

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA AKEMI MIZOBATA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE E DA
COMBUSTÃO DA CASCA DE PINHÃO VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

ANDRESSA AKEMI MIZOBATA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE E DA
COMBUSTÃO DA CASCA DE PINHÃO VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

**Characterization and thermogravimetric study of pyrolysis and combustion of
pine-fruit shell for energy use**

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: Michele Di Domenico.

FRANCISCO BELTRÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANDRESSA AKEMI MIZOBATA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DA PIRÓLISE E DA
COMBUSTÃO DA CASCA DE PINHÃO VISANDO SEU APROVEITAMENTO
ENERGÉTICO**

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: 07/dezembro/2022

Michele Di Domenico

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

Luciane Batistella

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa

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

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir estar vivendo essa conquista, e por ter colocado pessoas incríveis na minha vida que foram essenciais ao longo desta caminhada.

Agradeço aos meus pais, Sônia e Rubens, que sempre foram minha fonte de inspiração, sempre me apoiaram e nunca mediram esforços para que eu pudesse terminar esta graduação. Sem eles, eu jamais teria chegado até aqui. Amo vocês incondicionalmente!

Agradeço também aos meus irmãos e amigos, por sempre me ouvirem, e por terem me dado força quando eu mais precisei. Seria muito difícil vencer esse desafio sem o apoio de vocês!

Agradeço ao meu namorado, Jonathan, por toda paciência, amor, carinho e companheirismo durante essa trajetória. Sem você, esse caminho teria sido bem mais árduo!

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Michele Di Domenico por todos os ensinamentos, pelo suporte, confiança e por todas as palavras de motivação que me fizeram persistir durante todo esse período de Iniciação Científica e TCC. Você foi essencial para a realização de cada etapa deste trabalho, e eu não poderia ter tido uma orientadora melhor!

Agradeço as professoras Juliana e Luciane, por terem aceitado compor a minha banca, e por todas as colaborações.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Com o aumento acelerado da demanda de energia, e a predominância de combustíveis fósseis não renováveis na matriz, biomassas têm sido estudadas para atender à essa demanda, produzindo mais energia com menor impacto ambiental. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o potencial energético de uma amostra da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) com partículas menores que 300 µm, por meio de análises de caracterização físico-química, tais como densidade aparente, análise imediata, análise elementar e poder calorífico superior, e por meio análises termogravimétricas em atmosfera inerte e oxidante, utilizando as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min, desde a temperatura ambiente até 900 °C. A casca de pinhão se revelou como uma biomassa de baixo custo para seu armazenamento, manuseio e transporte, através da densidade aparente relativamente alta ($333,12 \pm 7,55 \text{ kg/m}^3$). Os baixos teores de umidade (8,16%), cinzas (1,18%), nitrogênio (0,76%) e enxofre (nulo), e alto teor de matéria volátil (66,10%), mostraram-se desejáveis para geração de bioenergia a partir de processos de conversão termoquímica. O poder calorífico superior obtido experimentalmente foi de 16,79 MJ/kg, comprovando o potencial da casca de pinhão como biocombustível. Também, a partir do diagrama de Van Krevelen (razões atômicas molares H/C em função de O/C), foi possível comparar o conteúdo energético do resíduo estudado com outras biomassas e carvões minerais disponíveis na literatura. A partir das curvas de termogravimetria e sua derivada, foi possível identificar as perdas de massa e as faixas de temperatura de degradação dos componentes majoritários da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), e também foram determinadas as temperaturas características do processo de combustão da casca de pinhão. Ainda, foi possível comparar os processos de pirólise e combustão, e avaliar as melhores condições de aproveitamento da biomassa. Concluiu-se que a casca de pinhão possui um grande potencial energético, podendo ser empregada como fonte alternativa e renovável na geração de bioenergia, através de processos de conversão termoquímicos de pirólise e de combustão.

Palavras-chave: energia renovável; caracterização físico-química; pirólise; combustão; casca de pinhão.

ABSTRACT

With the accelerated increase in energy demand, and the predominance of non-renewable fossil fuels in the matrix, biomass has been studied to meet this demand, producing more energy with less environmental impact. In this context, the objective of this work was to investigate the energy potential of a pine nut shell sample (*Araucaria angustifolia*) with particles smaller than 300 μm , through physical-chemical analysis, such as apparent density, proximate analysis, elemental analysis, and higher calorific value, and through thermogravimetric analyzes in an inert and oxidizing atmosphere, using heating rates of 10, 15, 25 and 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, from room temperature up to 900 $^{\circ}\text{C}$. Pine nut shell proved to be a low-cost biomass for storage, handling, and transport, through its relatively high apparent density ($333.12 \pm 7.55 \text{ kg}/\text{m}^3$). Low constants of moisture (8.16%), ash (1.18%), nitrogen (0.76%) and sulfur (null), and high volatile matter content (66.10%), were desirable for generating bioenergy from thermochemical conversion processes. The high heating value obtained experimentally was 16.79 MJ/kg, proving the potential of the pine nut shell as a biofuel. Also, from the Van Krevelen diagram (atomic molar ratios H/C as a function of O/C), it was possible to compare the energy content of the residue studied with other biomasses and mineral coals available in the literature. From the thermogravimetry curves and their derivative, it was possible to identify the mass losses and the temperature ranges of degradation of the major components of the biomass (hemicellulose, cellulose and lignin), and the characteristic temperatures of the pine nut shell combustion process were also determined. Furthermore, it was possible to compare the processes of pyrolysis and combustion, and to evaluate the best conditions for using biomass. It was concluded that the pine nut shell has a great energy potential and can be used as an alternative and renewable source in the generation of bioenergy, through thermochemical conversion processes of pyrolysis and combustion.

Keywords: renewable energy; physicochemical characterization; pyrolysis; combustion; pine nut shell.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz energética brasileira	15
Figura 2 – Sementes da <i>Araucaria angustifolia</i> (pinhão).....	16
Figura 3 - Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa	17
Figura 4 – Curvas de (A) TG e (B) DTG da biomassa residual de sementes de açaí em diferentes taxas de aquecimento e em atmosfera inerte de N ₂	22
Figura 5 – Curvas de TG e DTG do bagaço da cana-de-açúcar em atmosfera oxidante de ar sintético	23
Figura 6 – Diagrama de Van Krevelen	32
Figura 7 – Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera inerte para diferentes razões de aquecimento	34
Figura 8 - Perda de massa da casca de pinhão em atmosfera inerte para a razão de aquecimento de 15 °C/min	36
Figura 9 – Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera oxidante para diferentes razões de aquecimento	39
Figura 10 - Perda de massa da casca de pinhão em atmosfera oxidante para a razão de aquecimento de 15 °C/min	41
Figura 11 – Temperaturas características da combustão	43
Figura 12 - Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera inerte e oxidante para a razão de aquecimento de 15 °C/min.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados dos ensaios, média e desvio padrão da densidade aparente da casca de pinhão	29
Tabela 2 – Resultados da análise imediata da casca de pinhão e de outras biomassas da literatura	30
Tabela 3 – Resultado da análise elementar e das razões atômicas molares H/C e O/C da casca de pinhão, de outras biomassas, de alguns carvões e do antracito, obtidos da literatura	31
Tabela 4 - Resultado do poder calorífico superior da casca de pinhão e de outras biomassas da literatura	33
Tabela 5 – Perdas de massa durante a pirólise da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min	35
Tabela 6 – Perdas de massa durante a combustão da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min	40
Tabela 7 – Temperaturas características da combustão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IEA	<i>International Energy Agency</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Termogravimetria derivada
TG	Termogravimetria
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
d_{ap}	Densidade aparente
ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
U	Umidade
MV	Matéria volátil
b.s.	Base seca
Cz	Cinzas
CF	Carbono fixo
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
LABBIM	Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa
UEPA	Universidade Estadual do Pará
PA	Pará
NBR	Normas Brasileiras
T_i	Temperatura inicial
T_p	Temperatura de pico
T_f	Temperatura final
T_{ig}	Temperatura de ignição
T_{ppo}	Temperatura de pico da pirólise oxidativa
T_{pc}	Temperatura de pico da combustão
T_B	Temperatura de <i>Burnout</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

CO ₂	Dióxido de carbono
C	Carbono
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
H ₂ O	Água
CO	Monóxido de carbono
CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₂ H ₄	Etileno
N	Nitrogênio
S	Enxofre
°C	Graus Celsius
h	Hora
µm	Micrometro
mL	Mililitro
g	Gramas
min	Minutos
mg	Miligramas
O ₂	Gás oxigênio
kg	Quilogramas
m ³	Metro cúbico
MJ	Megajoule

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos Específicos	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	Matriz Energética	14
3.2	Biomassa	15
3.2.1	Casca de Pinhão	16
3.3	Rotas de Conversão da Biomassa	16
3.3.1	Pirólise	17
3.3.2	Combustão	19
3.4	Efeito das Propriedades da Biomassa na Termoconversão	20
3.5	Análise Termogravimétrica	21
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	24
4.1	Preparação da Amostra	24
4.2	Caracterização da Biomassa	24
4.2.1	Densidade Aparente	24
4.2.2	Análise Imediata	25
4.2.3	Análise Elementar	26
4.2.4	Poder Calorífico	27
4.3	Análise Termogravimétrica	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	Caracterização da Biomassa	29
5.1.1	Densidade Aparente	29
5.1.2	Análise Imediata	29
5.1.3	Análise Elementar	31
5.1.4	Poder Calorífico	33
5.2	Análise Termogravimétrica	33
5.2.1	Pirólise	33
5.2.2	Combustão	38
5.2.3	Comparação entre os processos	44
6	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A energia está diretamente ligada ao desenvolvimento da civilização desde os primórdios, quando o fogo foi descoberto pelo homem e começou a ser utilizado para os mais diversos fins (CARDOSO, 2012). A partir da metade do século XX, o desenvolvimento das indústrias e o rápido crescimento da população global, acarretaram em um aumento rigoroso da demanda de energia e o risco de esgotamento dos recursos finitos. Segundo o *World Energy Outlook 2021* (IEA, 2021), a população pode ter um aumento de até 2,2 bilhões de pessoas até o ano de 2050. Além disso, a queima de combustíveis fósseis é a principal responsável pela poluição do meio ambiente através das emissões de CO₂, que em 2021, atingiu o nível anual equivalente a 36,3 gigatoneladas.

Atualmente, as fontes de energia não renováveis permanecem dominando a matriz energética, e, no caso do Brasil, representam 51,6% da oferta interna de energia (EPE, 2021). Contudo, fontes alternativas e renováveis têm sido estudadas para diversificar a matriz e atender ao aumento da demanda, produzindo mais energia com menor impacto ambiental (BRAZ, 2014; BOREL, 2018).

A biomassa é uma fonte promissora para substituir os combustíveis não renováveis e suprir a crescente demanda de energia, a fim de alcançar um desenvolvimento sustentável. O interesse na sua utilização tem se destacado devido sua disponibilidade, baixo custo, e além de ser uma fonte renovável, a biomassa possui o ciclo do carbono neutro e teores de nitrogênio e enxofre muito menores, comparada aos combustíveis fósseis, emitindo menos gases poluidores ao meio ambiente (BRAZ, 2014; JESUS *et al.*, 2019; HU e GHOLIZADEH, 2019; GARBA, 2020).

Existem diversos tipos de biomassas com potencial de uso em processos para geração de energia renovável. Entre estas, as biomassas residuais de origem lignocelulósica se destacam. A semente da *Araucaria angustifolia*, conhecida como pinhão, é utilizada para fins alimentícios, e sua casca é geralmente descartada sem valor comercial. Por isso, a utilização desta biomassa em processos termoquímicos agregaria valor à ela, além de reduzir a quantidade de resíduos que seriam descartados ao meio ambiente (ALVES *et al.*, 2019; GUARINO *et al.*, 2021).

A conversão da biomassa pode ser realizada através de diversas rotas. A conversão termoquímica da biomassa ocorre em altas temperaturas, e envolve

processos como a pirólise e a combustão, que geram uma gama de produtos de valor agregado, com alta densidade energética, além de energia em forma de calor (JESUS *et al.*, 2019; ALMEIDA, 2020). A pirólise acontece na ausência ou em quantidades muito baixas de oxigênio e é caracterizada pela degradação térmica da biomassa formando um produto com diversas aplicações: um gás, um líquido (bioóleo) e um sólido (*biochar*) (BASU, 2013; TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016; BRASIL *et al.*, 2021). Já a combustão acontece na presença de oxigênio, e é caracterizada pela queima completa da biomassa, transformando a energia química armazenada em seu interior em calor (TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016).

Estudos cinéticos de pirólise e combustão de diferentes tipos de biomassas têm sido feitos nos últimos anos com o objetivo de avaliar o potencial destas na geração de energia e produtos de alto valor agregado. A cinética destes processos pode ser estudada em laboratório, utilizando um equipamento conhecido por analisador termogravimétrico. A termogravimetria avalia a perda de massa da biomassa em diferentes ambientes (inerte para pirólise e oxidante para combustão), em função da temperatura e/ou tempo, gerando dados importantes referentes à decomposição dos componentes da biomassa, tais como as temperaturas iniciais e finais dos processos, além das faixas de temperaturas em que cada constituinte é degradado (LOPES, 2016; MARCHESE, 2019; SILVA, 2020).

O tema deste trabalho está delimitado à caracterização da casca de pinhão bem como ao estudo da termogravimetria da pirólise e da combustão deste resíduo, de forma a determinar seu potencial energético e as melhores condições de aproveitamento desta biomassa. Para tanto, serão determinadas as propriedades da biomassa por meio das seguintes análises de caracterização: análise imediata, densidade aparente, análise elementar e poder calorífico. O estudo da termogravimetria dos processos de pirólise e combustão será feito a partir de experimentos em analisador termogravimétrico, em quatro razões de aquecimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial energético e a melhor rota de aproveitamento da casca de pinhão a partir de sua caracterização físico-química e de estudos termogravimétricos de pirólise e combustão.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar as propriedades da casca de pinhão através da densidade aparente, análise imediata (umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas), análise elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre), diagrama de Van Krevelen, poder calorífico superior;
- Realizar a pirólise e a combustão não isotérmica da casca de pinhão em analisador termogravimétrico nas razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min;
- Determinar as temperaturas características da combustão (ignição, pico e *Burnout*);
- Avaliar o aproveitamento da biomassa nos processos térmicos de conversão de pirólise e combustão de acordo com os dados de caracterização e termogravimetria.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Matriz Energética

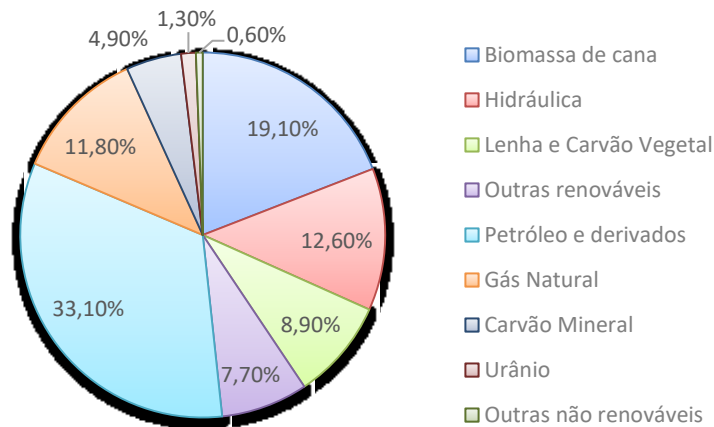
Com o constante desenvolvimento tecnológico e industrial, a sociedade torna-se cada vez mais dependente da energia, e, essa crescente demanda ocasiona o aumento de emissões dos gases do efeito estufa, e o agravamento do aquecimento global (IEA, 2021).

Uma revisão global de energia para as emissões de gás carbônico (CO₂) em 2021 feita pela *International Energy Agency* (IEA), mostrou uma redução de 5,1% das emissões de CO₂ no ano de 2020 em comparação com 2019, em decorrência da Covid-19. Apesar do avanço reportado, 2021 não só reverteu o quadro favorável de 2020, como ultrapassou as emissões globais do período que antecedeu a pandemia.

De acordo com dados apresentados no *World Energy Outlook 2021*, o cenário em que o mundo se encontra atualmente está muito distante do “*Net Zero Emissions by 2050 Scenario (NZE)*” da IEA, que visa a estabilização no aumento das temperaturas globais em 1,5°C até 2050, além de outros objetivos sustentáveis relacionados à energia (IEA, 2021).

O mundo possui uma matriz energética quase que em sua totalidade não-renovável, com apenas 13,8% da participação de fontes renováveis. Por outro lado, o Relatório de Síntese do Balanço Energético Nacional 2021 – ano base 2020, aponta o Brasil como um país de referência, com um aumento de 2,3% na participação de renováveis na sua matriz energética em 2020, totalizando 48,4%. Esse aumento se deve principalmente ao avanço da oferta de biomassa da cana-de-açúcar e do biodiesel, ao acréscimo das fontes eólicas e solar na geração de energia elétrica e à redução da oferta das fontes não renováveis (EPE, 2021).

Segundo o Balanço Energético Nacional (EPE, 2021) mais recente, na parcela que compõe as fontes renováveis do país, encontram-se em destaque a biomassa da cana-de-açúcar (19,1%), seguida da hidráulica (12,6%), lenha e carvão vegetal (8,9%) e outras renováveis que incluem lixo, biodiesel, eólica, outras biomassas, solar, biogás e gás industrial de carvão vegetal (7,7%) (Figura 1).

Figura 1 - Matriz energética brasileira

Fonte: Adaptado de EPE (2021)

3.2 Biomassa

Segundo o Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2007), biomassa é toda matéria advinda de vegetais lenhosos, não-lenhosos, e resíduos orgânicos (agrícolas, urbanos e industriais), que contém energia acumulada em seu interior, e possui destaque entre as energias alternativas renováveis e limpas, com relação a sua natureza e tecnologias de conversão, com rotas e produtos diversificados.

Assim como os combustíveis fósseis, a queima da biomassa também libera dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, porém, a energia acumulada em seu interior é proveniente direta ou indiretamente dos gases absorvidos durante o processo de fotossíntese. Nesse sentido, o balanço de emissões para este combustível torna-se nulo (BASU, 2013).

As biomassas lignocelulósicas são aquelas de origem vegetal que são compostas, principalmente, por celulose, hemicelulose, lignina e menores quantidades de extrativos. As proporções e composições desses componentes variam de acordo com a origem da biomassa, influenciando também na reatividade desta (SILVA, 2020). Segundo Nakema (2021), esses materiais lignocelulósicos tem ganhado espaço em áreas de pesquisas e estão sendo valorizados para a produção de produtos químicos e biocombustíveis.

3.2.1 Casca de Pinhão

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore conífera abundante no Brasil, ocorrendo predominantemente nas regiões Sul e Sudeste. Sua semente, conhecida como pinhão (Figura 2), é normalmente consumida cozida ou assada, e também pode ser incluída em algumas receitas de farofas, bolos, biscoitos e pães. A casca de pinhão representa cerca de 22% do peso total da semente e não é comestível; por isso, acaba sendo descartada ao meio ambiente, sem valor comercial (ALVES *et al.*, 2019; GUARINO *et al.*, 2021). Segundo dados do IBGE (2021), cerca de 12485 toneladas de pinhão foram produzidas no Brasil no ano de 2021, correspondendo a aproximadamente 2747 toneladas de casca de pinhão, o que torna ainda mais evidente a necessidade da busca por uma destinação adequada desses resíduos gerados.

Assim como outras biomassas, a casca de pinhão é um material orgânico, composto basicamente por oxigênio, hidrogênio, e uma grande parcela de carbono, com potencial para a queima e geração de bioenergia a partir de processos de termoconversão, tornando cada vez mais relevante os estudos para o seu aproveitamento energético (BASU, 2013; ALVES *et al.*, 2019).

Figura 2 – Sementes da *Araucaria angustifolia* (pinhão)



Fonte: G1 (2022)

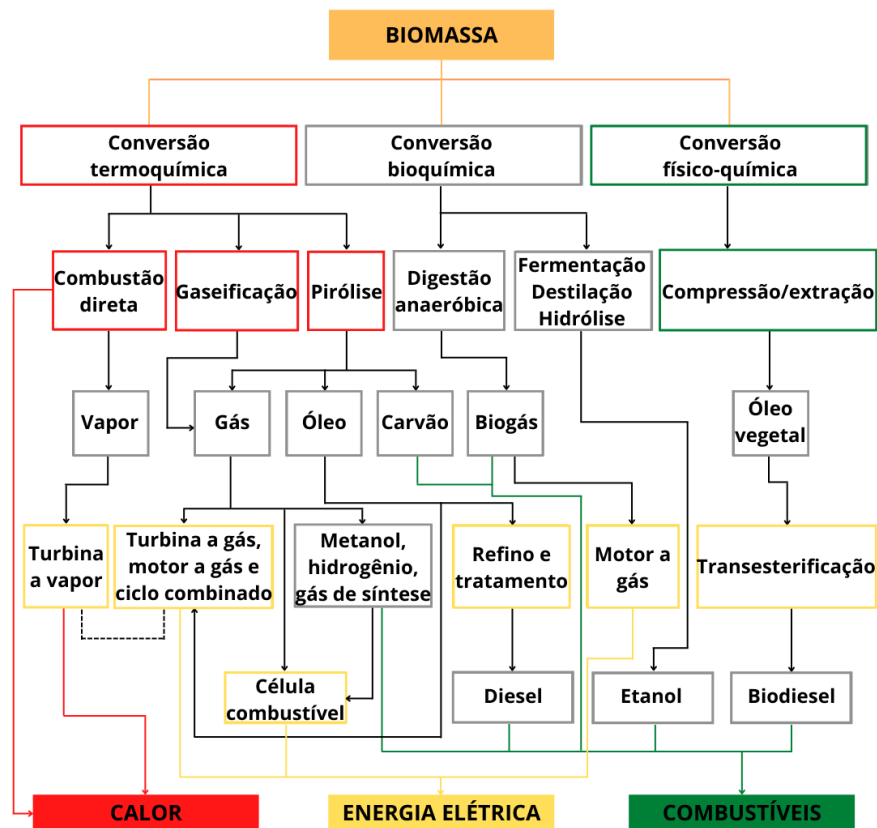
3.3 Rotas de Conversão da Biomassa

A conversão da biomassa em produtos com finalidades energéticas pode ser feita por diversas rotas tecnológicas, mostradas na Figura 3. A escolha apropriada da

rota depende de fatores que incluem a qualidade e quantidade de matéria-prima, o produto final de interesse, a economia do processo e questões ambientais (GARBA, 2020).

Dentre as rotas tecnológicas apresentadas na Figura 3, é possível observar que a conversão termoquímica é a única capaz de gerar calor, energia elétrica e combustíveis ao mesmo tempo. Esta é caracterizada pela transformação da biomassa através da aplicação de altas temperaturas, e se destaca por conciliar processos com baixo impacto ambiental e os diversos ramos de aplicações de produtos (BRAZ, 2014; BRASIL *et al.*, 2021). Sendo assim, o presente trabalho é focado nesta rota, mais especificamente, nos processos de pirólise e combustão.

Figura 3 - Rotas tecnológicas de conversão energética da biomassa

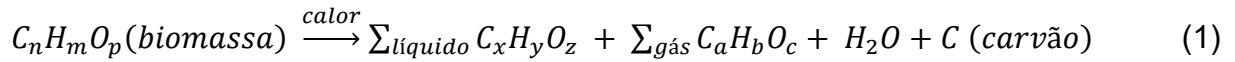


Fonte: Adaptado de Brasil (2007)

3.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo de decomposição térmica dos componentes químicos da biomassa, envolvendo diferentes reações, nas quais ocorrem a quebra

de moléculas complexas em outras menores e mais simples de líquido (bio-óleo), gás e sólido (carvão vegetal), sendo representada de forma genérica, pela Equação 1 (BASU, 2013; TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016):



As propriedades físicas e químicas dos produtos gerados podem variar, dependendo do tipo de biomassa e condições do processo (HU e GHOLIZADEH, 2019).

O produto líquido (bio-óleo) é um fluido escuro, que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos complexos, e grandes porcentagens de oxigênio e água. É um dos produtos mais desejados da pirólise, devido ao seu alto valor calorífico, facilidade de armazenamento e transporte, e suas variadas aplicações que incluem o seu emprego direto como biocombustível em caldeiras, fornos, motores e turbinas, além da possibilidade de convertê-lo em produtos químicos (MIRANDA, 2011; SANTOS, 2011; BASU, 2013; ALMEIDA, 2020).

O produto gasoso é dividido em gases condensáveis e não condensáveis. Os gases condensáveis são formados por moléculas mais pesadas, que ao serem arrefecidas, se condensam em bio-óleo, aumentando o rendimento do líquido. Os gases não condensáveis são formados por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄) entre outros gases de baixo peso molecular, que podem ser aplicados como combustíveis de uso imediato na geração de calor e eletricidade, assim como, reutilizados no próprio processo de pirólise para aquecer (SANTOS, 2011; BASU, 2013; ALMEIDA, 2020).

O produto sólido (carvão vegetal), também conhecido como *biochar*, é composto majoritariamente por carbono, e apresenta grandes vantagens quando comparado ao carvão mineral, por não possuir chumbo, enxofre e mercúrio em sua composição, e por conter um baixo teor de cinzas. Este produto pode ser aplicado em diversas áreas, de modo a ser bem aproveitado em processos de adsorção (como adsorvente de poluentes), como biocombustível, adubo, ou até mesmo como matéria-prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão (MIRANDA, 2011; ALMEIDA, 2020).

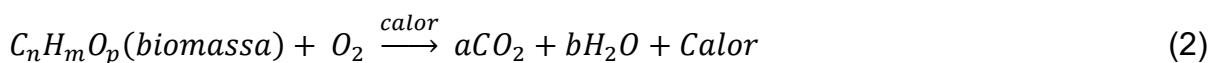
A pirólise acontece na ausência ou em quantidades muito baixas de oxigênio,

podendo ser realizada sob vácuo ou em atmosfera de nitrogênio, hélio ou hidrogênio, sendo que, para esta última, o processo é denominado hidropirólise (SINGH *et al.*, 2016).

A vantagem do processo de pirólise é a flexibilidade quanto ao tipo de matéria-prima e a ampla faixa de operação, que pode ser ajustada de acordo com os resultados desejados, uma vez que os rendimentos dos produtos são influenciados pelo tipo de biomassa, tamanho de partícula, pré-tratamento da matéria-prima, temperatura final, pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência, tipo de reator e presença de catalisador (TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016; JESUS *et al.*, 2020). Essa ampla faixa de operação também abre portas para vários tipos de pirólise que, conforme a literatura, é normalmente classificada como lenta, rápida e intermediária, com base em sua razão de aquecimento. A pirólise lenta é caracterizada por uma menor taxa de aquecimento e maior tempo de residência, favorecendo a formação de carvão (*biochar*). A pirólise rápida ocorre em altas taxas de aquecimento, menor tempo de residência, e favorece a formação de bio-óleo. Já a pirólise intermediária, como o próprio nome já diz, é definida por condições que ficam entre a pirólise lenta e rápida, resultando em produtos com proporções equilibradas entre sólido e líquido (TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016; JESUS *et al.*, 2020).

3.3.2 Combustão

A combustão é o processo termoquímico mais comum e amplamente utilizado desde os primórdios. Trata-se de transferências de calor e massa em reações químicas exotérmicas, nas quais, a queima de um combustível na presença de oxigênio libera grandes quantidades de energia em forma de calor, além de produzir dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros gases, dependendo da composição elementar da biomassa e dos parâmetros utilizados no processo (LOPES, 2016; TAVARES, 2016; BRASIL *et al.*, 2021). A combustão da biomassa pode ser representada de forma geral pela Equação 2:



O processo de combustão é utilizado em meios de transporte, aquecimento

doméstico, cocção de alimentos, e também pode ser aplicado em processos industriais como fonte de energia para caldeiras, geradores e turbinas (BASU, 2013; LIRA, SILVA e ANDERSEN, 2014).

Dentre os parâmetros que influenciam a combustão, estão as propriedades físicas e químicas do combustível, além das variáveis de processo, tais como a taxa de aquecimento, o fluxo de ar, tempo de residência e a temperatura média do reator (TAVARES, 2016). Para alcançar uma combustão completa com todos os elementos da biomassa totalmente oxidados, faz-se necessário uma temperatura alta o bastante para que a ignição e continuação da queima seja possível; uma quantidade adequada tanto de ar, quanto de combustível, a fim de evitar a redução da eficiência do processo e a formação de gases poluentes com fuligens; e um tempo de residência suficiente para a ocorrência das reações (FLORIANI, 2007; FRANCISCO, 2012).

3.4 Efeito das Propriedades da Biomassa na Termoconversão

As propriedades físico-químicas da biomassa interferem efetivamente nos processos de pirólise e combustão. Por essa razão, a caracterização da biomassa é indispensável para prever seu potencial energético e desempenho como matéria-prima, além de tornar possível a avaliação do papel de cada componente na decomposição térmica (LOPES, 2016; TRIPATHI, SAHU e GANESAN, 2016; SILVA, 2020). Algumas das principais análises utilizadas para caracterizar uma biomassa incluem a densidade aparente, a análise imediata, a análise elementar e o poder calorífico.

A densidade aparente está associada à quantidade de massa da amostra que um determinado volume comporta (BASU, 2013). Quanto maior for seu valor, menores serão os custos de manuseio, armazenamento e transporte do combustível (TAVARES, 2016).

A análise imediata determina a porcentagem em massa de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo presentes na biomassa (BASU, 2013). Um teor de umidade alto não é favorável para a conversão termoquímica, pois exige um maior gasto energético, reduzindo a eficiência do processo (ALMEIDA, 2020; BRASIL *et al.*, 2021). Alto teor de cinzas também não é atrativo para a aplicação nesses processos de termoconversão, podendo causar problemas na ignição e incrustações no reator, refletindo em uma maior demanda de manutenções, e custos de produção (LOPES,

2016; TAVARES, 2016). A matéria volátil representa a quantidade de compostos a serem devolatilizados de uma biomassa, sendo inversamente proporcional à temperatura de ignição (quanto maior a quantidade de matéria volátil, mais reativa é a biomassa, possuindo facilidade para entrar em ignição) e diretamente proporcional à velocidade de reação (TAVARES, 2016; SILVA, 2017). O teor de carbono fixo está ligado à quantidade de produto carbonizado formado após a devolatilização da matéria-prima. Ele é consumido de maneira mais lenta durante a reação, e seu alto teor indica um alto poder calorífico nos produtos gerados (TAVARES, 2016; BORÉL, 2018).

A análise elementar determina a porcentagem em massa de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) que constituem a biomassa (SILVA, 2017). As quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio devem ser avaliadas em conjunto, através das razões O/C e H/C, que mensuram a quantidade de energia liberada pela quebra de ligações. Esses parâmetros são determinantes para o cálculo do poder calorífico do combustível, sendo que, maiores teores de C e H contribuem positivamente, e grandes quantidades de O contribuem de forma negativa (TAVARES, 2016; BORÉL, 2018; ALMEIDA, 2020). Altos teores de nitrogênio e enxofre são desfavoráveis, podendo resultar em altas emissões de gases poluentes derivados desses elementos, prejudicando o meio ambiente (TAVARES, 2016).

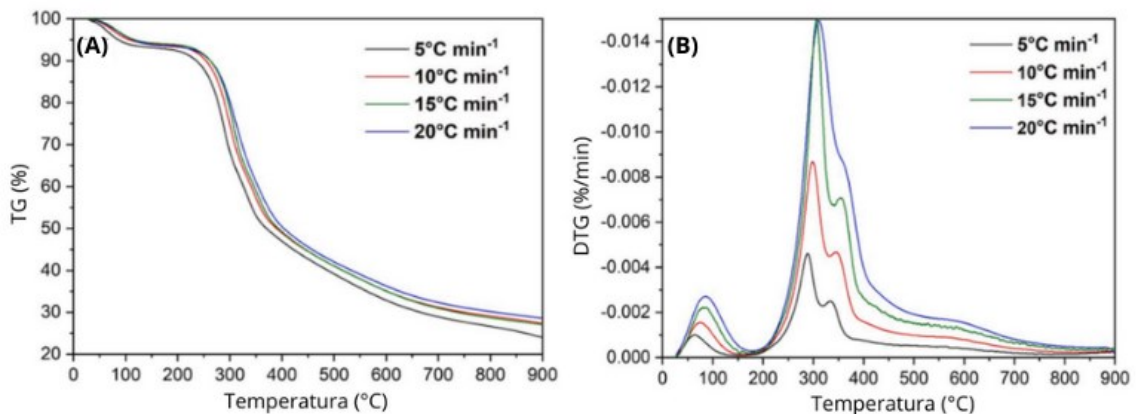
O poder calorífico determina a quantidade de energia liberada durante a queima de um combustível (SILVA, 2020), portanto, valores maiores representam um potencial energético maior. O poder calorífico superior (PCS) representa a quantidade total de energia eventualmente recuperada, considerando a energia utilizada na evaporação da umidade da biomassa (no processo de secagem), enquanto o poder calorífico inferior (PCI) desconta essa quantidade (TAVARES, 2016; SILVA, 2017).

3.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica comumente utilizada em laboratório para avaliar a decomposição térmica das biomassas. A curva obtida por meio desta análise descreve a perda de massa da amostra em função da temperatura (sob condições não-isotérmicas) ou em função do tempo (sob condições isotérmicas), em um ambiente com temperatura e atmosfera controlada (RIBEIRO, 2017; MARCHESE, 2019). A termogravimetria derivada (DTG) corresponde à derivada

primeira da termogravimetria (TG) e é utilizada para detecção das temperaturas iniciais e finais dos processos que não são nitidamente visíveis nas curvas de TG (SILVA, 2020). Essas análises permitem definir a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição dos componentes do combustível. Nas curvas de TG e DTG da pirólise, exemplificadas respectivamente na Figura 4-A e na Figura 4-B, pode-se identificar a presença de vários picos relacionados aos componentes lignocelulósicos da biomassa, como extrativos, hemicelulose, celulose e lignina.

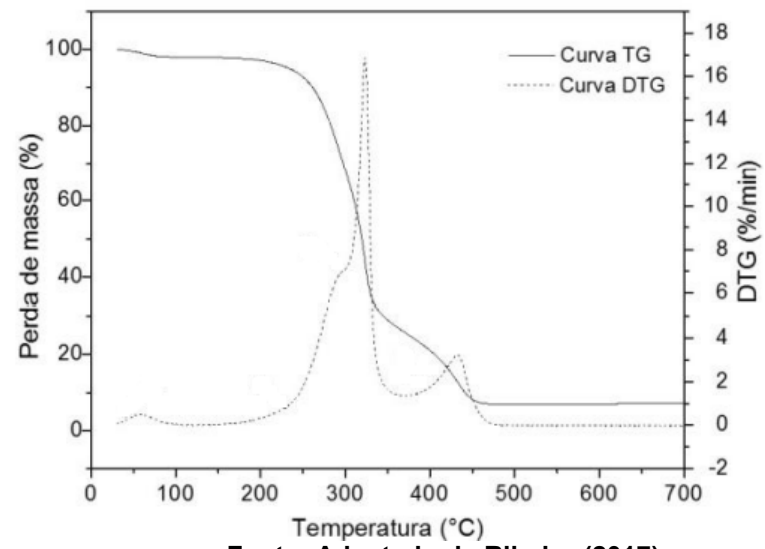
Figura 4 – Curvas de (A) TG e (B) DTG da biomassa residual de sementes de açaí em diferentes taxas de aquecimento e em atmosfera inerte de N₂



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2020)

Ainda, a partir das curvas de TG/DTG da combustão (Figura 5) é possível determinar as temperaturas características deste processo, tais como a temperatura de pico da pirólise oxidativa e da combustão, temperatura de ignição e temperatura de *Burnout*. As temperaturas de pico da pirólise oxidativa e da combustão, são as temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima em cada um desses eventos, e está relacionada com a combustibilidade e reatividade da biomassa; a de ignição é a temperatura mínima necessária para iniciar a queima espontânea do combustível e está associada à segurança de armazenagem da matéria-prima, e a de *Burnout* é a temperatura final do processo, quando o combustível foi totalmente consumido. Essas temperaturas são fundamentais para avaliar, de fato, o potencial da biomassa, e dimensionar um equipamento de combustão para aplicação industrial desse combustível (LOPES, 2016; TAVARES, 2016; RIBEIRO, 2017; SILVA, 2020).

Figura 5 – Curvas de TG e DTG do bagaço da cana-de-açúcar em atmosfera oxidante de ar sintético



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2017)

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Preparação da Amostra

A casca de pinhão foi obtida no comércio local da cidade de Francisco Beltrão, no estado do Paraná, após o pinhão ser cozido e separado de sua semente. A preparação da amostra foi feita no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR, Campus Francisco Beltrão por Ribeiro (2021) da seguinte forma: a biomassa foi seca em estufa com temperatura controlada de 105 °C durante 24 h. Em seguida, foi moída em moinho analítico (Quimis, Brasil), peneirada para obter um tamanho de partícula menor que 300 µm em peneiras granulométricas da série Tyler, e, posteriormente, foi armazenada em recipiente vedado para evitar sua oxidação ou incorporação de umidade do ar ambiente até o seu uso.

4.2 Caracterização da Biomassa

Para estudar o potencial da casca de pinhão como biocombustível, algumas características físico-químicas foram avaliadas, sendo: densidade aparente, análise imediata, análise elementar e poder calorífico superior.

4.2.1 Densidade Aparente

A densidade aparente (d_{ap}) foi determinada no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR Campus Francisco Beltrão, de acordo com a norma ASTM E873- 82 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019), em quintuplicata, utilizando uma proveta graduada de 5 mL e uma balança analítica. Esta análise foi realizada por meio da pesagem da amostra contida em 1 mL da proveta, e, posteriormente, pelo cálculo da relação massa/volume, de acordo com a Equação 3.

$$d_{ap} = \frac{m_2 - m_1}{V_p} \quad (3)$$

onde m_1 é a massa da proveta vazia, m_2 é a massa da proveta vazia somada à amostra, e V_p é o volume da proveta.

4.2.2 Análise Imediata

A análise imediata foi realizada previamente por Ribeiro (2021) no Laboratório de Engenharia Bioquímica da UTFPR Campus Francisco Beltrão, em um forno mufla (Zezimaq, Brasil) e em triplicata para cada variável. A determinação do teor de umidade (U) seguiu a norma CEN/TS 14774-1, na qual um cadinho de cerâmica contendo 1 g de amostra foi colocado em um forno mufla a 105°C durante 2 h. Em seguida, o cadinho com a amostra foi armazenado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, e, logo depois, foi pesado. O mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes, deixando a amostra no forno mufla durante 1 h em cada caso, até sua secagem completa. Por fim, foi realizado o cálculo do teor de U por meio da Equação 4 (CEN/TS, 2004).

$$U(\%) = \frac{m_2 - (m_3 - m_1)}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

onde m_1 é a massa do cadinho vazio, m_2 é a massa da amostra úmida e m_3 é a massa do cadinho vazio somada à massa final da amostra seca.

A determinação do teor de matéria volátil (MV) seguiu a norma CEN/TS 15148, na qual um cadinho de cerâmica com a amostra seca, ou seja, em base seca (b.s.), foi tampado e colocado em um forno mufla a 900 °C durante 7 min. Seguidamente, o cadinho com a amostra foi armazenado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, e pesado. Por último, o cálculo foi realizado a partir da perda de massa da amostra após descontar a perda de massa devido à umidade, conforme a Equação 5 (CENT/TS, 2005).

$$MV(\%, b. s.) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (5)$$

onde m_1 é a massa do cadinho vazio com tampa, m_2 é a massa do cadinho vazio com tampa somada à amostra antes do aquecimento, e m_3 é a massa do cadinho vazio com tampa somada à amostra depois do aquecimento.

A determinação do teor de cinzas (Cz) seguiu a norma CEN/TS 14775, na qual um cadinho de cerâmica com a amostra seca foi colocado em um forno mufla a 550°C durante 4 h. Depois, esse cadinho contendo a amostra foi transferido para um

dessecador para esfriar até a temperatura ambiente, e, posteriormente, foi pesado. O mesmo procedimento foi repetido, deixando a amostra no forno mufla por 30 min, até a variação da massa ser menor que 0,1 mg, para não haver dúvida quanto à incineração completa da amostra. Por fim, foi realizado o cálculo do teor de Cz conforme a Equação 6 (CENT/TS, 2004).

$$Cz(\%, b. s.) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (6)$$

onde m_1 é a massa do cadinho vazio, m_2 é a massa do cadinho vazio somado à amostra inicial, e m_3 é a massa do cadinho vazio somado às cinzas.

O teor de carbono fixo (CF) foi calculado através da diminuição dos teores encontrados de matéria volátil e cinzas (todos em b.s.) do total (100% em massa), conforme a Equação 7.

$$CF(\%, b. s.) = 100 - (MV(\%) + Cz(\%)) \quad (7)$$

4.2.3 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada em um analisador elementar da marca Fision Instruments, modelo EA118, na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e em duplicata. O procedimento é baseado no método quantitativo de combustão dinâmica flash (combustão dinâmica instantânea), no qual a amostra é mantida em um recipiente de estanho que é introduzido em um reator vertical mantido a 1020 °C, e purgada com um fluxo contínuo de hélio. Em seguida, o fluxo de hélio é enriquecido com oxigênio puro, oxidando completamente a amostra. Os gases resultantes são então direcionados para uma coluna cromatográfica, onde os elementos são identificados e quantificados. Após a determinação de C, H, N e S, o teor de O foi calculado através da diminuição dos teores encontrados (contemplando as cinzas) do total (100% em massa), conforme a Equação 8.

$$O(\%) = 100 - (C(\%) + H(\%) + N(\%) + S(\%) + Cz(\%)) \quad (8)$$

Depois de obter os resultados da análise elementar, o diagrama de Van Krevelen foi construído a partir da razão atômica molar H/C em função de O/C, para posterior comparação entre os dados obtidos, com os disponíveis na literatura.

4.2.4 Poder Calorífico

O poder calorífico superior (PCS) foi encontrado experimentalmente utilizando uma bomba calorimétrica da marca IKA, modelo C1 RC2 Basic, no Laboratório de Bioprodutos e Energia da Biomassa (LABBIM) da Universidade Estadual do Pará (UEPA) – Unidade de Marabá – PA, seguindo a norma NBR 11956/90. A análise foi realizada mediante a combustão total de aproximadamente 0,5 g de amostra na presença de O₂ em alta pressão e em uma câmara isolada do ambiente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1990).

4.3 Análise Termogravimétrica

As análises de pirólise e de combustão da casca de pinhão foram realizadas no Laboratório Multiusuário Central de Análises da UTFPR Campus Pato Branco, utilizando um Analisador Termogravimétrico (TGA-DTA-DSC) da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas ao aquecimento desde a temperatura ambiente até 900 °C, em 4 razões de aquecimento (10 °C·min⁻¹; 15 °C·min⁻¹; 25 °C·min⁻¹ e 40 °C·min⁻¹). A pirólise foi conduzida em atmosfera inerte de N₂ (fluxo de 100 mL·min⁻¹) e pressão atmosférica (1,0 atm). Já a combustão foi conduzida em atmosfera oxidante de ar sintético, para um mesmo fluxo e pressão (ALVES et al., 2019; ALVES et al., 2022; MUMBACH et al., 2022). Todos os experimentos foram feitos em duplicata, porém, observou-se que as curvas geradas foram iguais, eliminando a necessidade da verificação de possíveis erros. As curvas de TG/DTG (termogravimetria e sua derivada) foram elaboradas, gerando dados referentes à decomposição dos componentes majoritários da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina), tais como as temperaturas iniciais e finais dos processos, além das faixas de temperaturas em que cada constituinte é degradado. Ainda, foram encontradas as temperaturas características da combustão (pico, ignição e *Burnout*).

As temperaturas de pico foram encontrada no *Software TA Universal Analysis*,

obtendo o valor da temperatura onde a taxa de perda de massa é máxima na pirólise oxidativa e na combustão, em cada razão de aquecimento. Já as temperaturas de ignição e *Burnout* foram obtidas através dos dados de DTG importados em tabelas no *Excel*, selecionando a temperatura em que a taxa de perda de massa passou a ser maior que 1 %/min, após o pico de perda de umidade, e menor que 1 %/min, passado os eventos de combustão (WANG *et al.*, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da Biomassa

5.1.1 Densidade Aparente

Na Tabela 1 estão expostos os dados obtidos em cada ensaio, assim como a média e o desvio padrão da densidade aparente da casca de pinhão. Como pode-se observar, a biomassa estudada obteve uma densidade aparente de 333,12 kg/m³, que apesar de ser um valor abaixo daquele encontrado para a casca de castanha do pará (420,27 kg/m³) (AGUIAR, 2022), está acima do valor de 178,67 kg/m³ da madeira de paricá (AGUIAR, 2022), e também, acima de 168,90 kg/m³ para o bagaço da cana-de-açúcar (SILVA *et al.*, 2019). Dessa forma, a densidade aparente da casca de pinhão se mostrou maior que a de uma biomassa convencionalmente utilizada em processos térmicos de conversão, indicando menores custos com manuseio, armazenamento e transporte, visto que um determinado volume comportaria maior quantidade desta biomassa, quando comparado com o bagaço da cana-de-açúcar ou com a madeira de paricá.

Tabela 1 – Dados dos ensaios, média e desvio padrão da densidade aparente da casca de pinhão

Ensaio	Massa (kg)	Volume (m ³)	Densidade aparente (kg/m ³)
1	3,34x10 ⁻⁰⁴	1,00x10 ⁻⁰⁶	334,00
2	3,23x10 ⁻⁰⁴	1,00x10 ⁻⁰⁶	323,30
3	3,27x10 ⁻⁰⁴	1,00x10 ⁻⁰⁶	326,70
4	3,45x10 ⁻⁰⁴	1,00x10 ⁻⁰⁶	344,60
5	3,37x10 ⁻⁰⁴	1,00x10 ⁻⁰⁶	337,00
Média ± Desvio padrão			333,12 ± 7,55

Fonte: Autoria própria (2022)

5.1.2 Análise Imediata

Os resultados da análise imediata da casca de pinhão obtidos por Ribeiro (2021) encontram-se na Tabela 2, juntamente com os resultados de outras biomassas da literatura.

Tabela 2 – Resultados da análise imediata da casca de pinhão e de outras biomassas da literatura

Biomassa	Umidade (%)	Matéria Volátil (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)	Referência
Casca de pinhão	8,16	66,10	24,56	1,18	RIBEIRO, 2021
Casca de pinhão	4,97	68,47	25,34	1,22	ALVES <i>et al.</i> , 2019
Bagaço da cana-de-açúcar	8,40	77,80	7,60	6,20	SILVA <i>et al.</i> , 2019
Madeira de paricá	4,75	79,17	13,90	2,17	AGUIAR, 2022
Casca de castanha do pará	8,12	62,01	27,54	2,33	AGUIAR, 2022

Fonte: Autoria própria (2022)

Através da Tabela 2 é possível perceber que o teor de umidade obtido para a casca de pinhão foi semelhante aos teores obtidos para o bagaço da cana-de-açúcar e da casca de castanha do pará. Segundo Almeida (2020), esse valor é recomendado para o emprego da biomassa em processos termoquímicos, pois sendo menor que 10%, não exigem gastos energéticos extras para a evaporação da umidade, e nem reduz a eficiência do processo.

Dentre as biomassas da literatura apresentadas na Tabela 2, a casca de pinhão obteve um menor teor de cinzas, o que é uma vantagem, pois assim como o teor de umidade, as cinzas não são desejáveis para uma biomassa que será aplicada em processos termoquímicos. Quanto menor o valor das cinzas, melhor, evitando-se problemas na ignição e maiores custos de produção decorrentes da demanda de manutenções por problemas de incrustações no reator.

O teor de matéria volátil foi semelhante aos das outras biomassas expostas na Tabela 2 (relativamente alto), indicando uma alta reatividade da biomassa, e consequente facilidade para entrar em ignição.

O teor de carbono fixo da biomassa estudada ficou próximo ao valor obtido por Alves *et al.* (2019) também para um resíduo de casca de pinhão, e maior que os valores obtidos para o bagaço da cana-de-açúcar e para a madeira de paricá. Este resultado representa um maior rendimento de produto carbonizado formado após a devolatilização da matéria-prima, o que indica uma melhor aplicabilidade da biomassa estudada quando o produto sólido é o mais desejado (como em processos de gaseificação).

5.1.3 Análise Elementar

Na Tabela 3 estão expostos os teores de C, H, O, N e S obtidos na análise elementar da casca de pinhão e de outras amostras da literatura, assim como as razões atômicas molares H/C e O/C que foram utilizadas para a construção do diagrama de Van Krevelen.

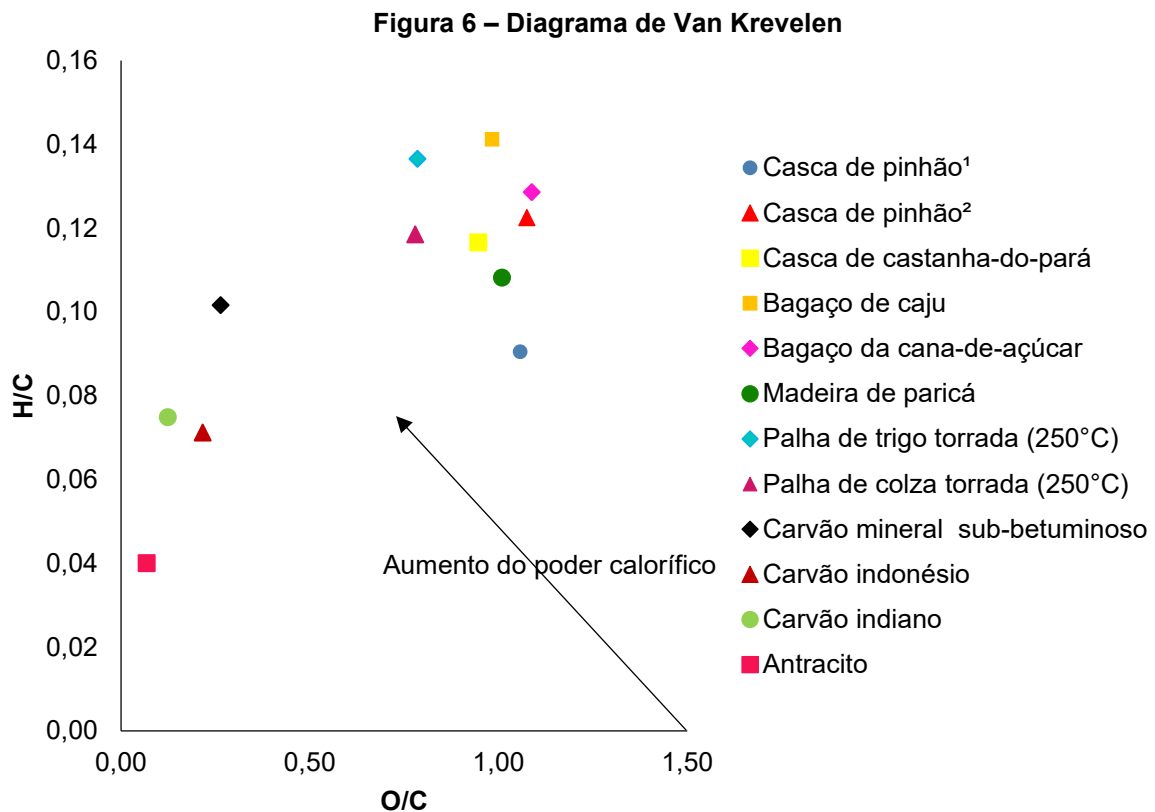
Tabela 3 – Resultado da análise elementar e das razões atômicas molares H/C e O/C da casca de pinhão, de outras biomassas, de alguns carvões e do antracito, obtidos da literatura

Biomassa	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C	Referência
Casca de pinhão ¹	45,61	4,13	0,76	-	48,22	0,09	1,06	Autoria própria, 2022
Casca de pinhão ²	44,63	5,47	0,51	0,12	48	0,12	1,08	ALVES <i>et al.</i> , 2019
Casca de castanha-do-pará	46,84	5,46	0,82	-	44,34	0,12	0,95	AGUIAR, 2022
Bagaço de caju	44,89	6,34	2,76	<0,01	44,16	0,14	0,98	ALVES <i>et al.</i> , 2020b
Bagaço da cana-de-açúcar	42,47	5,46	0,00	-	46,23	0,13	1,09	SILVA <i>et al.</i> , 2019
Madeira de paricá	45,93	4,97	0,50	0,00	46,38	0,11	1,01	AGUIAR, 2022
Palha de trigo torrada (250°C)	48,49	6,62	0,00	0,00	38,11	0,14	0,79	BARTA-RAJNAI <i>et al.</i> , 2016
Palha de colza torrada (250°C)	48,86	5,79	0,00	0,00	38,09	0,12	0,78	BARTA-RAJNAI <i>et al.</i> , 2016
Carvão mineral sub-betuminoso	37,40	3,80	0,70	2,70	9,90	0,10	0,26	DOMENICO <i>et al.</i> , 2019
Carvão indonésio	75,47	5,37	1,10	0,00	16,40	0,07	0,22	MUTHURAMAN, NAMIOKA e YOSHIKAWA, 2010
Carvão indiano	44,50	3,33	1,02	0,00	5,55	0,07	0,12	MUTHURAMAN, NAMIOKA e YOSHIKAWA, 2010
Antracito	72,49	2,90	0,94	0,39	4,96	0,04	0,07	DUAN <i>et al.</i> , 2016

Fonte: Autoria própria (2022)

De modo geral, ao analisar a Tabela 3, pode-se afirmar que os teores encontrados na análise elementar para a casca de pinhão foram semelhantes aos de outras biomassas da literatura. O baixo teor de nitrogênio e o valor nulo de enxofre indicam que a casca de pinhão é uma biomassa apropriada para ser aplicada na produção de biocombustíveis, uma vez que a formação de compostos derivados desses elementos pode causar a corrosão dos equipamentos e prejudicar o meio ambiente através das emissões de gases poluentes. Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, através das razões atômicas molares O/C e H/C, mensuram a quantidade de energia liberada pela quebra de ligações, sendo que, quanto menor a razão O/C,

maior a energia contida na biomassa. Isso ocorre, pois apesar do oxigênio ser um elemento importante para a combustão, desfavorece o poder calorífico superior por necessitar de mais energia para a quebra de suas ligações. O contrário acontece para a razão H/C, pois quanto maior essa relação, mais energia a biomassa terá disponível. No diagrama de Van Krevelen (Figura 6) é possível verificar melhor a energia contida na casca de pinhão, e compará-la com outras biomassas, com o antracito e com alguns tipos de carvões.



Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando o diagrama de Van Krevelen (Figura 6), é possível notar que a casca de pinhão se encontra na região típica de biomassas, mas apresentou uma razão O/C relativamente alta, e uma razão H/C abaixo das outras biomassas, revelando que, dentre essas, espera-se que a casca de pinhão possua menor poder calorífico superior. Por outro lado, quando comparada ao antracito e a alguns tipos de carvões, a maior razão H/C da casca de pinhão pode indicar menores emissões de gás carbônico e maior eficiência energética em sua combustão.

5.1.4 Poder Calorífico

Na Tabela 4 estão expostos os valores de poder calorífico superior obtido para a casca de pinhão, de outras biomassas e de carvões obtidos na literatura, a fim de comparação.

Tabela 4 – Resultado do poder calorífico superior da casca de pinhão e de outras biomassas da literatura

Biomassa	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Fonte
Casca de pinhão	16,79	Autoria própria, 2022
Casca de pinhão	17,04	ALVES <i>et al.</i> , 2019
Casca de castanha do pará	17,14	AGUIAR, 2022
Bagaço de caju	16,53	ALVES <i>et al.</i> , 2020b
Bagaço de cana-de-açúcar	19,3	SILVA <i>et al.</i> , 2019
Madeira de paricá	17,57	AGUIAR, 2022

Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando a Tabela 4, pode-se perceber que, de fato, o poder calorífico superior da casca de pinhão foi um dos mais baixos dentre os outros resíduos comparados, contudo, foi um valor muito próximo a eles, sendo bom para uma biomassa. Vale ressaltar que, apesar da casca de pinhão ter ficado abaixo de todas as biomassas no diagrama de Van Krevelen, ela apresentou um PCS acima do bagaço de caju, o que pode estar associado ao menor teor de cinzas, quando comparada a este resíduo, revelando que não há apenas um fator, mas um conjunto de fatores que influenciam no potencial energético da biomassa. A baixa presença de cinzas contribui para a diminuição de resíduo gerado ao final de um processo de gaseificação ou combustão.

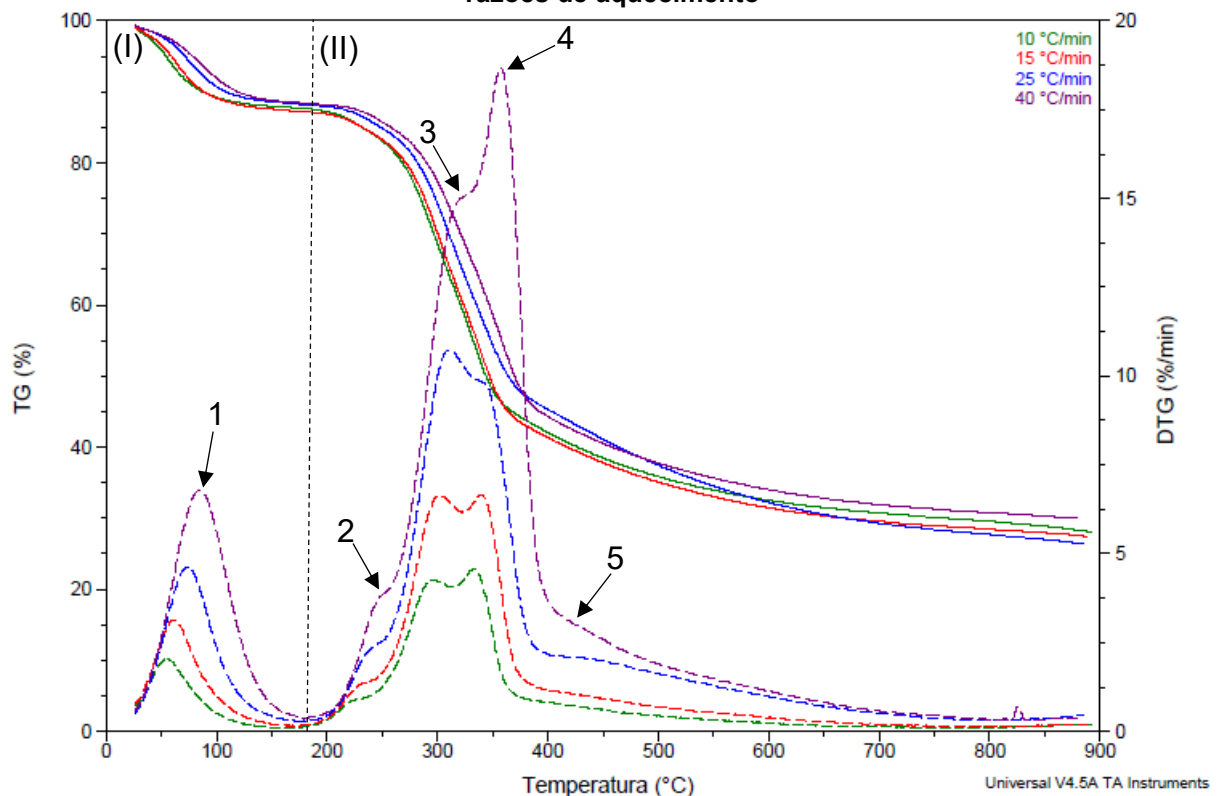
5.2 Análise Termogravimétrica

5.2.1 Pirólise

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas obtidas na análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera inerte, da perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura, pelo *Software TA Universal Analysis*, para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. De maneira geral, a decomposição da biomassa pode ser

dividida em dois eventos principais: a secagem (I) e devolatização (II). O primeiro evento envolve o pico 1 das curvas de DTG, e está relacionado à evaporação da umidade residual na biomassa. Já o segundo evento, que é a pirólise propriamente dita, caracterizada pela quebra de ligações químicas dos compostos da biomassa (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina), inclui o restante dos picos, os ombros e as caudas encontradas nas curvas de DTG (BORÉL, 2018).

Figura 7 – Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera inerte para diferentes razões de aquecimento



Fonte: Autoria própria (2022)

Ao comparar as curvas, nota-se que, à medida em que se aumenta a razão de aquecimento, ocorre um pequeno deslocamento dos picos de DTG para a direita, elevando as temperaturas de decomposição da biomassa. A necessidade de uma temperatura menor para menores razões de aquecimento pode ser explicada pelo maior tempo de residência que possibilita o aquecimento uniforme das partículas do sólido. Observa-se ainda, que os picos de perda de massa (DTG) aumentam conforme aumenta a razão de aquecimento, elevando a taxa de perda de massa por tempo, devido à melhor transferência de calor entre as moléculas, facilitada pela maior disponibilidade de energia térmica.

Na Tabela 5 encontram-se os dados referentes à perda de massa para as quatro razões de aquecimento estudadas, dentre eles, a temperatura inicial (T_i), a temperatura de pico (T_p), a temperatura final (T_f), a taxa máxima de perda de massa, e a porcentagem de perda de massa correspondente a cada pico, ombro, ou cauda.

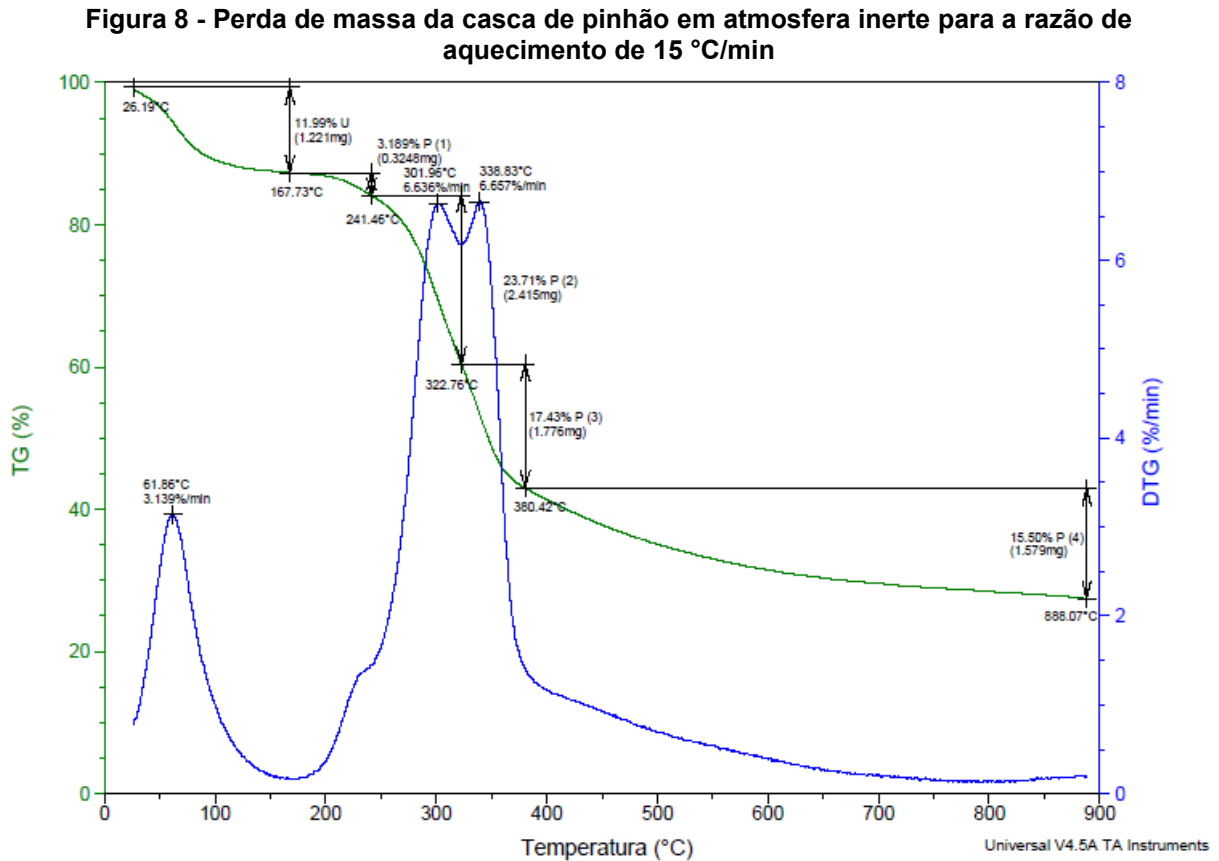
Tabela 5 – Perdas de massa durante a pirólise da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min

10°C/min					
Pico	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,7	53,4	159,0	11,4	2,0
2	159,0	-	239,6	3,6	-
3	239,6	296,3	314,5	21,6	4,3
4	314,5	332,6	370,1	17,9	4,6
5	370,1	-	891,0	16,7	-
Perda de massa total				71,1	
15°C/min					
Pico	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,2	61,9	167,7	12,0	3,1
2	167,7	-	241,5	3,2	-
3	241,5	302,0	322,8	23,7	6,6
4	322,8	338,8	380,4	17,4	6,7
5	380,4	-	888,1	15,5	-
Perda de massa total				71,8	
25°C/min					
Pico	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,5	73,9	174,9	11,2	4,6
2	174,9	-	252,0	3,6	-
3	252,0	311,1	333,7	24,1	10,7
4	333,7	-	393,9	14,7	-
5	393,9	-	884,2	19,4	-
Perda de massa total				73,0	
40°C/min					
Pico	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,2	85,2	178,3	11,0	6,8
2	178,3	-	260,0	3,6	-
3	260,0	-	332,6	19,1	-
4	332,6	356,4	401,8	21,5	18,7
5	401,8	-	878,5	14,1	-
Perda de massa total				69,3	

Fonte: Autoria própria (2022)

Com o intuito de exemplificar a obtenção dos dados da Tabela 5, uma razão de aquecimento foi selecionada, para gerar as curvas de TG e DTG em função da

temperatura (Figura 8), exibindo a divisão dos picos, as porcentagens de perda de massa correspondentes a cada um deles, assim como as temperaturas iniciais, finais e de pico, e as taxas máximas de perda de massa.



Através da Tabela 5, pode-se confirmar o aumento das temperaturas de pico e da taxa máxima de perda de massa ao aumentar da razão de aquecimento, notados na Figura 7. O pico 1, por exemplo, foi de 53,4 °C com uma taxa máxima de perda de massa de 3,1 %/min na menor razão de aquecimento, para 85,2°C com uma taxa máxima de perda de massa igual a 6,8 %/min na maior razão de aquecimento.

A Figura 7 mostra o pico 1 bem definido em todas as razões de aquecimento, que vai da temperatura ambiente até uma temperatura em torno de 170 °C, em que a amostra perdeu, em média, 11,4% de massa. Como já citado anteriormente, esta perda de massa está associada à perda de umidade residual na biomassa, podendo ser a umidade intrínseca, ou de manipulação da amostra, mesmo sendo previamente seca. De fato, as biomassas possuem características higroscópicas. Em seguida, inicia-se o processo de devolatilização (remoção de voláteis ou pirólise), com um ombro

na curva de DTG (pico 2) das quatro razões de aquecimento, onde ocorreu a menor perda de massa (em média, de 3,5%). Esse ombro ocorreu no intervalo aproximado de 170 a 250 °C, podendo ser resultado da sobreposição de picos de compostos presentes em menor quantidade nesta região, associados ao início da decomposição da hemicelulose, lignina e alguns extratos orgânicos (SILVA, 2017; ALVES *et al.*, 2019).

Segundo Yang *et al.* (2007), a decomposição da hemicelulose geralmente ocorre em baixas temperaturas, dentro de uma faixa de 220 a 315 °C. Sendo assim, o pico 3 da etapa de devolatilização pode ser caracterizado como a decomposição majoritária deste componente, visto que sua ocorrência variou entre as temperaturas aproximadas de 250 a 326 °C, com uma perda de massa média de 22,13%. Já a faixa de temperatura de 326 a 387 °C (pico 4) apresentou uma perda massa média igual a 17,88%, podendo estar ligada à decomposição da celulose, que normalmente se concentra em uma faixa de 315 a 390 °C.

Posteriormente, o pico 5, representado por uma cauda ao final do processo, pode estar associado à decomposição da lignina, entre as temperaturas de 387 a 885 °C, com uma perda média de massa de 16,43%. Essa cauda era esperada para a decomposição da lignina, pois esta apresenta picos de DTG largos e planos, com uma baixa taxa de perda de massa (YANG *et al.*, 2007; BORÉL, 2018; MUMBACH *et al.*, 2020).

É importante ressaltar que não foi observada uma relação de dependência entre a perda de massa e a razão de aquecimento, visto que a perda de massa total para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min foram similares, em torno de 71,3%.

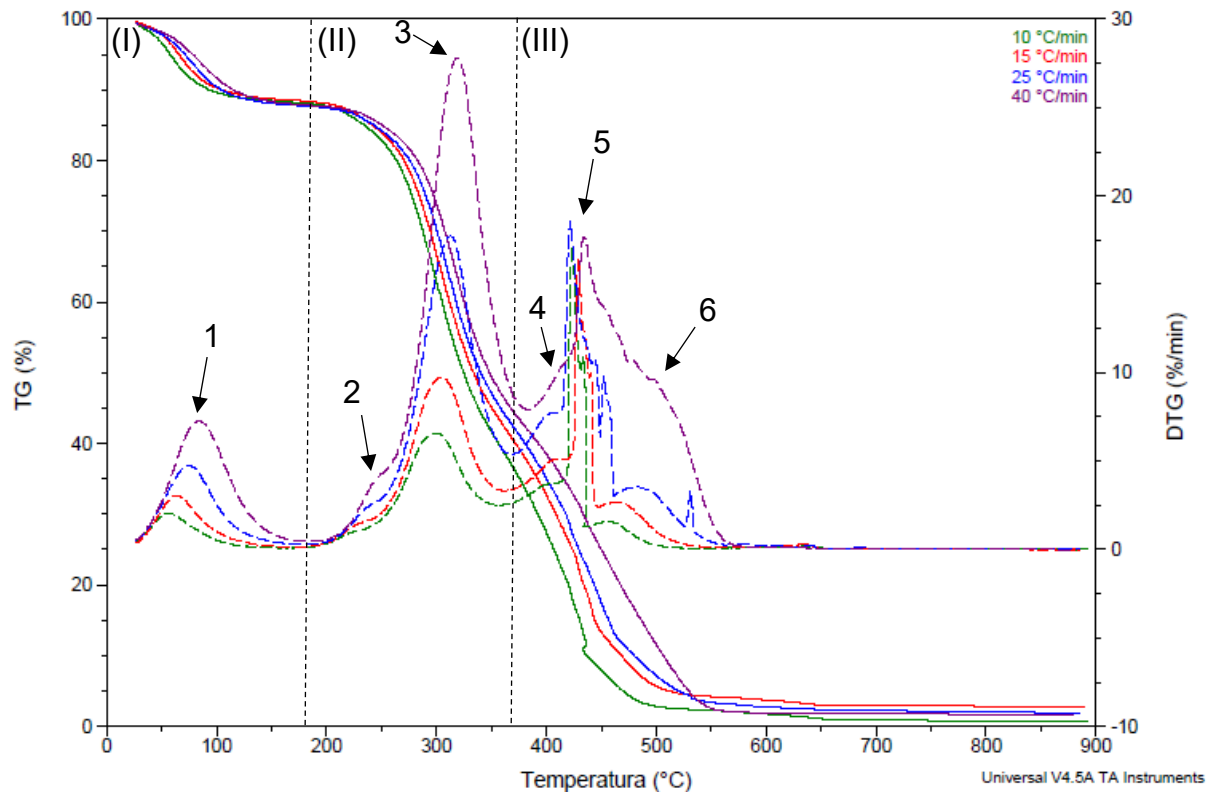
O valor relativamente maior da perda de massa relativa ao evento de secagem (11,4%), quando comparado ao teor de umidade obtido na análise imediata (8,16%), pode ser explicado pelo fato de que a análise imediata foi realizada logo após o preparo da amostra, enquanto a análise termogravimétrica demorou alguns dias para ser realizada porque foi para Pato Branco -PR, e provavelmente aderiu umidade do ar. Na devolatilização, a perda de massa total alcançou uma média de 59,9%, valor relativamente inferior ao teor de matéria volátil obtido na análise imediata (66,1%). Logo, a temperatura e a razão de aquecimento não conseguiram retirar toda a matéria volátil contida na biomassa. Ainda, a porcentagem mássica média restante (28,7%)

pode ser associada ao teor de cinzas e carbono fixo, ficando próxima ao teor obtido na análise imediata (CF+CZ=25,74%), indicando coerência nos resultados.

5.2.2 Combustão

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas obtidas na análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera oxidante, da perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura, pelo *Software TA Universal Analysis*, para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. De maneira geral, a decomposição da biomassa em atmosfera oxidante pode ser dividida em três eventos principais: a secagem (I), a devolatização (II) e a oxidação (III). Assim como nas curvas de pirólise, o primeiro evento está relacionado à perda da umidade remanescente do preparo da biomassa. Já o segundo evento, também conhecido como pirólise oxidativa, é caracterizado pela degradação da matéria orgânica da biomassa (hemicelulose, celulose e parte da lignina), e conseqüente liberação de matéria volátil. Por fim, o terceiro evento (onde ocorre de fato a combustão) representa a decomposição da matéria orgânica remanescente (lignina), e a oxidação do carbono fixo presente na biomassa (LIRA, SILVA e ANDERSEN, 2014; LOPES, 2016; RIBEIRO, 2017; ALVES *et al.*, 2020a).

Figura 9 – Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera oxidante para diferentes razões de aquecimento



Ao comparar as curvas de DTG para as diferentes razões de aquecimento, é possível perceber que, no geral, os picos seguiram o mesmo padrão das curvas de DTG em atmosfera inerte, deslocando-se moderadamente para a direita, e, se elevando à medida que a razão de aquecimento foi aumentada. Como resultado, ocorreu um aumento da temperatura dos picos, além do aumento da taxa de perda de massa.

Os dados relativos à perda de massa da combustão para as quatro razões de aquecimento estudadas, encontram-se na Tabela 6. Dentre eles, a temperatura inicial (T_i), a temperatura de pico (T_p), a temperatura final (T_f), a taxa máxima de perda de massa, e a porcentagem de perda de massa correspondente a cada pico, ombro, ou cauda.

Tabela 6 – Perdas de massa durante a combustão da casca de pinhão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min

10°C/min					
Pico	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	27,3	56,8	160,1	11,2	2,1
2	160,1	-	238,4	3,8	-
3	238,4	299,7	357,6	44,8	6,6
4	357,6	-	413,2	17,5	-
5	413,2	423,6	438,2	12,5	17,1
6	438,2	456,3	891,7	9,0	1,6
Perda de massa total				98,8	
15°C/min					
Pico	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,8	63,1	167,2	11,2	3,1
2	167,2	-	243,8	3,8	-
3	243,8	305,0	362,6	42,6	9,7
4	362,6	-	419,4	15,7	-
5	419,4	428,9	446,1	12,2	16,3
6	446,1	466,8	889,4	11,4	2,7
Perda de massa total				96,8	
25°C/min					
Pico	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,6	75,0	179,4	11,6	4,8
2	179,4	-	252,0	3,7	-
3	252,0	312,2	367,8	41,1	17,7
4	367,8	-	412,1	11,2	-
5	412,1	422,0	462,0	18,5	18,4
6	477,9	483,5	884,2	11,2	3,5
Perda de massa total				97,3	
40°C/min					
Pico	T _i (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	Taxa máxima (%/min)
1	26,5	84,1	182,8	11,6	7,3
2	182,8	-	260,0	3,9	-
3	260,0	319,0	383,7	42,1	27,8
4	383,7	-	422,3	8,5	-
5	422,3	434,8	473,3	14,9	17,7
6	473,3	-	879,0	16,8	-
Perda de massa total				97,8	

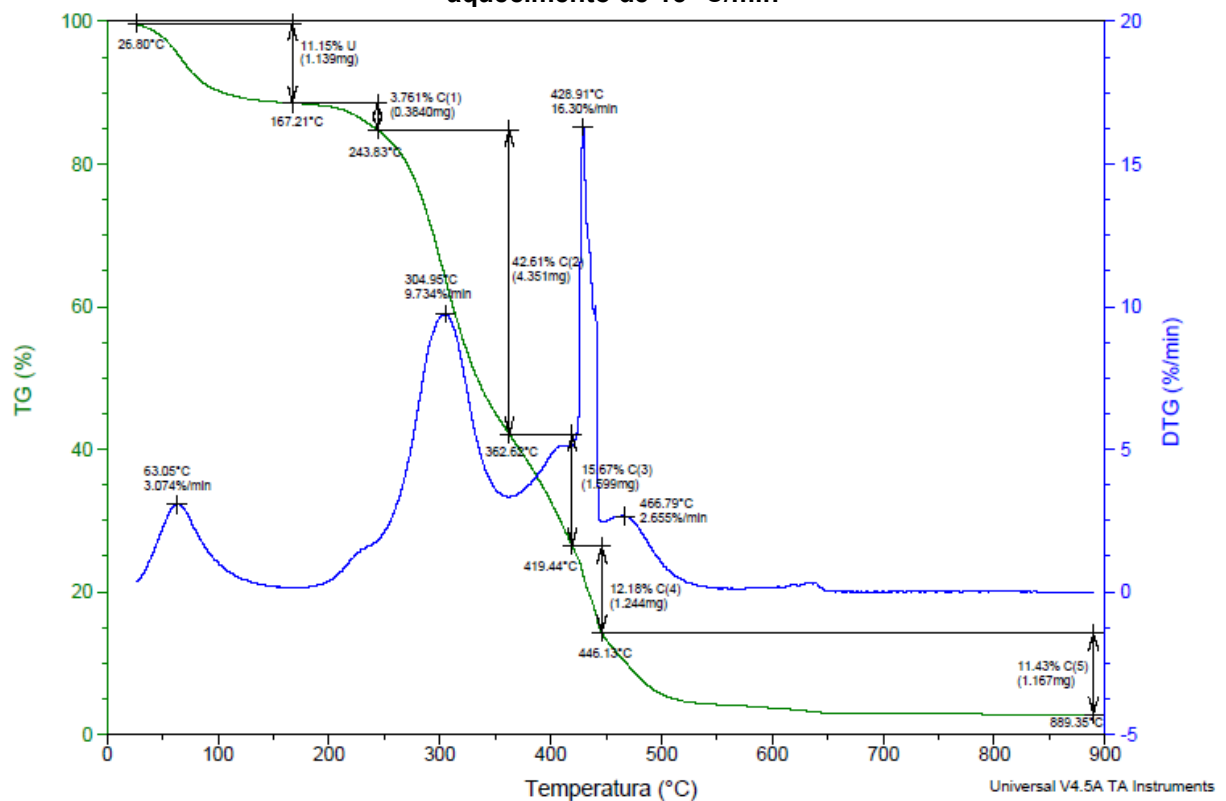
Fonte: Autoria própria (2022)

A partir da Tabela 6, pode-se comprovar que, excluindo o pico 5 que se encontra na faixa aproximada de 416,8 até 454,9 °C (média das temperaturas iniciais e finais), os demais tiveram suas temperaturas de pico e suas taxas de perda de massa aumentadas com o aumento da razão de aquecimento. Como exemplo, tem-se a temperatura e a taxa máxima de perda de massa do pico 1 igual a 56,8 °C e 2,1

%/min, para a razão de aquecimento de 10 °C/min, e igual a 84,1 °C e 7,3 %/min para a razão de 40 °C/min.

A fim de exemplificar a obtenção dos dados contidos na Tabela 6, uma razão de aquecimento foi selecionada, para gerar as curvas de TG e DTG em função da temperatura (Figura 10), mostrando a divisão dos picos, as porcentagens de perda de massa correspondentes a cada um deles, assim como as temperaturas iniciais, finais e de pico, e as taxas máximas de perda de massa.

Figura 10 - Perda de massa da casca de pinhão em atmosfera oxidante para a razão de aquecimento de 15 °C/min



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 9, pode-se observar a presença de seis picos em todas as razões de aquecimento. O pico 1 pertence ao evento de secagem (I), o qual variou desde a temperatura ambiente, até em torno de 172 °C, com uma perda de massa média de 11,4%. Posteriormente, o evento de devolatização (II), composto por um ombro (pico 2) e por um pico bem definido (3), ocorreu em um intervalo de temperatura aproximado de 172 a 368 °C, com a maior perda de massa média (46,5%) quando comparado com os outros eventos. E, por último, o evento de oxidação (III), que envolveu um ombro (pico 4) e dois picos (5 e 6), sendo que, somente para a razão de aquecimento de 40

°C/min, o pico 6 se assemelhou a um ombro. Esse evento aconteceu entre as temperaturas médias de 368 e 886 °C, com uma perda de massa média de 39,9%.

Assim como na pirólise, na combustão não foi observada uma relação de dependência entre a perda de massa e a razão de aquecimento, uma vez que a perda de massa total em todas as razões de aquecimento foram similares, em torno de 97,68%.

Pelo mesmo motivo que a perda de massa relativa ao evento de secagem na pirólise foi relativamente maior ao teor de umidade obtido na análise imediata, a perda de massa associada à perda de umidade na combustão (11,4%) também foi relativamente maior que o teor obtido na análise imediata (8,16%). Na devolatização e na oxidação, a perda de massa total alcançou uma média de 86,4%, valor que pode ser associado ao teor de matéria volátil somado ao teor de carbono fixo, como obtido na análise imediata, com total de 90,66%. Neste caso, pode-se notar que, novamente, a temperatura e a razão de aquecimento não conseguiram retirar toda a matéria volátil e queimar todo o carbono fixo contido na biomassa. A porcentagem mássica média restante, de 2,2%, pode ser associada ao teor de cinzas também obtido na análise imediata, de 1,18%. Em geral, os resultados foram coerentes, indicando que as análises foram realizadas de maneira correta.

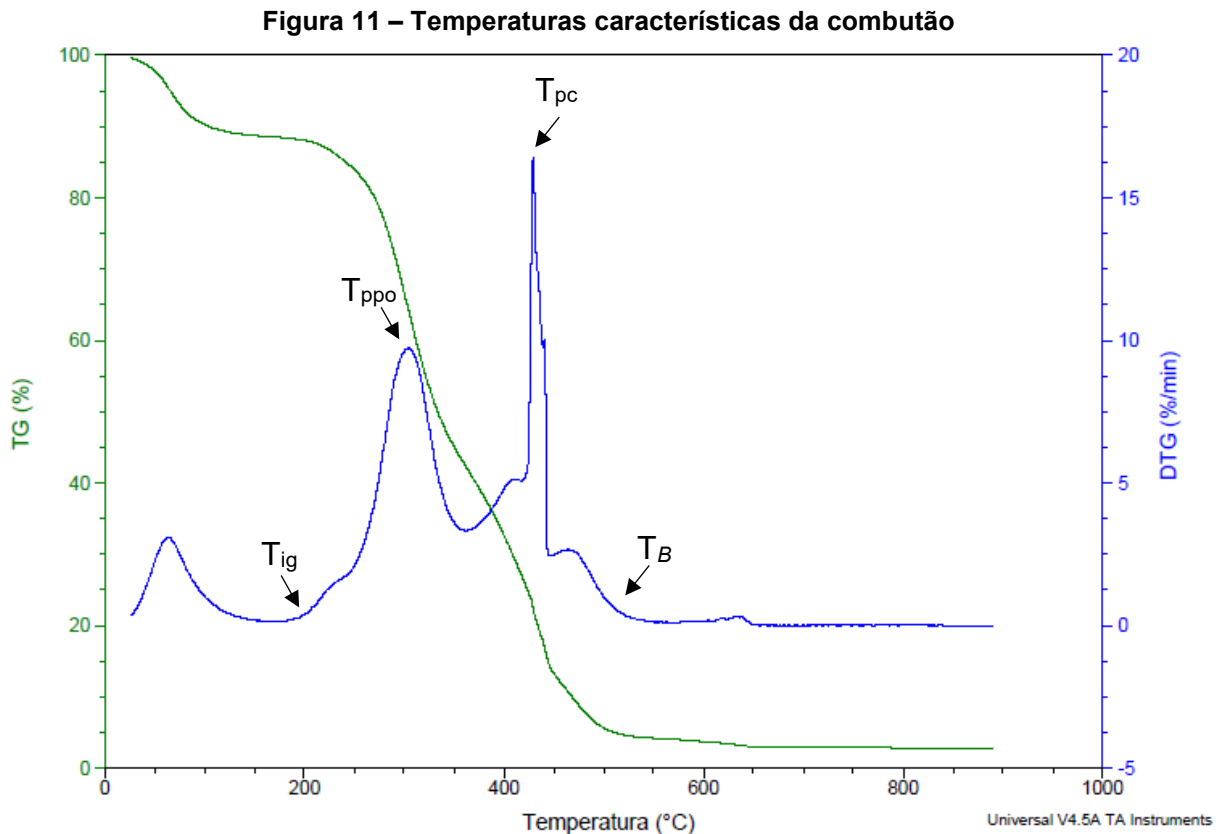
Na Tabela 7, encontram-se as temperaturas características da combustão para cada razão de aquecimento, onde T_{ig} é a temperatura de ignição, T_{ppo} é a temperatura de pico da pirólise oxidativa, T_{pc} é a temperatura de pico da combustão, e T_B é a temperatura de *Burnout*.

Tabela 7 – Temperaturas características da combustão para as razões de aquecimento de 10, 15, 25 e 40 °C/min

Razão de aquecimento (°C/min)	T_{ig} (°C)	T_{ppo} (°C)	T_{pc} (°C)	T_B (°C)
10	223,8	299,7	423,6	475,1
15	217,7	305,0	429,2	500,7
25	216,1	312,2	422,0	534,8
40	214,1	319,0	434,8	555,5

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 11 está representado onde se encontra cada temperatura característica da combustão, na curva de DTG, para a razão de aquecimento de 15 °C/min, a fim de exemplificação.



Conforme exposto na Tabela 7, as temperaturas de ignição apresentaram uma relação inversa com a razão de aquecimento, podendo ser explicada pela maior taxa de calor transferida para a biomassa quando se trata da maior razão de aquecimento, pois como a amostra foi aquecida mais rapidamente a 40 °C/min, entrou em ignição primeiro. As temperaturas de pico da pirólise oxidativa, assim como as temperaturas de *Burnout*, apresentaram uma relação direta com a razão de aquecimento, comprovando que em algumas partes da curva, houve um deslocamento para a direita, à medida em que se aumentou a razão de aquecimento. Já as temperaturas de pico da combustão não apresentaram relação com a razão de aquecimento.

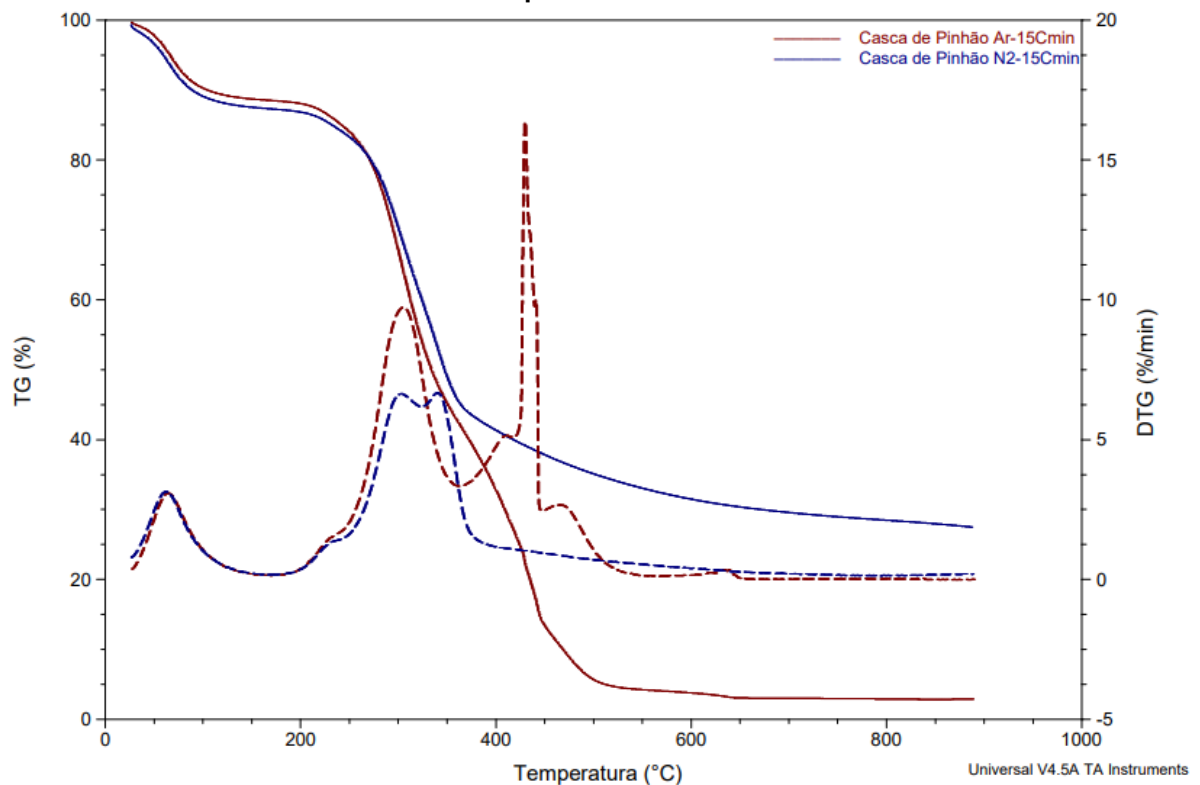
Ao comparar a combustão da biomassa em estudo à 10 °C/min e a do bagaço da cana-de-açúcar estudado por Ribeiro (2017), na mesma razão de aquecimento, a casca de pinhão revelou-se promissora para sua aplicação em processos de combustão, visto que apresentou uma temperatura de ignição e de *Burnout* inferior, com valores aproximados de 224 °C e 475 °C, respectivamente, enquanto a biomassa da cana-de-açúcar apresentou temperaturas de ignição e de *Burnout* de 285 °C e 479

°C, nesta ordem. Essas informações indicam que a casca de pinhão é mais reativa, e demanda menor quantidade de energia para sua queima completa, quando comparada com uma biomassa comumente utilizada em processos de conversão termoquímica.

5.2.3 Comparação entre os processos

Com o intuito de comparar os processo de pirólise e combustão, as curvas de TG e DTG em atmosfera inerte e oxidante, para a razão de aquecimento de 15 °C/min, foram geradas no mesmo gráfico, utilizando o *Software TA Universal Analysis* (Figura 12).

Figura 12 - Análise termogravimétrica da casca de pinhão em atmosfera inerte e oxidante para a razão de aquecimento de 15 °C/min



Fonte: Autoria própria (2022)

Ao observar as curvas de DTG da pirólise e da combustão, pode-se perceber que o evento I de secagem foi igual para ambos os processos, e o fenômeno de pirólise foi muito semelhante, com a taxa de perda de massa maior para a combustão, pois um ambiente oxidativo provoca a aceleração na atividade de reação da biomassa.

O fato de essas curvas estarem praticamente na mesma faixa de temperatura, indica que a pirólise realmente está antecedendo o processo de combustão, caracterizado principalmente por um pico após a temperatura de 400 °C na curva de DTG da combustão (SAIT *et al.*, 2012; BALOGUN *et al.*, 2021).

Através dessas observações, é possível identificar que da mesma forma que para outras biomassas da literatura, como a gramínea *Pennisetum purpureum* (REZA *et al.*, 2019) e a *Digitaria sanguinalis* (BALOGUN *et al.*, 2021), para a casca de pinhão, o evento da pirólise também ocorre em temperaturas inferiores, quando comparado ao evento da combustão. Portanto, em termos energéticos, pode-se dizer que a pirólise é um processo melhor, pois gasta menos energia para acontecer.

Outro ponto relevante é em relação ao teor de voláteis e carbono fixo da biomassa, obtidos na análise imediata. O teor de matéria volátil da casca de pinhão ficou abaixo do teor encontrado para o bagaço da cana-de-açúcar e da madeira de paricá, conforme visto na Tabela 2. Ainda, o teor de carbono fixo manteve-se acima do teor dessas mesmas biomassas, revelando que a casca de pinhão também é interessante para ser empregada em processos de combustão, porque o carbono fixo está diretamente atrelado à quantidade de lignina, e, conseqüentemente, à quantidade de calor gerado, além de estar relacionado com o índice de combustão da biomassa (FROEHLICH e MOURA, 2014; RODRIGUES, 2018).

6 CONCLUSÃO

Após o estudo das características físico-químicas, e realização da pirólise e da combustão via termogravimetria da casca de pinhão, conclui-se:

- Esta é uma biomassa de baixo custo de manuseio, armazenamento e transporte, com uma densidade aparente de $333,12 \text{ kg/m}^3$, valor maior que de outras biomassas convencionalmente utilizadas, encontradas na literatura.
- O teor de umidade menor que 10%, os teores relativamente altos de matéria volátil e carbono fixo, o baixo teor de cinzas e nitrogênio, e o teor nulo de enxofre, revelaram-se desejáveis para a aplicação da casca de pinhão em processos de conversão termoquímica para gerar bioenergia. Logo, esta biomassa não necessita de gastos energéticos extras para retirada da umidade, possui facilidade para entrar em ignição, e seu emprego pode evitar problemas de incrustações no reator, além de evitar grandes emissões de gases poluentes.
- A partir do diagrama de Van Krevelen, conclui-se que a casca de pinhão apresentou características elementares semelhantes à de outras biomassas da literatura, e, quando comparada ao antracito e a alguns tipos de carvões, revelou menores emissões de gás carbônico e maior eficiência energética em sua combustão. Com base no alto poder calorífico superior, próximo ao de outras biomassas da literatura, confirmou-se o grande potencial energético da biomassa estudada.
- As curvas de TG e DTG da pirólise foram caracterizadas por 2 eventos (secagem e devolatização) e 5 picos. O primeiro referente à perda de umidade, e os demais à decomposição dos componentes majoritários da biomassa (extrativos, hemicelulose, celulose e lignina), com uma perda de massa média total de 71,3%.
- As curvas de TG e DTG da combustão foram caracterizadas por 3 eventos (secagem, devolatização e oxidação) e 6 picos. O pico 1 associado à umidade, os picos 2 e 3, à decomposição de alguns componentes da biomassa, e o restante dos picos, associados, principalmente à oxidação do carbono fixo, totalizando uma perda de massa média igual a 97,8%. As temperaturas características da combustão foram determinadas, e indicaram maior reatividade, e menor demanda de energia para sua queima completa, ao

apresentar temperaturas de ignição e de *Burnout* menores que de uma biomassa comumente utilizada em processos de conversão termoquímica.

Portanto, conclui-se que a casca de pinhão possui características semelhantes ou melhores à de outras biomassas já utilizadas para geração de bioenergia, revelando-se atrativa para o emprego em ambos os processos de termoconversão estudados: interessante para o processo de pirólise devido às temperaturas mais baixas, e, conseqüentemente, menor gasto energético quando comparada à combustão; e, para o processo de combustão, pelo alto teor de carbono fixo da biomassa (valor superior à de outras biomassas convencionalmente aplicadas nesse processo), indicando maior quantidade de calor gerado, e maior índice de combustão.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. L. **Caracterização de biomassas amazônicas para uso energético**. 2022. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2022.
- ALMEIDA, S. G. C. **Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos termoquímicos**. 2020. Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Biotecnologia, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2020.
- 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.
- ALVES, J. L. F. *et al.* Insights into the bioenergy potential of jackfruit wastes considering their physicochemical properties, bioenergy indicators, combustion behaviors, and emission characteristics. **Renewable Energy**. v. 155, p. 1328 – 1338, 2020a.
- ALVES, J. L. F. *et al.* Kinetic triplet and thermodynamic parameters of the pyrolysis reaction of invasive grass *Eleusine indica* biomass: a new low-cost feedstock for bioenergy production. **Biomass conversion and biorefinery**, v. 1, p. 1-1-17, 2022.
- ALVES, J. L. F. *et al.* Lignocellulosic Residues from the Brazilian Juice Processing Industry as Novel Sustainable Sources for Bioenergy Production: Preliminary Assessment Using Physicochemical Characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1939–1948, 2020b.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . **ASTM (2019) E873-82**: standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels. In: Annual book of ASTM standards. West Conshohocken, pp 1–2.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11956**: coque: determinação do poder calorífico superior: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1990. 6 p.
- BALOGUN, A. O. *et al.* Physico-chemical characterization, thermal decomposition and kinetic modeling of *Digitaria sanguinalis* under nitrogen and air environments. **Case Studies in Thermal Engineering**. v. 26, p. 101-138, 2021.
- BARTA-RAJNAI *et al.* Comprehensive compositional study of torrefied wood and herbaceous materials by chemical analysis and thermoanalytical methods. **Energy Fuels**, v.30, p.8019–8030, 2016.
- BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2. ed. San Diego: [s.n.], 2013.

BORÉL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. 2018. Tese (Doutorado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2018.

BRASIL, A. C. M. *et al.* **Caracterização e aplicação da biomassa em tecnologias de conversão termoquímica** – Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2021. 116 p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Energia 2030**. Brasília: Ministério de Minas e Energia; colaboração Empresa de Pesquisa Energética, 2007.

BRAZ, C. E. M. **Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, [s.n], 2014.

CARDOSO, B. M. **Uso da Biomassa como Alternativa Energética**. 2012. Projeto de Graduação (Grau em Engenharia Elétrica) – Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

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.

DOMENICO *et al.* Coal gasification in the presence of lithium orthosilicate. Part 1: Reaction kinetics. **Chemical Engineering Research and Design**, v.141,p.529-539, 2019.

DUAN *et al.* Partitioning of trace elements, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn and Pb, in a 2.5 MWth pilot-scale circulating fluidised bed combustor burning an anthracite and a bituminous coal. **Fuel Process Technol**, v.146, p.1–8, 2016.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2021**: BEN 2021 Relatório Síntese, ano base 2020. Empresa de Pesquisa Energética, p. 76, 2021.

FLORIANI, S. L. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala piloto**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanço de energia**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Pós-

Graduação em Engenharia de Energia, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Universidade Federal de São João Del Rei, Minas Gerais, 2012.

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

G1. Safra de pinhão movimentada atividades de produtores e bancas de 'beira de estrada', no Paraná. 30 maio 2021. Disponível em:

<<https://g1.globo.com/pr/parana/caminhos-do-campo/noticia/2021/05/30/safra-de-pinhao-movimentada-atividades-de-produtores-e-bancas-de-beira-de-estrada-no-parana.ghtml>>. Acesso em: 25 ago. 2022.

GARBA, A. Biomass Conversion Technologies for Bioenergy Generation: An Introduction. **Biotechnological Applications of Biomass**. 1, 2020, p. 1-16.

GUARINO, E. S. G. *et al.* **Produção de pinhão (*Araucaria angustifolia*) em uma floresta no Extremo Sul do Brasil.** – Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2021. 13 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Clima Temperado, ISSN 1678-2518 ; 353).

HU, X.; GHOLIZADEH. M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialization stage. **Journal of Energy Chemistry**. n. 39. February 2019, p. 109–143, 2019.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2021.** Disponível em:

<<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 25 ago. 2022.

IEA. **World Energy Outlook 2020.** Paris, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020>. Acesso em: 01 abril. 2022.

JESUS, M. S. D. *et al.* Thermal conversion of biomass: a comparative review of different pyrolysis processes. **Brazilian Journal of Wood Science**. v. 11, n. 1. March 2020, p. 12- 22, 2020.

LIRA, J. O. B.; SILVA, K. C. G.; ANDERSEN, S. L. F. **Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais...Florianópolis - SC: 2013.

LOPES, F. C. R. **Análise cinética da decomposição térmica do resíduo da semente do guaraná (*Paullinia cupana*) em atmosfera oxidante.** 2016. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

MARCHESE, L. **Pirólise de bagaço de malte e resíduo de erva-mate: caracterização e estudo cinético por métodos isoconversionais.** 2019. Trabalho de

Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

MUMBACH, G. D. *et al.* Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renewable energy**, v. 1, p. 1, 2022.

MUMBACH, G. D. *et al.* Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGAFTIR. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2020.

MUTHURAMAN M.; NAMIOKA T.; YOSHIKAWA K. A comparative study on co-combustion performance of municipal solid waste and Indonesian coal with high ash Indian coal: a thermogravimetric analysis. **Fuel Process Technol**, v.9, p.550–558, 2010.

NAKEMA, H. **Estratégias de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para melhorar a produção de biogás e bioquímicos em biorrefinarias**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

REZA, M. S. *et al.* Evaluation of the bioenergy potential of invasive *Pennisetum purpureum* through pyrolysis and thermogravimetric analysis. **Energy, Ecology and Environment**. v. 5, p. 118–133, 2020.

RIBEIRO, N. S. **Estudo termogravimétrico da combustão e oxidação de misturas de carvão mineral-biomassa**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.

RIBEIRO, L. P. K. **Potencial de aproveitamento da casca de pinhão (*Araucaria angustifolia*) no processo de pirólise em termos de suas propriedades físicoquímicas e parâmetros cinéticos**. 2021. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

RODRIGUES, L. D. **Contribuições para o estudo da pirólise da casca de eucalipto**. 2018. Dissertação (Mestrado) -Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

SAIT, H. H. *et al.* Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**.v. 118, p. 382–389, 2012.

SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

SANTOS, V. O. et al. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology Reports**. v. 12. August 2020.

SILVA, J. C. G. **Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Energias Renováveis, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SILVA, A. C. R. **Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos**. 2020. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2020.

SILVA, F. T. M. **Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise: caracterização e rendimentos dos produtos**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2019.

SINGH, R. *et al.* Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**. v. 98. March 2016, p. 226-237, 2016.

TAVARES, P. T. **Caracterização física e química de resíduos sólidos da cajucultura e avaliação do potencial energético em processos de conversão térmica**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Energias Renováveis, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Review**. v. 55, November 2016, p 467-481, 2016.

WANG, C. *et al.* A Study on Coal Properties and Combustion Characteristics of Blended Coals in Northwestern China. **Energy & Fuels**. v. 25, p 3634–3645, 2011.

YANG, H. *et al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**. v. 20, p 388-393, 2006.