

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**LARISSA POLLYANE KLOSOSKI RIBEIRO**

**POTENCIAL DE APROVEITAMENTO DA CASCA DE PINHÃO (*Araucaria  
angustifolia*) NO PROCESSO DE PIRÓLISE EM TERMOS DE SUAS  
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS CINÉTICOS**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**LARISSA POLLYANE KLOSOSKI RIBEIRO**

**POTENCIAL DE APROVEITAMENTO DA CASCA DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*) NO PROCESSO DE PIRÓLISE EM TERMOS DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS CINÉTICOS**

**POTENTIAL FOR USE PINION SHELL (*Araucaria angustifolia*) BARK IN THE PYROLYSIS PROCESS IN TERMS OF ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND KINETIC PARAMETER**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michele Di Domenico.

Coorientador: Dr. José Luiz Francisco Alves.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**LARISSA POLLYANE KLOSOSKI RIBEIRO**

**POTENCIAL DE APROVEITAMENTO DA CASCA DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*) NO PROCESSO DE PIRÓLISE EM TERMOS DE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS CINÉTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 24 de agosto de 2021

Prof<sup>ª</sup>. Michele Di Domenico,  
Doutorado.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

José Luiz Francisco Alves  
Doutorado.  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof, André Zuber  
Doutorado.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer à Deus, por me dar forças para encarar os obstáculos e não me deixar desistir, me permitindo estar aqui concluindo mais uma etapa importante da minha vida.

Agradecer à minha família por me apoiar e entender meus momentos de ausência. Agradecer principalmente aos meus pais Ilenir e Joacir por me darem todo o suporte e encorajamento para seguir os meus sonhos.

Gostaria de agradecer aos meus amigos da faculdade, Kauany, Bruna, Isabela e Flávia por todo o apoio do presencial ao remoto, e principalmente aos meus amigos Marina, Israel e Patricia que estiveram do início ao fim do curso compartilhando todas as disciplinas e emoções. Vou levar vocês sempre comigo.

Agradeço à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Michele Di Domenico, por todo o suporte, ensinamento e compreensão que mesmo na distância não mediu esforços em me ajudar. Agradecer também ao meu coorientador Dr. José Luiz Francisco Alves pelas contribuições que fez com que este trabalho fosse realizado da melhor maneira.

Enfim, agradeço de coração a todos que de alguma forma contribuíram para a minha trajetória.

## RESUMO

A alta demanda energética, a redução dos combustíveis fósseis e o aceleração do efeito estufa são fatores que vem contribuindo para a busca de fontes de energia renováveis. Diante deste cenário, a biomassa tem se destacado por ser uma fonte de energia limpa e de baixa emissão de gases poluentes na atmosfera. Por meio do processo de conversão pirolítica, a biomassa é valorizada e gera produtos tanto no estado líquido, como no estado gasoso e no sólido. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial energético da casca de pinhão (CP) por meio de sua caracterização físico-química e pelo estudo cinético da pirólise por termogravimetria (TG). Os experimentos foram realizados para uma massa de CP de 10 mg, em atmosfera inerte, com vazão controlada de 100 mL min<sup>-1</sup>, em quatro razões de aquecimento (10, 15, 25 e 40°C min<sup>-1</sup>), desde a temperatura ambiente até 900°C. A partir dos dados de TG, foram estimados os parâmetros cinéticos de energia de ativação ( $E_a$ ) pelos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK), e o fator pré-exponencial ( $A$ ) pelo método de Kissinger. O resíduo de CP estudado apresentou um alto teor de matéria volátil (71,98%), um baixo teor de cinzas (1,28%) e baixas quantidades de enxofre (0,12%) e nitrogênio (0,69%). Seu poder calorífico superior (PCS) foi calculado por diferentes correlações teóricas e resultou num elevado valor médio de 20,68±1,08 MJ kg<sup>-1</sup>, demonstrando seu potencial combustível. A morfologia da amostra exibiu heterogeneidade e pouca porosidade. A partir dos dados de TG e sua derivada (DTG), foi possível determinar as perdas de massa e as temperaturas de degradação dos diferentes componentes da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) durante o processo de pirólise. O valor de  $E_a$  da pirólise da casca de pinhão variou entre 170,3 e 260,4 kJ mol<sup>-1</sup> para o método FWO, entre 160,8 e 255,3 kJ mol<sup>-1</sup> para o método KAS, e entre 161,5 e 256,0 kJ mol<sup>-1</sup> para o método STK, na faixa de conversão de 0,05 <  $\alpha$  < 0,90. O fator pré-exponencial médio da pirólise da casca de pinhão estimado foi de 3,30×10<sup>17</sup> min<sup>-1</sup>. No geral, os resultados destacam o potencial de uso da casca de pinhão na geração de bioenergia e fornecem uma base para o projeto confiável de reatores de pirólise usando este resíduo alimentício como combustível sólido renovável.

**Palavras-chave:** energia renovável; biomassa; cinética da pirólise; casca de pinhão.

## ABSTRACT

The high energy demand, the reduction of fossil fuels and the acceleration of the greenhouse effect are factors that have been contributing to the search for renewable energy sources. Biomass has stood out for being a source of clean energy and of low emission of polluting gases into the atmosphere. Through the pyrolytic conversion process, biomass is valued and generates products both in liquid, as in gaseous and solid state. In this context, this work aimed to evaluate the energetic potential of pinion shell (CP) through its physicochemical characterization and the kinetic study of pyrolysis by thermogravimetry (TG). The experiments were carried out for a CP mass of 10 mg, in an inert N<sub>2</sub> atmosphere, with a controlled flow of 100 mL min<sup>-1</sup>, at four heating rates (10, 15, 25 and 40°C min<sup>-1</sup>), from room temperature up to 900°C. From the TG data, the kinetic parameters of activation energy (*E<sub>a</sub>*) were estimated by the Flynn-Wall-Osawa (FWO), Kissinger-Akira-Sunose (KAS) and Starink (STK) isoconversional models, and the pre-exponential factor (*A*) was found by the Kissinger method. The studied CP residue had a high content of volatile matter (71,98%), a low ash content (1,28%) and low amounts of sulfur (0,12%) and nitrogen (0,69%). Its superior calorific value (PCS) was calculated by different theoretical correlations and resulted in an average value of 20.68±1.08 MJ kg<sup>-1</sup>, demonstrating its fuel potential. The morphology of the sample exhibited heterogeneity and low porosity. From the TG data and its derivative (DTG), it was possible to determine the mass losses and the degradation temperatures of the different biomass components (hemicellulose, cellulose and lignin) during the pyrolysis process. The value of *E<sub>a</sub>* of the pyrolysis of the pine shell ranged between 170.3 and 260.4 kJ mol<sup>-1</sup> for the FWO method, between 160.8 and 255.3 kJ mol<sup>-1</sup> for the KAS method, and between 161.5 and 256.0 kJ mol<sup>-1</sup> for the STK method, in the conversion range of 0.05 < α < 0.90. The mean pre-exponential factor of pine shell pyrolysis estimated was 3.30×10<sup>17</sup> min<sup>-1</sup>. Overall, the results highlighted the potential use of pinion shell for bioenergy production and provide a basis for the reliable design of pyrolysis reactors using this food residue as a renewable solid fuel.

**Keywords:** renewable energy; biomass; kinetics of pyrolysis; pinion shell.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ciclo da biomassa.....	13
Figura 2- Pinhão.....	14
Figura 3- Curvas de TG ( -- ) e DTG ( -- ) de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar sob uma razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	20
Figura 4 - Biomassa de casca de pinhão (CP).....	27
Figura 5 - Segunda derivada (DDTG) da casca de pinhão .....	31
Figura 6 - Imagens MEV da biomassa de casca de pinhão nas aproximações de a) 50x, b) 500x, c) 1000x e d) 1000x.....	36
Figura 7 - Perfis de perda de massa em função da temperatura para a pirólise da biomassa de casca de pinhão .....	39
Figura 8 - Perfil da derivada da massa em função da temperatura para a pirólise da biomassa de casca de pinhão.....	40
Figura 9 - Curvas de TG e DTG da casca de pinhão para a razão de aquecimento de 15 °C min <sup>-1</sup> .....	41
Figura 10 - Aplicação do método de FWO para a biomassa de CP .....	44
Figura 11 - Aplicação do método de KAS para a biomassa de CP .....	44
Figura 12 - Aplicação do método de STK para a biomassa de CP .....	45
Figura 13 - Energia de ativação em função da conversão dos métodos integrais .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão bibliográfica para estudo térmico para diferentes biomassas .....	19
Tabela 2 - Cálculo para análise imediata .....	28
Tabela 3 - Equações para o cálculo do poder calorífico.....	29
Tabela 4 - Correlações para os cálculos de análise química da biomassa de CP .....	30
Tabela 5 - Resultado análise de densidade aparente .....	32
Tabela 6 - Resultados da análise imediata em porcentagem mássica da amostra de casca de pinhão e diferentes biomassa da literatura.....	33
Tabela 7 - Resultados da análise elementar da amostra de casca de pinhão e diferentes biomassa da literatura .....	35
Tabela 8 - PCS e PCI para a biomassa de casca de pinhão .....	36
Tabela 9 - PCS de diferentes biomassas da literatura .....	37
Tabela 10 - Análise química para diferentes biomassas .....	37
Tabela 11 - Perdas de massa durante a pirólise da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 5, 15, 25 e 40 °C min <sup>-1</sup> .....	42
Tabela 12 - Valores de energia de ativação (E <sub>a</sub> ) para os métodos de FWO, KAS e Starink .....	46
Tabela 13 - Energia de ativação da CP e para diferentes tipos de biomassa ..	48



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>OBETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>BIOMASSA E ENERGIA .....</b>	<b>13</b>
<b>3.2</b>	<b>PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA PARA FINS ENERGÉTICOS..</b>	<b>16</b>
<b>3.4</b>	<b>CINÉTICA DA PIRÓLISE.....</b>	<b>18</b>
3.4.1	Análise Termogravimétrica.....	18
3.4.2	Métodos Cinéticos.....	21
3.4.3	Flynn-Wall-Ozawa (FWO) .....	23
3.4.4	Kissinger-Akira-Sunose (KAS) .....	24
3.4.5	Starink (STK).....	25
3.4.6	Método de Kissinger.....	25
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>PREPARAÇÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>27</b>
4.2.1	Densidade aparente .....	27
4.2.2	Análise imediata .....	28
4.2.3	Análise elementar.....	28
4.2.4	Poder calorífico .....	29
4.2.5	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
4.2.6	Análise da composição lignocelulósica .....	29
<b>4.3</b>	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....</b>	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>ANÁLISE CINÉTICA.....</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>32</b>
5.1.1	Análise de densidade aparente .....	32
5.1.2	Análise imediata .....	32
5.1.3	Análise elementar.....	34
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura .....	35
5.1.5	Poder calorífico Superior e Inferior (PCS e PCI) .....	36

5.1.6	Análise da composição lignocelulósica .....	37
<b>5.2</b>	<b>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)</b> .....	<b>38</b>
<b>5.3</b>	<b>ANÁLISE CINÉTICA</b> .....	<b>43</b>
5.3.1	Determinação da energia de ativação .....	43
5.3.2	Estimativa do fator pré-exponencial usando o Método de Kissinger ....	49
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A energia é um dos bens mais importantes para a humanidade. No Brasil as principais fontes de energia são provenientes de hidrelétricas e termelétricas, ambas contribuindo para grandes impactos ambientais. Esses impactos incluem a alteração da fauna e flora e liberação de gases que contribuem para o efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NO}_2$ ) (FERREIRA, 2014). Devido às mudanças climáticas, nos últimos anos, o país vem sofrendo cada vez mais com baixos níveis de chuva, o que prejudica sua principal fonte de energia, a hidráulica, devido ao abastecimento insuficiente de água.

Com o crescente consumo de energia elétrica, o Brasil tem como desafio estabelecer formas alternativas para a geração dessa energia (CHEVARRIA, 2012). Como o intuito de reduzir o consumo de combustíveis fósseis e suprir a demanda de energia, a biomassa é uma promissora fonte de energia renovável, e seu uso diminui a emissão de gases poluentes na atmosfera causando assim menores impactos ambientais (FARIAS, 2012).

Com o passar dos anos, a biomassa vem ganhando espaço na matriz energética mundial. Seu grande potencial energético tem motivado muitos estudos por meio de tecnologias eficientes de conversão e também pela sua vantagem ambiental, visando sustentabilidade e controle das emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e enxofre (CARDOSO, 2012). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) (2021), a biomassa já ocupa o 2º lugar como geradora de energia elétrica no Brasil (9,1%), atrás apenas da energia hidráulica (65,2%).

O setor agroindustrial é um dos principais geradores de biomassas residuais, de acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) estima-se uma produção mundial de 1,3 bilhão de toneladas por ano de resíduos agroindustriais, sendo que 1/3 dos alimentos destinados ao consumo humano são desperdiçados como resíduos resultantes de algum processamento ou por perda na cadeia produtiva (FAO, 2013). Esses resíduos quando descartados inadequadamente causam problemas ao meio ambiente, como a poluição de solos e rios, acarretando problemas à saúde pública (SOARES *et al.*, 2016). A geração desenfreada de resíduos, juntamente com o incorreto destino deles, foi um dos maiores incentivadores para o

desenvolvimento deste estudo. Para este trabalho, será estudado o potencial de aproveitamento energético de uma biomassa residual gerada em grandes quantidades na região Sul do Brasil: a casca de pinhão.

O pinhão é considerado um pseudofruto muito nutritivo, encontrado no interior das pinhas da *Araucaria angustifolia*, espécie da família Araucariceae. Seu maior consumo é localizado na região Sul do Brasil (CASAGRANDE; VIEIRA, 2016). As cascas do pinhão são geralmente descartadas em aterros e em terrenos vazios e algumas vezes aplicadas na adubação. Neste contexto, o descarte das cascas de pinhão, pode ser re-significado a partir da coleta e destinação final adequada, sendo tratado como um coproduto de valor econômico.

Existem várias tecnologias de conversão energética para a biomassa. Atualmente, o processo de conversão termoquímica é considerado um dos mais promissores para a conversão de energia e obtenção de produtos químicos a partir de diferentes resíduos. Os processos mais utilizados são a combustão, a gaseificação e a pirólise (MANARA e ZABANIOTOU, 2012). A pirólise se destaca por gerar produtos com potencial para serem utilizados como biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (PEDROZA, 2011).

As características de resíduos sólidos para fins energéticos podem ser determinadas por meio de diferentes técnicas de análise, como por exemplo, as análises de composição imediata, elementar e lignocelulósica, a densidade aparente, o poder calorífico do combustível e sua estrutura porosa (todas avaliadas neste estudo).

Logo, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial energético da biomassa de casca de pinhão por meio do estudo da cinética pirólise não-isotérmica em analisador termogravimétrico e por sua caracterização físico-química e estrutural utilizando diferentes técnicas de análise.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial energético do resíduo de casca de pinhão por meio de suas propriedades e dos parâmetros cinéticos do processo de pirólise.

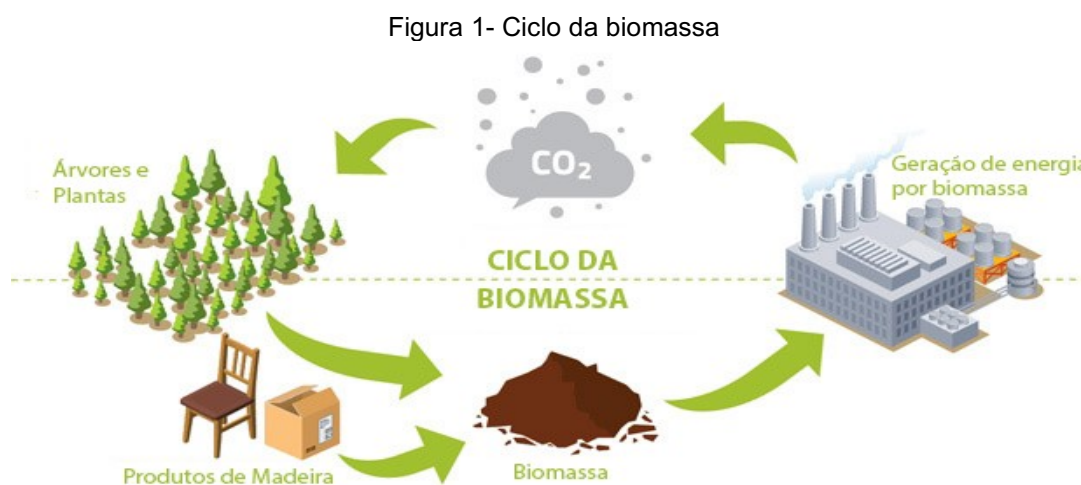
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as propriedades físico-químicas da casca de pinhão por meio da análise imediata, análise elementar, análise química, densidade aparente e poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI);
- Avaliar os aspectos morfológicos da biomassa pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar o processo de pirólise não-isotérmica da biomassa por análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte de nitrogênio e em quatro razões de aquecimento;
- Calcular os parâmetros cinéticos de energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) para a pirólise da casca de pinhão por meio de três diferentes métodos isoconversionais e do método de Kissinger, respectivamente.
- Determinar o potencial bioenergético da casca de pinhão a partir da análise dos dados de caracterização e dos parâmetros cinéticos da pirólise.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 BIOMASSA E ENERGIA

A biomassa é originada da matéria orgânica e pode ser proveniente de resíduos vegetais ou agroindustriais, florestais, industriais, urbanos (lixo e esgoto), e animais (CORTEZ *et al.*, 2008). A biomassa vegetal converte a energia solar em energia química através da fotossíntese, e, por meio disso, sua renovação ocorre através do ciclo do carbono (Figura 1). A queima da biomassa ou de seus derivados provoca a liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera. As plantas, através da fotossíntese, transformam o CO<sub>2</sub> em hidratos de carbono, liberando oxigênio (BRAZ, 2014). Assim, a utilização da biomassa, desde que não seja de forma predatória, não altera a composição da atmosfera. Como consequência deste ciclo, a biomassa é considerada uma fonte de energia limpa, e neutra em emissões de carbono (conceito de “carbono neutro” ou “carbono zero”).



Fonte: ISEN - Integra Soluções de Engenharia Ltda (2019).

A biomassa possui grande quantidade de carbono fixo em sua composição, por isso, possui uma alta eficiência para a produção de energia, biocombustíveis e produtos químicos (BRIDGWATER, 2006). Um dos principais destaques para a utilização da biomassa como fonte de energia renovável é o seu baixo custo e alta conversão de subprodutos, dependendo ao processo termoquímico em que é submetida (MCKENDRY, 2002).

O pinhão, semente encontrada no interior das pinhas da *Araucaria angustifolia*, espécie da família Araucariceae, também conhecido como Pinheiro do Paraná, é um produto regional encontrados na região Sul do Brasil e também nos países Argentina e Paraguai. O peso de cada semente varia entre 7 e 9 g e após o consumo do pinhão, a casca aparece como o principal resíduo alimentício gerado, correspondendo a cerca de 22% da massa total do pinhão (LIMA *et al.*, 2007; ALVES *et al.*, 2019)

De acordo com a Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 9,342 mil toneladas de pinhão foram produzidas no Brasil no ano de 2019. A casca de pinhão (Figura 2) trata-se de uma biomassa lignocelulósica, ou seja, é proveniente diretamente de fontes vegetais. Portanto, é constituída de fibra celulósica composta principalmente por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, com menores quantidades de extrativos e substâncias inorgânicas (MOHAN *et al.*, 2006).

Figura 2- Pinhão



Fonte: Getty Images/iStockphoto (2020).

A celulose é o material orgânico mais abundante na natureza, é o principal componente da parede celular da fibra, apresenta estrutura linear e é constituída por um único tipo de unidade de açúcar (KUKRETY *et al.*, 2017). Além de ser usada na produção de biocombustíveis, a celulose também é aplicada em outras áreas como indústrias alimentícias, na produção de cosméticos, fibras, revestimentos e nano materiais (WANG *et al.*, 2020).

A hemicelulose é constituída por vários tipos de unidades de carboidratos e possui estrutura ramificada (GÍRIO *et al.*, 2010). Hemiceluloses

são usadas na produção de enzimas, ração para animais, adesivos plásticos, fármacos, impressões têxteis e nanopartículas (GUERRIERO et al., 2016).

A lignina é composta por macromoléculas amorfas, altamente complexas, constituídas por unidades aromáticas de fenil-propano, considerado uma substância incrustante. É um material heterogêneo, formado por várias combinações de p-hidroxifenil, siringil e guaiacil (HATAKEYAMA et al., 2009). A lignina pode ser aplicada na produção de antioxidantes, aditivos de cimento e combustíveis, lubrificantes, floculantes, emulsificantes, tintas e corantes (GUERRIERO et al., 2016).

### 3.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

Com a finalidade de aproveitar a energia presente nos diferentes tipos de biomassa, foram desenvolvidos processos de conversão termoquímicos, bioquímicos e físico-químicos (CARDOSO, 2012). Os processos termoquímicos têm se mostrado muito eficientes, sendo utilizados na geração de produtos de valor agregado, onde podem ser utilizados de forma direta ou por meio de outros processos de síntese (BASU, 2013). Os principais métodos de conversão termoquímica são a combustão, a gaseificação e a pirólise:

- Pirólise: A pirólise pode ser definida como a decomposição térmica do material orgânico na ausência de oxigênio. Esse processo de conversão é geralmente controlado por faixas de temperatura variando entre 500°C e 800°C, resultando em produtos como gases (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e vapores orgânicos condensáveis), líquidos (hidrocarbonetos poliaromáticos) e um resíduo sólido rico em carbono (*biochar* ou carvão) (DEMIRBAS, 2004).
- Combustão: A combustão ocorre por meio de reações exotérmicas entre o oxigênio e os hidrocarbonetos da biomassa, onde ela é convertida em dois principais compostos (água e CO<sub>2</sub>). Este processo ocorre em temperaturas elevadas, em torno de 800 a 1000 °C. A combustão direta é o principal processo para obter energia da biomassa, sendo responsável por 97% da bioenergia produzida mundialmente (DEMIRBAS, 2004). Este processo é usado em diversas aplicações, desde a geração de calor até a produção de eletricidade.



- Gaseificação: A gaseificação ocorre a partir do aquecimento do combustível sólido em temperaturas mais altas do que a pirólise, na faixa de 800–900 °C, na presença de um agente gaseificante, como o O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou o vapor d'água. Ao contrário da combustão, em que a oxidação é substancialmente completa, a gaseificação converte a energia química presente na biomassa por meio de uma oxidação parcial, com concentrações menores de oxigênio (PARTHASARATHY & NARAYANAN, 2014). Os principais gases gerados (também chamado de gás de síntese) são o H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> (DOMENICO *et al.*, 2016).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA PARA FINS ENERGÉTICOS

O desempenho dos processos termoquímicos de transformação energética é influenciado pelas propriedades físico-químicas da biomassa e parâmetros do processo de conversão como taxa de aquecimento, tamanho de partícula, tempo de residência e temperatura média do reator (GOMÉZ, 2003).

Por meio das análises de caracterização pode-se verificar quais biomassas possuem maior quantidade disponível de energia e em quais processos essa energia pode ser mais bem aproveitada. De acordo com Pereira (2010), a partir das análises de caracterização, é possível verificar o desempenho e a aplicação que a biomassa possui, quais as reações são mais eficientes, quais reagentes são melhores para a obtenção do produto desejado e até mesmo a composição dos gases gerados.

Entre as principais análises de caracterização que definem a biomassa como um combustível sólido, é possível citar a densidade aparente, análise imediata, a análise elementar, a composição lignocelulósica, o poder calorífico e a microscopia eletrônica de varredura, todas estudadas neste trabalho.

A análise de densidade aparente é realizada no intuito de avaliar propriedades da biomassa que influenciam nos custos de armazenamento e transporte (MCKENDRY, 2002).

A análise imediata consiste na determinação dos teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. O teor de umidade representa a quantidade em massa de água presente na biomassa. Ela afeta propriedades como o poder calorífico, devido ao gasto de energia necessário para o

aquecimento e vaporização da água (DE SOUZA *et al.*, 2012). O material volátil representa os gases liberados no aquecimento do sólido a uma alta temperatura sem contato com o ar. O teor de voláteis existente na biomassa influencia sua decomposição térmica, e, quanto maior o teor, maior será sua facilidade de entrar em ignição (GARCÍA *et al.*, 2012). O teor de cinzas ou matéria mineral é referente à quantidade de massa que não sofre combustão na biomassa. A determinação do teor de cinzas ajuda na análise da viabilidade econômica e do potencial da biomassa como um combustível renovável (CIAMPI, 1992). O carbono fixo é determinado pela diferença entre as somas dos teores de umidade, matéria volátil e cinzas. Este é considerado um parâmetro muito importante para os processos de conversão térmica e seu alto teor contribui para um maior valor de poder calorífico da biomassa (PÉREZ *et al.*, 2012).

Por meio da análise elementar é determinado a quantidade em porcentagem dos constituintes dos hidrocarbonetos (C, H, O, N e S). Os elementos C, H e O são extremamente importantes, como a razão entre hidrogênio e carbono (H/C) e entre oxigênio e carbono (O/C), e o cálculo do poder calorífico dos combustíveis por meio de correlações matemáticas (CONSUEGRA, 2013). Os gases de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> são liberados na combustão e são preocupantes poluidores ambientais por serem tóxicos. Portanto, a análise elementar se torna muito importante para a determinação das quantidades destes componentes na biomassa (WANG, 2014).

O poder calorífico é uma das propriedades fundamentais para a análise de um combustível, e é definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa do combustível, podendo ser expresso de duas formas, sendo o poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI). O PCS é a quantidade de energia que um combustível poderá liberar a partir da combustão, incluindo o calor latente de vaporização da água (BRAND, 2007). Já o PCI é a quantidade de energia medida com os produtos de combustão saindo completamente na fase gasosa. Seu valor pode ser encontrado tanto experimentalmente com o uso de bombas calorimétricas quanto por diversas correlações teóricas envolvendo dados da análise imediata ou elementar (MAJUMDER *et al.*, 2008).

Por fim, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um procedimento capaz de fornecer rapidamente imagens com alta resolução da superfície da

amostra. É uma análise utilizada para adquirir informações referentes à morfologia de um constituinte sólido, com valores muito pequenos de partícula (NAGATANI et al. 1987).

### 3.4 CINÉTICA DA PIRÓLISE

O estudo cinético em biomassas tem como objetivo principal obter informações com relação ao mecanismo das reações químicas, além disto, determinar os parâmetros cinéticos como a energia de ativação ( $E_a$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ) (VYAZOVKIN, 2015).

#### 3.4.1 Análise Termogravimétrica

No processo termoquímico de pirólise, os principais constituintes presentes na biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) sofrem decomposição térmica em diferentes estágios de temperatura (GUIFFO CARDONA, 2015). Para avaliar esse comportamento é empregado um estudo cinético com o uso de modelos matemáticos que auxiliam na compreensão do processo de pirólise, e na determinação das constantes cinéticas requeridas (GUERRERO *et al.*, 2014). O comportamento cinético é geralmente avaliado a partir dos dados obtidos pelas curvas termogravimétricas.

A análise termogravimétrica (TG) consiste na técnica na qual os resultados experimentais são apresentados por meio de curvas, onde a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo por meio de uma programação de aquecimento controlada (FERREIRA, 2012). A análise de TG é feita no equipamento conhecido por analisador termogravimétrico (TGA). Através da TG pode-se calcular os principais parâmetros cinéticos da pirólise: a energia de ativação ( $E_a$ ), que é a energia mínima necessário para a ativação dos reagentes para dar início à reação química, e a constante da reação e fator pré-exponencial ( $A$ ), frequência em que as moléculas colidem (GUIFFO CARDONA, 2015).

Muitos estudos utilizam esta técnica para a análise de decomposição térmica da biomassa, com diferentes razões de aquecimento ( $\beta$ ), fluxo do gás de arraste ( $F$ ), massa inicial de biomassa ( $m_0$ ), temperatura final do processo ( $T$ ),

entre outras programações. Na Tabela 1 são apresentados alguns estudos de pirólise aplicados a diferentes tipos de biomassas.

Tabela 1 - Revisão bibliográfica para estudo térmico para diferentes biomassas

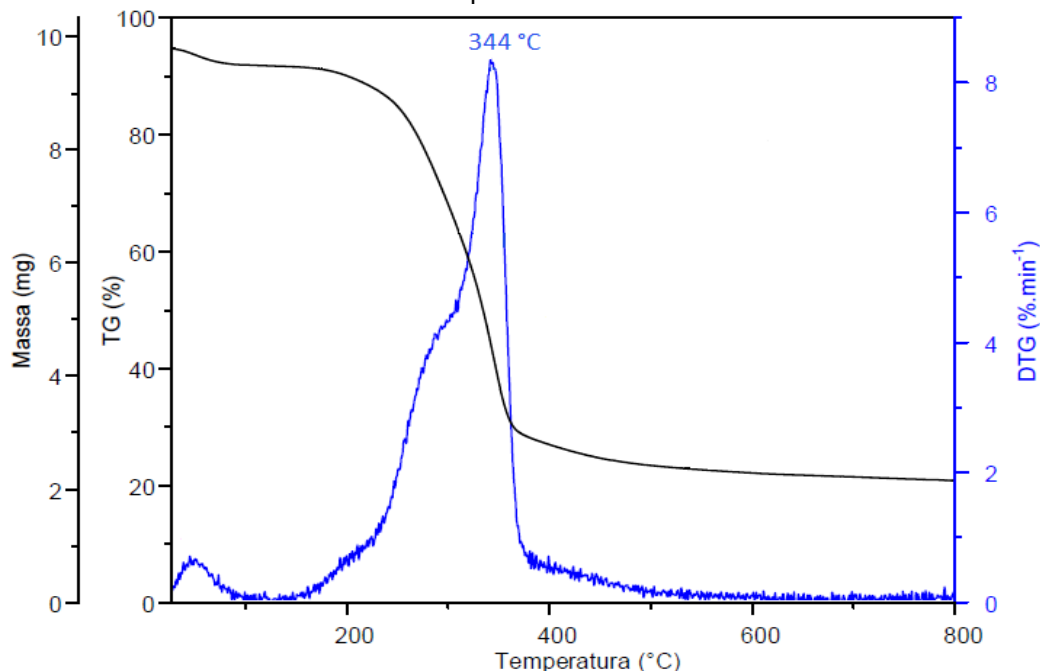
Biomassa	$m_0$ (mg)	$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	$F_{N_2}$ (mL min <sup>-1</sup> )	T (°C)	Método cinético para cálculo de $E_a$	Referência
Palha de milho	10	20	50	950	Coasts- Redfern	(ALVES <i>et al.</i> , 2017)
Cana-de-açúcar e casca de castanha de caju	10	5, 10, 20 e 30	100	800	KAS; FWO; Starink	(SILVA <i>et al.</i> , 2020)
Casca de eucalipto	-	30	200	600	Ozawa; KAS; Starink; Kissinger	(RODRIGUES, 2018)
Bagaço de cana de açúcar, palha de cana de açúcar, casca de arroz, fibra de coco e resíduo de madeira	10	2,5, 5, 10, 15 e 20	120	800	Friedman e FWO	(MIRANDA, 2013)
Casca de café	15	10, 20, 30, 40 e 50	50	600	Ozawa; Starink; KAS e Kissinger	(LIMA, 2018)
Madeira de reflorestamento	10	5, 10, 20 e 30	100	800	Friedman; FWO; KAS; Starink e Vyazovkin	(SILVA <i>et al.</i> , 2018)
Bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana de açúcar	-	5, 10, 15, 20 e 30	30	900	FWO; Kissinger	(ZANATTA, 2012)
Casca de pinhão	10	5, 10, 20 e 30	100	850	KAS; FWO; Vyazovkin, Friedman e Starink	(ALVES <i>et al.</i> , 2019)
Casca de cacau	10	5, 10, 20 e 30	60	827	Vyazovkin	(MUMBACH <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: Autoria própria (2021).

Para entender melhor a decomposição térmica da biomassa, a TG é auxiliada pela termogravimetria derivada (DTG). As curvas de DTG permitem uma visualização mais clara das temperaturas iniciais e finais dos estágios de decomposição térmica, além da temperatura em que a velocidade de reação é máxima, demonstrada por picos no gráfico (DENARI & CAVALHEIRO, 2012). Para fins de exemplificação, na Figura 3 são ilustradas as curvas de TG e DTG do bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte reportadas por Silva (2017).

Juntamente com a serragem, o bagaço da cana é um dos resíduos mais amplamente utilizados no país para a geração de energia renovável.

Figura 3- Curvas de TG ( -- ) e DTG ( - - ) de uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar sob uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Adaptado de SILVA (2017).

Até a temperatura de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ocorre o arraste das moléculas de água devido ao fluxo do gás inserido no equipamento (muitas vezes referido como a etapa de purga do TGA). Entre as temperaturas de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a perda de massa está relacionada à eliminação do restante da umidade da amostra (processo de secagem, que pode se estender para temperaturas um pouco maiores). Após a temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  inicia-se o processo de pirólise dos principais constituintes orgânicos de biomassa (celulose, hemicelulose e lignina). Entre as temperaturas de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  é observado a formação de um pequeno ombro, podendo estar relacionado ao início da decomposição de voláteis leves (extrativos). O segundo ombro mostrado na DTG entre as temperaturas de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  é caracterizado pela decomposição majoritária da hemicelulose. Na sequência, na temperatura  $344\text{ }^{\circ}\text{C}$  é observado um pico de decomposição térmica bem definido, com uma alta velocidade de perda de massa, essa região pode ser caracterizada pela decomposição predominante da celulose. Após isso, a formação de um pequeno ombro próximo a temperatura

de 400 °C pode ser relacionado a decomposição da lignina, se estendendo até temperaturas próximas de 500 °C (SILVA, 2017).

Por meio dos resultados obtidos da análise térmica, é possível analisar estes parâmetros em condições isotérmicas, onde a temperatura se mantém constante ou em condições não-isotérmicas, onde a temperatura possui variação linear com o tempo (FERREIRA, 2012). O experimento da Figura 3 foi feito em condições não-isotérmicas.

### 3.4.2 Métodos Cinéticos

A cinética estuda a velocidade em que as reações ocorrem, e os estudos de cinética podem ser feitos de forma isotérmica ou não-isotérmica (conforme descrito acima), sendo este último estudado neste trabalho. Em estudos não-isotérmicos, a amostra é submetida ao aquecimento em uma ou mais razões de aquecimento constantes (LIMA, 2018), e, os dados de perda de massa da amostra são avaliados em função da variação da temperatura aplicado no experimento.

A decomposição térmica da biomassa pode ser compreendida como a razão de transformação de uma espécie por meio da quebra em moléculas menores (FOGLER, 2009). No método não-isotérmico, a razão de conversão ( $da/dt$ ) da biomassa é representada pela Equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

na qual  $\alpha$  é o grau de conversão durante a decomposição térmica,  $t$  é o tempo,  $k(T)$  trata-se de uma constante cinética dependente da temperatura de reação e  $f(\alpha)$  é uma função de um modelo cinético de reação. A variável  $\alpha$  pode ser calculada pela Equação 2.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

na qual  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$  são respectivamente as massas inicial, final e instantânea da amostra durante o experimento de pirólise. A constante cinética  $k(T)$  é fundamentalmente determinada pela equação de Arrhenius (Equação 3), que define a influência da temperatura em relação a velocidade das reações químicas (LAIDLER, 1984).

$$k(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

na qual  $A$  é o fator pré-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  é constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura (K). Substituindo a Equação 3 na Equação 1, dá-se origem a Equação 4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (4)$$

Como a temperatura aumenta de acordo com a razão de aquecimento ( $\beta$ ), tem-se que:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Dividindo a Equação 4 pela Equação 5, tem-se como resultado a Equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (6)$$

Essa expressão relaciona a fração de material consumida com o tempo. Fazendo a integração da Equação 6, tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (7)$$

A integral existente na Equação 7, que é a integral do modelo de reação, não apresenta solução analítica, portanto, são geralmente utilizados métodos

matemáticos para solucioná-la e assim determinar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação, para o caso de reações heterogêneas gás-sólido. Alguns dos métodos integrais mais utilizados para a obtenção dos parâmetros cinéticos através do estudo não-isotérmico são os métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Starink (STK) (VYAZOVKIN, 2015), utilizados neste trabalho a partir da Equação 4.

A integral da Equação 7 tem sua solução apresentada na Equação 8:

$$\int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{E_a}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{E_a}{R} p(x) \quad (8)$$

Sendo  $x = \frac{-E_a}{RT}$ .

Relacionando a Equação 7 com a Equação 8, tem-se a Equação 9:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

Aplicando o logaritmo para a linearização da Equação 9, tem-se a Equação 10:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\beta R} \quad (10)$$

Na Equação 10, o termo  $\log \frac{AE_a}{\beta R}$  não depende da temperatura. Para os métodos isoconversionais não é necessário o conhecimento do mecanismo de reação  $g(\alpha)$  para o cálculo da energia de ativação. Como a integral de Arrhenius não possui solução analítica, algumas aproximações foram utilizadas pelos métodos de FWO, KAS e STK, descritos acima e detalhados na sequência.

### 3.4.3 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Para o método de FWO, é utilizada a aproximação numérica proposta por Doyle (DOYLE, 1961) para a integral de Arrhenius, conforme dado na Equação 11:



$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (11)$$

na qual  $x = \frac{E_a}{RT}$  com intervalo de  $\log p(x)$  entre  $20 < x < 60$ . Fazendo a combinação da Equação 11 com a Equação 10, tem-se a Equação 12, que é a equação final utilizada para o modelo de FWO:

$$\log \beta = \log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (12)$$

na qual o termo  $\log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315$  é considerado uma constante, onde contém informações sobre a  $g(\alpha)$ . Aplicando a relação  $\log \beta$  vs  $\frac{1}{T}$ , é possível encontrar a energia de ativação ( $E_a$ ) para a biomassa em cada grau de conversão, por meio do coeficiente angular da reta.

#### 3.4.4 Kissinger-Akira-Sunose (KAS)

Para o método de KAS, a proposta de solução numérica para o cálculo da integral foi dada por Murray e White (MURRAY, J. WHITE, 1955 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018), conforme descrito na Equação 13.

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (13)$$

Linearizando a Equação 13, tem-se a Equação 14:

$$\ln g(\alpha) - \ln p(x) = \ln \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \ln \beta \quad (14)$$

E, substituindo a Equação 13 na Equação 14, tem-se a Equação 15:

$$\ln g(\alpha) - \left( \frac{E_a}{RT} + \ln \frac{E_a^2}{R^2 T^2} \right) = \ln \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \ln \beta \quad (15)$$

Rearranjando a Equação 15, tem-se a equação final para o modelo de KAS, dada pela Equação 16:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

na qual o termo  $\ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right)$  é considerado uma constante contendo informações de  $g(\alpha)$ . É aplicado a relação entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  vs  $\frac{1}{T}$ , a partir do coeficiente angular obtido, é encontrado o valor da energia de ativação.

#### 3.4.5 Starink (STK)

Este modelo é originado pela aproximação de Starink (STARINK, 2003), de acordo com a Equação 17:

$$p(x) \cong \frac{e^{-1,0008x-0,312}}{x^{1,92}} \quad (17)$$

Rearranjando a Equação 17, tem-se a correlação final do método de STK na Equação 18:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = -1,0008\left(\frac{E_a}{RT}\right) + \text{constante} \quad (18)$$

na qual a energia de ativação pode ser encontrada a partir da relação  $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right)$  vs  $\frac{1}{T}$ .

#### 3.4.6 Método de Kissinger

Para o cálculo do fator pré-exponencial ( $A$ ) foi utilizado o método de Kissinger (MUMBACH, 2020), apresentado na Equação 19:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(A \frac{R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_m} \quad (19)$$

Linearizando e rearranjando a Equação 19, obtém-se a Equação 20:

$$A = \frac{\beta E_a}{RT_m^2} e^{\frac{E_a}{RT_m}} \quad (20)$$

sendo  $T_m$  a temperatura de pico observada a partir das curvas da segunda derivada da TG (DTG) da biomassa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

O pinhão foi adquirido no comércio local da cidade de Francisco Beltrão (FB), no Estado do Paraná. Após ser cozido e separado de sua semente, a amostra de casca de pinhão (CP) foi inicialmente seca em estufa em 105°C por um período de 24 h, para a retirada de sua umidade. Depois de seca, a biomassa foi moída em moinho analítico (Quimis, Brasil), peneirada para partículas menores de 300 µm em peneiras granulométricas da série Tyler, e armazenada em frascos fechados até seu uso. A biomassa foi preparada no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR, Campus Francisco Beltrão.

Figura 4 - Biomassa de casca de pinhão (CP)



Fonte: Autoria própria (2020).

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

#### 4.2.1 Densidade aparente

A análise da densidade aparente ( $d_{ap}$ ) foi realizada seguindo a norma ASTM E873-82 (ASTM, 2013). Foram feitos 5 ensaios experimentais em uma proveta graduada de 5 mL, com base na massa da amostra correspondente a um volume fixo (1 cm<sup>3</sup>). Após isso, a densidade da CP foi calculada por meio da

Equação 21, e em seguida foi feita uma média e seu desvio padrão dos resultados da análise.

$$d_{ap} = \frac{(massa\ proveta + amostra)(g) - massa\ da\ proveta\ (g)}{volume\ pré - definido\ (1\ cm^3)} \quad (21)$$

#### 4.2.2 Análise imediata

A análise imediata da CP foi realizada em forno mufla (Zezimaq, Brasil) no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR, Campus Francisco Beltrão, seguindo as metodologias europeias CEN/TS 14774-1 (umidade, U) (2004), CEN/TS 14775 (matéria volátil, MV) (2004) e CEN/TS 15148 (cinzas, CZ) (2005). Para este procedimento, foram utilizados cadinhos de porcelana, para suportar a alta temperatura do forno, e uma massa inicial de 1,0 g da amostra de CP. Em seguida, os teores umidade (U), matéria volátil (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) foram calculados conforme apresentado na Tabela 2. Nas equações apresentadas, %b.s. é a porcentagem de massa em base seca,  $m_1$  (g) é a massa do cadinho vazio,  $m_2$  (g) é a massa da amostra úmida e  $m_3$  (g) é a massa do cadinho vazio somada à amostra depois do teste na mufla.

Tabela 2 - Cálculo para análise imediata

Análise	Equação	
U (%)	$\frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100$	(22)
MV (% b.s.)	$\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$	(23)
CZ (% b.s.)	$\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$	(24)
CF (% b.s.)	$100 - (MV + CZ)$	(25)

Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.2.3 Análise elementar

Para a análise elementar da biomassa seca, foram determinados os teores de C, H e N através do analisador elementar Carlo Erba EA 1110 (CE Instruments, Inglaterra) na Central de Análises do Departamento de Química, da UFSC, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Florianópolis. O teor de S foi

obtido da literatura ( $S = 0,12\%$ , conforme reportado por Alves et al., (2019)) e o teor de O foi calculado por diferença, de acordo com a Equação 26:

$$O = 100 - C - H - N - CZ - S \quad (26)$$

#### 4.2.4 Poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) da CP foi calculado a partir dos resultados experimentais, em base seca, da análise imediata, utilizando três correlações da literatura apresentadas na Tabela 3. A correlação utilizada para o cálculo do poder calorífico inferior (PCI), foi a de Mendeleev (1949), onde se necessita dos dados da análise imediata e elementar.

Tabela 3 - Equações para o cálculo do poder calorífico

Referências	Equação	
Parikh; Channiwala & Ghosal (2005)	$PCS \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 0,3536(CF) + 0,1559(MV) - 0,0078(CZ)$	(27)
Cordero et al. (2001)	$PCS \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 0,3543(CF) + 0,1708(MV)$	(28)
Sheng & Azevedo (2005)	$PCS \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 19,914 - 0,2324(CZ)$	(29)
Mendeleev (1949)	$PCI \left( \frac{MJ}{kg} \right) = 4,187 * 10^{-3} [81C + 300H - 26(O-S) - 6(U+9H)]$	(30)

Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.2.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita em um microscópio EVO MA 15 (Zeiss, Alemanha) no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da UTFPR, Campus Curitiba. Para esta análise, foi necessário o uso de uma porta amostra de alumínio ao qual uma fita de carbono dupla-face foi colada, sendo a amostra aplicada sobre à fita. A biomassa de CP foi ainda recoberta com pó de ouro com a finalidade de melhorar a condutividade na análise.

#### 4.2.6 Análise da composição lignocelulósica

A análise química é utilizada para determinar as quantidades de hemicelulose, celulose, lignina e extrativos presentes na biomassa. Neste trabalho, os teores destes componentes foram determinados pelas correlações de Sheng e Azevedo (2002) apresentadas na Tabela 4. As frações de hemicelulose e extrativos foram calculados por diferença. Os cálculos foram desenvolvidos a partir dos dados de matéria volátil (MV) encontrados pela análise imediata e as razões atômicas H/C e O/C pela análise elementar.

Tabela 4 - Correlações para os cálculos de análise química da biomassa de CP

Referência	Equação
Sheng e Azevedo (2002)	$\begin{aligned} \text{Celulose} = & -1019,07 + 293,810(O/C) - 187,639(O/C)^2 + \\ & 65,1426(H/C) - 19,3025(H/C)^2 + 21,7448(MV) - \\ & 0,132123(MV)^2 \end{aligned} \quad (31)$
	$\begin{aligned} \text{Lignina} = & 612,099 + 195,366(O/C) - 156,535(O/C)^2 + \\ & 511,357(H/C) - 177,025(H/C)^2 - 24,3234(MV) + \\ & 0,145306(MV)^2 \end{aligned} \quad (32)$
	$\text{Hemicelulose} = MV - \text{Celulose} - \text{Lignina} \quad (33)$
	$\text{Extrativos} = 100\% - \text{Celulose} - \text{Lignina} - \text{Hemicelulose} \quad (34)$

Fonte: Autoria própria (2021).

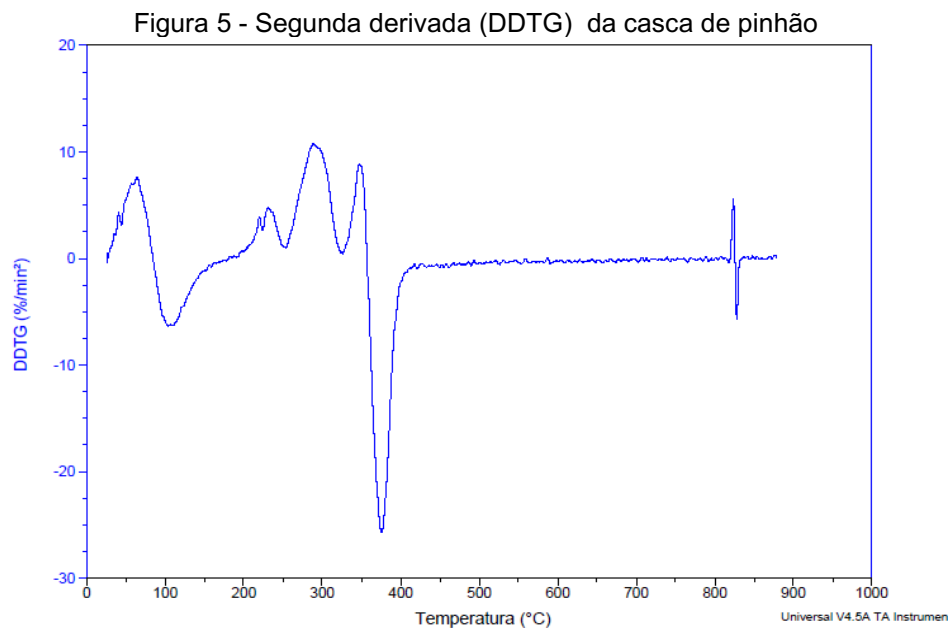
#### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A pirólise não-isotérmica da biomassa de CP foi realizada em um analisador termogravimétrico SDT Q600 (TA Instruments, Portugal) no laboratório multiusuário Central de Análises, da UTFPR, Campus Pato Branco. Nesses experimentos, uma quantidade de amostra conhecida ( $10 \pm 0,5$  mg), foi aquecida nas razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera inerte (RIEGEL *et al.*, 2008; CONSUEGRA, 2013; GUERRERO *et al.*, 2014; SILVA, 2017). A vazão de nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi constante e igual a 100 mL min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas em duplicata. A partir dos dados de perda de massa da pirólise obtidos por meio desta técnica foi possível gerar curvas referentes à termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG).

#### 4.4 ANÁLISE CINÉTICA

Os dados de perda de massa em função da temperatura foram usados para calcular a conversão do sólido de acordo com a Equação 2, que por sua vez foram utilizados para calcular as energias de ativação pelos modelos

matemáticos de FWO (FLYNN; WALL, 1966; OZAWA, 1965), KAS (AKAHIRA, T.; SUNOSE, 1971 Apud DHYANI; BHASKAR, 2018) e Starink (Starink, 1996) e o fator pré-exponencial pelo método de Kissinger, conforme a norma ASTM E698-18 (2018), a partir das equações apresentadas no item 3.4.2. A faixa de temperatura avaliada para a pirólise foi escolhida a partir de referências da literatura e também pela análise termogravimétrica (TGA) da casca de pinhão e sua segunda derivada (DDTG) (Figura 5), onde foi possível observar a faixa onde ocorreu a maior decomposição da biomassa de casca de pinhão. Portanto, a faixa escolhida foi de 180 e 420 °C. Os parâmetros cinéticos foram calculados na faixa de conversão de 0,05 a 0,9. Os dados experimentais foram obtidos com o *software* TA Instruments®, do próprio TGA e para o tratamento dos dados foi utilizado o *software* Microsoft Excel®.



Fonte: Autoria própria (2021).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

#### 5.1.1 Análise de densidade aparente

Como observado na Tabela 5, a densidade encontrada para a casca de pinhão (CP) foi uma média e desvio padrão de  $0,4137 \pm 0,0100 \text{ g cm}^{-3}$ . Esse valor foi relativamente alto para casa de pinhão ( $413,70 \text{ kg m}^{-3}$ ) em comparação com biomassas lignocelulósicas residuais, como bagaço de cana-de-açúcar ( $168,90 \text{ kg m}^{-3}$ ), palha de milho ( $308,40 \text{ kg m}^{-3}$ ), casca de arroz ( $232,52 \text{ kg m}^{-3}$ ), e resíduos de café ( $248,90 \text{ kg m}^{-3}$ ) (PROTÁSIO et al., 2013; SILVA et al., 2019). Assim, a casca de pinhão aparece como uma matéria-prima promissora em relação a biomassas lignocelulósicas tipicamente utilizadas em processos de conversão termoquímica (PROTÁSIO et al., 2013; SILVA et al., 2019). Um alto valor de densidade aparente está relacionado com uma maior duração da queima da matéria volátil da biomassa. Ainda, um alto valor contribui para reduzir custos de transporte e armazenamento, sendo uma vantagem da biomassa CP (ALVES et. al, 2020; TAVARES, 2016).

Tabela 5 - Resultados análise de densidade aparente

Ensaio	m (g)	V (cm <sup>3</sup> )	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
1	0,3836	1	0,3836
2	0,4122	1	0,4122
3	0,4206	1	0,4206
4	0,4151	1	0,4151
5	0,4068	1	0,4068
<b>Média</b>			0,4137
<b>Desvio padrão médio</b>			$\pm 0,0100$

Fonte: Autoria própria (2021).

#### 5.1.2 Análise imediata

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise imediata para a amostra de casca de pinhão e diversos valores da literatura para comparação. Inicialmente, pode-se observar que os resultados obtidos experimentalmente para a biomassa CP se aproximam muito aos valores encontrados na literatura para diferentes tipos de biomassa.

Tabela 6 - Resultados da análise imediata em porcentagem mássica da amostra de casca de pinhão e diferentes biomassa da literatura

<b>Biomassa</b>	<b>U(%)</b>	<b>MV(% b.s.)</b>	<b>CF(% b.s.)</b>	<b>CZ(% b.s.)</b>	<b>MV/CF</b>	<b>Referência</b>
<b>Casca de pinhão (CP)</b>	8,89	71,98	26,74	1,28	2,69	-
Bagaço de cana-de-açúcar	8,58	76,92	15,18	7,0	5,06	SILVA et al., 2020)
Casca de café	11,33	73,64	20,05	6,01	3,67	(LIMA, 2018)
Casca de soja	10,00	71,70	17,40	1,00	4,12	(ZANATTA, 2012)
Casca de pinhão	5,23	72,05	26,67	1,28	2,70	(ALVES et al., 2019)
Carvão mineral sub-betuminoso	-	31,00	37,00	32,00	0,84	(DOMENICO, 2013)
Carvão linhito	-	50,70	44,60	4,70	1,14	(DOMENICO, 2013)

Fonte: Autoria própria (2021).

O teor de umidade (U) encontrado para a biomassa de casca de pinhão, de 8,89%, foi àquele remanescente após a secagem inicial da amostra, moagem e armazenamento, indicando que a CP é uma biomassa higroscópica. No entanto, a biomassa apresentou um teor de U inferior a 10%, o que segundo Silva et al. (2020) é benéfico para o uso em processos térmicos. Este resultado é importante uma vez que o teor de umidade está relacionado ao gasto de energia para o aquecimento e vaporização da água durante o processo de pirólise. Comparando ao trabalho de Alves et al. (2019), cujo resíduo de casca de pinhão apresentou um valor inferior (5,23%), pode-se explicar que a forma de preparação e armazenamento da amostra influencia muito no teor de U.

O material volátil (MV) representa os gases liberados no aquecimento da biomassa a uma alta temperatura sem contato com o ar atmosférico. Biomassas lignocelulósicas geralmente apresentam elevados teores de MV com comparação aos carvões minerais, como pode ser verificado nos dados da Tabela 6. Neste estudo, a biomassa de CP apresentou um elevado teor de voláteis, de 71,98%, porém este valor é menor do que àqueles encontrados para as demais biomassas da literatura utilizadas para fins de comparação. De acordo com a Tabela 6, pode-se observar valores de MV entre 71,7% (para a casca de soja) e 82,49% (para a casca de castanha de caju). Ainda, é possível observar um teor 72,05% para a casca de pinhão da literatura, dando confiabilidade aos

dados deste trabalho. Um elevado teor de MV mostra que a biomassa pode entrar mais facilmente em ignição em temperaturas moderadas.

O teor de carbono fixo (CF) é a quantidade de massa remanescente após a liberação dos materiais voláteis, excluindo as cinzas e a umidade (CIESLINSKI, 2014), ou seja, é a quantidade de material responsável por manter a combustão. Portanto, o carbono fixo tem relação direta com o poder calorífico da biomassa (PÉREZ *et al.*, 2012). O alto teor de carbono fixo aumenta o índice de combustão (FROEHLICH, 2014), requerendo um maior tempo de residência dentro do reator para a efetiva queima da biomassa. Neste trabalho, a casca de pinhão apresentou o maior teor de CF, de 26,74%, quando comparado as demais biomassas da literatura, o que indica que o processo de combustão desta biomassa é mais eficiente (RODRIGUES, 2018). Segundo Virmond *et al.* (2012), um elevado teor de CF também indica uma boa aplicabilidade da CP na produção de *biochar* sólido, que posteriormente pode ser gaseificado e convertido em compostos gasosos de valor agregado. Vale lembrar que o *biochar* sólido é um dos três produtos obtidos a partir do processo de pirólise.

As cinzas (CZ) correspondem a quantidade de matéria mineral presente na biomassa como cálcio, fósforo, potássio, entre outros (SANTOS, 2013). Uma alta quantidade de CZ pode afetar os custos do processo, pois gera incrustações nos equipamentos afetando na transferência de calor e sendo necessário manutenções mais constantes (KLAUTAU, 2008). A amostra de casca de pinhão apresentou 1,28% de CZ o que é considerado um baixo teor quando comparado ao carvão mineral de 32% que é um combustível fóssil. Este valor encontrado para a biomassa de CP é favorável para processos de decomposição térmica, nos quais uma porcentagem de cinzas inferior a 10% é aceitável (SANTOS, 2013).

### 5.1.3 Análise elementar

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise elementar para a amostra de casca de pinhão juntamente com outras biomassas da literatura. Pode-se verificar que os resultados obtidos para a biomassa CP são muito semelhantes aos valores encontrados na literatura para diferentes tipos de biomassa.

A partir da análise elementar é possível notar que a CP apresenta elevados teores dos elementos C (43,76%) e O (47,80%), os quais juntos compreendem mais de 90% do peso total da biomassa. Um alto teor de C contribui para uma maior eficiência no caso da combustão, pois libera mais energia (BORGES *et al.*, 2008). O teor de H (6,35%) pode estar relacionado à quantidade de carbono na amostra, já que ambos são constituintes das cadeias carbônicas das fibras de celulose. As razões atômicas O/C e H/C foram calculadas a partir dos dados da análise elementar, sendo encontrados valores de 0,82% e 1,73%, respectivamente. Estes dados estão de acordo com os valores encontrados na literatura, e têm grande relevância, pois interferem nas propriedades térmicas do combustível (BRAND, 2007). Quanto menor a relação O/C, maior a energia contida na biomassa. Já a relação H/C, quanto maior, mais energia a biomassa terá disponível (CONSUEGRA, 2013). Os baixos conteúdos de N e S podem ser destacados como um ponto positivo da CP, pois a geração dos compostos NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> durante o processo de conversão termoquímica é minimizada (SANTOS, 2013).

Tabela 7 - Resultados da análise elementar da amostra de casca de pinhão e diferentes biomassa da literatura

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	O/C	H/C	Referência
<b>Casca de pinhão (CP)</b>	43,76	6,35	0,69	47,80	0,12	0,82	1,73	-
Casca de eucalipto	39,8	5,0	1,20	50,02	<0,01	0,94	1,50	(RODRIGUES, 2018)
Casca de café	44,94	5,90	1,77	40,42	0,96	0,67	1,56	(LIMA, 2018)
Casca de soja	39,9	5,9	2,5	51,7	-	0,97	1,76	(ZANATTA, 2012)
Casca de pinhão	44,63	5,47	0,51	48,00	0,12	0,81	1,46	(ALVES ET AL. 2019)

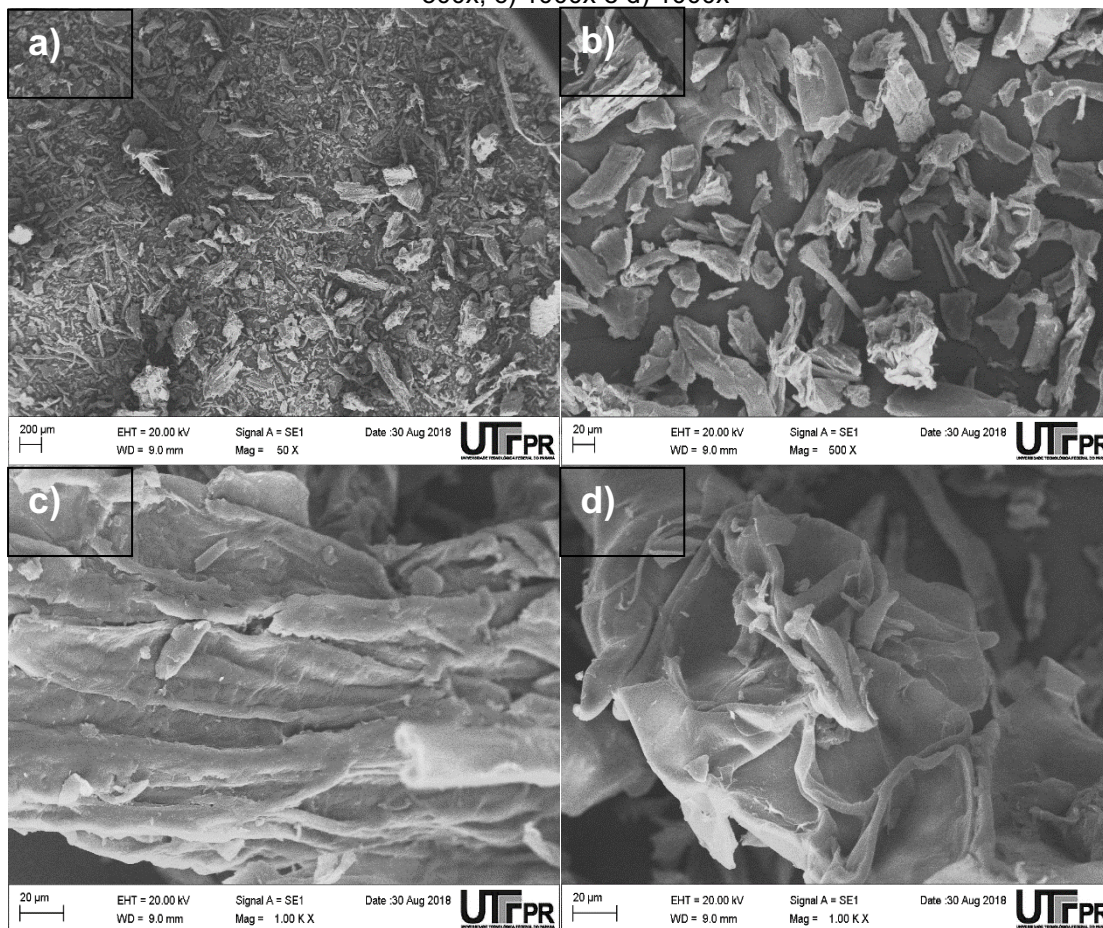
Fonte: Autoria própria (2021).

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para a avaliação da morfologia da biomassa de CP foi realizada a análise de MEV, mostrada na Figura 6. Verifica-se na Figura 6a que as partículas da biomassa possuem uma grande distribuição de tamanhos. Este resultado está coerente com a granulometria aplicada, sendo a maior parte da amostra passante na peneira de 300 µm e retida na bandeja de fundo. Na Figura 6b é possível observar que a CP apresentou uma relativa heterogeneidade das

partículas. Para a aproximação de 1000x, nas Figuras 6c e 6d verifica-se que a biomassa apresenta uma superfície rugosa, porém com baixa porosidade.

Figura 6 - Imagens MEV da biomassa de casca de pinhão nas aproximações de a) 50x, b) 500x, c) 1000x e d) 1000x



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), UTFPR - Curitiba (2020).

### 5.1.5 Poder calorífico Superior e Inferior (PCS e PCI)

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados encontrados para o PCS e o PCI da biomassa de casca de pinhão, calculados por meios das correlações teóricas.

Tabela 8 - PCS e PCI para a biomassa de casca de pinhão

<b>PCS teórico</b> ( $\frac{MJ}{kg}$ )	Parikh; Channiwala & Ghosal (2005)	20,67
	Cordero et al. (2001)	21,77
	Sheng & Azevedo (2005)	19,62
	<b>Média ± Desvio padrão</b>	<b>20,68 ± 1,08</b>
<b>PCI teórico</b> ( $\frac{MJ}{kg}$ )	Mendeleev (1949)	15,97

Fonte: Autoria própria (2021).

O PCS é uma das propriedades mais importantes para análise de um combustível. A partir dos valores encontrados pelas correlações teóricas obteve-se uma média e desvio padrão de  $20,68 \pm 1,08$  MJ Kg<sup>-1</sup> para o PCS da CP, o que é um alto valor quando comparado ao carvão mineral sub-betuminoso do Brasil, combustível fóssil utilizado para queima, que segundo Domenico (2013) possui valor de PCS de 15,23 MJ kg<sup>-1</sup> (Tabela 9). Contudo, é importante destacar que o poder calorífico do linhito da Alemanha é provavelmente mais elevado (visto seu elevado teor de CF dado na Tabela 6), o que é comum em carvões internacionais utilizados para queima (DOMENICO, 2013). O valor de PCS da biomassa CP também é superior aos valores reportados de duas biomassas amplamente utilizadas em processos de conversão termoquímica que são o bagaço de cana-de-açúcar, apresentando 17,35 MJ kg<sup>-1</sup> e a serragem de pinus com 17,03 MJ kg<sup>-1</sup> (Tabela 9).

Tabela 9 - PCS de diferentes biomassas da literatura

Biomassa	PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	Referência
Bagaço de cana-de-açúcar	17,35	(SILVA, 2017)
Casca de castanha de caju	21,73	(TAVARES, 2016)
Bagaço de caju	17,22	(TAVARES, 2016)
Serragem de pinus	17,03	(BRAZ, 2014)
Carvão mineral sub-betuminoso	15,23	(DOMENICO, 2013)

Fonte: Autoria própria (2021).

### 5.1.6 Análise da composição lignocelulósica

Na Tabela 10 estão apresentados os teores referentes aos constituintes da biomassa CP, celulose, lignina, hemicelulose e extrativos, a partir das correlações de Sheng e Azevedo (2002), e de diferentes tipos de biomassa para fins de comparação.

Tabela 10 - Análise da composição lignocelulósica para diferentes biomassas

Biomassa	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Extrativos (%)	Referência
Casca de pinhão (CP)	31,26	23,92	16,80	28,02	-
Casca de café	39,32	22,04	15,72	22,92	(LIMA, 2018)
Bagaço de cana	42,80	26,40	27,60	-	(ZANATTA, 2012).
Bagaço de mandioca	28,50	22,20	31,30	-	(ZANATTA, 2012).

Biomassa	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Extrativos (%)	Referência
Serragem	39,80	24,70	24,00	11,50	ALVES et al., 2020)
Casca do cacau	30,72	31,70	21,82	15,86	(ALVES et al., 2020)

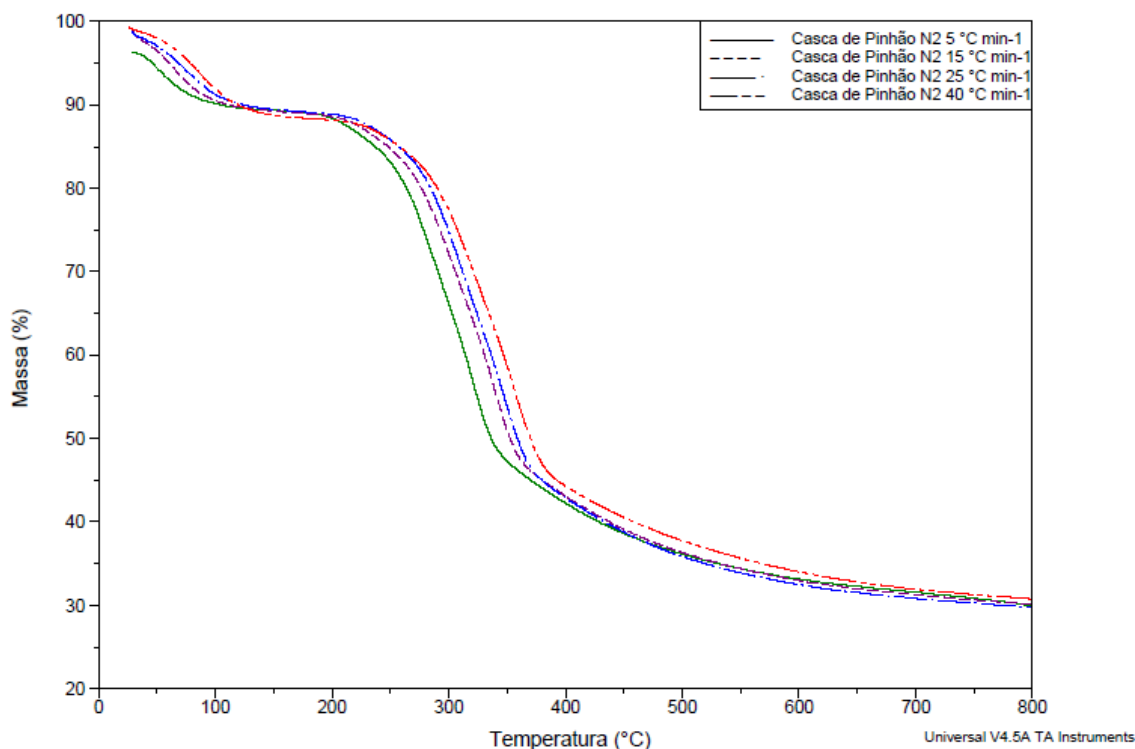
Fonte: Autoria própria (2021).

Para todas as biomassas, a celulose é o composto lignocelulósico que está presente em maior quantidade, sendo de 31,26% para a CP. Este valor se aproxima das biomassas encontradas na literatura. O bagaço de mandioca estudado por Zanatta (2012) apresentou 28,5% enquanto a casca de cacau de Mumbach et al., (2020) apresentou 30,72%. Para a lignina foi encontrado um teor de 23,92%, sendo este valor de acordo com valores da literatura, que ficam entre 20% até 30% (Tabela 9). A hemicelulose da CP foi de 16,80%, semelhante à da casca de café (15,72%), geralmente os valores de referência ficam na faixa de 25% até 35%, essas diferenças podem ser decorrentes das metodologias experimentais aplicadas pelos autores (PAPARI, HAWBOLDT, 2015).

## 5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Na Figura 7 são apresentadas as curvas referentes à perda de massa (%m/m, TG) em função da temperatura (°C) para a biomassa CP durante o processo de pirólise. Foram realizados ensaios dinâmicos em 4 razões de aquecimento, de 5, 15, 25 e 40 °C min<sup>-1</sup>, até a temperatura final de 900 °C. Os resultados apresentados aqui incluem até a temperatura de 800 °C, pois entre 800 °C e 900 °C não ocorreu perda de massa significativa em nenhum dos experimentos.

Figura 7 - Perfis de perda de massa em função da temperatura para a pirólise da biomassa de casca de pinhão



Fonte: Autoria própria (2021).

Através dos perfis termogravimétricos é visto que o aumento da razão de aquecimento provoca um aumento nas temperaturas de decomposição da biomassa e afeta a temperatura em que as reações ocorrem e na temperatura em que o processo se completa. O que ocorre é que quando o aquecimento acontece de forma mais lenta (para as menores razões de aquecimento), os compostos voláteis acabam sendo liberados em temperaturas menores devido ao aquecimento mais uniforme do sólido.

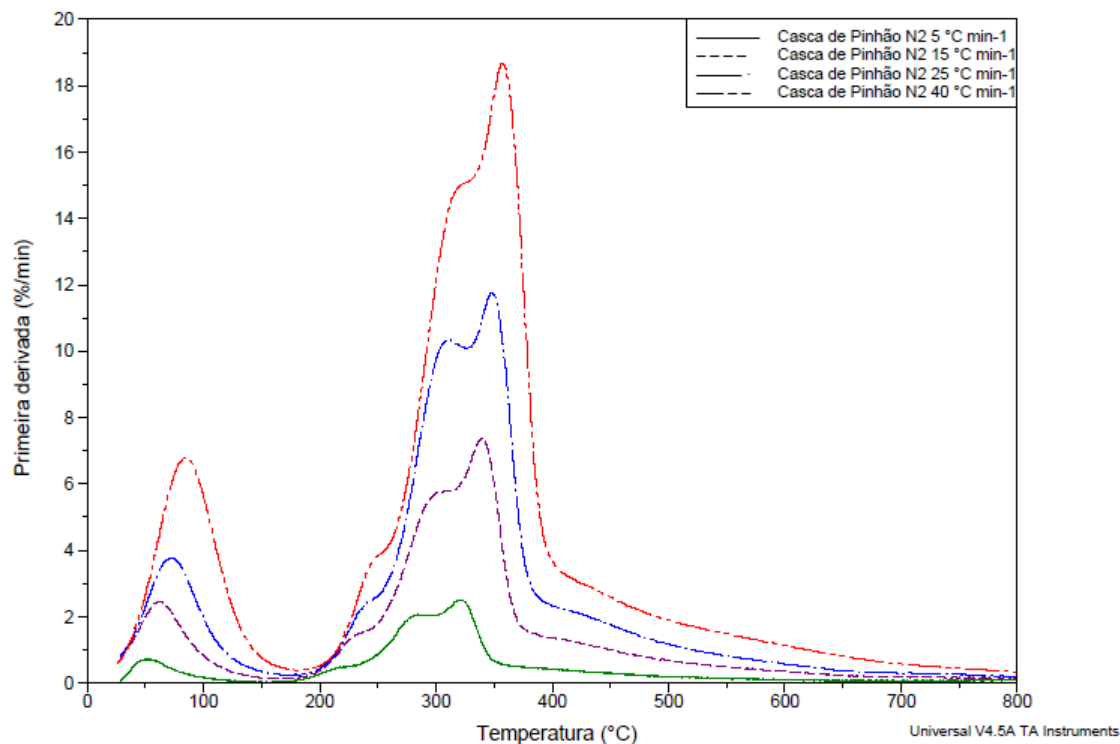
A partir das curvas termogravimétricas (TG) pode-se afirmar que ocorrem duas perdas de massa principais na biomassa CP. A primeira perda de massa (i) é decorrente da liberação de umidade inerente e acontece desde a temperatura ambiente até aproximadamente 120 °C. Mesmo que a amostra tenha passado por secagem antes das análises, ela pode ter absorvido umidade do ar, o que indica que a biomassa CP possui características higroscópicas. A segunda etapa (ii) de decomposição da biomassa é a pirólise, onde ocorre uma maior perda de massa devido à liberação de voláteis, ou ainda, dos principais constituintes da biomassa que são a celulose, a hemicelulose e parte da lignina.



A pirólise ocorre até as temperaturas mais elevadas do processo, próximas ao final dos experimentos.

As etapas de perda de massa ( $-dm/dT$ ) em função da temperatura são mais bem observadas pelas curvas de DTG mostradas na Figura 8, onde a quantidade de picos existentes em cada curva corresponde à quantidade de estágios/reações ocorrendo durante o processo de pirólise. Pode-se observar na Figura 8, que o aumento da razão de aquecimento deslocou gradualmente as curvas para maiores temperaturas (conforme observado anteriormente na Figura 7) e intensificou a altura dos picos com uma maior taxa de perda de massa por tempo de análise. Em uma análise de DTG, as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas. De acordo com a Figura 8, as menores razões de aquecimento resultam em picos menores e menos definidos, o que segundo Giolito (2004) pode interferir na detecção de compostos intermediários.

Figura 8 - Perfil da derivada da massa em função da temperatura para a pirólise da biomassa de casca de pinhão



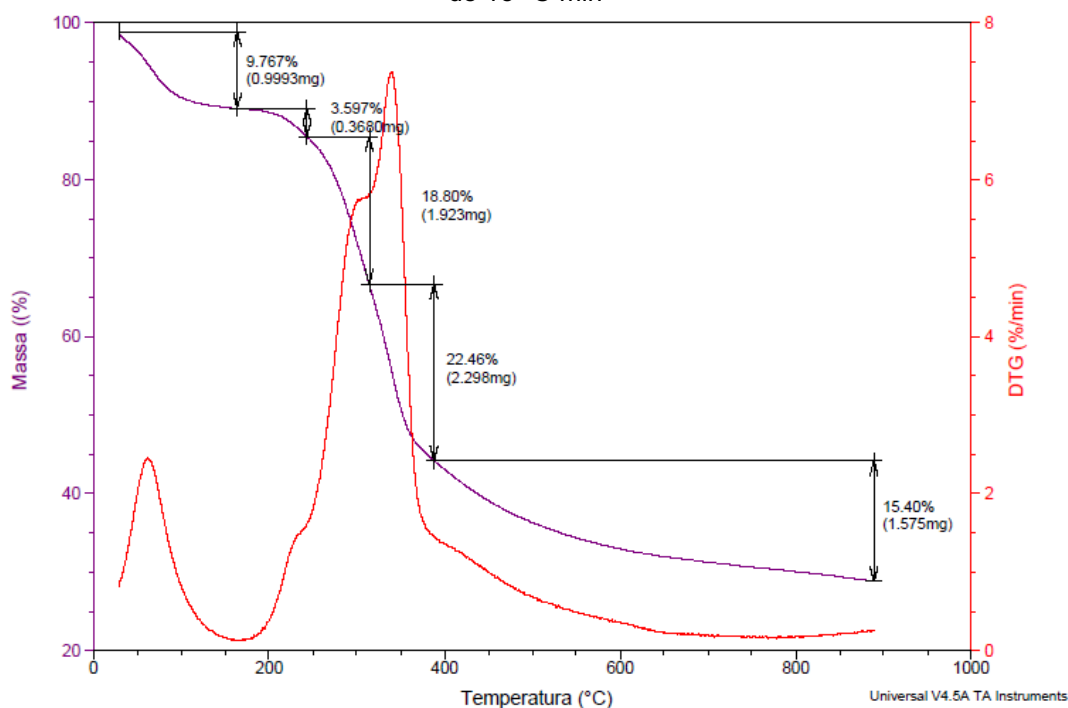
Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 8 é identificado que a etapa (i) descrita anteriormente, referente à perda da umidade, possui apenas um pico bem definido de perda de massa. Já com relação à etapa (ii), é observado que existem pelo menos quatro

diferentes picos, provavelmente relacionados à liberação de diferentes compostos em diferentes reações, conforme será detalhado adiante.

Para uma melhor compreensão do processo de volatilização da amostra CP, como faixas de temperatura e componentes liberados durante o processo, foi selecionada uma única razão de aquecimento ( $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) com suas respectivas curvas de TG e DTG (Figura 9), onde são mostradas as porcentagens de perda de massa relativas à cada um dos cinco picos (um da umidade e quatro da pirólise). O comportamento observado na Figura 9 se estende para as demais razões de aquecimento utilizadas neste trabalho, de 5, 25 e  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Figura 9 - Curvas de TG e DTG da casca de pinhão para a razão de aquecimento de  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2021).

As perdas de massa ocorridas no processo de pirólise da casca de pinhão para todas as razões de aquecimento, de 5, 15, 25 e  $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , juntamente com as temperaturas iniciais, finais e de pico para cada evento de perda de massa estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Perdas de massa durante a pirólise da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 5, 15, 25 e 40 °C min<sup>-1</sup>

<b>5 °C min<sup>-1</sup></b>				
Picos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)
1	28,9	131,8	52,4	7,0
2	131,8	229,2	216,9	3,54
3	229,2	299,1	282,1	20,0
4	299,1	363,4	321,8	20,60
5	-	900	-	18,60
Total de perda de massa				69,75
<b>15 °C min<sup>-1</sup></b>				
Picos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)
1	29,10	141,26	61,86	9,77
2	141,26	241,46	231,06	3,60
3	241,46	314,25	300,07	18,80
4	314,25	379,48	338,83	22,46
5	379,48	900	414,45	15,40
Total de perda de massa				70,03
<b>25 °C min<sup>-1</sup></b>				
Picos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)
1	28,41	156,39	71,31	9,66
2	156,39	250,92	238,63	3,54
3	250,92	325,59	309,52	22,05
4	325,59	391,76	347,34	20,13
5	391,76	900	425,79	14,44
Total de perda de massa				69,82
<b>40 °C min<sup>-1</sup></b>				
Picos	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)
1	26,13	167,73	71,31	10,96
2	167,73	259,42	245,24	3,47
3	259,42	332,21	318,03	18,73
4	332,21	405,94	357,73	22,41
5	405,94	900	440,92	13,73
Total de perda de massa				69,30

Fonte: Autoria própria (2021).

Na etapa de pirólise, que se inicia a uma temperatura aproximada de 200 °C, pode-se observar na Figura 9 a presença de quatro picos. Inicialmente entre as temperaturas de 150 °C e 250 °C observa-se uma sobreposição de curvas, formando um pequeno ombro, o que pode corresponder a um pico de decomposição relacionado a lignina, hemicelulose e extrativos presentes na biomassa (ALVES et al., 2019; YANG et al., 2007).

Os extrativos se decompõem em maior quantidade em baixas temperaturas de 130 °C a 250 °C, por outro lado, a hemicelulose sofre rápida decomposição entre as temperaturas de 200°C e 300°C (YANG et al., 2007). A partir disso, o segundo pico que ocorre entre as temperaturas de 240 °C e 315 °C pode ser caracterizado pela decomposição majoritária da hemicelulose, apresentando uma perda de massa de 18,80% (Tabela 11).

No terceiro pico é onde acontece a maior perda de massa do processo pirolítico, sendo este valor de 22,46% para a razão de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup> (Figura 9). Este pico ocorre entre as temperaturas de 315 °C e 380 °C, o que de acordo com Yang et. al (2007) está dentro da faixa de temperatura em que é caracterizada a decomposição da celulose.

O quarto pico acontece ao fim do processo de decomposição de celulose, ele não está definido, por isso pode-se dizer que ele representa uma cauda ao final da pirólise. Este pico pode estar relacionado com a decomposição da lignina, que acontece de forma contínua e lenta abrangendo uma larga faixa de temperatura podendo ser de 300°C até o final do processo (RAMBO, 2015). Ao final do processo da pirólise, a massa remanescente corresponde ao carbono fixo e as cinzas, totalizando uma massa remanescente de 30,182%.

### 5.3 ANÁLISE CINÉTICA

#### 5.3.1 Determinação da energia de ativação

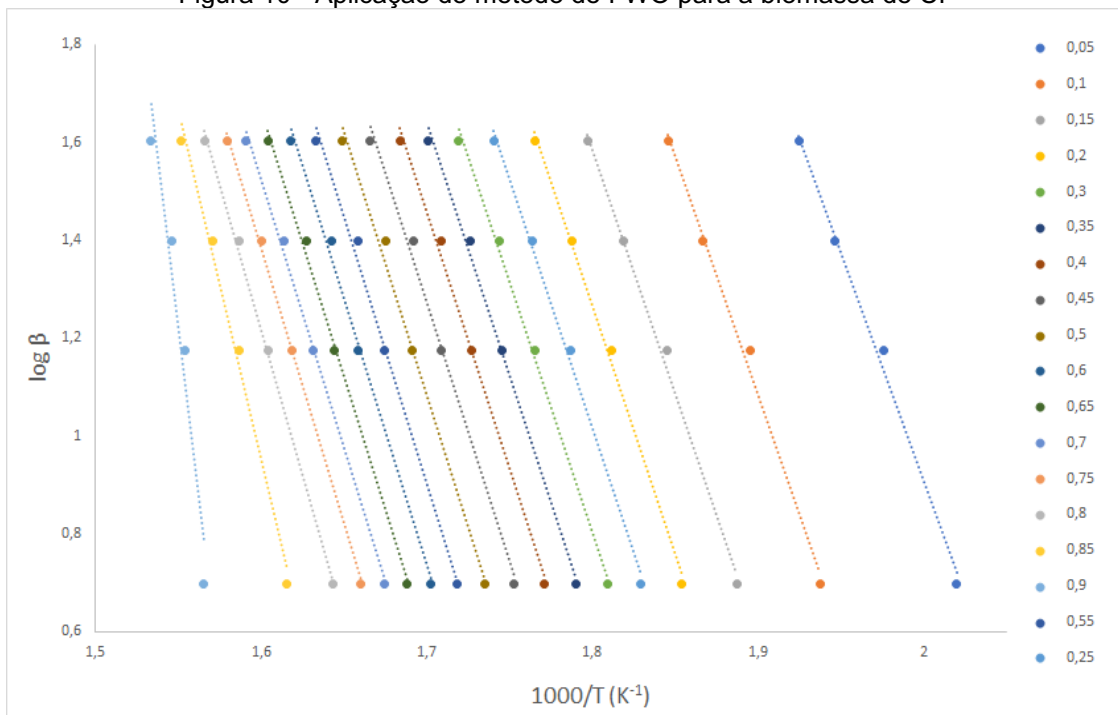
Para um melhor aproveitamento da biomassa é importante ter conhecimento do seu comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos durante o processo térmico de conversão. A energia de ativação ( $E_a$ ) é um dos principais parâmetros calculados, pois é a energia necessária para a transformação de reagentes em subprodutos (SILVA, 2017). Isso é fundamental para o monitoramento das condições de processamento destes materiais e colaborar no projeto de reatores (SANTOS, 2013).

O ajuste linear para os dados de pirólise de CP, com diferentes razões de aquecimento, pelos métodos isoconversionais de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akira-Sunose (KAS) e Starink (STK) são mostrados nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente. O parâmetro de energia de ativação foi calculado por meio das Equações 12, 16 e 18 (item 3.4.2 Métodos cinéticos), respectivamente, e seus valores são apresentados na Tabela 12, juntamente com seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para a variação de conversão.

Inicialmente, por meio dos ajustes lineares dos métodos isoconversionais utilizados, é possível observar para os três modelos que no início da conversão, entre 0,05 e 0,2 (lado direito dos gráficos), a distância entre

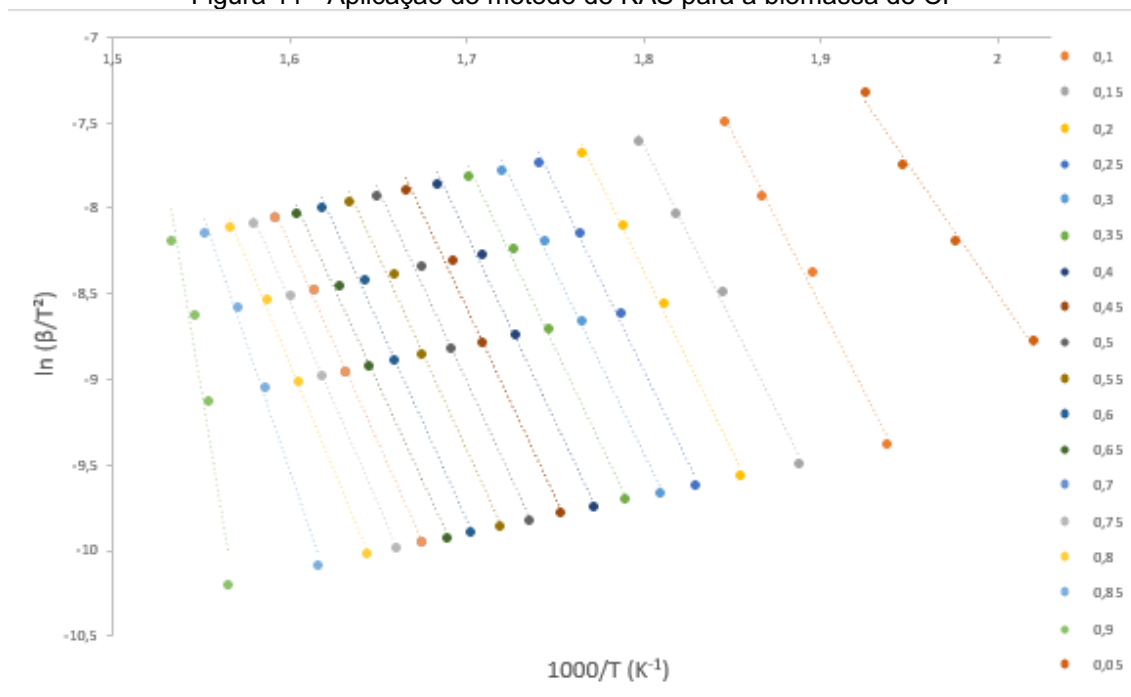
as retas são maiores (quando comparado com as conversões mais altas). Isso está relacionado a decomposição lenta dos constituintes da biomassa (hemicelulose, extrativos orgânicos e lignina), que iniciam sua decomposição em baixas temperaturas (SILVA, 2017).

Figura 10 - Aplicação do método de FWO para a biomassa de CP



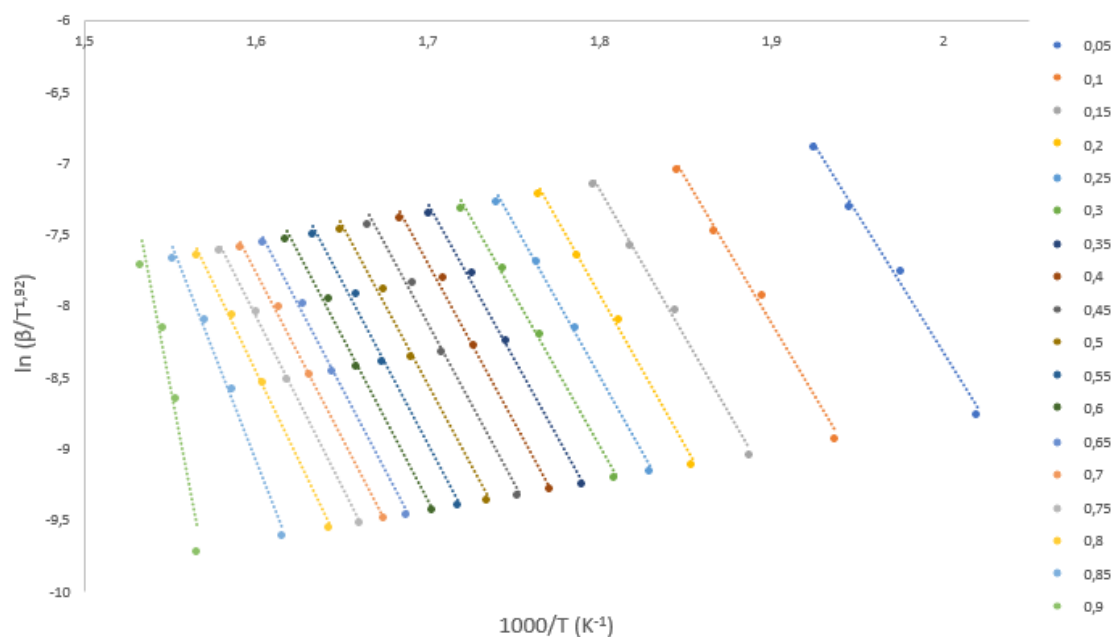
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 11 - Aplicação do método de KAS para a biomassa de CP



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 - Aplicação do método de STK para a biomassa de CP



Fonte: Autoria própria (2021).

Por se tratar de três métodos integrais, os resultados encontrados para a energia de ativação ao longo da conversão, se encontra em valores próximos entre os modelos, como observado na Tabela 12. A dependência da energia de ativação com o grau de conversão pode ser mais bem observada na Figura 13.

Conforme pode ser visto na Tabela 12, para as altas conversões de 0,90 e 0,95, os valores de energia de ativação aumentaram consideravelmente e conseqüentemente seus valores de  $R^2$  diminuíram, e, isso pode ser explicado pela complexidade da cinética reacional da lignina presente na biomassa de CP (a qual se decompõe mais ao final da reação). Entretanto, somente os dados de conversão de 95% foram excluídos para a avaliação deste trabalho, uma vez que os dados para a conversão de 90% apresentaram  $R^2$  acima de 0,90 para todos os modelos ajustados.

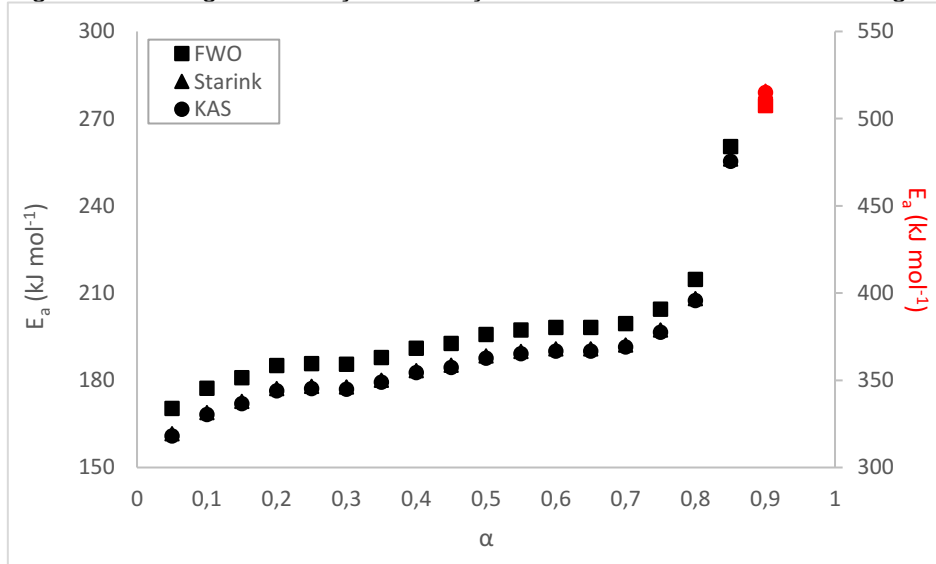
O cálculo da  $E_a$  para as conversões de  $0,05 < \alpha < 0,9$ , está dentro da faixa de 170,29-260,4  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 160,79-255,32  $\text{kJ mol}^{-1}$  e 161,52-256,06  $\text{kJ mol}^{-1}$  para os métodos de FWO, KAS e Starink, respectivamente. Para todos os métodos foram obtidos valores de energia de ativação similares e valores de  $R^2$  superiores a 0,99, indicando a confiabilidade nos dados encontrados.

Tabela 12 - Valores de energia de ativação ( $E_a$ ) para os métodos de FWO, KAS e Starink

$\alpha$	FWO		KAS		Starink	
	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
0,05	0,9940	170,29	0,9925	160,79	0,9926	161,52
0,1	0,9938	177,20	0,9924	168,15	0,9925	168,88
0,15	0,9957	180,81	0,9947	171,97	0,9948	172,69
0,2	0,9965	184,99	0,9957	176,36	0,9957	177,10
0,25	0,9967	185,70	0,996	177,10	0,9960	177,82
0,3	0,9965	185,52	0,9947	176,91	0,9958	177,63
0,35	0,9957	187,78	0,9957	179,27	0,9948	179,99
0,4	0,9954	190,95	0,9945	182,58	0,9945	183,31
0,45	0,9935	192,68	0,9921	184,37	0,9922	185,10
0,5	0,9939	195,75	0,9926	187,58	0,9927	188,31
0,55	0,9934	197,28	0,9920	189,15	0,9921	189,88
0,6	0,9947	198,10	0,9936	190,00	0,9937	190,73
0,65	0,9965	198,14	0,9958	190,01	0,9958	190,75
0,7	0,9974	199,47	0,9969	191,37	0,9969	192,11
0,75	0,9986	204,38	0,0083	196,51	0,9983	197,24
0,8	0,9977	214,70	0,9972	207,33	0,9972	208,07
0,85	0,9912	260,40	0,9899	255,32	0,9900	256,06
0,9	0,9437	507,45	0,9398	515,02	0,9400	515,76
Média	0,9925		0,9914		0,9914	

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 13 - Energia de ativação em função da conversão dos métodos integrais



Fonte: Autoria própria (2021).

Na faixa de conversão de 0,90 a 0,95, ocorreu um aumento considerável nos valores de  $E_a$  para todos os métodos, sendo este comportamento reportado em outros estudos para diferentes biomassas (BRACHI et al., 2015). Esse aumento da  $E_a$  ao fim processo de conversão do sólido é associada à necessidade de usar uma alta quantidade de energia para quebrar as ligações

estáveis de C-C do *biochar*, mudando o mecanismo de decomposição do processo pirolítico (VYAZOVKIN, 2011). Em conversões elevadas, é possível que ocorra majoritariamente a decomposição da lignina.

Pode-se observar por meio da Tabela 13, onde estão apresentados valores de  $E_a$  para diferentes tipos de biomassas, que a biomassa de casca de arroz estudada por Braz (2014) obteve valores próximos aos da biomassa de casca de pinhão, sendo de 188-276 kJ mol<sup>-1</sup> para o método de KAS e 183-377 kJ mol<sup>-1</sup> para o método de Friedman. Já comparando os valores com as biomassas mais utilizadas na geração de energia, como o bagaço de cana de açúcar (FWO = 152,80-167,29 kJ mol<sup>-1</sup> e KAS = 151,74-67,19 kJ mol<sup>-1</sup>) estudado por Silva et. al (2017) e a serragem de pinus (KAS = 159-201 kJ mol<sup>-1</sup> e Friedman = 159-212 kJ mol<sup>-1</sup>) estudada por Braz (2014), a biomassa de CP apresentou um valor de  $E_a$  superior.

A partir dos resultados da literatura da biomassa de casca de pinhão, os valores de  $E_a$  para pirólise sob uma abordagem multicomponente foram como seguem (ALVES et al., 2019):

- Hemicelulose (com temperaturas de pico variando entre 278-303 °C): 178,84 kJ mol<sup>-1</sup>, 178,78 kJ mol<sup>-1</sup> e 179,30 kJ mol<sup>-1</sup> para os modelos de FWO, KAS e Starink, respectivamente;
- Celulose (com temperaturas de pico variando entre 312-337 °C): 200,31 kJ mol<sup>-1</sup>, 200,80 kJ mol<sup>-1</sup>, 201,36 kJ mol<sup>-1</sup> para os modelos de FWO, KAS e Starink, respectivamente;
- Lignina (com temperaturas de pico variando entre 450-475 °C): 305,50 kJ mol<sup>-1</sup>, 309,16 kJ mol<sup>-1</sup> e 309,90 kJ mol<sup>-1</sup> para os modelos de FWO, KAS e Starink, respectivamente.

Para o presente estudo foram avaliadas por meio da primeira derivada dos dados termogravimétricos (DTG) as temperaturas de pico variando entre 200-270 °C para hemicelulose, 320-350 °C para celulose e acima de 400 °C para lignina, para as quatro razões de aquecimento (Tabela 11), o que se aproxima dos dados encontrados por Alves et al. (2019). Neste caso, é possível afirmar que os componentes majoritários da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) estão se decompondo nas mesmas faixas de temperatura, como pode ser observado na Figura 9.



Ainda, pode-se analisar na Tabela 13 que os valores de energia de ativação encontrados para a biomassa de CP são muito próximos aos calculados por Alves et al. (2019). Logo, para as conversões mais baixas (menores de 30%, aproximadamente) tem-se os valores de energia de ativação associados à decomposição da hemicelulose. Para conversões maiores, ocorre o aumento das energias de ativação, com valores associados à decomposição da celulose e da lignina. E, a partir de 80%, ocorre somente a decomposição da lignina, com valores de  $E_a$  bem elevados e comparáveis aos encontrados por Alves et al. (2019).

Tabela 13 - Energia de ativação da CP e para diferentes tipos de biomassa

Biomassa	Faixa de T (°C)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) (Método cinético)	Referência
Casca de pinhão	180 - 420	170,29 – 260,40 (FWO) 160,79 – 255,32 (KAS) 161,52 – 256,06 (STK)	
Bagaço de cana de açúcar	150 - 450	152,80 – 167,29 (FWO) 151,74 – 167,19 (KAS)	(SILVA <i>et al.</i> , 2020)
Serragem de Pinus	170 - 418	159-201 (KAS) 159 – 212 (Friedman)	(BRAZ, 2014)
Casca de arroz	170 - 401	169-258 (KAS) 177-332 (Friedman)	(BRAZ, 2014)
Madeira de reflorestamento	150 - 450	132,83 – 147,84 (FWO) 132,83 – 145,24 (KAS) 133,13 – 145,53 (STK)	(SILVA <i>et al.</i> , 2018)
Casca de pinhão Análise multicomponentes	Temperatura ambiente até 850 °C	Hemicelulose: 178,84 (FWO); 178,78 (KAS); 179,30 (STK) Celulose: 200,31 (FWO); 200,80 (KAS); 201,36 (STK) Lignina: 305,50 (FWO); 309,16 (KAS); 309,90 (STK)	(ALVES <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autoria própria (2021).

Para o processo de pirólise são desejados valores de  $E_a$  menores, pois este parâmetro está relacionado com a quantidade mínima de energia gasta para a reação ocorrer. Entretanto, deve ser levado em consideração o rendimento final de compostos líquidos e gasosos que possuam características de combustível.

Por meio da Tabela 13, é possível observar que o modelo integral FWO é um dos métodos mais utilizados para avaliação cinética da pirólise para diferentes tipos de biomassa. Isso pode ser explicado pela simplicidade das

resoluções das equações, podendo ser usado *softwares* mais simples, como o Microsoft Excel®.

### 5.3.2 Estimativa do fator pré-exponencial usando o Método de Kissinger

Usando o Método de Kissinger, o valor médio do fator pré-exponencial ( $A$ ) de  $3,30 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$  foi obtido para pirólise da casca de pinhão. Na Tabela 14 estão apresentados os valores de  $A$  encontrados para cada razão de aquecimento. Este resultado está de acordo com os relatados por Alves et. al (2019), que mostraram valores do fator pré-exponencial para a pirólise da casca de pinhão variando de  $6,10 \times 10^{16}$  até  $1,19 \times 10^{24} \text{ min}^{-1}$  e superior ao encontrado para a casca de cacau de  $2,56 \times 10^{11}$  a  $8,66 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$  (MUMBACH *et al.*, 2020) A ordem de magnitude do fator pré-exponencial pode caracterizar o tipo de química da reação: (i) via de reação de superfície ( $A < 10^9 \text{ min}^{-1}$ ); e (ii) via de reação química mais simples ( $A \geq 10^9 \text{ min}^{-1}$ ) (BADSHAH et al. 2021). Assim, nas condições aplicadas neste estudo, pirólise da casca de pinhão é compatível com uma via de reação química mais simples.

Tabela 14 – Valores do fator pré-exponencial ( $A$ ) para as razões de aquecimento de 5, 15, 25 e 40 °C

$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	$E_a$ médio (Método KAS)	$T_m$ (°C)	$T_m$ (K)	$A$
5	205,54	321,81	594,96	3,89E+17
15	205,54	338,83	611,98	3,47E+17
25	205,54	347,34	620,49	3,23E+17
40	205,54	357,73	630,88	2,60E+17
	<b>Média</b>			<b>3,30E+17</b>

Fonte: Autoria própria (2021).

## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, a casca de pinhão foi avaliada por meio das suas características físico-químicas e estruturais e pelo processo de pirólise via análise termogravimétrica para sua avaliação cinética. A casca de pinhão apresentou um bom teor de voláteis, de 71,98%, indicando sua facilidade para entrar em ignição. Ainda, apresentou um elevado teor de carbono fixo, contribuindo para uma alta eficiência no processo de queima desta biomassa. Seu baixo teor de cinzas e as baixas quantidades de nitrogênio e enxofre, mostram que este combustível tem baixa tendência de liberar poluentes, motivando futuros estudos. Como exemplo, pode-se citar o estudo da pirólise da CP em um reator de pirólise em escala de bancada visando a produção e caracterização dos produtos de pirólise (*biochar*, bio-óleo e gases não condensáveis) e, a aplicação do *biochar* da CP em remoção de poluentes como adsorvente de baixo custo. O poder calorífico da CP foi encontrado como sendo  $20,68 \pm 1,08 \text{ MJ Kg}^{-1}$ , confirmando o grande potencial energético para aproveitamento desta biomassa em processos térmicos de conversão de energia. A partir da pirólise da biomassa foi possível identificar os picos de perda de massa relativos aos principais componentes (hemicelulose, celulose e lignina), que auxilia a compreender o comportamento da biomassa em um reator térmico. Por fim, pela análise cinética foram encontrados valores de energia de ativação entre  $170,29\text{-}260,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $160,79\text{-}255,32 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $161,52\text{-}256,06 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os métodos de FWO, KAS e Starink, respectivamente, apresentando coeficiente de correlação ( $R^2$ ) superior a 0,99 para a faixa de conversão de 0,05 a 0,90. Com base na ordem de magnitude do fator pré-exponencial, infere-se que a pirólise da casca de pinhão ocorre na forma de uma reação com química mais simples. Em conclusão, as descobertas científicas obtidas neste estudo fornecem subsídio para o uso da casca de pinhão (resíduo alimentício) como uma potencial matéria-prima na geração de bioenergia.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, J. L. F. et al. Cinética da pirólise e da combustão da palha de milho via análise termogravimétrica. **Anais do II CONEPETRO**, n. January, 2017.
- ALVES, J. L. F. et al. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 168–183, 2019.
- ASTM E698-18: Kinetic parameters for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/ Wall/Ozawa method. In: Annual Book of ASTM Standards. ASTM International, West Conshohocken, 2018, pp 1–9. [https://doi.org/ 10.1520/E0698-18](https://doi.org/10.1520/E0698-18)
- ASTM E873-82: *Standard Test Method for Bulk Density of Densified Particulate Biomass Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2013.
- BADSHAH, S. L. et al. Pyrolysis of the freshwater macroalgae *Spirogyra crassa*: Evaluating its bioenergy potential using kinetic triplet and thermodynamic parameters. **Renewable Energy**, v. 179, p. 1169–1178, 2021.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. 2ª. ed. Burlington: Academic Press, p. 365, 2013
- BENEVIDES, L. C. Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatização. p. 79, 2015.
- BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial como biomassa na geração de energia. **Ciencia y Engenharia/ Science and Engineering Journal**, v. 17, p. 27–32, 2008.
- BRACHI, P. *et al.* Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 147–154, 2015.
- BRAND, M. A. Qualidade Da Biomassa Florestal Para O Uso Na Geração De Energia Em Função Da Estocagem. p. 170, 2007.
- BRAZ, C. E. M. Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia. **Unesp**, p. 116, 2014.
- BRIDGWATER, T. Effect of phytate and storage conditions on the development of the ‘ hard-to-cook ’. **Journal of the science of food and agriculture**, n. June, p. 1755–1768, 2006.
- CARDOSO, B. M. Uso da Biomassa como Alternativa Energética. p. 112, 2012.

CASAGRANDE, E.; VIEIRA, C. Semente da fartura. Disponível em: [http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc\\_pinhao/index.html](http://www.clicrbs.com.br/sites/swf/dc_pinhao/index.html) . Acesso em: 20 maio. 2020

CEN/TS 14774-1:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Methods for determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method (English Version). August, 2004

CEN/TS 14775:2004. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of ash content (English Version). August, 2004.

CEN/TS 15148:2005. European Committee for Standardization. Solid biofuels - Method for the determination of the content of volatile matter (English Version). December, 2005

CHEVARRIA, D. G. A Inclusão da Sustentabilidade na Agenda Energética Brasileira. p. 1–16, 2012.

CIAMPI, G. J. DOS S. **Desenvolvimento de um calorímetro para a determinação do conteúdo energético de combustíveis sólidos**, 1992.

CIESLINSKI, J. **ESTUDO DA EMISSÃO E DO CONTROLE DOS GASES E PARTICULADOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE BIOMASSA Guaratinguetá.**

CONSUEGRA, A. D. S. A. CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE LARANJA E SERRAGEM DE MADEIRA COM CO<sub>2</sub>. v. 26, n. 4, p. 1–37, 2013.

CORDERO, T. et al. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel*, v. 80, n. 11, p. 1567–1571, 2001

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa no Brasil e no mundo. **Biomassa para energia**, p. 1–29, 2008.

DE SOUZA, M. M. et al. **Estimativa de poder calorífico e caracterização para uso energético de resíduos da colheita e do processamento de Pinus taeda**

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219–230, 2004.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica.**

DHYANI, V.; BHASKAR, T. Kinetic Analysis of Biomass Pyrolysis. In: KHANAL, T. B. et al. (Eds.). **Waste Biorefinery**. Ed. Elsevier, 2018. p. 39–83.

DOMENICO, M. DI. **GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL BRASILEIRO NA PRESENÇA DE ORTOSSILICATO DE LÍTIO VISANDO A PRODUÇÃO**

**AUMENTADA DE HIDROGÊNIO.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2013.

DOMENICO, M. D. et al. **Produção de gás de síntese a partir da gaseificação de biomassas residuais.** Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

DOYLE. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. **Applied Polymer Science**, v. VI, n. 24, p. 639–642, 1962.

FAO. Desperdício de alimentos tem consequências no clima, na água, na terra e na biodiversidade. Disponível em: <<http://www.fao.org.br/daccatb.asp>>. Acesso em: 15 de agosto de 2020.

FARIAS, F. O. M. **Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético.** Universidade Estadual de Campinas, 2012.

FERREIRA, N. DE L. **PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO.** Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 6, p. 487–523, 1966. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.6028/jres.070A.043>>. Acesso em: 5 de outubro de 2020.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** Tradução de Verônica Calado e Evaristo C Biscaia. 4<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FROELICH, P. L.; MOURA, A. B. D., Carvão vegetal: Propriedades físico-químicas e principais aplicações. **Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, 2014.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.

GÍRIO, F. M., FONSECA, C., CARVALHEIRO, F., DUARTE, L. C., MARQUES, S., & BOGEL-ŁUKASIK, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource technology**, 101(13), 4775-4800

GOMÉZ, E. O.; *et al.* Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: **ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL**, 3., 2000, Campinas, 2003. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=MSC000000022000000200020&lng=en&nrm=iso](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022000000200020&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 08 de julho 2020.

GUERRERO, M. R. B. et al. Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16619–16627, 2014.

GUERRIERO, G., HAUSMAN, J. F., STRAUSS, J., ERTAN, H., & SIDDIQUI, K. S. (2016). Lignocellulosic biomass: Biosynthesis, degradation, and industrial utilization. *Engineering in Life Sciences*, 16(1), 1-16.

GUIFFO CARDONA, L. M. 1990-. Estudo da cinética e entalpia de reação de decomposição térmica da cana-energia *Saccharum spontaneum* Linnaeus. 2015.

HATAKEYAMA, H., & HATAKEYAMA, T. (2009). Lignin structure, properties, and applications. In *Biopolymers* (pp. 1-63). Springer Berlin Heidelberg.

KLAUTAU, J. **ANÁLISE EXPERIMENTAL DE UMA FORNALHA A LENHA DE FLUXO CO- CORRENTE PARA SECAGEM DE GRÃOS.**

KUKRETY, A., SINGH, R. K., SINGH, P., & RAY, S. S. (2017). Comprehension on the Synthesis of Carboxymethylcellulose (CMC) Utilizing Various Cellulose Rich Waste Biomass Resources. *Waste and Biomass Valorization*, 1-9.

LAIDLER, K. J. The development of the Arrhenius equation. **Journal of Chemical Education**, v. 61, p. 494-498, 1984.

LIMA, E. C. et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1-2, p. 211-220, 2007.

LIMA, M. D. J. **PIRÓLISE DA CASCA DE CAFÉ: ESTUDO CINÉTICO E DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS.** Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

MAJUMDER, A. K. et al. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal. **Fuel**, v. 87, n. 13-14, p. 3077-3081, 2008.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. Towards sewage ludge based biofuels via thermochemical conversion – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2566-2582, 2012.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MENDELEEV, D. **Sochineniya (Collection of Works)**, Moscow: Akad. Nauk SSSR, 1949.

MIRANDA, I. C. DE. Estudo Dos Parâmetros Cinéticos De Decomposição Térmica De Resíduos Lignocelulósicos E Caracterização Por Ta, Ftir E Edxf. p. 336, 2013.

MORAES, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. Campina Grande: **Embrapa Algodão**, 2010.

MUMBACH, G. D. et al. Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential:

evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

NAGATANI, T. et al. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and inlens system. *Scanning Microsc.*, v.11, p.901-909, 1987.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>>. Acesso em: 5 de agosto de 2020.

PAPARI, S., HAWBOLDT K. A review on the pyrolysis of wood y biomass to bio-oil:Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v.52, p.1580-1595, 2015.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield - A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570–579, 2014.

PEDROZA, M. M. Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 210 f. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

PEREIRA, E. I. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES UTILIZANDO FeCl<sub>3</sub> COMO AGENTE ATIVANTE. p. 90, 2010.

PÉREZ, J. F.; MELGAR, A.; BENJUMEA, P. N. Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study. **Fuel**, v. 96, p. 487–496, 2012.

PROTÁSIO T. de P. et al. Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels, *BioResources* (2013).

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 862–868, 2015.

RIEGEL, I. et al. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA PIRÓLISE DA ACÁCIA-NEGRA ( *Acacia mearnsii* de Wild .) CULTIVADA NO RIO GRANDE DO SUL , BRASIL 1 THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF THE PYROLYSIS OF *Acacia mearnsii* de Wild . HARVESTED IN RIO GRANDE DO SUL , BRAZIL. 2008.

RODRIGUES, L. D. **Contribuições para o estudo da pirólise da casca de**



**eucalipto** Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

SANTOS, N. A. DO V. Pirólise Rápida De Coprodutos Do Processo Produtivo Do Biodiesel : Efeito Das Condições De Pirólise E Caracterização Dos Produtos. **Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras**, p. 161, 2013.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, v. 28, n. 5, p. 499–507, 2005

SHENG, C; AZEVEDO, J. L. T.; *Proc. Combust. Inst.* 2002, 29,407.

SILVA, J. C. G. DA. **Estudo DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2017.

SILVA, J. C. G. DA et al. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, v. 72, p. 265–273, 2018.

SILVA J.C. G. DA et al. Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 137 (2019) 1635–1643. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08048-4>.

SILVA, J. C. G. DA et al. Single-step and multi-step thermokinetic study – Deconvolution method as a simple pathway for describe properly the biomass pyrolysis for energy conversion. **Energy Conversion and Management**, v. 209, n. March, p. 112653, 2020.

SOARES, D. et al. Gaseificação de serragem de madeira com vapor de água: estudo cinético. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 119–124, 2016.

SMETS, K. et al. Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 289–297, 2014.

STARINK, M. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim Acta* 404:163–176; 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8)

TAVARES, P. T. CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA CAJUCULTURA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO EM PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA. 2016. Dissertação de Mestrado (Renováveis, mestrado na área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, 2016.

VIRMOND, E. et al. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**, v. 32, n. 10, p. 1952–1961, 2012.

VYAZOVKIN, S. **Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Process**. Springer, 2015.

WANG, C. et al. A review of conversion of lignocellulose biomass to liquid transport fuels by integrated refining strategies. **Fuel Processing Technology**, v. 208, n. May, p. 106485, 2020.

YANG, H. P., YAN, R., AND CHEN, H. P. "In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin". *Energy and Fuels*, v. 20, 388-393, 2006.

ZANATTA, E. R. **Estudo cinético da pirólise das biomassas: bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2012.