razão  $\text{L/C}$  (0.159), indica uma biomassa com alta reatividade sob condições de alta temperatura, especialmente em etapas de decomposição e reforma aquosa. A predominância de estruturas oxigenadas e a baixa aromaticidade reduzem a energia de ativação para a quebra das ligações  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  e  $\text{C}-\text{H}$ , promovendo rendimentos superiores de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  durante processos de gaseificação.

O índice  $\text{C/C} = 0,111$  reflete a presença de grupos carbonílicos e ésteres capazes de originar ácidos orgânicos intermediários durante a decomposição hidrotérmica, favorecendo reações de reforma aquosa e da reação de deslocamento gás-água. Assim, a composição funcional observada sugere que a casca de abacaxi seca por convecção natural apresenta propriedades químicas e estruturais favoráveis à produção de hidrogênio de origem renovável e de gás de síntese por meio de processamento termoquímico.

Do ponto de vista termodinâmico, a composição funcional da coroa, marcada por maior lignificação ( $L/C = 0.209$ ) e menor oxigenação ( $C/C = 0.021$ ), indica menor reatividade inicial em condições supercríticas, exigindo temperaturas de reação mais elevadas para completa conversão dessa amostra. A menor abundância de grupos carbonílicos reduz a formação de intermediários ácidos e compostos oxigenados leves, o que tende a favorecer a geração de  $CO$  e  $CH_4$  em detrimento do  $H_2$  em estágios iniciais de processos de gasificação. Entretanto, a maior densidade aromática pode contribuir para a formação gradual de  $H_2$  a altas temperaturas e em maiores tempos de residência, mediante reações de deslocamento gás-água e decomposição dos resíduos fenólicos.

Em contraste, a casca, mais rica em carbonilas e com menor lignificação, tende a apresentar menor temperatura de ativação e maior seletividade para  $H_2$ , evidenciando a complementaridade das duas frações (casca e coroa) no contexto de biorrefinaria. Assim, a coroa de abacaxi seca naturalmente se destaca como biomassa de estrutura mais resistente, de degradação térmica gradual, podendo atuar como fase sólida catalítica ou agente de sustentação em sistemas de gaseificação simultânea das amostras.

### **5.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA**

Os resultados apresentados nesta seção referem-se à modelagem termodinâmica da valorização termoquímica dos resíduos da casca e da coroa do abacaxi de Turiaçu, obtidos a partir de simulações de equilíbrio termodinâmico químico global realizadas no software livre TES. As análises foram conduzidas considerando dois critérios termodinâmicos distintos: a minimização da energia de Gibbs, representativa de um regime isotérmico, e a maximização da entropia, representativa de um regime adiabático. Essa abordagem permite avaliar o comportamento do sistema tanto sob condições de fornecimento externo de calor quanto sob condições de autoaquecimento, ambos relevantes para processos de conversão termoquímica da biomassa.

Em todas as simulações, a composição final do sistema corresponde ao estado de equilíbrio termodinâmico químico global, no qual as espécies químicas se redistribuem de modo a satisfazer simultaneamente as restrições de conservação de massa dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, bem como as condições impostas de temperatura, pressão e composição inicial, pela baixa composição de enxofre presente na molécula do pseudocomponente, compostos derivados de S foram suprimidos da modelagem termodinâmica realizada. As principais rotas de conversão termoquímica, como gaseificação, reforma a vapor,

reforma seca e deslocamento do gás de água, encontram-se implicitamente representadas pela distribuição das espécies no equilíbrio, sem a necessidade de especificação explícita de reações individuais, esse efeito é garantido pela abordagem não estequiométrica utilizada no software (dos Santos et al. 2025).

Foram consideradas no modelo as espécies hidrogênio ( $H_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), metano ( $CH_4$ ), água ( $H_2O$ ), amônia ( $NH_3$ ) e nitrogênio molecular ( $N_2$ ). As análises por superfícies de resposta foram concentradas nas espécies  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$ , por serem diretamente responsáveis pela qualidade do gás de síntese e pelo desempenho da valorização termoquímica, enquanto as demais espécies foram mantidas no modelo para assegurar o fechamento do balanço de massa e a correta descrição do equilíbrio químico global.

### 5.3.1 Análises com pressão constante

#### 5.3.1.1 Regime isotérmico e regime adiabático

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados obtidos sob pressão constante de 240 bar para a casca e a coroa do abacaxi de Turiaçu, respectivamente, considerando os regimes isotérmico e adiabático. Nessas figuras, a variação da fração molar de hidrogênio em função da temperatura é apresentada nas subfiguras (a), o efeito da concentração de biomassa sobre a fração molar máxima de hidrogênio é mostrado nas subfiguras (b), e a relação entre a temperatura inicial imposta ao sistema e a temperatura de equilíbrio alcançada é ilustrada nas subfiguras (c), permitindo uma análise integrada do comportamento termoquímico das duas frações sob essas condições operacionais.

Em primeira análise, no regime isotérmico, observa-se na Figura 10(a), correspondente à casca do abacaxi, que a fração molar de hidrogênio aumenta progressivamente com a elevação da temperatura para todas as concentrações de biomassa analisadas. Esse comportamento indica que, sob regime isotérmico, o fornecimento externo de calor favorece termodinamicamente as rotas globais de gaseificação e reforma, promovendo a conversão do carbono da biomassa em espécies gasosas ricas em hidrogênio. A separação entre as curvas associadas às diferentes concentrações de biomassa evidencia a influência da razão vapor/biomassa, com maiores frações molares de  $H_2$  sendo observadas para menores teores de biomassa na alimentação.

A Figura 10(b) mostra que a fração molar máxima de hidrogênio diminui à medida que a concentração de biomassa aumenta, passando de valores próximos a 65% em base seca

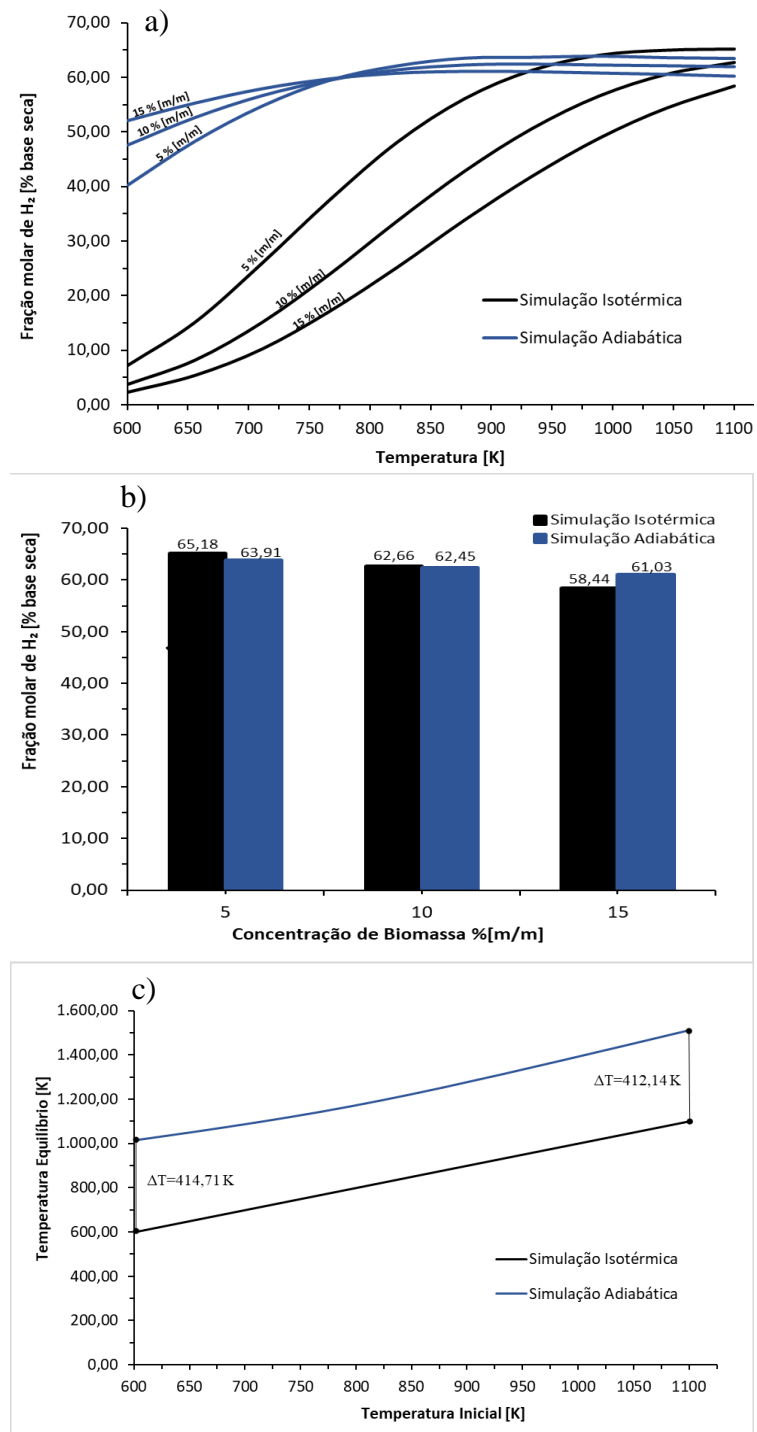
para cerca de 58% quando a concentração aumenta de 5% para 15% em massa. Essa redução está associada à menor disponibilidade relativa de água para sustentar as rotas globais de reforma em sistemas mais concentrados.

Na Figura 10(c), verifica-se que a temperatura de equilíbrio coincide com a temperatura inicial imposta, confirmando o caráter estritamente isotérmico do processo e indicando ausência de autoaquecimento do sistema.

Para a coroa do abacaxi, sob regime isotérmico, a Figura 11(a) apresenta tendência qualitativamente semelhante, com aumento progressivo da fração molar de hidrogênio à medida que a temperatura se eleva.

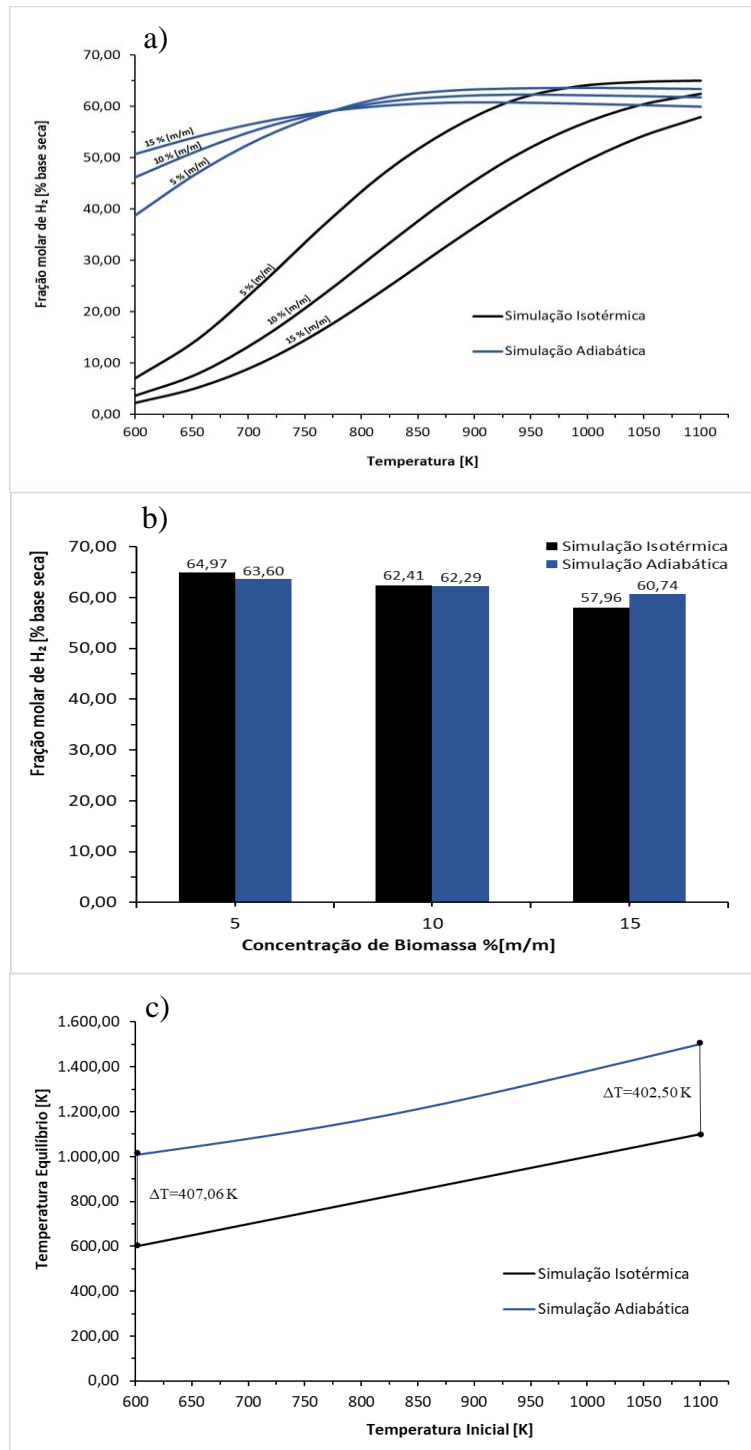
As diferenças observadas em relação à casca são discretas ao longo da faixa analisada, refletindo variações composicionais entre as duas biomassas. Esse comportamento é confirmado na Figura 11(b), que mostra a redução da fração molar máxima de hidrogênio com o aumento da concentração de biomassa, enquanto a Figura 11(c) evidencia novamente a coincidência entre a temperatura inicial e a temperatura de equilíbrio, característica do regime isotérmico.

Figura 10 - Influência da temperatura e da concentração de biomassa na fração molar de hidrogênio e relação entre a temperatura inicial e a temperatura de equilíbrio sob pressão de 240 bar para a casca do abacaxi de Turiáçu.



Fonte: Elaboração própria (2026).

Figura 11 - Influência da temperatura e da concentração de biomassa na fração molar de hidrogênio e relação entre a temperatura inicial e a temperatura de equilíbrio sob pressão de 240 bar para a coroa do abacaxi de Turiaçu.



Fonte: Elaboração própria (2026).

As Figuras 10 e 11 também apresentam os resultados obtidos sob pressão constante de 240 bar para a casca e a coroa do abacaxi, respectivamente, no regime adiabático.

Na Figura 10(a), referente à casca, observa-se que a fração molar de hidrogênio atinge valores elevados já em temperaturas iniciais relativamente baixas, em torno de 700 K, mantendo-se próxima a um platô na faixa de 60% a 64% em base seca. Esse comportamento reflete o efeito do autoaquecimento do sistema, associado à predominância de reações exotérmicas no equilíbrio global. A Figura 10(b) indica que, embora a fração molar de hidrogênio diminua com o aumento da concentração de biomassa, os valores permanecem elevados mesmo para 15% em massa. A Figura 10(c) evidencia que a temperatura de equilíbrio supera a temperatura inicial em aproximadamente 400 K, confirmando o comportamento globalmente exotérmico do sistema em equilíbrio sob as condições analisadas. Esse comportamento pode ser explicado pelo balanço global de entalpia do sistema, uma vez que, sob condições adiabáticas, não há troca de calor com o meio externo. Nessa situação, a energia liberada por reações exotérmicas que ocorrem durante a conversão da biomassa é integralmente convertida em aumento da energia interna do sistema, resultando na elevação da temperatura de equilíbrio.

No contexto da gaseificação em água supercrítica, destacam-se como principais contribuintes exotérmicos as reações de deslocamento gás-água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), bem como reações de oxidação parcial de espécies intermediárias formadas durante a decomposição térmica dos constituintes lignocelulósicos. Essas reações ocorrem simultaneamente às etapas endotérmicas de reforma, e o efeito combinado pode resultar em um balanço energético global positivo.

Ressalta-se que o comportamento observado representa um limite termodinâmico idealizado, obtido a partir da maximização da entropia, não considerando restrições cinéticas, limitações de transferência de massa ou controle operacional típicos de sistemas reais. Ainda assim, o autoaquecimento previsto indica o potencial de operação autotérmica do processo sob determinadas condições, sendo coerente com tendências reportadas na literatura para sistemas adiabáticos de conversão termoquímica de biomassas.

Para a coroa, a Figura 11(a) apresenta comportamento semelhante, com frações molares elevadas de hidrogênio ao longo de toda a faixa de temperatura analisada. A Figura 11(b) confirma que, no regime adiabático, a fração molar de hidrogênio se mantém elevada mesmo em maiores concentrações de biomassa, enquanto a Figura 11(c) mostra elevação da temperatura de equilíbrio da mesma ordem de grandeza observada para a casca. Esses resultados indicam que, sob regime adiabático, as diferenças associadas à composição da biomassa tornam-se secundárias, sendo o comportamento do sistema predominantemente governado pelo autoaquecimento e pelas condições termodinâmicas globais impostas.

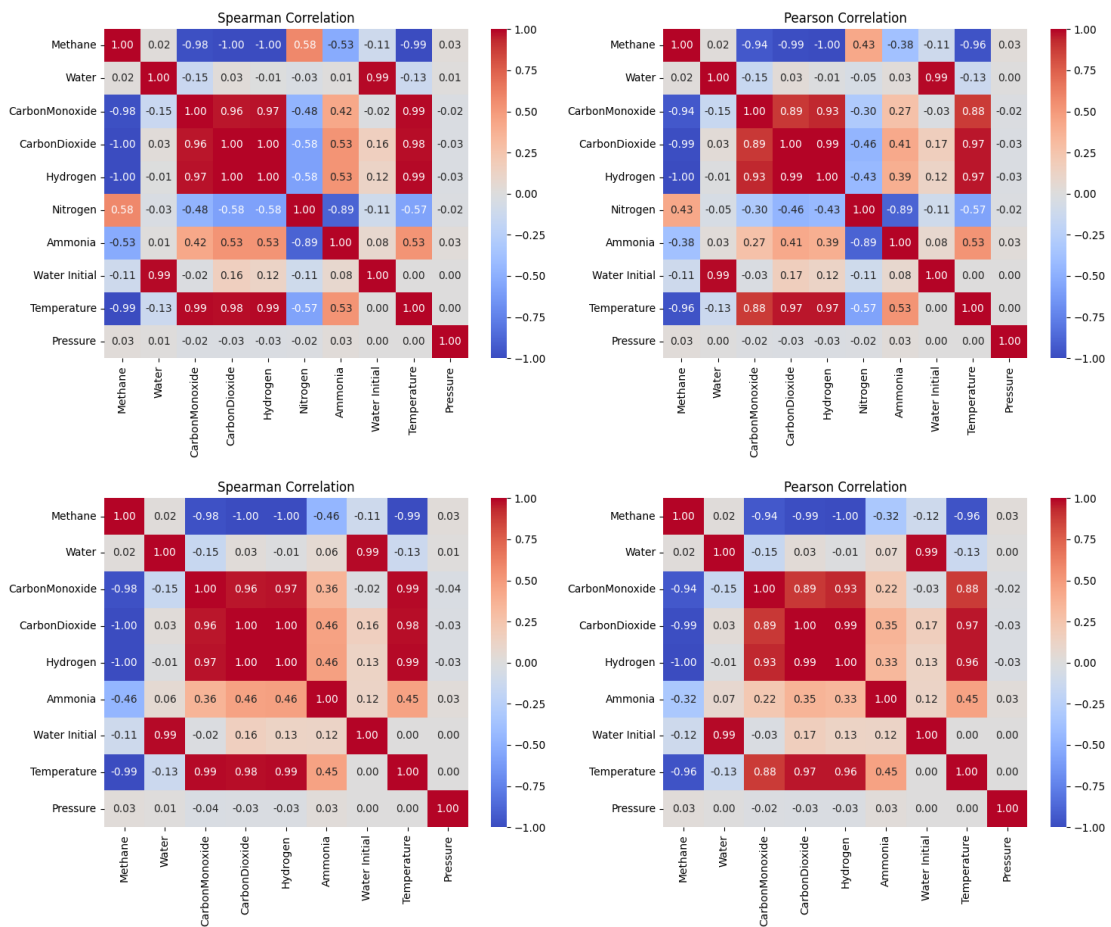
### 5.3.2 Análises com pressão variável

#### 5.3.2.1 Matrizes de correlação

Com o objetivo de quantificar a influência das variáveis operacionais sobre a composição de equilíbrio das espécies gasosas e identificar as principais relações estatísticas entre os parâmetros do sistema, foram empregadas matrizes de correlação estatística de Spearman e Pearson. A Figura 12 apresenta as matrizes de correlação obtidas para o regime isotérmico, a partir das simulações conduzidas segundo o critério de minimização da energia livre de Gibbs, para a casca e a coroa, respectivamente. A Figura 13 apresenta as matrizes correspondentes ao regime adiabático, obtidas segundo o critério de maximização da entropia.

Nas referidas figuras, as matrizes dispostas na parte superior correspondem à casca de abacaxi de Turiaçu, enquanto aquelas apresentadas na parte inferior referem-se à coroa, sendo exibidos, em ambos os regimes, os coeficientes de correlação de Spearman e Pearson. A utilização conjunta desses dois métodos permite avaliar tanto relações monotônicas quanto aproximadamente lineares entre as variáveis operacionais — temperatura, pressão e quantidade inicial de água — e as quantidades molares de equilíbrio das espécies químicas formadas.

Figura 12 - Matrizes de correlação (Spearman e Pearson), regime isotérmico (Min-G) para a casca (matrizes superiores) e coroa (matrizes inferiores).



Fonte: Elaboração própria (2026).

Na Figura 12, as matrizes de correlação obtidas para o regime isotérmico evidenciam elevada concordância entre os coeficientes de Spearman e Pearson para ambas as biomassas, indicando que as relações entre as variáveis operacionais e as quantidades molares de equilíbrio das espécies químicas são predominantemente monotônicas e aproximadamente lineares. Essa concordância reforça a robustez das tendências identificadas nas matrizes e valida o uso da correlação linear como ferramenta adequada para a interpretação dos resultados.

A temperatura destaca-se como a variável de maior influência no regime isotérmico, apresentando forte correlação positiva com a formação de hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), tanto para a casca quanto para a coroa. Em contrapartida, verifica-se correlação negativa significativa com monóxido de carbono ( $CO$ ) e metano ( $CH_4$ ), evidenciando que o aumento da temperatura favorece reações de reforma e deslocamento gás-água, em detrimento da metanação e da estabilidade de espécies mais reduzidas. Esse comportamento é consistente com

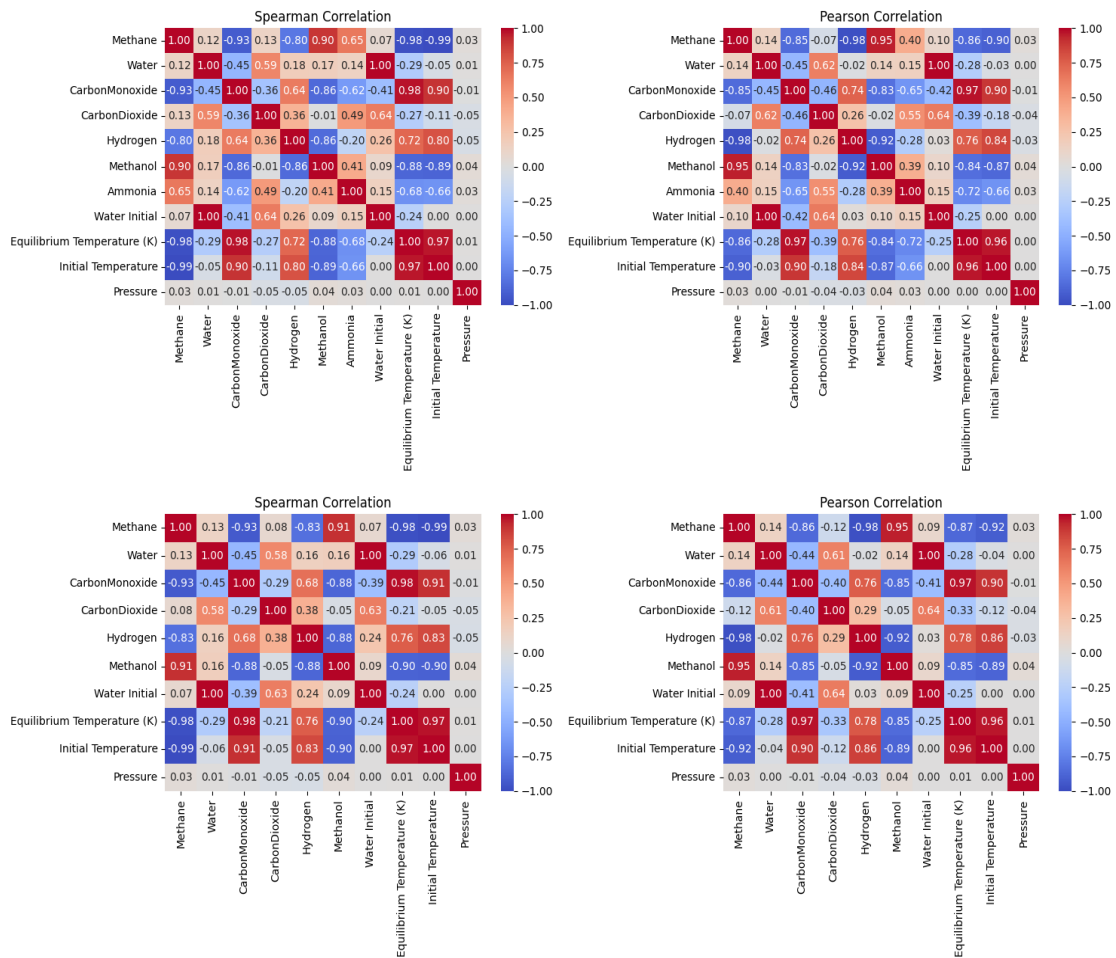
o deslocamento do equilíbrio químico em sistemas ricos em vapor sob condições isotérmicas (Freitas e Guirardello, 2014).

A quantidade inicial de água apresenta correlação positiva relevante com a formação de hidrogênio em ambas as biomassas, indicando que o aumento da razão vapor/biomassa favorece a geração de espécies mais oxidadas e ricas em hidrogênio. Esse efeito é particularmente associado à intensificação de reações de reforma a vapor e de deslocamento gás-água, refletindo o papel da água como reagente ativo na redistribuição do equilíbrio químico.

Por outro lado, a pressão apresenta coeficientes de correlação próximos de zero para praticamente todas as espécies analisadas, tanto na casca quanto na coroa, indicando influência negligenciável dessa variável sobre a composição de equilíbrio dentro da faixa estudada (250-300 bar). Esse resultado sugere que, sob regime isotérmico e em condições hidrotérmicas de alta pressão, a temperatura e a disponibilidade de água são os fatores dominantes na definição da composição gasosa, enquanto variações moderadas de pressão não promovem alterações significativas no equilíbrio químico global.

De modo geral, as matrizes de correlação evidenciam que o comportamento termoquímico das duas frações do abacaxi é governado principalmente pela temperatura e pela razão água/biomassa. Observam-se padrões semelhantes entre casca e coroa, embora diferenças sutis reflitam suas particularidades estruturais e composicionais.

Figura 13 - Matrizes de correlação (Spearman e Pearson), regime adiabático (Max-S) para a casca (matrizes superiores) e coroa (matrizes inferiores).



Fonte: Elaboração própria (2026).

Na Figura 13 são exibidas as matrizes de correlação obtidas para o regime adiabático, calculadas a partir do critério de maximização da entropia (Max-S), as quais indicam comportamento estatístico consistente entre os coeficientes de Spearman e Pearson para ambas as frações da biomassa. Essa concordância evidencia que as relações entre as variáveis operacionais e as quantidades molares de equilíbrio das espécies químicas permanecem bem definidas e robustas sob condições adiabáticas.

Nesse regime, observa-se que a temperatura inicial imposta ao sistema assume papel central na governança do comportamento termoquímico, apresentando forte correlação positiva com a temperatura de equilíbrio alcançada. Essa relação direta reflete o efeito de autoaquecimento característico do regime adiabático, no qual a redistribuição energética do sistema é determinada pelas próprias reações químicas envolvidas, sem aporte externo de calor.

A elevação da temperatura inicial está associada a maiores frações molares de hidrogênio ( $H_2$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ), enquanto espécies mais reduzidas, como metano ( $CH_4$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ), tendem a ser desfavorecidas. Esse comportamento indica o predomínio das rotas globais de reforma e da reação de deslocamento gás-água, agora intensificadas pelo aumento espontâneo da temperatura de equilíbrio decorrente do balanço energético do sistema.

A quantidade inicial de água mantém influência relevante sobre a formação de hidrogênio; entretanto, no regime adiabático, esse efeito manifesta-se de forma integrada ao balanço térmico, uma vez que a água atua simultaneamente como reagente químico e como meio de redistribuição de energia, modulando a extensão das reações endotérmicas e exotérmicas.

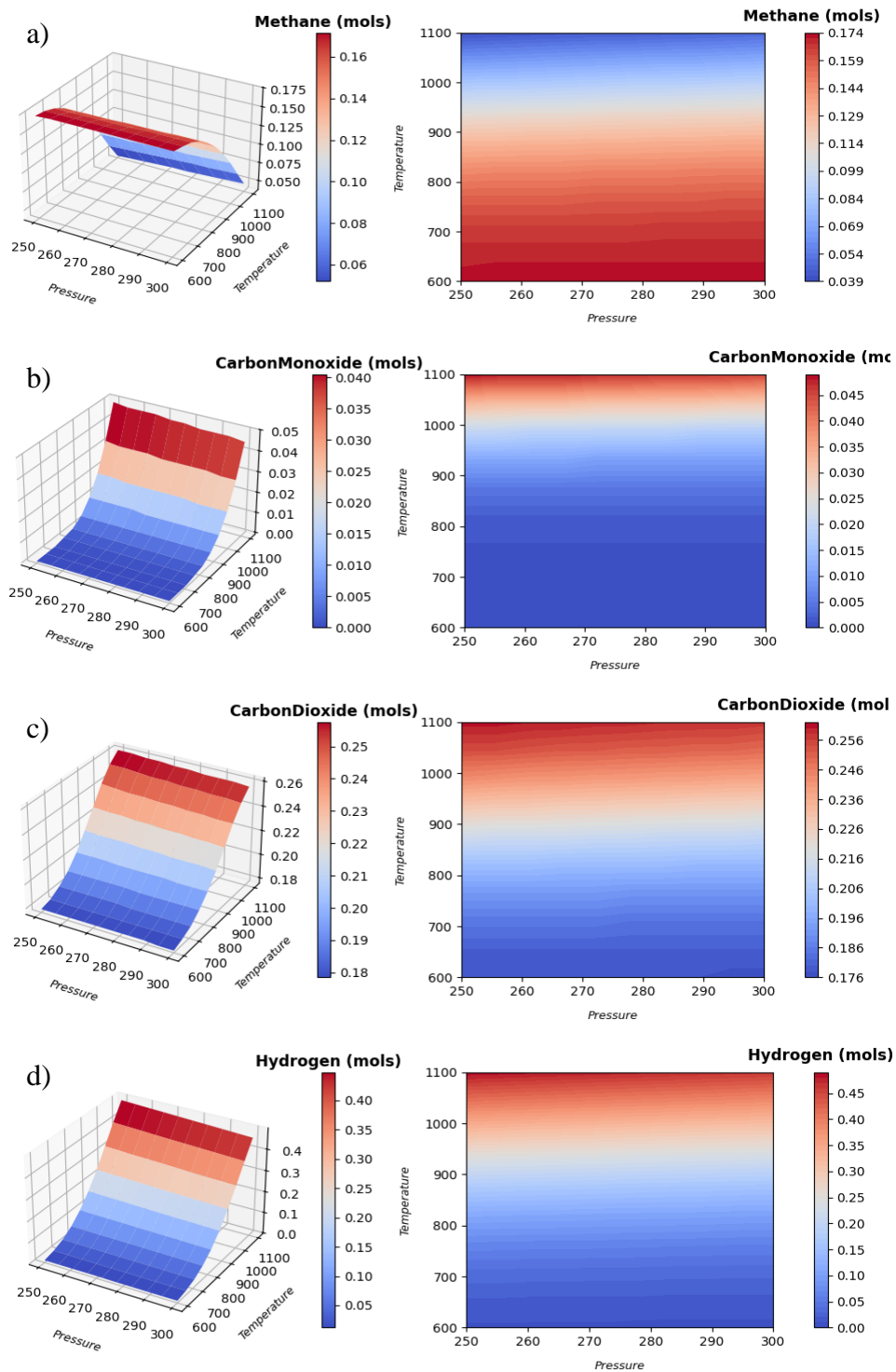
Assim como observado no regime isotérmico, a pressão apresenta coeficientes de correlação pouco significativos com a composição de equilíbrio dentro da faixa analisada, indicando que, sob condições hidrotérmicas de alta pressão, a resposta do sistema é predominantemente controlada pela temperatura inicial e pela razão água/biomassa.

De modo geral, os padrões observados para casca e coroa no regime adiabático são qualitativamente semelhantes, ainda que diferenças sutis na intensidade das correlações reflitam suas particularidades estruturais e composicionais. Esses resultados estão em consonância com as tendências evidenciadas pelas superfícies de resposta, as quais serão analisadas em maior detalhe no tópico seguinte, e reforçam o potencial de operação em regime adiabático para a obtenção de gás de síntese rico em hidrogênio a partir das duas frações do abacaxi.

### 5.3.2.2 Superfícies de resposta e mapas de contorno

As Figuras a seguir apresentam as superfícies de resposta tridimensionais (à esquerda) e os mapas de contorno (à direita) das quantidades molares de equilíbrio das principais espécies gasosas formadas a partir da casca do abacaxi de Turiaçu (Figura 14) e da coroa (Figura 15), em função da temperatura (600-1100 K) e da pressão (250-300 bar), para uma concentração fixa de biomassa (10% em massa) e quantidade inicial de água. As Figuras 16 (casca) e 17 (coroa) apresentam resultados análogos para o regime adiabático. As superfícies tridimensionais evidenciam principalmente as tendências de variação e a sensibilidade das espécies às variáveis operacionais, enquanto os mapas de contorno permitem avaliar as magnitudes absolutas das quantidades molares no domínio analisado.

Figura 14 - Superfícies de resposta (Min-G), casca do abacaxi.



Fonte: Elaboração própria (2026).

A Figura 14(a) evidencia o comportamento do metano ( $\text{CH}_4$ ) para a casca do abacaxi sob regime isotérmico. Observa-se que a quantidade molar de  $\text{CH}_4$  diminui monotonicamente com o aumento da temperatura ao longo de todo o domínio analisado, enquanto a pressão exerce

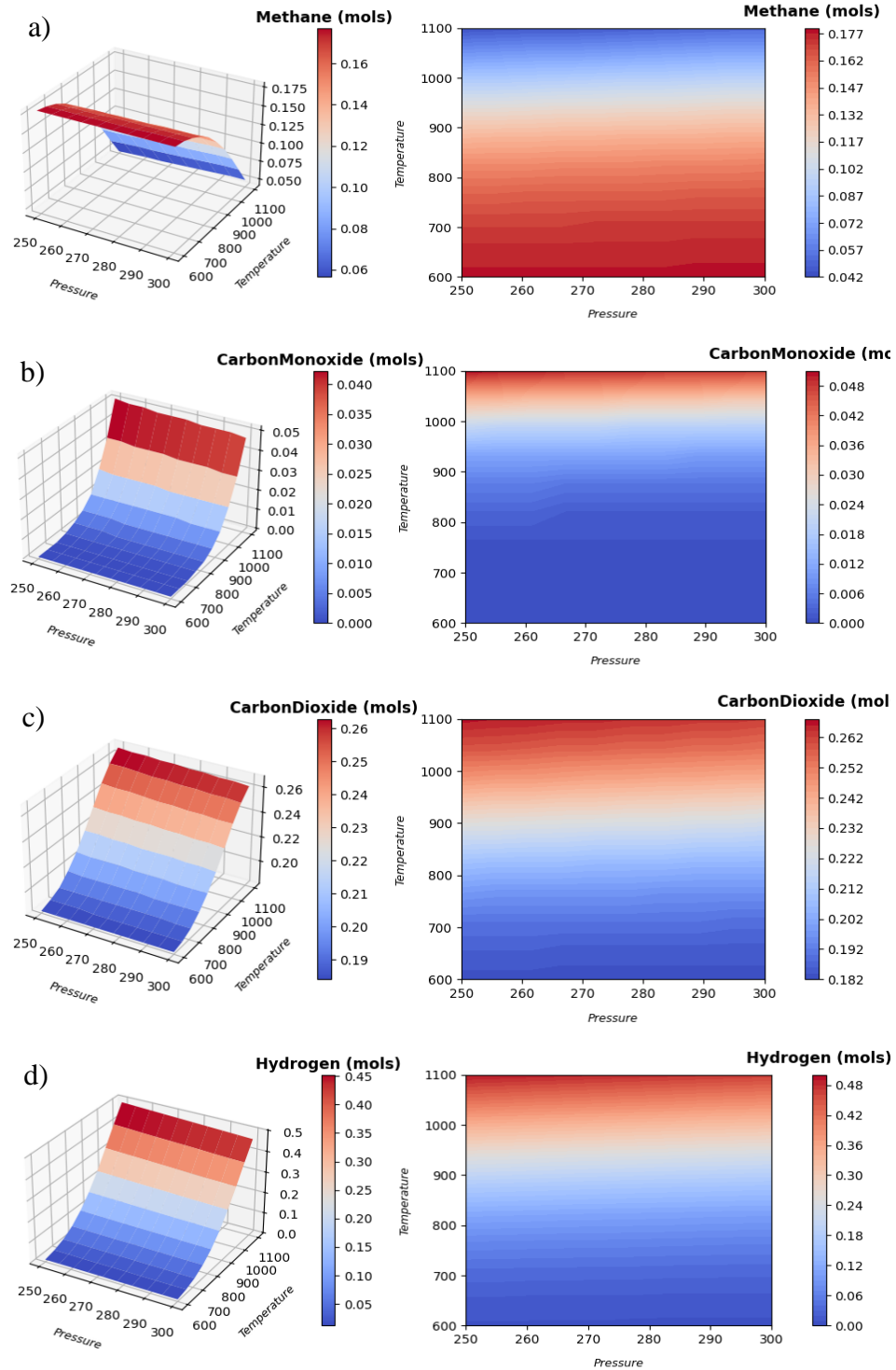
influência pouco significativa no intervalo de 250-300 bar, conforme indicado pelas faixas de contorno predominantemente horizontais. Esse comportamento reflete o desfavorecimento termodinâmico de espécies altamente reduzidas em condições de maior severidade térmica, uma vez que o aumento da temperatura reduz a estabilidade de ligações C–H e desloca o equilíbrio químico em direção a produtos mais oxidados e ricos em hidrogênio. Tal efeito está associado à intensificação das rotas globais de reforma, incluindo a reforma a vapor e a reforma seca, amplamente reconhecidas como favorecidas em altas temperaturas em sistemas de conversão termoquímica de biomassa (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

Na Figura 14(b), referente ao monóxido de carbono (CO), observa-se forte sensibilidade à temperatura, com aumento mais pronunciado a partir de aproximadamente 900 K. Os mapas de contorno indicam que, em temperaturas moderadas, o CO permanece em baixas concentrações, aumentando apenas em regimes térmicos mais elevados. Esse comportamento é característico de sua atuação como espécie intermediária nas rotas globais de conversão termoquímica, formada a partir da decomposição térmica e da reforma de compostos oxigenados, antes de sua posterior conversão em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> por meio da reação de deslocamento gás-água (Yang et al., 2007; Freitas e Guirardello, 2014).

A Figura 14(c) mostra a evolução da quantidade molar de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cuja superfície de resposta evidencia aumento progressivo com a elevação da temperatura. Os mapas de contorno indicam crescimento contínuo da magnitude absoluta dessa espécie em direção às regiões de maior severidade térmica. Esse comportamento reflete o deslocamento do equilíbrio químico em direção a produtos mais oxidados sob regime isotérmico, indicando a conversão gradual do carbono presente na biomassa em espécies termodinamicamente mais estáveis (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

Por fim, a Figura 14(d) apresenta a formação de hidrogênio (H<sub>2</sub>), cuja superfície de resposta evidencia elevada sensibilidade à temperatura, com crescimento acentuado ao longo do eixo térmico. Os mapas de contorno indicam que os maiores valores absolutos de H<sub>2</sub> são atingidos nas regiões de temperatura mais elevada, confirmando que, sob regime isotérmico, o fornecimento externo de calor favorece reações endotérmicas de reforma e a reação de deslocamento gás-água. O aumento da temperatura desloca o equilíbrio químico em direção a espécies ricas em hidrogênio, promovendo maior formação de H<sub>2</sub> no estado de equilíbrio global (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007; Freitas e Guirardello, 2014).

Figura 15 - Superfícies de resposta (Min-G), coroa do abacaxi.



Fonte: Elaboração própria (2026).

A Figura 15 apresenta as superfícies de resposta das quantidades molares de equilíbrio das principais espécies gasosas obtidas a partir da coroa do abacaxi, sob condições operacionais idênticas às adotadas para a casca.

A Figura 15(a) apresenta a superfície de resposta e o mapa de contorno da quantidade molar de metano ( $\text{CH}_4$ ) para a coroa do abacaxi sob regime isotérmico. De forma consistente com o comportamento previamente observado para a casca, verifica-se redução progressiva da formação de  $\text{CH}_4$  com o aumento da temperatura, enquanto a pressão exerce influência pouco significativa no intervalo de 250–300 bar. Esse comportamento reflete o desfavorecimento termodinâmico de espécies altamente reduzidas em condições de elevada severidade térmica, uma vez que o aumento da temperatura reduz a estabilidade das ligações C–H e desloca o equilíbrio químico em direção a produtos mais oxidados e ricos em hidrogênio.

Entretanto, em comparação direta com a casca, a coroa mantém quantidades residuais ligeiramente superiores de metano em temperaturas intermediárias, indicando uma conversão mais gradual dessas espécies reduzidas. Essa diferença de magnitude é coerente com a maior fração lignínica e maior recalcitrância estrutural da coroa, conforme evidenciado pelas análises de FTIR, e está de acordo com a literatura sobre a maior estabilidade térmica de estruturas aromáticas lignínicas (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

Na Figura 15(b), referente ao monóxido de carbono (CO), observa-se que essa espécie apresenta aumento significativo apenas em temperaturas mais elevadas, permanecendo em baixas concentrações em faixas térmicas moderadas. Em relação à casca, a coroa tende a apresentar valores ligeiramente superiores de CO em temperaturas mais baixas, sugerindo que a conversão desse intermediário em espécies mais oxidadas ocorre de maneira menos eficiente nas etapas iniciais do aquecimento. Esse comportamento está associado ao papel do CO como espécie intermediária no equilíbrio químico global, formada durante a decomposição térmica e as reações de reforma de compostos oxigenados, antes de sua conversão subsequente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  por meio da reação de deslocamento gás-água, favorecida termodinamicamente em temperaturas mais elevadas (Yang et al., 2007; Freitas e Guirardello, 2014).

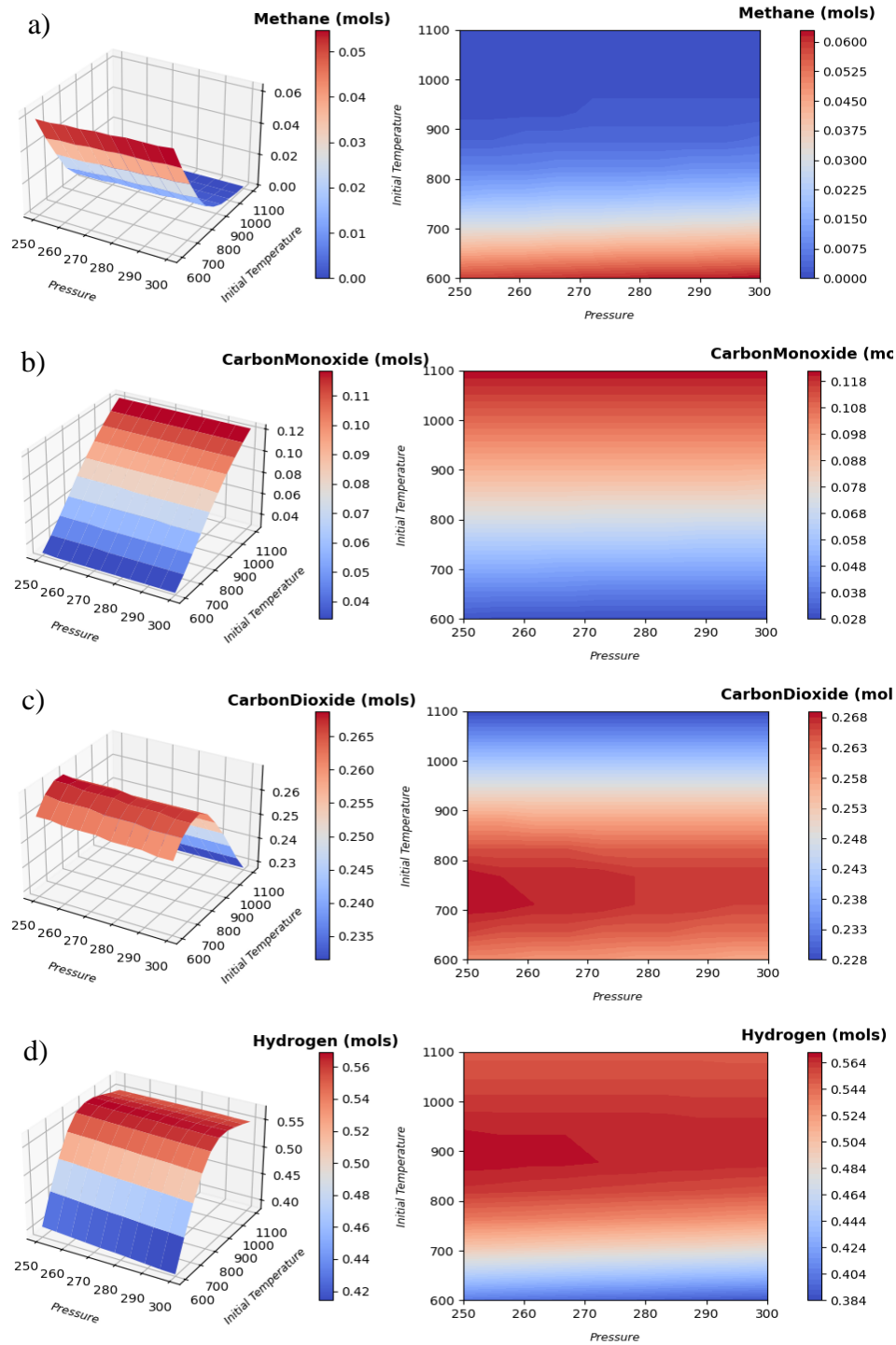
A Figura 15(c) mostra a evolução da quantidade molar de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), evidenciando aumento progressivo com a elevação da temperatura, refletindo o deslocamento do equilíbrio químico em direção a produtos mais oxidados sob regime isotérmico. Quando comparada à casca, a coroa apresenta magnitudes de  $\text{CO}_2$  ligeiramente inferiores ao longo de grande parte do domínio térmico, o que indica uma oxidação global mais gradual do carbono presente na biomassa. Essa diferença pode ser atribuída à menor oxigenação relativa e à maior resistência estrutural da coroa, fatores que retardam a conversão completa do carbono em

espécies totalmente oxidadas, conforme discutido por Antal et al. (2000) e Yang et al. (2007) para biomassas mais lignificadas.

Quanto a formação de hidrogênio ( $H_2$ ), a Figura 15(d) evidencia que a quantidade molar aumenta significativamente com a temperatura, confirmando que, assim como observado para a casca, o fornecimento externo de calor favorece as reações endotérmicas de reforma e a reação de deslocamento gás-água. Contudo, em comparação direta, a coroa apresenta valores de  $H_2$  discretamente inferiores em temperaturas intermediárias, o que pode ser atribuído à menor disponibilidade de grupos oxigenados reativos e à maior rigidez estrutural dessa fração. Em temperaturas mais elevadas, entretanto, essa diferença torna-se menos pronunciada, indicando que o efeito da temperatura passa a dominar o comportamento do sistema e que as limitações impostas pela composição estrutural da biomassa tornam-se secundárias, em consonância com modelos de equilíbrio químico global (Antal et al., 2000; Freitas e Guirardello, 2014).

As Figuras 16 e 17 apresentam, respectivamente, as superfícies de resposta tridimensionais e os mapas de contorno das quantidades molares de equilíbrio das principais espécies gasosas formadas a partir da casca e da coroa do abacaxi, obtidos por meio de simulações baseadas no critério de maximização da entropia, representativo do regime adiabático. Nessas condições, a composição gasosa de equilíbrio é determinada pelo balanço energético global do sistema, no qual o efeito de autoaquecimento decorrente das reações termoquímicas desempenha papel central na redistribuição das espécies formadas.

Figura 16 - Superfícies de resposta (Max-S), casca do abacaxi.



Fonte: Elaboração própria (2026).

A Figura 16(a) mostra que, para a casca do abacaxi, a quantidade molar de metano ( $\text{CH}_4$ ) decresce continuamente com o aumento da temperatura inicial, mantendo fraca dependência da pressão na faixa analisada. Esse comportamento indica que, sob regime adiabático, o desfavorecimento termodinâmico de espécies altamente reduzidas é intensificado

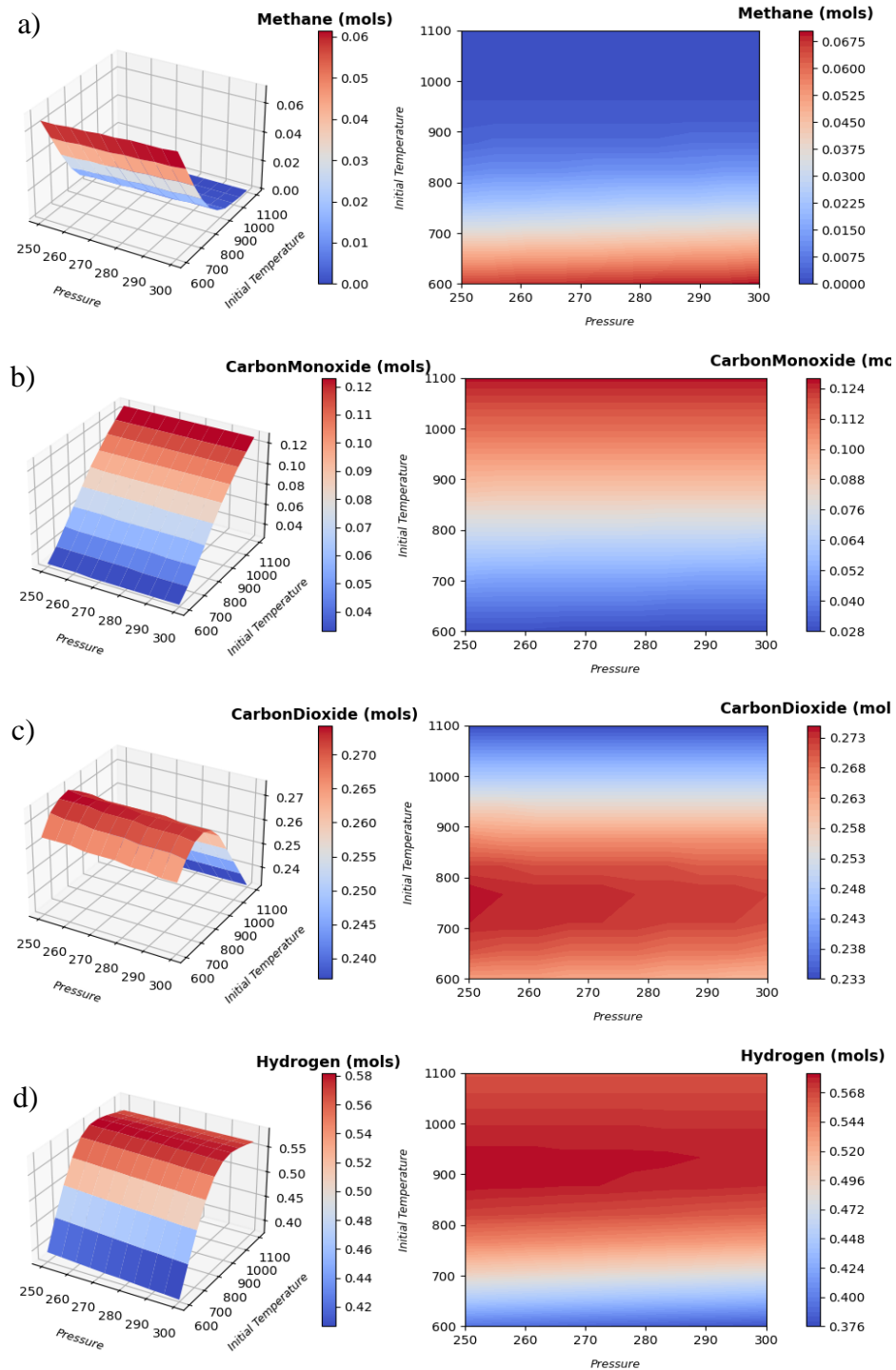
pelo autoaquecimento do sistema, o qual promove temperaturas de equilíbrio mais elevadas do que aquelas impostas inicialmente. A elevação espontânea da temperatura favorece a ruptura de ligações C–H e desloca o equilíbrio químico em direção a produtos mais oxidados e ricos em hidrogênio, em consonância com o comportamento previsto para sistemas de conversão termoquímica de biomassa em alta temperatura (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

Na Figura 16(b), observa-se que o monóxido de carbono (CO) atinge valores máximos em faixas intermediárias de temperatura inicial, evidenciando seu caráter transitório no equilíbrio químico global. À medida que o autoaquecimento se intensifica, o CO é progressivamente consumido, sendo convertido em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> por meio da reação de deslocamento gás-água, cuja extensão aumenta com a elevação da temperatura de equilíbrio no regime adiabático (Yang et al., 2007; Freitas e Guirardello, 2014).

A Figura 16(c) evidencia crescimento contínuo da quantidade molar de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) com o aumento da temperatura inicial. Os mapas de contorno indicam que os maiores valores de CO<sub>2</sub> concentram-se nas regiões de maior severidade térmica, refletindo a conversão progressiva do carbono da biomassa em espécies mais oxidadas e termodinamicamente estáveis. Esse comportamento confirma o predomínio das rotas globais de oxidação e reforma sob condições adiabáticas (Antal et al., 2000).

Por sua vez, a Figura 16(d) mostra que a formação de hidrogênio (H<sub>2</sub>) permanece elevada ao longo de praticamente todo o domínio analisado. A intensificação do autoaquecimento promove um deslocamento significativo do equilíbrio químico em favor de espécies ricas em hidrogênio, indicando que o balanço energético global do sistema exerce papel dominante na definição da composição gasosa sob regime adiabático (Freitas e Guirardello, 2014).

Figura 17 - Superfícies de resposta (Max-S), coroa do abacaxi.



Fonte: Elaboração própria (2026).

A Figura 17(a) revela que a formação de metano na coroa do abacaxi também diminui com o aumento da temperatura inicial, seguindo tendência semelhante à observada para a casca. Contudo, a manutenção de quantidades residuais ligeiramente superiores de  $\text{CH}_4$  em regiões de menor severidade térmica indica uma conversão mais gradual de espécies reduzidas, coerente

com a maior recalitrância estrutural da coroa e sua maior fração lignínica, conforme indicado pelas análises espectroscópicas (Yang et al., 2007).

Na Figura 17(b), o comportamento do CO é semelhante ao observado para a casca, embora com valores discretamente mais elevados em temperaturas iniciais mais baixas. Esse resultado sugere que a transformação dos intermediários carbonáceos ocorre de forma menos eficiente nas etapas iniciais do aquecimento, refletindo a maior estabilidade térmica das estruturas presentes na coroa. Com o aumento da temperatura de equilíbrio, essas diferenças tornam-se progressivamente menos significativas, indicando a convergência do comportamento termoquímico das duas biomassas sob regime adiabático.

A Figura 17(c) mostra aumento contínuo da quantidade molar de CO<sub>2</sub> com a elevação da temperatura inicial, refletindo o deslocamento do equilíbrio químico para produtos mais oxidados. Em comparação com a casca, a coroa apresenta valores ligeiramente inferiores de CO<sub>2</sub> ao longo do domínio analisado, o que está associado à maior resistência à oxidação completa do carbono presente nessa fração vegetal (Antal et al., 2000).

Por fim, a Figura 17(d) evidencia que a formação de H<sub>2</sub> se mantém elevada em todo o domínio de operação. Entretanto, em temperaturas intermediárias, a coroa apresenta quantidades molares discretamente inferiores de hidrogênio quando comparada à casca, o que pode ser atribuído à menor disponibilidade de grupos oxigenados reativos. Em condições de maior severidade térmica, essa diferença é atenuada, indicando que o balanço energético global passa a dominar o comportamento do sistema, reduzindo a influência da composição estrutural da biomassa.

### 5.3.3 Síntese comparativa dos resultados termoquímicos

A análise integrada dos resultados obtidos sob pressão constante e pressão variável, nos regimes isotérmico e adiabático, evidencia que as frações de casca e coroa do abacaxi de Turiacu apresentam comportamento termoquímico globalmente coerente, com tendências convergentes de aumento da produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) em função da temperatura e da disponibilidade de água, independentemente da estratégia operacional adotada. Essas tendências refletem o deslocamento do equilíbrio químico em direção a espécies mais oxidadas e ricas em hidrogênio, conforme previsto por modelos de equilíbrio termodinâmico aplicados à conversão de biomassas lignocelulósicas (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

Sob pressão constante, os resultados permitem isolar com clareza o efeito da temperatura e da concentração de biomassa sobre a fração molar de hidrogênio. Observa-se

que o aumento da temperatura favorece termodinamicamente as rotas globais de reforma e gaseificação, promovendo a quebra de ligações C–H e C–C e a conversão do carbono da biomassa em espécies gasosas mais oxidadas. Em contrapartida, o aumento da concentração de biomassa reduz a fração molar máxima de H<sub>2</sub> em função da diminuição da razão vapor/biomassa, limitando a extensão das reações de reforma e da reação de deslocamento gás–água. Nessas condições, casca e coroa apresentam frações molares de hidrogênio semelhantes, sendo as diferenças observadas atribuídas a particularidades composicionais e estruturais, especialmente ao maior grau de lignificação da coroa, conforme indicado pelas análises FTIR (Yang et al., 2007; Freitas e Guirardello, 2014).

A introdução do regime adiabático sob pressão constante evidencia de forma inequívoca o papel do autoaquecimento do sistema reacional, com elevação significativa da temperatura de equilíbrio em relação à temperatura inicial imposta. Esse efeito intensifica as reações endotérmicas de reforma e desloca o equilíbrio químico para produtos mais oxidados, resultando na manutenção de elevadas frações molares de hidrogênio mesmo em temperaturas iniciais mais baixas e em maiores concentrações de biomassa. Tal comportamento demonstra o potencial de intensificação da conversão termoquímica sem a necessidade de fornecimento térmico externo contínuo, sendo governado predominantemente pelo balanço energético global do sistema sob regime adiabático (Antal et al., 2000; Freitas e Guirardello, 2014).

Nos estudos conduzidos sob pressão variável, tanto as superfícies de resposta quanto as matrizes de correlação estatística reforçam essas conclusões, evidenciando que a temperatura é a variável dominante na definição da composição gasosa de equilíbrio, enquanto a pressão exerce influência secundária dentro da faixa analisada. A comparação entre as duas biomassas confirma comportamento termoquímico qualitativamente semelhante, com diferenças sutis de magnitude, associadas principalmente à maior persistência de espécies reduzidas e intermediárias na coroa, reflexo de sua maior recalcitrância estrutural e menor oxigenação relativa.

De forma integrada, os resultados indicam que as rotas de gaseificação em água supercrítica, reforma a vapor, reforma seca, e reação de deslocamento gás–água não atuam de maneira isolada, mas ocorrem simultaneamente sob as condições de equilíbrio termodinâmico analisadas ao longo do processo de SCWG. Nesse contexto, a reação de deslocamento gás–água desempenha papel central no ajuste final da composição gasosa, promovendo a redistribuição das espécies carbonáceas e contribuindo de forma decisiva para o aumento da fração molar de hidrogênio nos diferentes cenários simulados (Antal et al., 2000; Yang et al., 2007).

De modo geral, a coerência observada entre os resultados obtidos sob diferentes condições operacionais e critérios termodinâmicos — minimização da energia livre de Gibbs e maximização da entropia — estabelece uma base robusta para a avaliação do potencial de valorização termoquímica da casca e da coroa de abacaxi, reforçando a viabilidade desses resíduos agroindustriais como matérias-primas para a produção de gás de síntese e hidrogênio de origem renovável.

#### **5.3.4 Implicações para a valorização termoquímica**

Os resultados obtidos evidenciam implicações diretas para a valorização termoquímica da casca e da coroa do abacaxi de Turiaçu, especialmente em processos voltados à produção de gás de síntese rico em hidrogênio. A convergência de comportamento entre as duas frações indica que ambos os resíduos podem ser considerados matérias-primas tecnicamente viáveis para rotas hidrotérmicas e de gaseificação, sem necessidade de segregação rigorosa na etapa de alimentação.

Do ponto de vista operacional, a forte dependência da composição gasosa em relação à temperatura e à razão água/biomassa indica que a maximização do rendimento em hidrogênio requer elevada severidade térmica ou a adoção de estratégias que promovam o autoaquecimento do sistema, como observado no regime adiabático, com potencial redução do aporte térmico externo contínuo.

As diferenças estruturais entre casca e coroa, embora não alterem qualitativamente o comportamento termoquímico, influenciam a severidade necessária para conversão completa. A maior recalcitrância estrutural da coroa sugere demanda por temperaturas de equilíbrio mais elevadas, enquanto a casca apresenta conversão mais eficiente em condições menos severas, possibilitando estratégias integradas de biorrefinaria baseadas na complementaridade entre as frações.

No contexto da gaseificação em água supercrítica, a operação em condições de elevada disponibilidade de água e altas temperaturas favorece a predominância das rotas globais de reforma e da reação de deslocamento gás-água, conduzindo a composições gasosas mais ricas em hidrogênio. Assim, os resíduos do abacaxi de Turiaçu apresentam potencial para integração em rotas avançadas de conversão termoquímica voltadas à produção de hidrogênio renovável e gás de síntese.

## 5.4 LIMITAÇÕES DO ESTUDO

O presente estudo apresenta algumas limitações que devem ser consideradas na interpretação dos resultados. Primeiramente, a modelagem adotada baseia-se em critérios de equilíbrio termodinâmico químico global, não contemplando efeitos cinéticos, resistências à transferência de massa ou limitações hidrodinâmicas que podem influenciar sistemas reais de conversão termoquímica. Além disso, os resultados obtidos não foram validados experimentalmente, sendo utilizados como ferramenta de análise de tendências e de limites termodinâmicos ideais do processo de gaseificação em água supercrítica. Do ponto de vista da caracterização das biomassas, embora a espectroscopia FTIR permita inferências estruturais relevantes e comparações entre as frações de casca e coroa, trata-se de uma técnica essencialmente semi-quantitativa, não substituindo análises químicas mais detalhadas. ]

Apesar dessas limitações, a abordagem adotada é amplamente empregada em estudos preliminares de avaliação do potencial termoquímico de biomassas e fornece subsídios consistentes para a definição de condições operacionais promissoras e para o direcionamento de investigações experimentais futuras, conforme amplamente discutido na literatura sobre modelagem termodinâmica aplicada à conversão termoquímica de biomassas (Antal et al., 2000; Freitas e Guirardello, 2014).

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o potencial de valorização termoquímica dos resíduos provenientes da produção do abacaxi de Turiaçu, por meio da integração entre caracterização físico-química, análises imediata e elementar, análise estrutural por FTIR e modelagem termodinâmica do processo de gaseificação em água supercrítica (SCWG). Essa abordagem integrada permitiu correlacionar composição, estrutura e comportamento termodinâmico, fornecendo base consistente para a avaliação do desempenho desses resíduos em processos de conversão energética.

Os resultados demonstraram que casca e coroa apresentam características compatíveis com aplicações em processos termoquímicos voltados à produção de gás de síntese rico em hidrogênio, com frações molares de  $H_2$  da ordem de 60-65% sob condições favoráveis. As análises composicionais evidenciaram diferenças estruturais entre as frações: a casca apresentou estrutura mais facilmente conversível, associada a maior teor de voláteis e maior funcionalização oxigenada, enquanto a coroa exibiu caráter mais recalcitrante, com maior contribuição de frações aromáticas associadas à lignina, conforme corroborado pelo diagrama de Van Krevelen e pelos espectros de FTIR.

A modelagem termodinâmica mostrou-se adequada para descrever o comportamento do sistema sob diferentes regimes operacionais. No regime isotérmico, a temperatura imposta destacou-se como principal fator de controle da composição de equilíbrio, enquanto no regime adiabático o autoaquecimento promoveu elevações significativas da temperatura de equilíbrio, da ordem de 400 K, permitindo elevadas frações molares de hidrogênio a partir de temperaturas iniciais mais baixas.

De modo geral, os resultados indicam que o regime adiabático apresenta desempenho superior ao regime isotérmico, ao possibilitar a intensificação da conversão termoquímica sem necessidade de aporte térmico externo contínuo. A comparação entre casca e coroa revela potencial termoquímico globalmente semelhante para a produção de hidrogênio em equilíbrio, sendo a composição final do gás predominantemente governada pelas condições operacionais, especialmente pela temperatura e pela razão água/biomassa.

Conclui-se, portanto, que os resíduos do abacaxi de Turiaçu constituem matérias-primas promissoras para processos de valorização termoquímica, particularmente em rotas de gaseificação em água supercrítica operando sob regime adiabático, estabelecendo bases sólidas para sua aplicação em estratégias integradas de biorrefinaria voltadas à produção de hidrogênio e de gás de síntese de origem renovável.

## REFERÊNCIAS

AGHAMOHAMMADI, A. et al. Supercritical water gasification of ethanol as biomass model compound in tandem with steam reforming: kinetic modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020.

ALMEIDA, Sâmilla Gabriella Coêlho. Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos termoquímicos. 2020. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Araraquara, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3172-13: Standard practice for proximate analysis of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3173-11: Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3174-12: Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3175-20: Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. West Conshohocken, PA, 2020.

ANTAL, M. J. et al. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 4040-4053, 2000.

ARAUJO, José Ribamar Gusmão; AGUIAR JÚNIOR, Rozalino Antonio; CHAVES, Afonso Manoel Silva; REIS, Fabrício de Oliveira; MARTINS, Moisés Rodrigues. Abacaxi ‘Turiaçu’: cultivar tradicional nativa do Maranhão. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 34, n. 4, p. 1-5, 2012.

BAKARI, Ramadhani et al. Catalytic supercritical water gasification of biomass waste using iron-doped alkaline earth catalysts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 14, n. 6, p. 7487-7506, 2024.

BASHIR, Muhammad Farhan et al. Avaliando os papéis da inovação energética, dos custos dos combustíveis fósseis e da conformidade ambiental na transição energética em economias industriais avançadas. *Journal of Environmental Management*, v. 351, p. 119709, 2024.

BORGES, Ana Luiza Guimarães. Aproveitamento da casca, coroa e talo de abacaxi em cobertura comestível no fruto processado minimamente. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68-94, 2012.

BRITO, João et al. Steam reforming of biomass gasification gas for hydrogen production: from thermodynamic analysis to experimental validation. *Fuel Processing Technology*, v. 250, p. 107859, 2023.

BYRD, A. J.; REDDY, S. N.; GUPTA, R. B. Hydrogen production from biomass-derived compounds in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 272-282, 2011.

CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: energy and reactor design analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 62, p. 15-22, 2011.

COLOM, X.; CARRILLO, F. Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *European Polymer Journal*, v. 38, n. 11, p. 2225-2230, 2002.

COSTA, Gean Carlos Costa. Estudo da carbonização hidrotérmica do resíduo de acerola (*Malpighia emarginata*) com o uso de pré-tratamentos. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI: 10.14393/ufu.di.2022.5053.

DA COSTA, Yan Caio Morais et al. Thermochemical valorization of açai seeds: a study using Gibbs energy minimization and entropy maximization methods. *Chemical Engineering Transactions*, v. 117, p. 943-948, 2025.

DEMIRBAS, Ayhan. Current technologies for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. *Energy Sources*, v. 26, n. 8, p. 715-730, 2004.

DUQUE-ACEVEDO, Mónica et al. Análise dos modelos de produção econômica circular e sua abordagem na agricultura e na gestão da biomassa de resíduos agrícolas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 24, p. 9549, 2020.

EMAMI-MEIBODI, Majid; ELAHIFARD, Mohammadreza. Um estudo de minimização da energia de Gibbs no processo de gaseificação de biomassa para a síntese de metanol. *Biofuels*, 2020.

EMBRAPA MANDIOCA E FRUTICULTURA. Cultivo do abacaxi. Disponível em: <https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/abacaxi>. Acesso em: 23 nov. 2025.

ERKEL, Amy et al. Utilização da farinha da casca de abacaxi em cookies. *Revista Uniabeu*, v. 8, n. 19, p. 272-288, 2015.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, v. 45, p. 21-27, 1991.

FAJOBI, M. O. et al. Investigação das características físico-químicas de biomassa lignocelulósica selecionada. *Scientific Reports*, v. 12, p. 2918, 2022.

FREITAS, Antonio C. D.; GUIRARDELLO, Reginaldo. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 31, p. 17969-17984, 2014.

HAMEED, Samreen et al. A review on biomass pyrolysis models. *Biomass and Bioenergy*, v. 123, p. 104-122, 2019.

HUANG, Yu-Fong; LO, Shang-Lien. Prediction of heating value of lignocellulosic biomass. *Energy*, v. 191, p. 116501, 2020.

JHA, Shivangi et al. A review of biomass resources and thermochemical conversion technologies. *Chemical Engineering & Technology*, v. 45, n. 5, p. 791-799, 2022.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 945-967, 2017.

KAREKEZI, Stephen; LATA, Kusum; COELHO, Suani Teixeira. Traditional biomass energy. In: *International Conference for Renewable Energies*. Bonn, 2004.

KASCHUK, Joice Jaqueline. Biomassa lignocelulósica como fonte de açúcares fermentescíveis e de materiais: sacarificação de fibras de sisal e preparação de membranas para aplicação em células solares a partir de derivado de celulose. 210 f. Tese (Doutorado em Ciências, Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. DOI: 10.11606/T.75.2019.tde-10052021-112431.

KRUSE, Andrea. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, n. 5, p. 415-437, 2008.

KUMAR, M.; OJHA, S.; SINGH, R.; KUMAR, A. Thermochemical characterization of lignocellulosic biomass residues for bioenergy production. *Bioresource Technology Reports*, v. 7, p. 100–106, 2019.

LISBOA, Chiara Sanches et al. Qualidade biométrica de frutos de abacaxi ‘Turiaçu’. *Actas Portuguesas de Horticultura*, v. 1, p. 157-163, [s.d.].

MAO, et al. Steam reforming of biomass gasification gas for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, 2011.

MORAVVEJ, Zohre; BAZARGANI, Zohreh; ESMAEILZADEH, Feridun. Thermodynamic modeling and optimization of SCWG. *Water*, v. 16, n. 15, p. 2123, 2024.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of wood decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, p. 24-31, 2010.

PEREIRA, Thiago Voigtlander; SEYE, Omar. Caracterização física térmica de biomassa local. *Cana*, v. 45, n. 43, p. 5-71, 2014.

POLETTO, M. et al. Thermal decomposition of wood. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 148-153, 2012.

PRASAD, Shiv et al. Sustainable utilization of agricultural residues. *Bioresource Technology*, v. 303, p. 122964, 2020.

RABELO, S. C. et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 2600-2607, 2011.

RANZI, E.; DEBIAGI, P.; FRASSOLDATI, A. Mathematical modeling of biomass devolatilization. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 4304-4320, 2014.

ROFER-DEPOORTER, Cheryl K. A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Reviews*, v. 81, n. 5, p. 447-474, 1981.

SCHWANNINGER, M. et al. FTIR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, v. 36, p. 23-40, 2004.

SIDDIQI, Hammad et al. Caracterização físico-química aprofundada de resíduos de biomassa. *Renewable Energy*, v. 148, p. 756-771, 2020.

SOFÁN-GERMÁN, D.; CASTILLO, E.; RODRÍGUEZ, J.; LÓPEZ, J. Thermochemical characterization of agricultural residues for energy applications. *Biomass*, v. 5, n. 77, 2025.

SRIDHAR, R.; RAVINDHRANATH, K. Rice husk ash as adsorbent. *Journal of Environmental Science and Health*, v. 43, p. 1161-1170, 2008.

SREEJITH, C. C.; ARUN, P.; MURALEEDHARAN, C. Thermochemical analysis of biomass gasification. *International Journal of Green Energy*, v. 10, n. 3, p. 231-256, 2013.

TANG, Huiqing; KITAGAWA, Kuniyuki. Supercritical water gasification of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 106, n. 3, p. 261-267, 2005.

VADARLIS, Athanasios A. et al. Catalytic biomass gasification in supercritical water. *ChemBioEng Reviews*, v. 10, n. 4, p. 370-398, 2023.

VADARLIS, Athanasios A. et al. Supercritical water gasification of ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 63, n. 39, p. 16683-16700, 2024.

VIEIRA, Isabela Maria Monteiro et al. Valorização de resíduos do abacaxi. *BioEnergy Research*, v. 15, n. 2, p. 924-934, 2022.

XU, Xiwei et al. Dry and steam reforming of biomass pyrolysis gas. *Biomass and Bioenergy*, v. 78, p. 6-16, 2015.

YAASHIKAA, Praba R.; KUMAR, P. Senthil; VARJANI, Sunita. Valorization of agro-industrial wastes. *Bioresource Technology*, v. 343, p. 126126, 2022.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

**APÊNDICE A – ROTINA COMPUTACIONAL EM MATLAB® PARA  
TRATAMENTO DOS DADOS DE ANÁLISE IMEDIATA, ELEMENTAR E  
ESTIMATIVA DO PODER CALORÍFICO**

O código a seguir foi desenvolvido para o tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos nas análises imediata e elementar, incluindo cálculo de médias, desvios-padrão, coeficientes de variação, aplicação do teste de Grubbs (95%), determinação do oxigênio por diferença, razões molares H/C e O/C, estimativa do poder calorífico superior pelo método de Channiwala e Parikh (2002) e geração de gráficos de apoio.

```
%% =====
% ANÁLISE DE DADOS CHNS (E CINZAS) EM TRIPLICATA - 18 AMOSTRAS comparativo
% bagaço
% - Calcula: média, desvio-padrão, CV%
% - Teste de outliers (Grubbs, 95%)
% - Oxigênio por diferença
% - Razões molares H/C e O/C (Van Krevelen)
% - HHV (Channiwala & Parikh, 2002)
% =====

clear; clc; close all;

%% 1) DEFINIÇÃO DOS NOMES DAS AMOSTRAS

sampleNames = { ...
    'Coroa de abacaxi'; ...
    'Casca de abacaxi'; ...
    'Bagaço de cana';... %incluido para efeito comparativo
    'Casca de arroz'; ...
    'Casca de coco verde'%incluido para efeito comparativo
};

idxBagaço = find(strcmp(sampleNames, 'Bagaço de cana')); % separando para graficar
em vermelho depois
idxArroz   = find(strcmp(sampleNames, 'Casca de arroz'));
idxCoco    = find(strcmp(sampleNames, 'Casca de coco verde'));
nSamples = numel(sampleNames);

%% 2) INSERÇÃO DOS DADOS EM TRIPLICATA (18 x 3)
(% massa, base seca)
% Cada linha = 1 amostra; cada coluna = uma replicata (1, 2, 3)

% Carbono (% massa, m/m)
C = [ ...
    42.61 42.68 42.78; % A3
    40.92 40.84 40.93; % A4

    46.19 46.19 46.19      %Bagaço
    35.58 35.58 35.58 %casca de arroz
    50.3 50.3 50.3 %casca de coco verde
];
```

```

% Hidrogênio (% massa, m/m)
H = [ ...

    5.956 5.843 5.888; % A3
    6.041 5.948 5.962; % A4
    6.11 6.11 6.11 %Bagaço
    3.88 3.88 3.88 %casca de arroz
    4.20 4.20 4.20 %casca de coco verde
];

% Nitrogênio (% massa, m/m)
N = [ ...

    2.58 2.69 2.61; % A3
    2.42 2.35 2.37; % A4

    0.59 0.59 0.59 %Bagaço
    0.8 0.8 0.8 %casca de arroz
    0.8 0.8 0.8 %casca de coco verde
];

% Enxofre (% massa, m/m) - se não tiver, deixe tudo zero
S = [ ...

    0.225 0.201 0.184; % A3
    0.195 0.175 0.193; % A4

    0 0 0 %Bagaço
    0 0 0 %casca de arroz
    0.71 0.71 0.71 %casca de coco verde
];

% Cinzas (% massa, m/m)
Ash = [ ...

    1.21 1.51 1.83; % A3
    3.45 2.25 2.61; % A4

    4.09 4.09 4.09 %Bagaço
    17.33 17.33 17.33 %casca de arroz
    4.9 4.9 4.9 %casca de coco verde
];

%% 3) VERIFICAÇÕES BÁSICAS
assert(size(C,1) == nSamples, 'Número de linhas de C != número de amostras');
assert(all(size(C) == size(H)) && all(size(C) == size(N)) && ...
    all(size(C) == size(S)) && all(size(C) == size(Ash)), ...
    'As matrizes C, H, N, S e Ash devem ter o mesmo tamanho (18 x 3)');

%% 4) FUNÇÃO AUXILIAR PARA ANÁLISE DAS TRIPLICATAS COM OUTLIER (GRUBBS)
Gcrit = 1.155; % valor crítico aproximado para n=3, 95%

[meanC, sdC, cvC, outC] = analyzeTriPLICatas(C, Gcrit);
[meanH, sdH, cvH, outH] = analyzeTriPLICatas(H, Gcrit);
[meanN, sdN, cvN, outN] = analyzeTriPLICatas(N, Gcrit);
[meanS, sdS, cvS, outS] = analyzeTriPLICatas(S, Gcrit);
[meanAsh, sdAsh, cvAsh, outAsh] = analyzeTriPLICatas(Ash, Gcrit);

```

```

%% 5) CÁLCULO DO OXIGÊNIO POR DIFERENÇA
% O (%) = 100 - (C + H + N + S + Cinzas)
meanO = 100 - (meanC + meanH + meanN + meanS + meanAsh);

%% 6) CÁLCULO DAS RAZÕES MOLARES (Van Krevelen) E PSEUDOCOMPONENTE

% Massas atômicas
MA_C = 12.011;
MA_H = 1.008;
MA_N = 14.007;
MA_O = 15.999;
MA_S = 32.06;

% Moles (por 100 g de biomassa, já suficiente para cálculos relativos)
molC = meanC ./ MA_C;
molH = meanH ./ MA_H;
molN = meanN ./ MA_N;
molO = meanO ./ MA_O;
molS = meanS ./ MA_S;

% Razões molares (Van Krevelen)
H_C = molH ./ molC;
O_C = molO ./ molC;

% -----
% 6.1 PSEUDOCOMPONENTE NORMALIZADO PARA C = 1
% -----
H_rel = molH./molC;
O_rel = molO./molC;
N_rel = molN./molC;
S_rel = molS./molC;

pseudoFormulaStr = strings(nSamples,1);

for i = 1:nSamples
    pseudoFormulaStr(i) = sprintf('C1H%.2fO%.2fN%.2fS%.2f', ...
        H_rel(i), O_rel(i), N_rel(i), S_rel(i));
end

%% 7) CÁLCULO DO HHV (MJ/kg) - CHANNIWALA & PARIKH (2002)
% HHV (MJ/kg) = 0.3491*C + 1.1783*H + 0.1005*S - 0.1034*O - 0.0151*N - 0.0211*Ash
HHV = 0.3491*meanC + 1.1783*meanH + 0.1005*meanS ...
    - 0.1034*meanO - 0.0151*meanN - 0.0211*meanAsh;

%% 8) ORGANIZAÇÃO EM TABELAS

% 8.1 Tabela de estatística básica CHNS e cinzas
T_stats = table( ...
    sampleNames, ...
    meanC, sdC, cvC, ...
    meanH, sdH, cvH, ...
    meanN, sdN, cvN, ...
    meanS, sdS, cvS, ...
    meanAsh, sdAsh, cvAsh, ...
    meanO, ...
    'VariableNames', { ...
    'Sample', ...

```

```

    'C_mean', 'C_sd', 'C_cv', ...
    'H_mean', 'H_sd', 'H_cv', ...
    'N_mean', 'N_sd', 'N_cv', ...
    'S_mean', 'S_sd', 'S_cv', ...
    'Ash_mean', 'Ash_sd', 'Ash_cv', ...
    'O_by_diff'}));

disp('=== Estatísticas CHNS (%, m/m, base seca) ===');
disp(T_stats);

% 8.2 Tabela de razões molares e HHV
T_energetico = table( ...
    sampleNames, H_C, O_C, HHV, ...
    'VariableNames', {'Sample', 'H_over_C', 'O_over_C', 'HHV_MJ_kg'});

disp('=== Razões molares e HHV (MJ/kg) ===');
disp(T_energetico);

%% 8.3 Tabela com molécula representativa do pseudocomponente

T_pseudo = table( ...
    sampleNames, ...
    H_rel, O_rel, N_rel, S_rel, ...
    pseudoFormulaStr, ...
    'VariableNames',
    {'Sample', 'H_over_C', 'O_over_C', 'N_over_C', 'S_over_C', 'PseudoComponent'});

disp('=== Molécula representativa do pseudocomponente (base C1) ===');
disp(T_pseudo);

%% 9) MAPA DE OUTLIERS ENCONTRADOS
outlierMap = table( ...
    sampleNames, ...
    any(outC,2), any(outH,2), any(outN,2), any(outS,2), any(outAsh,2), ...
    'VariableNames', {'Sample', 'Out_C', 'Out_H', 'Out_N', 'Out_S', 'Out_Ash'});

disp('=== Outliers detectados (Grubbs) por amostra e elemento ===');
disp(outlierMap);

%% 10) GRÁFICOS

%% 10.1 Diagrama de Van Krevelen
figure;

% Plot geral azul
scatter(O_C, H_C, 40, 'b', 'filled');
hold on;

% Bagaço (vermelho)
scatter(O_C(idxBagaço), H_C(idxBagaço), 90, 'r', 'filled');

% Casca de arroz (verde)
scatter(O_C(idxArroz), H_C(idxArroz), 90, [0 0.6 0], 'filled'); % verde escuro

% Casca de coco verde (magenta)
scatter(O_C(idxCoco), H_C(idxCoco), 90, [0.8 0 0.8], 'filled');

% Anotações
text(O_C, H_C, sampleNames, ...

```

```

        'VerticalAlignment','bottom', ...
        'HorizontalAlignment','center', ...
        'FontSize',8);

xlabel('O/C (molar)');
ylabel('H/C (molar)');
title('Diagrama de Van Krevelen - Biomassas');
grid on; box on;

%% 10.2 HHV por amostra (gráfico de barras)
figure;

b = bar(HHV);
hold on;

% cor padrão (azul MATLAB)
b.FaceColor = 'flat';
b.CData(:, :) = repmat([0 0.447 0.741], nSamples, 1);

% Bagaço = vermelho
b.CData(idxBagaco, :) = [1 0 0];

% Casca de arroz = verde
b.CData(idxAroz, :) = [0 0.6 0];

% Casca de coco verde = magenta
b.CData(idxCoco, :) = [0.8 0 0.8];

set(gca, 'XTick', 1:nSamples, 'XTickLabel', sampleNames, 'XTickLabelRotation', 45);
ylabel('HHV (MJ/kg)');
title('Poder calorífico superior estimado (CHNS + Channiwala & Parikh)');
grid on; box on;

%% 11) (Opcional) EXPORTAR TABELAS PARA EXCEL
% Descomente se quiser gerar arquivos .xlsx automaticamente
% writetable(T_stats, 'Resultados_CHNS_18amostras.xlsx',
% 'Sheet', 'CHNS_stats');
% writetable(T_energetico, 'Resultados_CHNS_18amostras.xlsx',
% 'Sheet', 'HHV_VanKrevelen');
% writetable(outlierMap, 'Resultados_CHNS_18amostras.xlsx', 'Sheet', 'Outliers');

disp('Análise concluída.');
```

```

%% =====
%           FUNÇÃO LOCAL: ANALISAR TRIPLICATAS COM GRUBBS
% =====
function [meanX, sdX, cvX, outlierMask] = analyzeTriPLICatas(X, Gcrit)
% X: matriz (nSamples x 3)
% Gcrit: valor crítico de Grubbs
[nSamples, nRep] = size(X);
if nRep ~= 3
    error('A função analyzeTriPLICatas espera exatamente 3 replicatas
(colunas).');
end

outlierMask = false(size(X));
meanX = NaN(nSamples,1);
sdX = NaN(nSamples,1);

```

```

cvX = NaN(nSamples,1);

for i = 1:nSamples
    xi = X(i,:);
    m = mean(xi);
    s = std(xi, 0); % n-1 (default)
    if s == 0
        % Todas replicatas iguais
        meanX(i) = m;
        sdX(i) = 0;
        cvX(i) = 0;
        continue;
    end

    % Estatística de Grubbs
    G = abs(xi - m) ./ s;
    [Gmax, idxMax] = max(G);

    if Gmax > Gcrit
        % Marca o ponto como outlier, recalcula média e SD usando omitnan
        outlierMask(i, idxMax) = true;
        xi(idxMax) = NaN;
        meanX(i) = mean(xi, 'omitnan');
        sdX(i) = std(xi, 0, 'omitnan');
    else
        meanX(i) = m;
        sdX(i) = s;
    end

    if meanX(i) ~= 0
        cvX(i) = sdX(i) / meanX(i) * 100;
    else
        cvX(i) = NaN;
    end
end
end
end

```