

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM DA PIRÓLISE POR DECONVOLUÇÃO DE SINAIS
DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PREDIÇÃO DE
CARACTERÍSTICAS PIROLÍTICAS VIA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Júlio César Elias da Cunha Filho

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM DA PIRÓLISE POR DECONVOLUÇÃO DE SINAIS
DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PREDIÇÃO DE
CARACTERÍSTICAS PIROLÍTICAS VIA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Júlio César Elias da Cunha Filho

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Projeto, Simulação, Controle e Otimização de Processos Químicos e Biotecnológicos.

Orientação:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem da Pirólise por Deconvolução de Sinais da Análise Termogravimétrica e Predição de Características Piro-líticas via Espectroscopia no Infravermelho Próximo*, elaborada por Júlio César Elias da Cunha Filho, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José (UFSC)

Prof. Dr. Douglas Fernandes Barbin (UNICAMP)

Prof. Dr. Cassiano Ranzan (FURG)

Resumo

A pirólise é um processo termoquímico que permite a conversão de resíduos em energia e produtos químicos, contribuindo para uma economia circular. Cascas de batata-doce são resíduos oriundos de perdas agrícolas e de descartes industriais, e visando o aproveitamento integral da batata-doce é importante o desenvolvimento de processos para valorização das cascas. Para a otimização da pirólise, é essencial conhecer as características da matéria-prima. A análise termogravimétrica é a ferramenta de referência para a investigação das características pirolíticas de diferentes matérias-primas, revelando as reações de decomposição térmica que ocorrem durante o processo. Adicionalmente, a espectroscopia no infravermelho próximo é reconhecida como uma ferramenta poderosa para estimar parâmetros físico-químicos, oferecendo vantagens pela análise tecnologia rápida e não destrutiva. Neste trabalho, as características pirolíticas da casca de batata-doce foram estudadas via TGA, e modelos para predição das características foram investigados visando avaliar o potencial da espectroscopia NIR. Cascas de batata-doce foram submetidas à TGA e à coleta de espectros NIR utilizando dois equipamentos, um de bancada e um portátil. Nas curvas obtidas pela derivada dos sinais da TGA, foi aplicado o método de deconvolução para separação dos picos sobrepostos correspondentes a etapas de reação. Uma metodologia foi implementada para identificar os picos sem a exigência de conhecimento prévio quanto ao número deles. Tradicionalmente, a pirólise de biomassas é modelada como a soma da decomposição dos componentes hemicelulose, celulose e lignina, mas a deconvolução Lorentziana revelou um comportamento mais complexo para as cascas de batata-doce devido à presença de açúcares, pectina e amido. No esquema de reações para este resíduo, os açúcares degradam logo após a desidratação e as fases ativa e passiva da pirólise são descritas por três pseudo-componentes, chamados de *active-labile*, *active-stable* e *passive*: o primeiro corresponde à degradação de compostos termolábeis (pectina e hemicelulose) durante a fase ativa, entre 200 °C e 300 °C; o segundo corresponde à degradação de compostos termoestáveis (amido e celulose) durante a fase ativa, entre 250 °C e 350 °C; e o terceiro corresponde à degradação lenta de compostos (lignina) se estendendo na fase passiva, até cerca de 600 °C. A quantificação dos pseudo-componentes foi realizada pelo cálculo da área sob a curva. Também foram extraídos da TGA os parâmetros de massa ao final da desvolatilização, temperatura de final da desvolatilização, e índice abrangente de pirólise. Modelos quimiométricos para predição dos parâmetros foram construídos com o algoritmo PLS, comparando-se as abordagens sem seleção de variáveis e com seleção pelo método da janela móvel. De acordo com os resultados, a seleção de variáveis permitiu uma melhoria no desempenho dos modelos, e os erros foram significativamente menores para o equipamento de bancada quando comparado ao portátil, o qual possui uma faixa de comprimentos de onda mais limitada.

Abstract

Pyrolysis is a thermochemical process that enables the conversion of waste into energy and chemicals, contributing to a circular economy. Sweet potato peels are residues that arise from agricultural losses and industrial discards, and aiming at the full utilization of sweet potatoes, it is important to develop processes for the valorization of peels. For optimization of pyrolysis, it is essential to acquire knowledge about feedstock characteristics. Thermogravimetric analysis is the reference tool for investigating the pyrolytic characteristics of different feedstocks, revealing the thermal decomposition reactions that occur during the process. Additionally, near-infrared spectroscopy is recognized as a powerful tool for estimating physicochemical parameters, offering advantages as a fast and non-destructive analysis. In this work, the pyrolytic characteristics of sweet potato peels were studied by TGA, and models for prediction of the characteristics were investigated to evaluate the potential of NIR spectroscopy. Sweet potato peels were subjected to TGA and NIR spectra collection using two pieces of equipment: one benchtop and one portable. In the curves obtained by the derivative of TGA signals, the deconvolution method was applied to separate the overlapping peaks corresponding to reaction steps. A methodology was implemented to identify the peaks without requiring prior knowledge about their number. Traditionally, biomass pyrolysis is modeled as the sum of decomposition of components hemicellulose, cellulose, and lignin. Still, Lorentzian deconvolution revealed a more complex behavior for sweet potato peels due to the presence of sugars, pectin, and starch. In the reaction scheme for this residue, sugars degrade right after dehydration, and the active and passive phases of pyrolysis are described by three pseudo-components, called *active-labile*, *active-stable*, and *passive*: the first corresponds to degradation of thermolabile compounds (pectin and hemicellulose) during active phase, between 200 °C and 300 °C; the second corresponds to degradation of thermostable compounds (starch and cellulose) during active phase, between 250 °C and 350 °C; and the third corresponds to slow degradation of compounds (lignin) extending into passive phase, until about 600 °C. The pseudo-components were quantified by calculating the area under the curve. The parameters mass at the end of devolatilization, temperature for the end of devolatilization, and comprehensive pyrolysis index were also extracted from TGA. Chemometric models for predicting the parameters were constructed with the PLS algorithm, comparing approaches without variable selection and with selection based on the moving window method. According to the results, variable selection improved the models' performance, and the errors were significantly lower for the benchtop equipment compared to the portable one, which has a limited wavelength range.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Contribuições	3
1.4 Estrutura da dissertação	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1 Batata-doce	5
2.1.1 Cascas	10
2.2 Pirólise.....	15
2.3 Análise termogravimétrica	18
2.3.1 Técnicas matemáticas	19
2.3.2 Caracterização da pirólise.....	23
2.4 Espectroscopia no infravermelho próximo	26
2.4.1 Tecnologia Analítica de Processos.....	28
2.4.2 Aplicações na pirólise	29
2.5 Quimiometria	30
2.5.1 Pré-processamento	31
2.5.2 Análise exploratória.....	31
2.5.3 Modelagem preditiva.....	32
2.5.4 Seleção de variáveis.....	33
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	36
3.1 Materiais.....	36
3.2 Análises termogravimétricas.....	36
3.3 Análises espectroscópicas	37
3.4 Deconvolução	37
3.4.1 Identificação dos picos.....	37
3.4.2 Separação dos componentes.....	39
3.5 Características pirolíticas	40
3.6 Modelagem quimiométrica.....	41
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	44
4.1 Modelagem da pirólise via deconvolução aplicada na TGA.....	44
4.2 Cálculo das características pirolíticas.....	50
4.3 Predição das características pirolíticas via espectroscopia NIR.....	52
Capítulo 5 – Considerações Finais	59
5.1 Conclusões.....	59
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	59
Referências	61
Apêndice 1	74
Apêndice 2	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Histórico da produção de batata-doce no mundo.	6
Figura 2.2. Histórico da produção de batata-doce no Brasil.	6
Figura 2.3. Distribuição geográfica da produção de batata-doce no Brasil.	7
Figura 2.4. Cultivares de batata-doce desenvolvidas pela Embrapa.	8
Figura 2.5. Produtos e subprodutos da cadeia produtiva da batata-doce.	11
Figura 2.6. Estrutura química da celulose.	11
Figura 2.7. Estrutura química dos monômeros que compõem as hemiceluloses.	12
Figura 2.8. Estrutura química dos monômeros da lignina e híbridos de ressonância dos radicais formados via oxidação.	13
Figura 2.9. Estrutura química da homogalacturonana.	14
Figura 2.10. Estrutura química da amilopectina.	15
Figura 2.11. Dados típicos de TGA e DTG sob atmosfera inerte e sua relação com parâmetros de análise imediata.	24
Figura 2.12. Transições energéticas nas vibrações moleculares. V é a energia potencial da ligação molecular e q é a diferença causada pela vibração na distância internuclear.	26
Figura 2.13. Comparação entre o processo tradicional e o processo baseado em PAT.	29
Figura 2.14. Decomposição das matrizes X e Y na regressão PLS.	32
Figura 3.1. Aplicação da primeira e segunda derivadas para identificação de picos em uma curva de DTG. (a) Sinal da DTG; (b) Primeira derivada; (c) Valores absolutos da primeira derivada com mínimos locais identificados; (d) Segunda derivada com localização dos picos identificados (os pontos verdes são atribuídos a picos sobrepostos, e os pontos vermelhos são atribuídos a vales); (e) DTG com picos identificados.	38
Figura 3.2. Parâmetros da função Lorentziana.	39
Figura 3.3. Extração de dados de TGA para cálculo de características pirolíticas.	41
Figura 3.4. Fluxograma geral da modelagem quimiométrica para regressão das características pirolíticas.	42
Figura 3.5. Procedimento do método de MWPLS. A janela móvel de tamanho h define um subconjunto de comprimentos de onda entre as posições i e $i+h+1$, utilizado para construir o modelo PLS de número i (no total, $n-h+1$ modelos são construídos).	43
Figura 4.1. Perfis de TG e DTG para amostras de casca de batata-doce. As linhas tracejadas separam os estágios 1 (desidratação), 2 (pirólise ativa) e 3 (pirólise passiva). (a) Casca branca. (b) Casca rosa. (c) Casca roxa. Cada gráfico representa uma amostra de determinada coloração, não uma média.	45
Figura 4.2. Resultados de deconvolução para amostras de casca de batata-doce, com a curva de DTG experimental (preto), os picos resolvidos (coloridos) e a curva reconstruída a partir dos picos (cinza). As amostras são as mesmas da Figura 4.1.	46
Figura 4.3. Modelo de reações que caracterizam a pirólise de cascas de batata-doce, introduzindo os pseudo-componentes <i>extractive</i> , <i>active-labile</i> , <i>active-stable</i> e <i>passive</i> . .	50
Figura 4.4. Gráficos de violino para descrição das características pirolíticas das amostras de casca de batata-doce.	52
Figura 4.5. Espectros NIR das 50 amostras de casca de batata-doce. (a) Espectros do equipamento de bancada (cerca de 1300-2500 nm). (b) Espectros do equipamento de bancada com SNV. (c) Espectros do equipamento portátil (900-1700 nm). (d) Espectros do equipamento portátil com SNV. (e) Comparativo entre os espectros médios (média de	

todas as amostras) no espectrômetro de bancada (verde) e portátil (azul). As linhas tracejadas delimitam a faixa comum entre ambos os equipamentos.	53
Figura 4.6. Gráficos para a modelagem de <i>Qal</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	56
Figura 4.7. Gráficos para a modelagem de <i>Qas</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	56
Figura 4.8. Gráficos para a modelagem de <i>Qp</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	57
Figura 4.9. Gráficos para a modelagem de <i>Toffset</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	57
Figura 4.10. Gráficos para a modelagem de <i>Mres</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	58
Figura 4.11. Gráficos para a modelagem de <i>CPI</i> . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Expressões de $f(\alpha)$ para mecanismos de reações no estado sólido.	21
Tabela 4.1. Áreas dos picos obtidos pela deconvolução.	48
Tabela 4.2. Métricas e número de variáveis latentes (VL) dos modelos para o espectrômetro de bancada com os algoritmos PLS e MWPLS.	54
Tabela 4.3. Métricas e número de variáveis latentes (VL) dos modelos para o espectrômetro portátil com os algoritmos PLS e MWPLS.	55
Tabela 4.4. Regiões espectrais selecionadas para o espectrômetro de bancada.	56

ABREVIACOES

<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
<i>DTG</i>	Termogravimetria Derivada (Derivative Thermogravimetry)
<i>NIR</i>	Infravermelho Próximo (Near Infrared)
<i>MIR</i>	Infravermelho Médio (Medium Infrared)
<i>PCA</i>	Análise de Componentes Principais (Principal Componente Analysis)
<i>PLS</i>	Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares)
<i>MWPLS</i>	Mínimos Quadrados Parciais com Janela Móvel (Moving Window Partial Least Squares)
<i>PAT</i>	Tecnologia Anlitica de Processos (Process Analytical Technology)
<i>QbD</i>	Qualidade por Design (Quality by Design)
<i>SNV</i>	Padronizao Normal de Sinal (Standard Normal Variate)
<i>RMSE</i>	Raiz do Erro Quadrático Médio (Root Mean Squared Error)
<i>CPI</i>	ndice Abrangente de Pirólise (Comprehensive Pyrolysis Index)
<i>Mres</i>	Massa residual ao final da desvolatilizao
<i>Toffset</i>	Temperatura de final da desvolatilizao
<i>Qal</i>	Quantificao do pseudo-componente <i>active-labile</i>
<i>Qas</i>	Quantificao do pseudo-componente <i>active-stable</i>
<i>Qp</i>	Quantificao do pseudo-componente <i>passive</i>

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

As mudanças climáticas e a depleção dos recursos fósseis incentivaram a pesquisa por recursos alternativos, que sejam renováveis e sustentáveis. No ano de 2015, com o estabelecimento dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável pela Organização das Nações Unidas, esse incentivo foi reforçado. Neste cenário, a biomassa ganhou uma atenção destacada mundialmente como matéria-prima para geração de energia, na forma de calor e eletricidade, e de produtos químicos (N et al., 2022). A valorização da biomassa está alinhada com 3 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: pela geração de energia renovável, contribui para o objetivo de garantir energia limpa e acessível; devido ao aproveitamento de resíduos, contribui para o objetivo de produção e consumo sustentáveis; adicionalmente, ao promover a desfossilização, contribui para o objetivo de combate contra a mudança global do clima (Escalante et al., 2022).

A gama de processos industriais capazes de converter a biomassa em produtos de alto valor agregado é bem diversificada, incluindo processos físicos, químicos e bioquímicos (Skvaril et al., 2017). Tal diversificação habilita o projeto de biorrefinarias, unidades industriais avançadas que aproveitam a biomassa de maneira otimizada para a produção de múltiplos produtos. Pontos importantes para uma biorrefinaria são o aproveitamento integral de todas as partes da biomassa e o foco na obtenção de um conjunto de produtos ao invés de um produto único, por meio de uma série de processos inter-relacionados (Culaba et al., 2023). No Brasil, a indústria sucroalcooleira é um exemplo de biorrefinaria no mercado. Os subprodutos do processamento da cana-de-açúcar são aproveitados em vez de serem eliminados como resíduos. Considerando o desenvolvimento sustentável e a capacidade agropecuária do Brasil, é importante que o modelo da cana-de-açúcar seja aplicado em outras cadeias produtivas.

A cultura da batata-doce, na qual o Rio Grande do Sul se destaca nacionalmente, além de ter uma função importante na segurança alimentar mundial é considerada uma cultura com elevado potencial para desenvolvimento de biorrefinarias (Tedesco et al., 2023). A batata-doce gera resíduos agrícolas e industriais variados que devem ser destinados para processamento em produtos úteis que ajudem a atender as demandas de uma população

cada vez maior. Um desses resíduos são as cascas das raízes tuberosas, que normalmente não são aproveitadas na cadeia produtiva.

A pirólise, um tipo de processo termoquímico, apresenta vantagens para a conversão de biomassa devido ao tempo curto de produção, baixo custo, alta flexibilidade para diferentes matérias-primas, ampla gama de produtos derivados, e, quando comparada com outros tipos de processo termoquímico, possui menor demanda de energia e é capaz de gerar um produto líquido, o qual é mais fácil de armazenar e transportar (Dhyani and Bhaskar, 2018). O produto líquido, chamado de bio-óleo, é o foco de diversas pesquisas na área de biorrefinarias, pois ele, além de proporcionar facilidades logísticas, é uma fonte de produtos químicos renováveis.

Para assegurar a competitividade econômica de processos como a pirólise, a adoção de estratégias de otimização de processos tem um papel fundamental, permitindo redução dos custos e aumento da eficiência da produção (Pandey et al., 2023). Dentre as estratégias de otimização, destaque vai para a implementação de sistemas inovadores para monitoramento, controle e análise de dados de processos, sustentados pelos avanços tecnológicos nos últimos anos. Esses sistemas são implementados com o objetivo de adquirir informações sobre características importantes ao longo dos processos e promover adequações para garantia da qualidade e maximização do rendimento.

Um desafio particularmente relevante no processamento industrial da biomassa é a variabilidade de composição química e propriedades, que dependem do tipo de biomassa, origem geográfica, condições edafoclimáticas, armazenamento e tratamentos aplicados (Skvaril et al., 2017). A batata-doce é um bom exemplo dessa questão, pois é uma cultura que apresenta um extenso número de cultivares, com diferenças de tamanhos, formatos e cores, cultivadas em diversas regiões do mundo. A variabilidade química afeta os parâmetros de processo, podendo originar menor eficiência de conversão, instabilidade na operação, maior geração de emissões poluentes e qualidade variável do produto final.

A operação próxima do nível máximo de desempenho depende da sincronia entre os parâmetros de processo e as características da matéria-prima. Consequentemente, um ponto-chave na otimização de processos para valorização da biomassa é a caracterização das matérias-primas via técnicas analíticas, necessária tanto em nível de pesquisa para a compreensão e o desenvolvimento de processos, quanto em escala comercial para monitoramento e controle (Bahng et al., 2009).

No caso de processos termoquímicos, a análise termogravimétrica é a técnica analítica mais importante para a caracterização das matérias-primas (Escalante et al., 2022). A derivação dos sinais coletados origina as curvas de termogravimetria derivada, com picos sobrepostos que modelam o comportamento dos múltiplos componentes químicos constituintes durante o processo. A interpretação das curvas é assistida por técnicas matemáticas que extraem informações dos dados. A deconvolução de sinais,

técnica que separa os picos individuais, está sendo crescentemente utilizada para a investigação dos mecanismos da pirólise, mas se torna complexa devido à variabilidade no número de picos e à sobreposição entre os mesmos (Cheng et al., 2015).

Com relação ao monitoramento da pirólise e seleção de condições operacionais otimizadas, a espectroscopia no infravermelho próximo oferece vantagens na integração em linha de produção como uma ferramenta rápida e não destrutiva. Pesquisas envolvendo aplicações da espectroscopia no infravermelho próximo a processos termoquímicos são majoritariamente focadas na determinação de propriedades comuns de combustíveis sólidos. No entanto, a tecnologia possui um alto potencial para aplicações diretamente no processo, e estudos devem ser conduzidos para combinar a análise termogravimétrica com a espectroscopia no desenvolvimento de modelos para a pirólise (Skvaril et al., 2017).

Neste contexto, a aprendizagem de máquina supervisionada é uma ferramenta importante para atingir os resultados desejados. Aprendizagem de máquina consiste na construção de sistemas capazes de aprender a reconhecer padrões em dados sem serem explicitamente programados para essa tarefa, podendo ser supervisionada ou não (Velidandi et al., 2023). Na aprendizagem supervisionada, é modelada a relação entre dados de entrada (como sinais de espectroscopia) e saída (como características da biomassa) com o objetivo de executar previsões. É esse ramo da inteligência artificial que tornou a espectroscopia no infravermelho próximo uma ferramenta popular para análises físico-químicas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é o desenvolvimento de técnicas para estimar características das curvas de análise termogravimétrica a partir de espectros no infravermelho próximo. Visando atingir essa meta, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Desenvolvimento de metodologia matemática para identificação e deconvolução de picos em sinais analíticos;
- Aplicação da metodologia na análise termogravimétrica de cascas de batata-doce para determinação das reações de decomposição térmica;
- Calibração e validação de modelos de aprendizagem de máquina para predição de características pirolíticas a partir de espectros no infravermelho próximo.

1.3 Contribuições

As contribuições deste trabalho são:

- Metodologia para identificação de picos em sinais multicomponentes independentemente do número dos mesmos, com implementação em linguagem de programação Python;

- Modelo de reações para a decomposição térmica de cascas de batata-doce, com discussão do comportamento térmico de múltiplos componentes químicos;
- Registro do perfil espectral de cascas de batata-doce na região do infravermelho próximo;
- Investigação de modelos de aprendizagem de máquina para determinação de características pirolíticas a partir de ferramenta não destrutiva;
- Teste do desempenho preditivo de um equipamento de bancada e um equipamento portátil.

1.4 Estrutura da dissertação

A dissertação inicia com o presente capítulo, em que foram apresentadas as motivações, objetivos e contribuições deste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos temas que serviram de base para esta pesquisa: a batata-doce, a pirólise, a análise termogravimétrica e a espectroscopia no infravermelho próximo.

O Capítulo 3 descreve as metodologias empregadas e desenvolvidas, abrangendo os equipamentos e procedimentos experimentais e as ferramentas matemáticas e computacionais.

O Capítulo 4 aborda os resultados desta pesquisa e os discute com base em informações da literatura.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho e descreve sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentado um levantamento bibliográfico dos assuntos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. São apresentadas informações sobre a batata-doce, com uma ênfase nas cascas. Em seguida, é apresentada a pirólise. Após o entendimento da matéria-prima e do processo, são discutidas as técnicas de análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho próximo e suas aplicações. Por fim, a quimiometria é discutida como uma ferramenta para análise de dados.

2.1 Batata-doce

Ipomoea batatas, conhecida popularmente como batata-doce, é um vegetal pertencente à família taxonômica Convolvulaceae (Wang et al., 2016). A batata-doce é considerada uma das culturas alimentares mais importantes para a sociedade junto do arroz, trigo, batata, milho e aipim, desempenhando um papel crucial na redução da fome em situações de crise, como guerras e desastres naturais (Alam, 2021). Sua produção ocorre em diversas regiões do mundo, fato motivado pela variedade de ambientes em que pode ser plantada, pois é uma cultura que se adapta facilmente a solos pobres e a condições naturais adversas, como baixa precipitação (Embrapa, 2021). Ela rende a maior quantidade de energia por hectare por dia dentre as culturas tropicais (Abewoy, 2021).

A produção mundial de batata-doce atingiu 86.410.354 toneladas no ano de 2022, sendo majoritariamente concentrada na Ásia e na África. Os principais produtores são China (46.604.008 toneladas), Malauí (8.051.118 toneladas), Tanzânia (4.259.619 toneladas), e Nigéria (4.011.034 toneladas). O Brasil ocupa a 14ª posição no ranking, com produção de 847.100 toneladas (FAO, 2023).

Os gráficos das Figuras 2.1 e 2.2 indicam os valores de produção ao longo dos anos no mundo e no Brasil, respectivamente (FAO, 2023). Mundialmente, a produção segue uma tendência de redução e estagnação, e mais recentemente gira em torno de 90 milhões de toneladas anualmente. Já no Brasil, a tendência é de crescimento, motivado pelo

aumento da demanda e da produtividade (Embrapa, 2021). O incremento na produtividade é reflexo da adoção de tecnologias agrícolas recomendadas para a cultura, de cultivares com maior potencial produtivo, e de mudas saudias para implantação da lavoura. A demanda crescente no mercado nacional está relacionada ao status de alimento saudável alcançado pela batata-doce, devido às suas qualidades nutricionais como baixo índice glicêmico, alto conteúdo de fibras e diversidade de vitaminas.

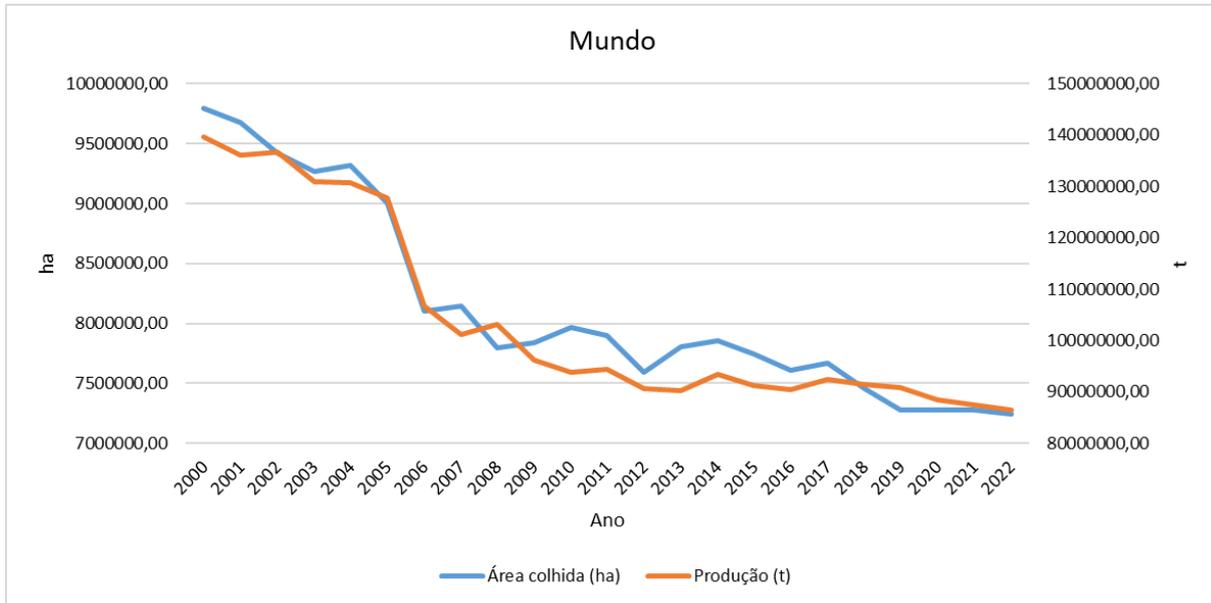


Figura 2.1. Histórico da produção de batata-doce no mundo.

Fonte: FAO (2023).

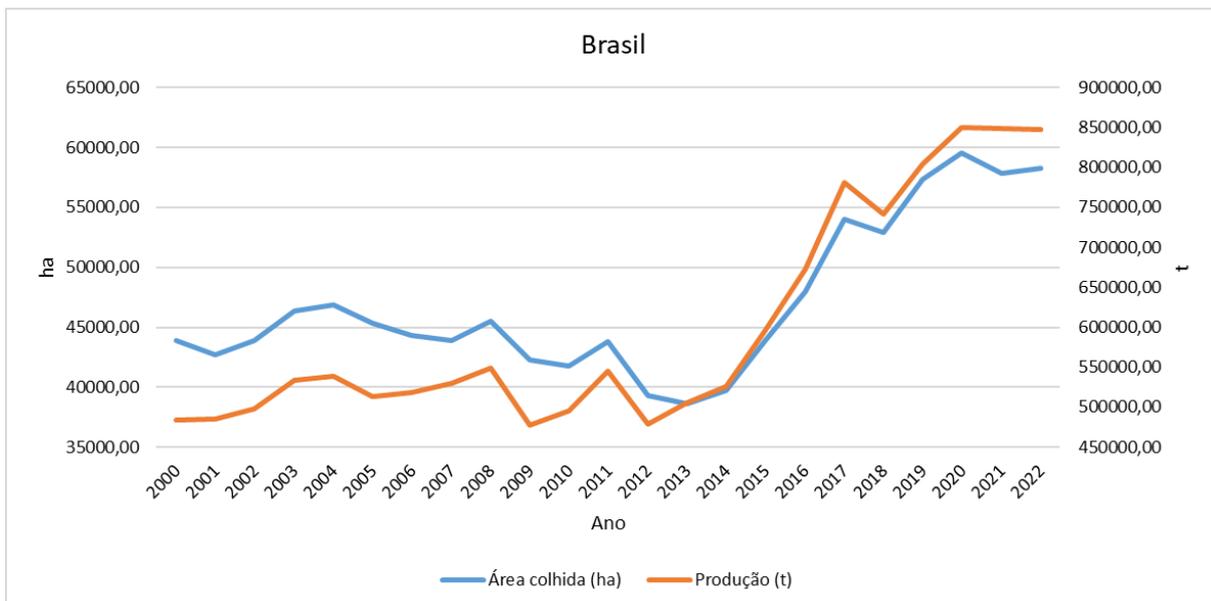


Figura 2.2. Histórico da produção de batata-doce no Brasil.

Fonte: FAO (2023).

Dentro do território nacional, conforme indicado no gráfico da Figura 2.3, a produção de batata-doce é concentrada nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste (IBGE, 2023). Os principais estados produtores são São Paulo (160.514 toneladas) e Rio Grande do Sul (155.070 toneladas), responsáveis por 37% do total produzido em 2022.

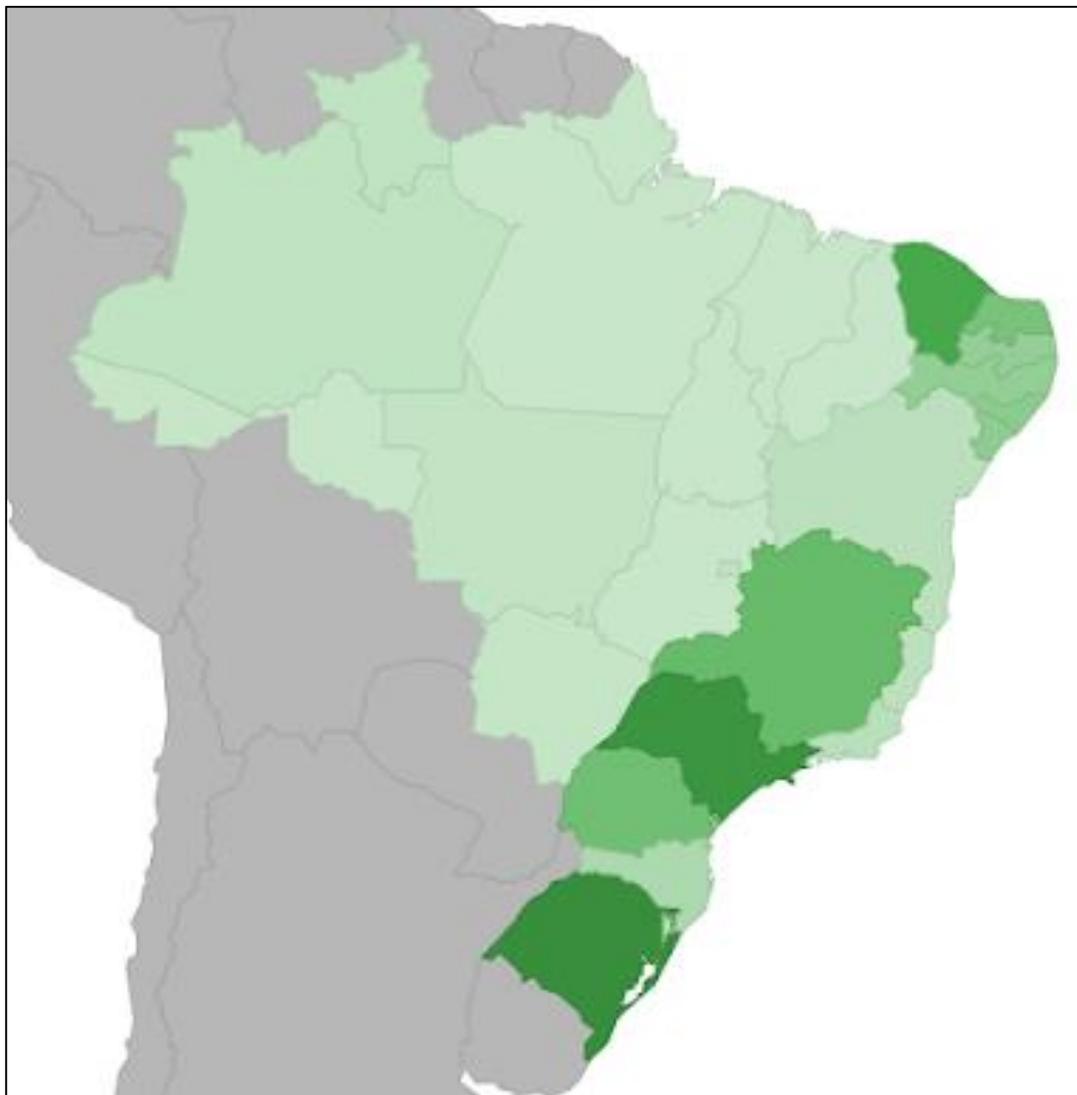


Figura 2.3. Distribuição geográfica da produção de batata-doce no Brasil.

Fonte: IBGE (2023).

A cadeia produtiva da batata-doce apresenta desafios de armazenamento devido à alta umidade, fragilidade, e suscetibilidade a pragas (Vithu et al., 2019). Isso se reflete na alta geração de resíduos: segundo a FAO, o grupo das raízes e tubérculos, do qual faz parte a batata-doce, é um dos grupos agrícolas com a maior porcentagem de perdas e desperdícios, variando de 7% a até 40% do total produzido (FAO, 2011). Raízes e tubérculos são ainda organismos vivos após a colheita e sofrem deterioração pela atividade metabólica, o que causa redução na qualidade dos produtos (Abewoy, 2021). Neste contexto, o processamento industrial é uma estratégia interessante para assegurar melhor usabilidade da cultura, agregando valor a produtos que de outro modo seriam perdidos.

O sistema radicular da batata-doce consiste de raízes fibrosas, que absorvem nutrientes e água e fixam a planta ao solo, e de raízes tuberosas, que armazenam produtos da fotossíntese (Embrapa, 2021). As raízes tuberosas, bem como caules e folhas, são partes comestíveis com uma composição variada de nutrientes, anti-nutrientes e compostos bioativos (Wang et al., 2016).

Em base seca, essas raízes são predominantemente compostas por carboidratos, conforme esperado para um órgão vegetal com função de armazenamento. Uma série de estudos revelou faixas de valores de 42,4-77,3 % para carboidratos, 1,3-9,5 % para proteínas, 1,1-4,9 % para minerais, e 0,2-3,0 % para gorduras. A variabilidade das raízes de batata-doce pode ser facilmente visualizada nas diferenças de tamanho, formato, e coloração da polpa e da casca das cultivares (Embrapa, 2023), como mostrado na Figura 2.4.



Figura 2.4. Cultivares de batata-doce desenvolvidas pela Embrapa.

Fonte: Embrapa (2023).

O formato das raízes pode ser oblongo, ovalado, redondo, elíptico ou alongado. A polpa pode ser de cor branca, creme, amarela, laranja ou roxa. A casca pode ser de cor branca, rosa, laranja ou roxa. No Brasil, a Embrapa se dedicou à seleção de cultivares de batata-doce mais precoces, com melhor desempenho agrônômico, e com adaptação às diferentes regiões geográficas de produção, objetivando aumentar o potencial produtivo e a qualidade das raízes, reduzir a sazonalidade e tornar o preço mais acessível à população de baixa renda (Embrapa, 2023).

As raízes tuberosas de batata-doce são consumidas em uma grande variedade de formas, podendo ser cozidas, assadas ou fritas (Wang et al., 2016). Adicionalmente, são ingredientes versáteis na indústria de alimentos. Além da agregação de valor à cultura, o processamento industrial é uma tendência motivada pelo mercado consumidor, que busca novas possibilidades de uso do produto, praticidade e conveniência (Embrapa, 2021). Produtos derivados incluem chips (Ravli et al., 2013), farinha (Rafique et al., 2023), massas (Lee et al., 2006), pães (Wanjuu et al., 2018), pickles (Panda et al., 2009), bebidas

alcoólicas (Weber et al., 2020), iogurte (Donkor et al., 2020), vinagre (Wu et al., 2017) e aditivos alimentares (Yuguo et al., 1999). Destaca-se que a batata-doce é uma das matérias-primas mais baratas para a produção industrial de amido (Wang et al., 2016).

O processamento pós-colheita da batata-doce inclui as seguintes etapas gerais:

- *cura*: imediatamente após a colheita, as raízes devem ser curadas por 4 a 7 dias para cicatrização das lesões (Embrapa, 2021). Durante a cura, ocorre a deposição de suberina em camadas abaixo da superfície das lesões. As condições para a cura consistem em temperatura moderada (29 °C) e umidade relativa alta (90%). Esse é um tratamento eficiente para proteger as raízes de doenças e desidratação;
- *limpeza*: para reduzir as chances de deterioração, é feita a remoção de resíduos de solo, matéria orgânica e produtos químicos por meio da lavagem assistida por escovas e desinfetantes (Vithu et al., 2019);
- *classificação*: as raízes colhidas são classificadas de acordo com o tamanho, forma, massa, presença de defeitos e uniformidade de superfície (Vithu et al., 2019). Máquinas foram desenvolvidas e otimizadas para realizar a separação contínua em larga escala;
- *descascamento*: as cascas raramente são utilizadas nos destinos industriais da batata-doce (Vithu et al., 2019). Portanto, diferentes métodos são empregados para descascamento. A irregularidade da superfície das raízes afeta o rendimento, e a perda de polpa durante a operação varia entre 15% e 60%, dependendo do método empregado.
 - *descascamento manual*: método convencional, com a utilização de um apetrecho manual;
 - *descascamento químico*: as raízes são descascadas em uma solução de NaOH sob aquecimento. Este método está em desuso por questões regulatórias que recomendam evitar agentes químicos, além do tratamento causar danos às polpas e cascas;
 - *descascamento mecânico*: envolve o uso de máquinas com um material abrasivo. Máquinas desenvolvidas para culturas distintas podem ser adaptadas para a batata-doce, com o devido ajuste dos parâmetros operacionais para reduzir a perda;
 - *descascamento a vapor*: emprega vapor a alta pressão para vaporizar a água sob a casca, forçando-a para fora da polpa. A vantagem deste método é a perda mínima.
- *redução de tamanho*: a redução de tamanho das polpas facilita operações subsequentes como a secagem (Vithu et al., 2019). Comercialmente, estão disponíveis máquinas com diferentes tamanhos e formatos de corte;

- *secagem*: a remoção de umidade é importante para estender a vida útil dos alimentos (Laveriano-Santos et al., 2022). Reações de escurecimento enzimático modificam a cor das polpas de batata-doce, e devido a isso, pré-tratamentos como a sulfitagem e o branqueamento são realizados com o objetivo de inativar enzimas causadoras do escurecimento. Os métodos disponíveis incluem a secagem natural sob o sol, secagem convectiva com ar quente, secagem por micro-ondas, secagem por liofilização, e secagem por atomização (Selokela et al., 2022; Savas, 2022; Grabowski et al., 2008). Além disso, o ultrassom está sendo estudado para reduzir o consumo energético durante a secagem (Rashid et al., 2019). No GIMSCOP, estudos demonstraram que o método por micro-ondas possui resultado superior em termos de custo da secagem e qualidade do produto (Rubia et al., 2014; Sebben et al., 2017).

2.1.1 Cascas

As cascas são normalmente um subproduto do beneficiamento de batata-doce. Tendo em vista a Figura 2.5, que esquematiza o processamento das múltiplas partes da cultura da batata-doce, pode-se inferir que as cascas podem ser oriundas tanto de raízes destinadas à indústria de alimentos para fabricação de produtos derivados quanto de raízes descartadas, que dependendo do destino de aproveitamento são descascadas. Como exemplo, a indústria do amido gera como resíduos o suco, líquido com conteúdo protéico, e o sólido com as cascas ricas em fibras (Vannini et al., 2021). Outro exemplo é um estudo anterior do GIMSCOP para aproveitamento de batatas-doces impróprias para consumo na produção de etanol, em que as polpas são descascadas antes da hidrólise e fermentação do amido (Carvalho et al., 2023). Dentro deste contexto, há demanda para desenvolvimento de tecnologias para valorização das cascas, contribuindo para o aproveitamento integral da cultura da batata-doce.

Em relação à composição química das cascas, diferentes estudos reportam valores para os componentes presentes. Um dos primeiros é um estudo de caracterização de múltiplas frutas e hortaliças, em que se determinou que as cascas de batata-doce, em base seca, possuem 9,71% de celulose, 2,50% de hemicelulose, 2,57% de lignina, e 8,50% de pectina (Lund and Smoot, 1982). Em uma pesquisa focada na produção de ácido láctico a partir de resíduos de batata-doce, Pagana et al. (2014) determinaram a composição de cascas obtidas por descascamento a vapor como sendo, em base seca, 18,5% de cinzas, 4,4% de proteínas, 19,0% de amido, 20,5% de açúcares, e 37,6% de fibras. Em outra pesquisa, voltada à preparação de nanocristais de celulose, Zhu et al. (2023) determinaram que as cascas contêm, em base seca, 26,09% de amido, 6,12% de proteínas, 0,54% de gorduras, 3,89% de cinzas, 39,36% de celulose, 13,11% de hemicelulose, 9,04% de lignina, e 2,31% de pectina.

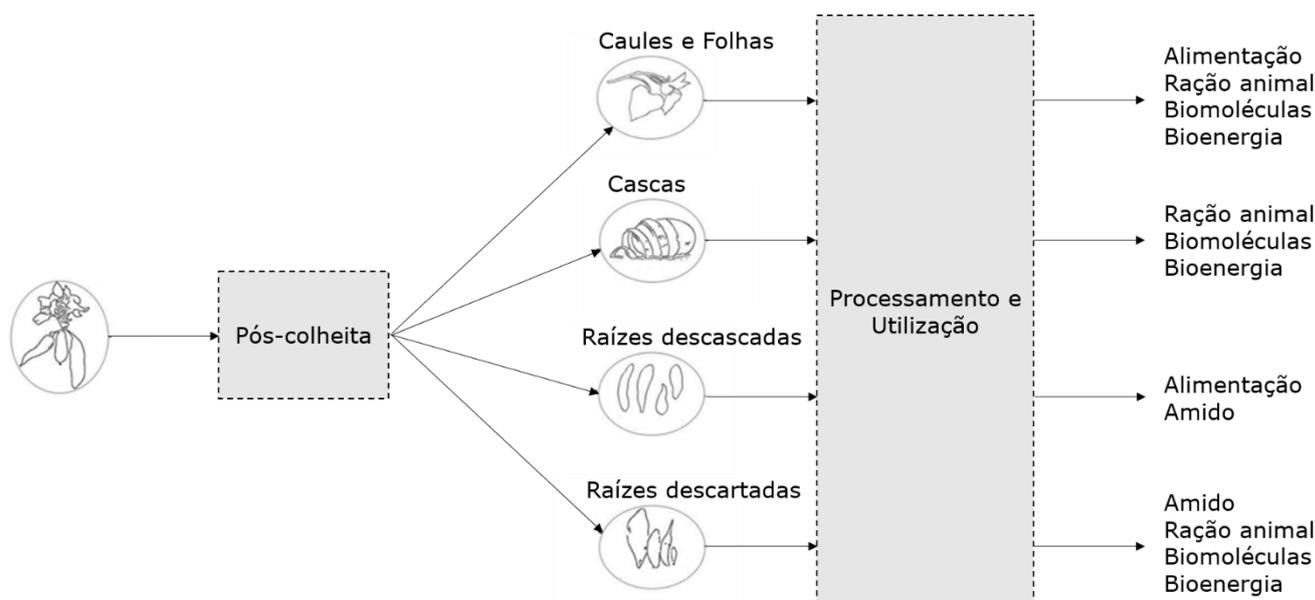


Figura 2.5. Produtos e subprodutos da cadeia produtiva da batata-doce.

Fonte: Adaptada de Vithu et al. (2019).

Apesar das diferenças registradas na literatura, é possível verificar que as principais substâncias químicas nas cascas são os seguintes carboidratos.

- Celulose

A celulose é um polímero linear de elevada massa molecular constituída por unidades de glicose (D-glicopirranose) com ligações β -1-4 (Mohan et al., 2006). A estrutura está esquematizada na Figura 2.6. Cada cadeia de celulose possui de 5000 a 10000 unidades de glicose. Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares estabilizam as cadeias, formando uma longa rede cristalina insolúvel em soluções aquosas. Devido a essa estrutura cristalina, a celulose apresenta estabilidade e resistência mecânica.

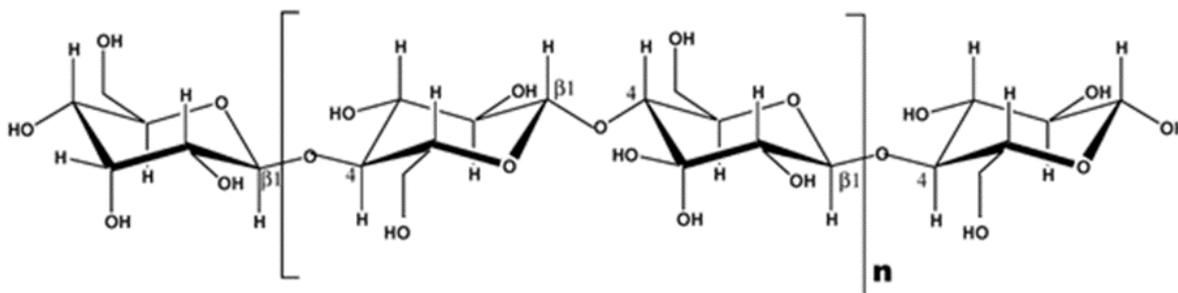


Figura 2.6. Estrutura química da celulose.

Fonte: Mohan et al. (2006).

- Hemiceluloses

Hemiceluloses são uma mistura de polímeros de monossacarídeos como glicose, manose, galactose, xilose, arabinose, ácido glucurônico e ácido galacturônico (Mohan et al., 2006), cujas estruturas estão ilustradas na Figura 2.7. A massa molecular é menor em

comparação com a celulose, e cada cadeia possui cerca de 150 unidades. As cadeias possuem ramificações curtas e possuem baixa resistência mecânica. A composição de monossacarídeos varia conforme o tipo de biomassa. Enquanto que a madeira de árvores de angiospermas é rica em xilana, uma hemicelulose de unidades de xilose, na madeira de árvores de gimnospermas predomina a galactoglucomanana, uma hemicelulose de unidades de glicose e manose com substituições de galactose.

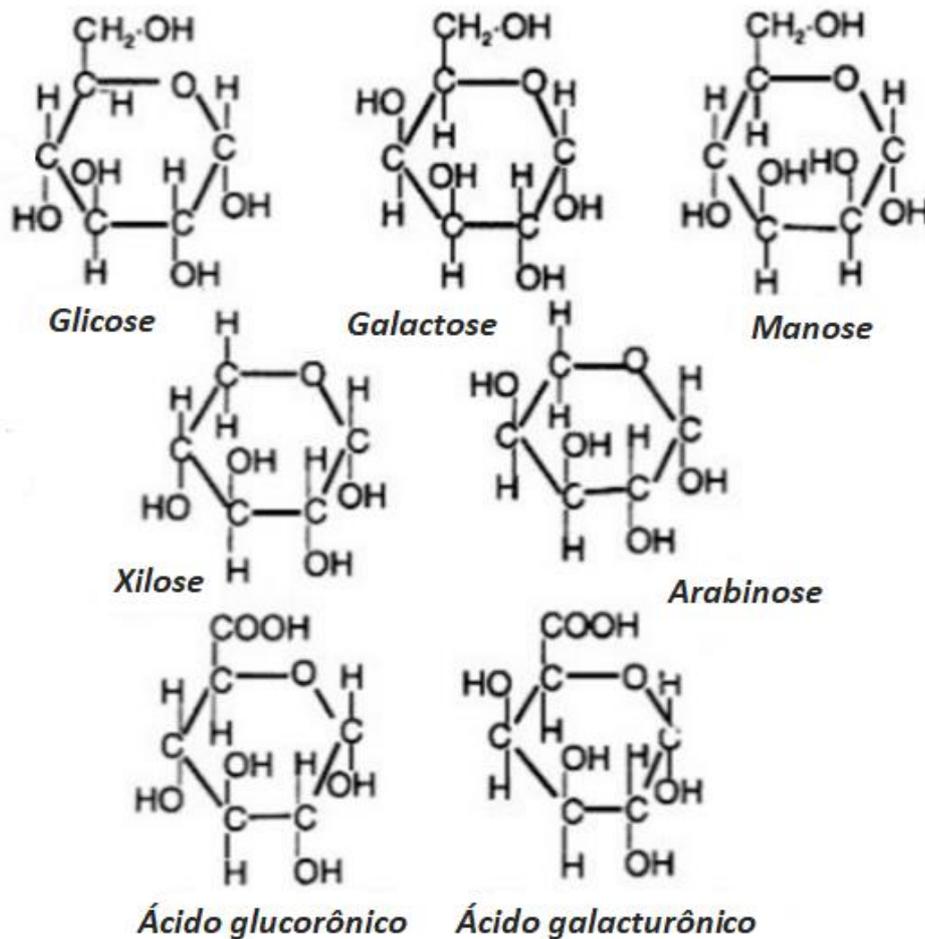


Figura 2.7. Estrutura química dos monômeros que compõem as hemiceluloses.

Fonte: Dhyani and Bhaskar (2018).

- Lignina

A lignina é uma estrutura amorfa e altamente ramificada com ligações cruzadas de unidades de fenilpropano com substituições hidroxil e metoxil (Mohan et al., 2006). As unidades de fenilpropano presentes podem ser p-cumaril, coniferil ou sinapil, ilustradas na Figura 2.8, havendo distinções na proporção de cada unidade de acordo com o tipo de biomassa. Durante a síntese essas unidades formam radicais via oxidação e em seguida polimerizam. Devido ao fenômeno de ressonância, as ligações podem ser formadas em diferentes posições em caráter aleatório, conferindo a característica irregular.

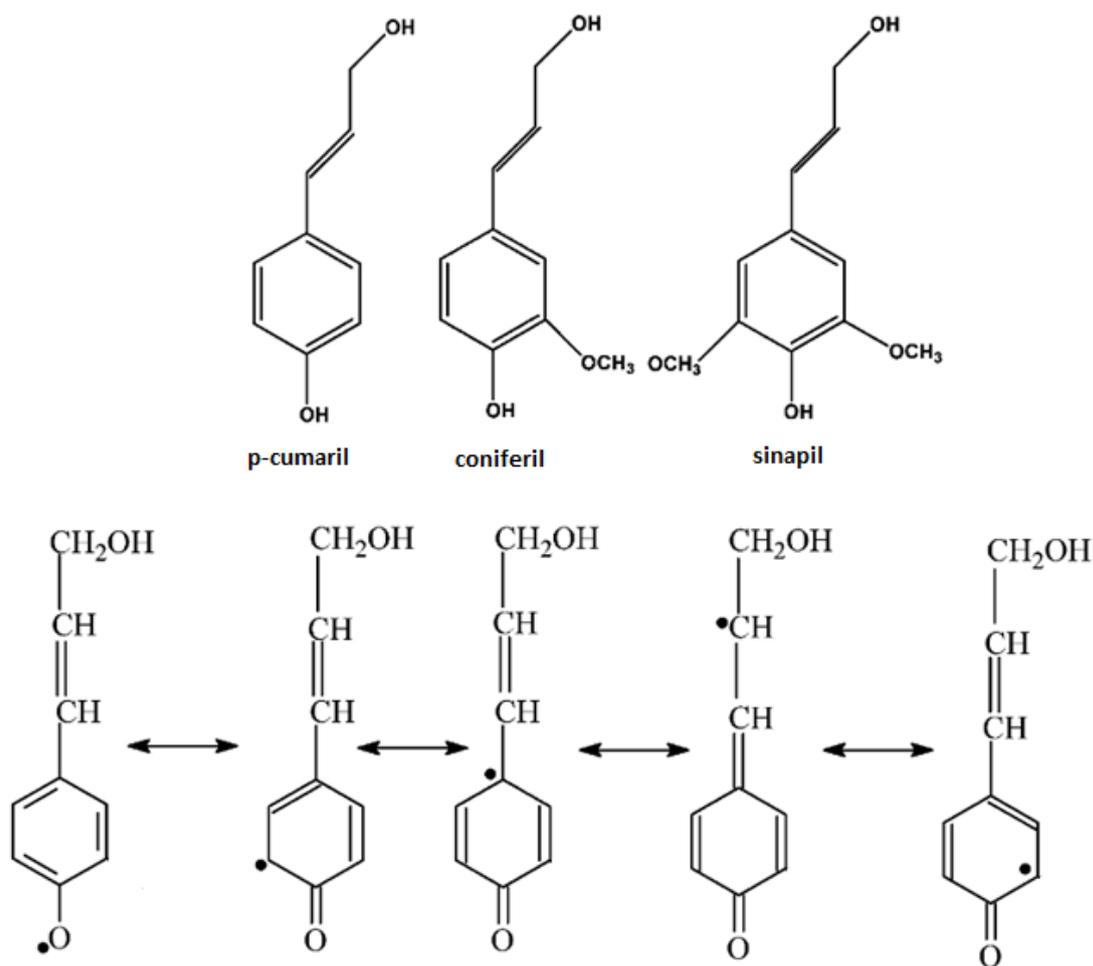


Figura 2.8. Estrutura química dos monômeros da lignina e híbridos de ressonância dos radicais formados via oxidação.

Fonte: Mohan et al. (2006).

- Pectina

A pectina é um heteropolissacarídeo com duas regiões (Roman-Benn et al., 2023). Uma região é um polímero linear de unidades de ácido galacturônico com ligações α -1-4 e substituições metil e acetil, conhecido como homogalacturonana, cuja estrutura está esquematizada na Figura 2.9. A outra região é um conjunto ramificado contendo ramnogalacturonana I, ramnogalacturonana II e xilogalacturonana. A ramnogalacturonana I contém unidades de ácido galacturônico e ramnose, com as unidades de ramnose substituídas por cadeias de outros monossacarídeos. A ramnogalacturonana II contém um esqueleto de ácido galacturônico substituído por cadeias de múltiplos monossacarídeos. A xilogalacturonana é formada por um polímero de ácido galacturônico substituído com unidades de xilose.

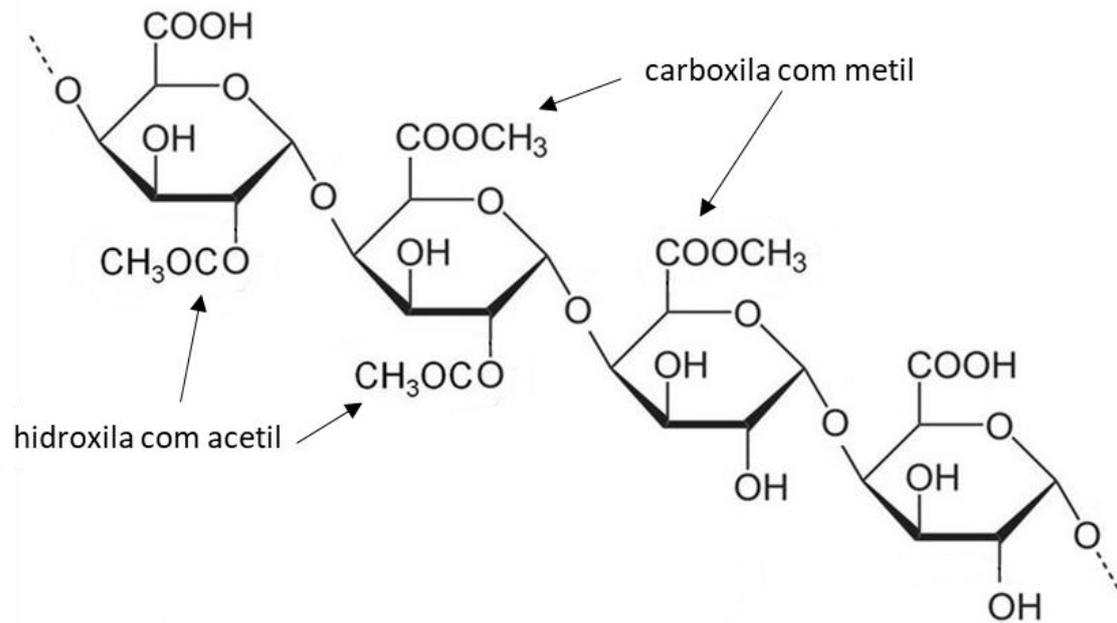


Figura 2.9. Estrutura química da homogalacturonana.

Fonte: Roman-Benn et al. (2023).

- Amido

O amido é um homopolissacarídeo que possui duas frações, a amilose e a amilopectina (Zhu and Wang, 2014). A amilose é um polímero linear de unidades de glicose com ligações α -1-4, enquanto que a amilopectina é um polímero ramificado, com um esqueleto de unidades de glicose com ligações α -1-4 substituídas por cadeias com ligações α -1-6. A estrutura está esquematizada na Figura 2.10. O amido se organiza na forma de grânulos cuja estrutura cristalina permite a identificação da origem do amido.

- Açúcares

Além dos polissacarídeos, a batata-doce possui açúcares como sacarose, glicose, frutose e maltose, os quais fornecem o sabor doce característico do alimento (Wang et al., 2016).

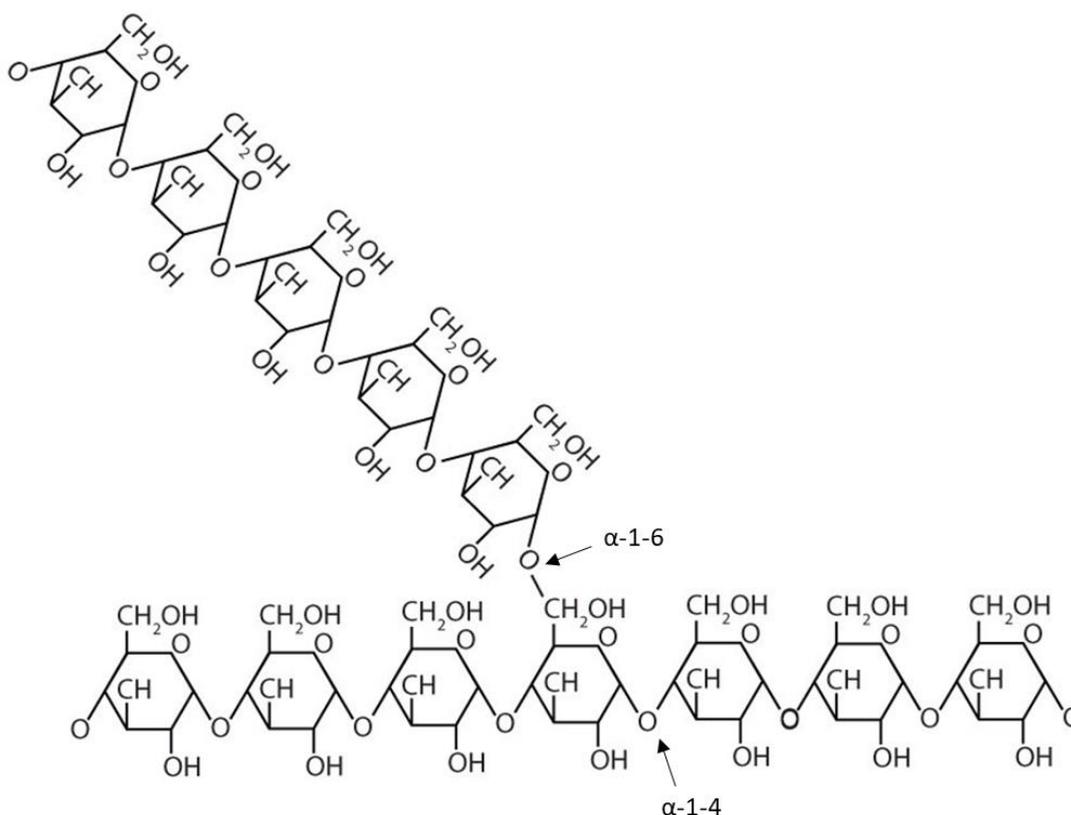


Figura 2.10. Estrutura química da amilopectina.

Fonte: Zhu and Wang (2014).

2.2 Pirólise

A pirólise é um processo em que ocorre a decomposição térmica de matérias-primas em temperaturas moderadas (300-800 °C) na ausência de oxigênio. Os fenômenos gerais que ocorrem durante a pirólise são evaporação de umidade e compostos voláteis de baixa massa molecular, reações primárias de degradação e reações secundárias de craqueamento e polimerização (N et al., 2022). As matérias-primas estudadas para desenvolvimento do processo de pirólise são diversas, incluindo resíduos de alimentos (Su et al., 2022a), biomassa florestal (Carrasco et al., 2017), algas (Sun et al., 2022), esterco (Su et al., 2022b) e plásticos (Mortezaeikia et al., 2021).

Tradicionalmente, a pirólise de biomassas é separada nos estágios de remoção de umidade, decomposição de hemicelulose, decomposição de celulose, e decomposição de lignina (Escalante et al., 2022). No entanto, novos estudos têm revelado o comportamento de outros componentes químicos na pirólise. Branca e Di Blasi (2023) propuseram um modelo mais completo para as reações de pirólise de biomassas. O modelo engloba os estágios de decomposição de quatro pseudo-componentes, cujos nomes se referem aos componentes químicos envolvidos em cada estágio. O primeiro pseudo-componente é chamado de extrativos e sua decomposição possui pico entre 120 °C e 190 °C. Depois, ocorre o pseudo-componente pectina-hemicelulose, com pico entre 230 °C e 260 °C. Em seguida, ocorre o pseudo-componente amido-celulose, com

pico entre 290 °C e 320 °C. Finalmente, há o pseudo-componente proteína-lignina, com pico entre 310 °C e 330 °C.

A pirólise de biomassas gera três produtos. O *Biochar* é o produto sólido, com conteúdo de carbono, metais e matéria inorgânica (Su et al., 2022a). As condições favoráveis para a sua produção são temperatura moderada, de cerca de 400 °C, baixa taxa de aquecimento e longo tempo de residência. O biochar é um agente de sequestro de carbono, contribuindo para restringir as mudanças climáticas. Propriedades como área superficial, porosidade, conteúdo de nutrientes, e conteúdo de metais, estão relacionadas com o desempenho do biochar em uma série de aplicações (N et al., 2022). Dentre as aplicações possíveis, há a catálise (Jung et al., 2018), detoxificação (Y. P. Zhang et al., 2019) e armazenamento de energia como supercapacitor (Li et al., 2021). A natureza microporosa, capacidade de troca catiônica e alta área superficial dão ao biochar boas características para adsorção de poluentes, servindo para a produção de carvão ativado (Wen et al., 2023). O biochar também pode ser aplicado na fertilização de solos pela habilidade de retenção de nutrientes (Kätterer et al., 2019).

O *Bio-óleo* é um líquido marrom escuro rico em compostos oxigenados (Mohan et al., 2006). O conteúdo de oxigênio é a principal razão para a diferença de propriedades entre o bio-óleo e os combustíveis derivados do petróleo. As moléculas que compõem o bio-óleo são derivadas de reações de fragmentação e depolimerização dos componentes da biomassa, devendo ser rapidamente condensadas para um melhor rendimento, antes que sofram novas reações de craqueamento e repolimerização. Mais de 300 compostos foram identificados no bio-óleo, e tais compostos são classificados nas categorias de hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares e dehidroaçúcares, ácidos carboxílicos e fenólicos. Muitos dos compostos são reativos, causando instabilidade durante o armazenamento. O bio-óleo pode ser empregado como combustível em caldeiras, turbinas e motores, porém baixo poder calorífico, alta acidez e viscosidade dificultam a aplicação (Su et al., 2022a). Estratégias devem ser empregadas para melhoramento do bio-óleo, reduzindo seu conteúdo de oxigênio e aumentando sua estabilidade (Suriapparao and Tejasvi, 2022). As estratégias possíveis incluem separação de impurezas sólidas por filtração, estabilização pela adição de solventes, emulsificação com surfactantes, e desoxigenação com catalisadores. Além de energia, o bio-óleo encontra aplicações na obtenção de produtos químicos como fumaça líquida, resinas, e aditivos para indústrias de fibras, fertilizantes, alimentos e medicamentos (N et al., 2022).

O *Gás pirolítico* é composto por uma mistura de moléculas não-condensáveis, incluindo H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos (C1-C4) (N et al., 2022). Temperatura elevada, tempo de residência lento e presença de catalisadores são as condições preferidas para geração de gás pirolítico. Ele serve como fonte de energia, além de poder ser utilizado como gás de arraste durante a própria pirólise.

Dependendo das condições de operação, a pirólise pode ser classificada em pirólise lenta, rápida ou flash (Bahng et al., 2009):

- pirólise lenta: neste caso a taxa de aquecimento é baixa (0,1 a 1 °C/s) e o tempo de residência é longo (5 a 30 min), permitindo que os gases possam continuar

reagindo para formar sólidos. O processo resulta em um rendimento alto de biochar;

- pirólise rápida: neste caso se combina taxas de aquecimentos altas (10 a 200 °C/s) e tempos de residência curtos (0,5 a 10 s) para alta produção de bio-óleo. As condições operacionais permitem a conversão de componentes da biomassa em produtos condensáveis antes da formação de compostos indesejados;
- pirólise flash: este caso é uma versão mais intensa da pirólise rápida, com taxas de aquecimento mais altas (acima de 1000 °C/s) e tempos de residência mais curtos (abaixo de 0,5 s). Requer menores tamanhos de partícula.

Ainda há a pirólise suave ou torrefação, que consiste em um tratamento térmico sob temperaturas baixas (200-300 °C) na ausência de oxigênio para melhorar características da matéria-prima (Dai et al., 2019). O principal efeito da torrefação é a redução no conteúdo de umidade e oxigênio da biomassa.

Uma série de parâmetros afeta o processo de pirólise. A *temperatura* é um fator crítico no rendimento do bio-óleo (Suriapparao and Tejasvi, 2022). Com o aumento da temperatura, aumenta-se a conversão de biomassa a produtos condensáveis, porém a partir de dada temperatura ocorrem reações de craqueamento resultando na perda de rendimento devido à formação de gases não-condensáveis. A otimização da temperatura do processo depende do tipo de matéria-prima. A temperatura também influencia na composição do bio-óleo. O conteúdo de carbono cresce e o conteúdo de oxigênio decresce com o incremento na temperatura.

Altas *taxas de aquecimento*, de dezenas a centenas de °C/s, favorecem uma melhor qualidade do bio-óleo, com menor teor de umidade (Suriapparao and Tejasvi, 2022). O teor de oxigênio é reduzido porque altas taxas promovem reações de decarbonilação e decarboxilação, removendo oxigênio na forma dos gases não-condensáveis CO e CO₂. A condutividade térmica da biomassa é baixa, e, portanto, a rápida agitação e mistura dentro do reator de pirólise é essencial para a transferência de calor.

Longos *tempos de residência*, da ordem de minutos ou horas, facilitam a ocorrência de reações secundárias de craqueamento, carbonização e gaseificação, reduzindo o rendimento de bio-óleo (Suriapparao and Tejasvi, 2022). Se os compostos não são removidos do reator em um curto período, as partículas do biochar catalisam as reações secundárias. Além disso, tempos longos exigem maior consumo energético, aumentando o custo do processo. A purga contínua possibilita o tempo baixo de residência dos vapores e mantém a atmosfera inerte necessária para a pirólise. Para melhoramento na qualidade do bio-óleo, maiores tempos de residência aumentam as reações de desoxigenação.

A pirólise é realizada sob uma *atmosfera inerte* (N et al., 2022). Como gás de arraste, necessário para manter a atmosfera inerte, já foram estudados N₂, He, H₂, CH₄, CO e CO₂. Os diferentes gases influenciam os produtos da pirólise. Uma vazão alta de gás leva a tempos de residência menores, reduzindo reações secundárias. O uso de partículas maiores requer uma vazão mais alta para o transporte eficiente. No entanto, se a vazão

for excessivamente alta, pode haver escape de partículas para fora, prejudicando o processo (Jalalifar et al., 2020).

O *tamanho de partícula* governa os mecanismos de transferência de calor e massa (Suriapparao and Tejasvi, 2022). Apesar de um pequeno tamanho de partícula favorecer a transferência de calor pela maior uniformidade, isso leva à decomposição de vapores em produtos de menor massa molecular. Ainda, partículas muito pequenas podem escapar para fora do reator antes de completar a pirólise. O custo de preparação da matéria-prima, devido ao custo das operações de redução de tamanho, é mais elevado quando se quer atingir um menor tamanho de partícula. Com um maior tamanho de partícula, o gradiente de temperatura é mais alto e há acúmulo de partículas não convertidas dentro do reator (Jalalifar et al., 2020). É importante que as partículas de matéria-prima estejam rodeadas por partículas de areia aquecida do mesmo tamanho ou maiores.

Com o aumento da *vazão de alimentação*, o calor fornecido é insuficiente para as partículas reagirem, e o rendimento de produtos cai (Jalalifar et al., 2020). Devido a isso, a otimização da vazão de alimentação é importante para reduzir o consumo energético, definindo quanta biomassa pode ser alimentada sem a necessidade excessiva de calor para atingir altos rendimentos.

Biomassas são naturalmente ricas em *umidade*, que evapora durante a pirólise (N et al., 2022). Matérias-primas com conteúdo de umidade mais baixo são preferidas para o custo-benefício do processo. Excesso de umidade leva à formação de tar, subproduto indesejado que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos condensáveis, e reduz a qualidade dos produtos pirolíticos. Além disso, aumenta o custo pela demanda energética para secagem. As matérias-primas também podem conter *impurezas* como carbonatos, fosfatos, sulfatos, cloretos e metais (potássio, sódio, cálcio, magnésio), que podem deteriorar a qualidade dos produtos pirolíticos. Além disso, a ocorrência de metais leva à corrosão de reatores.

Dentro do GIMSCOP os estudos focaram nos processos de pirólise rápida e torrefação, desenvolvendo estratégias para melhorar a qualidade do bio-óleo. Em um estudo com madeira de eucalipto, Mullen et al. (2018) investigaram as reações da pirólise rápida com catálise por zeólitas. Outros estudos, com *switchgrass*, pesquisaram a desoxigenação do bio-óleo na pirólise assistida pelo biochar (Raymundo et al., 2019) e por co-reagentes (Raymundo et al., 2020). Fleig et al. (2021) estudaram a torrefação de cascas de arroz em associação com a pirólise rápida. Nesta dissertação, a pirólise rápida foi escolhida como foco pelo interesse em otimizar o rendimento de bio-óleo.

2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica essencial para caracterizar a decomposição térmica de diferentes materiais (Escalante et al., 2022). O princípio da análise termogravimétrica é a medição da massa de uma substância em função do tempo

ou da temperatura enquanto uma amostra é submetida a aquecimento (ou resfriamento), sob condições controladas.

Em um analisador termogravimétrico, a amostra é inserida em uma balança de precisão dentro de um forno, que aquece as amostras durante o experimento. Um gás de arraste, que pode ser inerte ou reativo, é transportado para dentro do forno para controlar o ambiente da análise. Os principais gases inertes são nitrogênio, hélio e argônio. No caso de ambiente oxidativo, os gases são oxigênio e ar. O analisador termogravimétrico é conectado a um computador para registro dos resultados (Escalante et al., 2022).

A análise pode ser feita em condição isotérmica ou não-isotérmica. Na condição isotérmica, a amostra é mantida sob temperatura constante sob um determinado período, e a perda de massa é registrada em função do tempo. Na condição não-isotérmica, a amostra sofre aumento de temperatura ao longo do tempo de acordo com uma taxa de aquecimento especificada. A condição não-isotérmica de análise se popularizou por requerer menos experimentos e oferecer a possibilidade de investigar múltiplas temperaturas ao mesmo tempo e obter dados analíticos e cinéticos em um período mais curto (Santos et al., 2022).

Pela diferenciação dos sinais medidos na TGA são obtidas as curvas de termogravimetria derivada (DTG). Essas curvas exibem uma série de picos que caracterizam as reações de decomposição para o material em estudo (Escalante et al., 2022). Por meio da análise de curvas de DTG, é possível determinar a estabilidade térmica de materiais, as etapas de perda de massa durante sua decomposição, as temperaturas associadas a cada etapa e os parâmetros cinéticos do processo. Tais informações são importantes para o desenvolvimento de processos termoquímicos e a otimização de parâmetros operacionais. Isoladamente, a análise termogravimétrica não fornece a identificação das espécies químicas desprendidas, mas ela pode ser combinada com outras técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa, a espectrometria de massas e a espectroscopia no infravermelho, para atingir esse objetivo e obter informações ainda mais completas (Bahng et al., 2009).

A TGA oferece as vantagens de facilidade de operação, grande precisão e repetibilidade, necessidade de mínimas quantidades de amostra (normalmente menos que 20 mg) e aplicabilidade a um grande número de materiais (Escalante et al., 2022).

2.3.1 Técnicas matemáticas

Múltiplas abordagens estão disponíveis para análise de dados de TGA, com o objetivo de determinar as etapas de reação e o chamado tripleto cinético, composto pelos parâmetros energia de ativação E , fator de frequência A , e mecanismo de reação $f(\alpha)$ (Vyazovkin et al., 2020).

Ajuste de curvas

Esta abordagem busca o melhor ajuste estatístico entre os dados experimentais e o sistema de equações que descreve a reação global de decomposição térmica (Santos et

al., 2022). Para uma reação química com múltiplas etapas, cada etapa possui seus parâmetros cinéticos E , A e $f(\alpha)$, além de conversão e taxa de reação próprias. A conversão é definida pela Equação 2.1:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2.1)$$

onde m_0 é a massa inicial da amostra, m_t é a massa em um tempo específico da análise, e m_f é a massa final.

Considerando N etapas, a taxa de reação para cada etapa é calculada conforme a Equação 2.2:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) f_i(\alpha_i), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.2)$$

A taxa de reação global é calculada conforme a Equação 2.3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i^N w_i \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (2.3)$$

onde w_i é um peso que fornece a contribuição de cada etapa em relação à conversão e taxa de reação globais.

Os parâmetros w_i , E_i e A_i são otimizados de forma a atingir o melhor ajuste aos dados experimentais, minimizando a soma dos quadrados dos resíduos (RSS) de acordo com a Equação 2.4:

$$RSS = \sum_i^N \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^{exp} - \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^{cal} \right]^2 \quad (2.4)$$

O mecanismo de reação $f_i(\alpha_i)$ deve ser definido a priori, e o mecanismo mais apropriado pode ser selecionado com base na qualidade do ajuste (Anca-Couce et al., 2014). $f_i(\alpha_i)$ é uma função que descreve a dependência da cinética de reação com a conversão. Diversos mecanismos foram propostos na literatura para reações no estado sólido; as funções que descrevem alguns deles são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Expressões de $f(\alpha)$ para mecanismos de reações no estado sólido.

Fonte: Agnihotri et al. (2022).

Mecanismo de reação	$f(\alpha)$
Ordem de reação 1 (R1)	$1-\alpha$
Ordem de reação 2 (R2)	$(1-\alpha)^2$
Ordem de reação 3 (R3)	$(1-\alpha)^3$
Difusão 1D (D1)	$1/(2\alpha)$
Difusão de Valensi (D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Difusão de Jander (D3)	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
Difusão de Ginstling (D4)	$3/2 [(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$
Nucleação (P2)	$2\alpha^{1/2}$
Nucleação (P3)	$3\alpha^{2/3}$
Nucleação (P4)	$4\alpha^{3/4}$

Modelo de energia de ativação distribuída

Esta abordagem considera cada etapa de reação como uma combinação de infinitas reações independentes e paralelas de ordem n ($f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$) (Cai et al., 2014). As infinitas reações possuem diferentes energias de ativação, refletindo variações na força de ligação das espécies químicas. A diferença nas energias de ativação é representada por uma função de distribuição de probabilidade $f(E)$. No modelo, $\int_E^{E+\Delta E} f(E)dE$ descreve a probabilidade que as espécies químicas em uma amostra tenham energia de ativação entre E e $E + \Delta E$. A conversão e a taxa de reação são calculadas, respectivamente, pelas Equações 2.5 e 2.6:

$$\alpha = \begin{cases} 1 - \int_0^\infty \left[1 - (1-n) \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \right]^{\frac{1}{1-n}} f(E)dE, & n \neq 1 \\ 1 - \int_0^\infty \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT\right] f(E)dE, & n = 1 \end{cases} \quad (2.5)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \begin{cases} \int_0^\infty \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \left[1 - (1-n) \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \right]^{\frac{n}{1-n}} f(E)dE, & n \neq 1 \\ \int_0^\infty \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E}{RT} - \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT\right] f(E)dE, & n = 1 \end{cases} \quad (2.6)$$

onde β é a taxa de aquecimento.

Há três maneiras de considerar o fator de frequência: assumir que ele é um valor constante; assumir uma relação linear entre ele e a temperatura; e assumir que ele segue

o efeito de compensação, em que um aumento na energia de ativação leva a um aumento no fator de frequência.

Dentre as funções de distribuição de probabilidade, a distribuição Gaussiana é uma escolha popular, mas outras distribuições como Logística e Weibull podem ser aplicadas.

Métodos isoconversionais

Esta abordagem permite estimar os parâmetros cinéticos com base na dependência da energia de ativação com a conversão (Agnihotri et al., 2022). Os métodos isoconversionais são chamados “model-free” porque não necessitam que o mecanismo de reação seja definido a priori. A estimação necessita dados coletados com pelo menos três taxas de aquecimento diferentes. Os principais métodos isoconversionais são Flynn–Wall–Ozawa, Kissinger–Akahira–Sunose, Starink, e Friedman (Gupta et al., 2022).

O método de Flynn-Wall-Ozawa é representado pela Equação 2.7:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5,311 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Em que $g(\alpha)$ é constante para determinada conversão. A regressão linear entre $\ln(\beta)$ e $1/T$ para os pontos em todas as taxas de aquecimento fornece uma inclinação negativa de $1,052 E/R$.

O método de Kissinger-Akahira-Sunose é representado pela Equação 2.8:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.8)$$

A regressão linear entre $\ln(\beta/T^2)$ e $1/T$ para os pontos em todas as taxas de aquecimento fornece uma inclinação negativa de E/R .

O método de Starink é representado pela Equação 2.9:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = C - 1,0008\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Em que C é uma constante. Seguindo o mesmo padrão, a regressão linear fornece uma inclinação negativa de $1,0008 E/R$.

O método de Friedman é representado pela Equação 2.10:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Seguindo o mesmo padrão, a regressão linear fornece uma inclinação negativa de E/R .

Deconvolução

Esta abordagem é baseada no fato de que as curvas de DTG consistem em uma série de picos com sobreposição entre si (Vyazovkin et al., 2020). Dentro deste contexto, deconvolução significa a resolução dos picos sobrepostos em picos individuais que representam as etapas de reação. A ideia por trás da operação é o ajuste dos picos por meio de funções matemáticas em forma de pico, de modo que a taxa de reação é expressa pela soma dada pela Equação 2.11:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_i^N F_i(t) \quad (2.11)$$

Diversas funções já foram empregadas na deconvolução de curvas, dentre elas a Lorentziana (Yang and Jiang, 2009), Gaussiana (Li et al., 2022), Sigmoidal (Chen et al., 2017) e Fraser-Suzuki (Hu et al., 2016). Devido à capacidade da deconvolução de modelar as etapas de decomposição térmica, gerando os chamados pseudo-componentes, estudos como o de Nawaz e Kumar (2023) e o de Sharma et al. (2019) têm aplicado o procedimento como uma primeira etapa para determinar as múltiplas etapas e então utilizar alguma das outras abordagens para estimar os parâmetros cinéticos para cada pseudo-componente, atingindo uma melhor descrição do sistema. Além disso, estudos mostram que a deconvolução pode ser aplicada na determinação da composição química de biomassas. A área sob a curva de cada pseudo-componente está correlacionada com a quantificação das espécies químicas que ele representa (Carrier et al., 2011; Rego et al., 2019; Díez et al., 2020; Cano-Díaz et al., 2021; Kim et al., 2022; Moura et al., 2023). Nesta dissertação a deconvolução foi escolhida para a análise dos dados por ela ser a primeira etapa na determinação da cinética da pirólise; uma boa descrição qualitativa das etapas de reação é importante para obter parâmetros cinéticos com significância físico-química.

2.3.2 Caracterização da pirólise

Ao simular a pirólise rápida com a TGA, as perdas de massa podem ser correlacionadas com a análise imediata da maneira especificada na Figura 2.11 (Kumar et al., 2008). Após a remoção de umidade, a massa perdida na TGA equivale à matéria volátil da amostra. A massa residual M_{res} , porcentagem que permanece no estado sólido ao término do experimento de pirólise, corresponde ao conteúdo de cinzas e carbono fixo da amostra.

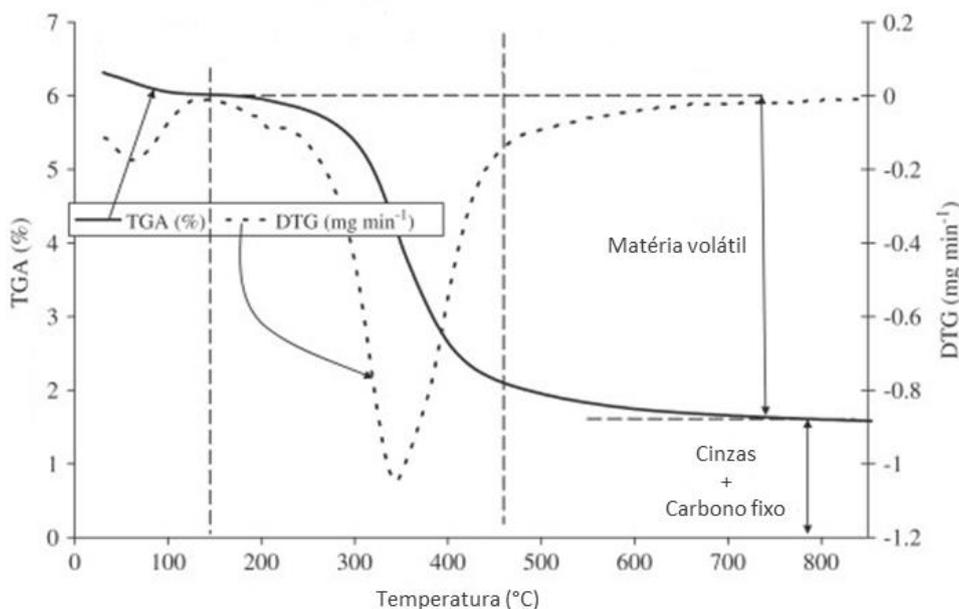


Figura 2.11. Dados típicos de TGA e DTG sob atmosfera inerte e sua relação com parâmetros de análise imediata.

Fonte: Adaptada de Kumar et al. (2008).

Visando resumir as características pirolíticas da biomassa, definindo critérios de avaliação, pesquisas realizaram a concepção de parâmetros que podem ser calculados a partir de dados da TGA.

El-Sayed e Mostafa (2014) descreveram a pirólise de biomassas com os seguintes parâmetros:

- *Tonset*: a temperatura que indica o início da desvolatilização da pirólise;
- $(dm/dt)_{sh}$: a taxa máxima de decomposição para componentes mais termolábeis (hemicelulose);
- *Tsh*: a temperatura correspondente à taxa máxima de decomposição para componentes mais termolábeis (hemicelulose);
- $(dm/dt)_{peak}$: a taxa máxima de decomposição para componentes mais termoestáveis (celulose);
- *Tpeak*: a temperatura correspondente à taxa máxima de decomposição para componentes mais termoestáveis (celulose);
- *Toffset*: a temperatura que indica o final da desvolatilização da pirólise.

Paniagua et al. (2018) se basearam em índices característicos para a combustão e adaptaram os mesmos para a pirólise.

O Índice de pirólise (P) representa a capacidade pirolítica para cada pico, similar ao índice de ignição para combustão. Quanto maior o valor, mais fácil é de iniciar a pirólise. É calculado pela Equação 2.12.

$$P = \frac{R_{max}}{t_p \cdot t_e} \quad (2.12)$$

onde R_{max} é a taxa máxima de decomposição, t_p é o tempo de pico da pirólise, e t_e é o tempo de início da pirólise.

O Índice de burnout de pirólise (B) está relacionado com o grau de reação para cada pico, dando mais importância para o término da pirólise, similar ao índice de burnout para combustão. Quanto maior o valor, menos compostos há para pirolisar. É calculado pela Equação 2.13.

$$B = \frac{R_{max}}{\Delta t_{1/2} \cdot t_p \cdot t_f} \quad (2.13)$$

onde $\Delta t_{1/2}$ é o tempo para a primeira metade do pico, e t_f é o tempo de fim da pirólise.

O Índice característico de pirólise (S) está relacionado com a energia requerida para a pirólise. É calculado pela Equação 2.14.

$$S = \frac{R_{max} \cdot R_{mean}}{T_{peak}^2 \cdot T_f} \quad (2.14)$$

onde R_{mean} é a taxa média de decomposição, T_{peak} é a temperatura de pico da pirólise, e T_f é a temperatura de fim da pirólise.

Fang et al. (2015) compilaram uma série de parâmetros no chamado índice abrangente de pirólise (CPI), o qual avalia a performance da pirólise. Quanto maior o CPI, melhor a performance, e ele é calculado pela Equação 2.15.

$$CPI = \frac{M \cdot -(R_{max} \cdot R_{mean})}{Tonset \cdot T_{peak} \cdot \Delta T_{1/2}} \quad (2.15)$$

na qual M é a perda global de massa ($100 - M_{res}$), $Tonset$ é a temperatura de início da desvolatilização, T_{peak} é a temperatura de máxima desvolatilização, e $\Delta T_{1/2}$ é o intervalo de temperatura em que $R/R_{max} = 1/2$.

Valores maiores para perda de massa e taxa de decomposição representam uma maior liberação de voláteis, enquanto que menores temperaturas características indicam que a decomposição ocorre mais cedo, resultando em duração menor para o processo.

Dentre esses parâmetros, o CPI é o que tem recebido maior atenção na literatura, sendo empregado em estudos para avaliação do potencial pirolítico de biomassas (Zhang et al., 2019; Huang et al., 2020; Agnihotri et al., 2022; Bi et al., 2022; El-Sayed and Mostafa, 2023; Alsulami et al., 2023).

2.4 Espectroscopia no infravermelho próximo

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) compreende a região entre 800 e 2500 nm no espectro eletromagnético (Okazaki, 2012). A técnica, juntamente com a espectroscopia no infravermelho médio (MIR) e a espectroscopia Raman, é baseada nas vibrações moleculares (Burns and Ciurczak, 2008).

Durante a interação da radiação no infravermelho com uma molécula, ocorre a absorção de energia em determinadas frequências, dependentes da estrutura da molécula, ocasionando vibrações das ligações químicas (Burns and Ciurczak, 2008). A Figura 2.12 esquematiza as transições de energia nas vibrações. As transições entre $n=0$ e $n=1$ são chamadas de transições fundamentais e são características da região MIR. As demais transições são sobretons e combinações, que caracterizam a região NIR.

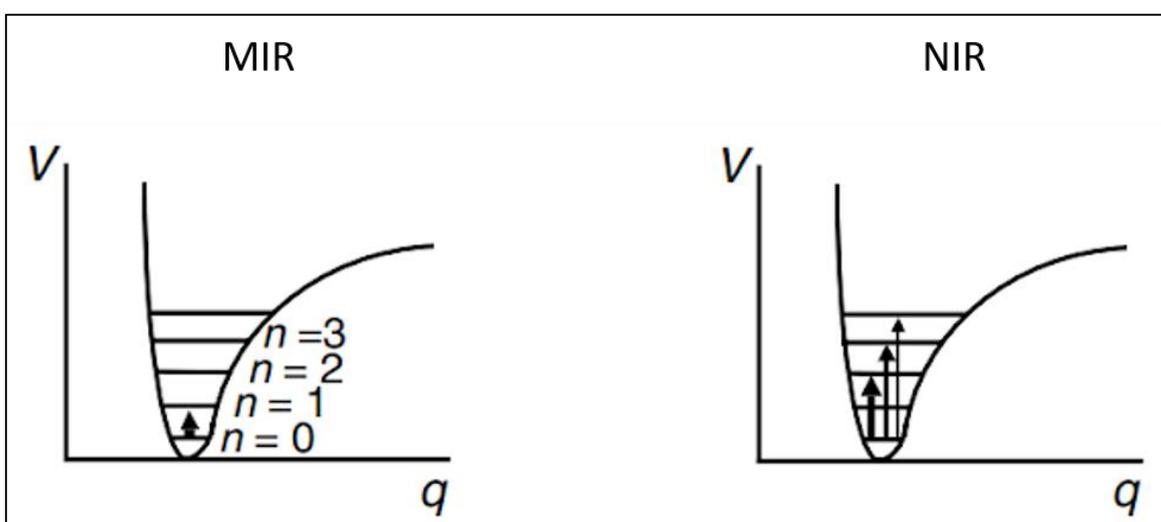


Figura 2.12. Transições energéticas nas vibrações moleculares. V é a energia potencial da ligação molecular e q é a diferença causada pela vibração na distância internuclear.

Fonte: Burns and Ciurczak (2008).

A probabilidade de ocorrência de sobretons e combinações é significativamente menor, e, portanto, as bandas possuem intensidade de absorção muito mais baixa em comparação com suas correspondentes fundamentais. A intensidade decai por um fator entre 10 e 100 para cada passo desde a banda fundamental até o próximo sobreton. A queda na intensidade permite um ajuste na espessura da amostra até o nível de centímetros. Além disso, como consequência há maior penetração da radiação na amostra (Beć et al., 2021). Devido ao alto número de possíveis vibrações e aos modos de sobreton e combinação, os espectros NIR consistem de picos com extensa sobreposição entre si, gerando bandas largas. Isso dificulta a interpretação visual e a atribuição a componentes químicos específicos (Manley, 2014).

A espectroscopia NIR se tornou uma técnica analítica valiosa em diversos campos de aplicação, devido ao seu conjunto de vantagens (Beć et al., 2021): aplicabilidade a um grande número de matrizes diferentes; determinação simultânea de diversos parâmetros; pouca necessidade de preparação de amostras; ausência de consumo de reagentes; análise rápida e não destrutiva.

O progresso nas aplicações da espectroscopia NIR foi possível pelo desenvolvimento de rotinas eficientes para análise de dados, de fibras óticas associadas a amostradores diversos para medição de sólidos e líquidos, tanto em modo de transmitância quanto em modo de refletância difusa, e de equipamentos miniaturizados e portáteis (Burns and Ciurczak, 2008). A necessidade de equipamentos laboratoriais para as medições espectrais era uma limitação original da tecnologia e com o surgimento de equipamentos miniaturizados e portáteis, há a possibilidade de aplicações antes inatingíveis. Cenários em que seja necessário realizar as medições diretamente on-site atualmente são possíveis, como no campo para análises agrícolas eficientes ou na indústria para monitoramento em tempo real de processos.

Os principais componentes de um instrumento para espectroscopia NIR são uma fonte de luz, um seletor de comprimentos de onda e um detector (Beć et al., 2021). No caso dos instrumentos portáteis, uma grande variedade de tecnologias é utilizada na construção.

Dois tipos de fontes de luz são utilizados comercialmente: lâmpadas de tungstênio halogênio e diodos emissores de luz (LEDs) (Beć et al., 2021). Em uma lâmpada de tungstênio halogênio, um filamento é aquecido resistivamente por uma corrente elétrica. A radiação gerada possui intensidade e perfil espectral que dependem da temperatura. A lâmpada de tungstênio halogênio é um padrão para equipamentos de bancada. No entanto, para adoção em equipamentos miniaturizados a estabilidade térmica, importante para a qualidade do sinal, é um desafio, pois as dimensões compactas expõem os equipamentos a variações externas de temperatura. A solução mais simples é a coleta frequente de sinais de referência, mantendo o sinal atualizado. Há também o emprego de funções para correção matemática do sinal. Já os LEDs são elementos semicondutores que, sob corrente elétrica, apresentam recombinação de elétrons, e a energia em excesso é emitida na forma de fótons. LEDs apresentam a vantagem de terem baixo custo, mas a disponibilidade de LEDs que emitem na região NIR ainda é limitada.

Os mecanismos para seleção de comprimentos de onda vão ditar se o instrumento empregará um detector de pixel único mais barato ou um detector de arranjo mais complexo (Beć et al., 2021). Equipamentos de bancada são atualmente dominados pelo interferômetro de Michelson, enquanto que nos portáteis, diversas tecnologias existem. A maior parte dos seletores foi miniaturizada nos sistemas microeletromecânicos, como o interferômetro de Fabry-Pérot, a máscara de Hadamard e o arranjo digital de microespelhos.

Pela necessidade de manter uma razão sinal/ruído adequada, detectores InGaAs dominam os equipamentos (Burns and Ciurczak, 2008). Esses detectores possuem um rápido tempo de resposta, pequena corrente de escuro, e boa eficiência quântica. A faixa

típica de sensibilidade está entre 900 e 1700 nm, mas existem variantes para detectar bandas acima de 1700 nm. No entanto, essas variantes possuem menor razão sinal/ruído e requerem resfriamento, logo a maioria dos equipamentos portáteis opera até 1700 nm.

2.4.1 Tecnologia Analítica de Processos

A espectroscopia NIR é uma das principais habilitadoras da Tecnologia Analítica de Processos (“Process Analytical Technology” - PAT), definida como um mecanismo para projetar, analisar e controlar processos pela medição de atributos críticos de desempenho e qualidade de matérias-primas, intermediários e produtos durante a produção (Gerzon et al., 2022). Os principais objetivos da PAT podem ser resumidos como: redução no tempo de produção via medições em tempo real e sistemas de controle; redução de descartes e retrabalhos no produto final; possibilidade de liberação do produto em tempo real.

A lógica por trás da PAT é que o progresso de um processo deve ser facilmente monitorado, ou seja, a qualquer momento, a condição e a qualidade do produto são conhecidos. Dessa forma, é possível introduzir malhas para controle do processo, modificando a condição com base nos parâmetros fornecidos e garantir Qualidade por Design (QbD). A QbD é definida como uma abordagem produtiva que inicia com objetivos definidos e foca no entendimento de processos baseado em ciência e gerenciamento (Rathore, 2014). A Figura 2.13 ilustra o conceito, comparando com a abordagem tradicional. Na produção tradicional, as condições de operação do processo são fixas e a variabilidade inerente à matéria-prima se manifesta como variabilidade na qualidade do produto final. Isso aumenta a probabilidade de falhas. Com a PAT, as condições são dinâmicas, permitindo que o processo se adapte para lidar com a variabilidade. O resultado é que a variabilidade é eliminada ao longo do processo e a qualidade do produto final é consistente.

Para obter dados quantitativos de um processo, há as análises *off-line*, *at-line*, *on-line* e *in-line* (Gerzon et al., 2022). As análises *off-line* e *at-line* exigem que a amostra seja coletada do processo e transportada para um laboratório, resultando em um atraso até a disponibilização dos resultados. A análise *at-line* é mais rápida que a *off-line* porque os testes são feitos em um local próximo ao processo. Porém, a meta da PAT é a implementação de análises *on-line* e *in-line* para monitoramento em tempo real. A análise *on-line* é feita pelo direcionamento de amostras para serem medidas fora do processo, sem interrupção do mesmo. Já a análise *in-line* é feita por medidas diretamente na interface do processo. A implementação dessas análises é um desafio devido ao contato com os produtos, devendo ser demonstrada a garantia de integridade. O avanço da miniaturização de espectrômetros permitiu a adoção das análises *on-line* e *in-line*, reforçada pelo caráter não-invasivo desses sensores.

A PAT é bastante relevante para os processos de conversão de biomassa. Pela grande variabilidade existente, é custoso assumir que todas as biomassas vão se comportar

igualmente durante o processamento industrial (Olatunji et al., 2018). A conversão eficiente depende da adaptação dos parâmetros de processo em função das características da matéria-prima.

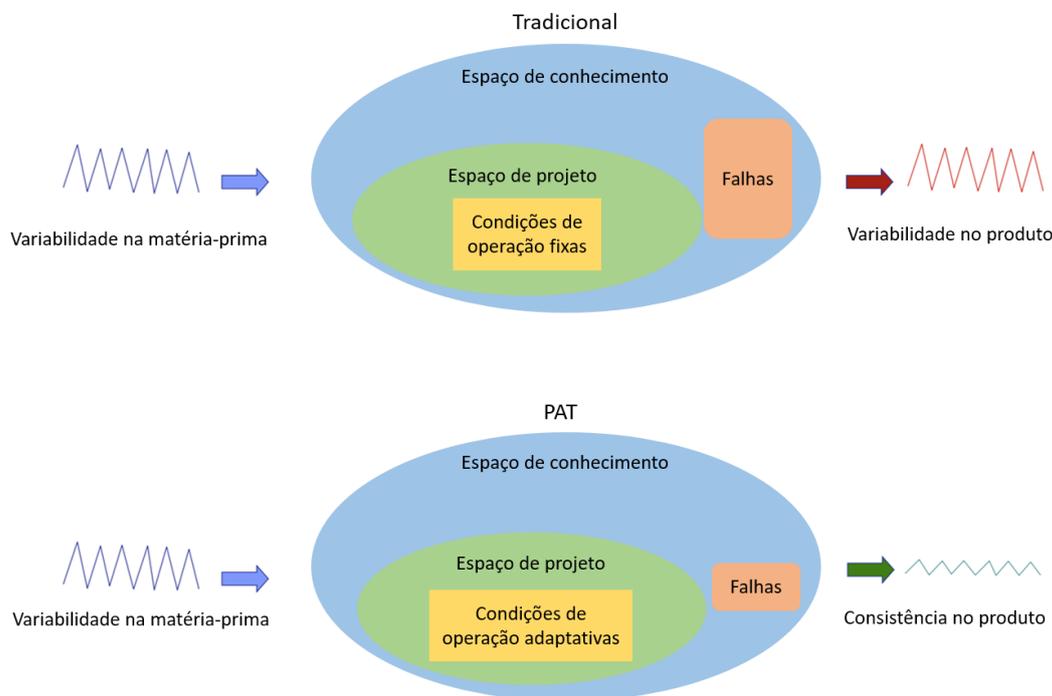


Figura 2.13. Comparação entre o processo tradicional e o processo baseado em PAT.

Fonte: Adaptada de Rathore (2014).

2.4.2 Aplicações na pirólise

A principal aplicação da espectroscopia NIR na pirólise é a caracterização da matéria-prima pela determinação do poder calorífico, de análise elementar (C, H, O, N, S) e análise próxima (umidade, cinzas, matéria volátil, carbono fixo) (Skvaril et al., 2017). Dentre as matérias-primas pesquisadas há biomassas herbáceas (Fagan et al., 2011), biomassas lenhosas (Lestander and Rhénb, 2005), esterco (Preece et al., 2013) e palhas (Huang et al., 2009). A maioria das aplicações foi desenvolvida com equipamentos de bancada, mas já há pesquisas com equipamentos miniaturizados, passo essencial para superar as limitações e possibilitar o avanço da tecnologia (Xue et al., 2015).

Outras pesquisas envolvem o desenvolvimento de aplicações para o biochar. Lestander et al. (2014) estudaram o biochar de *Phalaris arundinacea* e de *Picea abies* de diferentes temperaturas de processo e obtiveram bons resultados na determinação do rendimento e de parâmetros de análise elementar e próxima. Yang e Sheng (2012) estudaram modelos para biochar de caule de pinho, cedro e algodão para quantificação do poder calorífico e da análise próxima e para classificação de acordo com a espécie e a temperatura de pirólise. A discriminação da temperatura de pirólise pelos espectros tem correlação com o tamanho de partícula e a composição do biochar. Andrade et al. (2012) estudaram o biochar de eucalipto e atingiram boas quantificações para rendimento, matéria volátil e carbono fixo.

Para além de materiais sólidos, Tripathi et al. (2009) desenvolveram um sistema com fibra ótica para medição de espectros no bio-óleo, cuja cor escura e viscosidade prejudica a aquisição do sinal. O sistema possibilitou a calibração de um modelo para predição de umidade, com base na titulação de Karl-Fisher como referência. Lestander et al. (2018) realizaram um estudo mais abrangente, empregando a espectroscopia NIR para construir modelos para análise elementar, umidade, poder calorífico e acidez do bio-óleo. Além das regressões, foi possível discriminar espectralmente a fração condensada e a fração aerossol do bio-óleo e também os produtos líquidos de acordo com a temperatura de pirólise.

Especialmente quando comparado a processos bioquímicos, há uma carência de estudos envolvendo aplicações da espectroscopia NIR em diferentes etapas da pirólise e estabelecendo correlação com condições operacionais visando a otimização do processo. Lestander et al. (2009) desenvolveram um estudo com um equipamento *on-line* coletando espectros de pellets de madeira. Foram construídos modelos para mistura de espécies, umidade e consumo de energia. O modelo para consumo de energia carrega informações sobre resistência à fricção, densidade aparente, compressibilidade e durabilidade da matéria-prima. Rousset et al. (2011) estudaram o equipamento *on-line* para determinar os efeitos combinados da temperatura e do tempo de torrefação na matéria-prima. Lee et al. (2009) estudaram a predição da perda de massa em diferentes temperaturas na faixa de 150 °C a 600 °C, com base em dados de TGA para biomassas herbáceas e lenhosas. Posom et al. (2017) desenvolveram modelos para determinar características extraídas da TGA para a pirólise de bambu: *Tonset*, *Toffset*, *Tsh*, *Tpeak*. Segundo o estudo, *Toffset* é uma característica determinante para a demanda de energia e, conseqüentemente, o custo do processo.

2.5 Quimiometria

Espectros NIR são multivariados por natureza pois um grande número de dados (um para cada comprimento de onda) é coletado para cada amostra. A sobreposição característica dos espectros dificulta a análise dos dados e além da informação química, propriedades físicas também são refletidas nos espectros. Adicionalmente, diferenças entre amostras resultam em diferenças espectrais pequenas. Para trabalhar com essas dificuldades, a quimiometria possui um papel fundamental na remoção de informações indesejadas e na extração de informações relevantes que se correlacionam com as propriedades de interesse (Manley, 2014).

Quimiometria pode ser definida como a disciplina que emprega a matemática, a estatística e a lógica para planejar ou otimizar experimentos, extrair o máximo de informação química via análise de dados, e obter conhecimento sobre sistemas químicos (Massart et al., 1998). A quimiometria ganhou uma relevância crescente com os avanços tecnológicos da química analítica. A introdução de novos instrumentos em campos como espectroscopia, eletroquímica e espectrometria hifenada é fundamental para a resolução

de problemas complexos mas gera um desafio na análise de dados (Peris-Díaz and Krężel, 2021).

2.5.1 Pré-processamento

Além da informação química de interesse, espectros também apresentam influência de ruídos, interferências da matriz, espalhamentos de luz, diferenças de caminho ótico, dentre outros fenômenos (Wang et al., 2022). Os diferentes fenômenos causam nos sinais um desvio da relação linear entre absorvância e concentração. A aplicação de métodos de pré-processamento é importante para preparar os espectros para as análises subsequentes, eliminando informações irrelevantes e melhorando a relação linear (Peris-Díaz and Krężel, 2021).

Para remover erros aleatórios em espectros e melhorar a razão sinal/ruído, técnicas de suavização são empregadas, como a média móvel e o filtro de Savitzky-Golay (Wang et al., 2022). Métodos para correção de linha de base como *detrending* subtraem uma inclinação ou deslocamento presente nos espectros (Peris-Díaz and Krężel, 2021). Efeitos aditivos e multiplicativos devido ao espalhamento de luz causam distorções nos espectros, sendo percebidas quando as amostras apresentam partículas de diferentes tamanhos (Manley, 2014).

Os principais métodos aplicados para corrigir os espectros são a correção multiplicativa de espalhamento (MSC) e a padronização normal de sinal (SNV), ambas usualmente originando resultados semelhantes. Enquanto o SNV realiza o autoescalamento para cada espectro, o MSC realiza a regressão de cada um contra um espectro de referência ou o espectro médio do banco de dados (Peris-Díaz and Krężel, 2021). Derivadas são comumente utilizadas para reduzir efeitos aditivos e multiplicativos em espectros. Elas podem ser calculadas por diferenças finitas, calculando a diferença entre pontos adjacentes, mas isso piora a razão sinal/ruído. O filtro de Savitzky-Golay infere a derivada após a estimação de polinômios locais para cada ponto. Como ele inclui uma etapa de suavização antes da derivação, a amplificação do ruído é reduzida, e, portanto, ele é o método de referência para melhores resultados. As derivadas são capazes de corrigir a linha de base dos sinais e também contribuem para a resolução de bandas com intensa sobreposição (Wang et al., 2022).

2.5.2 Análise exploratória

A análise exploratória fornece um panorama geral dos dados. Sem a necessidade de formulação de hipóteses, é possível observar semelhanças e diferenças nos dados, identificar agrupamentos e *outliers*, e encontrar relações entre variáveis e características que descrevem o sistema (Peris-Díaz and Krężel, 2021). A técnica mais utilizada é a Análise de Componentes Principais (PCA), a mais antiga das técnicas para análise multivariada. A ideia central da PCA é reduzir a dimensionalidade de um banco de dados formado por um grande número de variáveis correlacionadas, ao mesmo tempo em que retém ao máximo a variabilidade presente nos dados (Jolliffe, 2002). Para isso, a PCA extrai novas variáveis, chamadas de componentes principais, por meio de combinações lineares das variáveis originais. As componentes principais não apresentam correlação

entre si e são ordenadas de forma que as primeiras concentram a maior parte da variância de todas as variáveis originais. Matematicamente, a matriz de dados originais é decomposta em uma matriz de *scores* e uma matriz de *loadings* conforme a Equação 2.16:

$$X = TP' + E \quad (2.16)$$

onde X são os dados originais, T são os *scores*, P são os *loadings*, e E são os resíduos.

Os *scores* permitem encontrar padrões nas amostras e os *loadings* fornecem o peso que as variáveis possuem nesses padrões.

2.5.3 Modelagem preditiva

A modelagem preditiva possui o objetivo de construir um modelo matemático capaz de realizar previsões em dados novos (Peris-Díaz and Krežel, 2021). Dependendo do tipo de variável que se deseja prever, categórica ou contínua, o problema pode ser considerado como classificação ou regressão, respectivamente. A técnica mais utilizada para regressão na quimiometria é a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), também conhecida como projeção a estruturas latentes. Ela obteve grande aceitação na quimiometria devido à habilidade em lidar com muitas variáveis ruidosas, incompletas e colineares (Wold et al., 2001). A PLS modela a relação linear entre uma matriz de entrada, X , e uma matriz de saída, Y , e torna possível prever variáveis em Y a partir de variáveis em X . Assim como a PCA, a PLS extrai novas variáveis, chamadas de variáveis latentes, a partir das variáveis originais, mas o faz com base tanto em X quanto em Y . As variáveis latentes são sequencialmente calculadas de forma a concentrarem a maior parte da correlação entre X e Y (Dunn, 2022). A Figura 2.14 ilustra a decomposição das matrizes X (N observações \times K variáveis) e Y (N observações e M variáveis) para a extração de A variáveis latentes.

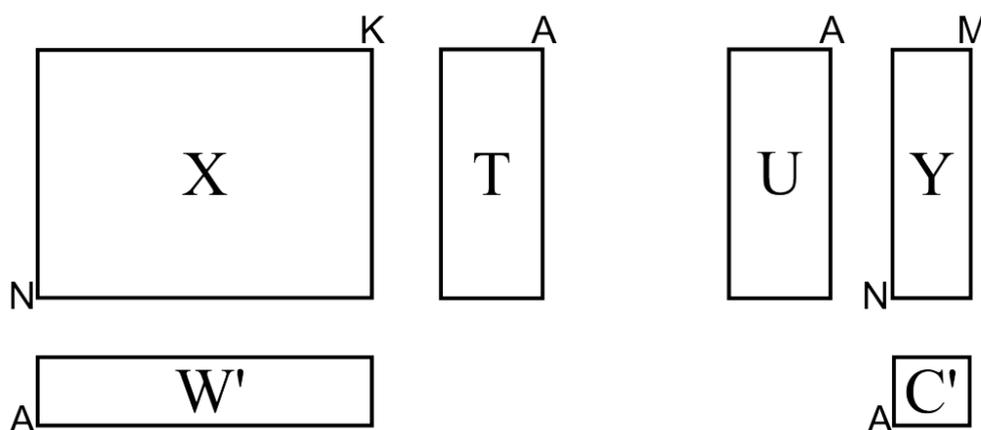


Figura 2.14. Decomposição das matrizes X e Y na regressão PLS.

Fonte: Dunn (2022).

Matematicamente, são extraídas duas matrizes de scores, T e U, de uma maneira que elas apresentem máxima covariância. Também são obtidas duas matrizes de loadings, W e C, conforme as Equações 2.17 e 2.18:

$$X = TW' + E \quad (2.17)$$

$$Y = UC' + F \quad (2.18)$$

Apesar do algoritmo de PLS dominar a área de regressão na quimiometria, outros algoritmos estão adquirindo uma importância crescente nos últimos anos, destacadamente as máquinas de vetores de suporte (SVM) e as redes neurais artificiais (ANN) (Wang et al., 2022). Tais algoritmos são especialmente úteis na modelagem de problemas não-lineares.

O desenvolvimento de modelos preditivos segue os passos de treinamento, validação e teste (Velidandi et al., 2023). No treinamento, o algoritmo é exposto a um banco de dados com entradas e saídas e aprende a realizar as predições ao reconhecer os padrões de relação entre as variáveis de entrada e as variáveis de saída. Na validação, os hiperparâmetros do algoritmo são ajustados para atingir o desempenho preditivo ótimo para o problema. Como exemplos de hiperparâmetros, estão o número de variáveis latentes na PLS e o número de camadas e neurônios na ANN. No teste, o algoritmo realiza predições com as entradas de um banco de dados novo e elas são comparadas com as saídas reais para verificar o desempenho. Esses passos atuam juntos para que os modelos sejam capazes de generalização, isto é, aplicar adequadamente o que foi aprendido em situações novas.

As principais métricas para verificar o desempenho de modelos de regressão são o coeficiente de determinação R^2 e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) (Xiaobo et al., 2010). Elas são calculadas respectivamente pelas Equações 2.19 e 2.20:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\bar{y} - y_i)^2} \quad (2.19)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (2.20)$$

onde N é a quantidade de amostras, \hat{y}_i são os valores preditos, y_i são os valores reais, e \bar{y} é a média dos valores reais.

2.5.4 Seleção de variáveis

PCA e PLS são técnicas de extração ou projeção de variáveis, uma das maneiras de tratar o grande número de variáveis que são coletadas em dados de química analítica. A outra maneira é a seleção de variáveis (Xiaobo et al., 2010). Técnicas de projeção de variáveis reduzem o impacto dos problemas de ruído, colinearidade e sobreposição de bandas espectrais, mas não o eliminam totalmente. A influência de variáveis com

informações irrelevantes pode comprometer as calibrações. Além disso, há a dificuldade de interpretação direta das variáveis projetadas. Técnicas de seleção de variáveis são baseadas em escolher um conjunto menor de variáveis originais para resolução do problema. O objetivo dos procedimentos de seleção é identificar um conjunto de variáveis que possui o menor erro em modelos para realizar determinações quantitativas ou discriminar diferentes características em amostras.

A seleção de variáveis é capaz de aumentar a capacidade preditiva e reduzir a complexidade dos modelos, especialmente para os casos com baixo número de amostras. Se o banco de dados é grande o suficiente, a calibração multivariada via PLS é capaz de fornecer resultados ótimos em performance preditiva mesmo sem seleção de variáveis (Wang et al., 2022). Especialistas atualmente se concentram em aplicar a seleção de variáveis para resolver o problema da falta de um número maior de amostras, resultando em pouca performance preditiva de modelos, ou para projetar instrumentos simplificados para medição, que necessitem da coleta de um conjunto mínimo de sinais para atingir um bom desempenho.

De acordo com a classificação adotada na aprendizagem de máquina, técnicas de seleção de variáveis podem ser classificadas da seguinte maneira (Pes, 2020):

- Técnicas “filter”: consistem em avaliar as variáveis como um pré-processamento, sem interagir com o algoritmo utilizado para a calibração dos modelos. A avaliação é normalmente realizada segundo um critério estatístico que mede a correlação com a variável a ser predita, como ANOVA (Pierce et al., 2005) e coeficiente de Pearson (Gong et al., 2024). Além disso, uma técnica particularmente relevante na quimiometria é o algoritmo de projeções sucessivas (SPA), que filtra um conjunto de variáveis com mínima colinearidade (Araújo et al., 2001).
- Técnicas “wrapper”: buscam a combinação de variáveis com capacidade preditiva otimizada ao avaliar diretamente o desempenho dos modelos construídos com as combinações candidatas. A técnica conceitualmente mais simples consiste em avaliar todas as combinações possíveis por busca exaustiva, mas na maioria dos casos isso é impraticável. Logo, são utilizadas meta-heurísticas de busca e otimização como algoritmos genéticos (Niazi and Leardi, 2012) e colônia de formigas (Shamsipur et al., 2006).
- Técnicas “embedded”: se baseiam na capacidade intrínseca do próprio algoritmo de modelagem de atribuir pesos para as variáveis. A principal técnica é a regularização para restrição da complexidade dos modelos, como no caso das regressões Ridge e Lasso (Yang and Wen, 2018).

Pela importância da regressão PLS, foram desenvolvidas associações específicas do algoritmo com a seleção de intervalos contínuos nos dados, originando técnicas como PLS

com intervalo (iPLS), PLS com sinergismo de intervalo (SiPLS) e PLS com janela móvel (MWPLS) (Xiaobo et al., 2010).

Dentro do GIMSCOP estudos foram realizados na área de seleção de variáveis pensando na construção de sensores customizados. Ranzan et al. (2015) pesquisaram o MWPLS com modificações e a otimização por colônia de formigas para determinação de proteínas em farinha de trigo. Ranzan et al. (2020) hibridizaram a otimização por colônia de formigas e a busca tabu e aplicaram na determinação de enxofre em óleo diesel.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais, incluindo os equipamentos utilizados, e as metodologias computacionais para deconvolução de curvas de decomposição térmica e regressão de características pirolíticas. Os procedimentos experimentais adotados visam simular a pirólise em escala laboratorial para operacionalizar a pesquisa.

3.1 Materiais

Batatas-doces pertencentes a diferentes variedades foram coletadas em feiras e mercados localizados na cidade de Porto Alegre (Rio Grande do Sul, Brasil), entre setembro de 2022 e dezembro de 2023, em um total de 50 amostras. As amostras incluíram batatas-doces de casca rosa, branca, roxa e laranja. Para preparar as amostras, as batatas-doces foram descascadas utilizando um apetrecho manual. As cascas foram secas em uma estufa a 105 °C por aproximadamente 4 horas e, em seguida, foram moídas utilizando um triturador de alimentos. Cada amostra foi seca e moída separadamente; para a secagem, cada amostra foi colocada em um recipiente separado dentro da estufa; para a moagem, cada amostra foi colocada no triturador e, após retirada da casca moída, o triturador foi limpo antes de receber a próxima amostra. As amostras finais, pesando entre 10 g e 20 g, foram armazenadas cada uma em um tubo Falcon e estocadas em temperatura ambiente para experimentos posteriores.

3.2 Análises termogravimétricas

Os experimentos de TGA foram realizados em um analisador termogravimétrico (SDT Q600, TA Instruments). De cada amostra foi coletada uma alíquota de aproximadamente 10 mg para realizar a TGA. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de 10 °C/min. Para garantir um ambiente livre de oxigênio representativo da pirólise, nitrogênio foi utilizado como gás de arraste com uma vazão de

100 mL/min. O equipamento computou dados termogravimétricos (%) e termogravimétricos derivados (%/°C).

3.3 Análises espectroscópicas

Espectros NIR foram coletados com um espectrômetro de bancada (Frontier, Perkin Elmer) e um espectrômetro portátil (MyNIR, Spectral Solutions).

Para coletas com o espectrômetro de bancada, de cada amostra foi retirada uma alíquota de aproximadamente 10 mg. Para cada alíquota foram medidas as reflectâncias médias de 16 varreduras na faixa de comprimentos de onda de 7800 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} .

Nas coletas com o espectrômetro portátil, para cada amostra foram feitas 5 medições em uma alíquota de cerca de 5 g, da seguinte maneira: uma medição era feita, após isso a amostra era misturada, e então outra medição era feita, após isso a amostra era novamente misturada, e assim sucessivamente até obter 5 medições. Cada medição consiste nas reflectâncias médias de 32 varreduras na faixa de comprimentos de onda de 900 nm a 1700 nm, com resolução de cerca de 4 nm. O espectro característico de cada amostra é dado pela média das 5 medições coletadas na amostra heterogênea.

3.4 Deconvolução

O estudo da deconvolução das curvas de DTG foi realizado com as 21 primeiras amostras coletadas, entre setembro e novembro de 2022. As implementações foram realizadas na linguagem Python (versão 3.8.1), com utilização de funções do pacote SciPy (versão 1.8.1) e do pacote Lmfit (versão 1.0.0). Os dados computados pelo analisador termogravimétrico possuem um número de variáveis alto, entre 9000 e 10000, o que acaba resultando em um custo computacional alto para os cálculos matemáticos. Devido a isso, foi realizada uma interpolação linear, determinando para todas amostras os valores termogravimétricos para as temperaturas entre 40 °C e 790 °C com passo de 1 °C (40 °C , 41 °C , 42 °C , ..., 788 °C , 789 °C , 790 °C). Dessa forma, amostras com 751 valores foram utilizadas para o processamento matemático.

3.4.1 Identificação dos picos

Para identificar o número e a localização dos picos sobrepostos em cada amostra, uma análise foi realizada utilizando a primeira e a segunda derivadas das curvas de DTG, conforme ilustrado na Figura 3.1. A análise segue os passos descritos abaixo:

- a primeira derivada da DTG, referida como 1DTG, é calculada pelo algoritmo de Savitzky-Golay (Figura 3.1b);
- os valores absolutos de 1DTG são calculados (Figura 3.1c);
- os mínimos locais para os valores absolutos são identificados (Figura 3.1c);
- a segunda derivada da DTG, referida como 2DTG, é calculada pelo algoritmo de Savitzky-Golay (Figura 3.1d);

- os mínimos locais identificados com valores de 2DTG abaixo de um limite especificado são caracterizados como picos sobrepostos (Figura 3.1d).

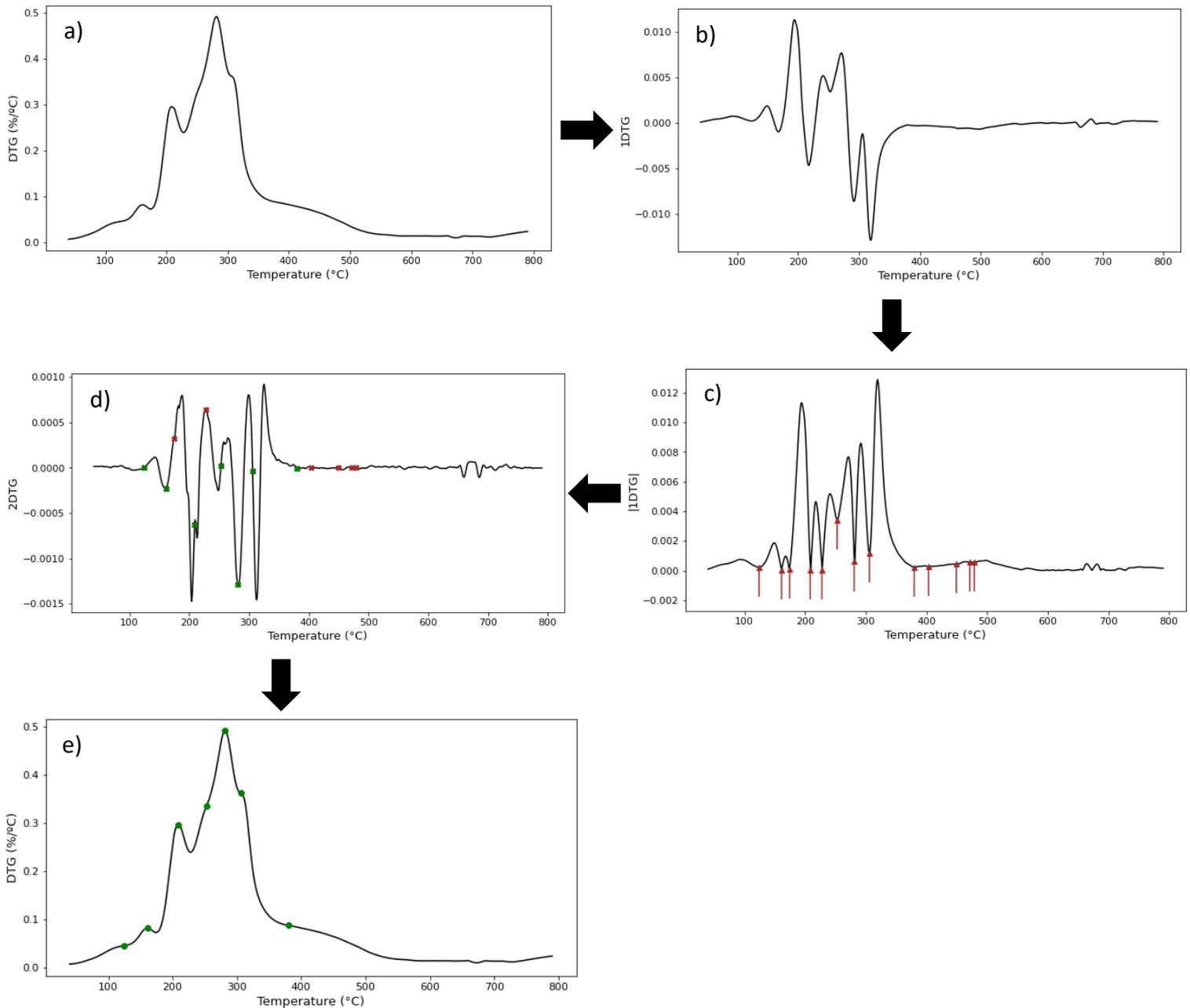


Figura 3.1. Aplicação da primeira e segunda derivadas para identificação de picos em uma curva de DTG. (a) Sinal da DTG; (b) Primeira derivada; (c) Valores absolutos da primeira derivada com mínimos locais identificados; (d) Segunda derivada com localização dos picos identificados (os pontos verdes são atribuídos a picos sobrepostos, e os pontos vermelhos são atribuídos a vales); (e) DTG com picos identificados.

A lógica envolvida neste método consiste na observação de que quando há um pico (ou um vale) de um componente, o valor absoluto da primeira derivada cai para um mínimo local. Ao identificar esses mínimos locais, resultados de identificação inicial podem ser obtidos. Para discernir se esses pontos identificados correspondem a picos ou vales, o critério da segunda derivada é aplicado: valores positivos caracterizam vales, valores negativos caracterizam picos e, em sinais com sobreposição intensa, um valor próximo de zero representa um “shoulder”, que também é um componente. Portanto, resultados com valores abaixo de um pequeno limite, abrangendo valores negativos e próximos de zero, são atribuídos a componentes. O limite foi especificado como a mediana dos valores absolutos de 2DTG. Antes da identificação de picos, as curvas de DTG foram suavizadas com um filtro de Savitzky-Golay (29 pontos, polinômio de segunda ordem).

3.4.2 Separação dos componentes

A deconvolução é esquematizada como um problema de otimização, em que uma soma de P funções, sendo P o número de picos identificados, deve ser ajustada à curva do sinal. A função de distribuição de probabilidade Lorentziana foi empregada como a função em formato de pico. A expressão para a função Lorentziana é dada pela Equação 3.1, segundo a implementação da classe *LorentzianModel* do pacote *Lmfit*,

$$L(x; A, \mu, \sigma) = \frac{A}{\pi} \left[\frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \right] \quad (3.1)$$

onde x é a variável independente e A (amplitude), μ (centro) e σ (meia largura a meia altura) são os parâmetros de formato. A Figura 3.2 ilustra o formato da função.

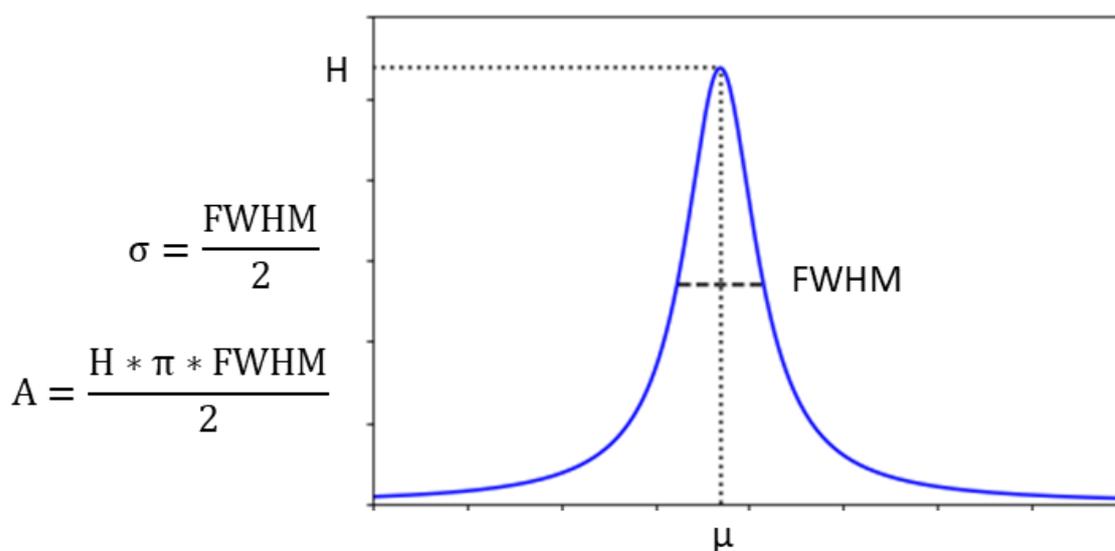


Figura 3.2. Parâmetros da função Lorentziana.

As localizações dos picos identificados foram utilizadas para inicializar o parâmetro μ . O algoritmo de Levenberg-Marquadt foi empregado para resolver o problema de otimização, minimizando a função objetivo dada pela Equação 3.2, isto é,

$$f(x; A, \mu, \sigma) = \sum_{i=1}^N \left(x_i - \sum_{j=1}^P L(x_i; A_j, \mu_j, \sigma_j) \right)^2 \quad (3.2)$$

onde N é o número de variáveis independentes, e P é o número de picos.

Após serem determinadas as curvas individuais para cada pico, essas curvas foram somadas em uma única curva reconstruída para análise estatística. O ajuste entre a curva gerada pela deconvolução e a curva experimental de DTG foi verificado para cada amostra por meio do cálculo do R^2 e do RMSE.

3.5 Características pirolíticas

O estudo da regressão de características pirolíticas foi realizado com todas as 50 amostras coletadas. As seguintes características foram calculadas a partir dos dados dos experimentos de TGA: M_{res} , T_{offset} , CPI , Q_{al} , Q_{as} , Q_p . M_{res} é dada diretamente pela porcentagem ao término do experimento de TGA. T_{offset} é determinada como a temperatura após o pico da pirólise a partir da qual se atinge 1% de taxa de perda de massa. CPI é calculado pela Equação 2.15. Por fim, Q_{al} , Q_{as} e Q_p se referem às áreas sob a curva para os principais pseudo-componentes que modelam a pirólise das cascas de batata doce. As áreas foram computadas após a resolução dos picos pela deconvolução das curvas de DTG pelo método de integração numérica do trapézio.

Q_{al} se refere ao pseudo-componente *active labile*, correlacionado com as concentrações de pectina e de hemicelulose, compostos termolábeis que sofrem decomposição no início da fase ativa da pirólise. Q_{as} se refere ao pseudo-componente *active stable*, correlacionado com as concentrações de amido e de celulose, compostos termoestáveis que sofrem decomposição no fim da fase ativa da pirólise. Q_p se refere ao pseudo-componente *passive*, correlacionado com as concentrações de proteína e de lignina, compostos que sofrem decomposição na fase passiva da pirólise. Considerando as temperaturas aproximadas para os picos de cada um desses compostos, o cálculo das áreas é dado por:

$$Q_{al} = \text{área do pico em torno de } 210^{\circ}\text{C} + \text{área do pico em torno de } 240^{\circ}\text{C}$$

$$Q_{as} = \text{área do pico em torno de } 280^{\circ}\text{C} + \text{área do pico em torno de } 310^{\circ}\text{C}$$

$$Q_p = \text{área do pico em torno de } 410^{\circ}\text{C}$$

A Figura 3.3 ilustra a aquisição dos dados para as características pirolíticas.

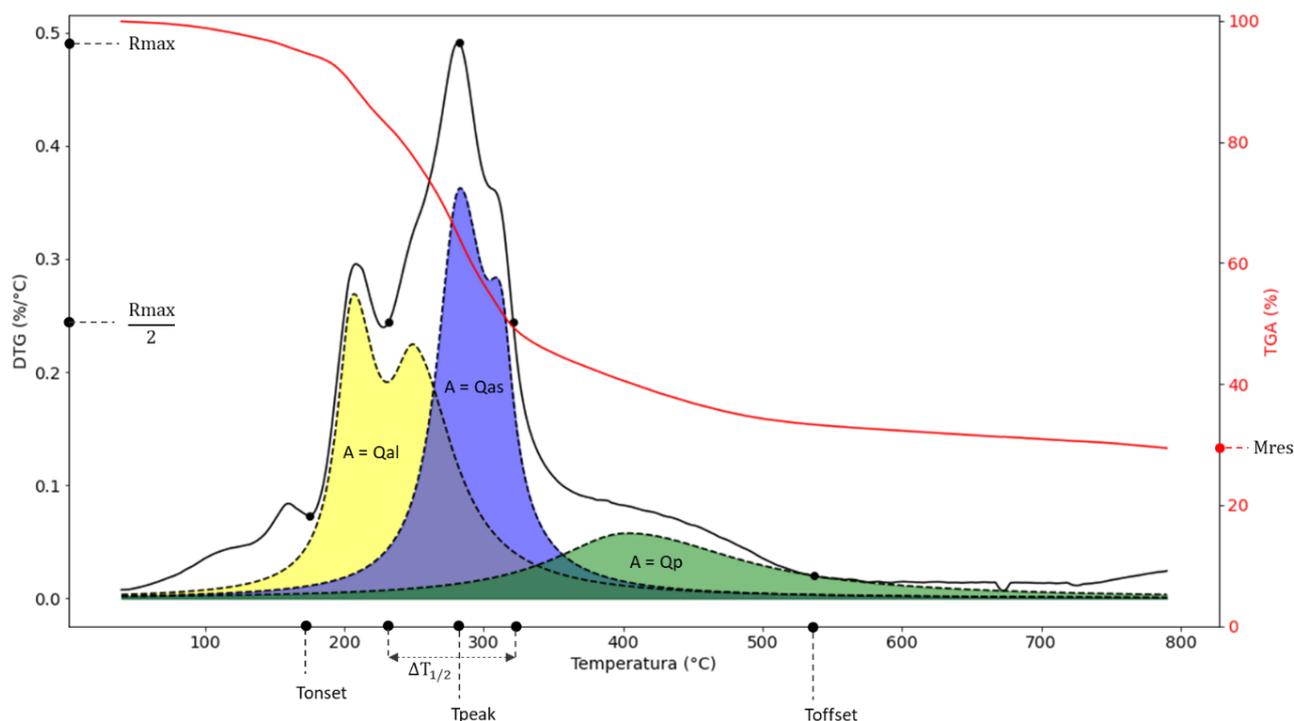


Figura 3.3. Extração de dados de TGA para cálculo de características pirolíticas.

As características pirolíticas foram utilizadas como valores de referência para a construção dos modelos preditivos.

3.6 Modelagem quimiométrica

Os procedimentos quimiométricos foram realizados na linguagem Python (versão 3.8.1), com utilização de funções do pacote Scikit-learn (versão 0.22). Um fluxograma geral da modelagem é esquematizado na Figura 3.4.

As amostras foram divididas deixando 70% para treinamento e 30% para teste. A divisão foi feita pelo método k-rank (Santos et al., 2019). O pré-processamento dos espectros foi feito com o método de SNV.

Modelos de regressão foram avaliados seguindo duas abordagens distintas, sem seleção e com seleção de variáveis. Os modelos sem seleção foram construídos com o algoritmo de PLS, enquanto que os modelos com seleção foram construídos com o algoritmo de MWPLS (Okazaki, 2012).

A otimização do número de variáveis latentes (para as regressões PLS) e das variáveis selecionadas (para a seleção de variáveis) foi realizada por validação cruzada pelo método k-fold, com 3 divisões. A avaliação final é baseada nas métricas de R^2 e RMSE, com o apoio das recomendações dadas por Williams et al. (2003) para o R^2 : valores abaixo de 0,50 indicam correlação baixa; valores entre 0,50 e 0,65 indicam modelos para triagem grosseira; valores entre 0,66 e 0,81 indicam modelos para triagem e aplicações aproximadas; valores entre 0,82 e 0,90 indicam modelos que podem ser utilizados para a maioria das aplicações; valores acima de 0,90 indicam modelos que podem ser utilizados para as mais diversas aplicações, inclusive garantia da qualidade.

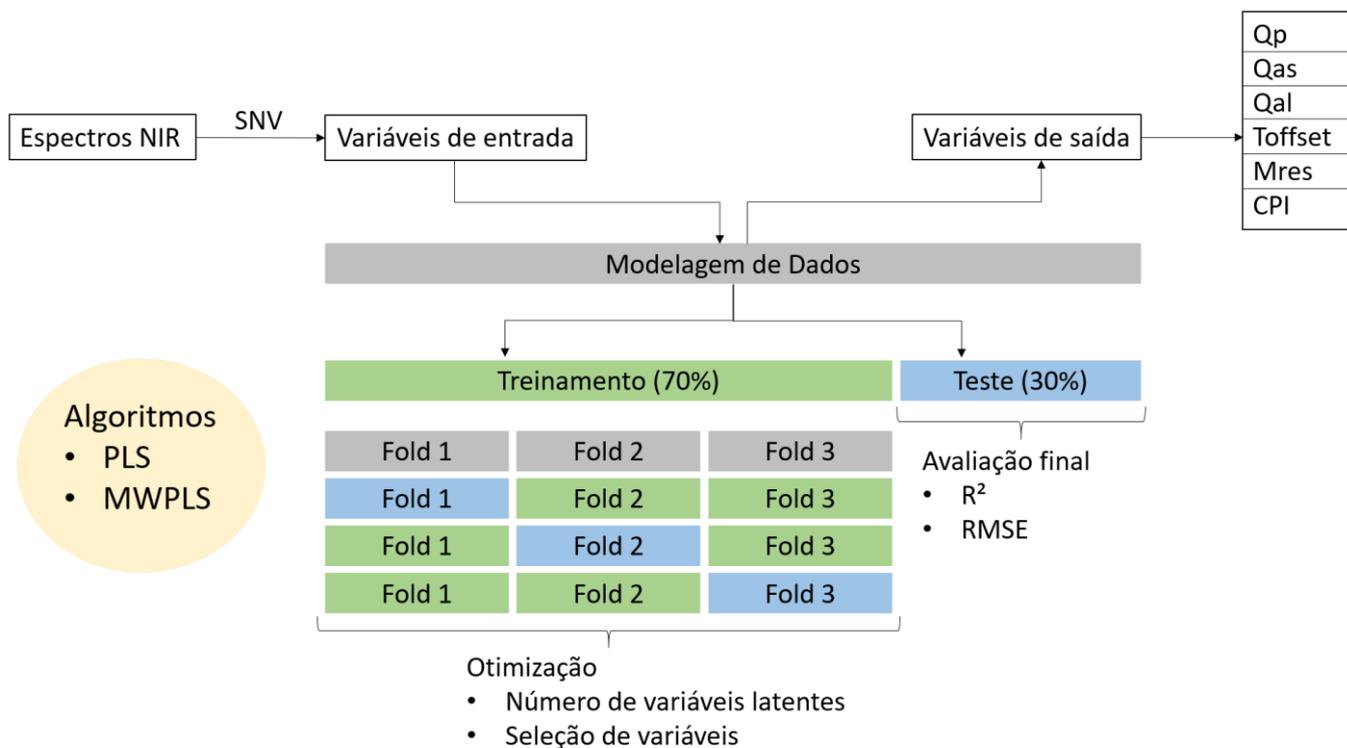


Figura 3.4. Fluxograma geral da modelagem quimiométrica para regressão das características pirolíticas.

O método de MWPLS, ilustrado na Figura 3.5, busca por regiões espectrais informativas ao construir uma série de regressões PLS para intervalos segmentados por uma janela móvel ao longo dos espectros completos. Considerando n comprimentos de onda no conjunto completo e uma janela móvel de tamanho h , são construídas $n - h + 1$ regressões, cada uma com um subconjunto de comprimentos de onda dado pela janela móvel. Para a regressão $i = 1$, a janela móvel se posiciona no subconjunto entre os comprimentos de onda $i = 1$ e $i = h + 2$; em seguida, para a regressão $i = 2$, a janela móvel se desloca até o subconjunto entre os comprimentos de onda $i = 2$ e $i = h + 3$; e assim sucessivamente até a regressão $i = n - h + 1$. As regiões relevantes são localizadas pelos menores erros de predição, metrificados com o RMSE. Para a predição das características pirolíticas, foram definidos $h = 150$ para o equipamento de bancada e $h = 10$ para o equipamento portátil, considerando as diferenças de faixa e resolução.

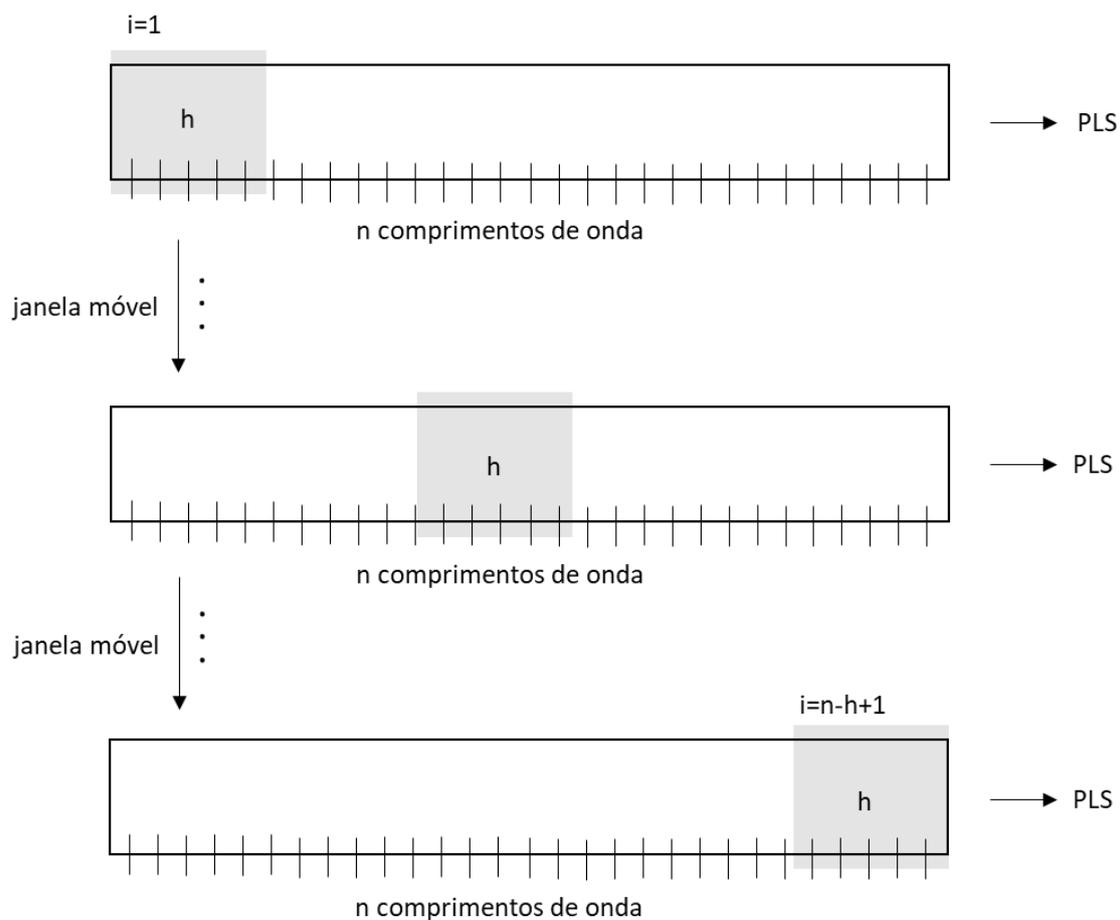


Figura 3.5. Procedimento do método de MWPLS. A janela móvel de tamanho h define um subconjunto de comprimentos de onda entre as posições i e $i+h+1$, utilizado para construir o modelo PLS de número i (no total, $n-h+1$ modelos são construídos).

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, inicialmente são apresentados os resultados da deconvolução e sua interpretação (com as 21 primeiras amostras coletadas), e a seguir são discutidas as características pirolíticas extraídas da TGA e a sua determinação a partir de espectros NIR (com todas as 50 amostras coletadas).

4.1 Modelagem da pirólise via deconvolução aplicada na TGA

A Figura 4.1 exibe as curvas de TG e DTG para algumas das amostras coletadas (dados para todas as amostras podem ser encontrados no Apêndice 1). Pode-se observar que a pirólise de cascas de batata-doce pode ser esquematicamente dividida em três estágios. No estágio 1, da temperatura ambiente até aproximadamente 180 °C, ocorre uma modesta perda de massa (entre 4 % e 11 %) devido à evaporação de água e extrativos, compostos de baixa massa molar. No estágio 2, acontece uma alta perda de massa (entre 39 % e 54 %), caracterizando a fase ativa da pirólise que é dominada pela desvolatilização. No estágio 3, em temperaturas acima de 340 °C, uma perda de massa menor (entre 14 % e 19 %) é causada pela decomposição lenta da matéria carbonácea em uma faixa de temperatura ampla, típica da fase passiva da pirólise (Nawaz and Kumar, 2023).

Estudos sobre a pirólise de biomassas frequentemente descrevem o processo como um esquema de reações paralelas, modelando os sinais como a soma de três curvas independentes que representam a decomposição de hemicelulose, celulose e lignina. Alguns estudos também incluem uma curva para a desidratação, mas a maioria considera apenas a faixa de temperatura para as fases ativa e passiva da pirólise (Anca-Couce et al., 2014). No entanto, com base nos resultados de DTG para cascas de batata-doce mostrados na Figura 4.1, fica claro que esse material se desvia do perfil térmico padrão das biomassas lignocelulósicas. Mais de dois picos na região da fase ativa da pirólise evidenciam essa divergência (Figura 4.1a e 4.1b), indicando uma decomposição térmica mais complexa para as cascas de batata-doce. Essa complexidade justifica a aplicação de um método mais adequado para a identificação de picos nas curvas de DTG.

No perfil térmico padrão, espera-se que a fase ativa contenha um pico com um ombro (Figura 4.1c), representando a desvolatilização da porção holocelulósica; portanto, a identificação de picos é realizada com base em um método específico exclusivamente para hemicelulose e celulose (Fonseca et al., 2022). O método descrito neste trabalho não é restrito por qualquer número predeterminado de componentes, permitindo que a deconvolução seja realizada independentemente do número de picos sobrepostos. Essa flexibilidade é relevante para capturar características térmicas únicas.

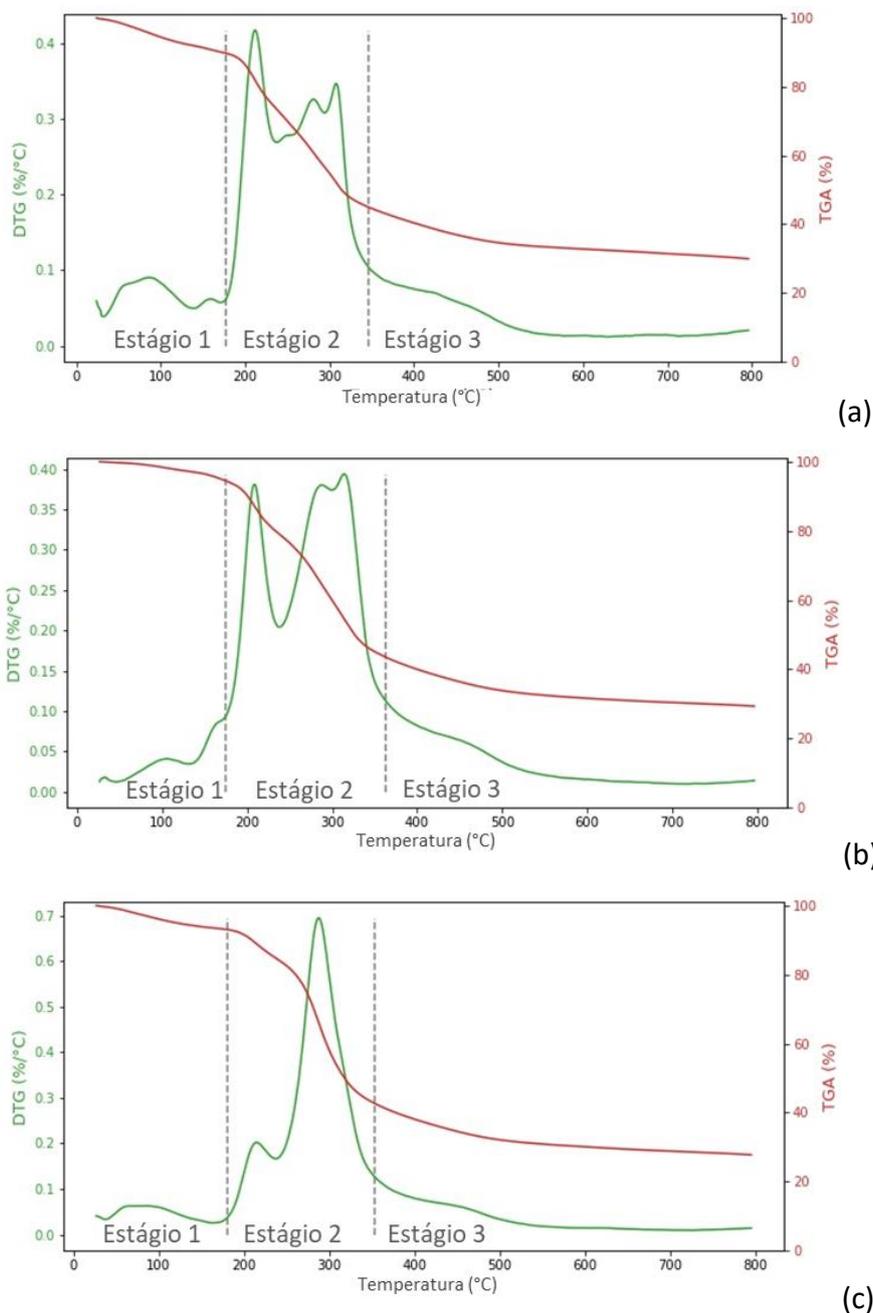


Figura 4.1. Perfis de TG e DTG para amostras de casca de batata-doce. As linhas tracejadas separam os estágios 1 (desidratação), 2 (pirólise ativa) e 3 (pirólise passiva). (a) Casca branca. (b) Casca rosa. (c) Casca roxa. Cada gráfico representa uma amostra de determinada coloração, não uma média.

A Figura 4.2 mostra o desempenho da deconvolução para algumas amostras (resultados para todas as amostras também podem ser encontrados no Apêndice 1).

Foram obtidos valores de R^2 superiores a 0,98 e valores de RMSE abaixo de 0,02, demonstrando a concordância entre as curvas experimentais e reconstruídas.

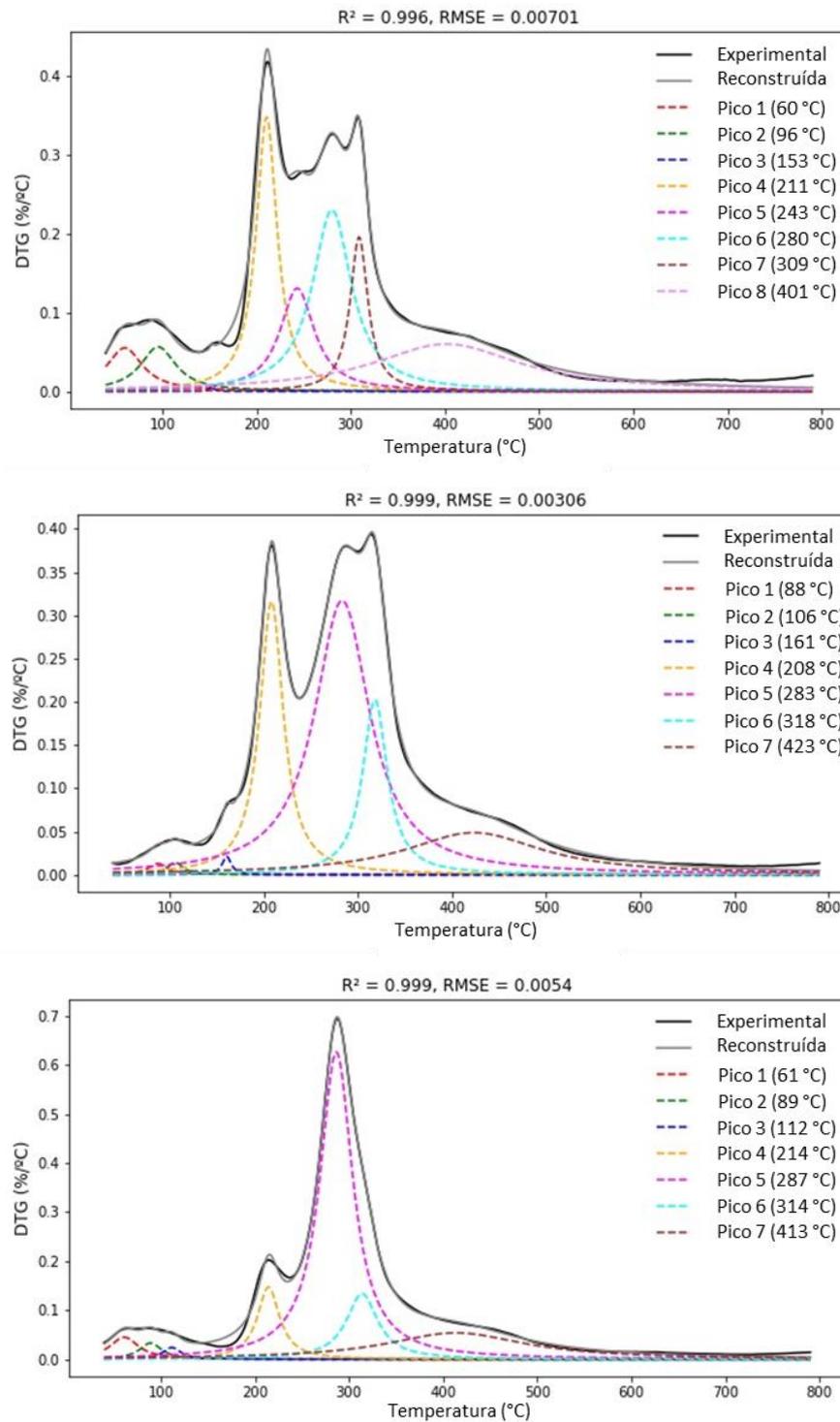


Figura 4.2. Resultados de deconvolução para amostras de casca de batata-doce, com a curva de DTG experimental (preto), os picos resolvidos (coloridos) e a curva reconstruída a partir dos picos (cinza). As amostras são as mesmas da Figura 4.1.

A função Lorentziana já se mostrou eficaz para a deconvolução aplicada a materiais complexos e variáveis como o lodo de esgoto, revelando etapas de reação correspondentes a matéria volátil, células microbianas, proteínas, substâncias inorgânicas e carvão (Yang and Jiang, 2009). É reconhecido que funções com perfil simétrico como a função Lorentziana podem não ser a escolha ótima para ajustar curvas cinéticas e funções assimétricas são mais adequadas para esse propósito (Perejón et al., 2011). Neste trabalho, a função Lorentziana proporcionou uma boa solução para o problema de otimização.

Testes foram realizados com as classes *LorentzianModel* e *SplitLorentzianModel* do pacote Lmfit da linguagem Python, sendo que a segunda tem caráter assimétrico. No entanto, quando a assimetria é introduzida, os resultados não são satisfatórios, provavelmente devido à presença de mínimos locais durante a otimização (resultados podem ser encontrados no Apêndice 2). De qualquer forma, a metodologia proposta neste trabalho é genérica e pode ser aplicada com qualquer função em forma de pico. De acordo com recomendações da ICTAC (Vyazovkin et al., 2020), quando a deconvolução oferece uma separação adequada das etapas individuais de reação, os resultados servem como valores iniciais confiáveis para uma análise cinética com significado físico-químico.

Com base nos resultados da deconvolução foi possível calcular a área para cada curva e os valores foram compilados na Tabela 4.1. Essas áreas podem ser correlacionadas com as quantidades de cada componente químico correspondente, como comprovado por estudos que demonstram a capacidade da deconvolução para a determinação quantitativa de compostos em biomassas lignocelulósicas (Rego et al., 2019).

O número diversificado de picos revela a variabilidade inerente das cascas de batata-doce e o impacto na cinética da pirólise. Três picos não apenas estão sempre presentes, mas também representam os componentes mais abundantes: o pico próximo a 210 °C, com valores médios de área (5 a 20 u.a.) e baixa largura (faixa de temperatura menor que 200 °C); o pico próximo a 280 °C, com valores altos de área (acima de 20 u.a.) e baixa largura (faixa de temperatura menor que 200 °C); e o pico próximo a 410 °C, com valores médios de área (5 a 20 u.a.) e alta largura (faixa de temperatura maior que 300 °C). Além disso, outros picos podem ser observados em algumas amostras: um pico em torno de 240 °C e outro em torno de 310 °C, ambos com valores médios de área (5 a 20 u.a.); e, com valores baixos de área (abaixo de 5 u.a.), um ou dois picos em torno de 150 °C, um pico em torno de 350 °C, e um, dois ou três picos antes de 125 °C.

Os picos identificados podem ser atribuídos a diferentes componentes nas cascas de batata-doce. Embora os valores de composição variem devido a fatores como cultivar, método de descascamento e presença de sujidades (Dako et al., 2016; Mei et al., 2010), sabe-se que as cascas de batata-doce contêm, além de hemicelulose, celulose e lignina, outros constituintes como amido, pectina, açúcares e proteínas (com conteúdo negligenciável em gordura) (Lund and Smoot, 1982; Pagana et al., 2014; Zhu et al., 2023).

Tabela 4.1. Áreas dos picos obtidos pela deconvolução.

Amostra	Picos e Áreas									
1	51°C: 2,18	90°C: 2,71	151°C: 0,02		209°C: 10,56	243°C: 9,80	279°C: 5,83	308°C: 10,56		393°C: 24,07
2		104°C: 7,19	154°C: 0,39	188°C: 0,01	206°C: 7,30	248°C: 12,14	282°C: 18,43	308°C: 7,69		411°C: 16,13
3	61°C: 1,98	89°C: 1,33	112°C: 0,81		214°C: 6,36		287°C: 39,95	314°C: 8,15		413°C: 12,84
4	60°C: 2,88	96°C: 3,51	153°C: 0,05		211°C: 14,31	243°C: 8,59	280°C: 17,25	309°C: 6,85		401°C: 15,09
5	57°C: 3,08	99°C: 4,88			214°C: 8,84		277°C: 32,43	320°C: 7,79		409°C: 15,40
6	81°C: 1,62		123°C: 1,36	150°C: 0,73	208 °C: 6,12	243°C: 11,45	282°C: 25,57	306°C: 4,62		403°C: 16,61
7		107°C: 4,07	151°C: 1,01	164°C: 0,74	208°C: 11,82	255°C: 11,27	280°C: 16,66	313°C: 8,37		405°C: 15,72
8		116°C: 1,22	156°C: 0,84		208°C: 9,33	248°C: 11,64	282°C: 25,56	312°C: 5,49		406°C: 15,61
9		89°C: 0,87	111°C: 1,21	158°C: 1,01	209°C: 13,00		280°C: 35,41	321°C: 6,59		412°C: 12,94
10	88°C: 0,45	106°C: 0,41		161°C: 0,37	208°C: 14,61		283°C: 32,94	318°C: 9,77		423°C: 11,49
11	84°C: 1,40	116°C: 0,79	145°C: 0,23		206°C: 14,17	243°C: 8,88	283°C: 19,80	311°C: 7,06		410°C: 14,95
12	71°C: 5,51			156°C: 0,01	208°C: 10,55	239°C: 8,08	278°C: 20,63	305°C: 9,73	340°C: 0,01	412°C: 13,46
13	59°C: 2,90	96°C: 2,12		159°C: 0,01	224°C: 3,73	252°C: 13,92	302°C: 26,79			410°C: 17,43
14		112°C: 0,23		154°C: 0,21	208°C: 14,13		283°C: 30,57	324°C: 4,99		409°C: 18,13
15		103°C: 0,01		156°C: 1,60	204°C: 15,40		279°C: 24,65	317°C: 9,51		419°C: 16,36
16	62°C: 0,40	110°C: 1,21		157°C: 0,58	205°C: 11,55		286°C: 34,56	323°C: 2,97	355°C: 0,78	417°C: 14,17
17		110°C: 1,45			209°C: 10,14		288°C: 42,04	323°C: 3,60		417°C: 14,56
18	83°C: 1,44		117°C: 1,06	150°C: 0,01	217°C: 5,89		291°C: 40,87	321°C: 11,64		423°C: 13,62
19		101°C: 0,73	124°C: 0,53	156°C: 0,21	213°C: 9,85		288°C: 44,12	317°C: 2,22		416°C: 13,60
20	92°C: 0,31	115°C: 0,22	132°C: 0,14	147°C: 0,11	212°C: 8,69		279°C: 40,68	313°C: 6,13		429°C: 13,84
21	83°C: 0,73	113°C: 0,37	133°C: 0,22	156°C: 0,01	213°C: 6,19		284°C: 39,08	316°C: 6,67	353°C: 0,85	417°C: 16,14

De acordo com um estudo realizado com componentes puros, a perda de massa para hemicelulose, celulose e lignina ocorre nas faixas de 220-315 °C, 315-400 °C e 160-900 °C, respectivamente (Yang et al., 2007). Este estudo estabeleceu o comportamento térmico padrão dos componentes lignocelulósicos. A hemicelulose apresenta uma estabilidade térmica baixa devido à sua estrutura amorfa e ramificada, que é suscetível à degradação em menores temperaturas. A celulose, por outro lado, é caracterizada por ser um polímero longo e bem ordenado sem ramificações, uma estrutura que proporciona maior estabilidade térmica. A lignina, um polímero rico em anéis aromáticos, possui ligações químicas cruzadas que requerem alta energia para serem quebradas, resultando em uma degradação lenta que avança para temperaturas mais altas. Em relação a outros compostos, a pectina se decompõe em 180-300 °C (Aburto et al., 2015), o amido se decompõe em 285-350 °C (Liu et al., 2019), e os açúcares, sendo compostos voláteis leves, degradam-se em 120-190 °C (Wang et al., 2015).

Variações ocorrem devido a diferentes composições ao analisar a pirólise de componentes em biomassas e não em estado puro. Estudos sobre a cinética da pirólise têm sido concentrados principalmente em biomassas lenhosas e herbáceas, compostas por hemicelulose, celulose, lignina e umidade, com poucos extrativos. Em um estudo com cinco matérias-primas (madeira de pinheiro, caule de samambaia, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar, caule de juta), as temperaturas de pico atribuídas aos componentes hemicelulose, celulose e lignina variaram entre 276-305 °C, 321-351 °C e 380-408 °C, respectivamente (Chen et al., 2015). No entanto, foi demonstrado que o teor de extrativos influencia o comportamento da pirólise, como evidenciado ao comparar cascas de alimentos com madeira (Arenas et al., 2019).

Um estudo avaliou a pirólise de cascas de batata e laranja, e as temperaturas de pico durante a pirólise ativa foram encontradas em 208 °C e 338 °C para casca de laranja e 290 °C para casca de batata (Açikalın, 2022). O pico de 290 °C é mais baixo do que os picos de celulose comuns para matérias-primas mais tradicionais, e o mesmo vale para o pico de 208 °C em comparação com os picos característicos de hemicelulose. A casca de laranja contém pectina, enquanto a casca de batata contém amido, o que explica essas diferenças. Assim, o pico de 208 °C foi atribuído a hemicelulose e pectina, e o pico de 290 °C foi atribuído a celulose e amido. Além disso, um estudo envolvendo resíduos do cultivo de batata encontrou temperaturas de pico localizadas em 245 °C, 299 °C e 322 °C, associadas aos pares hemicelulose-pectina, celulose-amido e lignina-proteína, respectivamente (Branca and Di Blasi, 2023).

Com base nessas considerações, os primeiros picos nos resultados deste trabalho, ocorrendo antes de 125 °C, podem ser atribuídos à remoção da umidade de equilíbrio, que se refere à água fisicamente adsorvida, envolvida em ligações de hidrogênio com a fração sólida. Mesmo com o pré-tratamento com secagem em estufa, as amostras apresentaram essa umidade. O número de picos varia nesta região, indicando ligações com múltiplos grupamentos químicos. Picos próximos a 150 °C estão associados a açúcares livres como sacarose, glicose, frutose e maltose, que são predominantes nas raízes de batata-doce (Wang et al., 2016). Picos em torno de 210 °C e 240 °C estão ligados à decomposição de hemicelulose e pectina. Picos em torno de 280 °C e 310 °C estão

relacionados à decomposição de celulose e amido. Comparando ambos os grupos em termos de área, é estimado que o conteúdo de celulose e amido é maior do que o de hemicelulose e pectina, uma estimativa apoiada por estudos de composição química em cascas de batata-doce (Zhu et al., 2023). Finalmente, o pico próximo a 410 °C é atribuído à lignina. Dada a faixa de temperatura mais ampla para a lignina, o pico exibe um perfil de cauda.

A Figura 4.3 esquematiza o modelo de decomposição térmica para as cascas de batata-doce, baseado na teoria de Branca e Di Blasi (2023) e nos dados aqui obtidos e analisados. São introduzidos quatro pseudo-componentes com sete reações para descrever a pirólise: *extractive*, com reações para evaporação de umidade e açúcares antes das fases ativa e passiva; *active-labile*, com sobreposição de reações para degradação de pectina e hemicelulose; *active-stable*, com sobreposição de reações para degradação de amido e celulose; *passive*, com reação para degradação de lignina.

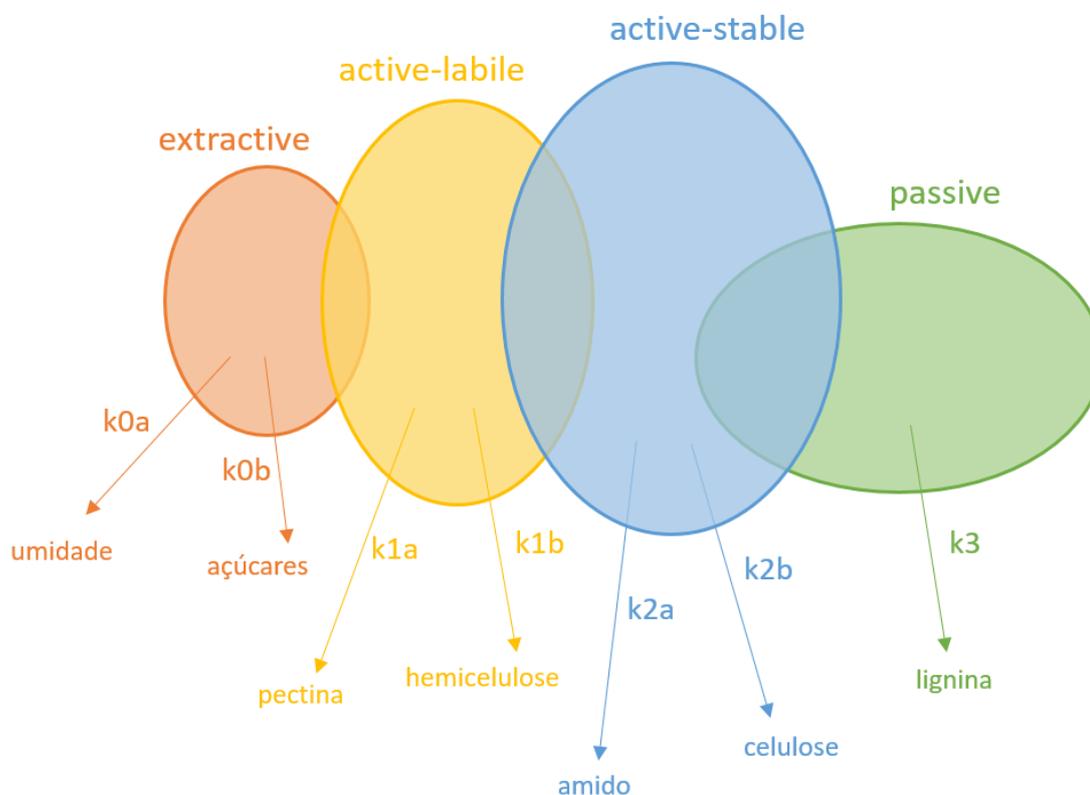


Figura 4.3. Modelo de reações que caracterizam a pirólise de cascas de batata-doce, introduzindo os pseudo-componentes *extractive*, *active-labile*, *active-stable* e *passive*.

4.2 Cálculo das características pirolíticas

A Figura 4.4 mostra os gráficos de violino (*violin plots*) para as características pirolíticas, pelos quais é possível fazer uma análise descritiva. É possível perceber que em geral há uma distribuição assimétrica das variáveis. O parâmetro Qa , quantificação do

pseudo-componente *active-labile*, possui valores entre 0,0 e 29,7 u.a. (amplitude de 29,7 u.a.). A maior parte dos dados está concentrada na região de valores mais baixos, abaixo de 20,0 u.a. O parâmetro *Qas*, quantificação do pseudo-componente *active-stable*, possui valores entre 14,2 e 63,5 u.a. (amplitude de 49,3 u.a.). A maior parte dos dados está concentrada na região de valores mais altos, acima de 30,0 u.a., mas com uma assimetria menor quando comparado com os dados de *Qal*. O parâmetro *Qp*, quantificação do pseudo-componente *passive*, possui valores entre 7,0 e 16,2 u.a. (amplitude de 9,2 u.a.). A assimetria para os dados, diferente dos outros parâmetros, é praticamente nula. É também possível notar que a amplitude da faixa de valores é a mais baixa dentre os pseudo-componentes. Uma amplitude baixa nos valores de referência impacta negativamente no desempenho preditivo de regressões com espectros NIR (Manley, 2014). Segundo a literatura, as quantificações dos pseudo-componentes que modelam a pirólise foram aplicadas em estudos de simulação do processo, fazendo parte da modelagem cinética multicomponente (Jalalifar et al., 2018; Xue et al., 2011). Isso ressalta sua importância na caracterização da matéria-prima.

O parâmetro *Toffset*, temperatura de final da desvolatilização, possui valores entre 530 e 580 °C (amplitude de 50 °C). Os dados possuem uma leve assimetria na direção dos valores mais baixos. A literatura indica que o rendimento de bio-óleo para diversas biomassas é ótimo na faixa de 450-550 °C de temperatura da pirólise, próxima dos valores encontrados aqui para a temperatura de final da desvolatilização (Suriapparao and Tejasvi, 2022). Com a temperatura de pirólise em *Toffset*, a matéria volátil é convertida com máximo rendimento possível de bio-óleo, mas um incremento na temperatura para além da desvolatilização gera perda de rendimento por reações secundárias. Além disso, a temperatura impacta o tempo de processo e a demanda de energia, com consequente influência no custo operacional (Posom et al., 2017). Portanto, o parâmetro *Toffset* ganha aplicação na definição de condições operacionais para o reator de pirólise rápida.

O parâmetro *Mres*, massa residual ao final da desvolatilização, possui valores entre 21,2 e 33,0 % (amplitude de 11,8 %). Há uma maior proporção de dados na região de valores mais altos, acima de 25,0 %, porém menos pronunciada em comparação com os pseudo-componentes. Asuquo e Martin (2016) encontraram 31,7% para a soma de carbono fixo e cinzas em cascas de batata-doce, enquanto que Chen et al. (2018) encontraram 18,6%. Os limites da faixa de valores aqui encontrados se aproximam dos extremos relatados na literatura e evidenciam a variabilidade para a biomassa estudada. *Mres* serve de indicativo do rendimento esperado de biochar na pirólise rápida.

O parâmetro *CPI*, índice abrangente de pirólise, possui valores entre 0,3 e 4,8 $10^{-6} \cdot \%^3 \cdot ^\circ\text{C}^{-5}$ (amplitude de 4,5 $10^{-6} \cdot \%^3 \cdot ^\circ\text{C}^{-5}$). A assimetria é a mais pronunciada de todos, com poucos valores acima de 2,0 $10^{-6} \cdot \%^3 \cdot ^\circ\text{C}^{-5}$. Quando isso acontece, é possível que o modelo tenha um erro muito alto para a predição dos valores mais baixos, o que pode exigir que seja feito um modelo de classificação, para discriminar entre valores pequenos e grandes, e dois modelos de regressão separados, um para os pequenos e outro para os grandes. Na literatura, o *CPI* é indicado como uma métrica para seleção de biomassas para pirólise.

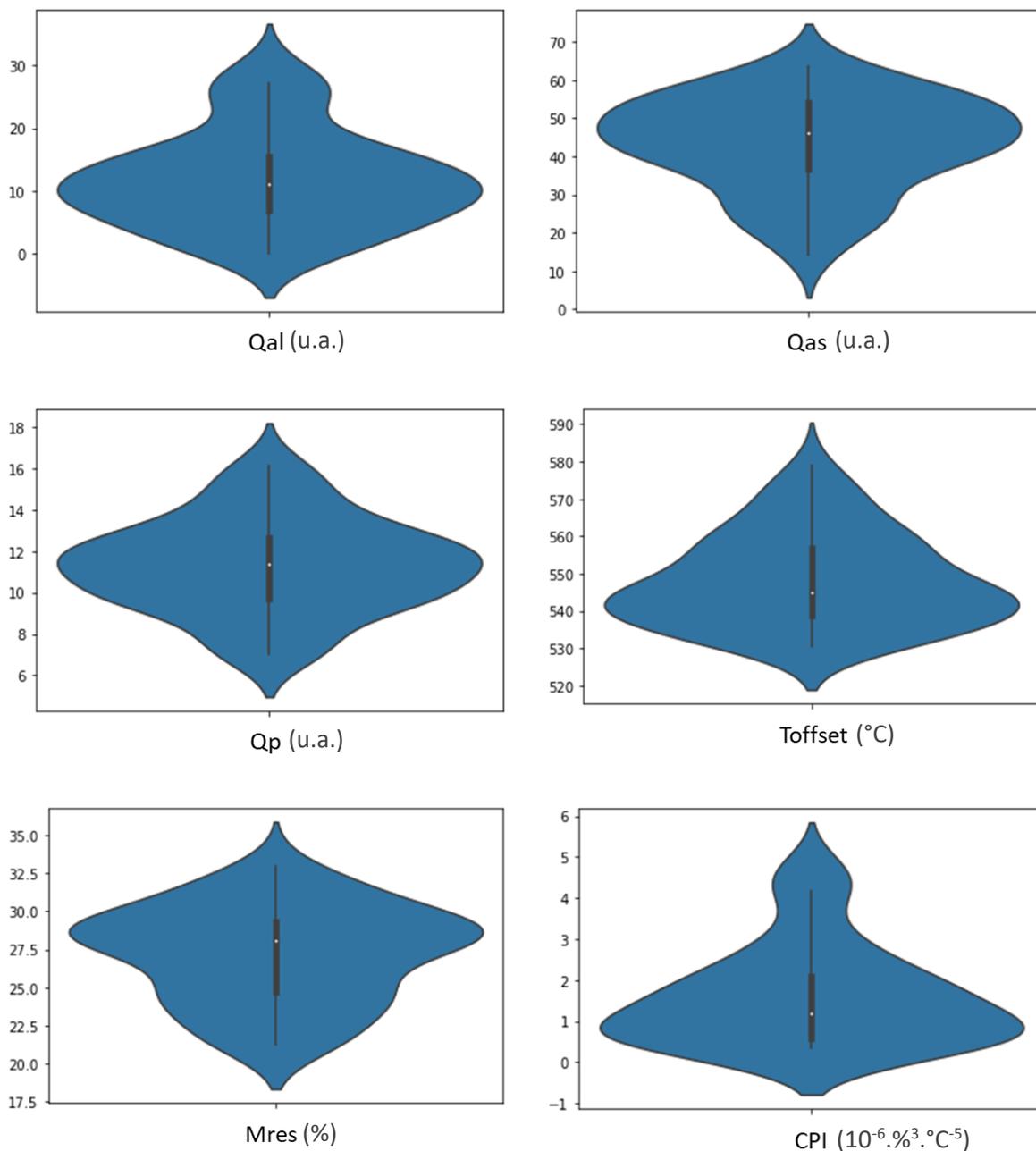


Figura 4.4. Gráficos de violino para descrição das características pirolíticas das amostras de casca de batata-doce.

4.3 Predição das características pirolíticas via espectroscopia NIR

A Figura 4.5 mostra os espectros coletados para as 50 amostras de casca de batata-doce com o espectrômetro de bancada Frontier e o espectrômetro portátil MyNIR. É possível perceber uma diferença entre os equipamentos quanto a faixa de comprimentos de onda. O equipamento de bancada possui 3801 comprimentos de onda na faixa entre cerca de 1300 nm até 2500 nm, enquanto que o equipamento portátil possui 256 comprimentos de onda na faixa entre 900 nm e 1700 nm.

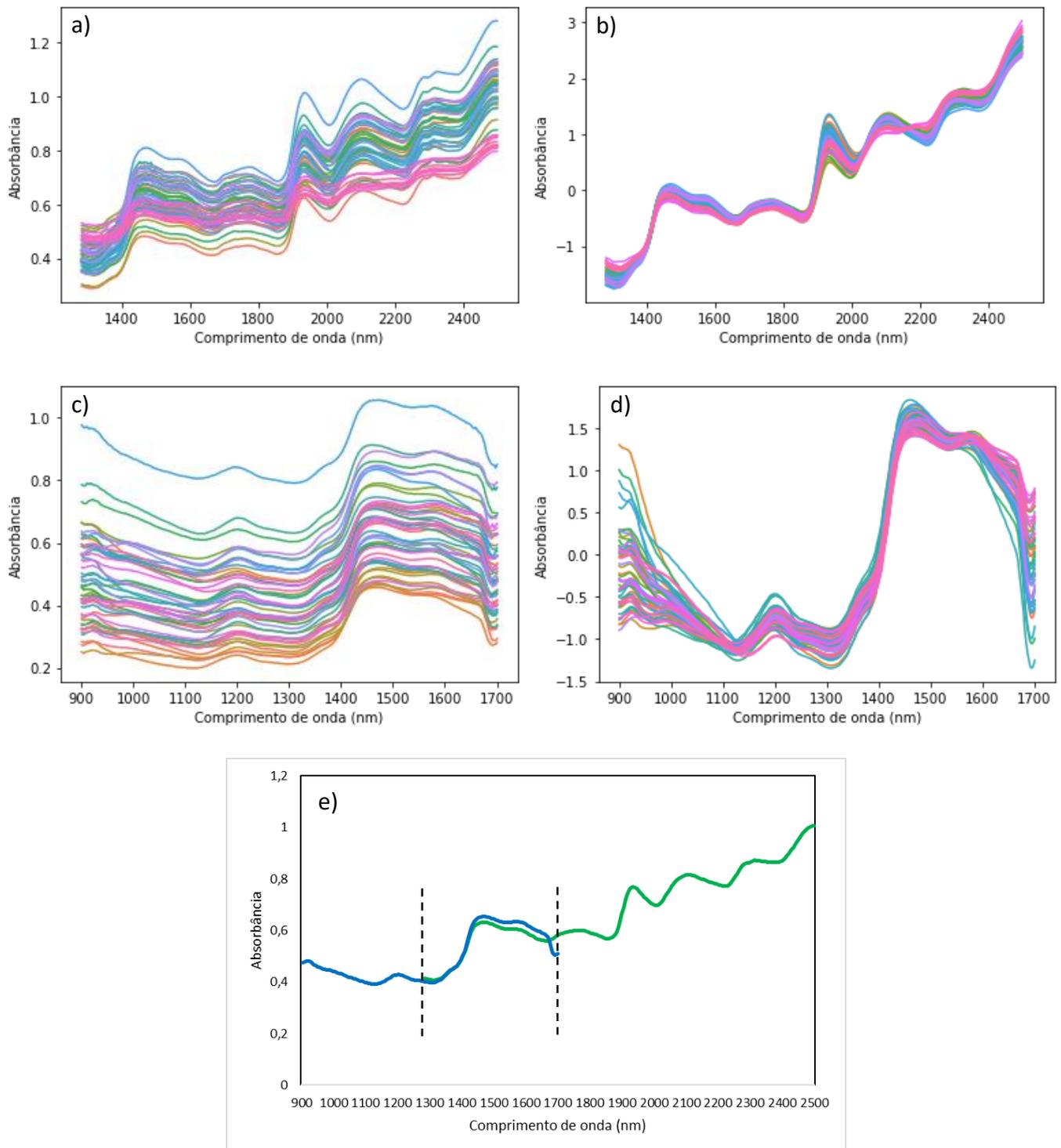


Figura 4.5. Espectros NIR das 50 amostras de casca de batata-doce. (a) Espectros do equipamento de bancada (cerca de 1300-2500 nm). (b) Espectros do equipamento de bancada com SNV. (c) Espectros do equipamento portátil (900-1700 nm). (d) Espectros do equipamento portátil com SNV. (e) Comparativo entre os espectros médios (média de todas as amostras) no espectrômetro de bancada (verde) e portátil (azul). As linhas tracejadas delimitam a faixa comum entre ambos os equipamentos.

Quanto aos picos presentes nos espectros, a banda próxima de 1200 nm corresponde ao 2º sobretom de C-H; a banda em 1470 nm corresponde ao 1º sobretom de O-H; a banda em 1760 nm corresponde ao 1º sobretom de C-H; a banda em 1930 nm

corresponde à combinação de estiramento e deformação de O-H; a banda em 2100 nm corresponde à combinação de estiramentos e deformações em ligações C-H, O-H e C=O; a banda em 2300 nm corresponde à combinação de estiramento e deformação de C-H (Schwanninger et al., 2011).

As métricas para os modelos preditivos otimizados para o espectrômetro de bancada são mostradas na Tabela 4.2. De acordo com os resultados obtidos, a seleção de variáveis assistida pelo algoritmo MWPLS teve sucesso na melhoria do desempenho dos modelos, levando a um aumento no R^2 e a uma diminuição no RMSE. Essa melhoria foi mais importante para os parâmetros *Toffset*, *Mres* e *CPI*.

Tabela 4.2. Métricas e número de variáveis latentes (VL) dos modelos para o espectrômetro de bancada com os algoritmos PLS e MWPLS.

Característica	PLS					MWPLS				
	Treinamento		Teste		VL	Treinamento		Teste		VL
	R ²	RMSE	R ²	RMSE		R ²	RMSE	R ²	RMSE	
<i>Qal</i>	0,70	4,21	0,60	4,31	4	0,70	4,26	0,62	4,19	4
<i>Qas</i>	0,76	6,07	0,66	6,04	5	0,75	6,21	0,67	5,93	5
<i>Qp</i>	0,13	2,07	0,21	1,97	2	0,17	2,02	0,33	1,82	2
<i>Toffset</i>	0,53	8,58	0,37	9,02	5	0,67	7,14	0,69	6,29	9
<i>Mres</i>	0,66	1,86	0,41	2,24	4	0,68	1,81	0,57	1,90	5
<i>CPI</i>	0,64	0,74	0,43	0,85	4	0,82	0,52	0,68	0,64	8

As métricas para os modelos preditivos otimizados para o espectrômetro portátil são mostradas na Tabela 4.3. Nesse caso, nota-se que a seleção de variáveis não teve sucesso na melhoria para os parâmetros *Qp* e *Toffset*, enquanto que para os outros ela foi satisfatória. De qualquer forma, ao comparar-se os resultados do equipamento portátil com o de bancada, percebe-se que o desempenho do portátil é inferior. Esse resultado já foi reportado para outras aplicações com biomassa na literatura (Wolfrum et al., 2020).

Segundo Williams et al. (2003), valores de R^2 abaixo de 0,50 indicam uma correlação baixa, cujas razões devem ser investigadas. Esse é o caso para a maior parte dos parâmetros com o equipamento portátil, *Qp*, *Toffset*, *Mres* e *Qal*, e também para *Qp* com o equipamento de bancada. Para valores entre 0,50 e 0,65, o modelo pode ser utilizado para triagem grosseira. Com o equipamento portátil, apenas *Qas* e *CPI* entram nesse caso. Com o equipamento de bancada, esse é o caso para *Mres* e *Qal*. Para valores entre 0,66 e 0,81, o modelo pode ser utilizado para triagem e aplicações aproximadas. Entram nesse

caso *Qas*, *CPI* e *Toffset* com equipamento de bancada. Somente para valores de R^2 acima de 0,82 o modelo pode ser utilizado para a maioria das aplicações.

Tabela 4.3. Métricas e número de variáveis latentes (VL) dos modelos para o espectrômetro portátil com os algoritmos PLS e MWPLS.

Característica	PLS					MWPLS				
	Treinamento		Teste		VL	Treinamento		Teste		VL
	R^2	RMSE	R^2	RMSE		R^2	RMSE	R^2	RMSE	
<i>Qal</i>	0,66	4,36	0,15	6,26	2	0,55	4,97	0,20	6,07	2
<i>Qas</i>	0,74	6,21	0,26	9,53	3	0,76	5,93	0,52	7,66	5
<i>Qp</i>	0,13	2,06	-0,47	2,81	1	0,35	1,78	-0,82	3,12	4
<i>Toffset</i>	0,35	9,98	0,22	10,44	1	0,55	8,30	-0,15	12,68	3
<i>Mres</i>	0,79	1,46	0,20	2,63	4	0,53	2,18	0,41	2,26	4
<i>CPI</i>	0,83	0,50	0,22	1,01	5	0,74	0,63	0,60	0,72	5

Focando na análise dos modelos com o equipamento de bancada, as regiões espectrais selecionadas para a predição de cada característica pirolítica são resumidas na Tabela 4.4. Comprimentos de onda maiores que 1700 nm apresentaram relevância preditiva para a maioria das características. A única exceção é *Mres*. Portanto, uma das razões para o desempenho inferior do equipamento portátil pode ser atribuída à faixa de comprimentos de onda mais limitada. Nesse sentido, um equipamento portátil na faixa de 1350 nm a 2500 nm poderia ser melhor para o caso aqui estudado (McVey et al., 2021). Outra razão que influencia no desempenho preditivo, comum em aplicações para campo e processo, é a heterogeneidade no tamanho de partícula das amostras (Manley, 2014). O pré-processamento é capaz de diminuir essa influência até certa extensão, mas as predições são melhores para partículas finas e homogêneas.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os gráficos para a modelagem de *Qal* e *Qas*, respectivamente. Para esses parâmetros, múltiplas regiões ao longo de quase todo o conjunto espectral apresentam relevância preditiva, e para atingir o melhor desempenho no teste foram removidos apenas alguns comprimentos de onda no início e no final. Portanto, para eles a seleção de variáveis não teve tanto impacto quanto para os outros parâmetros. O desempenho é melhor para *Qas* em relação a *Qal*. *Qas* tem correlação com as concentrações de amido e celulose, que são homopolímeros, enquanto *Qal* tem correlação com as concentrações de pectina e hemicelulose, que são heteropolímeros. Pela variabilidade química, é possível esperar que a predição para heteropolímeros seja mais desafiadora que a predição para homopolímeros.

Tabela 4.4. Regiões espectrais selecionadas para o espectrômetro de bancada.

Característica	Intervalos de comprimento de onda (nm)
<i>Qal</i>	1369-2326
<i>Qas</i>	1369-2326
<i>Qp</i>	1883-2009
<i>Toffset</i>	1377-1408, 1591-1631, 2276-2357
<i>Mres</i>	1410-1442
<i>CPI</i>	1473-1507, 1734-1781, 2339-2425

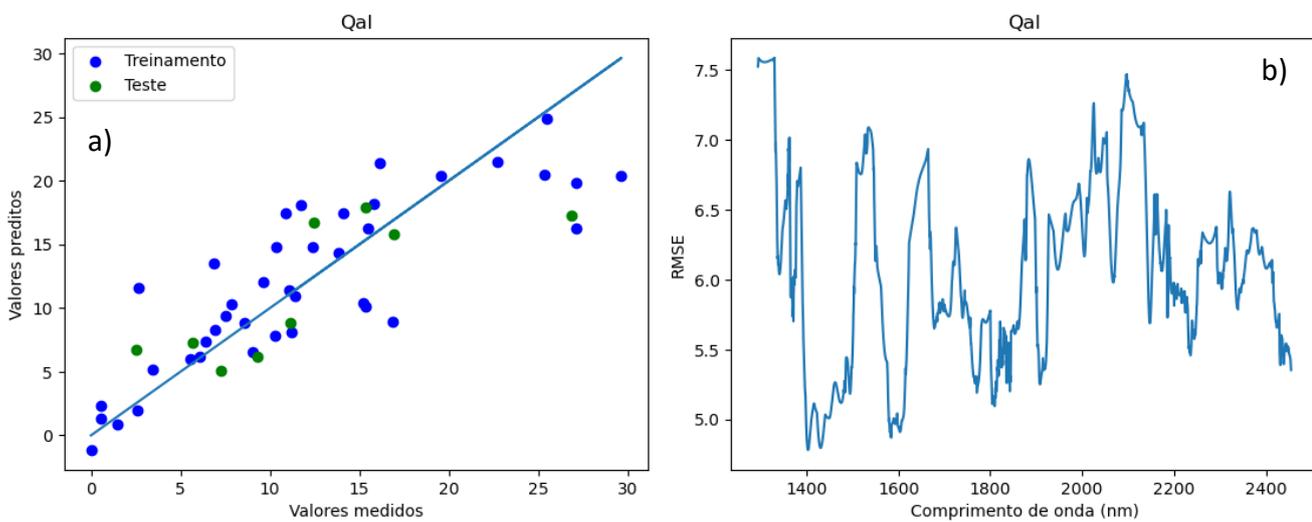


Figura 4.6. Gráficos para a modelagem de *Qal*. (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

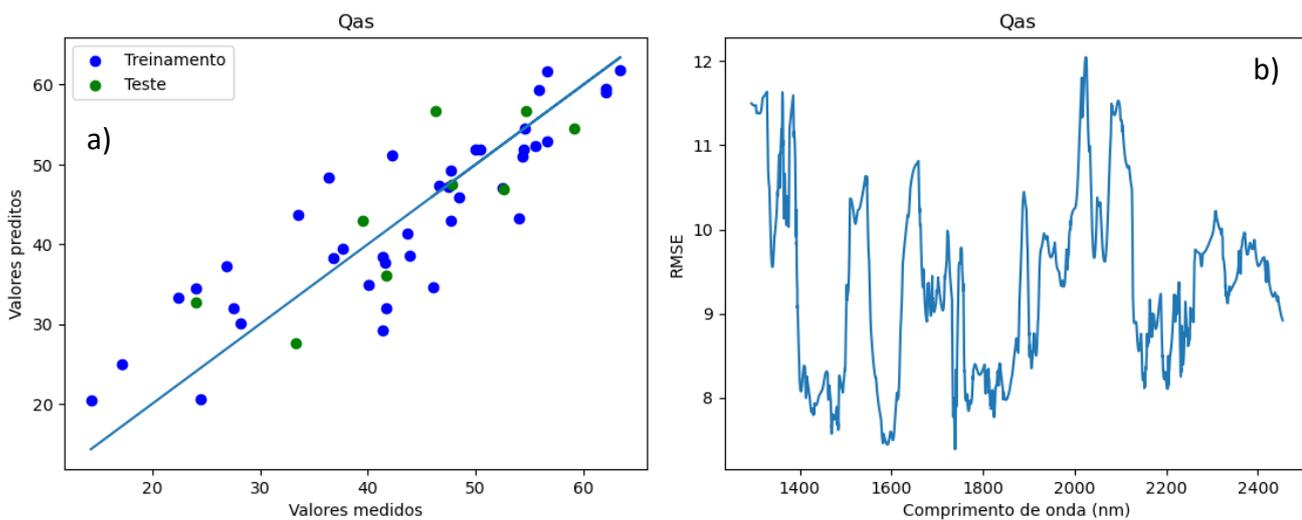


Figura 4.7. Gráficos para a modelagem de *Qas*. (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

A Figura 4.8 mostra os gráficos para a modelagem de Q_p . É possível perceber uma região espectral que se destaca entre 1883 nm e 2009 nm, relacionada ao estiramento de ligações O-H em aromáticos e C=O em ácidos e ésteres (Schwanninger et al., 2011). Entretanto, o desempenho para esse parâmetro não foi satisfatório. Em outros estudos com pseudo-componentes, a lignina, principal substância da fase passiva da pirólise, foi o parâmetro mais difícil de modelar (Carrier et al., 2011; Moura et al., 2023).

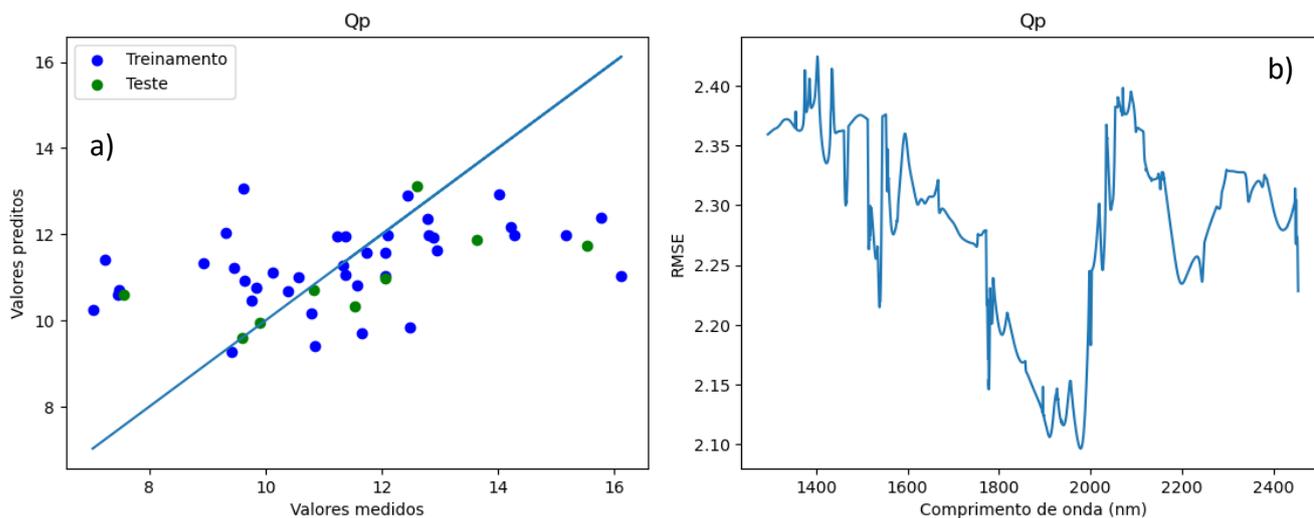


Figura 4.8. Gráficos para a modelagem de Q_p . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

A Figura 4.9 mostra os gráficos para a modelagem de T_{offset} . A região espectral que mais se destaca está entre 2276 nm e 2357 nm, relacionada à combinação de estiramento de C-H e deformação de C-H em alifáticos (Schwanninger et al., 2011). O melhor desempenho no teste foi atingido com a inclusão de outras duas regiões: entre 1377 nm e 1408 nm, relacionada à deformação de C-H; entre 1591 nm e 1631 nm, relacionada ao 1º sobretom de O-H em carboidratos.

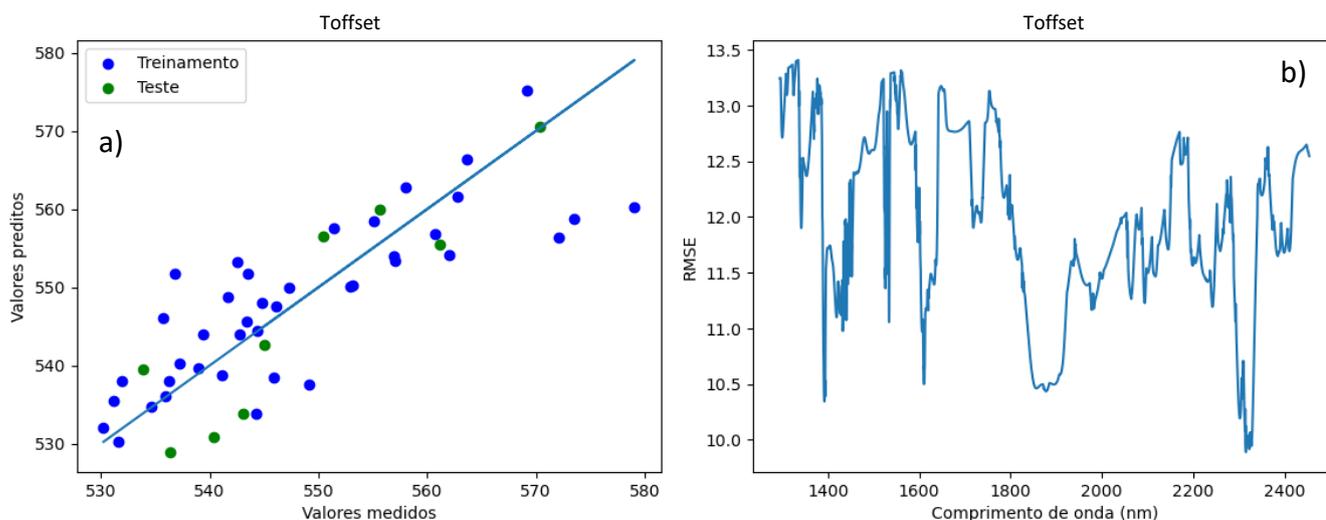


Figura 4.9. Gráficos para a modelagem de T_{offset} . (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

A Figura 4.10 mostra os gráficos para a modelagem de *Mres*. Uma região espectral claramente se destaca entre 1410 nm e 1442 nm, relacionada ao 1º sobretom de O-H em ligações de hidrogênio envolvendo umidade (Schwanninger et al., 2011).

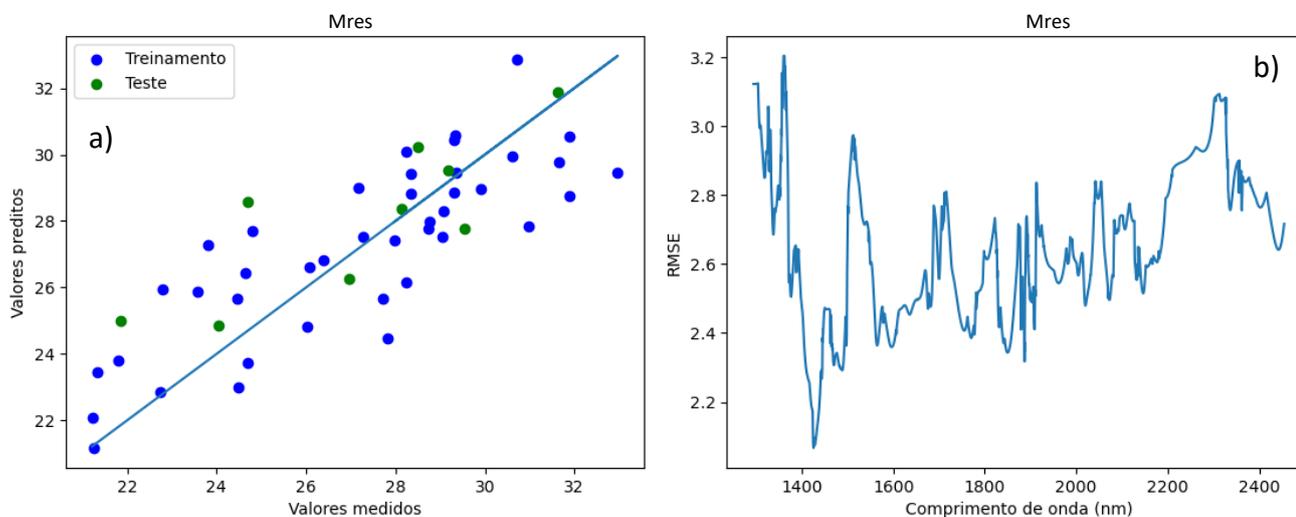


Figura 4.10. Gráficos para a modelagem de *Mres*. (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

A Figura 4.11 mostra os gráficos para a modelagem de *CPI*. A região espectral mais relevante está entre 1734 nm e 1781 nm, relacionada ao 1º sobretom de C-H em alifáticos (Schwanninger et al., 2011). O melhor desempenho no teste atingido com a inclusão de outras duas regiões: entre 1473 nm e 1507 nm, relacionada ao 1º sobretom de O-H em carboidratos; entre 2339 nm e 2425 nm, relacionada à combinação de estiramento de C-H e deformação de C-H em alifáticos.

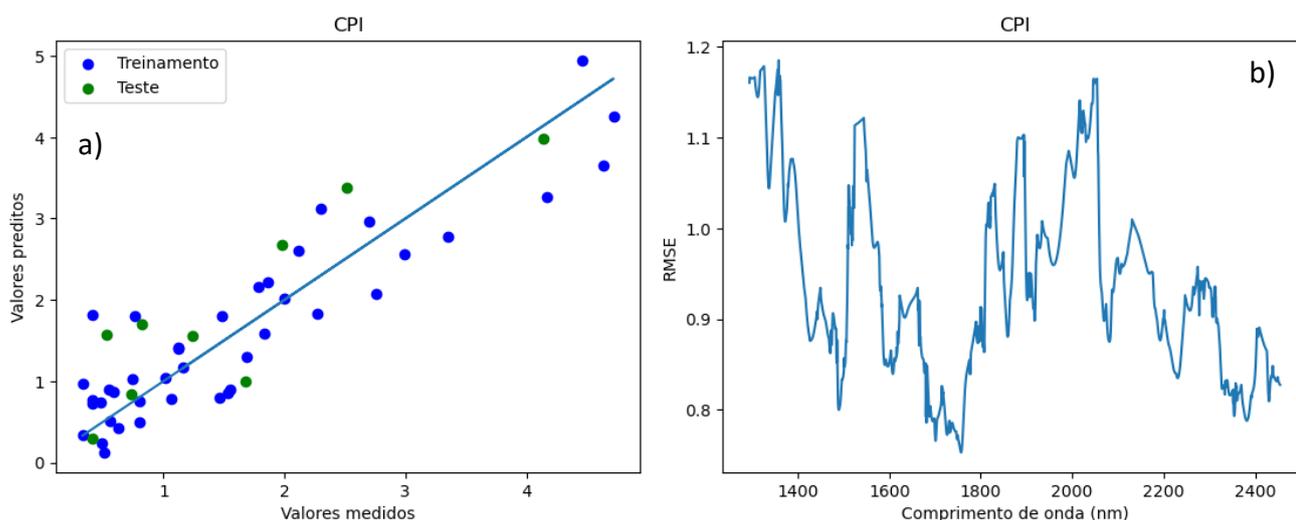


Figura 4.11. Gráficos para a modelagem de *CPI*. (a) Valores medidos X preditos no treinamento e no teste. (b) Valores de RMSECV para as janelas móveis construídas.

Capítulo 5 – Considerações Finais

Neste capítulo as principais conclusões desta dissertação são apresentadas, seguidas de sugestões para possíveis trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

A metodologia implementada indicou ser eficaz na identificação e resolução de picos constituintes nas curvas de DTG das cascas de batata-doce, pois as curvas reconstruídas pela deconvolução demonstraram um bom ajuste com os dados experimentais. Os resultados da deconvolução contribuíram para uma melhor compreensão das etapas envolvidas na pirólise de cascas de batata-doce, revelando uma influência da variabilidade da matéria-prima e um esquema de desvolatilização no qual inicialmente a hemicelulose degrada com a pectina e posteriormente a celulose degrada com o amido. Essas descobertas contribuem para o desenvolvimento de processos de pirólise com cascas de batata-doce, apoiando seu potencial como um recurso valioso em uma economia sustentável.

A partir dos resultados preditivos obtidos com a espectroscopia NIR, foi possível avaliar o desempenho de dois tipos de espectrômetros, de bancada e portátil, e a influência da seleção de regiões espectrais relevantes para a predição de seis características pirolíticas extraídas da TGA. A seleção pode ser considerada bem-sucedida, porém o espectrômetro portátil não atingiu um desempenho comparável ao espectrômetro de bancada. No atual estágio de desenvolvimento, os modelos obtidos com o espectrômetro de bancada podem ser aplicados apenas para fins de triagem, sendo necessárias pesquisas futuras para atingir uma melhor estimativa das características pirolíticas e garantir um resultado satisfatório para as aplicações desejadas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

A presente dissertação abre portas para uma série de desenvolvimentos, a saber:

1. Determinação do tripleto cinético (energia de ativação, fator de frequência, mecanismo de reação) para os pseudo-componentes que descrevem a pirólise de cascas de batata-doce. Para isso são propostas outras técnicas matemáticas, principalmente métodos isoconversionais, para os quais é necessária a coleta de dados em diferentes taxas de aquecimento;
2. Simulação da pirólise, com equações cinéticas de acordo com o modelo proposto, focada na influência da variabilidade química nos resultados de conversão. As pesquisas em simulação da pirólise têm prosseguido mantendo a composição fixa, e a pesquisa proposta deve revelar novas descobertas na dinâmica do processo;
3. Aplicação da metodologia de identificação de picos na resolução de outros sinais multicomponentes, como no *hard modeling* de espectros;
4. Construção de modelos para as características pirolíticas com outros algoritmos de aprendizagem de máquina, como máquinas de vetores de suporte e redes neurais artificiais. Neste trabalho, o número de amostras foi pequeno, permitindo uma avaliação preliminar. Trabalhos futuros devem prosseguir com um conjunto amostral maior, e isso permitirá avaliações com algoritmos mais sofisticados como os citados;
5. Reconstrução das curvas de TGA e DTG a partir de dados de espectroscopia, a exemplo do que é feito na literatura a partir de dados como tipo e espécie de biomassa e parâmetros de análise próxima;
6. Desenvolvimento de modelos para predição de rendimento e qualidade de produtos da pirólise tendo medições NIR como entradas. Na literatura, modelos do tipo foram desenvolvidos tendo como entradas parâmetros de análise próxima e elementar e condições operacionais (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência). Esses modelos foram aplicados em problemas de otimização visando encontrar as condições que maximizam determinado critério como o rendimento de bio-óleo. Nesse cenário, o equipamento NIR pode ser estudado como o sensor que fornece as informações químicas dos parâmetros de análise próxima e elementar, já extensivamente estudadas com a tecnologia. A partir de desenvolvimentos como esse pode-se chegar a um sistema que, a partir das medições espectroscópicas que caracterizam a matéria-prima, se modifica as condições de processo para maximizar o resultado produtivo desejado.

Referências

- Abewoy, D., 2021. Review on Postharvest Handling Practices of Root and Tuber Crops. *Int. J. Plant Breed. Crop Sci.* 8, 992–1000.
- Aburto, J., Moran, M., Galano, A., Torres-García, E., 2015. Non-isothermal pyrolysis of pectin: A thermochemical and kinetic approach. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 112, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.012>
- Açıklalın, K., 2022. Evaluation of orange and potato peels as an energy source: a comprehensive study on their pyrolysis characteristics and kinetics. *Biomass Convers. Biorefinery* 12, 501–514. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01387-z>
- Agnihotri, N., Gupta, G.K., Mondal, M.K., 2022. Thermo-kinetic analysis, thermodynamic parameters and comprehensive pyrolysis index of *Melia azedarach* sawdust as a genesis of bioenergy. *Biomass Convers. Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02524-y>
- Alam, M.K., 2021. A comprehensive review of sweet potato (*Ipomoea batatas* [L.] Lam): Revisiting the associated health benefits. *Trends Food Sci. Technol.* 115, 512–529. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.07.001>
- Alsulami, R.A., El-Sayed, S.A., Eltaher, M.A., Mohammad, A., Almitani, K.H., Mostafa, M.E., 2023. Pyrolysis kinetics and thermal degradation characteristics of coffee, date seed, and prickly pear wastes and their blends. *Renew. Energy* 216, 119039. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119039>
- Anca-Couce, A., Berger, A., Zobel, N., 2014. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel* 123, 230–240. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.014>
- Andrade, C.R., Trugilho, P.F., Hein, P.R.G., Lima, J.T., Napoli, A., 2012. Near infrared spectroscopy for estimating eucalyptus charcoal properties. *J. Near Infrared Spectrosc.* 20, 657–666. <https://doi.org/10.1255/jnirs.1028>
- Araújo, M.C.U., Saldanha, T.C.B., Galvão, R.K.H., Yoneyama, T., Chame, H.C., Visani, V.,

2001. The successive projections algorithm for variable selection in spectroscopic multicomponent analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 57, 65–73.
[https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00119-8](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00119-8)
- Arenas, C.N., Navarro, M.V., Martínez, J.D., 2019. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. *Bioresour. Technol.* 288, 121485. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121485>
- Asuquo, E.D., Martin, A.D., 2016. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 4207–4228.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.024>
- Bahng, M., Mukarakate, C., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing : A review. *Anal. Chim. Acta* 651, 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.08.016>
- Beć, K.B., Grabska, J., Huck, C.W., 2021. Principles and Applications of Miniaturized Near-Infrared (NIR) Spectrometers. *Chem. - A Eur. J.* 27, 1514–1532.
<https://doi.org/10.1002/chem.202002838>
- Bi, H., Ni, Z., Tian, J., Jiang, C., Sun, H., Lin, Q., 2022. Influence of lignin on coal gangue pyrolysis and gas emission based on multi-lump parallel reaction model and principal component analysis. *Sci. Total Environ.* 820, 153083.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153083>
- Branca, C., Di Blasi, C., 2023. Modeling the effects of cultivar and harvest on the decomposition kinetics of potato crop residues. *Fuel* 339, 127419.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127419>
- Burns, D.A., Ciurczak, E.W., 2008. Handbook of near-infrared analysis.
- Cai, J., Wu, W., Liu, R., 2014. An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.052>
- Cano-Díaz, G.S., Rosas-Aburto, A., Vivaldo-Lima, E., Flores-Santos, L., Vega-Hernández, M.A., Hernández-Luna, M.G., Martínez, A., 2021. Determination of the composition of lignocellulosic biomasses from combined analyses of thermal, spectroscopic, and wet chemical methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 3502–3515.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05243>
- Carrasco, J.L., Gunukula, S., Boateng, A.A., Mullen, C.A., DeSisto, W.J., Wheeler, M.C., 2017. Pyrolysis of forest residues: An approach to techno-economics for bio-fuel production. *Fuel* 193, 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.063>
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.-M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C., 2011. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy* 35, 298–307.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>

- Carvalho, D.G., Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., 2023. Evaluation of Bioethanol Production from Sweet Potato at Low-temperature Hydrolysis with Conventional Amylolytic Enzymes Simultaneous with Fermentation. *Bioenergy Res.* 17, 271–280. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10639-x>
- Chen, C., Miao, W., Zhou, C., Wu, H., 2017. Thermogravimetric pyrolysis kinetics of bamboo waste via Asymmetric Double Sigmoidal (Asym2sig) function deconvolution. *Bioresour. Technol.* 225, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.013>
- Chen, X., Ma, X., Peng, X., Lin, Y., Yao, Z., 2018. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 249, 900–907. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.096>
- Chen, Z., Hu, M., Zhu, X., Guo, D., Liu, S., Hu, Z., Xiao, B., Wang, J., Laghari, M., 2015. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* 192, 441–450. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>
- Cheng, Z., Wu, W., Ji, P., Zhou, X., Liu, R., Cai, J., 2015. Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 119, 1429–1438. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4215-3>
- Culaba, A.B., Mayol, A.P., San Juan, J.L.G., Ubando, A.T., Bandala, A.A., Concepcion, R.S., Alipio, M., Chen, W.H., Show, P.L., Chang, J.S., 2023. Design of biorefineries towards carbon neutrality: A critical review. *Bioresour. Technol.* 369, 128256. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128256>
- Dai, L., Wang, Y., Liu, Y., Ruan, R., He, C., Yu, Z., Jiang, L., Zeng, Z., Tian, X., 2019. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 107, 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>
- Dako, E., Retta, N., Desse, G., 2016. Comparison of three sweet potato (*Ipomoea Batatas* (L.) Lam) varieties on nutritional and anti-nutritional factors. *Glob. J. Sci. Front. Res.* 16, 62–72.
- Dhyani, V., Bhaskar, T., 2018. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew. Energy* 129, 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- Díez, D., Urueña, A., Piñero, R., Barrio, A., Tamminen, T., 2020. Determination of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin Content in Different Types of Biomasses by Thermogravimetric Analysis and Pseudocomponent Kinetic Model (TGA-PKM Method). *Processes* 8, 1048.
- Donkor, E.A., Donkor, E., Owusu-Sekyere, E., Owusu, V., 2020. The development and promotion of sweet potato yoghurt in ghana: Implications for sustainable production and consumption policies. *Sustainability* 12, 3336. <https://doi.org/10.3390/SU12083336>

- Dunn, K., 2022. Process improvement using data.
- El-Sayed, S.A., Mostafa, M.E., 2023. Pyrolysis and co-pyrolysis of Egyptian olive pomace, sawdust, and their blends: Thermal decomposition, kinetics, synergistic effect, and thermodynamic analysis. *J. Clean. Prod.* 401, 136772. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136772>
- El-Sayed, S.A., Mostafa, M.E., 2014. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Convers. Manag.* 85, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>
- Embrapa, 2023. Cultivares de batata-doce da Embrapa [WWW Document]. URL <https://www.embrapa.br/cultivar/batata-doce> (accessed 3.1.24).
- Embrapa, 2021. Sistema de Produção de Batata-Doce.
- Escalante, J., Chen, W.-H., Tabatabaei, M., Hoang, A.T., Kwon, E.E., Lin, K.-Y.A., Saravanakumar, A., 2022. Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 169, 112914. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112914>
- Fagan, C.C., Everard, C.D., McDonnell, K., 2011. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. *Bioresour. Technol.* 102, 5200–5206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.087>
- Fang, S., Yu, Z., Lin, Y., Hu, S., Liao, Y., Ma, X., 2015. Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of paper sludge and municipal solid waste. *Energy Convers. Manag.* 101, 626–631. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.026>
- FAO, 2023. FAOSTAT [WWW Document]. URL <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (accessed 1.22.24).
- FAO, 2011. Seeking end to loss and waste of food along production chain. Food Agric. Organ. United Nations.
- Fleig, O.P., Raymundo, L.M., Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., 2021. Study of rice husk continuous torrefaction as a pretreatment for fast pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 154, 104994. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104994>
- Fonseca, F.G., Anca-Couce, A., Funke, A., Dahmen, N., 2022. Challenges in Kinetic Parameter Determination for Wheat Straw Pyrolysis. *Energies* 15, 7240. <https://doi.org/10.3390/en15197240>
- Gerzon, G., Sheng, Y., Kirkitadze, M., 2022. Process Analytical Technologies – Advances in bioprocess integration and future perspectives. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 207, 114379. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114379>

- Gong, H., Li, Y., Zhang, J., Zhang, B., Wang, X., 2024. A new filter feature selection algorithm for classification task by ensembling pearson correlation coefficient and mutual information. *Eng. Appl. Artif. Intell.* 131, 107865. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2024.107865>
- Grabowski, J.A., Truong, V.D., Daubert, C.R., 2008. Nutritional and rheological characterization of spray dried sweetpotato powder. *Lwt* 41, 206–216. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.02.019>
- Gupta, S., Gupta, G.K., Mondal, M.K., 2022. Thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of pistachio shell pyrolysis for its bioenergy potential. *Biomass Convers. Biorefinery* 12, 4847–4861. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01749-7>
- Hu, M., Chen, Z., Wang, S., Guo, D., Ma, C., Zhou, Y., Chen, J., Laghari, M., Fazal, S., Xiao, B., Zhang, B., Ma, S., 2016. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Convers. Manag.* 118, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.058>
- Huang, C., Han, L., Yang, Z., Liu, X., 2009. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. *Waste Manag.* 29, 1793–1797. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.027>
- Huang, H., Liu, J., Liu, H., Evrendilek, F., Buyukada, M., 2020. Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and by-products using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses. *Energy Convers. Manag.* 207, 112552. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112552>
- IBGE, 2023. PAM - Produção Agrícola Municipal [WWW Document]. URL <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?=&t=resultados> (accessed 1.22.24).
- Jalalifar, S., Abbassi, R., Garaniya, V., Hawboldt, K., Ghiji, M., 2018. Parametric analysis of pyrolysis process on the product yields in a bubbling fluidized bed reactor. *Fuel* 234, 616–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.070>
- Jalalifar, S., Masoudi, M., Abbassi, R., Garaniya, V., Ghiji, M., Salehi, F., 2020. A hybrid SVR-PSO model to predict a CFD-based optimised bubbling fluidised bed pyrolysis reactor. *Energy* 191, 116414. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116414>
- Jolliffe, I.T., 2002. *Principal Component Analysis*.
- Jung, J.-M., Oh, J.-I., Baek, K., Lee, J., Kwon, E.E., 2018. Biodiesel production from waste cooking oil using biochar derived from chicken manure as a porous media and catalyst. *Energy Convers. Manag.* 165, 628–633. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.096>
- Kätterer, T., Roobroeck, D., Andrén, O., Kimutai, G., Karlton, E., Kirchmann, H., Nyberg, G., Vanlauwe, B., Röing de Nowina, K., 2019. Biochar addition persistently increased soil fertility and yields in maize-soybean rotations over 10 years in sub-humid regions of

- Kenya. *F. Crop. Res.* 235, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2019.02.015>
- Kim, H., Yu, S., Kim, M., Ryu, C., 2022. Progressive deconvolution of biomass thermogram to derive lignocellulosic composition and pyrolysis kinetics for parallel reaction model. *Energy* 254, 124446. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124446>
- Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D.D., Hanna, M.A., 2008. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 32, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.11.004>
- Laveriano-Santos, E.P., López-Yerena, A., Jaime-Rodríguez, C., González-Coria, J., Lamuela-Raventós, R.M., Vallverdú-Queralt, A., Romanyà, J., Pérez, M., 2022. Sweet Potato Is Not Simply an Abundant Food Crop: A Comprehensive Review of Its Phytochemical Constituents, Biological Activities, and the Effects of Processing. *Antioxidants* 11, 1648. <https://doi.org/10.3390/antiox11091648>
- Lee, S.-H., Cho, H.-W., Labbé, N., Jeong, M.K., 2009. Quick Assessment of the Thermal Decomposition Behavior of Lignocellulosic Biomass by Near Infrared Spectroscopy and Its Statistical Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 114, 3229–3234.
- Lee, S.Y., Kim, J.Y., Lee, S.J., Lim, S.T., 2006. Textural improvement of sweet potato starch noodles prepared without freezing using gums and other starches. *Food Sci. Biotechnol.*
- Lestander, T.A., Johnsson, B., Grothage, M., 2009. NIR techniques create added values for the pellet and biofuel industry. *Bioresour. Technol.* 100, 1589–1594. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.001>
- Lestander, T.A., Rhénb, C., 2005. Multivariate NIR spectroscopy models for moisture, ash and calorific content in biofuels using bi-orthogonal partial least squares regression. *Analyst.*
- Lestander, T.A., Rudolfsson, M., Pommer, L., Nordin, A., 2014. NIR provides excellent predictions of properties of biocoal from torrefaction and pyrolysis of biomass. *Green Chem.* 16, 4906–4913. <https://doi.org/10.1039/c3gc42479k>
- Lestander, T.A., Sandström, L., Wiinikka, H., Öhrman, O.G.W., Thyrel, M., 2018. Characterization of fast pyrolysis bio-oil properties by near-infrared spectroscopic data. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 133, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.009>
- Li, W., Huang, Y., Liu, H., Zhang, Y., Jiang, Y., Wang, Y., Wan, J., Yin, X., 2022. Kinetic and thermodynamic studies of biomass pseudo-components under thermo-oxidative degradation conditions using asymmetric function of Bi-Gaussian as deconvolution technique. *Renew. Energy* 188, 491–503. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.024>
- Li, Y., Zhu, L., Shi, J., Dou, Y., Li, S., You, R., Zhang, S., Miao, X., Shi, S., Ji, H., Yang, G., 2021. Super-hydrophilic microporous biochar from biowaste for supercapacitor application. *Appl. Surf. Sci.* 561, 150076.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150076>

- Liu, Y., Yang, L., Ma, C., Zhang, Y., 2019. Thermal behavior of sweet potato starch by non-isothermal thermogravimetric analysis. *Materials (Basel)*. 12, 699. <https://doi.org/10.3390/ma12050699>
- Lund, E.D., Smoot, J.M., 1982. Dietary Fiber Content of Some Tropical Fruits and Vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 30, 1123–1127. <https://doi.org/10.1021/jf00119a023>
- Manley, M., 2014. Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: Non-destructive analysis of biological materials. *Chem. Soc. Rev.* 43, 8200–8214. <https://doi.org/10.1039/c4cs00062e>
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., Jong, S. De, Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., 1998. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. <https://doi.org/10.3726/978-3-0353-0222-6/3>
- McVey, C., McGrath, T.F., Haughey, S.A., Elliott, C.T., 2021. A rapid food chain approach for authenticity screening: The development, validation and transferability of a chemometric model using two handheld near infrared spectroscopy (NIRS) devices. *Talanta* 222, 121533. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121533>
- Mei, X., Mu, T.-H., Han, J.-J., 2010. Composition and physicochemical properties of dietary fiber extracted from residues of 10 varieties of sweet potato by a sieving method. *J. Agric. Food Chem.* 58, 7305–7310. <https://doi.org/10.1021/jf101021s>
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy and Fuels* 20, 848–889.
- Mortezaeikia, V., Tavakoli, O., Khodaparasti, M.S., 2021. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 160, 105340. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340>
- Moura, H.O.M.A., Câmara, A.B.F., Campos, L.M.A., de Carvalho, L.S., 2023. Novel Methodology for Lignocellulose Composition, Polymorphism and Crystallinity Analysis Via Deconvolution of Differential Thermogravimetry Data. *J. Polym. Environ.* 31, 1915–1924. <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02723-8>
- Mullen, C.A., Tarves, P.C., Raymundo, L.M., Schultz, E.L., Boateng, A.A., Trierweiler, J.O., 2018. Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>
- N, Y.K., T, P.D., P, S., S, K., R, Y.K., Varjani, S., AdishKumar, S., Kumar, G., J, R.B., 2022. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere* 286, 131824. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
- Nawaz, A., Kumar, P., 2023. A novel pseudo-multicomponent isoconversional approach for the estimation of kinetic and thermodynamic parameters of potato stalk thermal degradation. *Bioresour. Technol.* 376, 128846. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128846>

- Niazi, A., Leardi, R., 2012. Genetic algorithms in chemometrics. *J. Chemom.* 26, 345–351. <https://doi.org/10.1002/cem.2426>
- Okazaki, Y., 2012. Near-Infrared Spectroscopy — Its Versatility in Analytical Chemistry. *Anal. Sci.* 28, 545–562.
- Olatunji, O.O., Akinlabi, S.A., Mashinini, M.P., Fatoba, S.O., Ajayi, O.O., 2018. Thermo-gravimetric characterization of biomass properties: A review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 423, 012175. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/423/1/012175>
- Pagana, I., Morawicki, R., Hager, T.J., 2014. Lactic acid production using waste generated from sweet potato processing. *Int. J. Food Sci. Technol.* 49, 641–649. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12347>
- Panda, S.H., Panda, S., Sivakumar, P.S., Ray, R.C., 2009. Anthocyanin-rich sweet potato lacto-pickle: Production, nutritional and proximate composition. *Int. J. Food Sci. Technol.* 44, 445–455. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2008.01730.x>
- Pandey, V., Sircar, A., Bist, N., Solanki, K., Yadav, K., 2023. Accelerating the renewable energy sector through Industry 4.0: Optimization opportunities in the digital revolution. *Int. J. Innov. Stud.* 7, 171–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijis.2023.03.003>
- Paniagua, S., Escudero, L., Coimbra, R.N., Escapa, C., Otero, M., Calvo, L.F., 2018. Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a Poplar Energy Crop. *Waste and Biomass Valorization* 9, 1435–1449. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-9885-1>
- Perejón, A., Sánchez-Jiménez, P.E., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., 2011. Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure. *J. Phys. Chem. B* 115, 1780–1791. <https://doi.org/10.1021/jp110895z>
- Peris-Díaz, M.D., Krężel, A., 2021. A guide to good practice in chemometric methods for vibrational spectroscopy, electrochemistry, and hyphenated mass spectrometry. *Trends Anal. Chem.* 135, 116157. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116157>
- Pes, B., 2020. Ensemble feature selection for high-dimensional data: a stability analysis across multiple domains. *Neural Comput. Appl.* 32, 5951–5973. <https://doi.org/10.1007/s00521-019-04082-3>
- Pierce, K.M., Hope, J.L., Johnson, K.J., Wright, B.W., Synovec, R.E., 2005. Classification of gasoline data obtained by gas chromatography using a piecewise alignment algorithm combined with feature selection and principal component analysis. *J. Chromatogr. A* 1096, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.04.078>
- Posom, J., Saechua, W., Sirisomboon, P., 2017. Evaluation of pyrolysis characteristics of milled bamboo using near-infrared spectroscopy. *Renew. Energy* 103, 653–665. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.10.080>
- Preece, S.L.M., Auvermann, B.W., MacDonald, J.C., Morgan, C.L.S., 2013. Predicting the

- heating value of solid manure with visible and near-infrared spectroscopy. *Fuel* 106, 712–717. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.006>
- Rafique, H.S., Hussain, A., Nadeem, M., Rehman, A., Siddique, T., Najam, A., Haroon, H., Arif, M.R., Yaqub, S., Fatima, H., Laaraj, S., 2023. Impact of different proportions of sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) flour on physical, chemical and sensory parameters of straight grade flour-based cake rusk. *Food Humanit.* 1, 1282–1296. <https://doi.org/10.1016/j.foohum.2023.09.024>
- Ranzan, C., Trierweiler, L.F., Hitzmann, B., Trierweiler, J.O., 2015. NIR pre-selection data using modified changeable size moving window partial least squares and pure spectral chemometrical modeling with ant colony optimization for wheat flour characterization. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 142, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2015.01.007>
- Ranzan, L., Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., 2020. Prediction of sulfur content in diesel fuel using fluorescence spectroscopy and a hybrid ant colony - Tabu Search algorithm with polynomial bases expansion. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 206, 104161. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104161>
- Rashid, M.T., Ma, H., Jatoi, M.A., Hashim, M.M., Wali, A., Safdar, B., 2019. Influence of Ultrasonic Pretreatment with Hot Air Drying on Nutritional Quality and Structural Related Changes in Dried Sweet Potatoes. *Int. J. Food Eng.* 4. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2018-0409>
- Rathore, A.S., 2014. QbD/PAT for bioprocessing: Moving from theory to implementation. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 6, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.05.006>
- Ravli, Y., Da Silva, P., Moreira, R.G., 2013. Two-stage frying process for high-quality sweet-potato chips. *J. Food Eng.* 118, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.032>
- Raymundo, L.M., Mullen, C.A., Boateng, A.A., Desisto, W.J., Trierweiler, J.O., 2020. Production of Partially Deoxygenated Pyrolysis Oil from Switchgrass via $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , and $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ Cofeeding. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01784>
- Raymundo, L.M., Mullen, C.A., Strahan, G.D., Boateng, A.A., Trierweiler, J.O., 2019. Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>
- Rego, F., Soares Dias, A.P., Casquilho, M., Rosa, F.C., Rodrigues, A., 2019. Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. *Biomass and Bioenergy* 122, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.037>
- Roman-Benn, A., Contador, C.A., Li, M.W., Lam, H.M., Ah-Hen, K., Ulloa, P.E., Ravanal, M.C., 2023. Pectin: An overview of sources, extraction and applications in food products, biomedical, pharmaceutical and environmental issues. *Food Chem. Adv.* 2, 100192. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100192>
- Rousset, P., Davrieux, F., Macedo, L., Perré, P., 2011. Characterisation of the torrefaction of beech wood using NIRS: Combined effects of temperature and duration. *Biomass*

- and Bioenergy 35, 1219–1226. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.012>
- Santos, D.B.P., de Jesus, M.F., Júnior, J.M.F., de Moraes Pires, C.A., 2022. Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 109, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.013>
- Santos, P.V.J.L., Ranzan, L., Farenzena, M., Trierweiler, J.O., 2019. K-rank: An evolution of Y-rank for multiple solutions problem. *Brazilian J. Chem. Eng.* 36, 409–419. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170455>
- Savas, E., 2022. The Modelling of Convective Drying Variables' Effects on the Functional Properties of Sliced Sweet Potatoes. *Foods* 11, 741. <https://doi.org/10.3390/foods11050741>
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Fackler, K., 2011. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. *J. Near Infrared Spectrosc.* 19, 287–308. <https://doi.org/10.1255/jnirs.955>
- Sebben, J.A., Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., 2017. Orange-Fleshed Sweet Potato Flour Obtained by Drying in Microwave and Hot Air. *J. Food Process. Preserv.* 41. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12744>
- Selokela, L.M., Laurie, S.M., Sivakumar, D., 2022. Impact of different postharvest thermal processes on changes in antioxidant constituents, activity and nutritional compounds in sweet potato with varying flesh colour. *South African J. Bot.* 144, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.09.009>
- Shamsipur, M., Zare-Shahabadi, V., Hemmateenejad, B., Akhond, M., 2006. Ant colony optimisation: A powerful tool for wavelength selection. *J. Chemom.* 20, 146–157. <https://doi.org/10.1002/cem.1002>
- Sharma, P., Pandey, O.P., Diwan, P.K., 2019. Non-isothermal kinetics of pseudo-components of waste biomass. *Fuel* 253, 1149–1161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.093>
- Skvaril, J., Kyprianidis, K.G., Dahlquist, E., 2017. Applications of near-infrared spectroscopy (NIRS) in biomass energy conversion processes: A review. *Appl. Spectrosc. Rev.* 52, 675–728. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1289471>
- Su, G., Ong, H.C., Fattah, I.M.R., Ok, Y.S., Jang, J.-H., Wang, C.-T., 2022a. State-of-the-art of the pyrolysis and co-pyrolysis of food waste: Progress and challenges. *Sci. Total Environ.* 809, 151170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151170>
- Su, G., Ong, H.C., Zulkifli, N.W.M., Ibrahim, S., Chen, W.H., Chong, C.T., Ok, Y.S., 2022b. Valorization of animal manure via pyrolysis for bioenergy: A review. *J. Clean. Prod.* 343, 130965. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130965>
- Sun, J., Norouzi, O., Mašek, O., 2022. A state-of-the-art review on algae pyrolysis for bioenergy and biochar production. *Bioresour. Technol.* 346, 126258.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126258>

Suriapparao, D. V., Tejasvi, R., 2022. A Review on Role of Process Parameters on Pyrolysis of Biomass and Plastics: Present Scope and Future Opportunities in Conventional and Microwave-Assisted Pyrolysis Technologies. *Process Saf. Environ. Prot.* 162, 435–462. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.024>

Tedesco, D., Moreira, B.R. de A., Barbosa Júnior, M.R., Maeda, M., Silva, R.P. da, 2023. Sustainable management of sweet potatoes: A review on practices, strategies, and opportunities in nutrition-sensitive agriculture, energy security, and quality of life. *Agric. Syst.* 210, 103693. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2023.103693>

Tripathi, M.M., Barbary, E., Hassan, M., Yueh, F., Singh, J.P., Steele, P.H., Ingram, L.L., 2009. Reflection – absorption-based near infrared spectroscopy for predicting water content in bio-oil. *Sensors Actuators B Chem.* 136, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.055>

Vannini, M., Marchese, P., Sisti, L., Sacconi, A., Mu, T., Sun, H., Celli, A., 2021. Integrated efforts for the valorization of sweet potato by-products within a circular economy concept: Biocomposites for packaging applications close the loop. *Polymers (Basel)*. 13, 1048. <https://doi.org/10.3390/polym13071048>

Velidandi, A., Gandam, P.K., Chinta, M.L., Konakanchi, S., Bhavanam, A. reddy, Baadhe, R.R., Sharma, M., Gaffey, J., Nguyen, Q.D., Gupta, V.K., 2023. State-of-the-art and future directions of machine learning for biomass characterization and for sustainable biorefinery. *J. Energy Chem.* 81, 42–63. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.02.020>

Vithu, P., Dash, S.K., Rayaguru, K., 2019. Post-Harvest Processing and Utilization of Sweet Potato: A Review. *Food Rev. Int.* 35, 726–762. <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1600540>

Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Favregeon, L., Koga, N., Moukhina, E., Pérez-Maqueda, L.A., Sbirrazzuoli, N., 2020. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics. *Thermochim. Acta* 689, 178597. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178597>

Wang, H.P., Chen, P., Dai, J.W., Liu, D., Li, J.Y., Xu, Y.P., Chu, X.L., 2022. Recent advances of chemometric calibration methods in modern spectroscopy: Algorithms, strategy, and related issues. *Trends Anal. Chem.* 153, 116648. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116648>

Wang, S., Nie, S., Zhu, F., 2016. Chemical constituents and health effects of sweet potato. *Food Res. Int.* 89, 90–116. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.08.032>

Wang, T., Dong, X., Jin, Z., Su, W., Ye, X., Dong, C., Lu, Q., 2015. Pyrolytic characteristics of sweet potato vine. *Bioresour. Technol.* 192, 799–801. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.018>

Wanjuu, C., Abong, G., Mbogo, D., Heck, S., Low, J., Muzhingiri, T., 2018. The physiochemical properties and shelf-life of orange-fleshed sweet potato puree composite bread. *Food Sci. Nutr.* 6, 1555–1563. <https://doi.org/10.1002/fsn3.710>

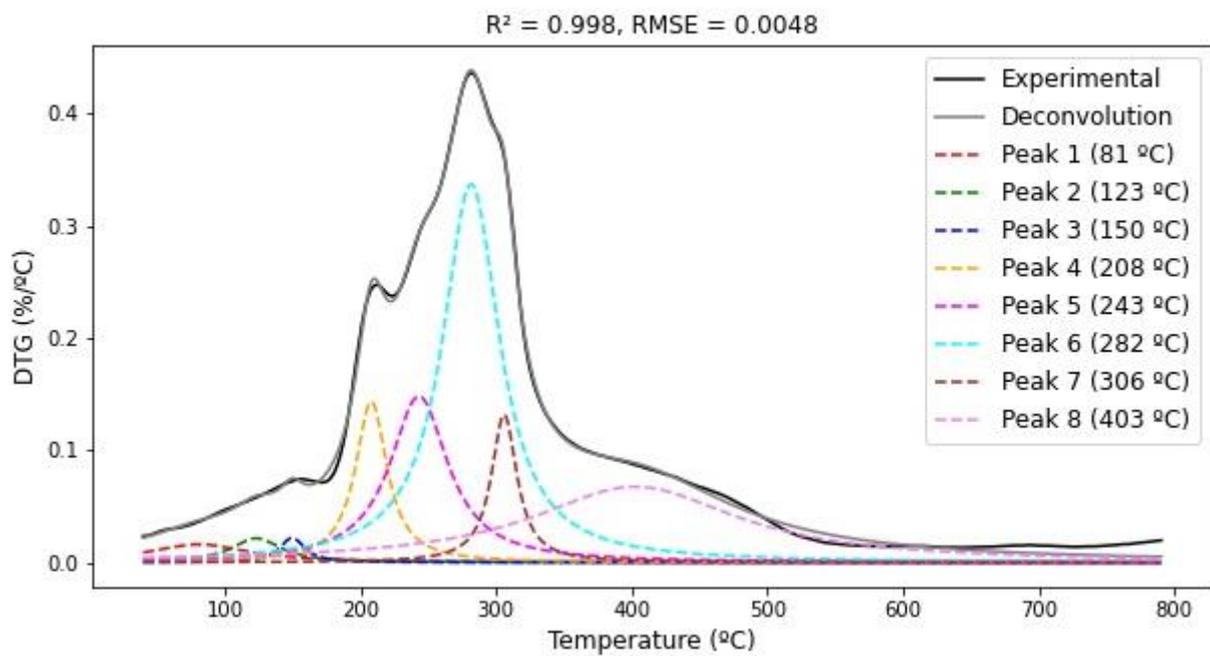
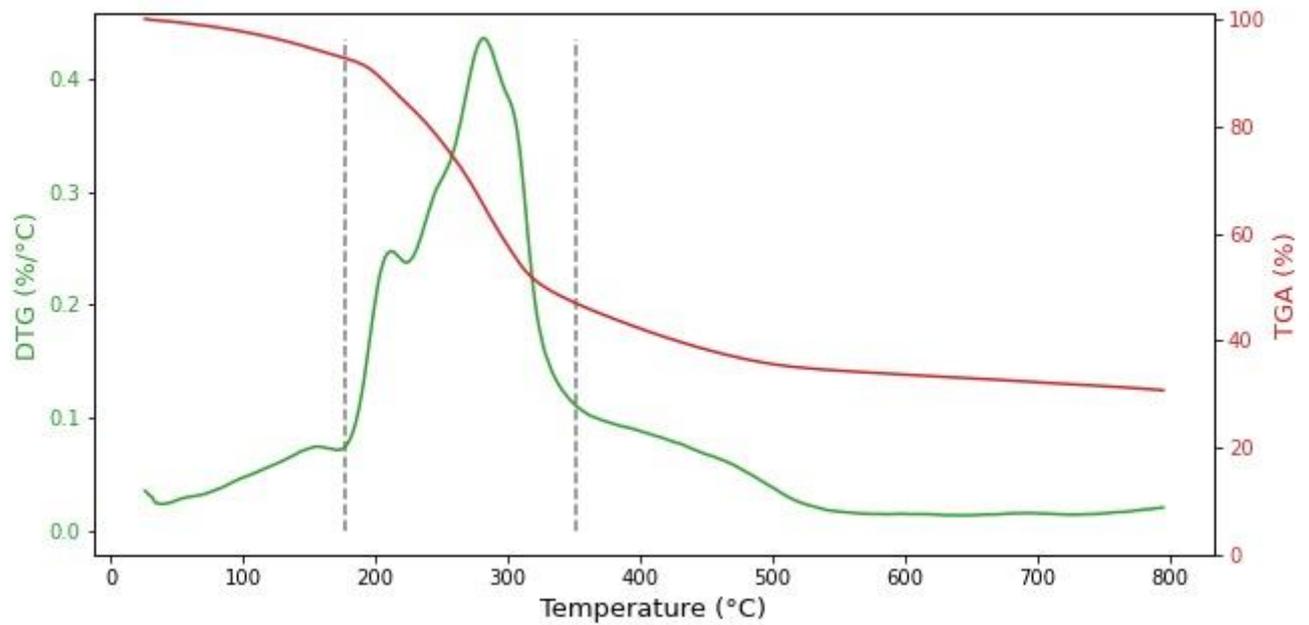
- Weber, C.T., Trierweiler, L.F., Trierweiler, J.O., 2020. Food waste biorefinery advocating circular economy: Bioethanol and distilled beverage from sweet potato. *J. Clean. Prod.* 268, 121788. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121788>
- Wen, C., Liu, T., Wang, D., Wang, Y., Chen, H., Luo, G., Zhou, Z., Li, C., Xu, M., 2023. Biochar as the effective adsorbent to combustion gaseous pollutants: Preparation, activation, functionalization and the adsorption mechanisms. *Prog. Energy Combust. Sci.* 99, 101098. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101098>
- Wold, S., Sjöström, M., Eriksson, L., 2001. PLS-regression: A basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58, 109–130. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00155-1](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00155-1)
- Wolfrum, E.J., Payne, C., Schwartz, A., Jacobs, J., Kressin, R.W., 2020. A Performance Comparison of Low-Cost Near-Infrared (NIR) Spectrometers to a Conventional Laboratory Spectrometer for Rapid Biomass Compositional Analysis. *BioEnergy Res.* 13, 1121–1129. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10135-6>
- Wu, X., Yao, H., Cao, X., Liu, Q., Cao, L., Mu, D., Luo, S., Zheng, Z., Jiang, S., Li, X., 2017. Production of vinegar from purple sweet potato in a liquid fermentation process and investigation of its antioxidant activity. *3 Biotech* 7, 308. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0939-7>
- Xiaobo, Z., Jiewen, Z., Povey, M.J.W., Holmes, M., Hanpin, M., 2010. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 667, 14–32. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.03.048>
- Xue, J., Yang, Z., Han, L., Liu, Yuchen, Liu, Yao, Zhou, C., 2015. On-line measurement of proximates and lignocellulose components of corn stover using NIRS. *Appl. Energy* 137, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.089>
- Xue, Q., Heindel, T.J., Fox, R.O., 2011. A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* 66, 2440–2452. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.03.010>
- Yang, H., Sheng, K., 2012. Characterization of Biochar Properties Affected by Different Pyrolysis Temperatures Using Visible-Near-Infrared Spectroscopy. *ISRN Spectrosc.* 10–17. <https://doi.org/10.5402/2012/712837>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yang, X., Jiang, Z., 2009. Kinetic studies of overlapping pyrolysis reactions in industrial waste activated sludge. *Bioresour. Technol.* 100, 3663–3668. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.002>
- Yang, X., Wen, W., 2018. Ridge and Lasso Regression Models for Cross-Version Defect Prediction. *IEEE Trans. Reliab.* 67, 885–896.

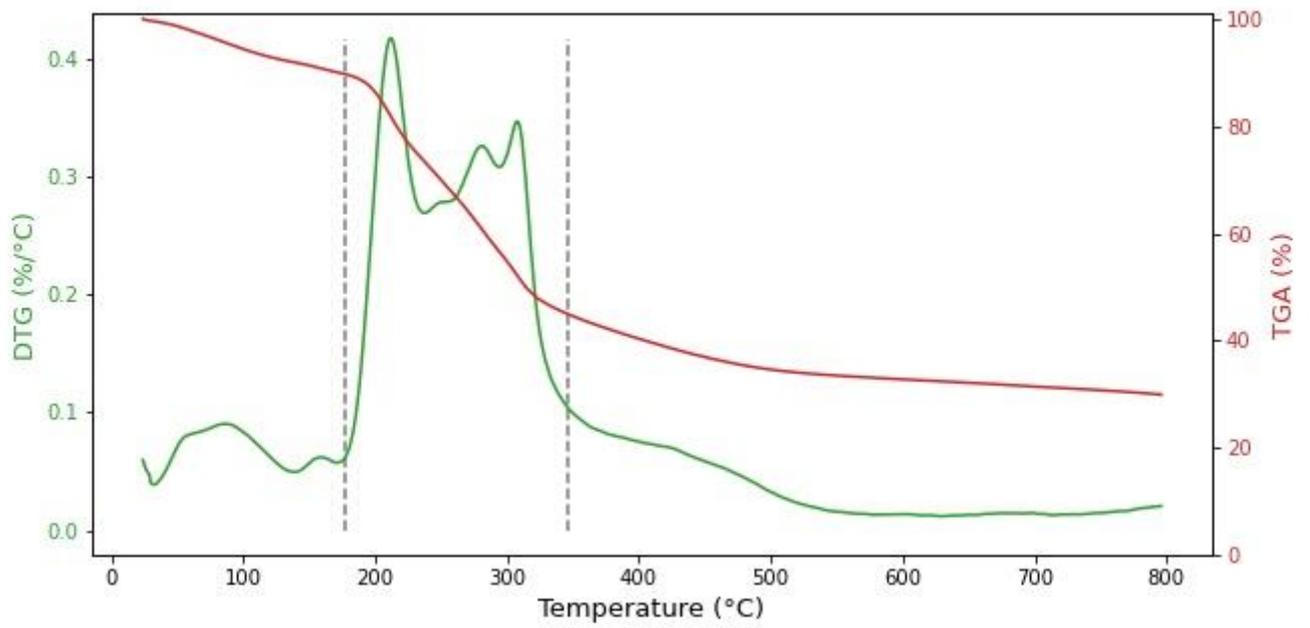
<https://doi.org/10.1109/TR.2018.2847353>

- Yuguo, Z., Zhao, W., Xiaolong, C., 1999. Citric acid production from the mash of dried sweet potato with its dregs by *Aspergillus niger* in an external-loop airlift bioreactor. *Process Biochem.* 35, 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00055-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00055-2)
- Zhang, J., Liu, J., Evrendilek, F., Zhang, X., Buyukada, M., 2019. TG-FTIR and Py-GC/MS analyses of pyrolysis behaviors and products of cattle manure in CO₂ and N₂ atmospheres: Kinetic, thermodynamic, and machine-learning models. *Energy Convers. Manag.* 195, 346–359. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.019>
- Zhang, Y.P., Adi, V.S.K., Huang, H.-L., Lin, H.-P., Huang, Z.-H., 2019. Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: Adsorption isotherm and process simulation. *J. Ind. Eng. Chem.* 76, 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.046>
- Zhu, F., Wang, S., 2014. Physicochemical properties, molecular structure, and uses of sweetpotato starch. *Trends Food Sci. Technol.* 36, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.01.008>
- Zhu, S., Sun, H., Mu, T., Li, Q., Richel, A., 2023. Preparation of cellulose nanocrystals from purple sweet potato peels by ultrasound-assisted maleic acid hydrolysis. *Food Chem.* 403, 134496. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134496>

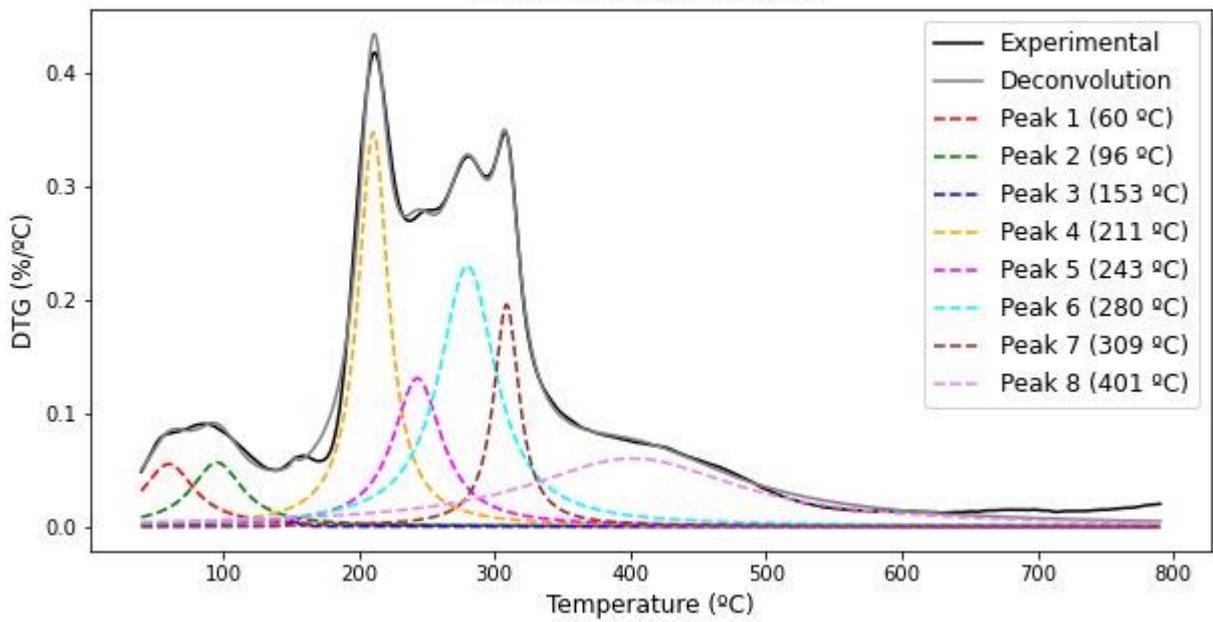
Apêndice 1

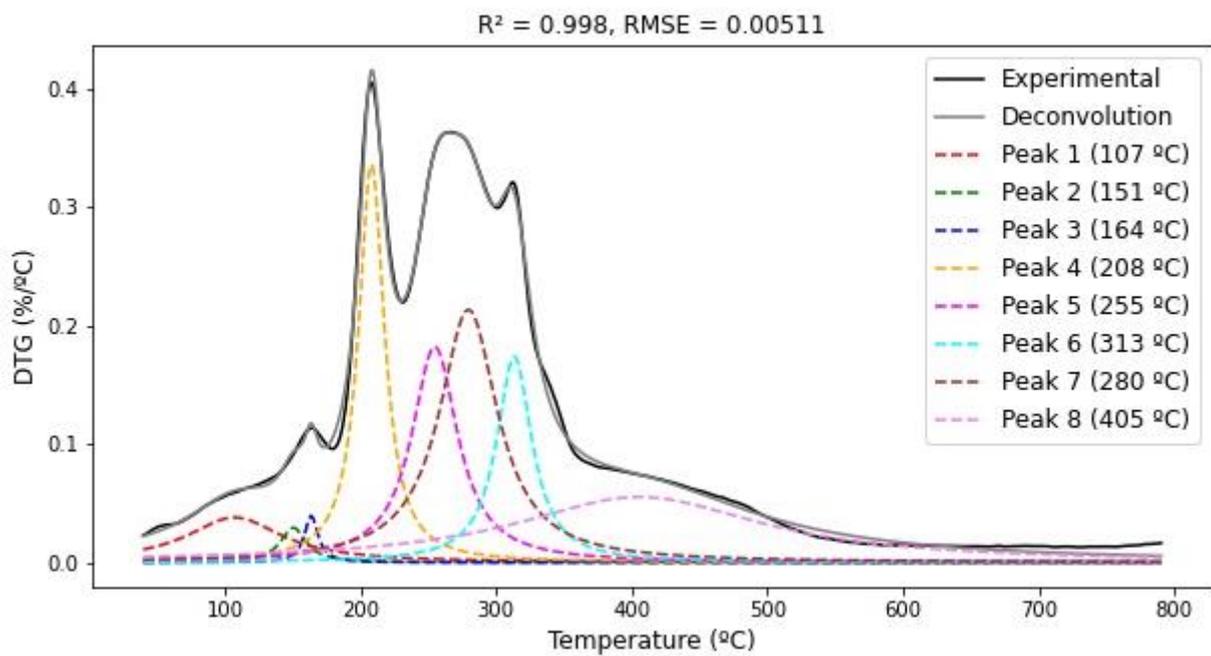
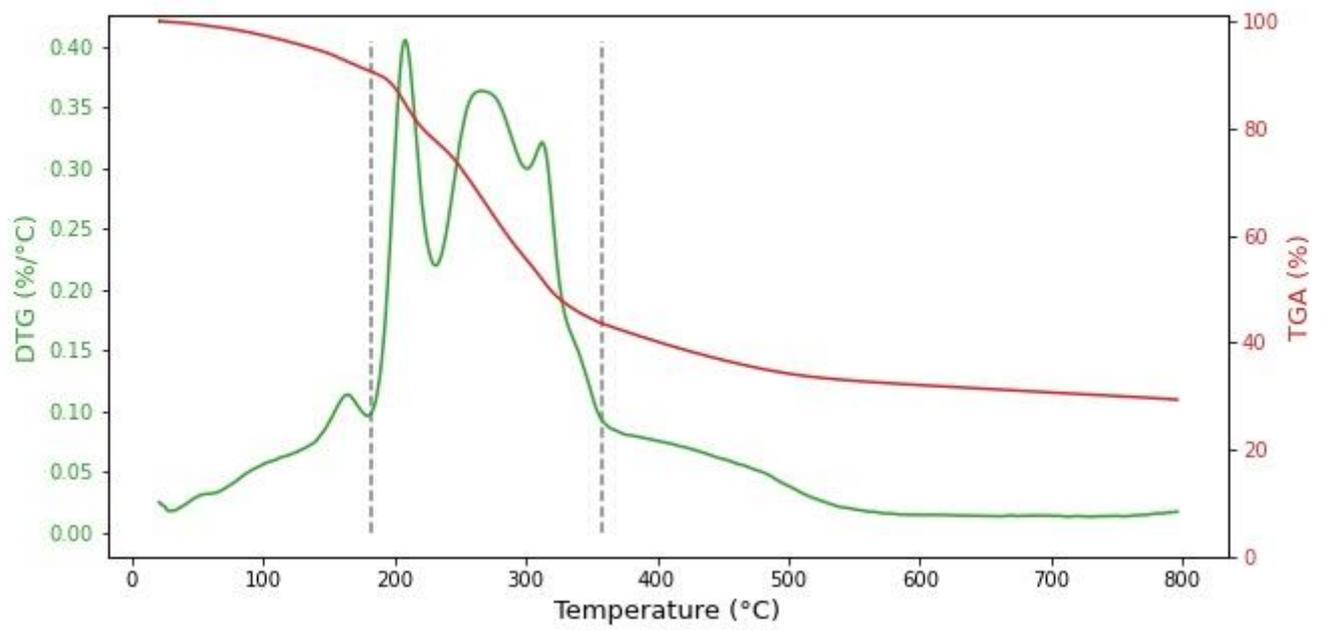
Curvas de TG e DTG e resultados de deconvolução para as amostras de casca de batata-doce coletadas no trabalho. Nas figuras das curvas, as linhas tracejadas separam os estágios de desidratação, pirólise ativa e pirólise passiva. Nas figuras de deconvolução, em preto está a curva de DTG experimental, em colorido estão os picos resolvidos, e em cinza está a curva reconstruída a partir dos picos.

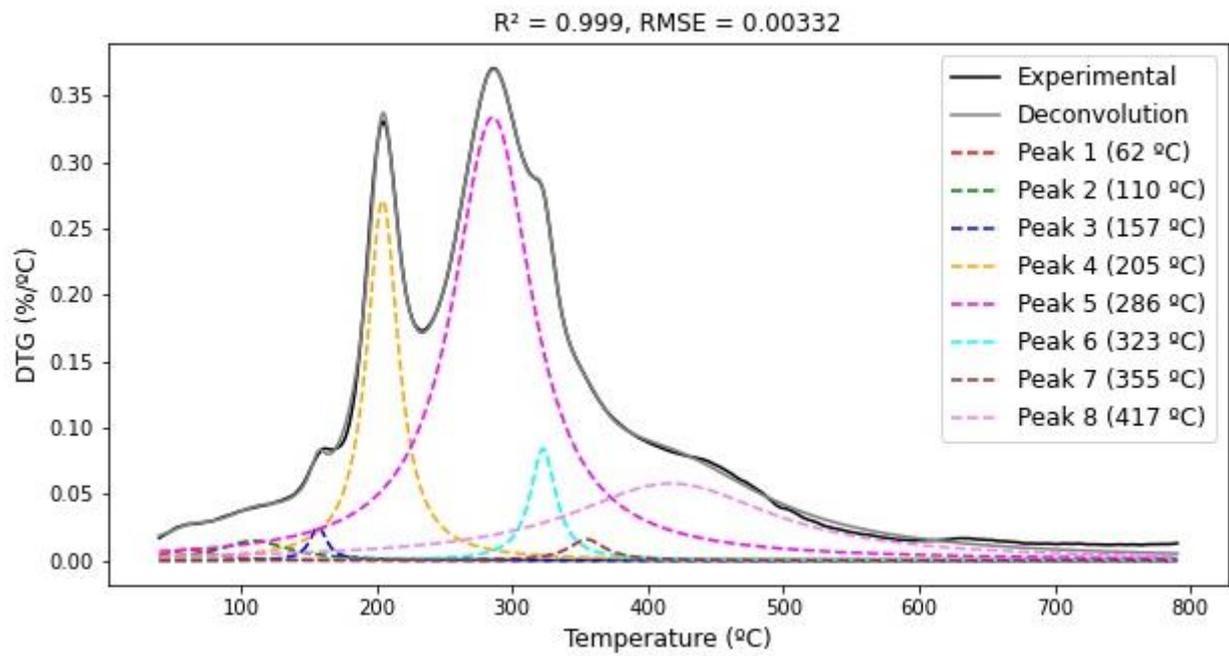
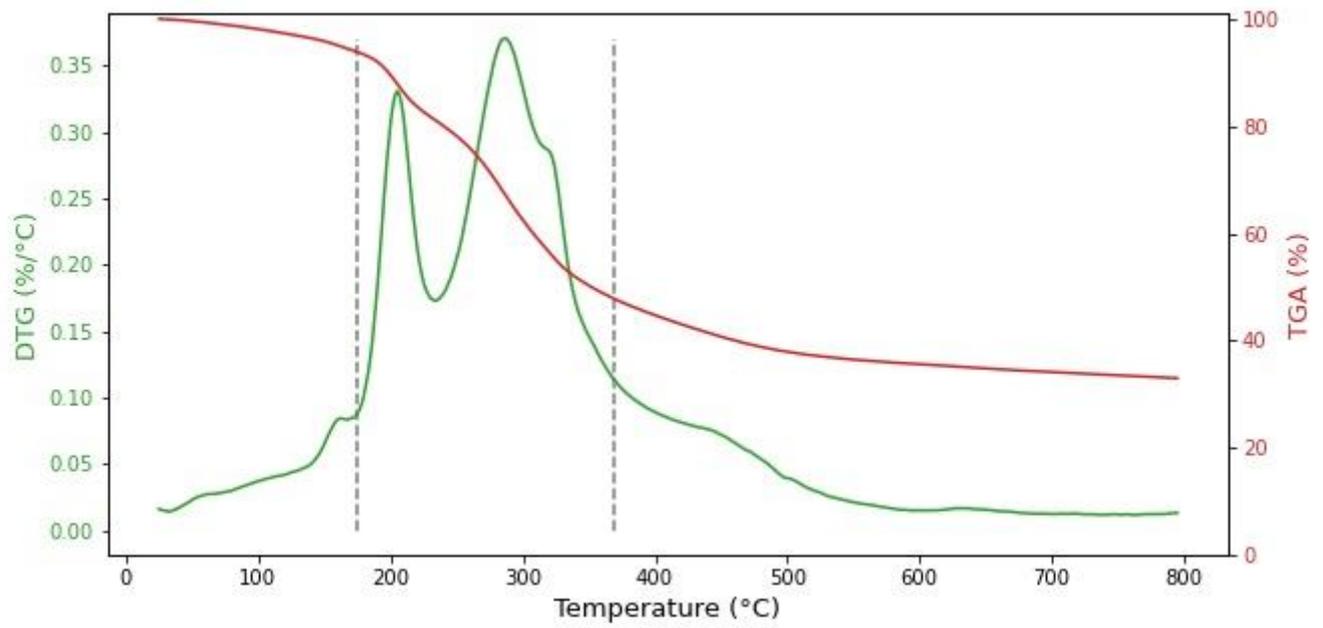


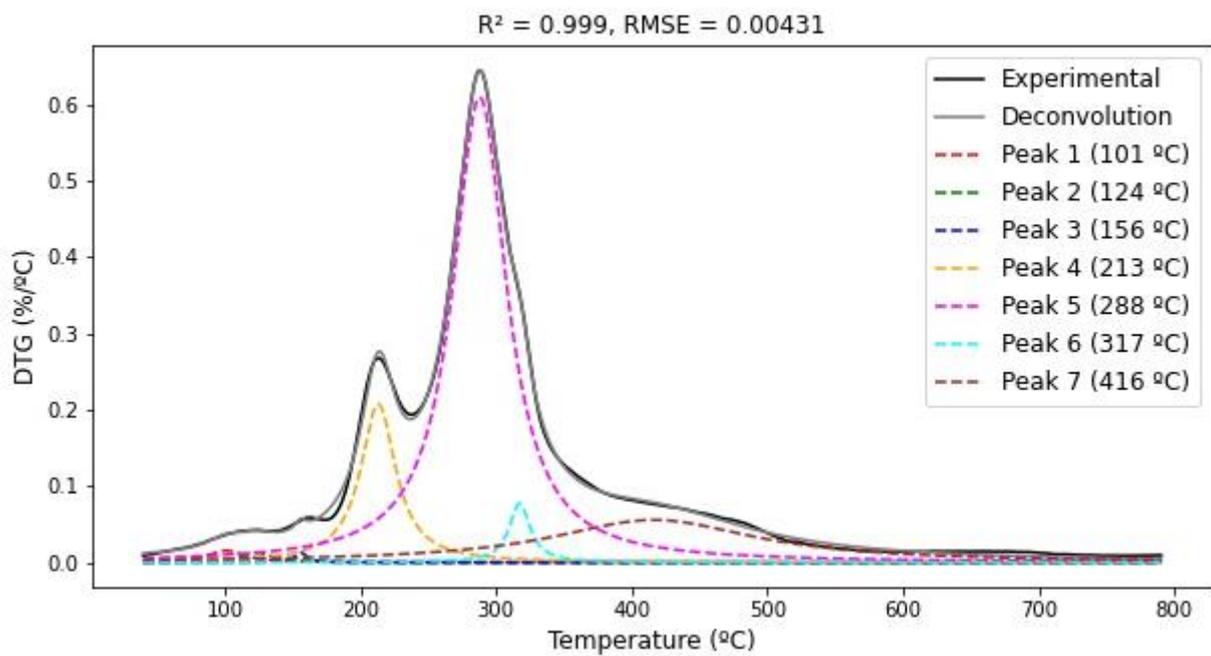
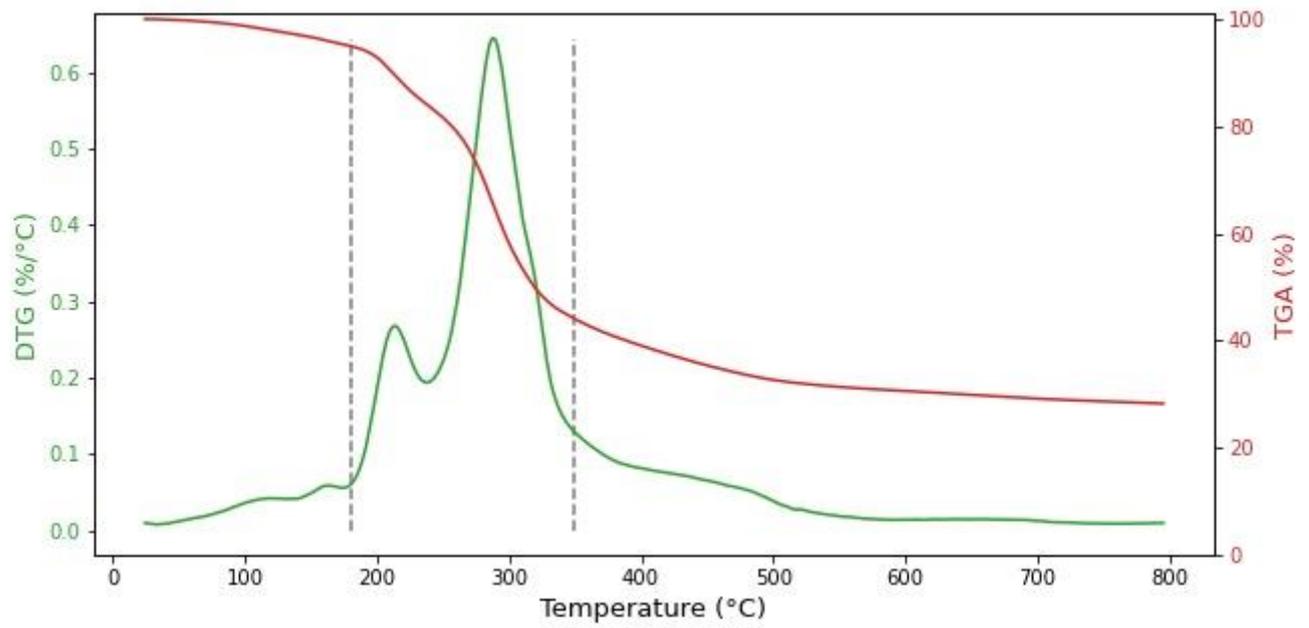


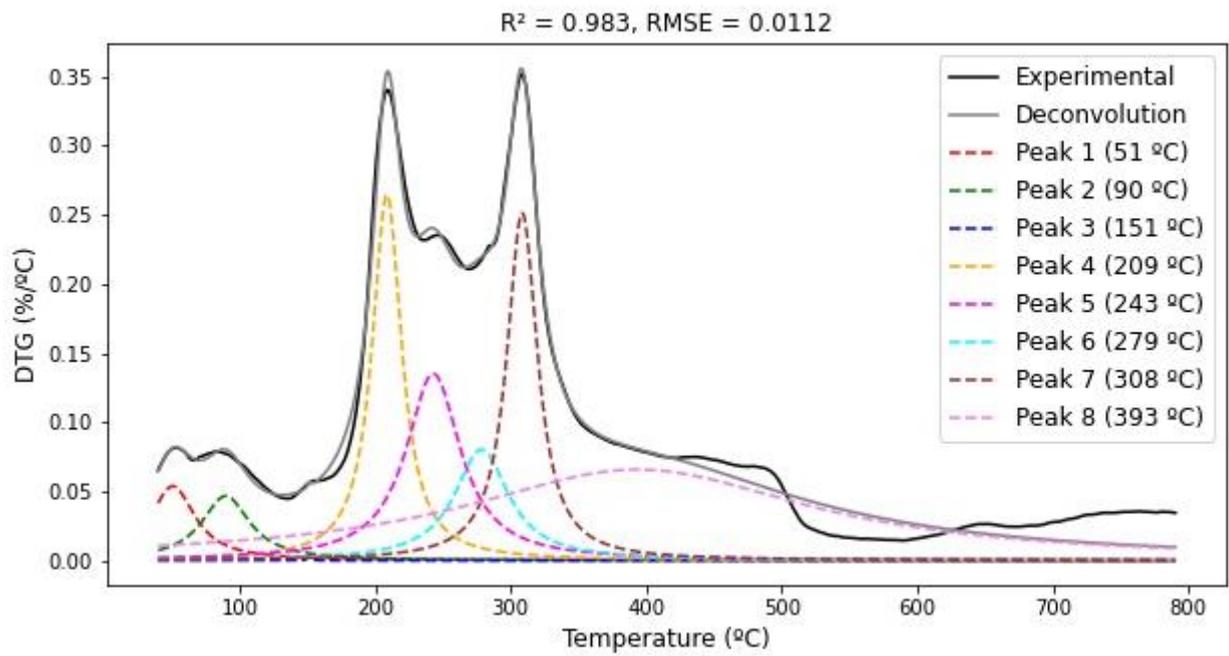
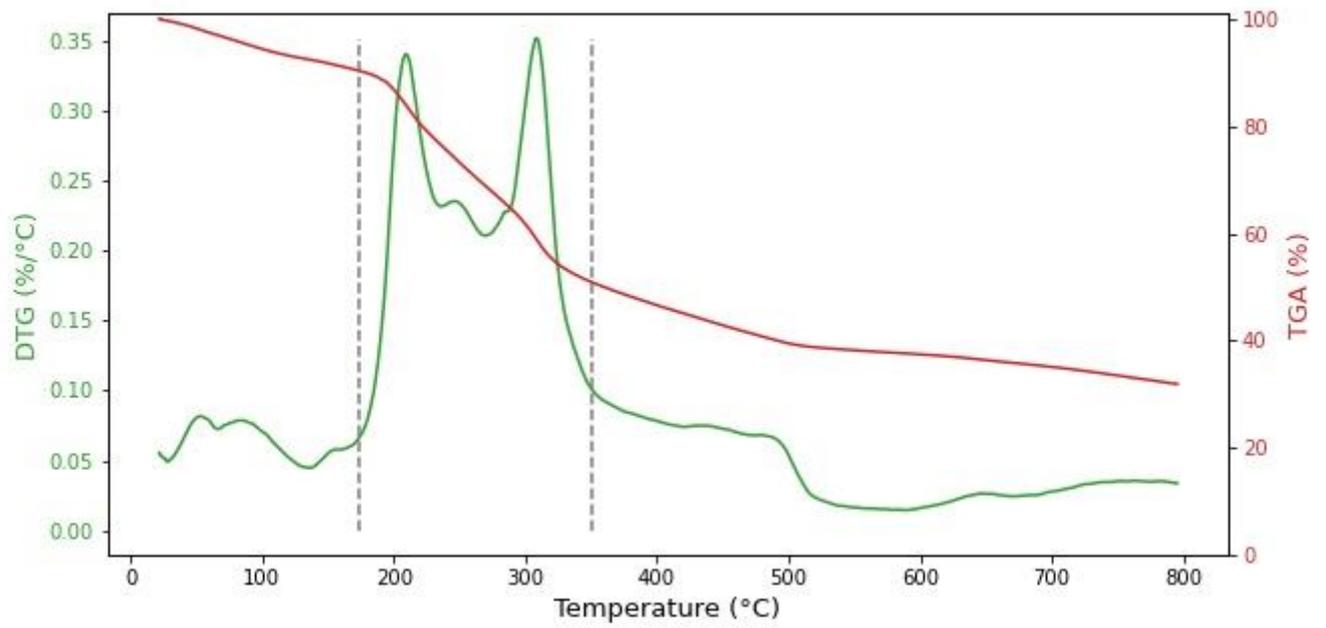
$R^2 = 0.996$, $RMSE = 0.00701$

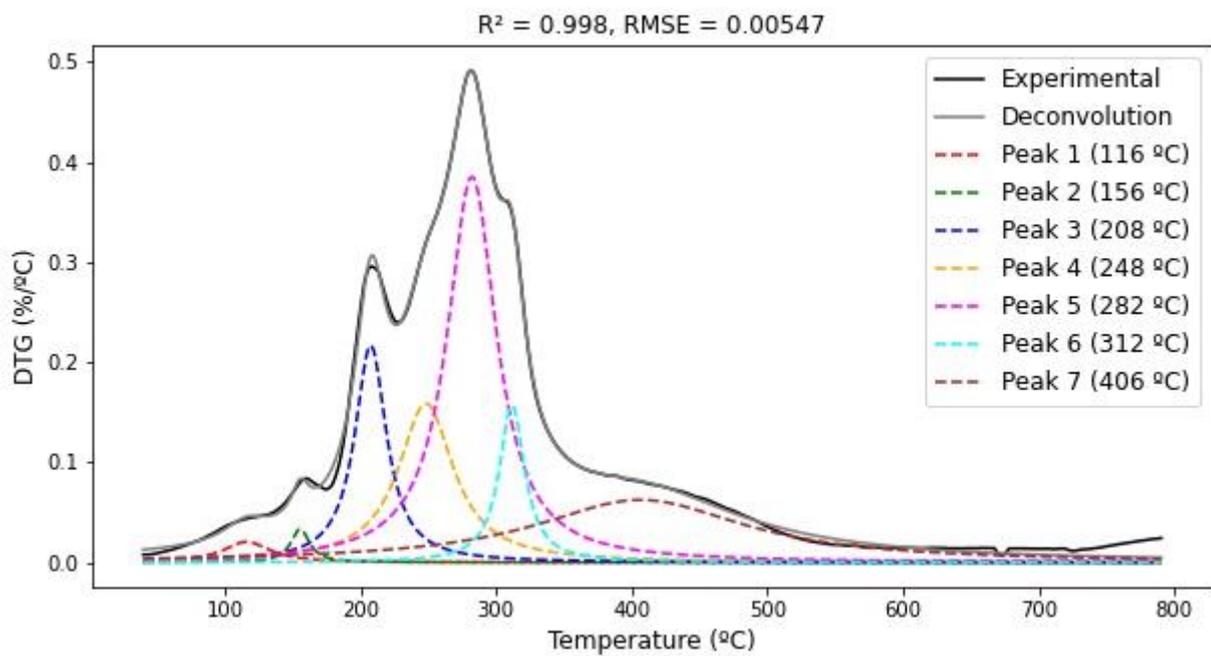
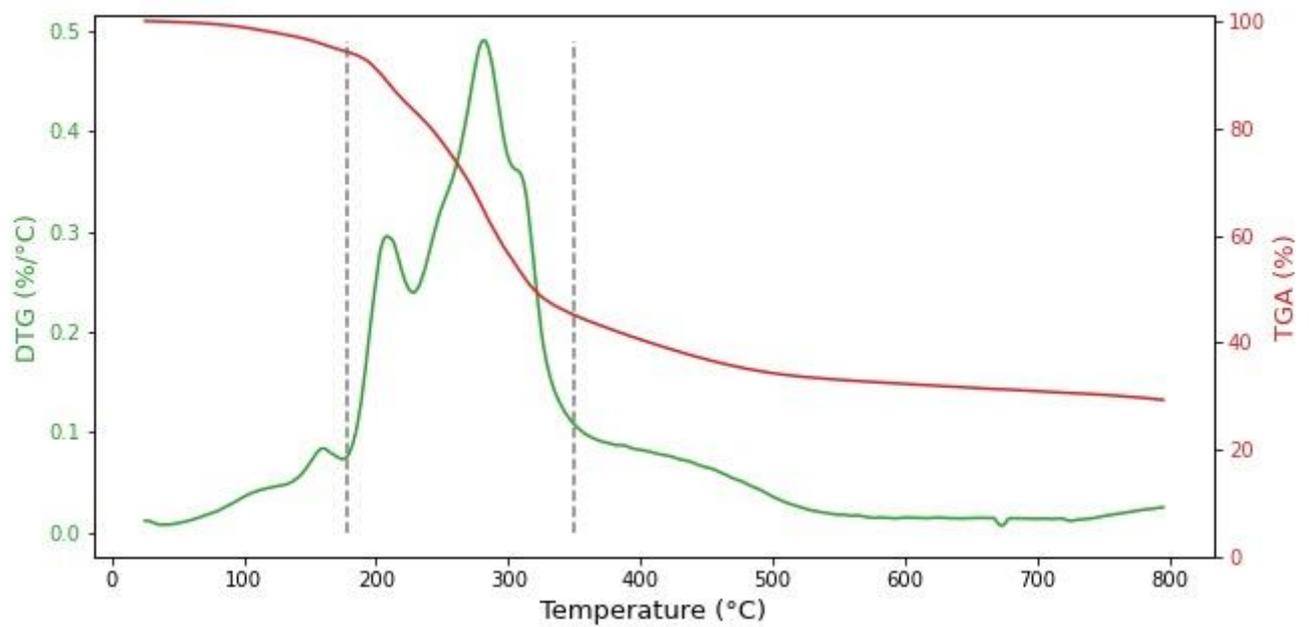


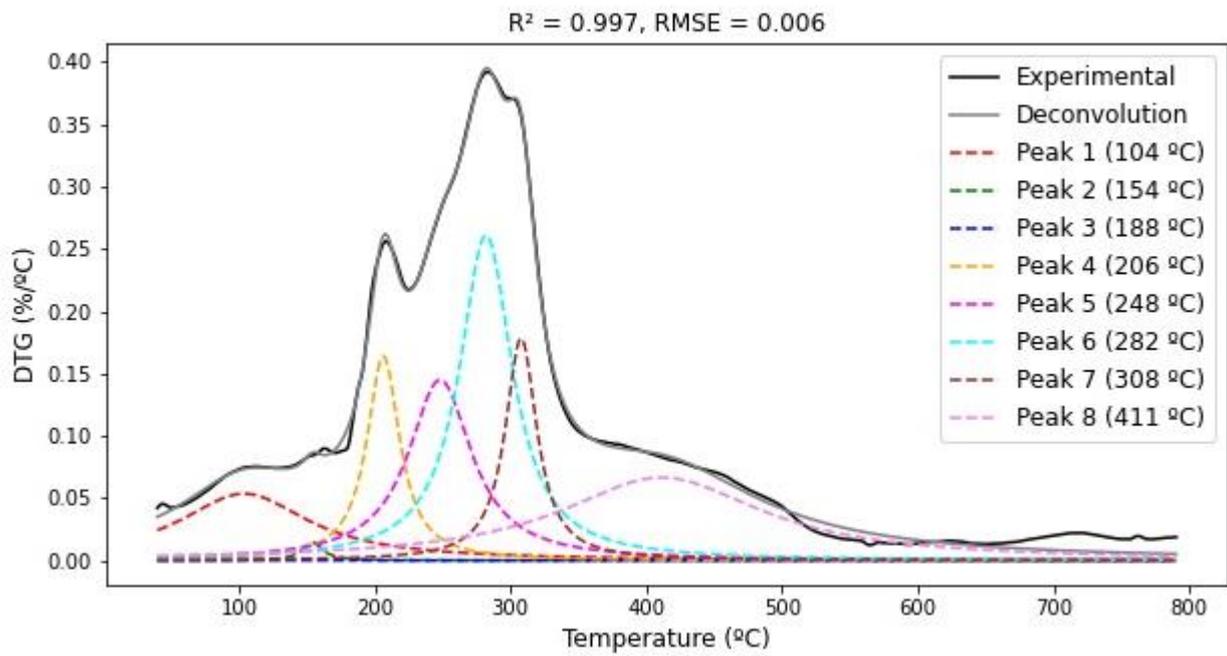
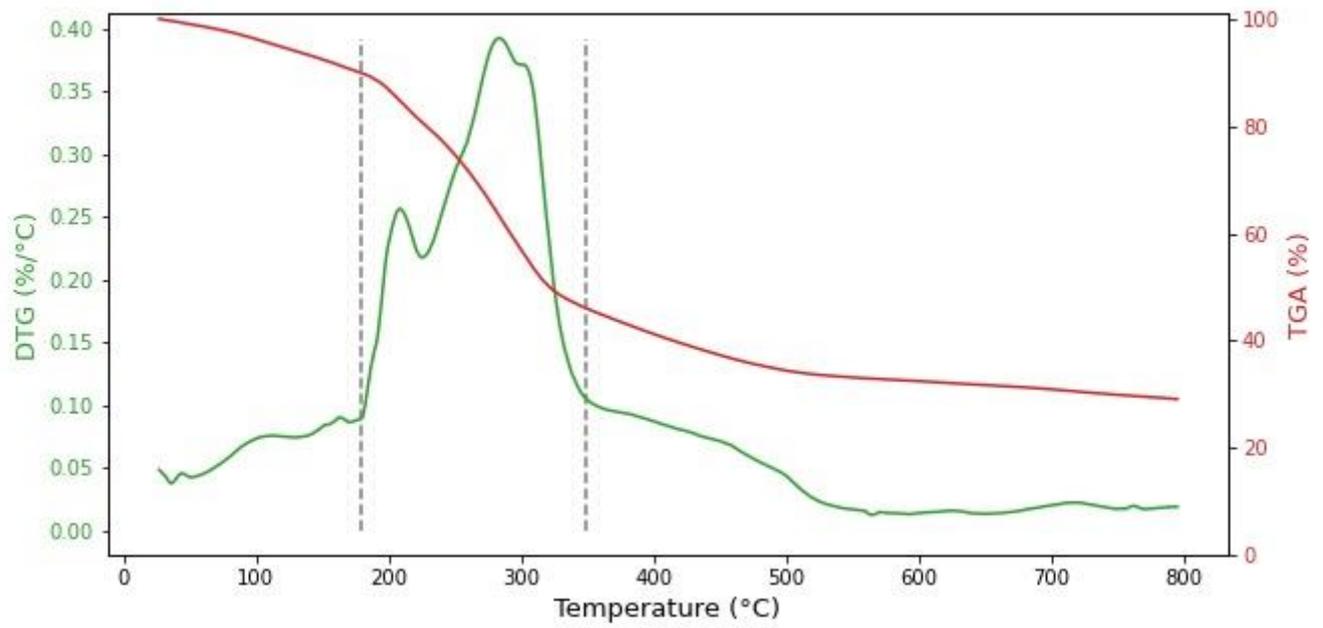


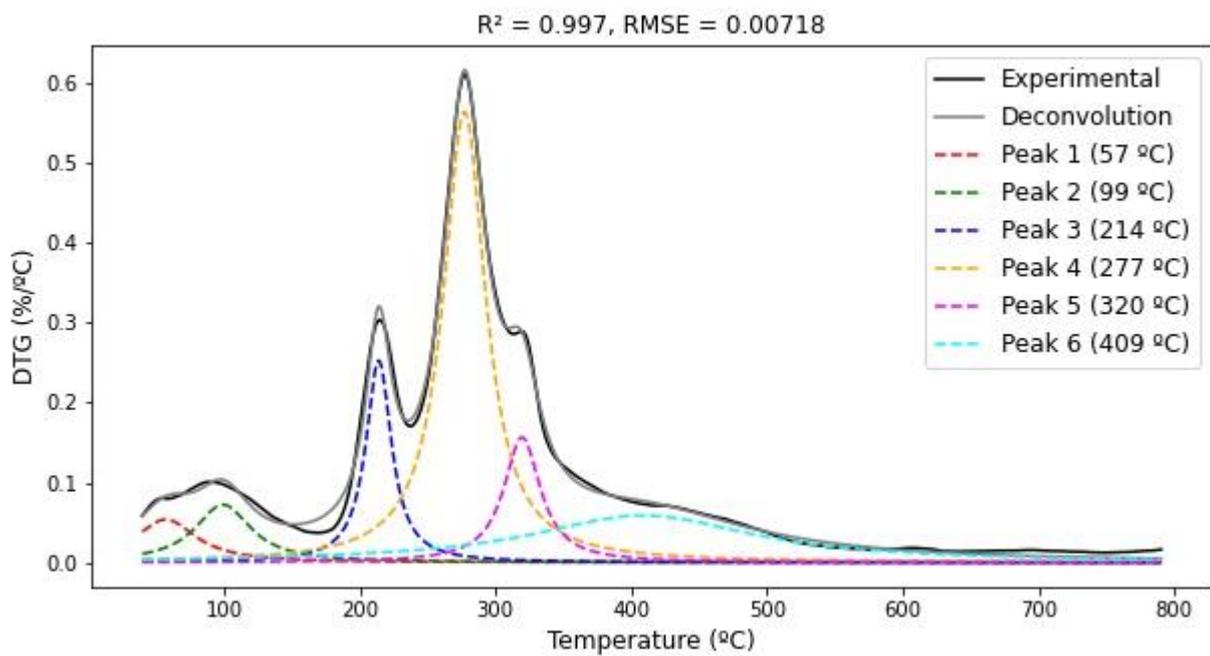
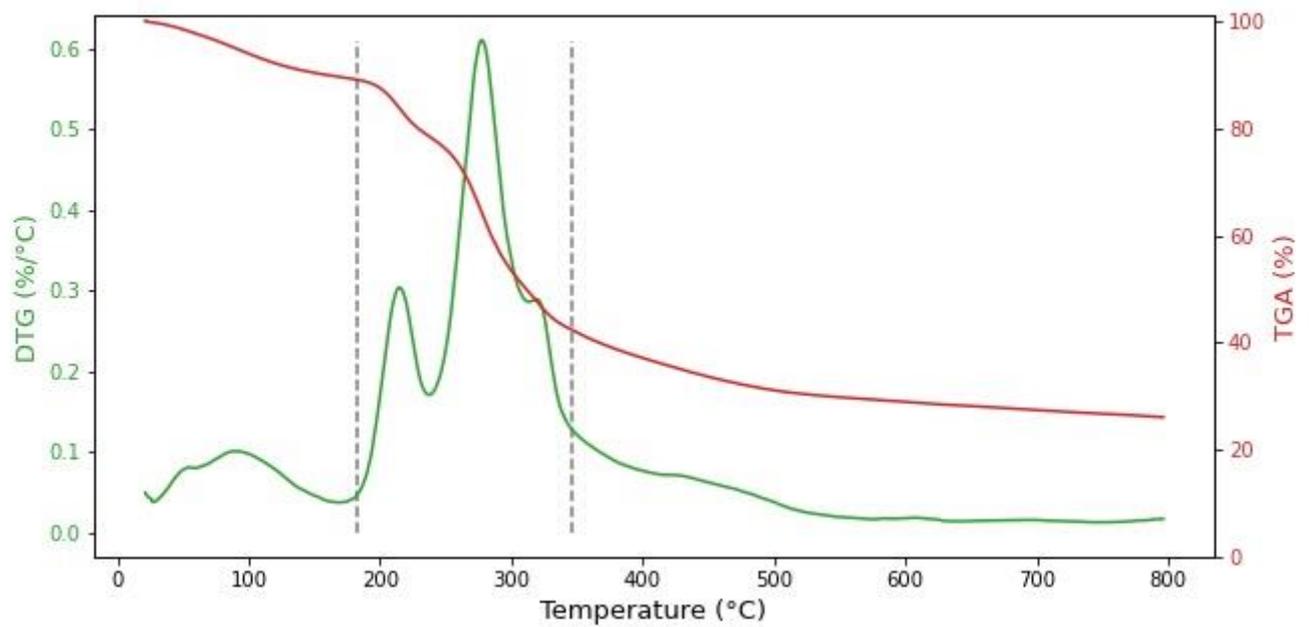


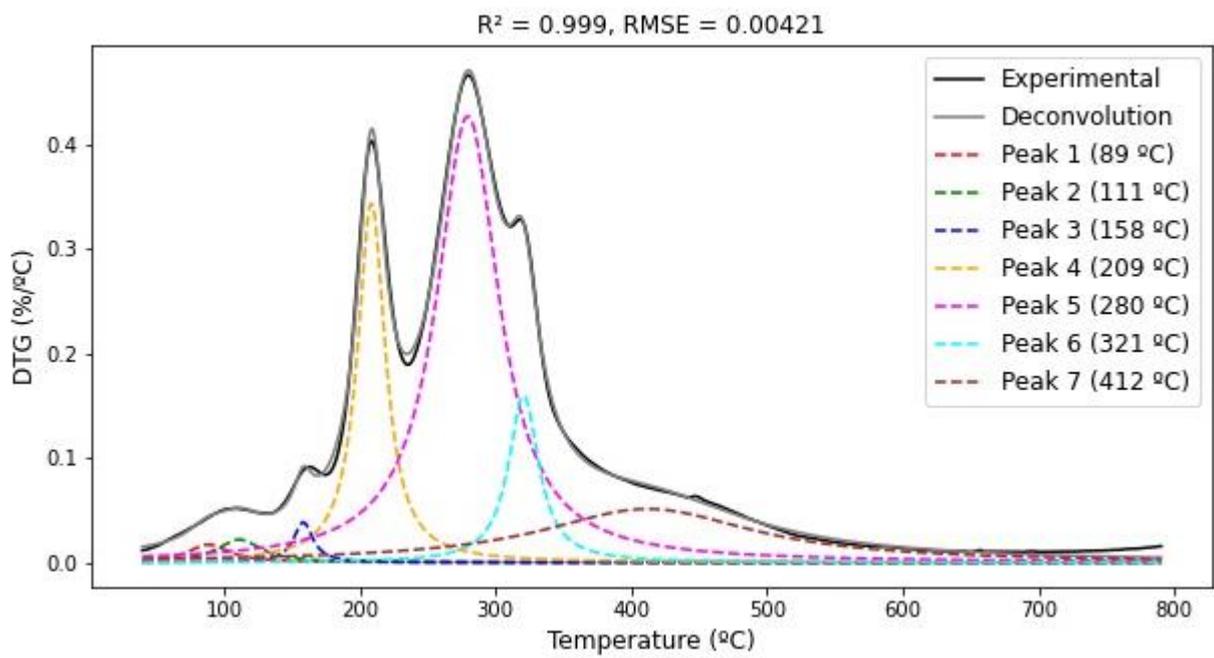
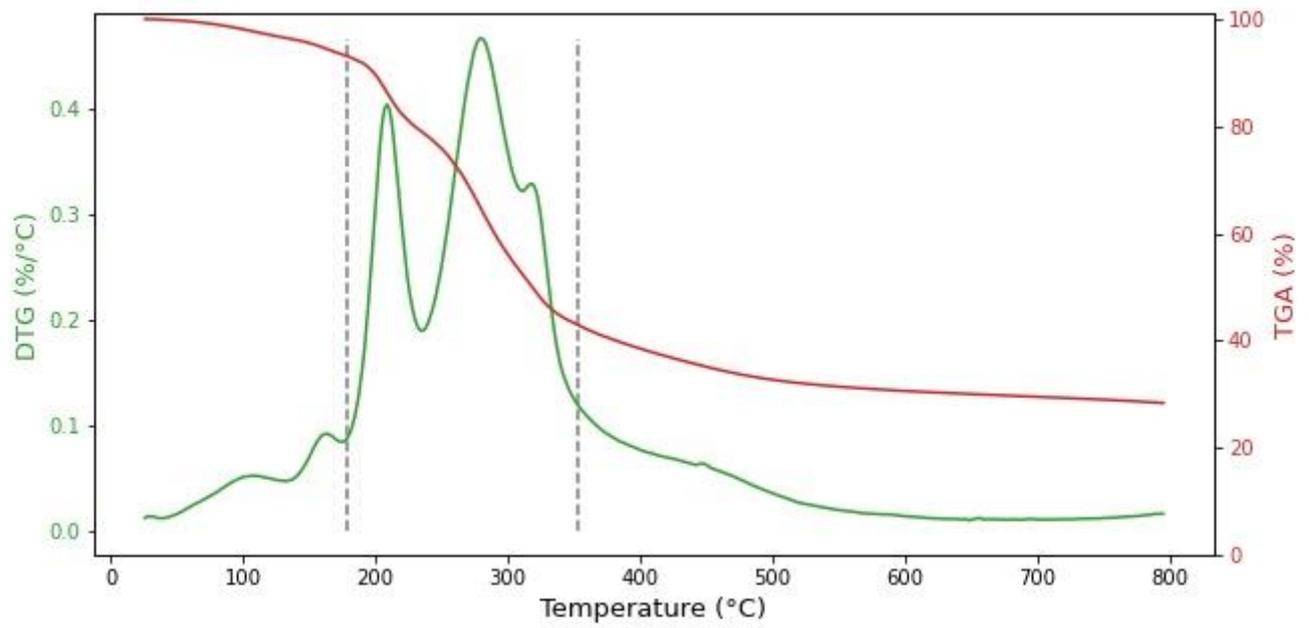


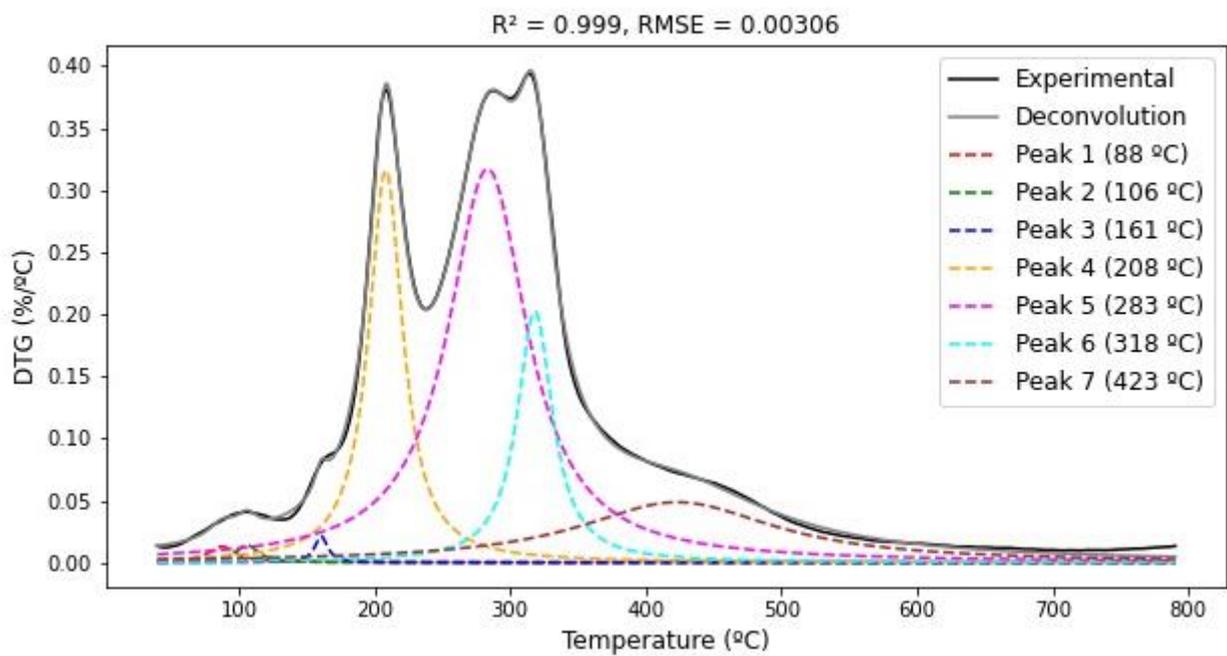
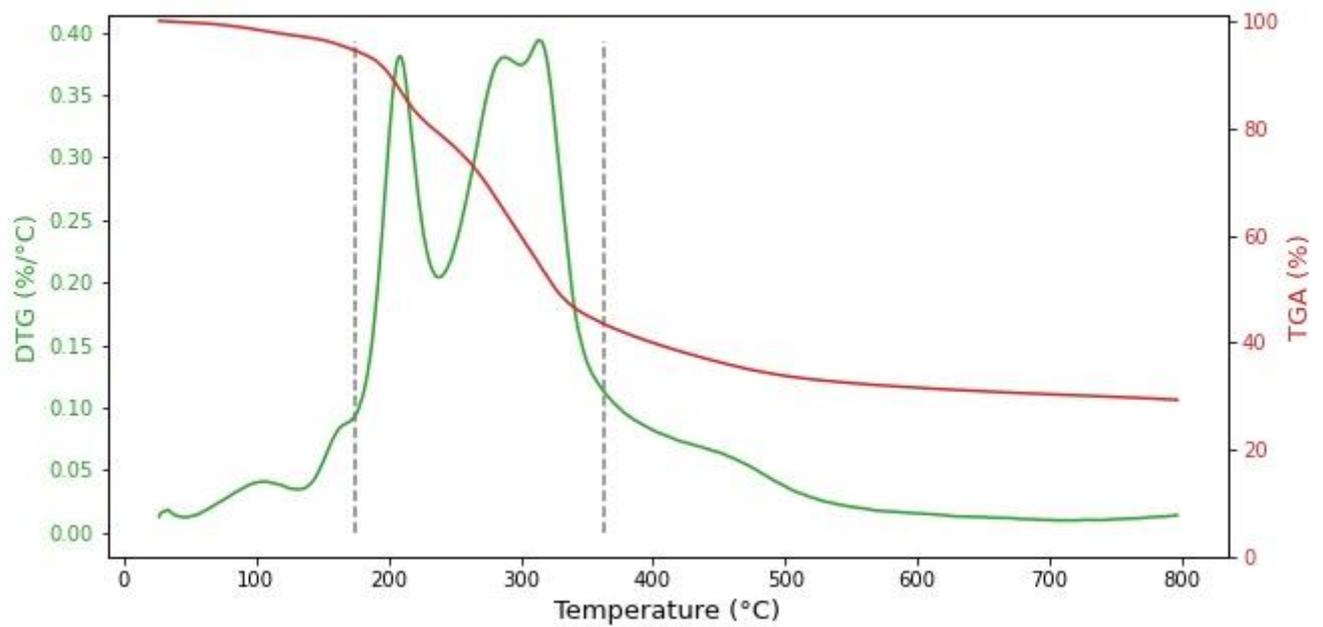


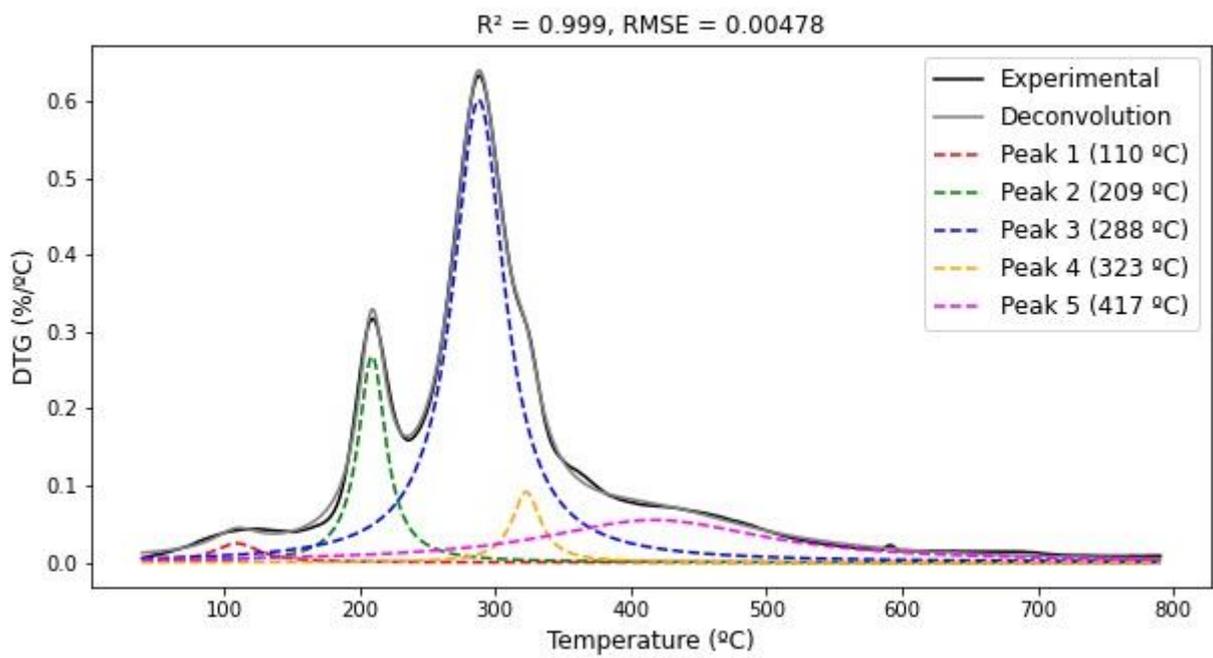
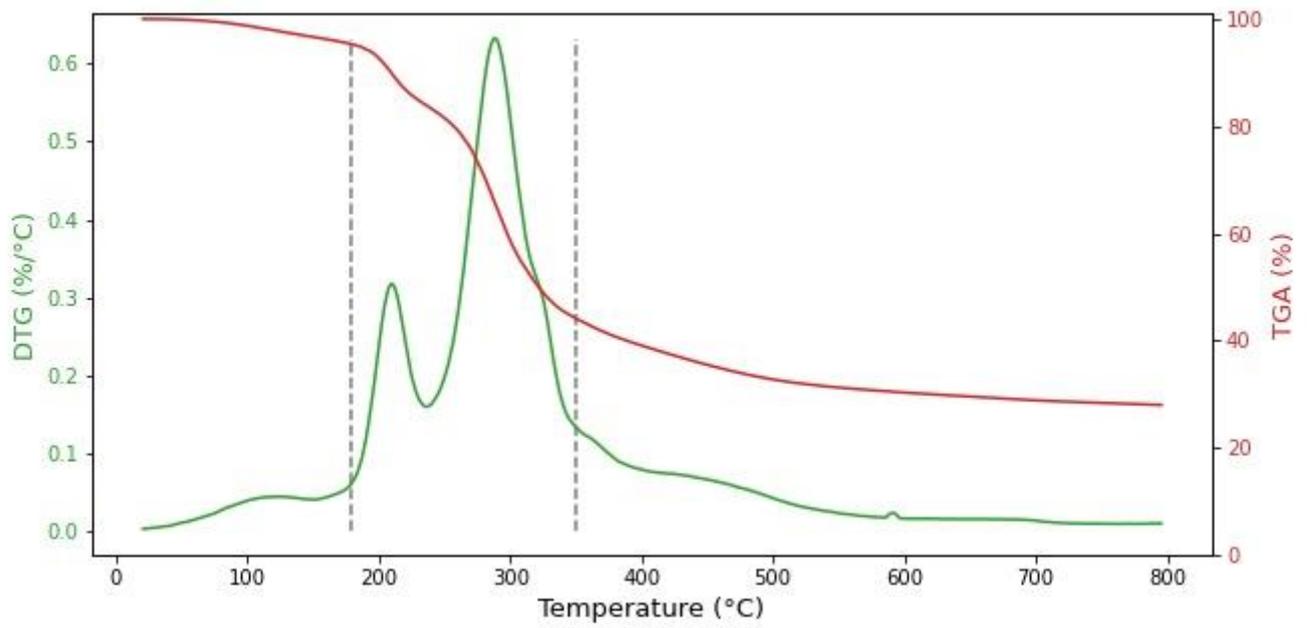


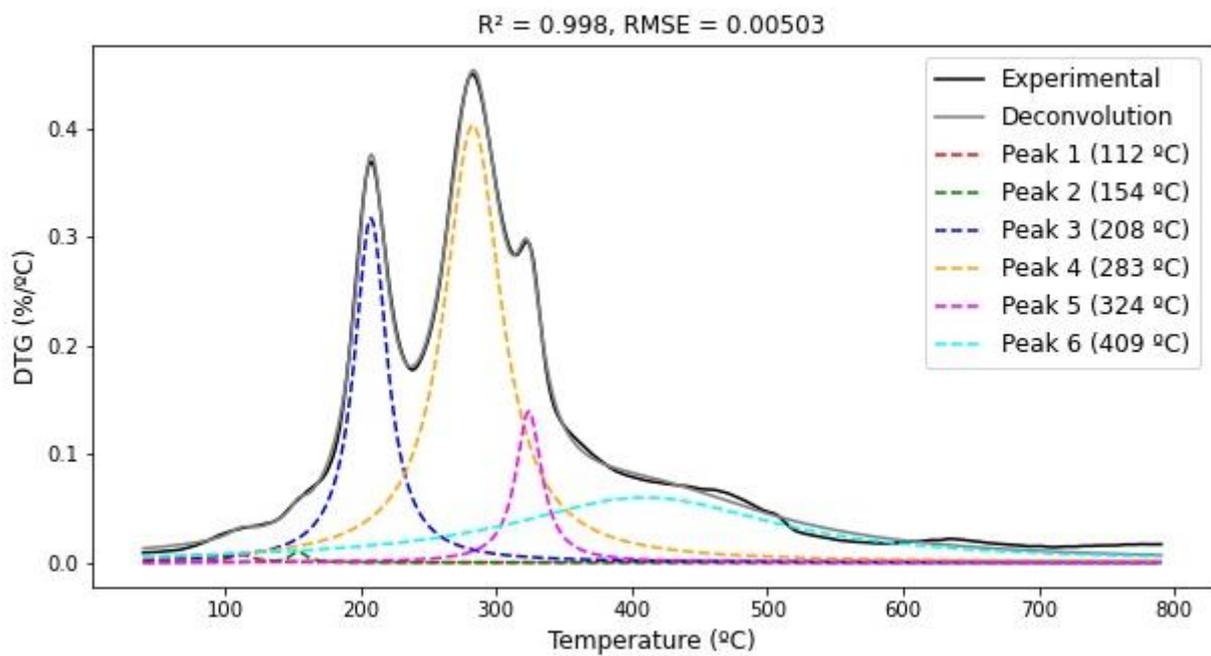
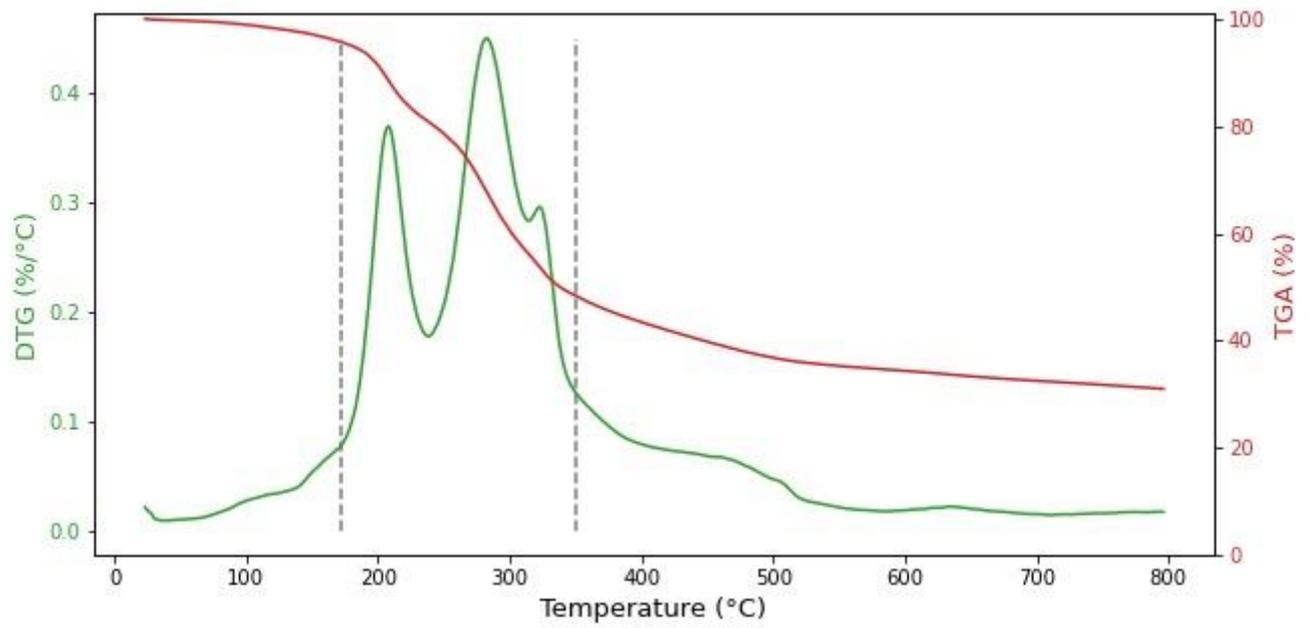


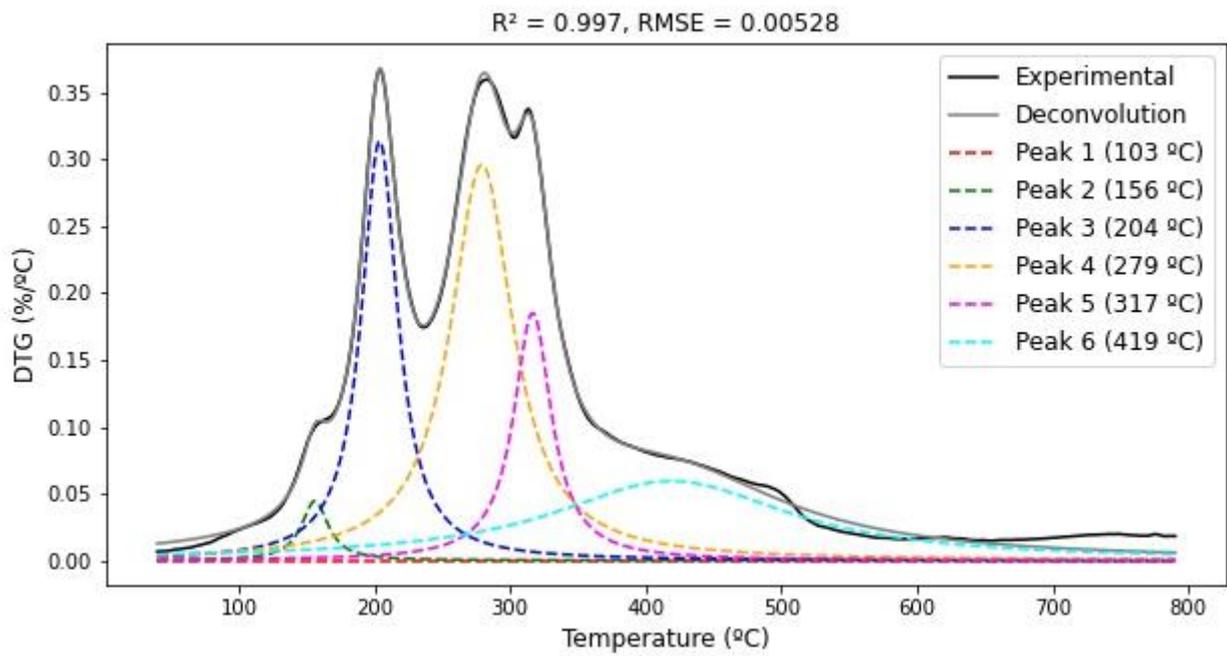
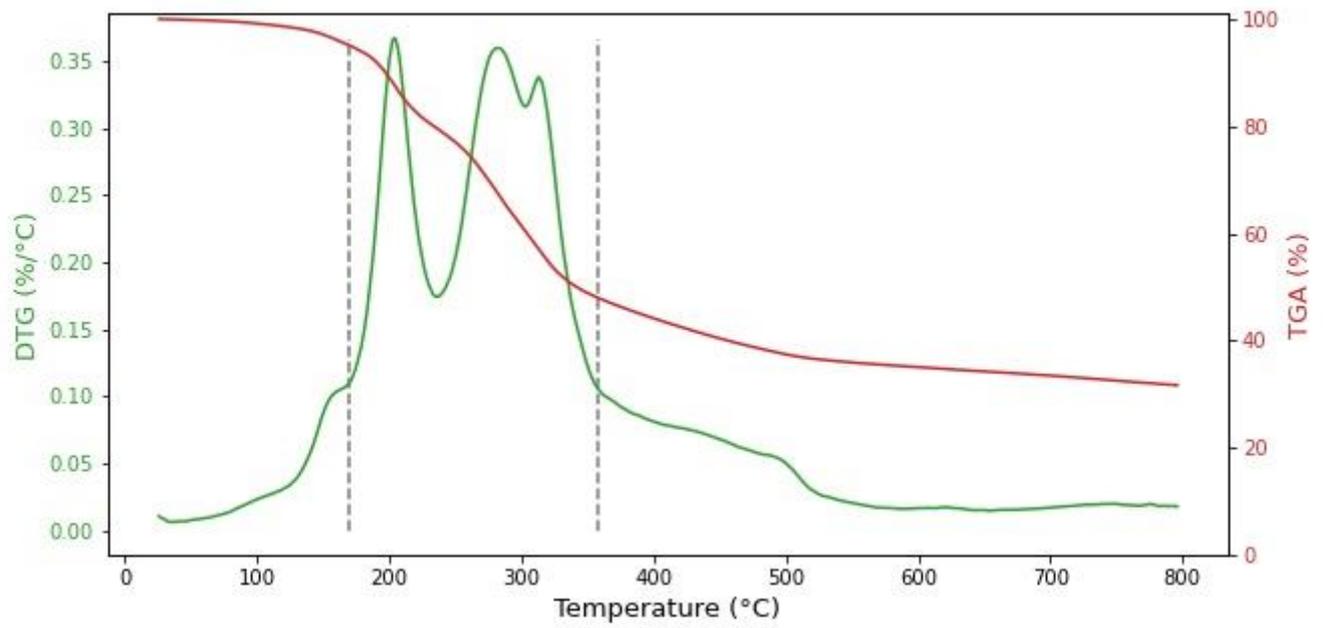


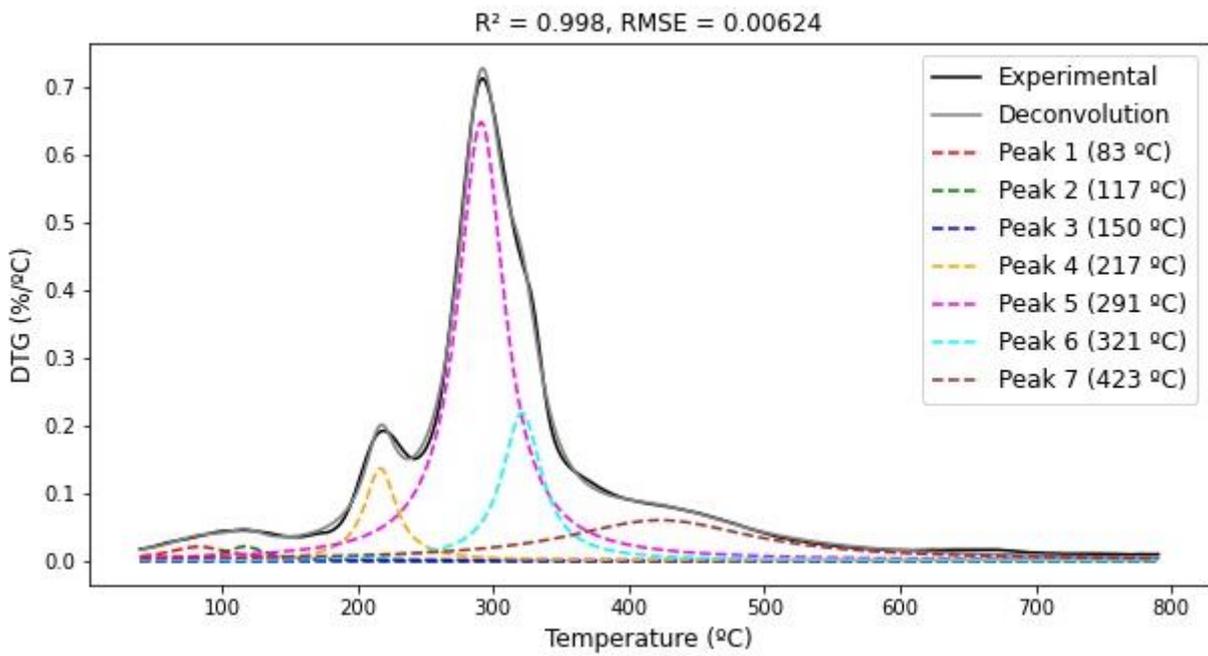
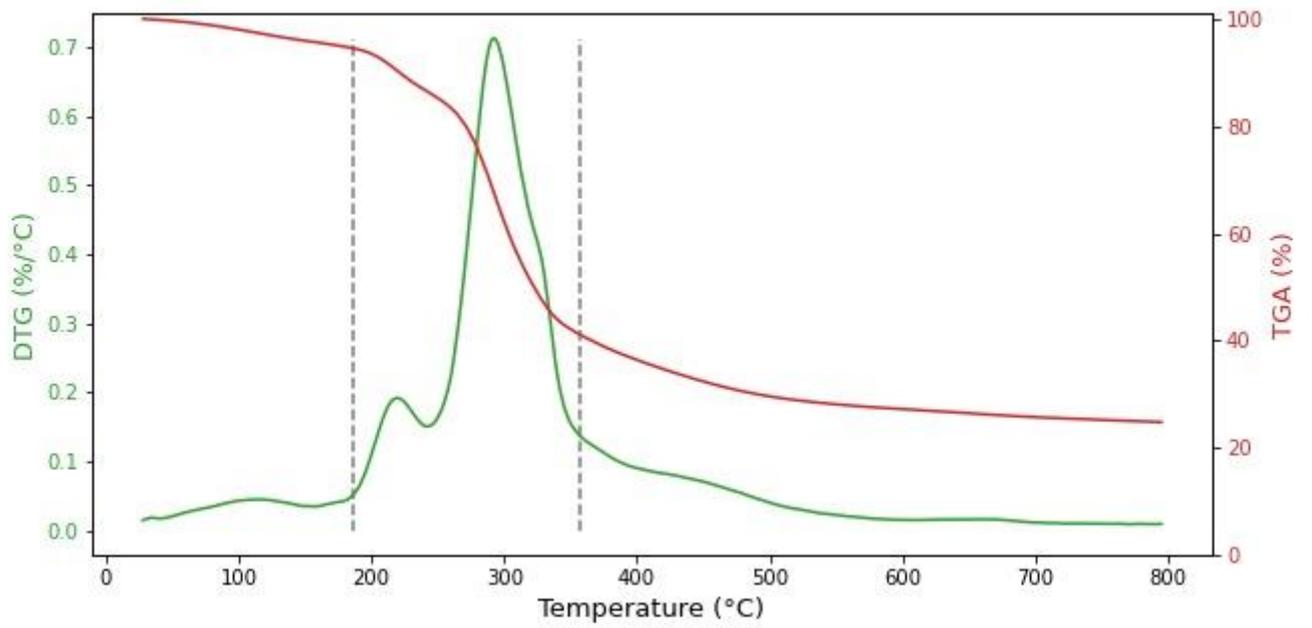


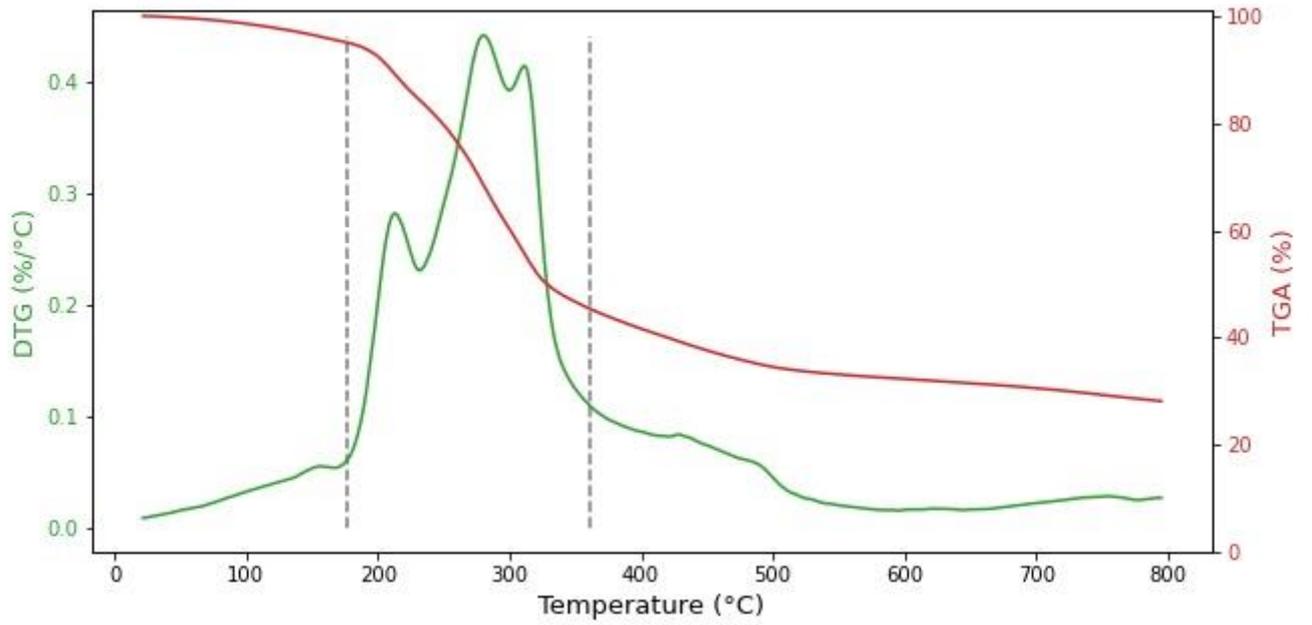




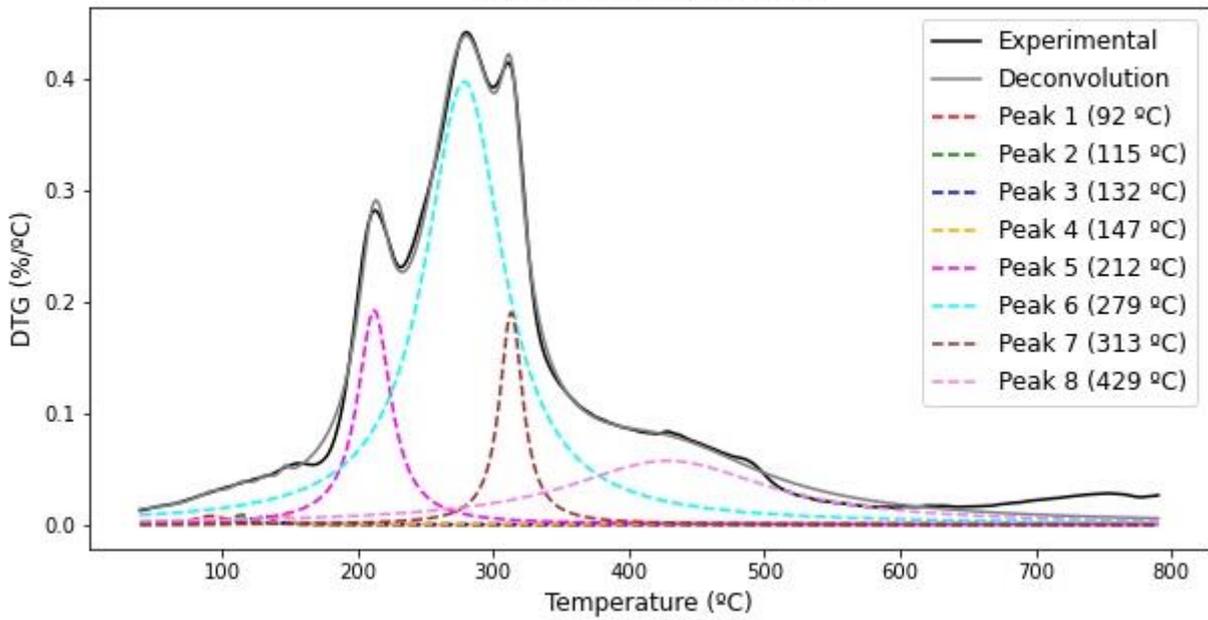


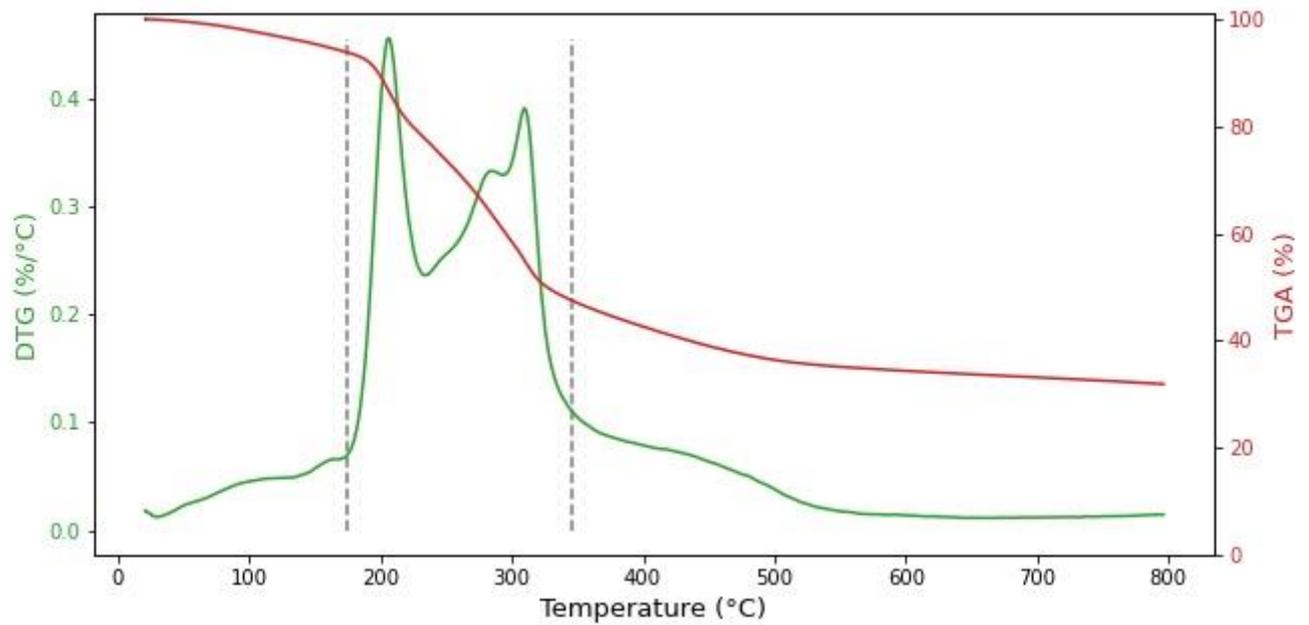




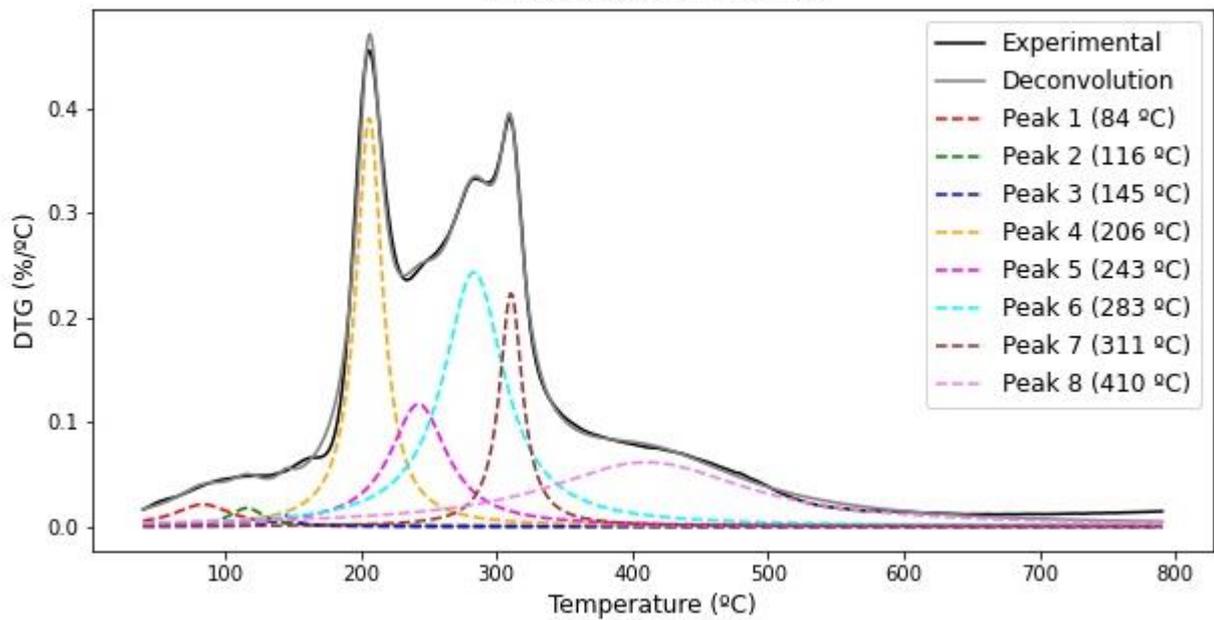


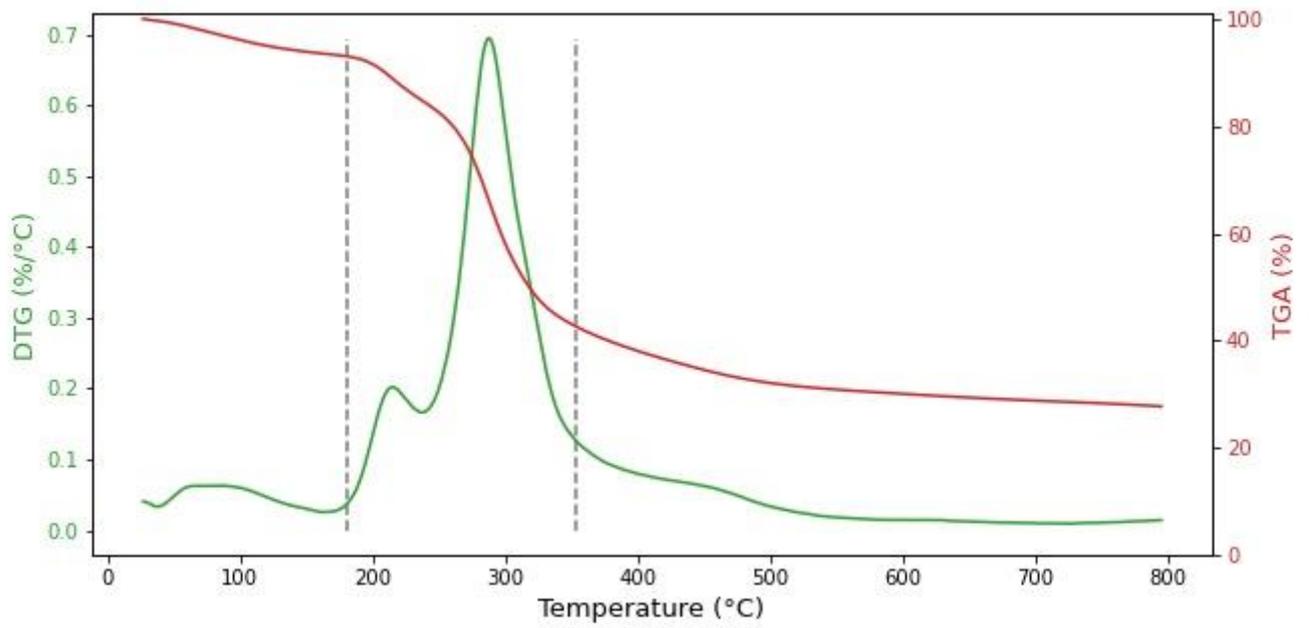
$R^2 = 0.994$, $RMSE = 0.00864$



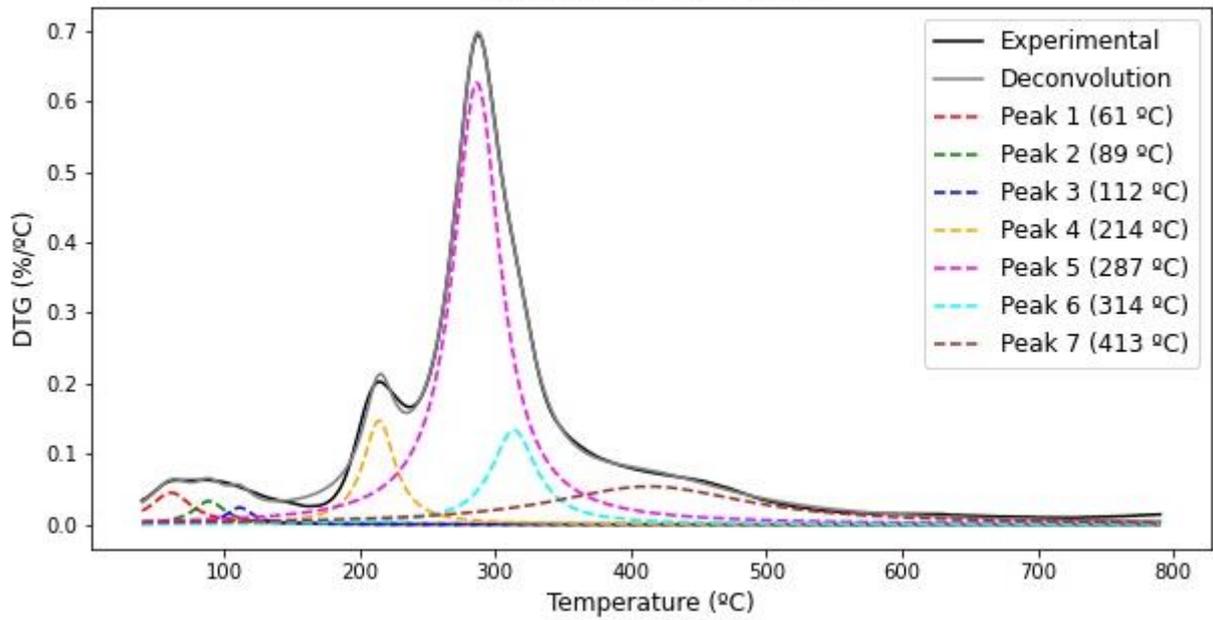


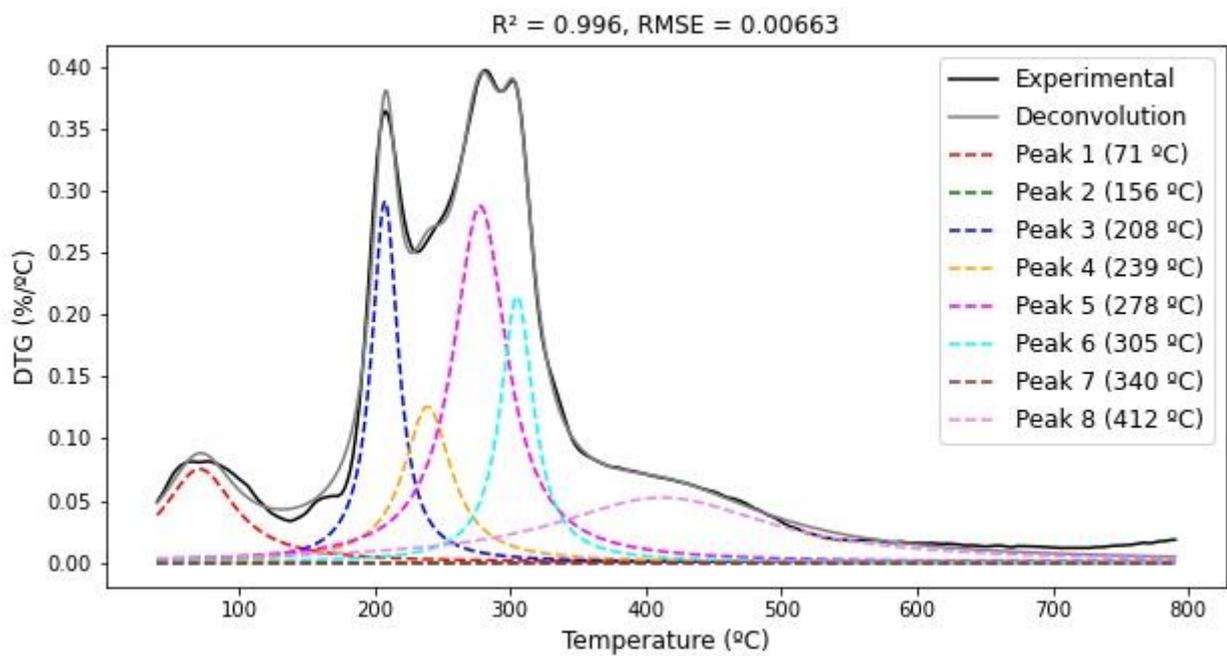
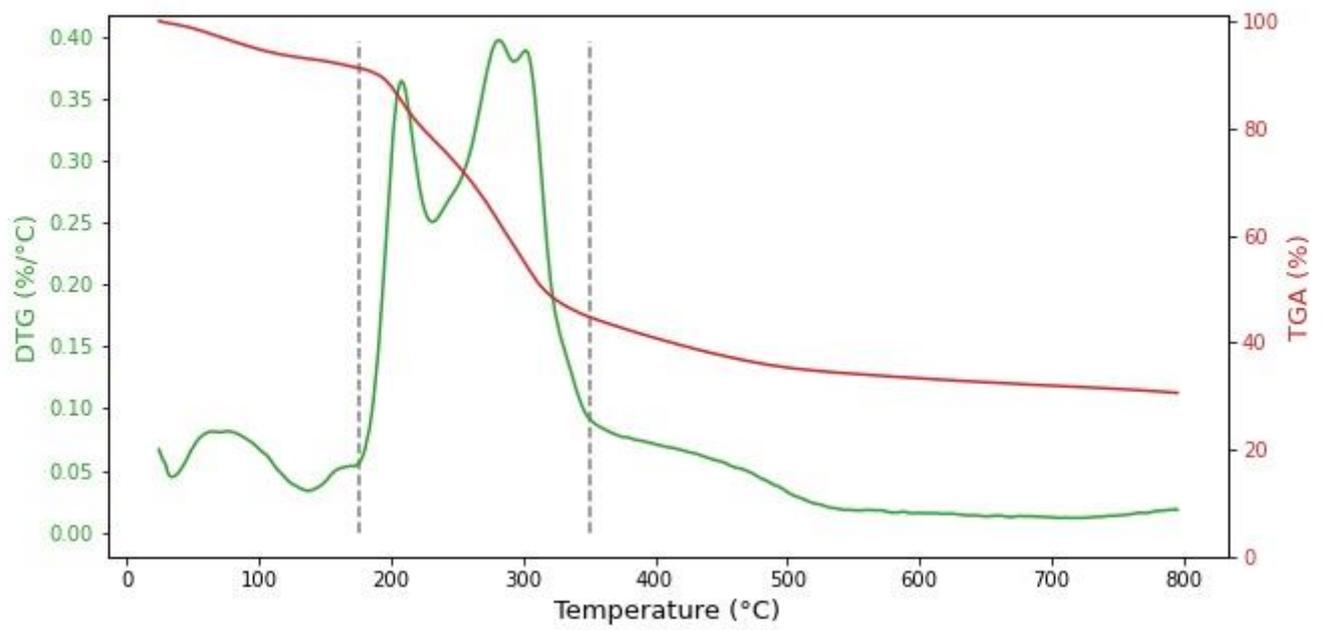
$R^2 = 0.997$, RMSE = 0.00588

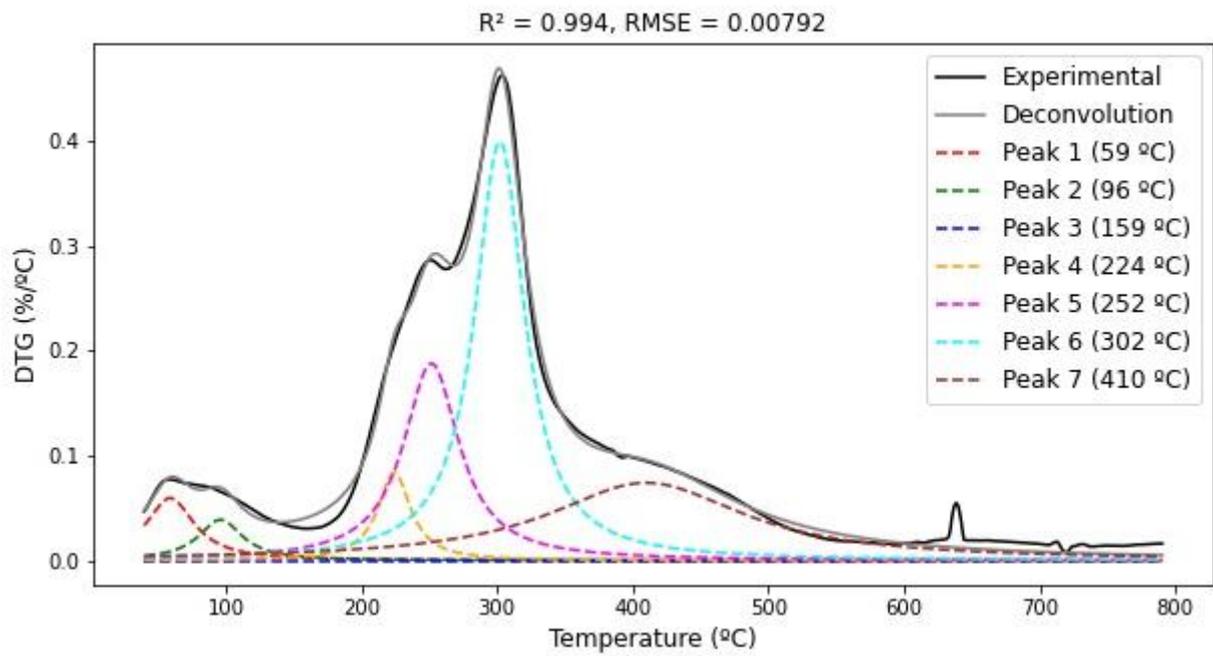
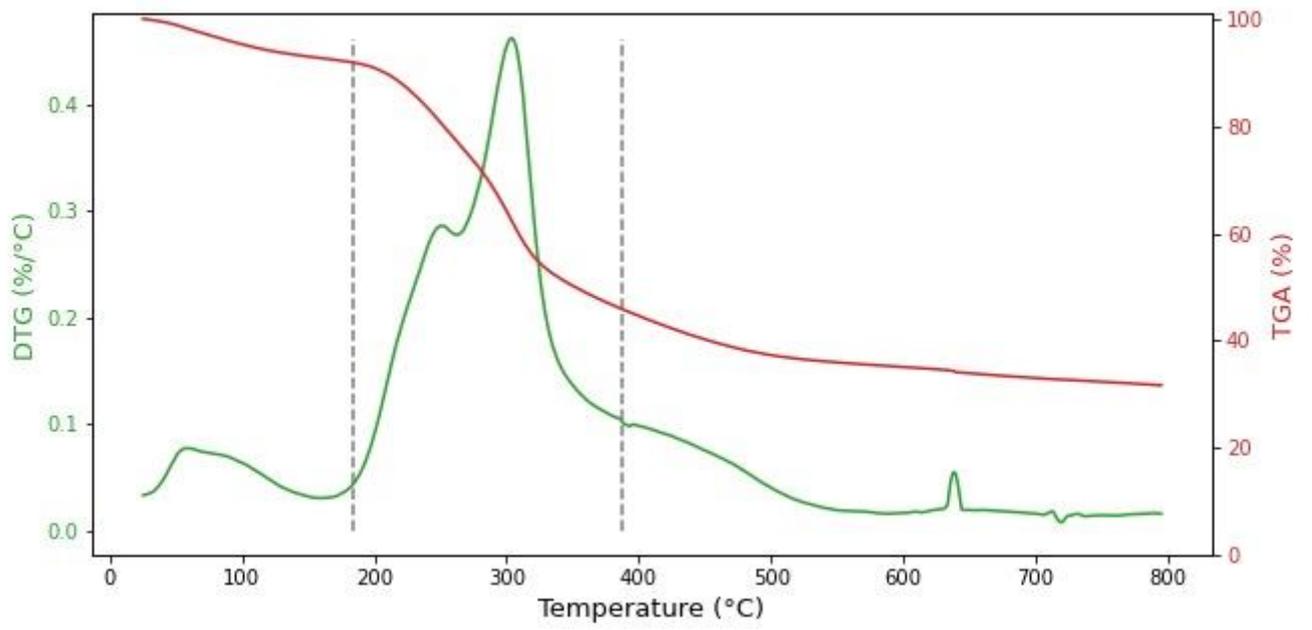


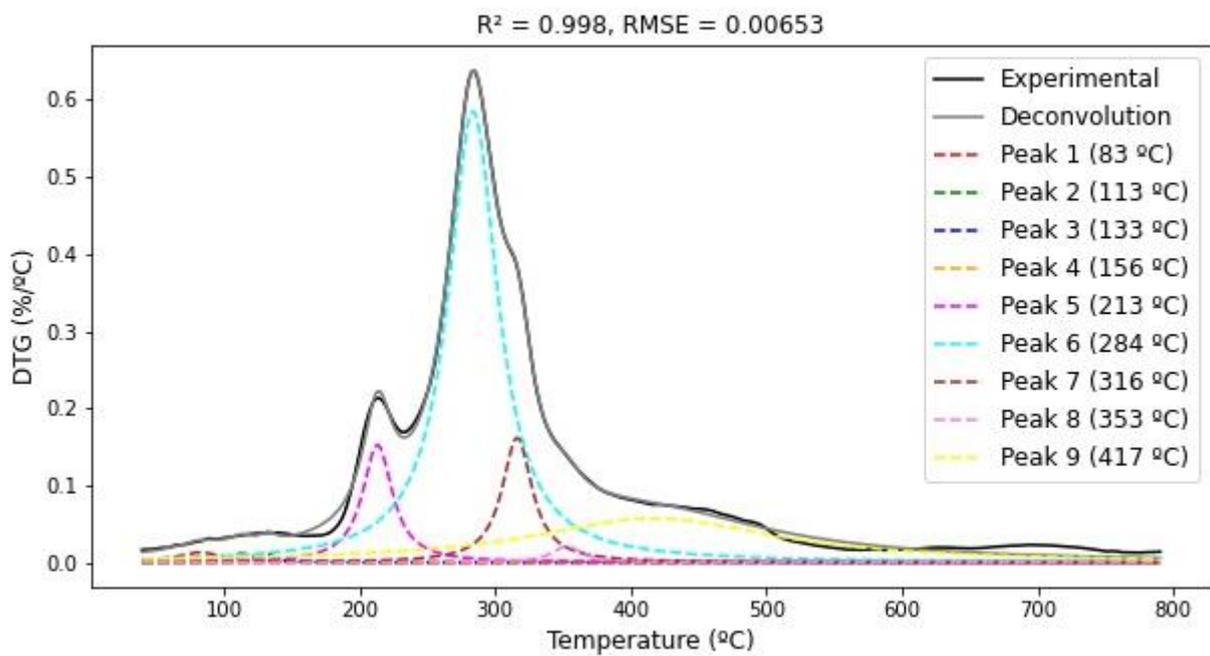
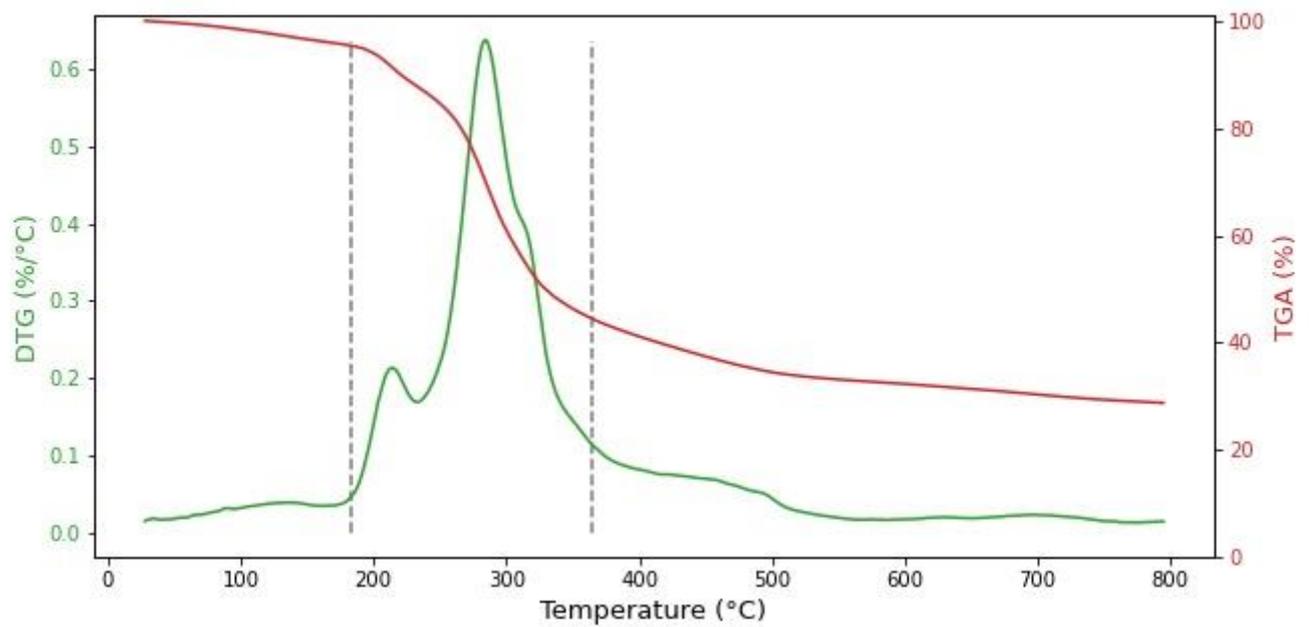


$R^2 = 0.999$, RMSE = 0.0054









Apêndice 2

Resultados de deconvolução para as amostras de casca de batata-doce coletadas no trabalho – caso com assimetria.

