

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MARIA VICTÓRIA CIRCHIA**

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA CASCA DE LARANJA**

**MEDIANEIRA**

**2022**

**MARIA VICTÓRIA CIRCHIA**

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA CASCA DE LARANJA**

**Kinect study of orange peel biomass pyrolysis**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado como requisito obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Elciane Regina Zanatta.

**MEDIANEIRA**

**2022**



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

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

**MARIA VICTÓRIA CIRCHIA**

**ESTUDO CINÉTICO DA PIRÓLISE DA BIOMASSA DA CASCA DE LARANJA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado como requisito obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia de Alimentos da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Data de aprovação: 21 de junho de 2022

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elciane Regina Zanatta

Orientadora

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Medianeira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daiane Cristina Lenhard

Membro da Banca

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Medianeira

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ilton José Baraldi

Membro da Banca

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Medianeira

**MEDIANEIRA**

**2022**

Dedico este trabalho ao meu pai Marco Antonio  
Andrade Circhia (*in memoriam*), com todo o meu  
amor e gratidão.

## RESUMO

A pirólise da biomassa apresenta-se como uma ótima ferramenta no que diz respeito ao tratamento de resíduos e geração de produtos de valor agregado. Atualmente, o petróleo predomina a matriz energética de todos os países, além de ser um recurso não renovável e muito caro. Com isso, muito se tem estudado acerca da pirólise da biomassa de resíduos agroindustriais para produção de bioenergia. A laranja é uma fruta com muitos nutrientes e muito consumida pelo mundo sendo uma das frutas mais processadas pela indústria de sucos. Conseqüentemente, muitos subprodutos, como sua casca, rica em biomassa, são gerados e descartados. Logo, essa fruta surge como uma forte candidata ao estudo da pirólise. Diante disso, essa pesquisa teve como objetivo um estudo cinético da pirólise da biomassa da casca de laranja. Primeiramente, a biomassa foi caracterizada com a finalidade de entender como sua composição influenciaria na pirólise. Os teores dos compostos lignocelulósicos se mostram próximos aos demais subprodutos registrados na literatura. A pesquisa aconteceu sob atmosfera modificada de gás nitrogênio, na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, usando-se quatro taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C/min. Os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) foram obtidos pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa. A modelagem matemática foi realizada no *software* Excel. Os resultados obtidos foram no intervalo de 52,35 a 350,47 kJ/mol para Flynn-Wall-Ozawa. O poder calorífico foi de 16,85 MJ/kcal, logo, a biomassa casca de laranja é aceitável como uma alternativa energética.

**Palavras-chave:** Pirólise; Modelo cinético; Biomassa; Energia renovável.

## ABSTRACT

Biomass pyrolysis presents itself as a great tool about waste treatment and generation of value-added products. Currently, oil dominates the energy matrix of all countries, in addition to being a non-renewable and very expensive resource. Thus, much has been studied about the pyrolysis of biomass from agro-industrial residues to produce bioenergy. Orange is a fruit with many nutrients and is widely consumed around the world, being one of the most processed fruits by the juice industry. Consequently, many by-products, such as its peel, rich in biomass, are generated and discarded. Therefore, this fruit appears as a strong candidate for the study of pyrolysis. Therefore, this research aimed at a kinetic study of the pyrolysis of orange peel biomass. First, the biomass was characterized to understand how its composition would influence pyrolysis. The contents of lignocellulosic compounds are close to the other by-products recorded in the literature. The research took place under a modified atmosphere of nitrogen gas, in the temperature range of 30 to 900 °C, using four heating rates: 5, 10, 15 and 20 °C/min. The kinetic parameters (activation energy and pre-exponential factor) were obtained by the isoconversional method of Flynn-Wall-Ozawa. Mathematical modeling was performed in Excel software. The results obtained were in the range of 52,35 to 350,47 kJ/mol for Flynn-Wall-Ozawa. The calorific value was 16.85 MJ/kcal, so orange-peel biomass is acceptable as an energy alternative.

**Keywords:** Pyrolysis; Kinetic model; Biomass; Renewable energy.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matriz Energética Mundial e do Brasil em 2018 .....	19
Figura 2 – Representação da porcentagem de massa da amostra em função da temperatura .....	39
Figura 3 – Comportamento da fração mássica em função da temperatura .....	40
Figura 4 – Execução do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da biomassa da casca de laranja .....	41
Figura 5 – Relação da energia de ativação com a fração de decomposição da biomassa casca de laranja .....	42
Fotografia 1 – Laranjas após o processo de higienização .....	30
Fotografia 2 – Cascas das laranjas picadas .....	30
Fotografia 3 – Cascas picadas após a pré-secagem .....	31
Fotografia 4 – Casca de laranja seca e moída .....	31
Quadro 1 – Metodologia a ser utilizada nas análises de físico-química .....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de laranja fresca (em 1000 toneladas) .....	21
Tabela 2 – Análise imediata biomassa da casca de laranja .....	35
Tabela 3 – Análise bromatológica casca de laranja .....	36
Tabela 4 – Análise elementar casca de laranja .....	38
Tabela 5 – Resultado do método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da biomassa da casca de laranjaProdução de laranja fresca .....	41



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Abiove	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANP	Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Explanatória Diferencial
FAO	Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
FWO	Modelo Cinético de Flynn-Wall-Ozawa
GGE	Gases do Efeito Estufa
NBR	Normas Brasileiras
PCS	Poder Calorífico Superior
TG	Análise Termogravimétrica
TMA	Análise Termomecânica
USP	Universidade de São Paulo
UTFPR-MD	Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Medianeira

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
C	Carbono
Ea	Energia de ativação
H	Hidrogênio
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura
$\Phi$	Taxa de aquecimento
A	Fração de decomposição

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1 Matriz energética</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2 Biomassa</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3 Resíduos agroindustriais</b> .....	<b>20</b>
3.3.1 Laranja .....	21
<u>3.3.1.1 Casca de laranja</u> .....	22
<b>3.4 Pirólise</b> .....	<b>22</b>
3.4.1 Pirólise da biomassa .....	23
<b>3.5 Análise térmica</b> .....	<b>24</b>
3.5.1 Análise termogravimétrica (TG) .....	24
<b>3.6 Estudo cinético</b> .....	<b>25</b>
3.6.3 Modelo cinético por Flynn-Wall-Ozawa (FWO) .....	26
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1 Caracterização da biomassa</b> .....	<b>29</b>
4.1.1 Preparo da amostra de biomassa .....	29
<b>4.2 Análise térmica</b> .....	<b>32</b>
<b>4.3 Constituição física e química</b> .....	<b>32</b>
<b>4.4 Análise elementar</b> .....	<b>32</b>
<b>4.5 Análise imediata</b> .....	<b>33</b>
<b>4.6 Poder calorífico superior</b> .....	<b>33</b>
<b>4.7 Análise termogravimétrica</b> .....	<b>33</b>
<b>4.8 Modelagem matemática</b> .....	<b>34</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
<b>5.1 Análise granulométrica</b> .....	<b>35</b>
<b>5.2 Caracterização físico-química das amostras de biomassa</b> .....	<b>35</b>
5.2.1 Análise imediata .....	35
5.2.2 Constituição química bromatológica .....	36
<b>5.3 Poder calorífico superior da biomassa</b> .....	<b>37</b>
<b>5.4 Análise elementar</b> .....	<b>37</b>

<b>5.5 Análise termogravimétrica .....</b>	<b>38</b>
5.5.1 Parâmetros Cinéticos pelo Método Flynn-Wall-Ozawa.....	39
<b>5.6 Dificuldades encontradas.....</b>	<b>42</b>
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matéria prima muito valiosa e heterogênea, sendo a principal fonte utilizada para produção de energia, reagentes químicos e materiais. Farias (2010) define que, no estado em que é coletado, óleo cru, não dispõe muitas utilidades. Farias (2010) ainda acrescenta que, para que o potencial energético do petróleo seja analisado, ele passa por numerosas operações que compõem o chamado refino do petróleo.

O petróleo é uma fonte de energia não renovável e responsável por uma alta impressão digital de carbono (REINEHR *et al.*, 2020). Moraes (2017), afirma que o petróleo “é uma fonte geradora de poluição, afetando a qualidade de vida das pessoas e o meio ambiente”.

Zanatta *et al.* (2016) afirma que o grande aumento dos preços do petróleo bruto nos anos recentes, o consumo gradativo desses combustíveis, assim como a emissão de gases poluentes, mudanças climáticas pelo globo e danos ambientais, resultaram no crescente interesse na utilização de fontes renováveis, como biomassa, para suceder os combustíveis fósseis. Mesmo que no momento, seja quase impossível excluir fontes de energia não renováveis, a utilização de fontes renováveis pode diminuir as emissões de gases do efeito estufa e reduzir o nível de poluição de alguma forma (REINEHR *et al.*, 2020).

A biomassa, como é conhecida toda matéria de origem orgânica, tem sido usada em processos alternativos de geração de energia renovável e na derivação de produtos químicos (SANTOS, 2011). A biomassa é listada como uma fonte renovável promissora de energia, para substituir o petróleo (REINEHR *et al.*, 2020).

São geradas em todo mundo quantidades consideráveis de resíduos agrícolas, como resultado de processos industriais (NANDA *et al.*, 2016). Conforme Ma *et al.* (2012), a fonte predominante para produzir energia da biomassa lignocelulósica encontra-se nos resíduos agrícolas e agroindustriais, os quais podem ser utilizados como matriz de matéria prima não comestível, para a obtenção de biocombustíveis, salientando-se a palha de soja, podas de árvores, o bagaço e a palha de cana de açúcar, tortas oleaginosas, casca de arroz, e assim por diante.

Conforme Bernades *et al.* (2020), as informações da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) de 2017, comprovam que foram

produzidos mundialmente aproximadamente 37 milhões de toneladas de resíduos advindos das indústrias agrícolas. Bernades *et al.* (2020) complementa que o lançamento de gases do efeito estufa (GEE) de forma direta e indireta, oriundos desses resíduos chegaram em torno de 449 milhões de toneladas no ano de 2017. Outros dados de relatórios da FAO, indicam que os resíduos alimentares gerados globalmente correspondem, aproximadamente, à US\$ 750 bilhões por ano (FAO, 2015).

De acordo com Seabra (2008), a grande dificuldade na implementação das tecnologias de conversão de biomassa é, na atualidade, a disposição e exequibilidade da própria tecnologia, porém, em razão do esforço dos pesquisadores, nos dez anos seguintes, a maior dificuldade será a disponibilidade e custo da biomassa. Assim, em concordância com Santos (2011), conclui-se que, o Brasil situa-se em uma posição de vantagens, pois possui uma abundância de biomassa à disposição com baixo custo.

Moraes (2017) ressalta que certos esforços têm sido realizados no Brasil para analisar o potencial econômico das biomassas à disposição, dispondo de uma posição de notoriedade no mundo em função do seu enorme potencial de produção de etanol e à pluralidade para a produção de prováveis oleaginosas e, por consequência, biocombustíveis. A produção nacional de biodiesel alcançou 3,94 bilhões de litros em 2015, crescimento de 15% em relação a 2014, conforme levantamento da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove) com base em dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (GLOBO RURAL, 2016).

Assim, Silveira (2008) conclui que a gradativa preocupação com a parcela de resíduos sólidos gerados, associado ao progresso de tecnologia, permitem o aproveitamento e reciclagem progressivamente maior dos resíduos, proporcionando contenção de recursos naturais e a diminuição do volume de material a ser ordenado.

Nesse sentido, surge a obtenção de energia a partir da pirólise da biomassa, pois além de ser obtida de fontes renováveis, sua utilização oferece meios de se reaproveitar resíduos oriundos das atividades agrícolas e florestais (BENEVIDES, 2015).

Na tecnologia da pirólise, o principal objetivo é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta e melhores propriedades do que aquelas da biomassa inicial (MIRANDA, 2017). O termo pirólise é usado para caracterizar o processo térmico de decomposição de materiais à base de carbono na ausência de oxigênio

(ZANATTA *et al.*,2016). Ainda, Zanatta *et al.* (2016) afirma que, conseqüentemente, madeira, resíduos agrícolas, dentre outros materiais de composição orgânica conseguem ser decompostos em até três fases, sendo elas: sólida (carvão), gasosa e líquida, frequentemente descritas como fração pirolenhosa (extrato ou bio-óleo).

Santos (2019) afirma que o Brasil lidera a produção e exportação mundial de laranjas, com cerca de 34,3% (17.750 milhões de toneladas) da produção no mundo (51.772 milhões de toneladas), na safra de 2019/2020 com o acréscimo de 13,0% em comparação com a safra anterior 2017/2018. As laranjas representam cerca de 10,5% da produção mundial de frutas, e 53% do total de suco de laranja no mundo é proveniente do Brasil, sendo esta bebida à base de frutas a mais consumida no mundo, com 35% de participação entre os sucos (SARAIVA *et al.*, 2018; BENEVIDES, 2015).

O suco de laranja é uma bebida muito nutritiva, como afirma Vandresen (2007), pois esta bebida é uma fonte significativa de ácido ascórbico, um componente que além de ser uma vitamina, possui um importante efeito antioxidante, que age como um estímulo ao sistema imunológico dentre outras vantagens à saúde. O ranking de maior país produtor de suco de laranja faz com que o Brasil gere uma grande quantidade de resíduos desta fruta, o bagaço de laranja, que corresponde a aproximadamente 50% do peso da fruta (CORAZZA *et al.*, 2011).

Na indústria de sucos cítricos cerca de 45% a 60% da matéria prima é transformada em subprodutos do processamento, que representam sérios problemas para a indústria, por possuírem limitadas aplicações de uso e serem de fácil contaminação microbiológica (DJILAS *et al.*, 2009). Esses resíduos são comumente usados em ração animal, o que acaba sendo um grande desperdício visto que possuem uma grande quantidade de fibras e agentes bioativos como compostos fenólicos (CRIZEL, 2013).

Como visto anteriormente, os resíduos que se originam na produção de suco de laranja, podem ser usados como matriz energética através do processo de conversão termoquímica na geração de energia. Contudo, a caracterização para a utilização do processo termoquímico é fundamental quando se lida com resíduos a fim de compreender o comportamento da conversão e eficiência ao utilizar os resíduos como combustível (CONESA, 2014).

Desse modo, tendo em conta a reutilização do resíduo o qual colabora tanto com a indústria quanto com a natureza e os seres vivos, a elaboração deste estudo impulsionará a análise do potencial da casca de laranja na geração de energia.

Em relação ao método que será desenvolvido, esta pesquisa foi constituída por parâmetros termocinéticos por meio da análise termogravimétrica (TG), contrapondo a eficiência energética da casca de laranja pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), com a finalidade de analisar o potencial deste material como biocombustível.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e analisar as propriedades da casca de laranja para estabelecer uma relação e determinar as conversões termocinéticas por meio das reações cinéticas do processo de pirólise. Adquiridos os resultados, os próprios foram interpretados e modelados matematicamente.



## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo geral**

Adquirir dados experimentais da decomposição térmica da casca de laranja visando determinar os parâmetros cinéticos implicados e efetuar a modelagem matemática.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar propriedades químicas e físicas da biomassa da casca de laranja: análise de granulometria, umidade, material volátil, carbono fixo, celulose, hemicelulose, lignina e poder calorífico superior;
- Obter as curvas de decomposição térmica para a biomassa da casca de laranja;
- Especificar os parâmetros cinéticos no decorrer da pirólise de decomposição da biomassa, empregando método não isotérmico diferencial para reação de primeira ordem generalizada propostos na literatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Matriz energética

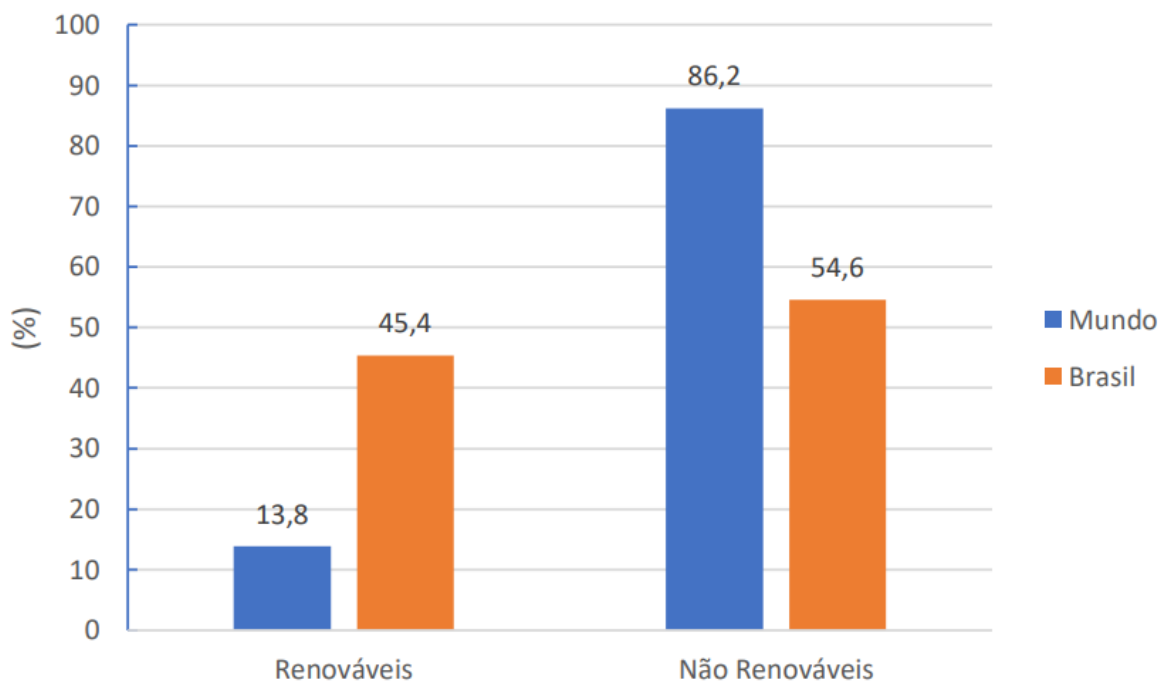
A matriz energética de um país é a composição das fontes primárias de energia geradas para os mais diversos tipos de consumo (BARBOSA, 2016). Barbosa (2016) define que a matriz energética é, usualmente, classificada como fontes não renováveis, abrangendo petróleo, carvão mineral e gás natural; fontes renováveis, constituída pelas energias solar, hidráulica, eólica e biomassa; e energia nuclear, que não entra nas categorias anteriores pelo fato de suas matérias-primas poderem ser encontradas na natureza como desenvolvidas em laboratório.

A diversificação e descentralização da matriz energética tem se tornado um caminho a ser seguido na busca pelo acesso universal e substituição dos combustíveis e fontes tradicionais, visando minimizar impactos ambientais e climáticos (Filho, 2014). Portanto, é necessário desenvolver combustível a partir de matérias primas renováveis, como biomassa (REINEHR *et al.*, 2020).

Por outro lado, Miranda (2017), afirma que o maior ponto negativo da utilização da biomassa é com relação ao desperdício da matéria, ou seja, para elevar significativamente o seu uso é preciso amplas quantias e isso, em questão de preço/competitividade, faz da biomassa pouco rentável quando comparada com outras fontes de energia que causam mais poluição, como os combustíveis fósseis. A energia gerada deve ser maior que a consumida na sua produção, ou não será o substituto do petróleo (BARROS, 2010).

A matriz energética do Brasil apoia-se em fontes não renováveis e renováveis (SILVA, 2019). Entretanto, ao analisar a Figura 1, nota-se que o Brasil consome mais fontes não renováveis de energia que os demais países.

**Figura 1 – Matriz Energética Mundial e do Brasil em 2018**



Fonte: Adaptado de IEA (2020)

Diante disso, a utilização desses resíduos para a produção de bioenergia é um possível caminho, destinando materiais eventualmente poluidores do meio ambiente para a geração de energia e, por consequência, de faturamento.

### 3.2 Biomassa

Do ponto de vista energético, para fim de outorga de empreendimentos do setor elétrico, biomassa é todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia (ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL, 2005). Assim, a bioenergia contida na biomassa de origem vegetal ou animal (que se alimentaram de plantas e outros animais) pode ser recuperada mediante vários processos termoquímicos (MESA-PÉREZ, 2004).

Para Dermirbas e Balat (2007), a biomassa é formada por hidrogênio, carbono e outros elementos em menores quantidades. KANAUIA *et al.* (2014), define a composição da biomassa como sendo, normalmente, composto por três centrais grupos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina. A biomassa lignocelulósica, proveniente de resíduos de frutas, consiste principalmente em pectina, celulose, hemicelulose e lignina (SANCHÉZ-OROZCO *et al.*, 2014).

Para o Ministério de Minas e Energia (MME, 2012), enquanto recurso energético, a biomassa é categorizada da seguinte forma: biomassa energética agrícola, incluindo as culturas agroenergéticas e os resíduos e subprodutos das atividades agrícolas, agroindustriais e da produção animal; biomassa energética florestal, com seus produtos e subprodutos ou resíduos; e detritos humanos.

De acordo com a dissertação de Staiss e Pereira (2011), tendo em consideração apenas a biomassa vinda de trabalho agroindustrial, o potencial combustível orçado do material é correspondente à 6.587 milhões de litros de petróleo ao ano. Por isso, vários estudos são apontados para esta fonte potencial de energia como fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro (MIRANDA, 2017),

Todavia, para Santos e Ohara (2016), o uso da biomassa para geração de energia ainda é restrito em razão da viabilidade econômica da estrutura de investimento para o desempenho de tal atividade. Preto e Mortoza (2010) declaram que para a produção de energia, existem numerosas variáveis que estão implicadas no processo de conversão da matéria previamente a ser empregada como energia.

### **3.3 Resíduos agroindustriais**

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos nas atividades agropecuária e agroindustrial (ROSA *et al.*, 2011). Para Rosa *et al.* (2011), a produção de resíduos está relacionada ao desperdício na utilização de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, produzidos durante a cadeia agroindustrial, não possuem valor agregado.

Segundo Santos e Ohara (2016), avalia-se que decorram perdas consideráveis de produtos agrícolas nas numerosas etapas da cadeia produtiva, com início na produção até o instante do consumo, provocando demasiada geração de resíduos no seguimento agroindustrial de produtos vegetais, presumindo a produção de 30% de rejeitos e aproveitamento da matéria prima vegetal ao redor de 80 a 85%.

### 3.3.1 Laranja

A laranja é o fruto produzido pela laranjeira (*Citrus sinensis*), pertencente à família Rutaceae (SANTOS, 2019). Segundo Saraiva *et al.* (2018), a laranja é uma fruta cítrica ingerida na forma natural (descascadas) e como suco. É uma fruta que contém muitos nutrientes, como vitaminas C, A e B, minerais (cálcio, fósforo, potássio), fibra e compostos bioativos, incluindo flavonoides, aminoácidos, triterpenos, ácidos fenólicos e carotenoides (SARAIVA *et al.*, 2018).

Os citrus são as frutas mais produzidas e consumidas no mundo, principalmente laranjas, tangerinas, limas e limões (Santos, 2019). Depois do Brasil, os principais produtores em escala mundial são China, União Europeia, Estados Unidos, México, Egito, Peru, entre outros, conforme Tabela 1 (SANTOS, 2019). No âmbito nacional, o estado de São Paulo é o maior produtor de laranjas, com mais de 12.708 milhões de toneladas em 2019 (SANTOS, 2019).

**Tabela 1 – Produção de laranja fresca (em 1000 toneladas)**

<b>Países</b>	<b>Safra 2017/2018</b>	<b>Safra 2018/2019</b>
Brasil	15.708	17.750
China	7.300	7.200
União Europeia	6.269	6.512
Estados Unidos	3.554	5.022
México	4.530	4.630
Egito	3.120	3.420
Peru	1.905	1.885
África do Sul	1.550	1.620
Marrocos	1.021	1.200
Vietnã	770	770
Argentina	600	500
Austrália	515	500
Costa Rica	315	310
Guatemala	180	180
Israel	76	90
Outros	182	183
<b>Total</b>	<b>47.596</b>	<b>51.772</b>

**Fonte: Adaptado de USDA (2019)**

Nota-se que citricultura é uma das agroindústrias de destaque no Brasil, sendo assim o maior país produtor de laranjas no mundo. A liderança brasileira na produção de laranjas se deve tanto ao nosso clima e solo, quanto à alta tecnologia

aplicada na produção, que permite alta produtividade e adensamento nos pomares (CRIZEL, 2013).

Crizel (2013) ressalta que, em paralelo com demais tipos de frutas, as frutas cítricas possuem uma pequena parcela que pode ser consumida e vastas quantidades de resíduos como cascas e sementes. Os subprodutos da indústria de sucos cítricos podem representar até 60% da fruta, na laranja, por exemplo, aproximadamente 50% da fruta é suco, enquanto os outros 50% é casca, albedo e sementes (CRIZEL, 2013).

Esses resíduos podem ser considerados como um problema ambiental devido à elevada facilidade de fermentação e biodegradabilidade (SANTOS, 2019). Santos (2019) complementa que com certa frequência, esses resíduos são despejados em aterros sanitários ou usados como ração animal. Portanto, conclui-se que são necessárias alternativas que evitem a poluição do meio ambiente e que, simultaneamente, agreguem valor a esses resíduos.

### 3.3.1.1 Casca de laranja

Santos (2015) declara que na laranja, os resíduos sólidos que se destacam são as sementes, polpa e casca, sendo que esta última é constituída de 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina, apresentando alto potencial de conversão biológica. Recentemente, têm-se aproveitado e extraído a pectina da casca da laranja para poder usar na indústria alimentícia, pois esta fibra dietética possui características espessantes e geleificante. Saraiva *et al.* (2018) conclui que, com uma composição valiosa em carboidratos solúveis e insolúveis, esse resíduo se torna mais do que apto para ser reaproveitado, possuindo alto potencial para utilização em produtos com grande valor agregado.

## **3.4 Pirólise**

A pirólise pode ser definida como um processo de decomposição térmica na ausência ou deficiência de oxigênio (FILHO, 2014) que ocorre quando se aplica calor a uma substância ou material (ELECTO *et al.*, 2012). Neste sentido, a pirólise é um processo endotérmico que precisa de uma fonte externa de energia (calor) para seu desenvolvimento (ELECTO *et al.*, 2012). É importante esclarecer que a pirólise é um

processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio (MIRANDA, 2017). Filho (2014) ainda adiciona que a pirólise é usada para modificação de polímeros, ou materiais que contém polímeros, em produtos líquidos, gasosos ou sólidos.

De acordo com Miranda (2017), neste processo físico-químico, a biomassa é aquecida a temperaturas moderadamente baixas (500 a 800°C) em atmosfera não-oxidante, resultando na formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração constituída de gases e vapores orgânicos condensáveis (licor pirolenhoso). Zanatta *et al.* (2016) traz uma outra definição, na qual a pirólise da biomassa resulta em três fases: uma sólida (carvão vegetal), uma gasosa e líquida, conhecida como fração pirolenhosa (extrato ou bio-óleo).

Bittencourt (2007), conclui que a pirólise de biomassa recebe gradativamente mais notoriedade em razão das vantagens econômicas que dispõem em comparação com os outros processos de tratamento térmico, visto que os produtos da pirólise dispõem de grande poder calorífico sendo, conseqüentemente, caracterizados como combustíveis.

#### 3.4.1 Pirólise da biomassa

A constituição de polímeros da biomassa pode variar amplamente e, como mencionado anteriormente, esses polímeros, basicamente, são três: celulose, hemicelulose e lignina. A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos da pirólise (MIRANDA, 2017). Miranda (2017) declara que cada material possui uma característica específica quando pirolisado, por consequência da proporção dos elementos que os constituem. Diante disso, nota-se a importância da mensurar esses três polímeros na biomassa que será manuseada.

A pirólise ocorre nestes três polímeros, sendo a celulose o componente mais estudado em relação à decomposição térmica e representa aproximadamente 40-44% por amostra seca de biomassa, este valor varia dependendo da matéria prima (SANTOS e OHARA, 2016). Ainda, segundo Santos e Ohara (2016), a hemicelulose (20-30%) e a lignina (18-25%) não são tão estudadas, em comparação ao outro polímero, em razão da dificuldade de isolamento, estabilidade e complexidade da molécula.

### 3.5 Análise térmica

Zanardini (2019) define análise térmica como um agrupado de técnicas na qual uma propriedade física de um elemento, e seus produtos de reação, é possível de ser mensurada em função da temperatura ao mesmo tempo em que ele é sujeito a uma programação de temperatura por efeito de atmosfera controlada. Portanto, a análise térmica tem a habilidade de acompanhar uma habilidade física específica como massa, temperatura, entalpia, deformação, propriedades mecânicas, gases ou ótica (SANTOS e OHARA, 2016).

Na prática, as técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas na área de controle de qualidade industrial, no estudo de diferentes matérias, como: polímeros, vidros, cerâmicas, fármacos, compostos inorgânicos, minerais, alimentos, aditivos, entre outros (SILVA, 2019). De acordo com Silva (2019), a análise térmica consegue determinar constantes térmicas, mudanças de fases, mudanças estruturais e decomposição térmica.

Os métodos utilizados variam em função das propriedades medidas e dos programas de temperaturas aplicados (SILVA, 2019). Segundo Silva *et al.* (2007), as técnicas termoanalíticas mais usadas são: TG (Análise Termogravimétrica), DTA (Análise Térmica Diferencial), DSC (Calorimetria Explanatória Diferencial) e TMA (Análise Termomecânica).

A técnica de análise termogravimétrica é largamente empregada na determinação de parâmetros cinéticos da pirólise, como energia de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial (SILVA, 2019).

#### 3.5.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica que avalia a variação da massa em função da temperatura e/ou tempo utilizando uma termobalança (SILVA, 2019). É baseada no registro contínuo de mudanças de massa de uma amostra de material, como uma função de uma combinação tempo-temperatura, e da pressão e da composição do gás (SANTOS, 2011). Através desta análise, vários pesquisadores da área pirolítica estimam os parâmetros cinéticos para



se conhecer os efeitos da temperatura e os vários mecanismos de reações ocorridos durante o processo (MIRANDA, 2017).

Segundo Leivas (2012), o equipamento utilizado nesta análise, como mencionado anteriormente, é a termobalança constituída por uma balança e um forno. Geralmente, esta técnica é empregada para investigar a estabilidade térmica e decomposição, desidratação de conteúdo volátil e outras análises de decomposição, como corrosão gasosa em temperatura alta etc. (SANTOS, 2011).

Para Miranda (2017), a análise TG possui algumas vantagens tais como, entender o comportamento da pirólise, uso de pouco material e controle preciso da temperatura. Esta análise tem sido amplamente utilizada para detectar a perda de massa da biomassa e analisar as propriedades de pirólise (MIRANDA, 2017).

### 3.6 Estudo cinético

Uma das razões do estudo cinético é a determinação do mecanismo de reação mais provável (FERREIRA, 2012). Segundo Ferreira (2012), em geral, o modelo cinético para a reação de decomposição térmica no estado sólido, é definido ao se fazer análises dos dados experimentais e, usando-se a equação que promove um melhor ajuste de curva, com consecutiva determinação dos parâmetros cinéticos.

Para Santos e Ohara (2016), o modo na qual a decomposição do sólido acontece é, em geral, complicada e pode ser representada através de um modelo. Geralmente, estes modelos são expressos por uma fração  $f(\alpha)$ , sendo que a fração decomposta  $\alpha$  pode ser definida em função da perda de massa do reagente em relação ao tempo ( $t$ ) (SANTOS e OHARA, 2016). A fração de decomposição do sólido é expressa pela equação 1.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Onde:

$m_0$  é a massa inicial;

$m_t$  é a massa em um instante;

$m_f$  é a massa final.

### 3.6.3 Modelo cinético por Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Segundo Reinehr *et al.* (2020), o método de Flynn-Wall-Ozawa é fundamentado em um modelo não isotérmico e isoconversional (modelo livre), que requer no mínimo três taxas de aquecimento diferentes para sua aplicação. Reinehr *et al.* (2020) acrescenta que é um método confiável de adquirir informações de dados de análises termogravimétrica. Segundo Santos e Ohara (2016), através deste modelo, pode-se calcular os parâmetros cinéticos de decomposição térmica. Portanto, o modelo é vantajoso por ser possível estimar a energia de ativação sem ter o conhecimento da rota da decomposição, tampouco a ordem dessas reações (SANTOS e OHARA, 2016).

No método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), o modelo que descreve reações é independente da taxa de aquecimento, que é representado por uma função de conversão integral  $g(\alpha)$  representada pela equação (2) (REINEHR *et al.*, 2020).

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\emptyset} \int_{T_i}^{T_f} e^{\frac{-E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\emptyset R} p(x) \quad (2)$$

Onde:

$p(x)$  corresponde à integral expressa como integral de temperatura;

$A$  é o fator pré-exponencial;

$R$  é a constante dos gases ideais;

$E_a$  é a energia de ativação;

$\emptyset$  é a taxa de aquecimento.

Ao rearranjar a equação acima, obtém-se:

$$\frac{g(\alpha)}{p(x)} = \frac{AE_a}{\emptyset R} \quad (3)$$

Utilizando logaritmo:

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE_a}{\emptyset R} \quad (4)$$

O termo  $\log \frac{AE_a}{\phi R}$  é independente da temperatura, sendo necessária a utilização de aproximações numéricas para estimativas de parâmetros cinéticos não isotérmicos (SANTOS e OHARA, 2016). Conforme Santos e Ohara (2016), neste caso, usou-se a aproximação numérica proposta por Doyle (1962), expressa na Equação (5):

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567x \quad (5)$$

Onde:  $x = \frac{E_a}{RT}$

Substituindo (5) em (4):

$$\log g(\alpha) + 2,315 - 0,4567x = \log \frac{AE_a}{\phi R} \quad (6)$$

Logo:

$$\log \phi = \log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 - 0,4567 \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (7)$$

Onde:

$E_a$  é calculada com base nos dados experimentais;

$$\left[ \log \left( \frac{AE_a}{R} \right) - \log g(\alpha) - 2,315 \right] = \text{constante.}$$

Segundo Santos e Ohara (2016), os parâmetros cinéticos são determinados com base na correlação linear entre  $\log(\phi)$  versus  $(1/T)$ , em dado valor do grau de conversão.

No gráfico obtido pelas taxas de conversão constantes a partir de uma série de experimentos, a razão de aquecimento será uma linha reta cuja inclinação necessária para o cálculo da energia de ativação, é dada pela Equação (8) (SANTOS e OHARA, 2016).

$$\text{coeficiente angular} = \frac{d(\log \phi)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,4567 \left( \frac{E_a}{R} \right) \quad (8)$$

O valor do coeficiente linear da equação da reta obtida no gráfico citado acima corresponde ao valor de  $\ln(A)$ , onde  $A$  é o fator pré-exponencial.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização da biomassa

A biomassa estudada foi a casca de laranja. As laranjas utilizadas, para a retirada da casca, foram adquiridas em um mercado local na região de Medianeira, estado do Paraná.

Para realizar o estudo cinético da degradação da biomassa com finalidade energética, necessita-se o total conhecimento das propriedades químicas e físicas do material. Diante disso, nesse estudo, as seguintes informações foram obtidas:

- Granulometria;
- Constituição físico-química (umidade, cinzas, material volátil, carbono fixo, hemicelulose, lignina e celulose);
- Poder Calorífico Superior (PCS);
- Constituição química C, N, H e O;
- Análise Termogravimétrica.

#### 4.1.1 Preparo da amostra de biomassa

As laranjas foram higienizadas com auxílio de água e detergente neutro conforme apresentado na Fotografia 1, com a finalidade de retirar cera ou qualquer contaminante que pudesse interferir nas análises. Logo após, elas foram descascadas, as cascas foram picadas e colocadas em formas conforme Fotografia 2.

**Fotografia 1 – Laranjas após o processo de higienização**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Fotografia 2 – Cascas das laranjas picadas**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

As formas (com as cascas picadas) foram colocadas na estufa (QUIMIS, 9317M – 43, Diadema, Brasil), onde foram submetidas à uma pré-secagem a 60 °C

até a massa permanecer constante e depois foram acondicionadas em um recipiente plástico como ilustra a Fotografia 3.

**Fotografia 3 – Cascas picadas após a pré-secagem**



**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Após a secagem, a biomassa passou pelo processo de moagem, em moinho tipo Willye, para poder ser utilizada nas análises granulométricas, determinação imediata e elementar, análise do Poder Calorífico Superior e termogravimétrica. A amostra foi acondicionada em um pote plástico, como pode se observar na Fotografia 4, pois foi utilizada imediatamente nas análises posteriores.

**Fotografia 4 – Casca de laranja seca e moída**



**Fonte: Aatoria própria (2022)**

## 4.2 Análise térmica

A amostra foi processada em um moinho de corte (modelo TE-648 Tecnal) e peneirada em peneira de malha 12 (01,68 mm) (ABNT NBR 14660, 2004). Foi utilizado o método de amostragem de divisões sucessivas.

## 4.3 Constituição física e química

As análises físico-químicas foram realizadas através da utilização das metodologias dispostas no Quadro 1:

**Quadro 1 – Metodologia a ser utilizada nas análises de físico-químicas**

<b>Análise</b>	<b>Metodologia</b>
Análise de umidade	NBR 8112 (ABNT, 1983)
Análise de cinzas	NBR 8112 (ABNT, 1983)
Análise de material volátil	NBR 8112 (ABNT, 1983)
Análise de carbono fixo	NBR 8112 (ABNT, 1983)
Análise de hemicelulose	FBT - Acid/Neutral Detergent Fiber
Análise de lignina	FBT - Acid Detergent Fiber
Análise de celulose	FBT - Acid Detergent Fiber

Fonte: Autoria própria (2022)

## 4.4 Análise elementar

A análise elementar busca quantificar os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (este último obtido por diferença) da amostra da biomassa da casca de laranja. O método consiste na combustão completa de uma amostra de massa conhecida, sendo que, a partir das análises, é possível determinar de forma quantitativa e qualitativa os produtos gerados pela pirólise (SANTOS e OHARA, 2016). A análise foi realizada segundo a Norma ASTM D 3172-89 (ASTM, 1997) na Central Analítica – Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), em São Paulo (SP).



Com os resultados desta análise, foi obtido o teor de oxigênio, conforme a equação (8):

$$\% \text{ oxigênio} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ N}) \quad (9)$$

Onde:

C Equivalente a carbono;

H Equivalente a hidrogênio;

N Equivalente a nitrogênio.

#### **4.5 Análise imediata**

A análise imediata fornece, em massa, as quantidades de água, materiais voláteis, cinza e, por diferença, a quantidade de carbono fixo. As análises foram realizadas seguindo a Norma 8112 da ABNT (1983) no Laboratório da Universidade Tecnológica Federal Paraná – Medianeira.

#### **4.6 Poder calorífico superior**

O Poder Calorífico Superior (PCS) tem a função de verificar a capacidade energética dos combustíveis da biomassa. O PCS foi obtido usando a bomba calorimétrica no laboratório de Análises Térmicas e Espectrometria de Combustíveis e Materiais da UTFPR-MD, segundo o manual de instruções do calorímetro e a Norma ABNT-NBR 8633/1984.

#### **4.7 Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada utilizando um equipamento de Análise Térmica Simultânea (TG/DSC), da marca PerkinElmer, modelo “STA 6000”, no Laboratório da UTFPR – MD. As análises foram guiadas em um programa de temperatura controlada nas razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 30 mL/min a um intervalo de temperatura de 30 a 900 °C.

#### 4.8 Modelagem matemática

A modelagem matemática progrediu com base nos dados obtidos das curvas termogravimétricas aplicando-se o método de FWO, o modelo representado pela equação 2, no intervalo de decomposição ( $\alpha$ ) de 0,1 a 0,9.

Obtidos os resultados, os dados foram estudados e avaliados com o uso do *software* Excel. A energia de ativação ( $E_a$ ) foi determinada através do cálculo representado pela equação 8, e fator pré-exponencial ( $A$ ) é o valor do coeficiente linear da equação da reta obtida no gráfico da equação 8.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise granulométrica

O método mais divulgado para efetuar a análise granulométrica é o da peneiração. As partículas das amostras utilizadas para a análise termogravimétrica tinham diâmetros inferiores à 1,68 mm, logo, sendo este o tamanho estimado das partículas da biomassa deste estudo.

A dimensão da partícula impacta diretamente o processo de pirólise da biomassa. O gradiente radial de temperatura estimula o fluxo difusivo dos compostos voláteis através da partícula, de forma que partículas grandes podem oferecer resistência aos processos de transferência de calor e massa (SILVA, 2019).

### 5.2 Caracterização físico-química das amostras de biomassa

#### 5.2.1 Análise imediata

A análise imediata proporcionou as porcentagens, em massa, de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo da amostra de biomassa, em triplicata. Os resultados são exibidos na Tabela 2.

**Tabela 2 – Análise imediata biomassa da casca de laranja**

<b>Análise</b>	<b>Resultado (%)</b>
Umidade	18,10 ± 0,27
Cinzas	4,17 ± 0,23
Material volátil	84,14 ± 0,39
Carbono fixo	11,69 ± 0,62

Fonte: Autoria própria (2022)

A umidade obtida foi de 18,10%, quase sete vezes maior ao valor encontrado por Reinehr *et al.* (2020), 2,82% para palha de milho verde. Segundo Benevides (2015), para que a pirólise seja eficiente é necessário que as partículas da biomassa

possuam um teor de umidade menor a 15%, visto que uma alta umidade não possibilita uma volatilização rápida, sendo essencial uma secagem inicial.

O teor de cinzas diminui o poder calorífico superior e deprecia o processo de geração de energia, sendo que quanto menor o teor de cinza melhor o rendimento energético (SANTOS e OHARA, 2016). O teor de cinzas de 4,17% obtido foi próximo ao valor encontrado por Benevides (2015), 4,0%, para bagaço de laranja, e maior que o valor encontrado por Miranda (2017), 1,22% para caroço de pequi.

Observa-se também que o bagaço de laranja apresenta altos teores de matéria volátil e baixo teor de cinzas, que são valores típicos em biomassas de resíduos de agricultura (BENEVIDES, 2015). O teor de material volátil encontrado foi de 84,14%, aproximadamente ao encontrado por Benevides (2015), 82% para bagaço de laranja, e menor que o valor encontrado por Silva (2019), 71,16% para bagaço de malte.

O carbono fixo obtido foi de 11,69%, consideravelmente parecido ao entrado por Benevides (2015) de 10,10% para bagaço de laranja, e menor do que o valor encontrado por Miranda (2017), 25,69% para fruto do baru.

### 5.2.2 Constituição química bromatológica

A análise química bromatológica tem como objetivo caracterizar a biomassa, determinando a porcentagem em massa de celulose, hemicelulose e lignina como demonstra na Tabela 3. Os cálculos para estimar os compostos lignocelulósicos foram realizados segundo Goering (1970).

**Tabela 3 – Análise bromatológica casca de laranja**

<b>Compostos lignocelulósicos</b>	<b>Resultado (%)</b>
Celulose	39,50
Hemicelulose	19,55
Lignina	3,80

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Os valores obtidos acima foram próximos aos valores obtidos por Reinehr *et al.* (2020), sendo 41,55% para celulose, 19,70% para hemicelulose e 4% para lignina, para palha de milho verde. Ao comparar com Zanatta *et al.* (2016), as composições

se distinguem bastante, sendo 28,5% para celulose, 31,3% para hemicelulose e 22,2% para lignina, para bagaço de mandioca.

### **5.3 Poder calorífico superior da biomassa**

O poder calorífico é uma das variáveis mais importantes quando se trabalha com geração de energia, pois trata-se da quantidade de energia na forma de calor que é liberada pela combustão de uma unidade de massa do combustível (MIRANDA, 2017).

O poder calorífico superior para a biomassa da casca de laranja determinado foi de 4024,86 kcal/kg, ou seja, 16,85 MJ/kg, aproximadamente aos encontrado por Reinehr *et al.* (2020) 16,14 MJ/kg e Zanatta *et al.* (2016) 16,10 MJ/kg, para palha de milho verde e bagaço de cana de açúcar, respectivamente. Reinehr *et al.* (2020) afirmam que a palha de milho seca não possui o maior PCS em comparação com outras biomassas, na análise dos resíduos lignocelulósicos, entretanto dispõe de uma quantia considerável para a geração de energia. Logo, como o valor dos PCS's foram próximos, como citado anteriormente, pode-se concluir o mesmo para a biomassa da casca de laranja, a qual também se apresenta como uma boa fonte de energia.

### **5.4 Análise elementar**

Esta análise teve como finalidade caracterizar a amostra ao determinar os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, em duplicata. Pela quantificação dos elementos, a qualidade dos produtos gerados pela pirólise é relacionada com a quantidade de ar necessária (REINEHR *et al.*, 2020). O resultado da análise elementar para biomassa da casca de laranja encontra-se na Tabela 4.

**Tabela 4 – Análise elementar casca de laranja**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Carbono	41,15 ± 0,02
Hidrogênio	6,56 ± 0,00
Nitrogênio	1,39 ± 0,01
Oxigênio*	50,91 ± 0,03

\*calculado por diferença

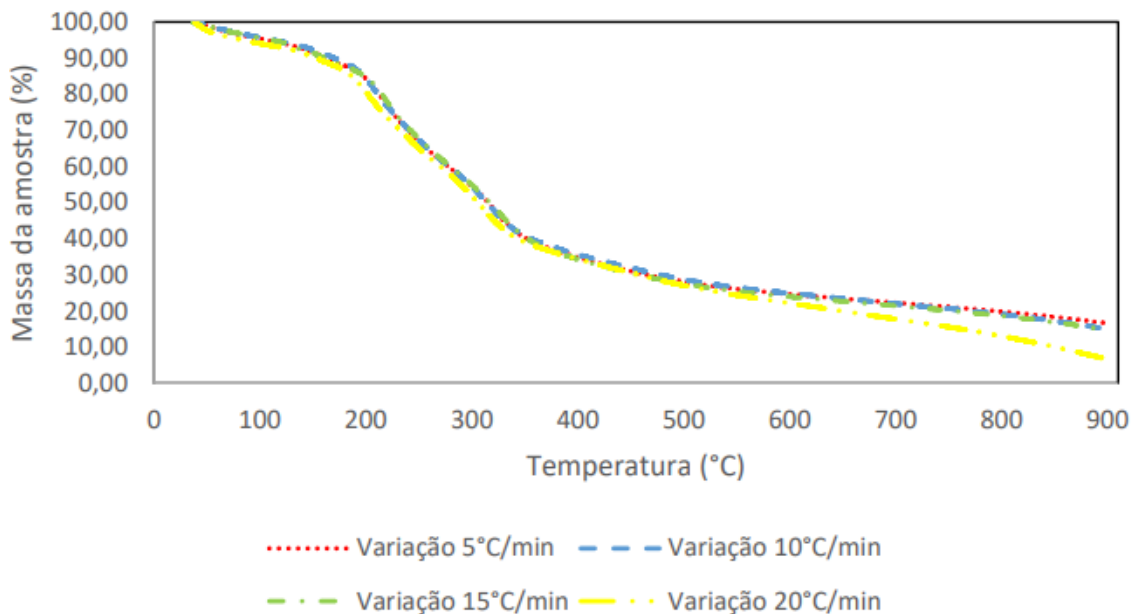
**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Benevides (2015) relatou os valores de 39,8% para carbono, 5,0% para hidrogênio, 1,20% para nitrogênio e 50,02% para oxigênio, para bagaço de laranja. E Miranda *et al.* (2009), registrou os valores de 39,71% para carbono, 6,20% para hidrogênio, 0,46% para nitrogênio e 53,03% para oxigênio, para casca de laranja. Portanto, os valores determinados são próximos aos documentados na literatura.

### **5.5 Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica não isotérmica para a biomassa da casca de laranja foi efetuada para a biomassa em 4 razões distintas de aquecimento, sendo elas, 5, 10, 15 e 20 °C/min, e o resultado está ilustrado na Figura 2. O gráfico foi elaborado em porcentual de massa da amostra *versus* a temperatura (°C), sob o fluxo de nitrogênio puro a 30 mL/min e para as taxas de aquecimento já mencionadas nos tópicos acima, com temperatura a partir de 30 °C até aproximadamente 900 °C.

**Figura 2 – Representação da porcentagem de massa da amostra em função da temperatura**



A decomposição da hemicelulose, hemicelulose e lignina ocorrem em temperaturas distintas. Segundo Silva (2019), essas temperaturas podem ser para a celulose: 240 a 350 °C; hemicelulose 125 a 250 °C; lignina 280 a 450 °C.

Ao analisar a Figura 2, nota-se que houve proporcionalidade direta entre a taxa de aquecimento e a porcentagem de massa da amostra, sendo a taxa de 20 °C /min onde ocorreu a maior porcentagem de massa perdida em relação a massa inicial. Ademais, o decaimento da curva é influenciado pelas razões de aquecimento da decomposição dos compostos lignocelulósicos.

O gráfico possui duas regiões de análise, uma na qual a massa declina com velocidade superior e temperatura mais amena, onde ocorre a decomposição da hemicelulose e celulose; e uma segunda região com temperaturas mais altas e menor velocidade, onde ocorre a decomposição da lignina.

#### 6.5.1 Parâmetros Cinéticos pelo Método Flynn-Wall-Ozawa

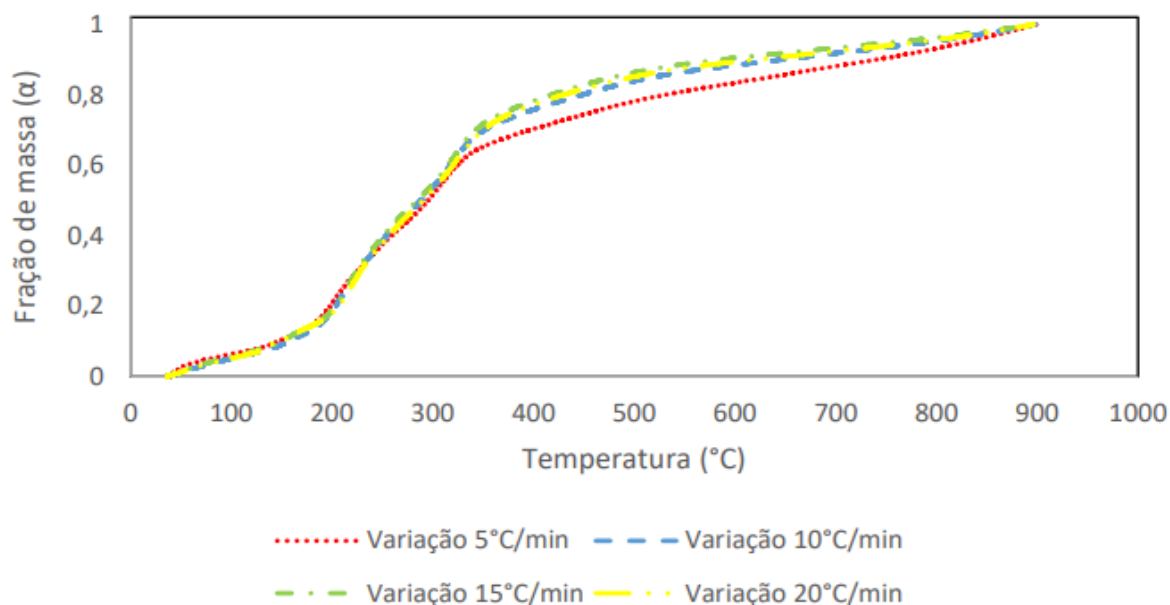
Através do método de isoconversão de FWO foi possível obter os parâmetros cinéticos da decomposição da biomassa da casca de laranja sucedida na pirólise (Figura 2).

Este método independe da temperatura, com isso, com a finalidade de incluir todo o processo da decomposição térmica sucedida na pirólise com o menor erro

possível, selecionou-se todas as temperaturas mapeadas na análise de TG, em diferentes taxas de aquecimento. Cada uma dessas temperaturas estava associada a uma fração de massa decomposta ou conversão, previamente definida como  $\alpha$ .

Portanto, determinou-se todos os valores para  $\alpha$ , e com aqueles que ficaram entre 0 e 1, plotou-se um gráfico *versus* a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), como ilustra a Figura 3.

**Figura 3 – Comportamento da fração mássica em função da temperatura**



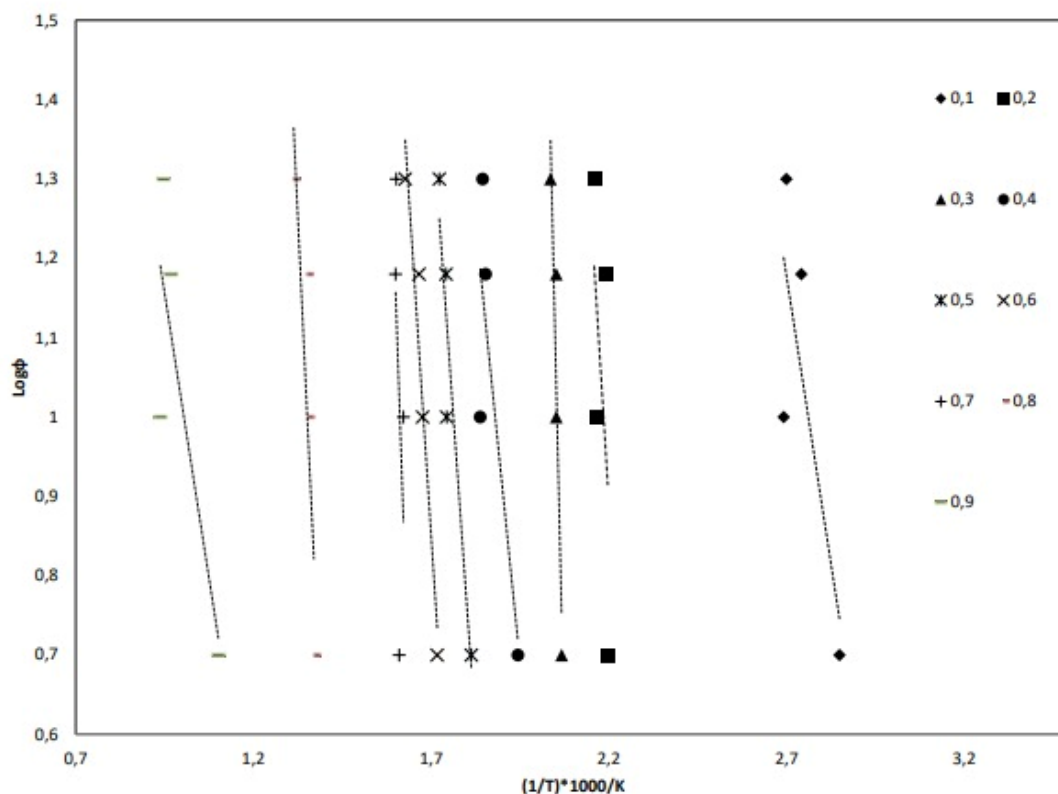
**Fonte: Autoria própria (2022)**

Através do gráfico acima, foi possível identificar que a conversão  $\alpha=0,1$ , inicia-se em  $146,8^{\circ}\text{C}$ , e a conversão máxima  $\alpha=0,9$  ocorre em  $740,57^{\circ}\text{C}$  para a taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Em contrapartida, para a taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $\alpha=0,1$  inicia-se em  $143,91^{\circ}\text{C}$ , e  $\alpha=0,9$  ocorre em  $603,36^{\circ}\text{C}$ .

A  $E_a$  pode ser calculada pela regressão linear dos dados de  $\log(\phi)$  (onde  $\phi$  representa as quatro taxas de aquecimento já mencionadas) em função do inverso da temperatura  $\left(\frac{1}{T}\right)$  através da equação 8 (Figura 4).



Figura 4 – Execução do método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) para a decomposição da biomassa da casca de laranja



Fonte: Autoria própria (2022)

Dessa forma, os coeficientes de correlação foram estimados e como ilustra a Tabela 6, através do uso do método de FWO, foi capaz de estimar energia de ativação sem o entendimento da rota de decomposição e nem a ordem dessas reações. De acordo com a Tabela 6, somente as conversões 0,5 e 0,6 apresentam coeficientes de determinação maiores a 0,9, sendo 0,6 a correlação com melhor ajuste. Já as demais conversões expressaram elevada dissipação dos dados experimentais.

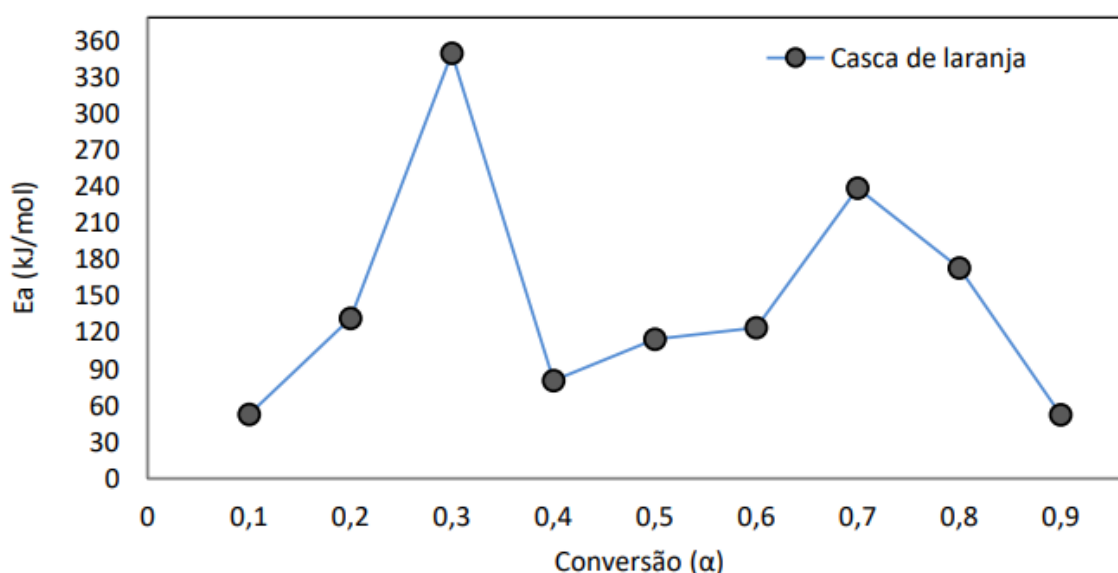
Tabela 5 – Resultado do método Flynn-Wall-Ozawa para decomposição da biomassa de casca de laranja

Parâmetros	Conversão ( $\alpha$ )								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
R <sup>2</sup>	0,6437	0,3021	0,8721	0,7085	0,9065	0,9351	0,2528	0,7679	0,7022
log A (1/s)	9,0025	16,832	40,544	9,3079	12,091	12,453	22,187	13,871	3,8876
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	52,7614	131,9	350,47	80,445	114,56	124,26	239,29	173,42	52,354

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se no gráfico da Figura 5 os valores adquiridos experimentalmente para a energia de ativação, em kJ/mol, para as conversões de 0,1 a 0,9. Em relação aos resultados dos parâmetros estimados pelo método FWO, Zanatta *et al.* (2016) encontrou energias de ativação na faixa de 123,69 a 148,80 kJ/mol para bagaço de cana de açúcar, e de 157,64 a 252,47 kJ/mol para bagaço de mandioca; e Reinehr *et al.* (2020) registrou energias de ativação no intervalo de 105,21 a 157,46 kJ/mol para palha de milho verde.

**Figura 5 – Relação da energia de ativação com a fração de decomposição da biomassa casca de laranja**



Fonte: Autoria própria (2022)

Nota-se na Figura 5 que a energia de ativação é diretamente proporcional a perda de massa, ou seja, ela cresce conforme a perda de massa também cresce. Observa-se também que a máxima conversão mássica ocorreu no valor 0,3, que corresponde à cerca de 214,80 °C; e após isso, a energia de ativação declina por causa do processo de combustão da biomassa.

## 5.6 Dificuldades encontradas

A falta de informação documentada a respeito de estudo cinético pirólise da biomassa da casca de laranja, dificultou a discussão dos resultados, visto que não havia parâmetros descritos na literatura para realizar a comparação. Logo, utilizou-se

do estudo da pirólise de outros subprodutos da agroindústria como comparativo para realizar o desenvolvimento deste trabalho.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para a caracterização dessa biomassa apresentam valores únicos não registrados anteriormente, sendo alguns compatíveis com os encontrados na literatura para outros subprodutos da agroindústria. A casca de laranja apresentou um elevado teor de voláteis de 84,14% e baixo teor de cinzas de 4,17%, sendo um indicativo positivo para a formação de produtos líquidos no processo de pirólise. O poder calorífico superior de 16,85 MJ/kg se apresentou considerável para a geração de energia, que também é favorecido pela baixa concentração de cinzas.

Conforme as análises de TG da biomassa casca de laranja, verificou-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a porcentagem de massa perdida (em comparação a massa inicial). Ademais, no processo de pirólise da casca de laranja ocorre a secagem (onde acontece a perda de umidade) e a devolatização (onde ocorre a decomposição dos compostos lignocelulósicos de forma separada ou não, devido à complexidade das reações da pirólise).

A energia de ativação foi calculada utilizando-se do método FWO, e obtendo o valor de 350,47 kJ/mol, considerando a conversão de 0,3, onde ocorreu a máxima conversão mássica.

Diante disso, a casca da laranja é um subproduto que possui alta quantidade de biomassa que pode ter uma finalidade melhor que apenas o descarte, como fins energéticos e extração de bio-óleo. Portanto, este trabalho contribuiu para o estudo cinético da casca de laranja.

## REFERÊNCIAS

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112: Carvão vegetal – Análise imediata**. Rio de Janeiro, 1983.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633: Carvão vegetal – Determinação do poder calorífico**. Rio de Janeiro, 1984.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14660: Madeira – Amostragem e preparação para análise**. Rio de Janeiro, p.5, 2004.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke**. D3172-89, 3p, 1997.
- ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. 2 ed. – Brasília: ANEEL, 2005.
- BARBOSA, Augusto Ripka. **Matrizes energéticas de Brasil e Alemanha: uma análise comparativa**. 2016. 178 f. Tese (Bacharelado em Ciências Econômicas) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.
- BARROS, Evandro V. A Matriz energética mundial e a competitividade das nações: bases de uma nova geopolítica. **Engevista**, v.9, n.1, 2010.
- BENEVIDES, Lorena Coelho. **Pirólise do Bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatilização**. 2015. 175 f. Tese (Mestrado em Energia, na área de concentração Engenharia, Tecnologia e Gestão) – Universidade Federal do Espírito Santo. São Mateus, 2015.
- BERNADES, Drielly Mazzarim; *et al.* Análise bibliométrica sobre pirólise de resíduos da bananicultura. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 4, 2020, doi: <<http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i4.2455>>.
- BITTENCOURT, Felipe Ribeiro. **A pirólise como tecnologia para redução de emissões de gases de efeito estufa e sequestro de carbono: um estudo de caso do tratamento de resíduos de couro *wet-blue***. 2007. 178 f. Tese (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- CONESA, Juan. A. *et al.* Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, 2014.
- CORAZZA, Marcos L; RODRIGUES, Dina G.; NOZAK, Jorge. Preparação e caracterização do vinho de laranja. **Química Nova**, 2001, doi: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400004>>.
- CRIZEL, Tainara de Moraes. **Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicação em alimentos**. 2013.178 f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

DERMIRBAS, Fatih M.; BALAT, Mustafa. Biomass pyrolysis for liquid fuels and chemicals: A review. **Journal of Scientific e Industrial Research**, v. 66, October, 2007.

Doyle CD. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**. 1962;6:639-42. <<https://doi.org/10.1002/app.1962.070062406>>.

DJILAS, Sonja Jasna; *et al.* By – products of fruits processing as a source of phytochemicals. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quartely**, 2009, doi:<10.2298/CICEQ0904191D>.

EIA – International Energy Agency. **Data & Statistics**: World Energy Balances – Documentation. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>>. Acesso em: 20/10/2021.

ELECTO, Eduardo Silva Lora; ANDRADE, Rubenildo Vieira; ÁNGEL, Juan Daniel Martínez; LEITE, Marco Antonio Haikal; ROCHA, Mateus Henrique; SALES, Cristina Aparecida Vilas Bôas de; MENDOZA, Mónica Andrea Gualdrón; CORAL, Doris del Socorro Obando. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis**, p. 411-498, cap. 6. Editora: Interciência. 2012.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. **Matriz energética e elétrica**. 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica#TOPO>>. Acesso em: 15/11/2021.

FARIAS, Daniel Oliveira de. **Avaliação quantitativa de risco de uma refinaria de petróleo**. 2010. 178 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2010.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2015. **Food wastage footprint: impacts on natural resources 2013**. Disponível em: <[www.fao.org/publications](http://www.fao.org/publications)>. Acesso em: 04/11/2021.

FERREIRA, Rondinele Alberto do Reis. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana de açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. 2012. 178 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2012.

FILHO, Artur Tôres. **Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos**. 2014. 178 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.

GOERING, H.K., VAN SOEST, P.J. 1970. **Forage fiber analyses (Apparatus, reagents, procedures and some applications)**. Washington, D.C.: Agricultural Research Service USDA. 379p.

GLOBO RURAL. **Produção de biodiesel cresce 15% no Brasil em 2015, aponta Abiove**. 2016. Disponível em:

<<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2016/02/producao-de-biodiesel-cresce-15-no-brasil-em-2015-aponta-abiove.html>>. Acesso em: 04/11/2021.

KANAUJIA, P.K; SHARMA, Y.K; GARG, M.O; TRIPATHI, D. SINGH, R. Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, 2014.

LEIVAS, Carolina Lopes. **Características de qualidade de diferentes cultivares de batata (*Solanum tuberosum* L.) produzidas no sul do país**. 2012. 178 f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

MA, L.; WANG, T.; LIU Q.; ZHANG, X.; MA, W.; ZHANG, Q. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, v. 30, 2012, doi:<<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.016>>.

MESA-PÉREZ, J.M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leite fluidizado: critérios para sua otimização**. 2004. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campinas. Campinas, 2004.

MIRANDA, R; BUSTOS-MARTINEZ, D; BLANCO C.S. *et al.* **Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p 245-251, 2009.

MIRANDA, Mara Rúbia da Silva. **Investigação da pirólise de biomassas do cerrado para aplicação à sistemas de gaseificação estagiada**. 2017. 178 f. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas, área de concentração de Fontes Alternativas de Energia) – Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2017.

MORAES, Marília Ramalho de Figueiredo dos Santos. **Pirólise catalítica de biomassa vegetal para a produção de biocombustíveis**. 2017. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2017.

MME – Ministério de Minas e Energia. Brasília. **Anuário estatístico de energia elétrica**, 2012. Disponível em:<<https://www.gov.br/mme/pt-br>>. Acesso em: 15/11/2021.

NANDA, S.; ISEN, J.; DALAI, A.; & KOZINSKI, J. A. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water. **Energy Conversion and Management**, 110, 296-306, 2016, doi: <0.106/j.enconman.2015.11.060>.

PRETO, E. V; MORTOZA, G. L. **Geração de energia elétrica utilizando biomassa**. 2010. 178 f. Tese (Bacharelado em Engenharia Elétrica) – Universidade de Brasília. Brasília, 2010.

REINHER, Thiago Olinek; *et al.* Study of pyrolysis kinetic of green corn husk. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2020, doi:<10.1007/s10973-020-10345-2>.

ROSA, M. F; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria**.

2011. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais. Foz do Iguaçu, 2011.

SANTOS, Carolina Monteiro. **Uso de cascas de laranja como adsorvente de contaminantes no tratamento de água**. 2015. 178 f. Tese (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual Paulista. Sorocaba, 2015.

SANTOS, Kássia Graciele dos. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmico e cinética do processo**. 2011. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2011.

SANTOS, Liliana Andréa dos. **Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas**. 2019. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2019.

SANTOS, Mayara Patricia de Oliveira; OHARA, Monalisa Ayumi. **Estudo cinético da pirólise da biomassa palha de milho verde**. 2016. 178 f. Tese (Bacharelado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2016.

SARAIVA, B. R.; VITAL, A. C.; ANJO, F. A.; CESARO, E.; MATUMOTO-PINTRO, P. T. Valorização de resíduos agroindustriais: fontes de nutrientes e compostos bioativos para alimentação humana. 2018. **Pubsaúde**, 1, a009. DOI: <<https://dx.doi.org/10.31533/pubsaude1.a.007>>.

SANCHÉZ-OROZCO, Raymundo; HERNÁNDEZ, Patricia Balderas; MORALES, Gabriela Roa; NÚÑEZ, Fernando Ureña; VILLAFUERTE, Juan Orozco; LUGO, Violeta Lugo; RAMÍREZ, Nelly Flores; DÍAZ, Carlos Eduardo Barrera; VÁZQUEZ, Pablo Cajero. **Fruit residue to ethanol**. BioResource, v.9, 2014.

SEABRA, J.E. A. **Avaliação tecno-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. 2008. 178 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

SILVA, Elton Clementino; PAOLA, Maria Valéria Robles Velasco de; MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, 2007, doi:<<https://doi.org/10.1590/S1516-93322007000300004>>.

SILVA, Lucas Donizete. **Avaliação catalítica do resíduo da indústria cervejeira**. 2019. 178 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Uberaba, 2019.

SILVEIRA, M. S. **Aproveitamento das cascas de coco verde para a produção de briquete em salvador** – BA. 2008. 178 f. Tese (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2008.

STAISS, Christian; PEREIRA, Helena. Biomassa, energia renovável na agricultura e no setor florestal. **Revista Agross**, n.1, 2011.



USDA – United States Department of Agriculture. **Citrus: World Markets and Trade**. Washington, 2019.

VANDRESEN, Solange. **Caracterização físico-química e comportamento reológico de sucos de cenoura e laranja e suas misturas**. 2007. 178 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

ZANARDINI, Matheus Henrique. **Cinética da conversão térmica na pirólise de compósitos de polietileno/alumínio**. 2019. 178 f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2019.

ZANATTA, Elciane Regina; REINEHR, Thiago Olinek; AWADALLAK, Jamal Adb; KLEINUBING, Sirlei Janaina; SANTOS, João Batista Oliveira dos; BARICCATTI, Reinaldo Aparecido; ARROYO, Pedro Augusto; SILVA, Edson Antonio da. Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 124, n. 1, p. 1, 2016, doi: <10.1007/s10973-016-5378-x>.