

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

THÂMARA VIEIRA NEPOMUCENA

**ANÁLISE DA CO-PIRÓLISE DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E RESÍDUOS
PLÁSTICOS POR TERMOGRAVIMETRIA: CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA E
MODELAGEM POR REDES NEURAS ARTIFICIAIS**

**SÃO MATEUS
2023**

THÂMARA VIEIRA NEPOMUCENA

**ANÁLISE DA CO-PIRÓLISE DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA E RESÍDUOS
PLÁSTICOS POR TERMOGRAVIMETRIA: CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA E
MODELAGEM POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Interdisciplinar em Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Bacelos

**SÃO MATEUS
2023**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

V657a Vieira Nepomucena, Thâmara, 1996-
Análise da co-pirólise do pseudocaule de bananeira e resíduos
plásticos por termogravimetria: caracterização cinética e
modelagem por redes neurais artificiais / Thâmara Vieira
Nepomucena. - 2023.
72 f. : il.

Orientadora: Taisa Shimosakai de Lira.
Coorientador: Marcelo Silveira Bacelos.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Energia Renovável. 2. Gestão de Resíduos Sólidos. 3.
Polietileno. 4. Polipropileno. 5. Rede Neural Artificial. I.
Shimosakai de Lira, Taisa. II. Silveira Bacelos, Marcelo. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

THÂMARA VIEIRA NEPOMUCENA

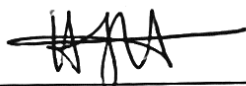
Análise da co-pirólise do pseudocaule de bananeira e resíduos plásticos por termogravimetria: caracterização cinética e modelagem por redes neurais artificiais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 27 de setembro de 2023.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Taisa Shimosakai de Lira
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora


Prof. Dr. Marcelo Silveira Bachelos
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador


Prof. Dr. Yuri Nascimento Nariyoshi
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente



LEONARDO DA SILVA ARRIECHE

Data: 09/10/2023 16:09:27-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieché
Universidade Federal da Integração
Latino-Americana

AGRADECIMENTOS

A Deus que me sustentou e me concedeu resiliência para chegar até aqui.

À minha orientadora Taisa Shimosakai de Lira pela paciência, incentivo, dedicação e por todo aprendizado que me proporcionou neste tempo. A senhora foi fundamental para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Marcelo Silveira Bacelos pelas sugestões de aperfeiçoamento do trabalho.

Aos meus pais Silvano e Elizete que sempre acreditaram em mim, me apoiaram e me deram condições para buscar o meu crescimento profissional e pessoal.

Às minhas irmãs Nayane e Francielle, meus sobrinhos Heitor e Esther, e aos cunhados Renan e Fábio por serem minha rede de apoio.

A todos os meus amigos e família, que me incentivaram e proporcionaram momentos de alegria.

A todos os técnicos e alunos de iniciação científica do Centro Universitário Norte do Espírito Santo – Universidade Federal do Espírito Santo (CEUNES/UFES), que colaboraram para a realizações dos ensaios experimentais deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Tomou, então, Samuel uma pedra, e a pôs entre Mispa e Sem, e lhe chamou Ebenézer, e disse: Até aqui nos ajudou o SENHOR.”

1 Samuel 7:12

RESUMO

O alto teor de oxigênio no bio-óleo obtido da pirólise de biomassa lignocelulósica pode tornar seu uso como combustível inviável. Uma estratégia para mitigar esta questão é a desoxigenação por meio da co-pirólise da biomassa com resíduos plásticos. Assim, o objetivo geral deste trabalho foi analisar a co-pirólise do pseudocaule da bananeira e resíduos plásticos por termogravimetria. Inicialmente, os resultados da caracterização química indicaram o polipropileno como o resíduo plástico mais adequado para o melhoramento do bio-óleo, em comparação ao polietileno, pois contém maiores quantidades de hidrogênio e ausência de oxigênio. Na sequência, todos os parâmetros usados para caracterizar a co-pirólise, por meio de análise termogravimétrica, aumentaram à medida que se aumentou a proporção dos plásticos na mistura. Isso sugere que a temperatura inicial, taxa máxima de perda de massa, temperatura de pico, massa residual final e desempenho da pirólise são determinados principalmente pelos plásticos. Ainda, as redes neurais artificiais mostraram uma ótima capacidade de previsão dos dados de termogravimetria, com coeficientes de correlação maiores que 0,999. As energias de ativação estimadas com os dados previstos pelas redes neurais se mostraram muito próximas das obtidas experimentalmente. E por fim, como principal contribuição dada ao tema desta pesquisa e futura aplicação deste processo, as melhores condições identificadas para as reações: uma mistura contendo 25% de massa de polietileno e 75% de massa de pseudocaule de bananeira, utilizando uma taxa de aquecimento de 30 K/min, e outra mistura com 50% de massa de polipropileno e 50% de massa de pseudocaule de bananeira, empregando uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

Palavras-chave: Energia Renovável. Gestão de Resíduos Sólidos. Polietileno Tereftalato. Polipropileno. Modelo Cinético. *Perceptron* Multicamadas.

ABSTRACT

The high oxygen content in bio-oil obtained from the pyrolysis of lignocellulosic biomass may make its use as a fuel unviable. One strategy to mitigate this issue is deoxygenation through co-pyrolysis of biomass with plastic waste. Thus, the general objective of this work was to analyze the co-pyrolysis of banana pseudostem and plastic waste by thermogravimetry. Initially, the results of the chemical characterization indicated polypropylene as the most suitable plastic exhaust for bio-oil improvement, compared to polyethylene, as it contains greater amounts of hydrogen and the absence of oxygen. Subsequently, all parameters used to characterize co-pyrolysis, through thermogravimetric analysis, increased as the proportion of plastics in the mixture increased. This suggests that the initial temperature, maximum mass loss rate, peak temperature, final residual mass, and pyrolysis performance are specific primarily to plastics. Even so, artificial neural networks showed excellent prediction capacity for thermogravimetry data, with brightness coefficients greater than 0.999. The activation energies estimated with the data predicted by the neural networks were very close to those discovered experimentally. Finally, as the main contribution made to the topic of this research and future application of this process, the best conditions presented for the reports: a mixture containing 25% polyethylene mass and 75% banana pseudostem mass, using a heating rate of 30 K/min, and another mixture with 50% polypropylene mass and 50% banana pseudostem mass, using a heating rate of 10 K/min.

Keywords: Renewable Energy. Waste Management. Polyethylene Terephthalate. Polypropylene. Kinetic Model. Multilayer Perceptron.

RESUMEN

El alto contenido de oxígeno del bioaceite obtenido a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica puede hacer inviable su uso como combustible. Una estrategia para mitigar este problema es la desoxigenación mediante copirólisis de biomasa con residuos plásticos. Así, el objetivo general de este trabajo fue analizar la copirólisis de pseudotallos de banano y residuos plásticos mediante termogravimetría. Inicialmente, los resultados de la caracterización química indicaron al polipropileno como el escape plástico más adecuado para la mejora del bioaceite, en comparación con el polietileno, por contener mayores cantidades de hidrógeno y ausencia de oxígeno. Posteriormente, todos los parámetros utilizados para caracterizar la copirólisis, mediante análisis termogravimétrico, aumentaron a medida que aumentaba la proporción de plásticos en la mezcla. Esto sugiere que la temperatura inicial, la tasa máxima de pérdida de masa, la temperatura máxima, la masa residual final y el rendimiento de la pirólisis son específicos principalmente de los plásticos. Aun así, las redes neuronales artificiales mostraron una excelente capacidad de predicción de datos de termogravimetría, con coeficientes de brillo superiores a 0,999. Las energías de activación estimadas con los datos predichos por las redes neuronales eran muy cercanas a las descubiertas experimentalmente. Y finalmente, como principal aporte al tema de esta investigación y futura aplicación de este proceso, las mejores condiciones presentadas para los informes: una mezcla que contiene 25% masa de polietileno y 75% masa de pseudotallo de plátano, utilizando una velocidad de calentamiento de 30 K. /min, y otra mezcla con 50% masa de polipropileno y 50% masa de pseudotallo de plátano, utilizando una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

Palabras clave: Energías Renovables. Manejo de residuos sólidos. Tereftalato de polietileno. Polipropileno. Modelo Cinético. Perceptrón multicapa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo de degradação térmica na pirólise.....	22
Figura 2 – Modelo de um neurônio artificial.	26
Figura 3 – Estrutura da rede neural MLP.	28
Figura 4 – Fases do algoritmo backpropagation.	29
Figura 5 – Visão geral da Metodologia.....	31
Figura 6 - PCB antes da secagem x PCB após a secagem.	32
Figura 7 – Equipamento DTG-60.	35
Figura 8 – Diagrama esquemático da estrutura do modelo RNA.	37
Figura 9 – Perda de massa do PET, PCB e suas misturas, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.....	41
Figura 10 – Perda de massa do PP, PCB e suas misturas, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.....	42
Figura 11 – Taxa de perda de massa na taxa de aquecimento de 50 K/min: (a) PCB, PET e suas misturas e (b) PCB, PP e suas misturas.	43
Figura 12 – Sinergia entre as misturas de PET e PCB, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.....	46
Figura 13 – Sinergia entre as misturas de PP e PCB, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.....	47
Figura 14 – Desempenho MSE em função do número de neurônios na camada oculta: (a) PET/PCB e (b) RNA PP/PCB.	48
Figura 15 – RNA PET/PCB otimizada: (a) regressão e (b) histograma dos erros.	49
Figura 16 – RNA PP/PCB otimizada: (a) regressão e (b) histograma dos erros.	50
Figura 17 – Comparação da perda de massa experimental e prevista pela RNA PET/PCB otimizada.....	51
Figura 18 – Comparação da perda de massa experimental e prevista pela RNA PP/PCB otimizada.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Componentes lignocelulósicos, em base seca, dos principais resíduos gerados na bananicultura.	19
Quadro 2 – Funções de ativação das Redes Neurais Artificiais.....	28
Quadro 3 – Equações dos modelos cinéticos isoconversionais.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização do PCB, PET e PP.	39
Tabela 2 – Características de pirólise da PCB, PET e suas misturas.	45
Tabela 3 – Características de pirólise da PCB, PP e suas misturas	45
Tabela 4 – Energia de ativação média, intervalo de temperatura de reação e intervalo de conversão de voláteis do PCB, PET e suas misturas.	53
Tabela 5 – Energia de ativação, intervalo de temperatura de reação e intervalo de conversão de voláteis do PCB, PP e suas misturas.	53

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de frequência (ou fator pré-exponencial)	[-]
b	Bias	[-]
CF	Carbono fixo	[-]
Cz	Cinzas	[-]
$\frac{dm}{dt}$	Taxa de perda de massa	[s^{-1}]
E_a	Energia de ativação	[$KJ\ mol^{-1}$]
K	Constante cinética	[-]
m	Massa	[mg]
Mv	Matéria volátil	[-]
$\dot{m}$	Taxa de massa	[-]
PCS	Poder calorífico superior	[$MJ\ kg^{-1}$]
R	Constante universal dos gases	[$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$]
Re	Massa residual final	[-]
S	Desempenho de pirólise	[$\%^2\ min^{2^{-1}}\ K^{3^{-1}}$]
t	Tempo	[s]
T	Temperatura	[K]
u	Saída do combinador linear	[-]
U	Umidade	[-]
v	Ativador de neurônio	[-]
w	Peso sináptico	[-]
wm	Fração mássica	[-]
y	Sinal de saída na rede neural	[-]
X	Conversão	[-]
x	Sinais de entrada da rede neural	[-]

Símbolos gregos

β	Taxa de aquecimento	[$K\ s^{-1}$]
φ	Função de ativação	[-]
Σ	Somatório	[-]
Δ	Variação	[-]

Subscritos

<i>acúmulo</i>	Massa presente no volume de controle
<i>b</i>	Biomassa
<i>c</i>	Cadinho
<i>entrada</i>	Massa introduzida ao volume de controle
<i>exp</i>	Experimental
<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Inicial
<i>max</i>	Máximo
<i>med</i>	Médio
<i>p</i>	Plástico
<i>pi</i>	Pico
<i>prev</i>	Previsto
<i>reage</i>	Massa de que se degrada no volume de controle
<i>saída</i>	Massa retirada no volume de controle
<i>t</i>	Instante de tempo qualquer
∞	Infinito

LISTA DE ABREVIACES

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATG – Análise termogravimétrica

H – Hidrognio

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MPL – *Multilayer perceptron*

MSE – *Mean squared error*

N – Nitrogênio

O – Oxignio

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

PCB – Pseudocaule de bananeira

PET – Polietileno tereftalato

PP – Polipropileno

RNA – Redes neurais artificiais

S – Enxofre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1.Pseudocaule de bananeira	18
2.2.Resíduos de propileno tereftalato e polietileno	19
2.3.Co-Pirólise	22
2.4.Modelo cinético de pirólise	24
2.5.Rede neural artificial	25
2.5.1. Neurônio artificial	26
2.5.2. Funções de ativação.....	27
2.5.3. Rede <i>percpeptron</i> multicamadas	28
2.5.4. Algoritmo <i>backpropagation</i>	29
3. METODOLOGIA	31
3.1.Preparação das amostras	31
3.2.Caracterização das amostras	32
3.2.1. Análise imediata da biomassa	32
3.2.2. Análise elementar	34
3.2.3. Determinação do poder calorífico superior.....	34
3.3.Análise termogravimétrica	35
3.3.1. Procedimento	35
3.3.2. Desempenho da pirólise	36
3.3.3. Sinergia.....	36
3.4.Parâmetros cinéticos	36
3.5.Rede neural artificial	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.Caracterização das amostras	39
4.2.Análise termogravimétrica	40
4.3.Modelagem por rede neural artificial	47
4.4.Estimativa da energia de ativação	52
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
5.1.Conclusões	55
5.2.Sugestões para trabalhos futuros	55
REFERÊNCIAS.....	56
APÊNDICE A - Equacionamento dos métodos isoconversionais.....	67
APÊNDICE B - Curvas da taxa de perda de massa	70

1. INTRODUÇÃO

O incentivo à implantação de energias limpas e renováveis está em pauta nas discussões mundiais ao longo dos últimos anos, devido à diminuição das reservas de petróleo e ampliação da consciência ecológica (Liu e Feng, 2023). Neste cenário, a biomassa passou a estar cada vez mais presente na matriz energética mundial, tornando-se uma grande alternativa para este setor. A biomassa é responsável por 10% do suprimento global de energia, sendo a maior fonte de energia renovável, correspondendo a 70% do total (POPP et al., 2021).

Em paralelo a necessidade de fontes de energia limpas e renováveis, tem-se o problema causado pelo aumento vertiginoso de resíduos, uma vez que as taxas de produção e consumo de bens materiais vem crescendo ao longo dos anos (Khandelwal et al., 2019). O pseudocaule de bananeira (PCB), por exemplo, tem uma grande parcela de contribuição no montante mundial de resíduos agrícolas, tendo em vista que a banana é cultivada em diversos países, com uma produção global de resíduos de aproximadamente 4,1 milhões de toneladas anualmente (Redondo-Gómez et al., 2020). Enquanto que os resíduos plásticos são um dos grandes responsáveis pelo aumento de geração de resíduos sólidos urbanos. Dentre esses resíduos, destacam-se o polietileno tereftalato (PET) e o polipropileno (PP), pois são produzidos e consumidos em grande quantidade, devido à versatilidade e boas propriedades mecânicas (ABOULKAS; EL HARFI; EL BOUADILI, 2010, ABBAS-ABADI et al., 2014).

Neste sentido, em uma tentativa de diminuir os impactos ambientais causados pela grande geração de resíduos e pelo uso de combustíveis fósseis, algumas tecnologias para geração de energia estão sendo utilizadas, como a pirólise de biomassa. A pirólise é um processo de conversão termoquímica que ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio, podendo gerar produtos como bio-carvão, bio-óleo e gás (Suarez et al., 2007). Durante o processo de pirólise de biomassa, é desafiador obter alta qualidade (menor teor de oxigênio, menor acidez e maior poder calorífico) e quantidade do produto de maior interesse, o bio-óleo, pois é geralmente instável e oxigenado. O efeito sinérgico, que vem da reação de diferentes componentes dos materiais durante o processo, faz com que a co-pirólise se torne uma técnica atrativa para produção de bio-óleo. Isto porque, ao incorporar o plástico, que é rico em hidrogênio, junto com a biomassa, pode-se gerar um bio-óleo com maior

rendimento, qualidade e poder calorífico (Abnisa e Wan Daud, 2014; Oyedun *et al.*, 2014).

A biomassa lignocelulósica apresenta composição e características heterogêneas complexas que ocasionam inúmeras reações durante a pirólise (Bridgwater, 2012). Além disso, os produtos gerados neste processo dependem de vários parâmetros e condições operacionais, tais como temperatura, taxa de alimentação e taxa de aquecimento (Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021). Nesse sentido, para prever o processo de conversão e definir qual reator de pirólise é o mais adequado, é preciso conhecer a cinética de reação dos materiais envolvidos. A determinação da energia de ativação durante o processo de pirólise se faz necessária, porque ela é considerada como o limiar de energia que deve ser superado momentos antes das moléculas se aproximarem o suficiente para reagir e formar produtos (White, Catallo e Legendre, 2011). A maneira mais comumente usada para estimar a energia de ativação do processo de pirólise é a partir de dados de termogravimetria (TG) e modelos isoconversionais. Estes modelos possibilitam estimar a energia de ativação em função da temperatura, em uma determinada conversão, sem ser necessário suposições prévias sobre o mecanismo de reação (Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021).

A análise termogravimétrica (ATG) é um procedimento laboratorial comum para analisar comportamentos térmicos de diferentes materiais, pois fornece informações sobre as características de perda de massa das amostras para esclarecer seus desempenhos em regiões de alta temperatura. Atualmente, muitos pesquisadores estão aplicando métodos computacionais para a previsão de dados térmicos para reduzir o número de procedimentos de laboratório (Cao, Xin e Yuan, 2016). Nesse ponto, a Rede Neural Artificial (RNA) se torna proeminente como um dos métodos amplamente aceitos que geralmente lidam com a solução de problemas não lineares (Çepelioğullar *et al.*, 2016). Dentre as pesquisas que aplicam a modelagem RNA para prever dados de perda de massa de pirólise de biomassa por termogravimetria, destacam-se Çepelioğullar *et al.* (2018), Naqvi *et al.* (2018), Zhang *et al.* (2019), Hai *et al.* (2021), Nawaz e Kumar (2023). Os resultados destas pesquisas reforçam o bom desempenho da RNA ao prever os dados de TG.

Em se tratando do uso de modelagem RNA para previsão de dados de termogravimetria de co-pirólise de biomassa e resíduos plásticos, foram encontrados apenas dois estudos. No primeiro, Li *et al.* (2023) analisaram os mecanismos cinéticos

envolvidos na co-pirólise entre a casca de abacaxi e o polietileno de baixa densidade. Realizaram a modelagem de uma RNA para obter os resultados da co-pirólise em função da temperatura, proporção de mistura e taxa de aquecimento, com capacidade preditiva de 99% dos dados de perda de massa por termogravimetria. Concluíram que a co-pirólise entre os materiais analisados reduziu a energia de ativação e melhorou a qualidade dos óleos produzidos. No segundo, Mohan et al., (2023) investigaram o potencial e a cinética da co-pirólise entre a mistura de sementes da árvore *Azadirachta* (árvore Neem) e resíduos de polietileno de baixa densidade, por meio de um analisador termogravimétrico. Os autores concluíram que o modelo de RNA obtido é capaz de prever os dados de perda de massa, com coeficiente de correlação (R^2) igual a 1, e que a combinação da semente com o polietileno pode ser uma boa opção para produção de energia.

Embora seja possível encontrar alguns estudos sobre a aplicação da RNA na previsão de dados térmicos, poucos são os que tratam da co-pirólise de biomassa e plásticos, sendo que nenhum deles estuda o polietileno tereftalato e o polipropileno. Deste modo, o objetivo geral deste trabalho é analisar, por meio da termogravimetria, a sinergia e o desempenho da co-pirólise de pseudocaule da bananeira e resíduos plásticos (PET e PP), além de obter um modelo de RNA capaz de prever os dados de perda de massa e energia de ativação.

Esta pesquisa está em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), visto que aborda um processo que contribui para a produção de energia limpa, renovável e agricultura sustentável (ODS 2, 7 e 13). Além de possibilitar a proteção do ecossistema por meio do reaproveitamento de resíduos (ODS 15), promover a sustentabilidade no crescimento econômico das cidades através de inovação (ODS 8, 9 e 11) e incentivar o consumo e produção responsáveis (ODS 12).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Pseudocaule de bananeira

A composição química da biomassa lignocelulósica é celulose, hemicelulose e lignina, além de alguns extrativos e componentes inorgânicos (Dhyani e Bhaskar, 2018; Han *et al.*, 2018). Os resíduos de banana possuem elementos lignocelulósicos que os tornam uma matéria-prima interessante para a produção de bioenergia, por exemplo, por meio de pirólise (Ghosh, Das e Chowdhury, 2019).

De origem asiática, as bananeiras são plantas da classe das *Monocotyledoneae*. Para o seu bom desenvolvimento é preciso calor constante, umidade elevada e períodos regulares de chuvas, sendo assim, o Brasil é um país que tem potencial para produzir essa planta (DANTAS e SOARES FILHO, 2000).

Típica das regiões tropicais, a bananeira é um vegetal herbáceo que possui raiz, caule subterrâneo, folhas, tronco, flores, frutos e sementes. O pseudocaule, foco deste trabalho, é um tronco que possui um formato cilíndrico irregular e tem em seu interior o coração central, conhecido popularmente como palmito, sendo formado por bainhas foliares sobrepostas (Soffner, 2001).

No Brasil, a produção de banana é permanente em todo o país e, segundo o IBGE (2021), no ano de 2021 o país produziu cerca de 6.811.374 toneladas, utilizando uma área de 453.273 hectares.

Do ponto de vista de geração de resíduos, tem-se que a cada 1 tonelada de banana colhida são geradas aproximadamente 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos, sendo distribuídas em aproximadamente 3 toneladas de pseudocaulos de bananeira (PCB), 480 kg de folhas, 160 kg de engaço do cacho e 440 kg de casca (Souza *et al.*, 2014; Ku Ahmad, Sazali e Kamarolzaman, 2018; Redondo-Gómez *et al.*, 2020).

Alguns estudos que analisaram os principais componentes lignocelulósicos presentes nas partes da bananeira (Quadro 1), constataram que o percentual dos elementos presentes na bananeira é variável, pois depende principalmente da forma de cultivo e estrutura da planta (OLIVEIRA, *et al.*, 2014; PEREIRA, 2020). Pereira (2020) realizou uma pesquisa dos componentes químicos da casca de banana para extrair carboidratos de alto valor agregado a partir de um resíduo agrícola. Enquanto que Oliveira *et al.* (2007) fizeram a análise química de alguns dos componentes da bananeira, incluindo as folhas e o engaço do cacho, para verificarem o seu potencial

de serem utilizados em processamento químico. Por outro lado, Taib, Abdullah e Aziz (2021) avaliaram a produção de bio-óleo a partir do PCB por meio de pirólise rápida.

Quadro 1 – Componentes lignocelulósicos, em base seca, dos principais resíduos gerados na bananicultura.

Partes da Bananeira	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Fonte
Engaço	24,8	7,5	10,5	Oliveira et al. (2007)
Casca de banana	20,71	17,32	31,54	Pereira (2020)
Folhas	20,7	8,6	24,3	Oliveira et al. (2007)
Pseudocaule	32,50	13,00	32,2	Taib, Abdullah e Aziz (2021)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar no Quadro 1 que dentre os principais resíduos gerados pela bananicultura, o PCB é o que apresenta maior porção de celulose e um alto teor de hemicelulose. Esse fato torna o PCB uma matéria-prima atrativa para a produção de biocombustível, além de ser um resíduo abundante na cultura da banana e que pode ser obtido a baixo custo (Ghosh, Das e Chowdhury, 2019).

A biomassa possui alto teor de oxigênio que pode levar a formação de compostos oxigenados (cetonas, aldeídos, fenóis e açúcares), especialmente em bio-óleos, fazendo com que eles se tornem ácidos e instáveis em comparação ao derivado fóssil (Abnisa e Wan Daud, 2014; Rijo *et al.*, 2022). O bio-óleo de biomassa obtido por meio da pirólise geralmente é ácido (com $\text{Ph} < 4$), tem um alto teor de umidade (variando de 15 a 30%), possui alto teor de oxigênio (28 a 40%) e apresenta um baixo potencial calorífico de aproximadamente 20 MJ/kg (Suriapparao *et al.*, 2018).

Estas características do bio-óleo de biomassa acabam gerando uma instabilidade térmica, problemas de corrosão e armazenamento ruim. O método de co-pirólise é uma possível solução para melhorar a qualidade e quantidade do bio-óleo, através de interações sinérgicas entre os intermediários formados a partir, por exemplo, de biomassa e plásticos (Abnisa e Wan Daud, 2014; Suriapparao *et al.*, 2018).

2.2. Resíduos de propileno tereftalato e polietileno

A produção de plásticos aumentou em média 10% ao ano em todo o mundo desde 1950. Consequentemente, por conta do seu baixo tempo de vida útil, aumentou-se também o lixo plástico, que é um dos principais resíduos sólidos urbanos, tornando-se o terceiro maior contribuinte para o aumento de resíduos,

ficando atrás apenas dos alimentos e papel (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009; Sajdak, 2017).

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de resíduos plásticos e em 2021 produziu cerca de 7,34 milhões de toneladas de resina plástica e 7,1 milhões de toneladas de transformados plásticos (Abiplast, 2022). Os plásticos comumente utilizados não são biodegradáveis e se acumulam no meio ambiente ou em aterros sanitários (Geyer, Jambeck e Law, 2017).

Uma alternativa para mitigar os problemas causados pelo aumento de resíduos plásticos seria a sua utilização como fonte alternativa de energia. Tendo em vista que eles são oriundos do petróleo e podem ser convertidos em combustíveis como óleos pesados, gasolina ou ainda em produtos químicos se passados por alguns processos, sendo eles combustão, pirólise ou gaseificação (Al-Salem, Lettieri e Baeyens, 2009; Sajdak, 2017).

Os resíduos plásticos consistem principalmente em polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, poliestireno, policloreto de vinila, polietileno tereftalato (PET) e polipropileno (PP), sendo os dois últimos o foco deste trabalho. Entretanto, nem todos os resíduos plásticos são atrativos para a produção de combustíveis. O policloreto de vinila, por exemplo, não é uma matéria-prima recomendável, visto que é muito tóxico e corrosivo, pois se decompõem termicamente em ácido clorídrico, possui aproximadamente 57% em peso de cloro, o que afeta a qualidade do diesel, e pode gerar hidrocarbonetos (Abbas-Abadi *et al.*, 2014; Abnisa e Wan Daud, 2014).

A utilização de resíduos plásticos para a produção de combustíveis vem crescendo ao longo dos anos, tornando-se necessário o aumento de estudos a respeito da sinergia entre a biomassa e o plástico (Abnisa e Wan Daud, 2014). O PET e o PP se destacam por serem produzidos em larga escala, aumentando o número de RSU e sendo, portanto, alguns dos principais plásticos reciclados (Spinacé e Paoli, 2009; Aboulkas, Harfi, El e Bouadili, El, 2010; Abbas-Abadi *et al.*, 2014; Abiplast, 2022; Romão,).

O PP pertence ao grupo das poliolefinas, originado de monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados contendo uma dupla ligação reativa de carbono-carbono (Canevarolo JR, 2002). Possui fórmula molecular principal de unidade de repetição C_3H_6 , é um plástico de material barato, leve e possui como propriedades principais a resistência à tração e a rigidez (Malpass e Band, 2012).

Trata-se de um polímero geralmente utilizado como plástico ou fibras em diversos equipamentos na área industrial, automobilística, escritório, hospitalar, dentre outros. A produção desse polímero para uso corresponde a 16% do mercado mundial de plástico, isso acabou alavancando a sua produção que já supera os 27 milhões de toneladas e tem projeção de aumento (Alsabri, Tahir e Al-Ghamdi, 2022). As características do PP contribuem para a sua versatilidade, pois possui boa resistência química, propriedades mecânicas, baixa densidade e capacidade de processamento (Canevarolo JR, 2002; Abbas-Abadi et al., 2014).

O PP possui em sua composição aproximadamente 14% em peso de hidrogênio, e quando submetido a decomposição térmica por pirólise pode facilmente surgir hidrocarbonetos gasosos e líquidos como principais produtos da reação (Demirbas, 2004; Aboulkas, Harfi, El e Bouadili, El, 2008). Diante disso, os plásticos poliolefinicos, como o PP, podem fornecer o hidrogênio necessário durante o coprocessamento térmico com a biomassa, sendo possível aumentar a produção de líquidos na reação da co-pirólise (Aboulkas, Harfi, El e Bouadili, El, 2008).

Outro plástico que gera bastante resíduo e pode ser utilizado na produção de combustível é o PET, um termoplástico da família dos poliésteres com estrutura cristalina que possui propriedades que dependem muito das condições de processamento (Nonato e Bonse, 2016). Consiste em unidades polimerizadas repetidas de tereftalato de etileno $C_{10}H_8O_4$, constituído por 33,33% de átomos de oxigênio, 62,5% de carbono e 4,2% de hidrogênio (Sarker *et al.*, 2011).

O PET é bastante utilizado para fabricar bens de consumo, como fibras sintéticas, garrafas, fiação, filmes, equipamento de manuseio, ferramentas, artigos esportivos, dentre outros (Awaja e Pavel, 2005; Canevarolo JR, 2002; Nonato e Bonse, 2016). Apresenta ótima resistência mecânica, térmica e química e possui uma taxa de cristalização muito lenta (Awaja e Pavel, 2005).

Esse poliéster é responsável por 70% de toda a produção de fibra mundial, e após inserido no mercado, a maioria é descartada após um ano, virando assim um resíduo que precisa de uma destinação adequada (Geyer, Jambeck e Law, 2017). O grande problema devido a larga produção do PET é que esse material demora séculos para se degradar naturalmente, por isso é extremamente necessário desenvolver medidas para reutilizar o material (Nonato e Bonse, 2016). Assim sendo, utilizar esse tipo de resíduo para a produção de combustível reduz custos de pré-tratamento, coleta

e seleção e evita que o PET seja reciclado para embalar alimentos, bebidas e/ou fármacos (Awaja e Pavel, 2005).

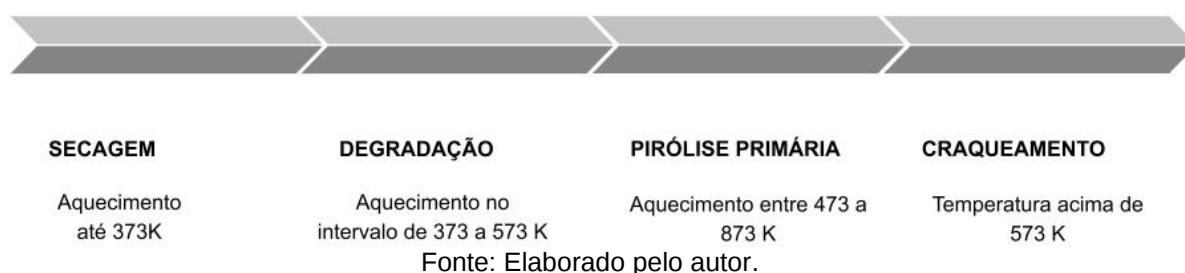
2.3. Co-Pirólise

A co-pirólise consiste em um processo de pirólise que envolve duas ou mais matérias-primas que são decompostas e pode ser uma alternativa para o melhoramento do bio-óleo, visto que pode produzir menos compostos oxigenados através de um processo simples e com menor custo (Abnisa e Wan Daud, 2014).

Durante a pirólise ocorre a degradação térmica da biomassa sob atmosfera inerte, isto é, ocorre a quebra de moléculas complexas em moléculas menores, resultando na formação de uma mistura com materiais sólidos, líquidos e gasosos. A biomassa sofre reações primárias e secundárias que envolvem mecanismos de transferência de calor e massa. As reações primárias decompõem a celulose, a hemicelulose e a lignina presentes na biomassa, formando assim os produtos primários e intermediários, este segundo pode ainda sofrer craqueamento secundário (Akhtar e Amin, 2012).

As etapas do processo de degradação térmica que acontece durante a pirólise podem ser subdivididas em 4 como apresentado no esquema da Figura 1.

Figura 1 – Etapas do processo de degradação térmica na pirólise.



A primeira fase é a secagem da biomassa, em que é submetida a baixas temperaturas (até 373 K) para a água livre evaporar (Guo e Lua, 2001; Chen, Zheng e Zhu, 2013). O processo de degradação da biomassa se inicia na segunda etapa, na qual ocorre a desidratação exotérmica da biomassa a partir da liberação de água e gases de baixo peso molecular, no intervalo de 373 a 573 K (Blasi, Di, 2008)

Já na terceira etapa, entre 473 e 873 K, ocorre a pirólise primária, que é o estágio intermediário da degradação da biomassa, em que a maior parte do vapor precursor do bio-óleo é produzida e acontece a decomposição da biomassa em

carvão, gases condensáveis (voláteis) e gases não condensáveis (Guo e Lua, 2001; Czernik e Bridgwater, 2004).

Por fim, na quarta e última etapa da pirólise ocorre o craqueamento secundário de voláteis em carvão e gases não condensáveis, geralmente a temperaturas acima de 573 K. Nessa fase, se os vapores ficam presentes por tempo suficiente, pode surgir carvão e gases secundários, oriundos da transformação dos gases condensáveis de alto peso molecular. Em contrapartida, se esses vapores forem removidos rapidamente do sistema, surge o alcatrão ou bio-óleo, devido a mudança para o estado líquido que ocorre nos gases condensáveis (Zheng *et al.*, 2017).

A composição dos produtos gerados na pirólise depende das condições de operação como uso de catalisadores, temperatura e taxa de aquecimento aplicada, tipo da matéria-prima, sistema de pirólise empregado, tamanho de partícula da biomassa, tempo de residência dos voláteis dentro do reator, pressão e composição do gás inerte utilizado para inibir a presença do oxigênio (Guo e Lua, 2001; Bridgwater, 2012; Kan, Strezov e Evans, 2016; Rijo *et al.*, 2022)

Os produtos da pirólise de biomassa consistem em bio-óleo, bio-carvão e gás, sendo o bio-óleo o principal produto de interesse. Trata-se de uma mistura orgânica líquida marrom escuro, que possui em sua composição água, ácidos, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, açúcares, furanos, alcenos, compostos de nitrogênio e oxigenados diversos (Kan, Strezov e Evans, 2016).

O bio-óleo produzido pela pirólise é ecológico e tem potencial para substituir os combustíveis fósseis, entretanto precisa passar por um processo de melhoramento, pois a sua eficiência é menor comparado a esse último, visto que o bio-óleo possui um alto teor de oxigênio em torno de 35 a 60 % em massa, criando um baixo valor calórico, problemas de corrosão e instabilidade (Abnisa e Wan Daud, 2014; Bridgwater, 2012; Ghosh, Das e Chowdhury, 2019).

As tecnologias utilizadas para realizar essa redução de oxigênio são caras e exigem muita energia, além de serem técnicas que atuam no bio-óleo já produzido. Essas técnicas incluem a hidroxidação catalítica, craqueamento catalítico, esterificação e emulsificação catalítica (Ghosh, Das e Chowdhury, 2019).

Diante disso, para melhorar a qualidade e quantidade do bio-óleo, estudos se concentram em técnicas de pirólise catalítica, hidropirólise, tratamento hidrotérmico ou co-pirólise (Abnisa e Wan Daud, 2014; Bridgwater, 2012).

No caso da co-pirólise, estudos apontam que matérias-primas combinadas podem influenciar os efeitos sinérgicos e melhorar o rendimento do bio-óleo, como é o caso da co-pirólise da biomassa rica em oxigênio com materiais plásticos ricos em hidrogênio (Abnisa e Wan Daud, 2014; Sajdak, 2017; Suriapparao *et al.*, 2018).

2.4. Modelo cinético de pirólise

A cinética da pirólise pode ser investigada utilizando dados obtidos por análise termogravimétrica (ATG). O analisador termogravimétrico é utilizado para caracterizar a umidade, estabilidade térmica, reatividade, mecanismos da reação, cinética de decomposição e desvolatilização de diversos materiais. Essa caracterização é possível, uma vez que o analisador permite o monitoramento da variação da massa de uma amostra sólida em função da temperatura e do tempo (Jain, Mehra e Ranade, 2016; Martí-Rosselló, Li e Lue, 2016; Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021).

Existem dois métodos usados na ATG envolvendo a taxa de aquecimento. Uma é a isotérmica, em que o material é aquecido a uma temperatura constante (ou seja, taxa de aquecimento nula) ao longo do tempo. E o outro é o não-isotérmico, que consiste no aumento gradual da temperatura a uma taxa de aquecimento constante ao longo do tempo (Vyazovkin *et al.*, 2011; Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021).

Embora o método não-isotérmico seja mais demorado, pois exige vários experimentos a diferentes taxas de aquecimento, ele pode ser aplicado em reações complexas de múltiplos estágios com melhor confiabilidade e replicabilidade em comparação aos métodos isotérmicos (Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021). Além disso, o método isotérmico tem a faixa de temperatura limitada, gerando assim uma dificuldade de alcançar conversão completa em um tempo razoável e em temperaturas muito baixas (Vyazovkin *et al.*, 2011).

Para analisar a cinética da pirólise de biomassa a partir de dados de ATG não-isotérmico é possível utilizar dois tipos principais de métodos: ajuste de modelo e isoconversionais. A principal diferença é que o primeiro descreve o processo de reação em uma ou várias etapas com base em uma única taxa de aquecimento. Enquanto o último não assume qualquer modelo/mecanismo de reação para calcular os parâmetros cinéticos e geralmente é ajustado com pelo menos três taxas de aquecimento diferentes (Vyazovkin *et al.*, 2011; White, Catallo e Legendre, 2011; Ceylan e Topçu, 2014; Martí-Rosselló, Li e Lue, 2016; Cai *et al.*, 2018; Emiola-Sadiq, Zhang e Dalai, 2021;).

Os métodos de ajuste de modelo podem ser classificados como um componente (reação global) ou multicomponente (reações paralelas ou consecutivas), de acordo com a caracterização da biomassa (componentes químicos) (Martí-Rosselló, Li e Lue, 2016). Todos eles envolvem minimizar a diferença entre os dados experimentais e calculados, que pode ser realizada usando métodos de regressão linear ou não linear (Vyazovkin *et al.*, 2011).

Por outro lado, os métodos isoconversionais podem seguir uma abordagem diferencial ou integral para tratar os dados de ATG (White, Catallo e Legendre, 2011). Os métodos isoconversionais diferenciais não fazem uso de aproximações. Este fato faz com que eles sejam mais precisos em comparação aos métodos integrais. Entretanto, quando aplicado ao ATG, é preciso utilizar diferenciação numérica que acaba introduzindo imprecisão nos dados (Martí-Rosselló, Li e Lue, 2016).

A modelagem do processo de pirólise considera a taxa de aquecimento constante e o meio isotrópico. No Apêndice A é apresentado o desenvolvimento das equações dos métodos isoconversionais..

2.5. Rede neural artificial

A Rede Neural Artificial (RNA) é definida por Aleksander e Morton (1990) como um sistema que possui unidade de processamento simples amplamente distribuído, que tem a tendência natural de armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para uso futuro. É um sistema que realiza o processamento de informação não linear de maneira adaptativa, composta por muitas unidades de processamento interconectadas (Jiang *et al.*, 2022). A RNA possui capacidade de aprendizagem, sendo essa uma característica que a distingue de um computador convencional, uma vez que é estimulada pelo ambiente e consegue aprender e melhorar o seu desempenho (Sazli, 2006).

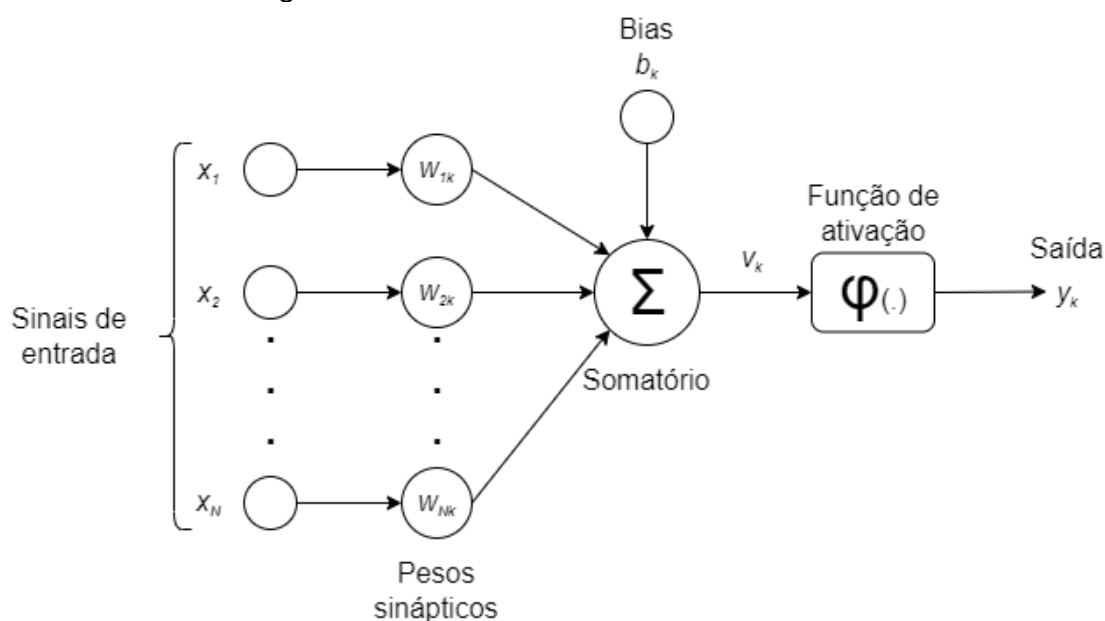
A estrutura da RNA é organizada em camadas interconectadas (entrada, oculta e saída), com um número específico de elementos de processamento, denominados neurônios. Esses neurônios possuem a capacidade de aprender a relação entre as camadas de entrada/saída e generalizar essas relações para problemas posteriores (Çepelioğullar *et al.*, 2016).

2.5.1. Neurônio artificial

O modelo matemático de um neurônio artificial foi idealizado por Mcculloch e Pitts (1943) e partiu da ideia do funcionamento de um neurônio biológico, que transfere informações das sinapses para o axônio por meio de neurotransmissores (Çepelioğullar *et al.*, 2016). Uma RNA assemelha-se ao cérebro humano, pois o conhecimento é obtido pela rede através de um processo de aprendizagem e as forças de conexões entre os neurônios são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido (Kriegeskorte, 2015; Abiodun *et al.*, 2018; Çepelioğullar *et al.*, 2018).

A Figura 2 mostra um esquema de um neurônio artificial de processamento matemático simples, que recebe uma ou mais entradas e as transforma em saída. Os elementos importantes na estrutura de um neurônio são as sinapses, um combinador linear e uma função de ativação (Haykin, 1994). As sinapses, são caracterizadas pelo peso w , em que a função do peso w_{jk} é multiplicar o sinal x_j na entrada da sinapse j , conectada a um neurônio k .

Figura 2 – Modelo de um neurônio artificial.



Fonte: Haykin (1994), adaptado.

O peso w_{jk} assumirá um valor positivo se a sinapse associada é excitatória e negativo se a sinapse for inibitória. Por outro lado, o combinador linear é responsável por realizar as somas dos sinais de entradas ponderados pelos seus respectivos pesos e a função de ativação restringe a amplitude do sinal de saída do neurônio a um intervalo fechado $[0,1]$ ou $[-1,1]$.

Em termos matemáticos o neurônio k pode ser descrito da seguinte forma:

$$u_k = \sum_{j=1}^N w_{jk} x_j \quad (2.1)$$

$$v_k = b_k + u_k \quad (2.2)$$

$$y_k = \varphi(v_k) \quad (2.3)$$

em que, $x_1, x_2, \dots, x_N$ são os sinais de entrada, $w_{1k}, w_{2k}, \dots, w_{Nk}$ são os pesos sinápticos, u_k é a saída do combinador linear devido a entrada de sinais, b_k o bias que tem como função aumentar ou diminuir a entrada da função de ativação, v_k tem a função de ativar o neurônio k , φ é a função de ativação e y_k o sinal de saída do neurônio.

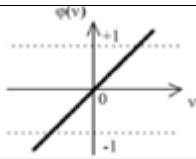
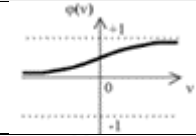
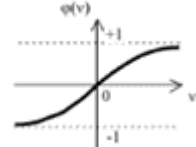
2.5.2. Funções de ativação

A função de ativação tem como objetivo controlar a amplitude de saída do neurônio, para isso ela depende do estado de ativação anterior do neurônio e da entrada externa (Vaz *et al.*, 2016).

No Quadro 2 é apresentado a equação e o comportamento gráfico das funções de ativação, sendo elas:

- Função linear - não é limitada. Os neurônios podem ser utilizados como aproximadores lineares;
- Função logística sigmoidal - os valores são contínuos e possuem o intervalo entre 0 e +1. Usualmente adotam essa equação nas redes neurais por conta da continuidade apresentada, por ser exclusivamente crescente, isto é, para $x < y$, tem-se $f(x) < f(y)$, e por ser facilmente diferenciável em qualquer ponto;
- Função tangente hiperbólica - difere da função logística sigmoidal apenas no intervalo que se estende de -1 a +1, permitindo que as saídas sejam simétricas.

Quadro 2 – Funções de ativação das Redes Neurais Artificiais.

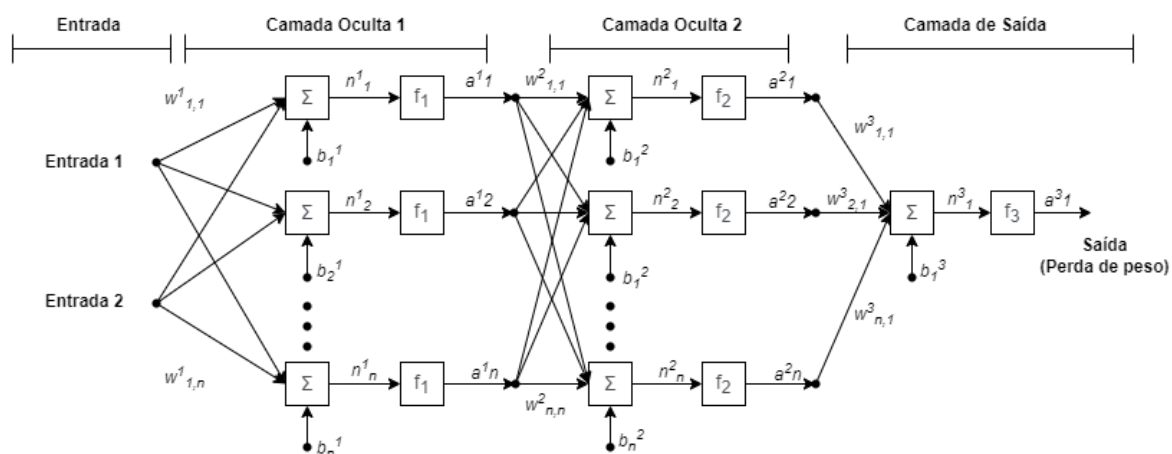
Função	Equação	Gráfico
Função Linear	$\varphi(v) = v$	
Função logística sigmoidal	$\varphi(c) = \frac{1}{1 + \exp(-av)}$	
Função tangente hiperbólica	$\varphi(v) = \tanh\left(\frac{v}{2}\right) = \frac{1 - \exp(-v)}{1 + \exp(-v)}$	

Fonte: Beale, Hagan e Demuth (2010), adaptado.

2.5.3. Rede *perceptron* multicamadas

A rede neural *perceptron* multicamadas, também denominada de MLP (*multilayer perceptron*), é composta por uma camada de entrada, uma ou mais camadas ocultas e uma camada de saída, que são interconectadas entre si por meio dos nós (Figura 3).

Figura 3 – Estrutura da rede neural MLP.



Fonte: Çepelioğullar et al. (2016), adaptado.

Na MLP, o sinal de entrada é propagado camada por camada através da rede. Trata-se de uma rede do tipo *feed-forward*, em que as informações são transmitidas apenas em uma direção, dos nós de entrada para os nós ocultos, caso existam, e depois para os nós da saída (Abiodun et al., 2018).

Uma MLP com uma camada oculta, denominada também como intermediária, pode representar qualquer função contínua, enquanto a utilização de duas camadas

intermediárias permite a aproximação de qualquer função matemática (Cybenko, 1989). Por outro lado, a quantidade ideal de nós e camadas intermediárias precisa ser analisada, visto que, se o número de nós for pequeno o algoritmo irá falhar, em contrapartida muitos nós resultam no *overfitting* da rede, tendo como resultado um desempenho de generalização ruim (Gardner e Dorling, 1998).

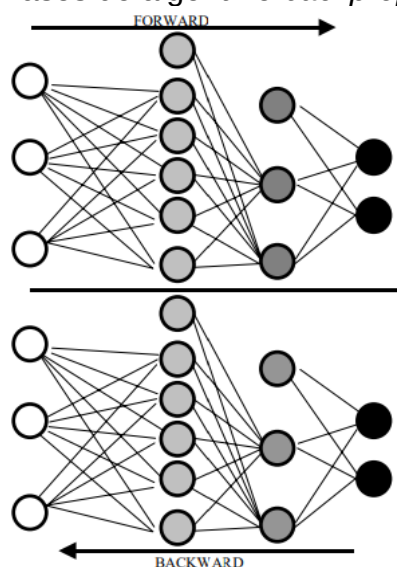
A MLP consegue aprender por meio de algoritmos que possuem um conjunto de treinamentos que consistem em inúmeros vetores de entradas e saída associados. No momento em que ocorre os treinamentos, apresenta-se os dados repetidamente a MPL para que os pesos sejam ajustados até que aconteça o mapeamento de entrada-saída desejado e a MLP seja capaz de generalizar novos dados de entradas ainda não vistos (Gardner e Dorling, 1998; Xu, Xu e Yin, 2007).

2.5.4. Algoritmo *backpropagation*

O algoritmo *backpropagation* é o mais utilizado nas redes MLPs (Rumelhart e McClelland, 1986). Essa popularidade está associada ao fato desse algoritmo ser mais simples e eficaz (Gardner e Dorling, 1998).

O *backpropagation* utiliza os pares de entrada e saída desejada para ajustar os pesos da rede por meio da correção de erro (Karimi *et al.*, 2016). O treinamento da MLP ocorre em duas fases, *forward* e *backward*, sendo que cada uma percorre em um sentido (Figura 4). A fase *forward* define a saída da rede para um dado padrão de entrada. Por outro lado, a *backward* faz uso da saída desejada e saída fornecida pela rede para atualizar os pesos e suas conexões.

Figura 4 – Fases do algoritmo *backpropagation*.



Fonte: Gadea et al. (2000)..

De acordo Gadea et al. (2000), somente quando o *forward* for concluído na camada de saída a fase *backward* pode ocorrer. E quando essa fase atingir a camada de entrada, o *forward* pode iniciar o próximo padrão de treinamento.

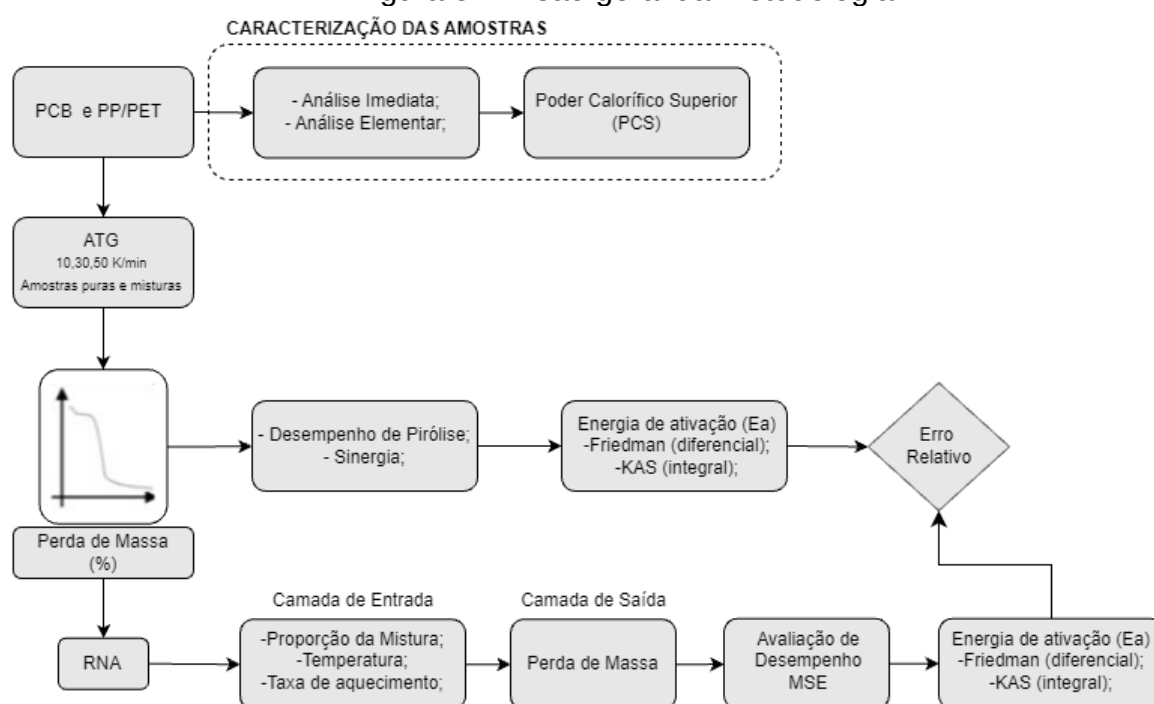
O algoritmo *backpropagation* pode ser resumido da seguinte forma (Gardner e Dorling, 1998):

- 1- Inicialização dos pesos da rede;
- 2- Apresentação do primeiro vetor de entrada e dos dados de treinamento para a rede;
- 3- Propagação do vetor de entrada pela rede para obter uma saída;
- 4- Cálculo de um sinal de erro comparando a saída real com a saída desejada;
- 5- Propagação do sinal de erro de volta pela rede;
- 6- Ajuste dos pesos para minimizar o erro geral;
- 7- Repetição das etapas de 2 a 7 com o próximo vetor de entrada, até que o erro geral seja satisfatório.

3. METODOLOGIA

As etapas seguidas na metodologia se encontram resumidas na Figura 5. Com exceção da análise elementar que foi realizada no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), todas as outras análises para obtenção de dados experimentais foram realizadas nos Laboratórios de Eficiência Energética I e II do Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN) na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), no Campus São Mateus (CEUNES).

Figura 5 – Visão geral da Metodologia.



Fonte: Próprio Autor.

3.1. Preparação das amostras

A biomassa deste estudo, o pseudocaule de bananeira (PCB), é um resíduo gerado após o corte dos cachos de bananas prata (*Musa spp.*). O PCB tem uma umidade natural inicial em torno de 94% (valor estimado usando a norma ASTM E871 que será descrita resumidamente a seguir). Entretanto, o teor de umidade dos materiais utilizados no processo de pirólise deve ser inferior a 10% em massa, após um processo prévio de secagem, visando evitar a presença de quantidades elevadas de água no bio-óleo (Bridgwater, 2012). Assim, o PCB foi submetido a um processo prévio de secagem: foi cortado manualmente, com tesoura, em pedaços menores que 1cm x 1cm e, em seguida, seco em estufa a 378,15 K até atingir menos que 10% em massa de teor de umidade. Este procedimento prévio de secagem é similar ao

realizado por (Taib, Abdullah e Aziz, 2021). Esta secagem prévia foi necessária porque o PCB estava com a aparência bastante úmida, como pode ser observado a esquerda da Figura 6.

Figura 6 - PCB antes da secagem x PCB após a secagem.



Fonte: Próprio Autor

Já os resíduos plásticos são o polietileno tereftalato (PET), oriundo de embalagens de envase de refrigerantes, e o polipropileno (PP), provenientes de potes de manteiga/margarina. Estes resíduos plásticos foram cortados manualmente, com tesoura, em tamanhos menores que 1cm x 1cm e submetidos a um processo simples de higienização com água e sabão. Na sequência, foram secos naturalmente em ar ambiente.

Para efetuar as análises elementar e termogravimétrica foi necessário reduzir ainda mais o tamanho das partículas das amostras, de modo a não influenciar os resultados das análises. Parte das amostras de biomassa e resíduos plásticos foram trituradas separadamente em um liquidificador doméstico de potência 750 W. Em seguida, as amostras foram peneiradas manualmente (peneira Bertel, mesh 65) com o intuito de separar as partículas menores que 0,212 mm.

3.2. Caracterização das amostras

3.2.1. Análise imediata da biomassa

A análise imediata do PCB foi realizada para quantificar os teores de carbono fixo ($CF_{\%}$) umidade ($U_{\%}$), cinzas ($Cz_{\%}$) e material volátil ($Mv_{\%}$), seguindo as normas da *American Society for Testing and Materials*: E870, E871, E872 e E1755 (ASTM, 2007; ASTM, 1998, ASTM, 2013). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

O teor de umidade ($U_{\%}$) foi determinado pela perda de massa encontrada após a realização das seguintes etapas (ASTM E871):

- (1) Secagem do cadinho a 376,15 K por 30 minutos. Em seguida, foi realizado o seu resfriamento no dessecador até a temperatura ambiente. Após isso, o cadinho foi pesado (m_c);
- (2) Aproximadamente 50 g de amostra de PCB foi colocado no suporte e foi feito o registro dessa massa inicial (m_i);
- (3) A amostra de PCB retornou para estufa a 376,15 K por 16 horas;
- (4) Essa amostra foi retirada da estufa e resfriada no dessecador até atingir a temperatura ambiente (298,15 K), logo em seguida ocorreu a pesagem e registro da massa (m_n);
- (5) O PCB retornou para estufa a 376,15 K por 2 horas e o passo (4) foi repetido;
- (6) As etapas (4 e 5) foram repetidas até que a diferença de massa entre as pesagens apresentou uma variação menor que 0,2%, nesse momento foi registrada a massa final m_f ;

Após realizar essas etapas o teor de umidade foi calculado, conforme Equação

3.1:

$$U_{\%} = \frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_c)} * 100 \quad (3.1)$$

A quantificação de material volátil ($Mv_{\%}$) seguiu as etapas definidas na ASTM E872, sendo elas:

- (1) Pesagem do cadinho vazio juntamente com a tampa (m_c);
- (2) Pesagem do cadinho após ser colocado aproximadamente 1 g do PCB e registro da massa inicial (m_i);
- (3) O cadinho com a amostra foi colocado por 7 minutos na mufla pré-aquecida a uma temperatura de 1223,15 K;
- (4) A amostra foi colocada no dessecador para o resfriamento até atingir temperatura ambiente, após isso foi pesada a massa final (m_f);

Por fim, por meio da Equação 3.2 foi encontrada $Mv_{\%}$.

$$Mv_{\%} = \frac{(m_i - m_f)}{(m_i - m_c)} * 100 - U_{\%} \quad (3.2)$$

A ASTM E1755 foi seguida para encontrar o teor de cinzas ($Cz_{\%}$) presente na amostra de PCB:

- (1) O cadinho vazio foi aquecido na mufla a 873,15 K até ficar incandescente, em seguida foi resfriado no dessecador e pesado (m_c);
- (2) Aproximadamente 1 g da amostra (previamente seca pelo método E871) foi colocada no cadinho, pesada e registrada (m_i);
- (3) A amostra de PCB foi colocada na mufla fria e em seguida foi aquecida lentamente a uma temperatura de 848,15 K $\pm$ 25 K por 3h;
- (4) O cadinho com a amostra foi removido da mufla e levado para o dessecador até resfriar. O aquecimento foi repetido por 1 hora até que a variação da massa ficou menor que 0,3 mg, após isso a amostra foi pesada (m_f);

$$Cz_{\%} = \frac{(m_f - m_c)}{(m_i - m_c)} * 100 \quad (3.3)$$

E por fim, o cálculo do carbono fixo ($CF_{\%}$) foi realizado por meio da Equação 3.4 (ASTM – E870) .

$$CF_{\%} = 100 - (U_{\%} + Cz_{\%} + Mv_{\%}) \quad (3.4)$$

3.2.2. Análise elementar

A análise elementar foi realizada para determinar os teores de carbono ($C_{\%}$), hidrogênio ($H_{\%}$), nitrogênio ($N_{\%}$) e enxofre ($S_{\%}$) dos materiais. Além disso, também foi determinado o teor de oxigênio ($O_{\%}$) por diferença do percentual em massa, por meio da Equação 3.5.

$$O_{\%} = 100 - (C_{\%} + H_{\%} + N_{\%} + S_{\%} + Cz_{\%}) \quad (3.5)$$

Esta análise foi executada com aproximadamente 1 mg de amostras puras de PCB, PP e PET, no equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer, instalado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.2.3. Determinação do poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) pode ser estimado a partir de correlações matemáticas e resultados da análise elementar.

Para determinar o PCS do PCB utilizou-se a correlação matemática descrita na Equação 3.6, tendo em vista que, em comparação com as correlações apresentadas na literatura, o erro relativo desta equação é menor, fornecendo uma previsão de PCS bem próxima dos valores experimentais (Huang e Lo, 2020).

$$PCS = 0,344(C) + 1,192(H) - 0,113(O) - 0,024(N) + 0,093(S) \quad (3.6)$$

sendo PCS é o poder calorífico superior [MJ kg^{-1}].

Já para os resíduos plásticos (PET e PP), o PCS foi estimado a partir da Equação 3.7, que consegue reproduzir resultados semelhantes aos valores experimentais (Shi *et al.*, 2016).

$$PCS = 0,35C_{\%} + 1,01H_{\%} - 0,0826O_{\%} \quad (3.7)$$

em que PCS é o poder calorífico superior [MJ kg^{-1}].

3.3. Análise termogravimétrica

3.3.1. Procedimento

Esta análise foi realizada com amostras puras de PCB, PP e PET, e também com as misturas de amostras nas frações de 25%, 50% e 75% (Dwivedi *et al.*, 2022), em massa de biomassa. O analisador termogravimétrico utilizado foi o DTG-60 da Shimadzu (Figura 7). As taxas de aquecimento conduzidas durante os ensaios foram de 10, 30 e 50 K/min (Ye *et al.*, 2018), indo da temperatura ambiente até a temperatura de 1.173 K para todas as amostras, com N_2 a 50 ml/min.

Figura 7 – Equipamento DTG-60.



Fonte: Próprio autor.

3.3.2. Desempenho da pirólise

Os parâmetros característicos utilizados para quantificar o desempenho de pirólise são: temperatura inicial de pirólise (T_i), taxa máxima de pirólise (dm/dt_{max}), taxa média de pirólise (dm/dt_{med}), temperatura na taxa máxima de pirólise (T_{pi}) e massa residual final (Re). Além desses parâmetros, também foi calculado o desempenho da pirólise por meio do seguinte índice (S):

$$S = \frac{(dm/dt_{max} \times dm/dt_{med}) \times (1-Re)}{T_i \times T_{pi} \times \Delta T_{1/2}} \left[\frac{\%^2}{min^2.K^3} \right] \quad (3.8)$$

em que, $\Delta T_{1/2}$ é o intervalo de temperatura quando é atingido a metade do valor da taxa máxima de perda de massa. Quanto maior o resultado obtido em S , melhor será o desempenho da pirólise (Jiang *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2019).

3.3.3. Sinergia

Para determinar a interação (sinergia) das amostras (biomassa e resíduos plásticos) durante o processo da co-pirólise, os valores experimentais e teóricos da perda de massa foram comparados por meio da Equação 3.9. (Zhang *et al.*, 2019):

$$\Delta m = (m_{exp} - (wm_b m_b + wm_p m_p)) \quad (3.9)$$

em que m_{exp} é a perda de massa experimental da mistura (em %), m_b e m_p são as perdas de massa do plástico e da biomassa (em %) pirolisados separadamente; wm_b e wm_p são as frações mássicas da biomassa e do plástico, respectivamente.

Desse modo, valores positivos de Δm indicam que a biomassa e os resíduos plásticos podem inibir parcialmente a pirólise um do outro. Por outro lado, valores negativos de Δm significam que ambos materiais cooperam no processo de reação química.

3.4. Parâmetros cinéticos

Os métodos isoconversionais KAS e Friedman foram escolhidos para serem aplicados neste trabalho por terem abordagens diferentes, sendo um integral e o outro diferencial. Além disso, estes métodos foram usados com sucesso em outros estudos (Çepelioğullar *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2020; Vyazovkin *et al.*, 2011). Assim, a estimativa da energia de ativação (E_a) foi realizada utilizando os dados de TG

(temperatura, taxa de aquecimento e massa) e os métodos isoconversionais do Quadro 3 por meio de regressões lineares simples.

Quadro 3 – Equações dos modelos cinéticos isoconversionais.

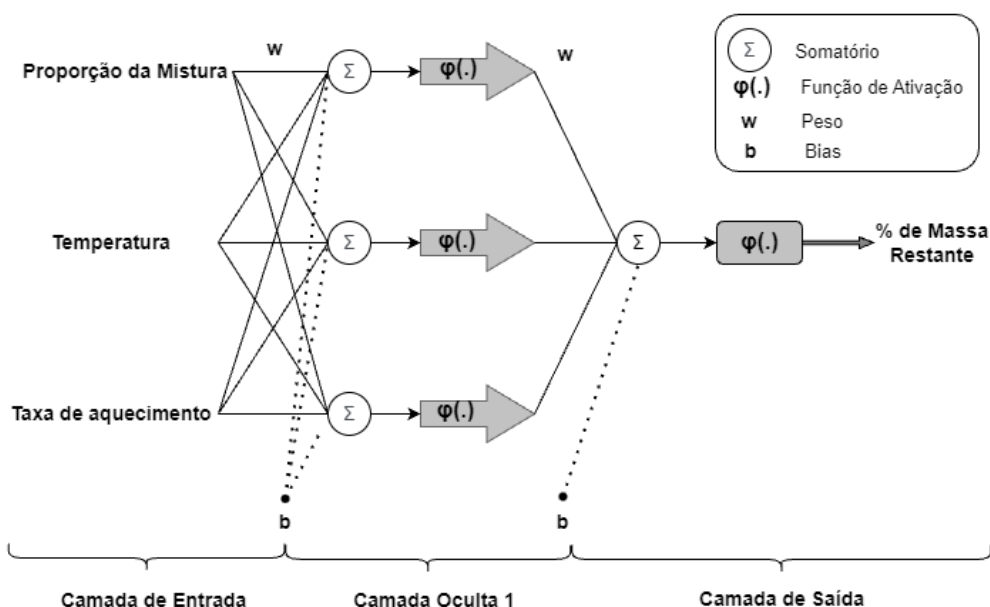
Método	Referência	Equações
KAS (integral)	Akahira e Sunose, (1971)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left[\frac{AR}{E_a g(X)}\right]$ (3.10)
Friedman (diferencial)	Friedman (2007)	$\ln\left[\beta\left(\frac{dx}{dT}\right)\right] = \ln[Af(x)] - \frac{E_a}{RT}$ (3.11)

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.5. Rede neural artificial

Neste trabalho, foram utilizados modelos com base em redes neurais artificiais (RNAs) para prever a perda de massa da termogravimetria. O esquema da *perceptron* multicamadas pode ser observado na Figura 8. O modelo possui três parâmetros na camada de entrada, uma camada oculta de neurônios e uma camada de saída com um parâmetro. Os parâmetros da camada de entrada são a temperatura, a taxa de aquecimento (10, 30 e 50 K/min) e a proporção da mistura (25%, 50% e 75% de PET ou PP e biomassa). Já o parâmetro da camada de saída é a porcentagem de massa restante da amostra durante o processo de pirólise (m).

Figura 8 – Diagrama esquemático da estrutura do modelo RNA.



Fonte: Jiang et al. (2022), adaptado.

O software MATLAB® foi a ferramenta utilizada para desenvolver as RNAs. A função utilizada na modelagem foi o `nftool`, que cria uma janela de diálogo e permite

o treinamento de uma rede *feed-forward* do tipo *perceptron* multicamadas de forma simplificada. Usando esta função é possível:

- Importar os dados para o espaço de trabalho do MATLAB® e dividi-los em conjuntos de treinamento, validação e teste;
- Definir o número de neurônios na camada oculta;
- Escolher o algoritmo de treinamento;
- Avaliar o desempenho da rede usando o erro quadrático médio (MSE);
- Gerar gráficos de visualização, como ajuste de regressão ou histograma de erros.

O banco de dados utilizado neste trabalho para treinar as RNAs (38.106 observações) foi dividido da seguinte forma: 70% treinamento, 15% validação e 15% teste. Os dados de treinamento são usados para ajustar parâmetros (pesos e bias) do modelo. Os dados de validação são utilizados para medir a capacidade de generalização da rede e interromper o treinamento quando atingir um bom resultado. Já os dados de teste são usados para medir o desempenho da rede (Beale, Hagan e Demuth, 2010; Çepelioğullar *et al.*, 2018).

A função `nftool` disponibiliza três algoritmos de treinamento para o ajuste da rede, porém neste trabalho, foi escolhido o Levenberg-Marquardt *backpropagation*. Além disso, esta função não dá opção de escolha da função de ativação e utiliza a tangente hiperbólica.

Para avaliar quantitativamente o desempenho das RNAs e a quantidade de neurônios adequada da camada oculta, foi utilizado o erro quadrático médio (MSE):

$$MSE = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (m_{exp} - m_{prev})^2 \right] \quad (3.12)$$

na qual N representa o número de observações, m_{exp} são os valores experimentais e m_{prev} são os valores previstos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras

Na Tabela 1 estão dispostos os resultados da análise imediata, análise elementar e poder calorífico superior (PCS) do pseudocaule de bananeira (PCB), polietileno (PET) e polipropileno (PP) obtidos neste trabalho, bem como os resultados encontrados em pesquisas de outros autores. É possível perceber que os resultados deste trabalho estão em acordo com os encontrados na literatura.

Tabela 1 – Caracterização do PCB, PET e PP.

Amostra	Referência	Análise Imediata				Análise Elementar					PCS (MJ/kg)
		U%	MV%	CF%	CZ%	C%	H%	N%	S%	O%	
PCB	Este trabalho	6,10	78,86		7,82						
		±	±	7,23	±	37,88	5,66	1,52	1,16	53,78	13,78
		0,5	0,1		0,4						
	Taib, Abdullah e Aziz (2021)	10,2	80,6	6,9	12,5	33,6	7,3	22,1	0,2	36,9	12,4
	Bilba; Arsene; Ouensanga (2007)	9,74	-	-	8,65	36,86	5,19	0,93	-	43,62	11,5
PET	Este trabalho	-	-	-	-	62,14	4,44	0,07	1,00	31,42	23,56
	Sharuddin et al. (2016)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,00
	Singh et al. (2020)	-	-	-	-	62,48	4,80	0,01	0,00	-	23,97
PP	Este trabalho	-	-	-	-	82,76	14,7	0,06	2,55	0	44,11
	Sharuddin et al. (2016)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,00
	Rajendran et al. (2020)	-	-	-	-	77,52	14,22	0,1	0,0	7,46	45,3

Fonte: Próprio autor.

O teor de umidade do PCB encontrado neste trabalho é adequado para a sua utilização na produção de bio-óleo, pois segundo Madhu, Dhanalakshmi e Mathew (2020) valores superiores a 10% acabam dificultando a transferência de calor e o desempenho do processo de pirólise, contribuindo negativamente no rendimento e qualidade dos produtos.

Na Tabela 1 observa-se que o teor de cinzas do PCB é baixo, sendo esse um fator positivo para a produção do bio-óleo. De acordo com McKendry (2002), as cinzas podem influenciar diretamente nos custos operacionais da conversão da biomassa em energia, pois se estiver presente em grande quantidade pode acabar facilitando a ocorrência incrustações nos equipamentos durante a pirólise.

Como esperado, é possível notar ainda na Tabela 1 o alto teor de oxigênio do PCB. Em contrapartida, o PET contém uma quantidade bem menor de oxigênio e no

PP não há a presença de oxigênio. De acordo com os autores Li et al. (2023); Sajdak (2017) e Suriapparao et al. (2018), o hidrogênio pode reagir com os radicais livres da biomassa durante a degradação térmica, melhorando a qualidade do bio-óleo por meio das interações sinérgicas entre os plásticos e a biomassa.

Além disso, ao comparar a presença de oxigênio e hidrogênio nos plásticos da Tabela 1, nota-se que o PP possui quantidades maiores de hidrogênio e não tem a presença de oxigênio em sua composição, portanto esse plástico é o mais indicado em tese para o melhoramento do bio-óleo obtido a partir da co-pirólise com o PCB.

O PCS fornece informações sobre a quantidade de energia da amostra analisada e é uma das características mais importantes para determinar a capacidade energética do combustível. Na Tabela 1 é possível perceber que o PCB possui baixo poder calorífico. Isso se deve principalmente a presença de oxigênio. Já o PET e PP apresentam um alto poder calorífico.

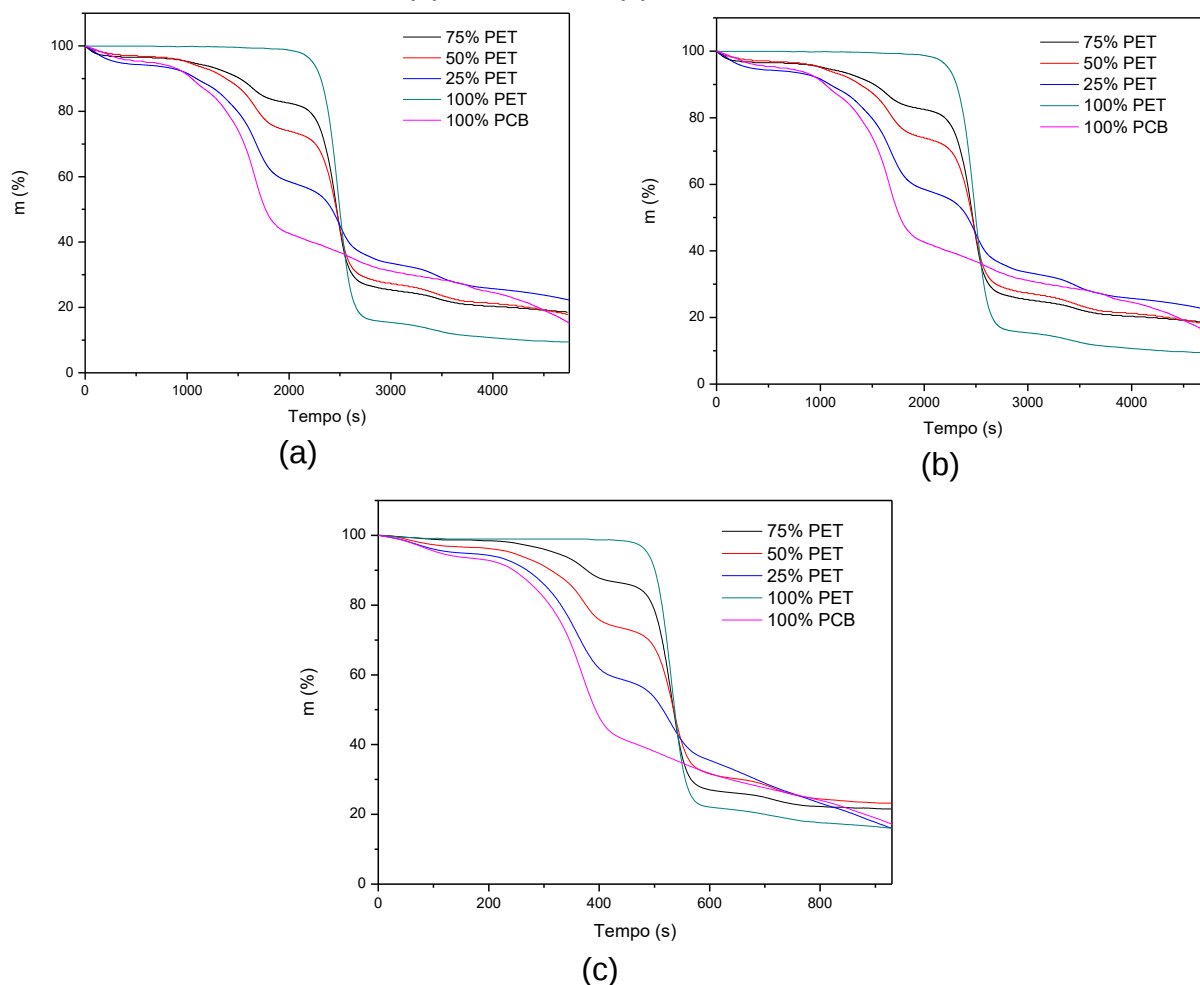
4.2. Análise termogravimétrica

A partir das curvas de perda de massa da Figura 9, é possível estimar o tempo final das reações do PET e suas misturas, sendo eles aproximadamente 2685, 936 e 565 segundos para a taxa de 10 K/min, 30 K/min e 50 K/min, respectivamente.

Já na Figura 10, é possível notar que a tempo final das reações do PP e suas misturas são aproximadamente 2809, 980 e 597 segundos para a taxa de 10 K/min, 30 K/min e 50 K/min, respectivamente.

Ademais, a reação do pseudocaule de bananeira (PCB) puro tem um tempo final de reação menor que os plásticos (PET e PP) e suas misturas (Figura 9 e Figura 10), ocorrendo em aproximadamente 1877, 669 e 408 segundos, para a taxa de 10 K/min, 30 K/min e 50 K/min, respectivamente.

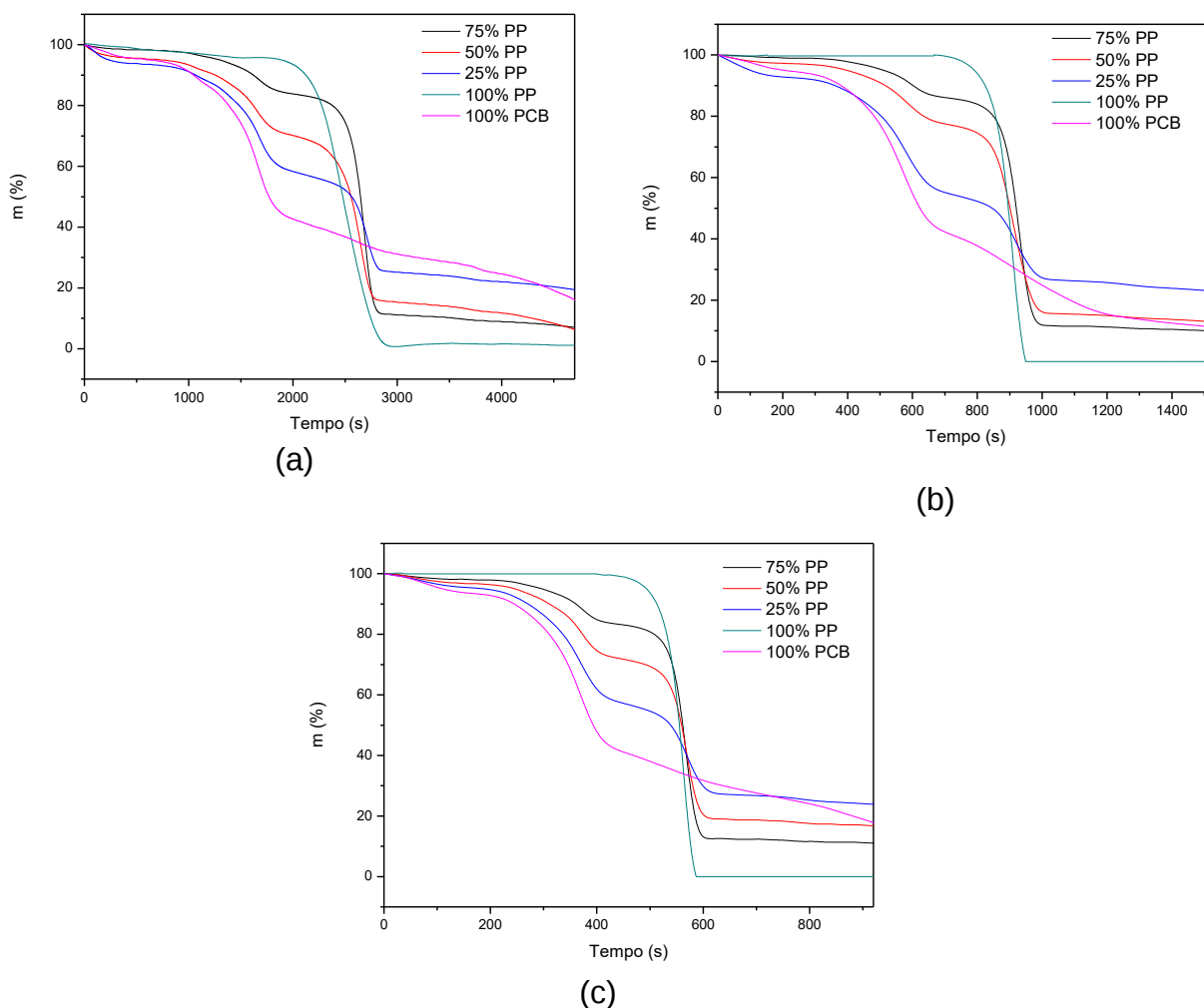
Figura 9 – Perda de massa do PET, PCB e suas misturas, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.



Fonte: Próprio autor.

O tempo de reação do PCB puro é menor em comparado aos polímeros devido a sua composição química ser principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, precisando de menor tempo para degradá-las em comparação ao PET e PP que possuem estruturas mais complexas.

Figura 10 – Perda de massa do PP, PCB e suas misturas, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.

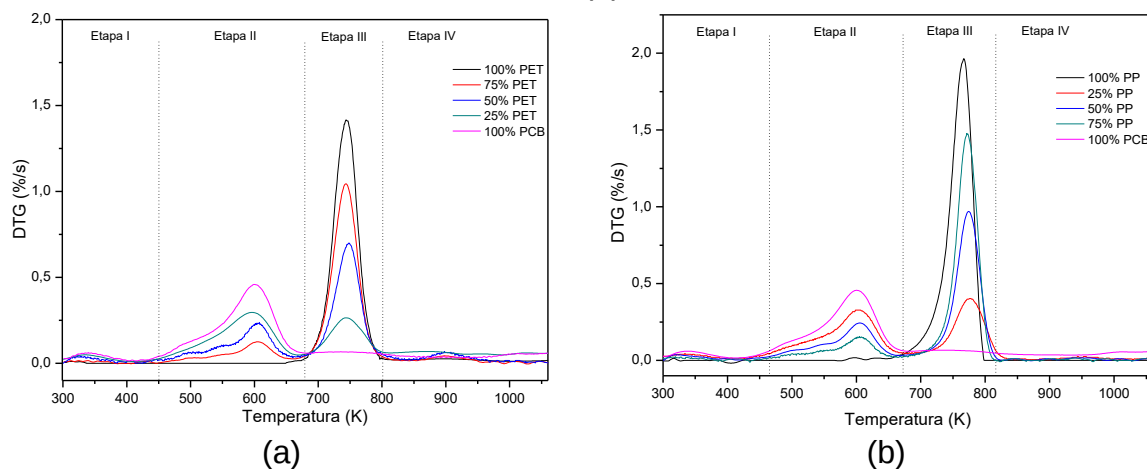


Fonte: Próprio autor.

A degradação térmica das misturas tende a apresentar o mesmo padrão de comportamento da curva da taxa de perda de massa, independente da sua composição, sendo equivalente à combinação da decomposição dos plásticos (PET e PP) e do PCB puros, como pode ser observado na Figura 11 para a taxa de aquecimento de 50K/min. Os mesmos perfis de dm/dt para as taxas de 10 K/min e 30 K/min encontram-se no Apêndice B.

A partir das curvas da taxa de perda de massa (Figura 11), pode-se dividir o processo da decomposição térmica dos componentes puros e das misturas em algumas etapas. Enquanto a pirólise da PCB é caracterizada por 4 etapas de decomposição, os plásticos (PET e PP) são representados por apenas 1 etapa.

Figura 11 – Taxa de perda de massa na taxa de aquecimento de 50 K/min: (a) PCB, PET e suas misturas e (b) PCB, PP e suas misturas.



Fonte: Próprio autor.

Na Etapa I, que envolve o início do processo de perda de massa até 430 K, aproximadamente, de acordo com Dewangan, Pradhan e Singh (2016), ocorre a evaporação da água (processo físico, não químico como os demais) e alguns extrativos são hidrolisados. A faixa de 430 K a 680 K delimita a Etapa II. Neste intervalo, segundo Liu et al. (2021), ocorre principalmente a degradação da hemicelulose e celulose, principais componentes da biomassa. A Etapa III que ocorre no intervalo entre 680 K e 810 K, pode ser relacionada principalmente pela degradação da lignina e do plástico (PET ou PP), conforme Părpăriță et al. (2014). E por fim, na última etapa (Etapa IV), a partir de 810 K, podem ocorrer algumas reações secundárias, mas quase não se detecta perda de massa e a curva tende a ser plana indicando a finalização da reação, em concordância com Dewangan, Pradhan e Singh (2016).

Essa ordem de degradação dos componentes da biomassa ocorre devido à sua estrutura química. A hemicelulose possui uma estrutura amorfa e aleatória, de ligação fraca comparada aos demais subcomponentes presentes na mistura. Portanto, ela é a primeira a sofrer desvolatilização. A celulose, por sua vez, possui cadeias de monômeros de glicose, que formam uma estrutura cristalina ligeiramente mais resistente que a hemicelulose. Por esse motivo, primeiro é degradada a hemicelulose e mutuamente, ou logo em seguida, a celulose também é degradada na Etapa II. Por outro lado, a lignina é um polímero amorfo, de natureza aromática, com uma estrutura complexa, e por esse motivo é preciso maiores temperaturas para degradá-la, como pode ser visto na Etapa III.

Já as curvas da taxa de perda de massa do PET e PP puros mostram que a decomposição e carbonização das cadeias poliméricas ocorrem em um único estágio (Etapa III), como também observado por AO et al. (2020). Assim, a degradação térmica das misturas de PCB e plásticos (PET e PP) apresentam pelo menos 2 etapas de degradação térmica, como pode ser observado na Figura 11, sendo que a decomposição da biomassa ocorre principalmente na Etapa II e a decomposição dos plásticos ocorre principalmente na Etapa III.

As Tabelas 2 e 3 apresentam as principais características da pirólise dos plásticos (PET e PP) e PCB puros e suas misturas, a saber: temperatura inicial (T_i), taxa máxima de perda de massa (dm/dt_{max}), temperatura de pico (T_{pi}), massa residual final (R_e) e desempenho da pirólise (S).

A temperatura inicial (T_i) corresponde a temperatura que se inicia a decomposição, que pode variar conforme a taxa de aquecimento e a proporção de mistura. A temperatura em que começa a decomposição do PCB é expressivamente menor que a dos plásticos. Portanto, à medida que se aumenta a proporção de PET ou PP, é preciso maiores temperaturas para que comece a decomposição da mistura.

A taxa máxima de pirólise (dm/dt_{max}) indica a maior quantidade de massa decomposta por unidade de tempo. Nota-se, nas Tabelas 2 e 3, que quanto maior o teor de PP e PET na mistura, maior é a dm/dt_{max} , indicando que a taxa máxima de perda de massa das misturas é determinada principalmente pelos plásticos (PET e PP).

A temperatura de pico (T_{pi}) indica a temperatura em que ocorre a taxa máxima de pirólise dm/dt_{max} . Nas Tabelas 2 e 3 tem-se que a temperatura de pico dos plásticos (PET e PP) é maior que a do PCB, isso pode indicar que a temperatura de pico das amostradas misturadas também é determinada pelos plásticos.

Observa-se nas Tabelas 2 e 3 que a massa residual (R_e) do PCB é maior que a dos plásticos (PET e PP), provavelmente devido ao teor de cinzas da biomassa. E ainda, nota-se que em sua maioria a massa final do resíduo é influenciada pela proporção da mistura, tendo em vista que a medida em que é aumentada a fração do plástico ocorre uma redução na massa final residual. Observou-se, em algumas situações, que o R_e dos plásticos puros é diferente de 0. Isto pode ser um indicativo de que nesses casos houve a formação de carvão. Já para as misturas, a existência

de massa residual final é justificada principalmente pela presença de cinzas da biomassa.

Tabela 2 – Características de pirólise da PCB, PET e suas misturas.

Mistura	T _i (K)	$-\frac{dm}{dt}_{max}$ (%/min)	T _{pi} (K)	R _e (%)	S (10 ⁻¹² % ² /(min ² K ³)s
Taxa 10 K/min					
100% PCB	398,03	0,113	566,02	15,013	13,492
75% PCB 25%PET	382,67	0,072	570,64	22,168	7,808
50% PCB 50%PET	400,01	0,180	704,49	17,833	13,372
25% PCB 75%PET	402,62	0,217	705,08	18,431	17,670
100% PET	638,80	0,301	704,22	9,454	17,670
Taxa 30 K/min					
100% PCB	407,22	0,256	581,72	10,759	0,163
75% PCB 25%PET	406,15	0,168	587,31	25,271	49,750
50% PCB 50%PET	408,96	0,456	650,00	21,646	95,352
25% PCB 75%PET	411,87	0,640	730,68	20,289	122,314
100% PET	637,63	0,646	725,91	10,622	107,103
Taxa 50 K/min					
100% PCB	421,58	0,463	599,11	17,010	267,050
75% PCB 25%PET	404,67	0,306	598,11	16,043	160,048
50% PCB 50%PET	408,97	0,700	747,41	23,241	201,647
25% PCB 75%PET	409,25	1,045	743,67	21,555	316,955
100% PET	641,94	1,416	744,05	15,990	333,151

Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 – Características de pirólise da PCB, PP e suas misturas

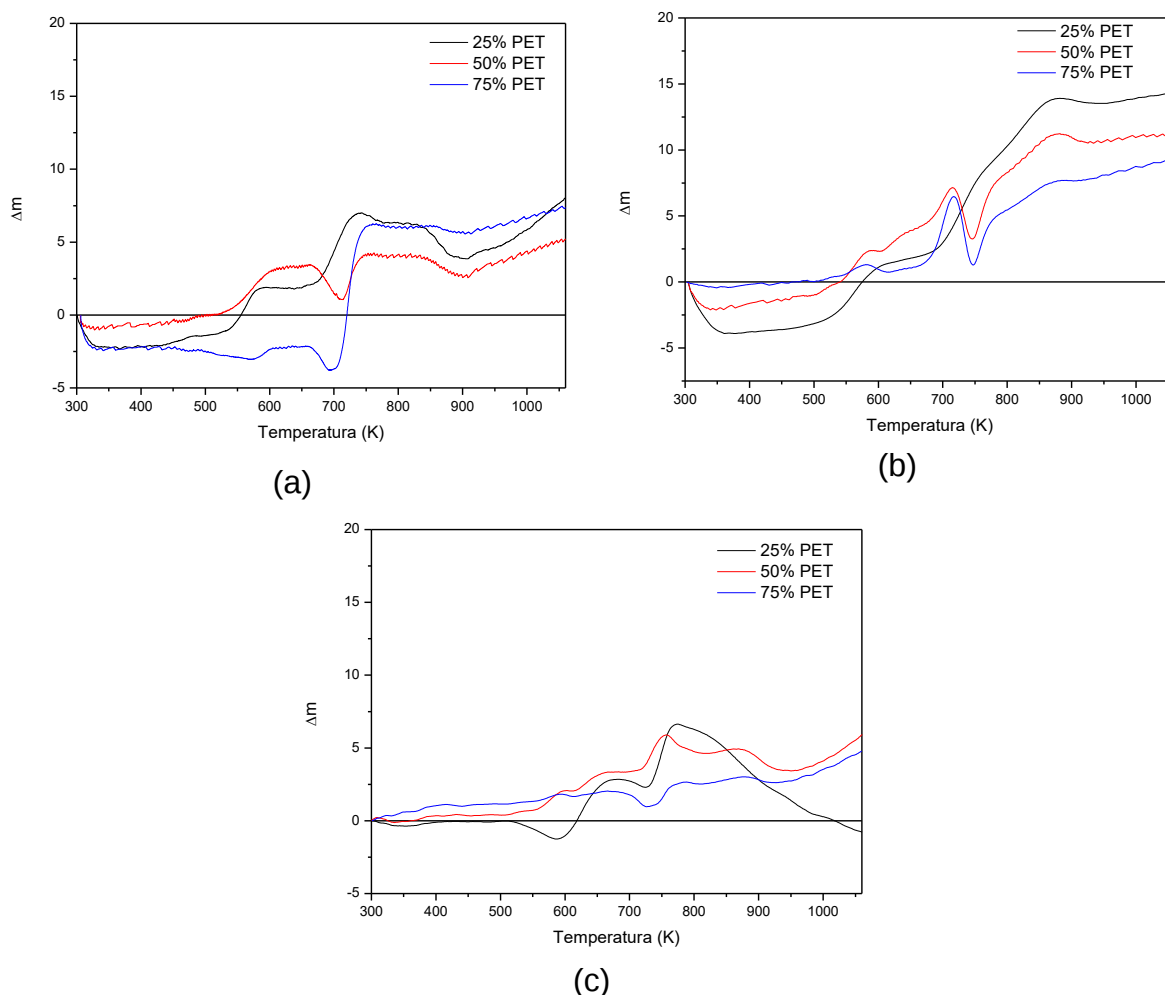
Mistura	T _i (K)	$-\frac{dm}{dt}_{max}$ (%/min)	T _{pi} (K)	R _e (%)	S (10 ⁻¹² % ² /(min ² K ³)s
Taxa 10 K/min					
100% PCB	398,03	0,113	566,02	15,013	13,492
75% PCB 25%PP	492,11	0,133	739,42	19,080	6,967
50% PCB 50%PP	492,03	0,199	731,23	5,914	14,578
25% PCB 75%PP	486,34	0,336	734,00	6,690	24,915
100% PP	600,85	0,339	724,20	1,105	24,375
Taxa 30 K/min					
PCB PURO	407,22	0,256	581,72	10,759	0,163
75% PCB 25%PP	412,84	0,211	758,66	22,697	47,052
50% PCB 50%PP	447,75	0,515	752,94	12,595	102,625
25% PCB 75%PP	454,64	0,860	756,69	9,645	124,082
100% PP	632,24	1,154	751,49	0,000	223,454
Taxa 50 K/min					
100% PCB	421,58	0,463	599,11	17,010	267,050
75% PCB 25%PP	407,33	0,403	775,32	23,737	141,076
50% PCB 50%PP	423,08	0,997	773,48	16,804	301,298
25% PCB 75%PP	433,35	1,478	771,34	11,099	503,644
100% PP	643,17	2,019	765,18	0,000	980,363

Fonte: Próprio autor.

O desempenho da pirólise (S) define qual seria de fato, o melhor rendimento entre as misturas, sendo que quanto maior o valor de S , melhor é o seu rendimento. Assim, observa-se que o desempenho melhora a medida em que se acrescentam maiores frações de plásticos, sendo que os melhores desempenhos para as misturas são as que contêm 75% de PP e 75% de PET, principalmente na taxa de 50 K/min.

Avaliando a sinergia, nas Figuras 12 e 13, observa-se que em algumas condições, ocorreu o aumento no valor negativo do Δm , o que indica um maior efeito sinérgico durante a co-pirólise do PCB com os plásticos (PET e PP).

Figura 12 – Sinergia entre as misturas de PET e PCB, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.

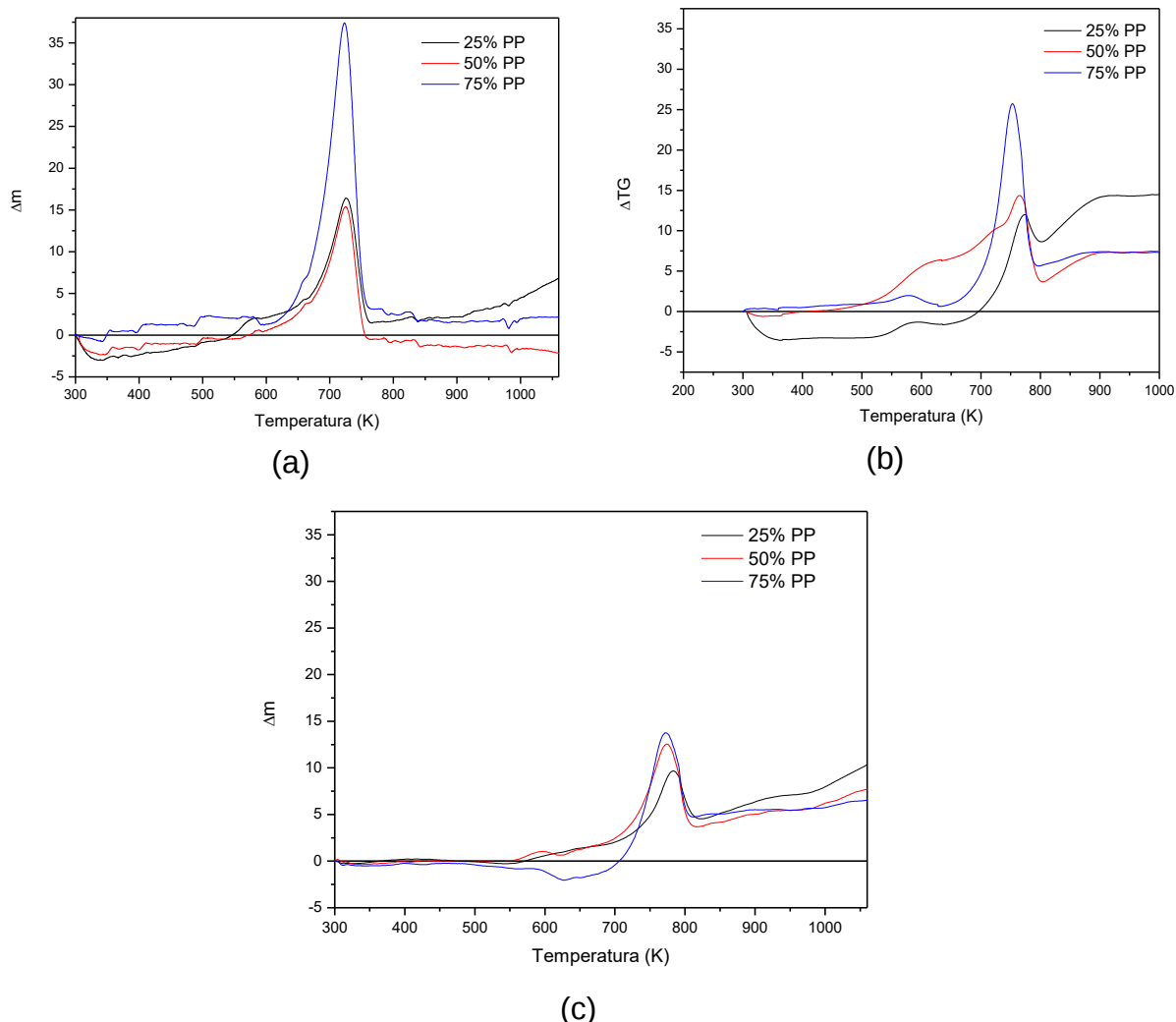


Fonte: Próprio autor.

A partir da Figura 12, observa-se que no geral as melhores sinergias para a co-pirólise de PET e PCB foram para as condições de 10 K/min e 30 K/min, para 50%PET e 75%PET, enquanto para a taxa aquecimento de 50 K/min, praticamente não houve efeito sinérgico. Com relação a co-pirólise de PP e PCB, (Figura 13) as condições que

resultaram em melhores efeitos sinérgicos foram para as misturas 25%PP e 50%PP na taxa de aquecimento de 10 K/min, e 25%PP na taxa de aquecimento de 30 K/min.

Figura 13 – Sinergia entre as misturas de PP e PCB, nas taxas de (a) 10 K/min, (b) 30 K/min e (c) 50 K/min.



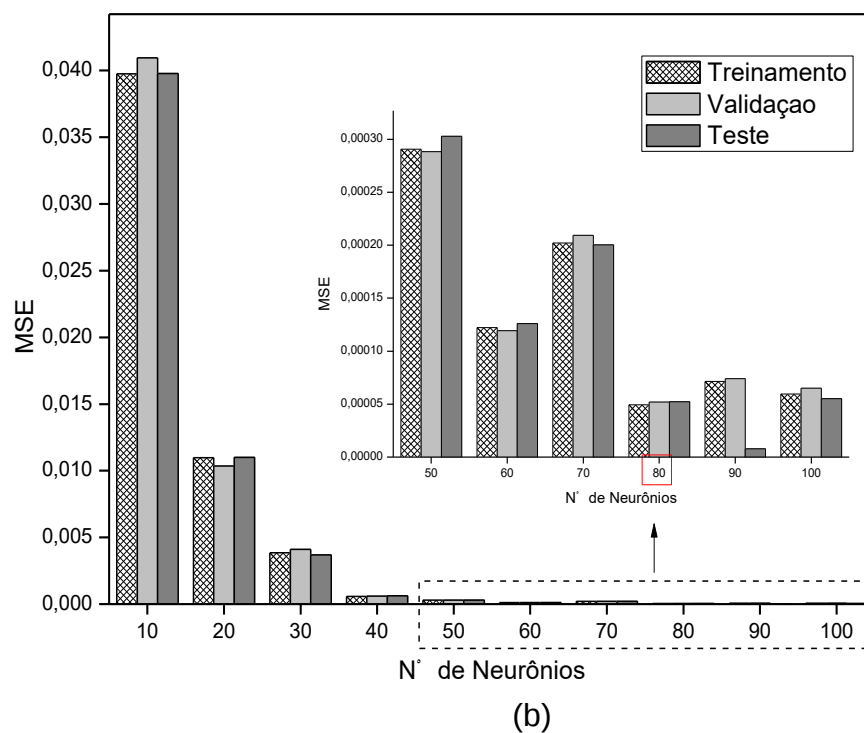
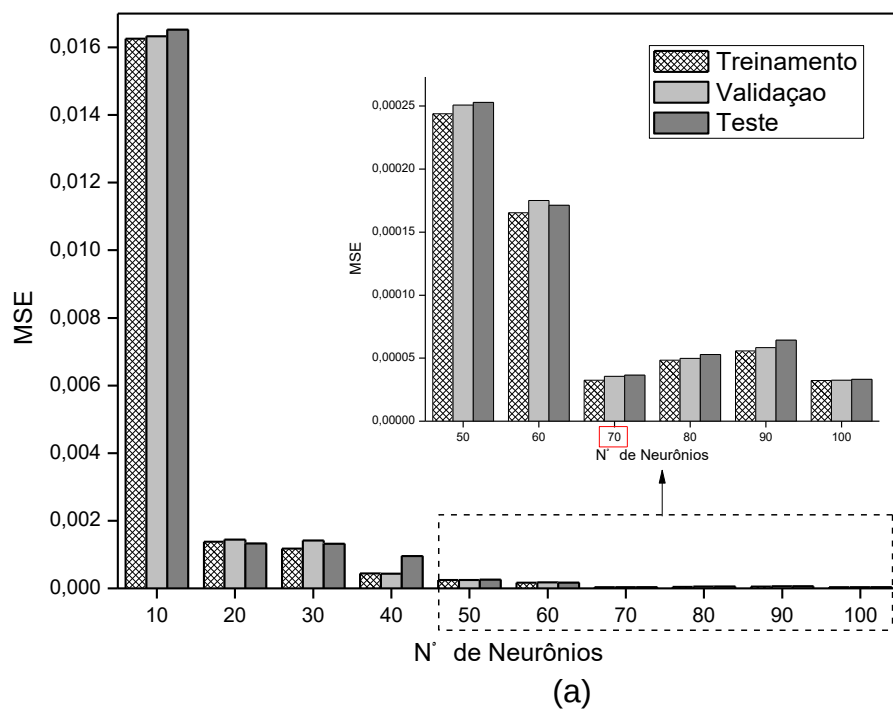
Fonte: Próprio autor.

4.3. Modelagem por rede neural artificial

A Figura 14 mostra a variação do MSE de cada etapa (treinamento, validação e teste), tanto para o PET/PCB quanto para o PP/PCB, de acordo com o número de neurônios na camada oculta, que foi variado de 10 a 100 (em múltiplos de 10). Para as RNAs PET/ PCB (Figura 14 (a)), é possível perceber que o MSE diminui até 70 neurônios, para em seguida voltar a subir, o que significa que esta é a quantidade de neurônios suficiente para se obter uma boa previsão da RNA, sem o risco de ocorrer *overfitting*. Já para as RNAs PP/ PCB, de acordo com os valores de MSE da Figura 14 (b), 80 neurônios são suficientes para uma boa previsão. Assim, as RNAs

escolhidas, ou otimizadas, são as que possuem 70 e 80 neurônios, respectivamente, para PET/PCB e PP/PCB.

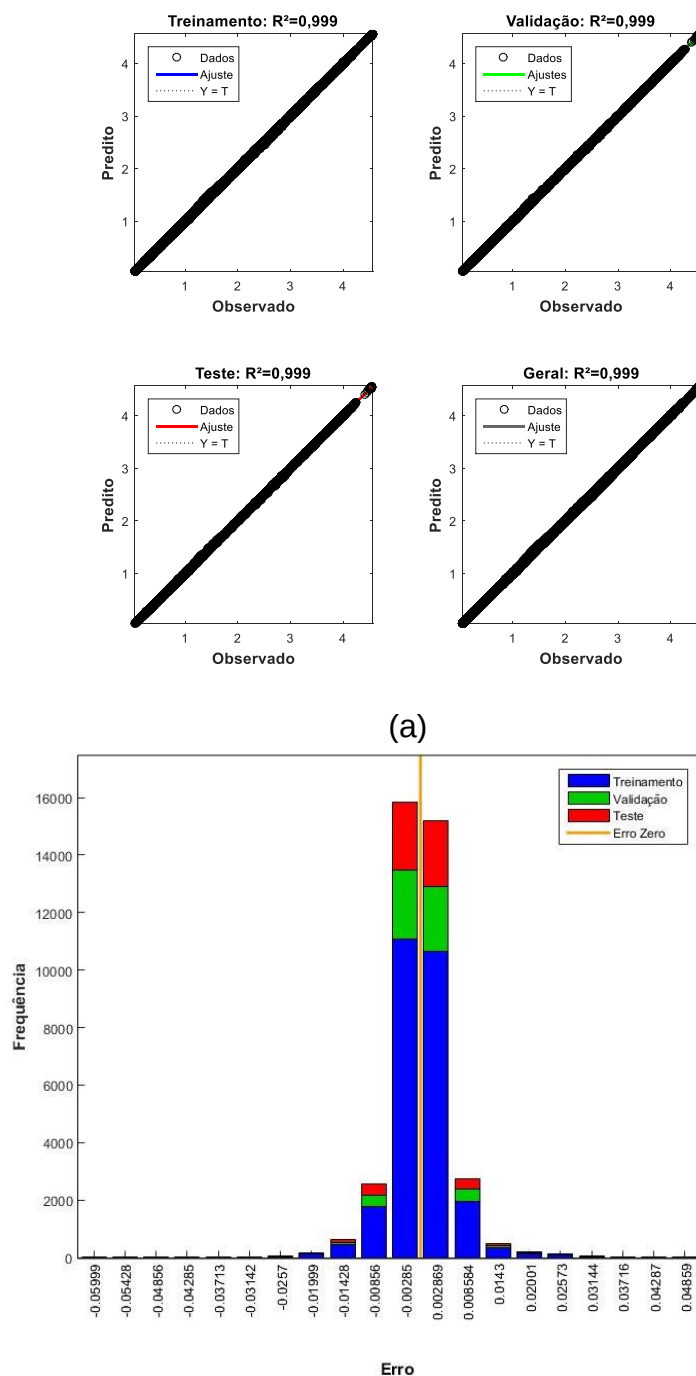
Figura 14 – Desempenho MSE em função do número de neurônios na camada oculta: (a) PET/PCB e (b) RNA PP/PCB.



Fonte: Próprio autor.

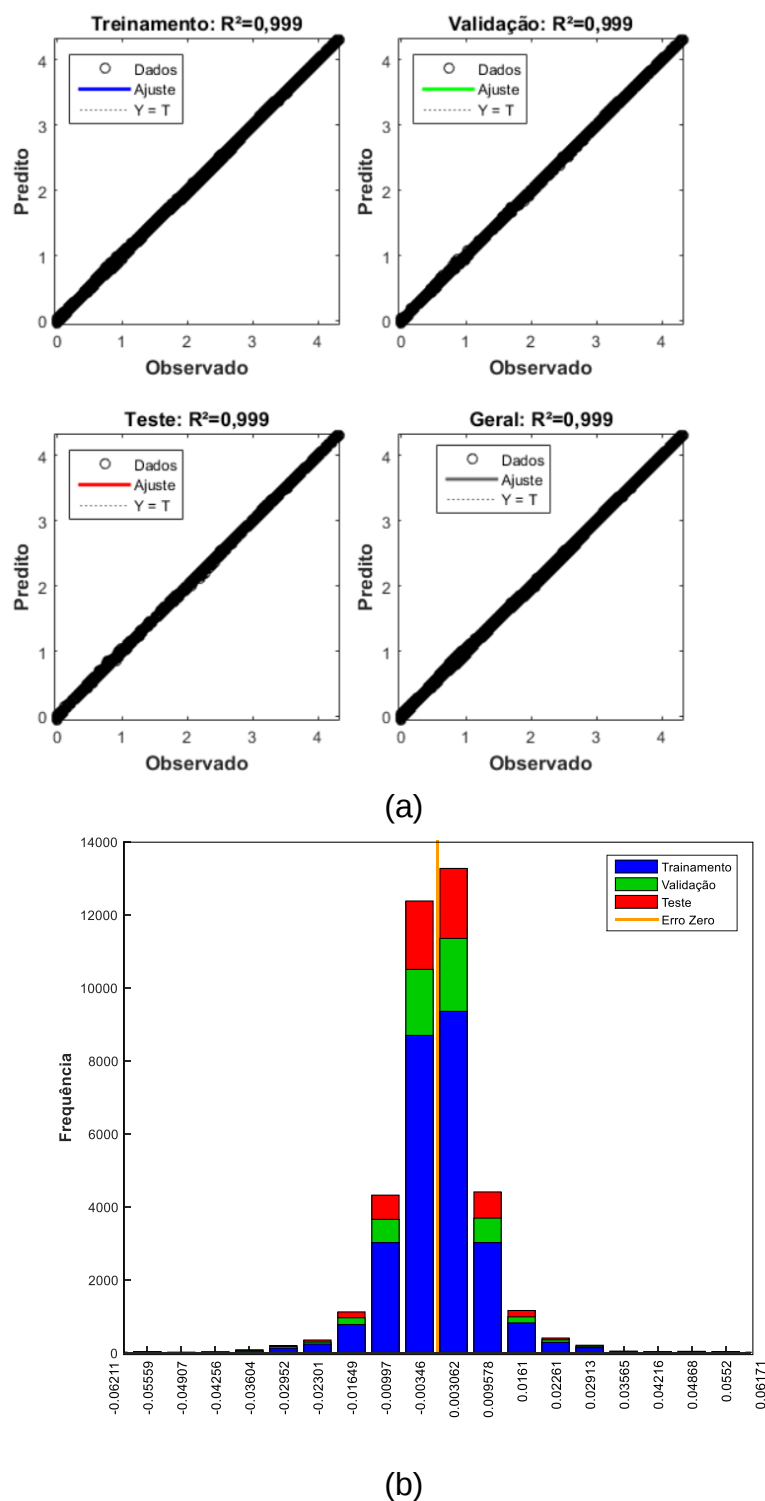
Nas Figuras 15 e 16 têm-se o histograma dos erros, bem como as regressões de cada etapa (treinamento, validação e teste), das RNAs PET/PCB e PP/PCB otimizadas, respectivamente. É possível notar uma boa correlação entre os dados experimentais (observados) e os previstos pelas RNAs, além de uma distribuição dos erros bem próxima à zero para ambos os casos.

Figura 15 – RNA PET/PCB otimizada: (a) regressão e (b) histograma dos erros.



b)
Fonte: Próprio autor.

Figura 16 – RNA PP/PCB otimizada: (a) regressão e (b) histograma dos erros.

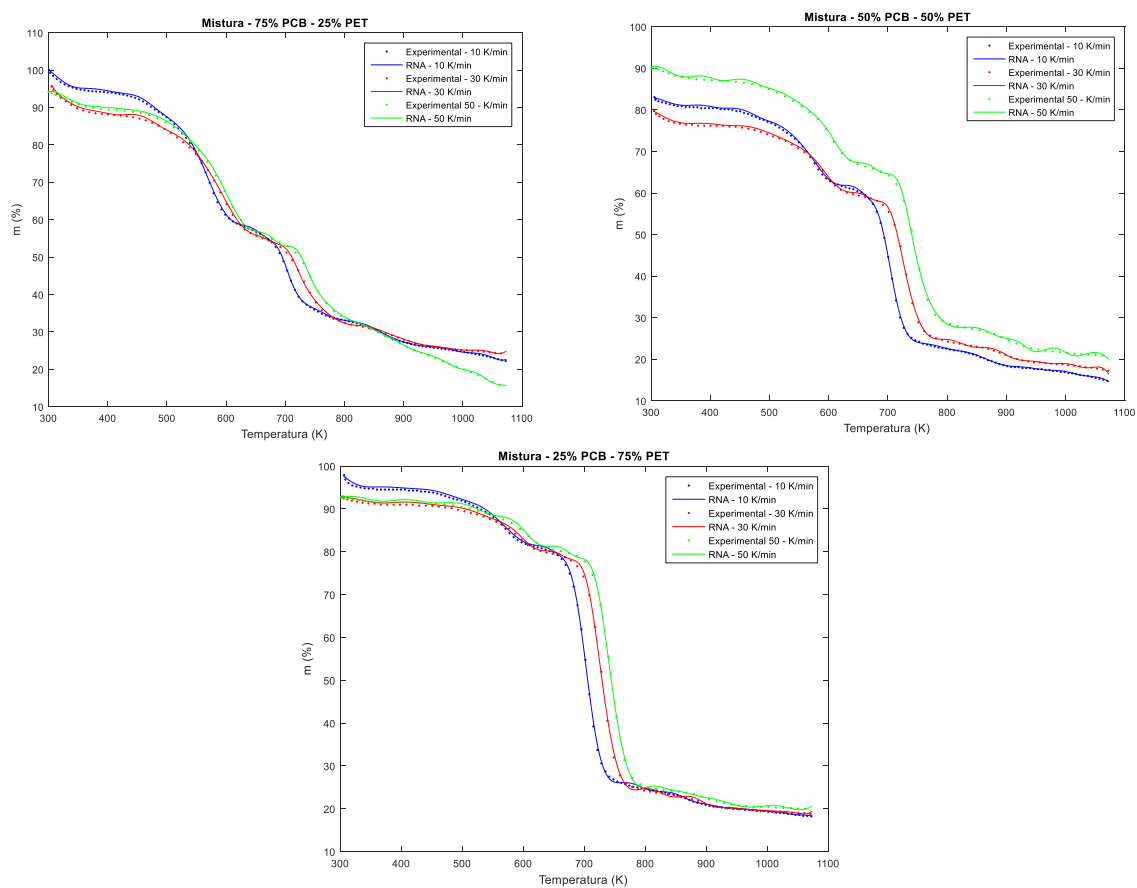


Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 17 e 18, são mostrados os resultados de de perda de massa experimentais e previstos pelas RNAs para as misturas 25%, 50% e 75% de PET e PP, respectivamente. Nota-se que os dados experimentais e as curvas previstas estão

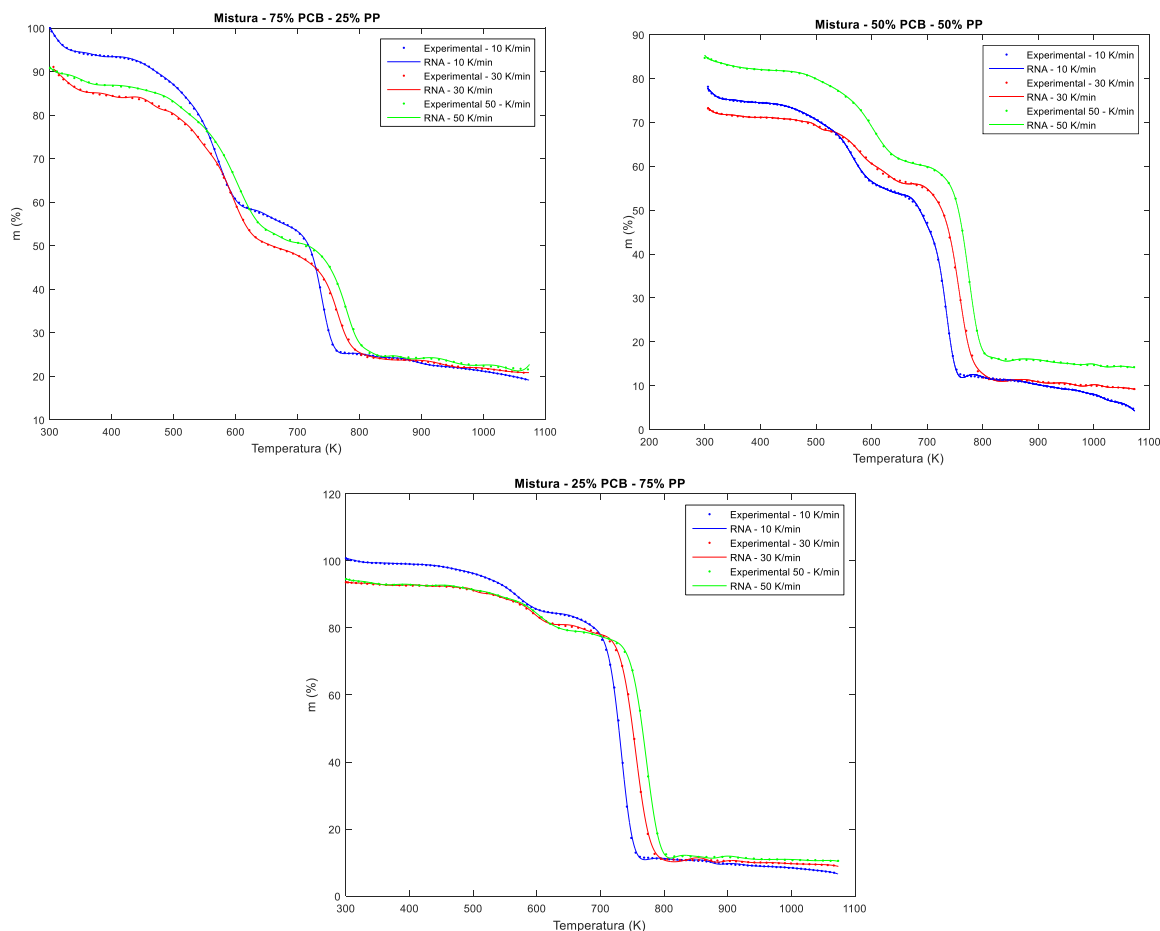
praticamente sobrepostas, para todas as taxas de aquecimento, indicando que as RNAs são capazes de apresentar resultados satisfatoriamente.

Figura 17 – Comparação da perda de massa experimental e prevista pela RNA PET/PCB otimizada



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 – Comparação da perda de massa experimental e prevista pela RNA PP/PCB otimizada.



Fonte: Próprio autor.

4.4. Estimativa da energia de ativação

A cinética da co-pirólise do PCB e dos resíduos plásticos foi analisada por meio dos modelos de KAS e Friedman, aplicados aos dados de TG experimentais e previstos pelas RNAs. A partir destes modelos cinéticos, usando o método de regressão linear simples, foram obtidas as energias de ativação (E_a) para diversos valores de conversão, variando de 5 a 95%. Com a divisão das curvas da taxa de perda de massa em etapas, sendo a Etapa II a degradação térmica da hemicelulose e celulose e a Etapa III definida principalmente pela degradação da lignina e dos plásticos, foi possível organizar os resultados da estimativa da energia de ativação também em etapas. Entretanto, a etapa III do PCB puro, que contém principalmente lignina, não foi apresentada, pois os resultados não ficaram bons. Os métodos isoconversionais supõe ordem de reação igual a um, segundo Wang *et al.*, (2016). E

de acordo com Mumbach *et al* (2022), a lignina é melhor representada por reações de ordem superior ao grau um. Sendo assim, este resultado ruim já era esperado.

Nas Tabelas 4 e 5 estão as informações dos intervalos de temperatura de reação e intervalos de conversão dos voláteis para as Etapas II e III, e suas respectivas energias de ativação médias, sendo E_{aexp} a energia de ativação calculada a partir dos dados experimentais e E_{aprev} a energia de ativação dos dados previstos pela RNA.

Tabela 4 – Energia de ativação média, intervalo de temperatura de reação e intervalo de conversão de voláteis do PCB, PET e suas misturas.

Mistura	Etapa	Intervalo de Temp. (K)		Intervalo de Conv. (%)		KAS			FRIEDMAN		
						E_{aexp} . [KJ/mol]	E_{aprev} [KJ/mol]	Erro Rel. [%]	E_{aexp} [KJ/mol]	E_{aprev} [KJ/mol]	Erro Rel. [%]
100% PCB	II	461	671	10	55	179,35	177,08	1,27	204,90	227,91	11,23
75%PCB 25%PET	II	409	652	10	50	94,66	98,09	3,62	81,84	84,49	3,24
	III	671	782	50	80	102,97	103,63	0,63	66,95	77,69	16,05
50%PCB 50%PET	II	409	652	5	30	173,76	218,45	25,72	178,10	244,12	37,07
	III	671	782	30	80	197,65	190,18	3,78	182,77	184,88	1,15
25%PCB 75%PET	II	409	652	5	20	57,54	66,12	14,91	54,18	70,71	30,51
	III	671	782	20	90	188,03	184,34	1,96	211,29	206,08	2,47
100% PET	III	671	782	5	95	166,41	229,14	37,70	131,95	194,54	47,44

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 – Energia de ativação, intervalo de temperatura de reação e intervalo de conversão de voláteis do PCB, PP e suas misturas.

Mistura	Etapa	Intervalo de Temp. (K)		Intervalo de Conv. (%)		KAS			FRIEDMAN		
						E_{aexp} . [KJ/mol]	E_{aprev} [KJ/mol]	Erro Rel. [%]	E_{aexp} [KJ/mol]	E_{aprev} [KJ/mol]	Erro Rel. [%]
100% PCB	II	461	671	10	55	179,35	177,08	1,27	204,90	227,91	11,23
75%PCB 25%PP	II	461	671	10	55	116,25	135,73	16,76	118,38	138,65	17,11
	III	671	798	55	90	204,54	222,24	8,65	164,11	178,29	8,64
50%PCB 50%PP	II	461	671	5	30	75,76	80,15	5,80	58,39	61,33	5,04
	III	671	798	30	90	160,12	150,67	5,90	110,19	106,19	3,63
25%PCB 75%PP	II	461	671	5	15	100,85	112,04	11,09	109,40	65,35	40,27
	III	671	798	15	95	211,92	213,61	0,80	199,66	195,29	2,19
100% PP	III	671	798	5	95	165,35	160,68	2,82	183,10	175,91	3,92

Fonte: Próprio autor.

A diferença entre os modelos KAS e Friedman no resultado da E_a estimada pode ser atribuída às diferenças no método de cálculo, tendo em vista que um método é diferencial (Friedman) e o outro integral (KAS).

Nas Tabelas 4 e 5, é possível observar que houve uma redução da energia de ativação para as misturas, quando comparada com a energia de ativação dos

compostos puros, indicando que houve interação entre os radicais produzidos a partir da degradação das matérias-primas, facilitando a reação química.

Analisando a E_{aexp} e a E_{aprev} , é possível notar que para a maioria das misturas, tanto utilizando o método KAS quanto o Friedman, o erro relativo foi consideravelmente baixo, indicando que a RNA pode prever um resultado de energia de ativação bem próximo do experimental.

Para 25% PET, que é a proporção de mistura que possui menor energia de ativação (Tabela 4), tem-se que a melhor sinergia ocorre na taxa de aquecimento de 30 K/min (Figura 12 (b)). Enquanto, o melhor efeito sinérgico para a mistura 50% PP (menor energia de ativação mostrada na Tabela 5) ocorre na taxa de aquecimento de 10 K/min (Figura 13 (a)). Assim, considerando a energia de ativação, experimentais e calculados pela RNA, e o efeito sinérgico, as melhores condições para os processos de co-pirólise são:

- PET e PCB: 25% de PET e taxa de aquecimento de 30 K/min.
- PP e PCB: 50% de PP e taxa de aquecimento de 10 K/min.

Sendo a mistura de PP e PCB, como já mencionada, a mais indicada para a produção de bio-óleo.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Frente à análise da co-pirólise de pseudocaule de bananeira (PCB) e resíduos plásticos, polietileno tereftalato (PET) e polipropileno (PP), por meio da termogravimetria, é possível concluir que:

- o PP é o resíduo plástico mais indicado para melhoramento do bio-óleo obtido a partir da co-pirólise com o PCB, pois contém quantidades bem maiores de hidrogênio e nenhuma de oxigênio, em comparação ao PET;
- todos os parâmetros usados para caracterizar a co-pirólise (temperatura inicial, taxa máxima de perda de massa, temperatura de pico, massa residual final e desempenho da pirólise) aumentaram à medida que se aumentou a proporção de PET ou PP na mistura, indicando que esses parâmetros são determinados principalmente pelos plásticos;
- os modelos de redes neurais artificiais (RNAs) mostraram-se extremamente capazes de prever os dados de TG, com R^2 maiores que 0,999;
- as energias de ativação estimadas com os dados previstos pelas RNAs estão bem próximas daquelas obtidas com dados experimentais, confirmando a capacidade de previsão das RNAs;
- considerando a energia de ativação e o efeito sinérgico, as melhores condições para o processo de co-pirólise são a mistura de 25%PET e 75%PCB na taxa de aquecimento de 30 K/min e a mistura de 50%PP e 50%PCB na taxa de aquecimento de 10 K/min.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Com o intuito de dar prosseguimento a este trabalho, segue algumas sugestões para futuras investigações:

- Testar RNAs com duas camadas ocultas e outras funções de ativação, a fim de verificar seu desempenho;
- Avaliar o rendimento e a qualidade do bio-óleo obtido da co-pirólise do PCB com PP;
- Analisar a viabilidade econômica da etapa prévia de secagem do PCB, considerando seu teor de umidade natural inicial, para posterior aplicação na pirólise.

REFERÊNCIAS

ABBAS-ABADI, M. S.; HAGHIGHI, M. N.; YEGANEH, H.; MCDONALD, A. G. Evaluation of pyrolysis process parameters on polypropylene degradation products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 272–277, set. 2014.

ABIODUN, O. I.; JANTAN, A.; OMOLARA, A. E.; DADA, K. V.; MOHAMED, N. A.; ARSHAD, H. State-of-the-art in artificial neural network applications: A survey. **Heliyon**, v. 4, n. 11, p. e00938, nov. 2018.

ABIPLAST. **Perfil 2021**. Disponível em: <<https://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2021/>>. Acesso em: 30 jun. 2023.

ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 71–85, nov. 2014.

ABOULKAS, A.; HARFI, K. EL; BOUADILI, A. EL. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of olive residue and polypropylene. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 12, p. 3666–3671, dez. 2008.

ABOULKAS, A.; HARFI, K. EL; BOUADILI, A. EL. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1363–1369, jul. 2010.

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. **Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)**, v. 16, p. 22–31, 1971.

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, set. 2012.

ALEKSANDER, I.; MORTON, H. **Introduction to Neural Computing Paperback**. First Edition ed. London: Chapman & Hall;, 1990.

ALSABRI, A.; TAHIR, F.; AL-GHAMDI, S. G. Environmental impacts of polypropylene (PP) production and prospects of its recycling in the GCC region. **Materials Today: Proceedings**, v. 56, p. 2245–2251, 2022.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, out. 2009.

AO, X.; DU, Y.; YU, D.; WANG, W.; YANG, W.; SUN, B.; ZHU, M. Synthesis, characterization of a DOPO-based polymeric flame retardant and its application in polyethylene terephthalate. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 30, n. 2, p. 200–207, abr. 2020.

ASTM, A. S. F. T. A. M. **E1755: Standard Test Method for Ash in Biomass** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

____. **E870-82-2013. Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels** ASTM International, West Conshohocken, 2013.

ASTM, A. S. F. T. M. **E872-82: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels**, 1998.

____. **E871-82: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels**, 2013.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453–1477, jul. 2005.

BEALE, M. H.; HAGAN, M. T.; DEMUTH, H. B. . **Neural network toolbox 7**. MathWorks ed. [s.l: s.n.]. v. 2

BILBA, K.; ARSENE, M.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers Botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 58–68, jan. 2007.

BLASI, C. DI. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47–90, fev. 2008.

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

CAI, J.; XU, D.; DONG, Z.; YU, X.; YANG, Y.; BANKS, S. W.; BRIDGWATER, A. V. Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2705–2715, fev. 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos plásticos**. 2ª ed. São Paulo: [s.n.]. v. 2

CAO, H.; XIN, Y.; YUAN, Q. Prediction of biochar yield from cattle manure pyrolysis via least squares support vector machine intelligent approach. **Bioresource Technology**, v. 202, p. 158–164, fev. 2016.

ÇEPELIOĞULLAR, Ö.; MUTLU, İ.; YAMAN, S.; HAYKIRI-ACMA, H. A study to predict pyrolytic behaviors of refuse-derived fuel (RDF): Artificial neural network application. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 84–94, nov. 2016.

____. Activation energy prediction of biomass wastes based on different neural network topologies. **Fuel**, v. 220, p. 535–545, maio 2018.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 182–188, mar. 2014.

CHEN, D.; ZHENG, Y.; ZHU, X. In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: Kinetic analysis for the drying and devolatilization stages. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 40–46, mar. 2013.

CYBENKO, G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. **Mathematics of Control, Signals, and Systems**, v. 2, n. 4, p. 303–314, dez. 1989.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590–598, 1 mar. 2004.

DANTAS, J. L. L.; SOARES FILHO, W. S. Classificação botânica. origem e evolução. In: Codeiro. J. M. (Org.). *Banana produção: aspectos técnicos*. Brasília. **Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia**, p. 1–143, 2000.

DEMIRBAS, A. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 1, p. 97–102, ago. 2004.

DEWANGAN, A.; PRADHAN, D.; SINGH, R. K. Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: Influence of plastic on pyrolysis product yield. **Fuel**, v. 185, p. 508–516, dez. 2016.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, dez. 2018.

DWIVEDI, K. K.; PRAMANICK, A. K.; KARMAKAR, M. K.; CHATTERJEE, P. K. Synergistic effect on co-pyrolysis mechanism and kinetics of waste coal blended with high-rank coal and biomass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 15, p. 8323–8343, 21 ago. 2022.

EMIOLA-SADIQ, T.; ZHANG, L.; DALAI, A. K. Thermal and Kinetic Studies on Biomass Degradation *via* Thermogravimetric Analysis: A Combination of Model-Fitting and Model-Free Approach. **ACS Omega**, v. 6, n. 34, p. 22233–22247, 31 ago. 2021.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 7 mar. 1964.

GADEA, R.; CERDA, J.; BALLESTER, F.; MACHOLI, A. **Artificial neural network implementation on a single FPGA of a pipelined on-line backpropagation** Proceedings 13th International Symposium on System Synthesis. **Anais...IEEE Comput. Soc**, 2000

GARDNER, M. W.; DORLING, S. R. Artificial neural networks (the multilayer perceptron)—a review of applications in the atmospheric sciences. **Atmospheric Environment**, v. 32, n. 14–15, p. 2627–2636, ago. 1998.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 7 jul. 2017.

GHOSH, S.; DAS, S.; CHOWDHURY, R. Effect of pre-pyrolysis biotreatment of banana pseudo-stem (BPS) using synergistic microbial consortium: Role in deoxygenation and enhancement of yield of pyro-oil. **Energy Conversion and Management**, v. 195, p. 114–124, set. 2019.

GUO, J.; LUA, A. C. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 3, p. 223–233, mar. 2001.

HAI, A.; BHARATH, G.; DAUD, M.; RAMBABU, K.; ALI, I.; HASAN, S. W.; SHOW, P.; BANAT, F. Valorization of groundnut shell via pyrolysis: Product distribution, thermodynamic analysis, kinetic estimation, and artificial neural network modeling. **Chemosphere**, v. 283, p. 131162, nov. 2021.

HAN, Z.; GUO, Z.; ZHANG, Y.; XIAO, X.; XU, Z.; SUN, Y. Pyrolysis Characteristics of Biomass Impregnated with Cadmium, Copper and Lead: Influence and Distribution. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 7, p. 1223–1230, 28 jul. 2018.

HAYKIN, S. **Neural Networks: A Comprehensive Foundation**. Second ed. CANADA: Pearson, 1994.

HUANG, Y.-F.; LO, S.-L. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. **Energy**, v. 191, p. 116501, jan. 2020.

IBGE. Produção agrícola municipal: culturas temporárias e permanentes Produção Agrícola Municipal 2021. **IBGE. Departamento de Agropecuária**, v. 48, p. 1–12, 2021.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, fev. 2016.

JIANG, C.; ZHOU, W.; BI, H.; NI, Z.; SUN, H.; LIN, Q. Co-pyrolysis of coal slime and cattle manure by TG–FTIR–MS and artificial neural network modeling: Pyrolysis behavior, kinetics, gas emission characteristics. **Energy**, v. 247, p. 123203, maio 2022.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, maio 2016.

KARIMI, R.; YOUSEFI, F.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K. Back propagation artificial neural network and central composite design modeling of operational parameter impact for sunset yellow and azur (II) adsorption onto MWCNT and MWCNT-Pd-NPs: Isotherm and kinetic study. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 159, p. 127–137, dez. 2016.

KHANDELWAL, H.; DHAR, H.; THALLA, A. K.; KUMAR, S. Application of life cycle assessment in municipal solid waste management: A worldwide critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 209, p. 630–654, fev. 2019.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1 nov. 1957.

KRIEGESKORTE, N. Deep neural networks: a new framework for modelling biological vision and brain information processing. **Biorxiv**, p. 1–22, 2015.

KU AHMAD, K.; SAZALI, K.; KAMAROLZAMAN, A. A. Characterization of fuel briquettes from banana tree waste. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 21744–21752, 2018.

LI, H.; LYU, X.; XIE, W.; DING, Z.; LIU, Y.; LIU, J.; EVRENDILEK, F.; ZHENG, R.; LYU, J.; YANG, C. Co-pyrolytic kinetic and interaction mechanisms and products of pineapple rind and low density polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 169, p. 105850, jan. 2023.

LIU, L.; PANG, Y.; LV, D.; WANG, K.; WANG, Y. Thermal and kinetic analyzing of pyrolysis and combustion of self-heating biomass particles. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 151, p. 39–50, jul. 2021.

LIU, Y.; FENG, C. Promoting renewable energy through national energy legislation. **Energy Economics**, v. 118, p. 106504, fev. 2023.

MADHU, P.; DHANALAKSHMI, C. S.; MATHEW, M. Multi-criteria decision-making in the selection of a suitable biomass material for maximum bio-oil yield during pyrolysis. **Fuel**, v. 277, p. 118109, out. 2020.

MALPASS, D. B.; BAND, E. I. **Introduction to Industrial Polypropylene**. 1^a ed. Canada: Beverly: Scrivener Publishing, 2012.

MARTÍ-ROSSELLÓ, , TERESA; LI, J.; LUE, L. Kinetic models for biomass pyrolysis. Archives of Industrial Biotechnology. **Kinetic models for biomass pyrolysis. Archives of Industrial Biotechnology**, v. 1, p. 4–7, 2016.

MCCULLOCH, W. S.; PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. **The bulletin of mathematical biophysics**, v. 5, p. 115–133, 1943.

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

MOHAN, I.; PANDA, A. K.; MANDAL, S.; KUMAR, S. Co-pyrolysis of Azadirachta indica non-edible seed and waste LDPE: Analysis of kinetic models using thermogravimetric analyser and prediction modeling with Artificial Neural Network (ANN). **Fuel**, v. 350, p. 128765, out. 2023.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. DA; DOMENICO, M. DI; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Prospecting pecan nutshell pyrolysis as a source of bioenergy and bio-based chemicals using multicomponent kinetic modeling, thermodynamic parameters estimation, and Py-GC/MS analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 153, p. 111753, jan. 2022.

NAQVI, S. R.; TARIQ, R.; HAMEED, Z.; ALI, I.; TAQVI, S. A.; NAQVI, M.; NIAZI, M. B. K.; NOOR, T.; FAROOQ, W. Pyrolysis of high-ash sewage sludge: Thermo-kinetic study using TGA and artificial neural networks. **Fuel**, v. 233, p. 529–538, dez. 2018.

NAWAZ, A.; KUMAR, P. A novel pseudo-multicomponent isoconversional approach for the estimation of kinetic and thermodynamic parameters of potato stalk thermal degradation. **Bioresource Technology**, v. 376, p. 128846, maio 2023.

NONATO, R. C.; BONSE, B. C. A study of PP/PET composites: Factorial design, mechanical and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 56, p. 167–173, dez. 2016.

OLIVEIRA, L.; CORDEIRO, N.; EVTUGUIN, D. V.; TORRES, I. C.; SILVESTRE, A. J. D. Chemical composition of different morphological parts from 'Dwarf Cavendish' banana plant and their potential as a non-wood renewable source of natural products. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 163–172, ago. 2007.

OLIVEIRA, L. N.; CABRAL FILHO, S. L. S. C. F.; GERASEEV, L. C. G.; DUARTE, E. R. D.; ABDALLA, A. L. A. Chemical composition, degradability and methane emission potential of banana crop residues for ruminants. **Tropical and Subtropical Agroecosystems**, v. 17, p. 197–206, 2014.

OYEDUN, A. O.; TEE, C. Z.; HANSON, S.; HUI, C. W. Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 471–481, dez. 2014.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965.

PĂRPĂRIȚĂ, E.; NISTOR, M. T.; POPESCU, M.-C.; VASILE, C. TG/FT-IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 13–20, nov. 2014.

PEREIRA, M. A. F. P. **Fracionamento da casca de banana para valorização de carboidratos**. Florianópolis SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

POPP, J.; KOVÁCS, S.; OLÁH, J.; DIVÉKI, Z.; BALÁZS, E. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. **New Biotechnology**, v. 60, p. 76–84, jan. 2021.

RAJENDRAN, K. M.; CHINTALA, V.; SHARMA, A.; PAL, S.; PANDEY, J. K.; GHODKE, P. Review of catalyst materials in achieving the liquid hydrocarbon fuels from municipal mixed plastic waste (MMPW). **Materials Today Communications**, v. 24, p. 100982, set. 2020.

REDONDO-GÓMEZ, C.; RODRÍGUEZ QUESADA, M.; VALLEJO ASTÚA, S.; MURILLO ZAMORA, J. P.; LOPRETTI, M.; VEGA-BAUDRIT, J. R. Biorefinery of Biomass of Agro-Industrial Banana Waste to Obtain High-Value Biopolymers. **Molecules**, v. 25, n. 17, p. 3829, 23 ago. 2020.

RIJO, B.; SOARES DIAS, A. P.; RAMOS, M.; AMEIXA, M. Valorization of forest waste biomass by catalyzed pyrolysis. **Energy**, v. 243, p. 122766, mar. 2022.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M.-A. DE. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, v. 19, n. 2, p. 121–132, jun. 2009.

RUMELHART, D. E.; MCCLELLAND, J. L. **Parallel Distributed Processing**. [s.l.] The MIT Press, 1986.

SAJDAK, M. Impact of plastic blends on the product yield from co-pyrolysis of lignin-rich materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 415–425, mar. 2017.

SARKER, M.; KABIR, A.; RASHID, M. M.; MOLLA, M.; DIN MOHAMMAD, A. S. M. Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel. **Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications**, v. 1, p. 1–5, 2011.

SAZLI, M. H. A brief review of feed-forward neural networks. **Communications Faculty Of Science University of Ankara**, v. 50, n. 1, p. 11–17, 2006.

SHARUDDIN, A. S. D.; ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308–326, maio 2016.

SHI, H.; MAHINPEY, N.; AQSHA, A.; SILBERMANN, R. Characterization, thermochemical conversion studies, and heating value modeling of municipal solid waste. **Waste Management**, v. 48, p. 34–47, fev. 2016.

SINGH, R. K.; RUJ, B.; SADHUKHAN, A. K.; GUPTA, P. A TG-FTIR investigation on the co-pyrolysis of the waste HDPE, PP, PS and PET under high heating conditions. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 3, p. 1020–1035, jun. 2020.

SOFFNER, M. DE L. A. P. **Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira**. PIRACICABA: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2001.

SOUZA, E. L.; LIEBL, G. F.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; MONTAGNOLI, M. S. Bioethanol from Fresh and Dried Banana Plant Pseudostem. **Chemical engineering transactions**, v. 38, p. 1–6, 2014.

STARINK, M. J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 2, p. 483–489, 31 jan. 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, jun. 2007.

SURIAPPARAO, D. V.; BORUAH, B.; RAJA, D.; VINU, R. Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. **Fuel Processing Technology**, v. 175, p. 64–75, jun. 2018.

TAIB, R. M.; ABDULLAH, N.; AZIZ, N. S. M. Bio-oil derived from banana pseudo-stem via fast pyrolysis process. **Biomass and Bioenergy**, v. 148, p. 106034, maio 2021.

VAZ, A. G. R.; ELSINGA, B.; SARK, W. G. J. H. M. VAN; BRITO, M. C. An artificial neural network to assess the impact of neighbouring photovoltaic systems in power forecasting in Utrecht, the Netherlands. **Renewable Energy**, v. 85, p. 631–641, jan. 2016.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, jun. 2011.

WANG, X.; HU, M.; HU, W.; CHEN, Z.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B. Thermogravimetric kinetic study of agricultural residue biomass pyrolysis based on combined kinetics. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 510–520, nov. 2016.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, maio 2011.

XU, P.; XU, S.; YIN, H. Application of self-organizing competitive neural network in fault diagnosis of suck rod pumping system. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, n. 1–2, p. 43–48, ago. 2007.

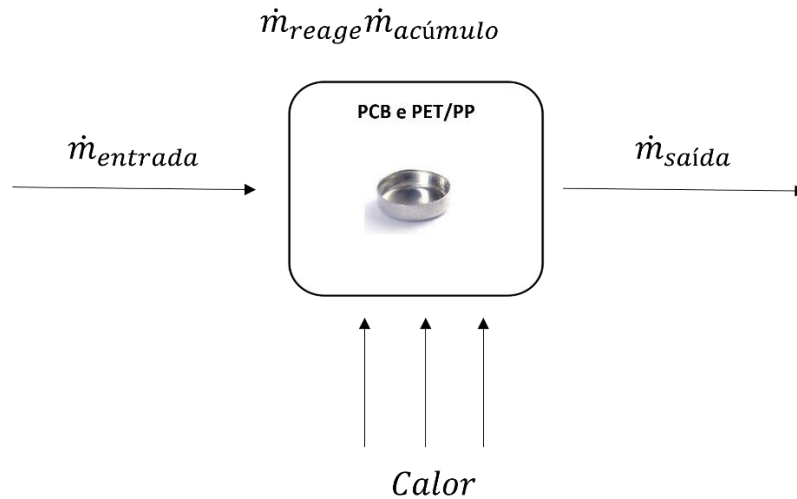
YE, G.; LUO, H.; REN, Z.; AHMAD, M. S.; LIU, C.-G.; TAWAB, A.; AL-GHAFARI, A. B.; OMAR, U.; GULL, M.; MEHMOOD, M. A. Evaluating the bioenergy potential of Chinese Liquor-industry waste through pyrolysis, thermogravimetric, kinetics and evolved gas analyses. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 13–21, maio 2018.

ZHANG, J.; LIU, J.; EVRENDILEK, F.; ZHANG, X.; BUYUKADA, M. 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 Conversion and Management**, v. 195, p. 346–359, set. 2019.

ZHENG, M.; LI, X.; NIE, F.; GUO, L. Investigation of Overall Pyrolysis Stages for Liulin Bituminous Coal by Large-Scale ReaxFF Molecular Dynamics. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3675–3683, 20 abr. 2017.

APÊNDICE A - Equacionamento dos métodos isoconversionais

Figura A1 – Representação do volume de controle do processo de pirólise no analisador termogravimétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O balanço de massa para o esquema apresentado na Figura pode ser expresso pela Equação A.1

$$\dot{m}_{acumulo} = \dot{m}_{entrada} - \dot{m}_{saida} - \dot{m}_{reage} \quad (A.1)$$

sendo $\dot{m}_{acumulo}$ a taxa de variação da massa no volume de controle, $\dot{m}_{entrada}$ e $\dot{m}_{saida}$ são as taxas de massa que são introduzidas e retiradas no volume de controle, respectivamente, e $\dot{m}_{reage}$ é a taxa de massa que se degrada uniformemente no volume de controle.

Como não há entrada e saída de massa no volume de controle durante o processo, a Equação A.1 pode ser simplificada para:

$$\dot{m}_{acumulo} = -\dot{m}_{reage} \quad (A.2)$$

Na pirólise, a conversão primária do material sólido em gases e voláteis é calculada de acordo com a Equação A.3 (Zhang *et al.*, 2019).

$$X = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_{\infty}} \quad (A.3)$$

sendo que m_i corresponde a massa inicial do sólido, m_t a massa do sólido num instante t e m_{∞} é a massa residual de sólido.

Aplicando a definição de conversão (Equação A.3), as taxas $\dot{m}_{acumulo}$ e $\dot{m}_{reage}$ podem ser escritas conforme as Equações A.4 e A.5.

$$\dot{m}_{reage} = K(m_i - m_{\infty})X \quad (A.4)$$

$$\dot{m}_{acumulo} = \frac{d}{dt}(m_i - m_t) \quad (A.5)$$

em que k é a constante cinética e t é o tempo da reação

Assim, substituindo as Equações A.4 e A.5 na Equação A.2, obtém-se:

$$\frac{d}{dt}(m_i - m_t) = -K(T)(m_i - m_{\infty})X \quad (A.6)$$

A partir da definição de conversão (Equação A.3), a massa instantânea ($m_i - m_t$) disponível para reação pode ser expressa como:

$$(m_i - m_t) = (m_i - m_{\infty})X \quad (A.7)$$

Substituindo a Equação A.7 na Equação A.6, chega-se a:

$$\frac{d}{dt}(m_i - m_{\infty})X = -K(T)(m_i - m_{\infty})X \quad (A.8)$$

Nota-se que $(m_i - m_{\infty})$ na Equação A.8 é constante. Desta forma, esta equação pode ser simplificada, resultando na equação da taxa de conversão, que por sua vez determinar a cinética da pirólise nos métodos isoconversionais.

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (A.9)$$

O termo $k(T)$ é a constante da taxa de reação e sua dependência em relação à temperatura T é descrita pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (A.10)$$

em que T é a temperatura, R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol · K), A é o fator de frequência (ou fator pré-exponencial) e E_a é a energia de ativação da reação.

Combinando a Equação de Arrhenius com a expressão da taxa de reação (Equação A.9), a seguinte função pode ser obtida:

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(X) \quad (\text{A.11})$$

A Equação (A.11) fornece a base para os métodos cinéticos diferenciais, sendo que o Friedman (Friedman, 1964), é o método isoconversional diferencial mais utilizado.

Sob condições não-isotérmicas, o experimento de termogravimetria (TG) é realizado com um programa de aquecimento linear ($T = T_0 + \beta t$), para o qual a taxa de aquecimento (β) pode ser expressa por:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.12})$$

Como o termo $\frac{dT}{dt}$ é constante, substituindo o termo $dt = \frac{dT}{\beta}$ que inclui a taxa de aquecimento na Equação A.11, obtém-se a equação que relaciona a taxa de desvolatilização com a função da temperatura de pirolise.

$$\frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (\text{A.13})$$

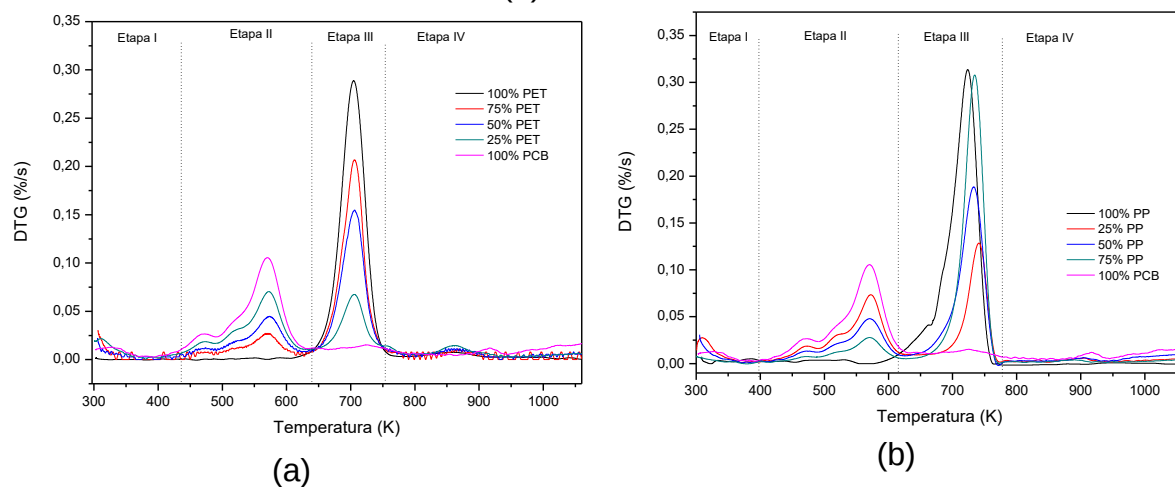
Integrando a Equação A.13, a partir da temperatura inicial (T_0), que corresponde à conversão $X = 0$, até a temperatura T , correspondente à conversão X , tem-se:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (\text{A.14})$$

Como a integral da Equação (A.14) não tem uma solução analítica, várias soluções aproximadas foram propostas, dando origem a uma variedade de métodos isoconversionais integrais. Os principais métodos isoconversionais integrais incluem (Vyazovkin *et al.*, 2011): Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Ozawa, 1965), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Akahira e Sunose, 1971; Kissinger, 1957) e Starink (Starink, 2007).

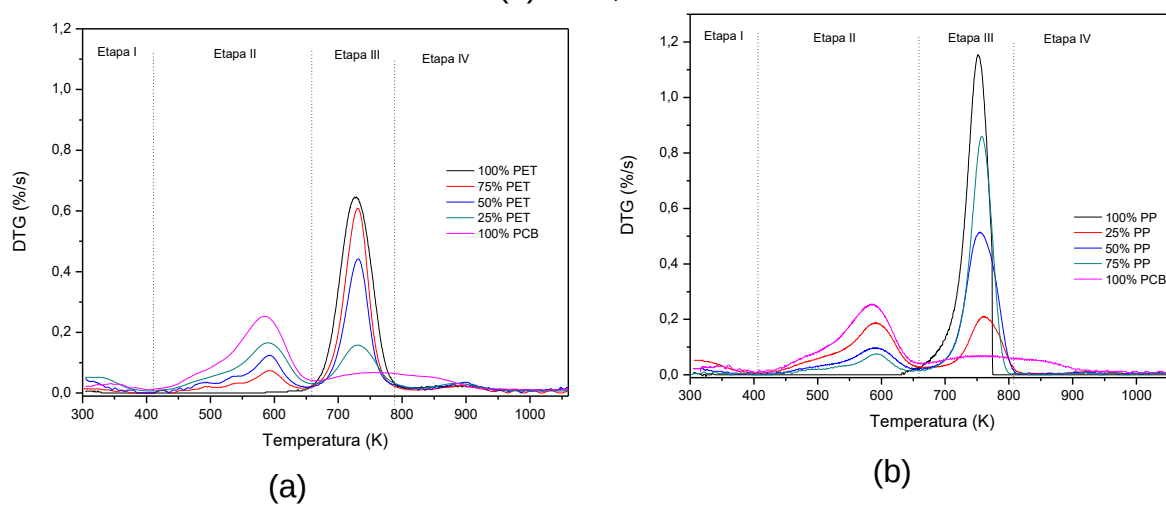
APÊNDICE B - Curvas da taxa de perda de massa

Figura B.1 – Curvas dm/dt na taxa de aquecimento de 10 K/min: (a) PCB, PET e suas misturas e (b) PCB, PP e suas misturas.



Fonte: Próprio autor.

Figura A.2 – Curvas dm/dt na taxa de aquecimento de 30 K/min: (a) PCB, PET e suas misturas e (b) PCB, PP e suas misturas.



Fonte: Próprio autor.