



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PIRÓLISE DE RESÍDUOS TORREFADOS DE CASTANHA-DO-BRASIL:  
IMPACTOS NO COMPORTAMENTO TÉRMICO E CINÉTICO

DAIARA COLPANI

MESTRADO

MANAUS/AM

FEVEREIRO/2024

DAIARA COLPANI

PIRÓLISE DE RESÍDUOS TORREFADOS DE CASTANHA-DO-BRASIL:  
IMPACTOS NO COMPORTAMENTO TÉRMICO E CINÉTICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase na linha de pesquisa de Química de Materiais e Interfaces.

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA

ORIENTADOR

MANAUS/AM

FEVEREIRO/2024

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C721p Colpani, Daiara  
Pirólise de resíduos torrefados de castanha-do-Brasil: Impactos no comportamento térmico e cinético / Daiara Colpani . 2024  
83 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Luiz Kleber Carvalho de Souza  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. castanha-do-Brasil. 2. torrefação. 3. pirólise. 4. cinética. I. Souza, Luiz Kleber Carvalho de. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Pirólise de resíduos torrefados de castanha-do-Brasil:  
Impactos no comportamento térmico e cinético.

**DAIARA COLPANI**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre(a) em Química.

Aprovada em 02 de fevereiro de 2024.

---

LUIZ KLEBER CARVALHO DE SOUZA (PPGQ/UFAM)

Presidente/ Orientador

---

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)

Membro interno

---

CRISTIANE DALIASSI RAMOS DE SOUZA (DEQ/UFAM)

Membro externo

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 02 de fevereiro de 2024.

## RESUMO

Os resíduos sólidos da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) foram estudados, em sua forma bruta e torrefada, com ênfase em seu potencial energético durante a pirólise. Amostras da casca (CBC) e ouriço (CBO) foram torrefadas a 220, 260 e 300 °C por 30 e 60 min, e caracterizadas quanto à sua composição química e energética. A evolução de gases foi observada durante pirólise em um analisador termogravimétrico acoplado ao espectrômetro de massas (TGA/MS). Além disso, a cinética da pirólise das amostras torrefadas e não-torrefadas foi estudada utilizando-se os modelos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Vyazovkin (VYZ). O mecanismo de reação predominante foi determinado pelo método *master-plot*. O valor médio das energias de ativação variou de 132,24 a 134,95 kJ mol<sup>-1</sup> para CBC, de 135,53 a 138,47 kJ mol<sup>-1</sup> para CT263, de 149,10 a 150,96 kJ mol<sup>-1</sup> para CBO e de 145,83 a 148,14 kJ mol<sup>-1</sup> para OT263. Na decomposição de amostras não-torrefadas, modelos de difusão como D2 e D4 obtiveram melhores ajustes aos dados experimentais, enquanto em amostras torrefadas foi observado melhor ajuste aos modelos de nucleação F1/A2/A3/A4. Em geral, em vista dos parâmetros otimizados e elevação da estabilidade térmica do material, os resultados demonstraram grande potencial para o uso de cascas e ouriços da castanha-do-Brasil torrefadas a 260 °C por 30 min como biocarvão, cujo rendimento em massa após a torrefação foi de 77 e 69,2%, respectivamente. Além disso, resíduos pirolisados de castanha-do-Brasil também têm grande potencial na produção de bio-óleo e biogás, considerando a grande quantidade de material volátil em sua composição.

**Palavras-chave:** castanha-do-Brasil, torrefação, pirólise, cinética

## ABSTRACT

The residues of Brazil nuts (*Bertholletia excelsa*) were evaluated, in their natural state and in torrefied form, for their energy potential during pyrolysis. Samples of shells (CBC) and husks (CBO) were torrefied at 220, 260 and 300 °C for 30 and 60 min, and were characterized for their chemical and energetic composition. The evolution of gases was also observed during pyrolysis in a thermogravimetric analyzer coupled to a mass spectrometer (TGA/MS). In addition, the kinetics of the pyrolysis of untorrefied and torrefied samples were evaluated using the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Vyazovkin (VYZ) models. The predominant reaction mechanism was determined by Master-plot method. The mean value of the activation energies ranged from 132.24 to 134.95 kJ mol<sup>-1</sup> for CBC, from 135.53 to 138.47 kJ mol<sup>-1</sup> for CT263, from 149.10 to 150.96 kJ mol<sup>-1</sup> for CBO and from 145.83 to 148.14 kJ mol<sup>-1</sup> for OT263. It was found that D2 and D4 diffusion mechanisms are prevalent in the decomposition of untorrefied samples, while torrefied samples were better adjusted to the F1/A2/A3/A4 nucleation models. As a whole, in view of the optimized parameters and elevation of the thermal stability of the material, the results demonstrate good potential for the use of Brazil nut shells and husks torrefied at 260 °C for 30 min as biochar, whose mass yield after torrefaction was 77 and 69.2%, respectively. In addition, pyrolyzed Brazil nut residues also have great potential in the production of bio-oil and biogas, considering the large amount of volatile material in their composition.

**Keywords:** Brazil nut, torrefaction, pyrolysis, kinetics

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Fator pré-exponencial
ANOVA	Análise de variância
CBC	Amostra bruta da casca da castanha-do-Brasil
CBO	Amostra bruta do ouriço da castanha-do-Brasil
CF	Carbono fixo
Ci%	Teor de carbono incrementado
CT223	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 220 °C por 30 min
CT226	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 220 °C por 60 min
CT263	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 260 °C por 30 min
CT266	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 260 °C por 60 min
CT303	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 300 °C por 30 min
CT306	Casca da castanha-do-Brasil torrefada a 300 °C por 60 min
CZ	Cinzas
DTG	Termogravimetria derivativa
Ea	Energia de ativação
f( $\alpha$ )	Modelo de reação na forma diferencial
FWO	Método de Flynn-Wall-Ozawa
MV	Material volátil
MS	Espectrometria de massas
OT223	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 220 °C por 30 min
OT226	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 220 °C por 60 min
OT263	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 260 °C por 30 min
OT266	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 260 °C por 60 min
OT303	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 300 °C por 30 min
OT306	Ouriço da castanha-do-Brasil torrefado a 300 °C por 60 min
PCS	Poder calorífico Superior
PCSr	Poder calorífico Superior relativo
RC	Razão de combustível
RE	Rendimento de energia
RM	Rendimento em massa
TGA	Análise termogravimétrica

VYZ	Método de Vyazovkin
$\alpha$	Conversão na faixa de pirólise ativa
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação da entalpia
$\Delta S$	Variação da entropia

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Emissões de CO <sub>2</sub> por diferentes tipos de combustíveis no período de 2000 a 2020. .....	16
Figura 2. Representação da estrutura da hemicelulose.....	18
Figura 3. Representação da estrutura da celulose.....	18
Figura 4. Representação da estrutura da lignina.....	19
Figura 5. Resíduos da castanha-do-Brasil. (a) Cascas; (b) Ouriço.....	24
Figura 6. Fluxograma de preparação dos resíduos brutos. ....	28
Figura 7. Forno tubular utilizado no processo de torrefação. ....	29
Figura 8. Fluxograma de nomenclatura das amostras conforme condições de torrefação. .	29
Figura 9. Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H.....	32
Figura 10. Fluxograma de caracterização e estudo térmico das amostras.....	32
Figura 11. Fluxograma das análises cinéticas e termodinâmicas das amostras selecionadas. .....	33
Figura 12. Registros fotográficos do aspecto visual das amostras in natura, brutas e torrefadas. ....	37
Figura 13. Perfil de decomposição termogravimétrica dos resíduos brutos e torrefados da castanha do Brasil a razão de aquecimento 10 °C/min. (a-b) Perfil da perda de massa com o aumento da temperatura dos resíduos brutos e torrefados da casca; (c-d) Perfil da perda de massa com o aumento da temperatura dos resíduos brutos e torrefados do ouriço.....	48
Figura 14. Análise termogravimétrica acoplada a espectrômetro de massas de CBC, CBO, CT263 e OT263 em diferentes massa-carga (m/z). (a) m/z = 18 (H <sub>2</sub> O); (b) m/z = 12 (C); (c) m/z = 44 (CO <sub>2</sub> e/ou C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ); (d) m/z = 15 (CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); (e) m/z = 16 (CH <sub>4</sub> ). ....	52
Figura 15. Curvas TGA/DTG da pirólise em múltiplas taxas de aquecimento das amostras (a)CBC; (b)CT263; (c)CBO; (d)OT263. ....	55
Figura 16. Plotagem da regressão linear do método FWO para obtenção dos valores de energia de ativação. (a)CBC; (b)CT263; (c)CBO; (d)OT263. ....	56
Figura 17. Perfil da energia de ativação obtida pelos métodos FWO e VYZ das amostras (a) derivadas da casca; (b) derivadas do ouriço. ....	60
Figura 18. Curvas teóricas e experimentais dos mecanismos de reação de pirólise. (a) Curvas experimentais de CBC e CT263. (b) Curvas experimentais de CBO e OT263. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtos obtidos via processos de conversão da biomassa. ....	21
Tabela 2. Modelos teóricos em formatos diferencial e integral em função da conversão ( $\alpha$ ) da reação. ....	27
Tabela 3. Dados da caracterização imediata de amostras brutas e torrefadas dos resíduos da castanha-do-Brasil. ....	38
Tabela 4. Dados da caracterização elementar de amostras brutas e torrefadas dos resíduos da castanha-do-Brasil. ....	41
Tabela 5. Parâmetros indicadores de torrefação calculados para as amostras derivadas da casca e do ouriço da castanha-do-Brasil. ....	43
Tabela 6. Parâmetros termogravimétricos dos resíduos da castanha-do-Brasil durante pirólise ativa a 10 °C/min. ....	49
Tabela 7. Parâmetros cinéticos estimados pelos métodos FWO e VYZ das amostras CBC, CT263, CBO e OT263. ....	57
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos obtidos durante pirólise a 10 °C min <sup>-1</sup> de resíduos brutos e torrefados da castanha-do-Brasil. ....	66

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 Geral .....	15
2.2 Específicos.....	15
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	16
3.1 Bioenergia entre outros tipos de energia renovável .....	16
3.2 Propriedades e composição química da biomassa lignocelulósica .....	17
3.3 Processos de conversão da biomassa.....	19
3.4 Bioprodutos da pirólise .....	21
3.4.1 Bio-óleo .....	21
3.4.2 Gases não-condensáveis .....	22
3.4.3 Biocarvão .....	22
3.5 Potencial energético dos resíduos da Castanha-do-Brasil .....	23
3.6 Análise termogravimétrica .....	25
3.7 Estudo cinético e termodinâmico da pirólise.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1 Obtenção e preparação do material bruto .....	28
4.2 Torrefação das amostras .....	28
4.3 Caracterização físico-química .....	30
4.4 Caracterização energética .....	30
4.5 Análise termogravimétrica .....	31
4.6 Análise cinética .....	33
4.7 Mecanismo de reação predominante pelo método <i>master-plot</i> .....	35
4.8 Análise termodinâmica .....	36

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Caracterização físico-química .....	37
5.2 Caracterização energética.....	43
5.3 Perfil de degradação térmica .....	45
5.4 Análise cinética .....	53
5.5 Mecanismo de reação predominante pelo método <i>master-plot</i> .....	62
5.6 Parâmetros termodinâmicos .....	65
6. CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS .....	69
APÊNDICE .....	78

## 1. INTRODUÇÃO

A dependência de combustíveis fósseis na produção de energia existe desde a Revolução Industrial e permanece até os dias de hoje devido à alta demanda energética causada, sobretudo, pelo crescimento populacional, urbanização e desenvolvimento econômico. Consequência da utilização exacerbada de recursos fósseis, a alta emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases tóxicos intensificam a poluição atmosférica que, por sua vez, pode causar mudanças climáticas graves como o efeito estufa. Embora haja interesse mundial em implantar alternativas com baixa emissão de carbono, a maior parte da matriz energética mundial – cerca de 80% - ainda é advinda de carvão, óleo e gás extraídos de combustíveis fósseis (*Our World in Data*, 2023a).

Diante disso, é imprescindível promover a integração de outra via à matriz de produção energética, que seja mais segura e limpa, de baixo custo e viável em ampla escala como a bioenergia. A bioenergia é uma forma de energia renovável derivada de biomassa, conhecida por ser neutra quanto às emissões de carbono, visto que consome em fotossíntese o equivalente ao que pode produzir em processos termoquímicos. Além disso, possui em sua composição baixos teores de nitrogênio e enxofre, fortemente relacionados à formação de gases altamente tóxicos (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) (Araujo *et al.*, 2021). As vias de conversão de biomassa em energia podem ser termoquímicas e bioquímicas. Alguns exemplos de processos termoquímicos são: pirólise; combustão; gaseificação; torrefação; carbonização hidrotermal. Alguns exemplos de processos bioquímicos são: fermentação alcoólica; digestão anaeróbia.

A pirólise, especificamente, trata da decomposição térmica de materiais orgânicos ao utilizar-se de aquecimento entre 200 e 900 °C em atmosfera inerte e, por esse motivo, emite menor quantidade de CO e CO<sub>2</sub> em relação à combustão. A decomposição de polímeros, reações de radical livre, craqueamento secundário e reações de polimerização são alguns exemplos de reações que ocorrem durante a pirólise (Yao *et al.*, 2023). Além disso, algumas vantagens da pirólise consistem em reduzir o volume de resíduos e viabilizar sua aplicação para propósitos energéticos e não-energéticos (Wang *et al.*, 2023). A torrefação é um pré-tratamento altamente importante na otimização da biomassa bruta a ser aplicada em pirólise, visto que pode aumentar seu valor de PCS ao aumentar o teor de carbono do precursor e, conseqüentemente, do produto final (Kan *et al.*, 2016; Thengane *et al.*, 2022).

A análise termogravimétrica (TGA) é uma ferramenta que viabiliza a simulação do processo de pirólise da biomassa em escala reduzida. A partir da TGA em atmosfera inerte e em múltiplas taxas de reação, é possível determinar o tripleto cinético da pirólise de um material, que consiste em: energia de ativação ( $E_a$ ), fator pré-exponencial ( $A$ ) e modelo de reação ( $f(\alpha)$ ). A técnica de espectrometria de massas acoplada a um analisador termogravimétrico (TGA/MS) é complementar a análise de decomposição da biomassa, tornando possível identificar os gases liberados durante a pirólise (Santos *et al.*, 2022).

A produção de biocombustíveis de segunda geração, ou seja, a partir de resíduos da biomassa, tem suas vantagens sobre biocombustíveis de primeira geração, uma vez que não induz à competitividade por terras com o setor agrário destinado à indústria de alimentos (Hosseinzadeh-Bandbafha *et al.*, 2021). Por causa disso, resíduos de biomassa têm recebido cada vez mais destaque na busca por novas rotas bioenergéticas, especialmente na diminuição do custo das tecnologias de conversão em ampla escala. A região amazônica é um exemplo com utilização exacerbada de recursos fósseis, embora haja grande potencial bioenergético devido aos resíduos nativos inexplorados, como por exemplo, sementes de açaí (*Euterpe oleracea* M.) e resíduos da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* B.) (Araujo *et al.*, 2021). Os resíduos da castanha-do-Brasil, particularmente, constituem 90% do fruto divididos entre casca e ouriço (Reis *et al.*, 2019). Seu potencial bioenergético foi avaliado anteriormente em trabalhos com resultados positivos como o estudo de Reis e colaboradores (2019) que avaliaram o perfil de combustão da casca e o de Colpani e colaboradores (2022) que avaliaram o perfil de pirólise da casca e do ouriço brutos da castanha-do-Brasil.

Saravanan e colaboradores (2023) listaram alguns bioprodutos que podem ser obtidos por conversão termoquímica da biomassa, tais como biocarvão, biogás e bio-óleo. A partir deles, pode-se obter formas diversas de energia, como calor e eletricidade. O biocarvão, especificamente, é um tipo de combustível sólido hidrofóbico de baixa umidade, boa ignição e alto poder calorífico que é obtido através de uma técnica termoquímica branda, denominada torrefação, em atmosfera inerte e baixas temperaturas (entre 200 e 300 °C). Esse processo traz a vantagem de diminuir o teor de umidade do material e, por consequência, aumenta sua eficiência energética. Os componentes majoritários da biomassa (hemicelulose, celulose e lignina) se decompõem em diferentes faixas de temperatura, sendo assim, a temperatura da torrefação é ajustada de acordo com o produto desejado, sendo que a

hemicelulose se decompõe totalmente em temperaturas mais baixas e a celulose e a lignina se decompõem em temperaturas mais altas (Saravanan *et al.*, 2023). Para avaliar a influência da torrefação em diferentes temperaturas na estrutura química e propriedades termodinâmicas de espigas de milho, Tian e colaboradores (2020) fizeram um estudo de comportamento térmico e avaliaram a cinética da reação de decomposição das amostras obtidas. Observou-se influência em propriedades como na relação H/C, na energia de ativação, no fator pré-exponencial, no teor de oxigênio e nos rendimentos de massa e energético. Ademais, Chen e colaboradores (2021) avaliaram a cinética da reação de decomposição térmica em pirólise de amostras de casca e palha de arroz, sendo elas brutas ou torrefadas. Constatou-se que a torrefação melhorou a densidade energética, composição elementar e teor de umidade e que a energia de ativação aumentou conforme o aumento da temperatura de torrefação aplicada.

Estudos como os supracitados ajudam na compreensão do comportamento de materiais lignocelulósicos torrefados e seus impactos no processo de pirólise. Logo, são primordiais para avaliar a viabilidade da implementação da bioenergia como substituta aos recursos fósseis e, ao utilizar biomassas da região amazônica, promove também a economia local, além de diminuir gases poluentes prejudiciais à biodiversidade local. Nesse sentido, o presente estudo busca obter biocarvão com alta densidade energética e estabilidade térmica a partir de resíduos sólidos de castanha-do-Brasil. Para isso, foi avaliada a influência de diferentes temperaturas e tempos de residência de torrefação seca não-oxidativa nas propriedades físico-químicas, cinéticas e termodinâmicas dos resíduos da castanha-do-Brasil, quando aplicados em pirólise simulada em TGA/DTG e TGA/MS. Os resultados derivados desse trabalho podem ser usados para otimizar processos de pirólise do biocarvão da castanha-do-Brasil ao melhorar suas propriedades e torná-lo mais atrativo como um potencial substituto ao carvão no mercado energético, além de otimizar o projeto de reatores quanto à parametrização cinética e termodinâmica.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar o potencial energético dos resíduos brutos e torrefados da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) mediante estudo térmico e de decomposição termogravimétrica em pirólise.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar amostras torrefadas em diferentes tempos de residência (30 e 60 min) e temperaturas (220, 260 e 300 °C);
- Realizar caracterização físico-química por análise imediata e elementar das amostras brutas e torrefadas;
- Realizar estudo da efetividade da torrefação através da aplicação de equações de parâmetros indicadores;
- Avaliar o perfil de degradação térmica das amostras por pirólise padronizada e simulada em analisador termogravimétrico e identificar emissão de gases por espectrometria de massas;
- Estimar tripleto cinético da pirólise (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) utilizando o método linear de Flynn-Wall-Ozawa e o método não-linear de Vyazovkin;
- Estimar parâmetros termodinâmicos (variação de entalpia, variação de energia livre de Gibbs e variação de entropia) entre os intervalos de conversão da pirólise ativa.

Este trabalho é fundamentado nas seguintes publicações:

- COLPANI, D.; SANTOS, V. O.; LIMA, V. M. R.; ARAUJO, R. O.; TENÓRIO, J. A. S.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Improving biomass fuel obtained from Brazil nut residues via torrefaction: A case of kinetic and thermodynamic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 176, n. 106238, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106238>.
- COLPANI, D.; LIMA, V. M. R.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Introduction to bioenergy. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-93940-9.00010-4>.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Bioenergia entre outros tipos de energia renovável

O acelerado consumo de combustíveis fósseis na produção de energia desafia sua gestão por lideranças em todo o mundo. Sua queima em indústrias termelétricas emite altas taxas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é o gás com maior contribuição para o efeito estufa, o que leva ao desequilíbrio climático. Em 2019, sua emissão chegou a mais de 35 bilhões de toneladas, de acordo com dados do *Our World in Data* (2023b). Previsões com base na tendência de emissões ao longo dos anos indicavam um número ainda maior em 2020; no entanto, o aumento não ocorreu devido a pandemia de COVID-19 que afetou o setor industrial mundialmente, amenizando seus efeitos colaterais (Tazikeh *et al.*, 2022). A Figura 1 ilustra a emissão quantitativa de CO<sub>2</sub> por diferentes tipos de combustível (carvão, petróleo, gás e outros). Sendo assim, surgem esforços das lideranças mundiais em busca de novos combustíveis sustentáveis e limpos para a substituição de combustíveis fósseis.

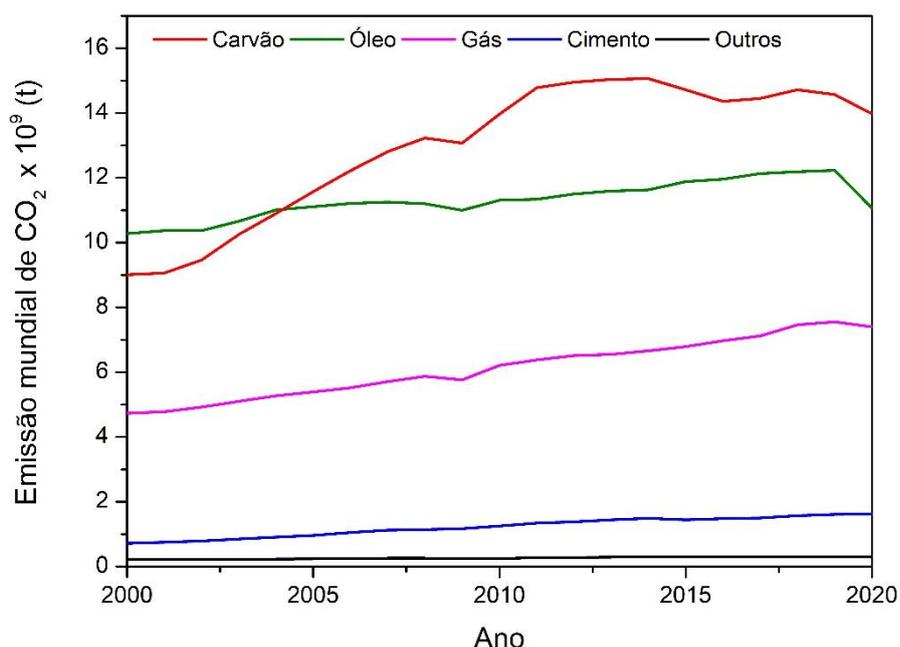


Figura 1. Emissões de CO<sub>2</sub> por diferentes tipos de combustíveis no período de 2000 a 2020.

Fonte: Adaptado de Colpani e colaboradores (2023).

Nesse sentido, com o intuito de mitigar o impacto ambiental e também aumentar a segurança energética, o investimento em fontes renováveis se tornou uma das prioridades de lideranças ao redor do mundo. Contudo, apesar de conter níveis moderados de emissão de CO<sub>2</sub>, algumas fontes como hidrelétricas, geotermal e energia marinha possuem

limitações, tais como sazonalidade e disponibilidade centralizada. Em outras situações também há limitações quanto à finalidade da energia requerida, já que algumas fontes renováveis são mais adequadas para geração de calor, enquanto podem não ser recomendadas para geração de energia elétrica ou uso como combustível automotivo (Duarah *et al.*, 2022).

Existe uma tendência de adoção da bioenergia para minimizar impactos negativos do uso de combustíveis fósseis. O Escritório de Eficiência Energética e Energias Renováveis dos Estados Unidos (*Office of Energy Efficiency and Renewable Energy - EERE*) define bioenergia como uma forma de energia renovável que é derivada de materiais orgânicos conhecidos como biomassa, a qual pode ser utilizada para produzir combustíveis automotivos, calor, eletricidade e produtos. Apesar de haver liberação de CO<sub>2</sub> durante a queima da biomassa, a quantidade emitida é equivalente à consumida em fotossíntese durante o cultivo, gerando um balanceamento que caracteriza esse processo como “carbono neutro”. Além disso, a biomassa possui menor teor de nitrogênio e enxofre em comparação aos combustíveis fósseis, sendo assim oferece como vantagem menores quantidades de emissão de gases tóxicos, tais como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> e N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, os quais são responsáveis pela formação da “chuva ácida” (Araujo *et al.*, 2021).

A produção de bioenergia é considerada um dos meios mais efetivos de substituição dos combustíveis fósseis. Uma de suas grandes vantagens é a alta disponibilidade de matéria-prima. A biomassa pode ser cultivada, colhida, armazenada e transportada (Colpani *et al.*, 2022).

### **3.2 Propriedades e composição química da biomassa lignocelulósica**

A biomassa consiste em uma mistura heterogênea complexa de variável composição química, cujos elementos predominantes em ordem decrescente são: C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn e Ti (Vassilev *et al.*, 2010).

Quanto à composição química da biomassa *in natura*, a maior parte consiste em matéria orgânica (85-90%) e a fração restante é constituída por matéria inorgânica. A estrutura sólida não-cristalina é parte majoritária da biomassa, constituída por matéria orgânica dividida nos seguintes componentes: hemicelulose, celulose e lignina (Araujo *et al.*, 2023; Yogalakshmi *et al.*, 2022).

A hemicelulose é uma estrutura polissacarídica heterogênea de cadeia curta e geralmente compreende constituintes como glicose, manose, galactose, xilose, ácidos urônicos, produtos acetílicos, etc (Yogalakshmi *et al.*, 2022). A ausência de cristalinidade na hemicelulose é devido às suas ramificações e aos grupos acetílicos, constituindo estrutura amorfa que a torna suscetível à fácil degradação (Figura 2) (Sawatdeenarunat *et al.*, 2015).

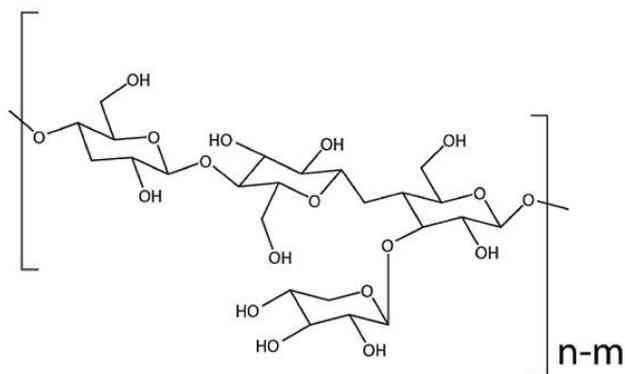


Figura 2. Representação da estrutura da hemicelulose.

Fonte: Adaptado de Yogalakshmi e colaboradores (2022). Licença Elsevier: 5701930624980.

A celulose é um polissacarídeo macromolecular linear composto por uma cadeia de glicose alongada com ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas e interage entre si através de ligações de hidrogênio intermoleculares/intramoleculares que contribuem para sua estrutura cristalina e estabilidade química (Figura 3). As ligações glicosídicas, no entanto, são instáveis e tendem a romper sob ambiente ácido ou temperatura elevada (Yogalakshmi *et al.*, 2022).

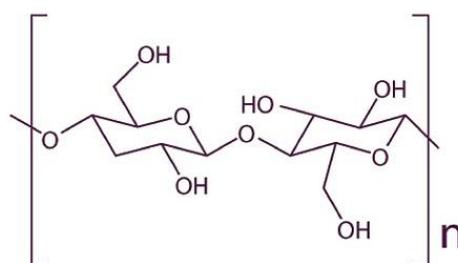


Figura 3. Representação da estrutura da celulose.

Fonte: Adaptado de Yogalakshmi e colaboradores (2022). Licença Elsevier: 5701930624980.

A lignina pode ser classificada como um polifenol que apresenta uma estrutura amorfa tridimensional complexa e ramificada, que é construída por unidades monoméricas de fenilpropano ligadas entre si. A presença destes grupos polares estabelece ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, resultando assim numa estrutura altamente

polimérica (até 10.000 unidades) que é resistente à despolimerização química e bioquímica (Figura 4) (Araujo *et al.*, 2023).

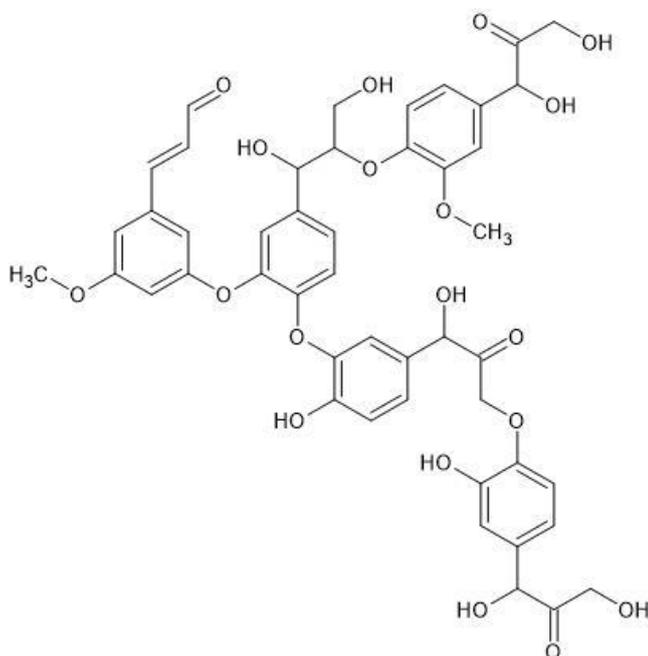


Figura 4. Representação da estrutura da lignina.

### 3.3 Processos de conversão da biomassa

A biomassa pode ser convertida em bioenergia via processos termoquímicos, bioquímicos ou pela combinação de ambos. São exemplos de processos termoquímicos: a pirólise, a combustão, a gaseificação, a liquefação, a torrefação e a carbonização hidrotérmica. Processos bioquímicos incluem a fermentação alcoólica, a digestão anaeróbica, e a produção de hidrogênio fotobiológico (Liu *et al.*, 2022).

Enquanto a combustão consiste na queima direta da biomassa em atmosfera oxidante, a pirólise é um processo termoquímico em que a queima ocorre em atmosfera inerte controlada, dando origem ao biogás, bio-óleo e biocarvão. A proporção dos produtos obtidos está intimamente ligada ao tipo de pirólise aplicada, ou seja, lenta, convencional, rápida ou “flash” (Colpani *et al.*, 2022).

Já a gaseificação consiste na conversão de biomassa em gases de síntese utilizando atmosferas oxidantes. Seus produtos gasosos podem ser reaproveitados diretamente em processos de combustão na cadeia bioenergética. Outro exemplo de processo termoquímico é chamado de liquefação, que consiste no tratamento da biomassa em altas pressão e temperatura suficientes para convertê-la em biopolímeros ou bio-óleo.

Usualmente, são utilizados catalisadores nesse processo a fim de aumentar a quantidade e/ou seletividade de produtos alvo. Este processo pode ser considerado sustentável, já que utiliza água como solvente, o que o torna seguro, de baixo custo e não-tóxico, todavia, a alta viscosidade do bio-óleo dificulta seu uso como combustível automotivo (Liu *et al.*, 2022).

A torrefação e a carbonização hidrotérmica — essa última também denominada torrefação úmida— são técnicas de tratamento utilizadas para melhorar as propriedades da biomassa usadas na produção de biocombustíveis, tais como diminuição do teor de umidade, elevação da capacidade calorífica e teor de carbono. Na torrefação, a biomassa é aquecida com a finalidade de remover grupos orgânicos resultando em sólidos hidrofóbicos com alto teor de carbono, além disso, melhora as propriedades físicas como a elevação da densidade energética, estabilidade e homogeneidade (Grycova *et al.*, 2021). Na carbonização hidrotérmica, aplica-se temperatura e pressão para se obter biocombustíveis (gases, líquidos ou hidrocarvão), em que a água é usada como solvente (Wilk & Magdziarz, 2017).

Dentre as formas de conversão bioquímica, a fermentação alcoólica é um pré-tratamento da biomassa que envolve seu fracionamento em celulose, hemicelulose e lignina, seguido por hidrólise enzimática e fermentação microbiana para converter açúcares em biocombustíveis líquidos como bioetanol e biobutanol (Rathore & Singh, 2021). Já a digestão anaeróbica é uma técnica de baixo custo que transforma biomassa em biogases ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) de alto potencial energético. Trata-se da degradação da matéria orgânica por culturas microbianas mistas na ausência de oxigênio (Sawatdeenarunat *et al.*, 2015).

Por fim, um exemplo mais recente de técnicas bioquímicas de conversão são as células de combustível microbiana, que utilizam de microrganismos para catalisar uma série de reações eletroquímicas que resultam em oxidação anaeróbica da biomassa. Esse processo gera eletricidade direta e tem baixo custo, além de ser eficiente no tratamento de efluentes ao extrair energia sustentável de seus substratos (Minutillo *et al.*, 2018). Cada método de conversão possui características singulares, as quais são destacadas na Tabela 1.

Tabela 1. Produtos obtidos via processos de conversão da biomassa.

Rota de conversão	Processo	Produtos
<b>Termoquímica</b>	Combustão	Calor e eletricidade
	Pirólise	Bio-óleo, biogás e biocarvão
	Liquefação	Bioquímicos e biopolímeros
	Torrefação	Briquetes e “pellets” torrefados
	Gaseificação	Gás de síntese (CO e H <sub>2</sub> )
	Carbonização hidrotermal	Hidrocarvão, gases e químicos
<b>Bioquímica</b>	Fermentação alcoólica	Bioetanol e biobutanol
	Digestão anaeróbia	Biogás (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> )
	Hidrogênio fotobiológico	Gás hidrogênio (H <sub>2</sub> )
	Células de combustível microbianas	Eletricidade

Fonte: Adaptado de Colpani e colaboradores (2023).

### 3.4 Bioprodutos da pirólise

Biocombustíveis produzidos a partir da biomassa podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso. Isso depende das propriedades físico-químicas da matéria-prima e da rota tecnológica de conversão utilizadas. O aquecimento gradual da biomassa a uma atmosfera inerte resulta na produção de vapores orgânicos nas formas condensáveis e não-condensáveis. Os vapores que se condensam formam uma fração líquida orgânica chamada bio-óleo. Os vapores não-condensáveis podem ser utilizados em sistemas de reciclo para produção de calor. A fração sólida restante é rica em carbono e é chamada de *biochar* ou biocarvão (Dhyani & Bhaskar, 2018).

#### 3.4.1 Bio-óleo

O bio-óleo é uma mistura orgânica líquida marrom-escura que geralmente possui alto teor de umidade (entre 15 e 35%) e muitos compostos orgânicos como ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, açúcares, furanos, alquenos, compostos de nitrogênio e partículas sólidas (Kan *et al.*, 2016).

Possuem alto teor de umidade, cinzas, alto grau de acidez e alta viscosidade, não sendo compatível com os combustíveis convencionais. Sendo assim, os bio-óleos precisam ser refinados para serem viáveis na substituição ao óleo cru. Atualmente, podem ser aplicados em combustão de fornos e caldeiras, motores a diesel, turbinas, motores *Stirling* e combustível de transporte após o refinamento (Rahimi *et al.*, 2022).

#### 3.4.2 Gases não-condensáveis

Os gases liberados durante a pirólise da biomassa consistem em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), hidrocarbonetos de baixo peso molecular como metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e alguns traços de propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), amônia (NH<sub>3</sub>), óxidos de nitrogênio e enxofre (N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; SO<sub>x</sub>), e álcoois de baixo peso molecular. A decomposição de grupos carbonila e carboxila durante a pirólise geram seus principais produtos, CO<sub>2</sub> e CO, respectivamente. Já os hidrocarbonetos leves advêm da quebra de ligações metóxil (OCH<sub>3</sub>) e de grupos metileno (CH<sub>2</sub>), assim como da decomposição secundária de compostos oxigenados (Dhyani & Bhaskar, 2018; Kan *et al.*, 2016).

Os gases liberados durante a pirólise possuem inúmeras aplicações, como por exemplo, na produção direta de calor e/ou eletricidade ou em co-combustão com carvão, na produção de gases como metano e hidrogênio após purificação, ou na síntese de biocombustíveis líquidos. Em algumas aplicações, é feito o reciclo do gás pirolítico após sair do sistema, utilizando-o no início do processo para pré-aquecer o fluxo de gás inerte a ser injetado no forno (Kan *et al.*, 2016).

#### 3.4.3 Biocarvão

O biocarvão é a fração sólida rica em carbono resultante do processo de pirólise, podendo ser aplicado como combustível, fertilizante e adsorvente. Adicionar biocarvão ao solo promove a reposição de nutrientes como carbono, nitrogênio, entre outros que ficam precários após inúmeras colheitas em grandes plantações. O biocarvão também é utilizado para adsorver íons metálicos presentes em águas residuais devido às suas propriedades superficiais. Também pode ser utilizado como combustível para geração de calor (Dhyani & Bhaskar, 2018).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas do biocarvão dependem da matéria-prima precursora e das condições operacionais utilizadas na pirólise. A pirólise lenta

(<10 °C min<sup>-1</sup>) em temperaturas de 300 a 800 °C favorece a produção de biocarvão, diminuindo o rendimento de bio-óleo obtido. Uma característica atrativa para materiais carbonáceos a serem aplicados como combustível é sua alta densidade energética, ilustrada por alto valor de poder calorífico superior (PCS). Sendo assim, a torrefação é vista como um pré-tratamento altamente importante na otimização da biomassa bruta a ser aplicada em pirólise, visto que tende a aumentar seu valor de PCS ao aumentar o teor de carbono do precursor e, conseqüentemente, do produto final (Kan *et al.*, 2016; Thengane *et al.*, 2022).

### **3.5 Potencial energético dos resíduos da Castanha-do-Brasil**

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*), também conhecida como castanha-do-Pará, é um dos produtos alimentícios mais tradicionais da economia extrativista amazônica e possui quantidades adequadas de proteínas, lipídios e vitaminas presentes na castanha para torná-la atrativa à indústria alimentícia. A espécie prospera em áreas de terra firme, preferencialmente em solos argilosos ou argilo-arenosos, sob uma temperatura média anual que varia de 24,3 a 27,2 °C. As temperaturas extremas abrangem máximas de 30,6 a 32,6 °C e mínimas de 19,2 a 23,4 °C. Nas regiões de cultivo, a umidade relativa oscila entre 79 e 86%, enquanto a precipitação anual total varia de 1400 a 2800 mm. O fruto, popularmente conhecido como ouriço, assume a forma de uma cápsula esférica com um mesocarpo lenhoso notavelmente resistente, apresentando dimensões de 10 a 15 cm de diâmetro e massa que varia de 500 a 1500 g. No interior do fruto, encontram-se de 15 a 25 sementes, cuja casca também é lenhosa e rugosa, medindo de 4 a 7 cm de comprimento (Figura 5 a-b). A amêndoa contida nas sementes é reconhecida pelo seu elevado valor nutricional (EMBRAPA, 2004).



Figura 5. Resíduos da castanha-do-Brasil. (a) Cascas; (b) Ouriço.

A exportação de castanha-do-Brasil gera uma receita de dezenas de milhões de dólares americanos por ano para os três principais países produtores: Brasil, Peru e Bolívia (Guariguata *et al.*, 2017). Segundo dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), no Brasil foram produzidos aproximadamente 38 kt de castanha-do-Brasil só em 2022, dos quais 14 kt são provenientes do estado do Amazonas (IBGE, 2023). Essa produção também gera uma enorme quantidade de resíduos, incluindo cascas e ouriço, que constituem 90% da fruta (Reis *et al.*, 2019). Isso representa cerca de 343 kt de resíduos gerados em 2022 em todo o Brasil, sendo cerca de 128 kt somente no estado do Amazonas.

Alguns estudos utilizam resíduos agroindustriais como potenciais fontes de combustível para geração de energia elétrica. Araujo e colaboradores (2021) publicaram artigo de revisão sobre as propriedades físico-químicas e disponibilidade de resíduos de biomassa inexplorados na Amazônia que não competem com a indústria alimentícia e nem representam ameaça de impactos ambientais na produção de energia renovável. Nesse estudo, destacaram-se os resíduos da castanha-do-Brasil como um dos mais promissores devido sua alta abundância para contribuir com a demanda energética da sociedade local. Além disso, sua aplicação em larga escala pode amenizar o desmatamento da Floresta Amazônica e ao mesmo tempo gerar renda, contribuindo para a evolução da bioeconomia circular (Araujo *et al.*, 2021; Colpani *et al.*, 2022).

Leandro e colaboradores (2019) caracterizaram a casca e o ouriço da castanha-do-Brasil e encontraram grande quantidade de lignina em sua composição (55,76%), o que

o torna um material tão duro e de alta resistência. Outros estudos mostraram o comportamento térmico desses resíduos. Bonelli e colaboradores (2001) estudaram a pirólise de cascas de castanha-do-Brasil por meio de análise termogravimétrica em diferentes faixas de temperatura. Reis e colaboradores (2019) aplicaram TGA/DTG para determinar as propriedades de combustão de cascas de castanha-do-Brasil. Souza e Silva (2021) avaliaram as propriedades energéticas da casca e do ouriço da castanha-do-Brasil para utilizá-los na produção de adsorventes.

### 3.6 Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TGA) é extensivamente aplicada em estudos de características de degradação térmica e de cinética da pirólise da biomassa devido a sua simplicidade e alta precisão. É definida pelo ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) como uma técnica em que é medida a perda de massa de uma substância em função da temperatura sob programação de aquecimento e ambiente ajustáveis. Ou seja, ao ocorrer uma reação em que um componente se volatiliza, a perda de massa é registrada no tempo,  $t$ , e temperatura,  $T$ , correspondentes (Heal *et al.*, 2002).

Outra forma de avaliar os resultados é obter a derivada da curva experimental original de TGA e plotá-la em função do tempo ou temperatura, gerando a DTG. Obter a DTG é essencial em processos com a ocorrência de reações simultâneas, sendo possível identificar cada evento no gráfico através de picos e ombros. A área abaixo da curva DTG é proporcional à perda de massa, portanto é possível realizar comparações relativas (Heal *et al.*, 2002).

A utilização da TGA é também fundamental para analisar a cinética da pirólise, os parâmetros termodinâmicos e os mecanismos teóricos de reação, pois fornece dados como a razão entre a perda de massa em função da temperatura, termogravimetria derivada (DTG) e conversão ( $\alpha$ ) (Hu *et al.*, 2021). Além disso, a associação da termogravimetria com a espectrometria de massas (TGA/MS) permite a complementação da análise de decomposição do material através de uma relação triangular entre perda de massa, temperatura e avaliação de emissão de gases (Dong *et al.*, 2015). Com os dados de decomposição em múltiplas taxas de aquecimento é possível realizar um estudo cinético do material, que é de extrema importância para o projeto de reatores, bem como na otimização de suas configurações operacionais (Sahoo *et al.*, 2021).

### 3.7 Estudo cinético e termodinâmico da pirólise

A análise cinética da decomposição da biomassa tem por objetivo principal estimar os parâmetros chamados de triplete cinético, tais como, energia de ativação aparente ( $E_a$ ), fator pré-exponencial ( $A$ ) e mecanismo de reação ( $f(\alpha)$ ).

Os dados experimentais da TGA podem ser processados por meio de métodos de modelo livre para a determinação de energia de ativação e fator pré-exponencial, sem a necessidade de conhecer o mecanismo de reação que rege o processo. Por esse motivo, são métodos descomplicados, que exigem TGA em múltiplas taxas de aquecimento e podem fornecer informações sobre reações complexas intrínsecas às reações de decomposição da biomassa (Vyazovkin *et al.*, 2011).

Dentre os métodos de modelo livre, o de Flynn-Wall-Ozawa é considerado de simples aplicação aos dados experimentais por se tratar de um modelo linear, porém suas equações permitem aproximações imprecisas. Para melhorar a precisão dessas aproximações são recomendados os métodos não-lineares com a utilização de integração numérica para a determinação da energia de ativação, assim como o método de Vyazovkin e colaboradores (2011).

Uma vez que a energia de ativação é determinada sem o conhecimento dos modelos de reação, faz-se necessária sua determinação por outros meios, tais como o método *master-plot* que é muito útil na determinação de modelos cinéticos a partir de dados experimentais com valor conhecido de  $E_a$  (Criado *et al.*, 1989).

As equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica de materiais sólidos são classificadas conforme as etapas determinantes de velocidade de cada intervalo na faixa de conversão. Existem processos controlados por nucleação (F1, A2, A3 e A4), controlados por reações na fase limítrofe (R2 e R3), controlados por mecanismos de difusão (D1, D2, D3 e D4) e os que seguem a ordem da reação (F2 e F3) (Zanatta, 2012). Suas equações nas formas diferenciais e integrais foram dispostas na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos teóricos em formatos diferencial e integral em função da conversão ( $\alpha$ ) da reação.

Modelo	Nomenclatura	Forma diferencial $f(\alpha)$	Forma integral $g(\alpha)$
A2	Avarami-Erofe'ev	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Avarami-Erofe'ev	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Avarami-Erofe'ev	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R2	Contração de área	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Contração de volume	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
D1	Difusão 1D	$1/(2\alpha)$	$\alpha^2$
D2	Difusão 2D	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D3	Difusão 3D de Jander	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão 3D de Ginstling-Brounshtein	$(3/2)/[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
F1	1ª ordem	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	2ª ordem	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F3	3ª ordem	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$

As propriedades termodinâmicas são essenciais em estudos de performance energética e adequabilidade de processos. Parâmetros como as variações da entalpia ( $\Delta H$ ), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) podem ser calculados a partir de dados cinéticos previamente definidos, tais como a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial (Açikalin & Gözke, 2021).

A mudança de entalpia ocorre devido à diferença entre a energia absorvida pelas macromoléculas e a energia necessária para quebrar as ligações estruturais dos componentes formando os produtos intermediários e finais da reação. A diferença entre valores de  $\Delta H$  e de  $E_a$  aponta a quantidade de energia necessária para a ocorrência das reações de pirólise. Se essa diferença indicar barreiras energéticas altas ( $>5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), a ocorrência das reações de pirólise é improvável. A mudança na energia livre de Gibbs descreve como as reações de pirólise ocorrem quanto à sua espontaneidade. Isso significa que valores positivos de  $\Delta G$  indicam que a pirólise é endotérmica, irreversível e não ocorre naturalmente, ou seja, sem um incremento de energia ao meio reacional. Já a mudança na entropia prediz o grau de desordem no processo de pirólise quando o equilíbrio termodinâmico se aproxima. Altos valores de  $\Delta S$  indicam alta reatividade e alta taxa de formação de complexos ativados. Por outro lado, baixos valores de  $\Delta S$  podem indicar mudanças estritamente físicas e baixa reatividade química (Mohammed *et al.*, 2022).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Obtenção e preparação do material bruto

As amostras brutas foram obtidas em feira local na cidade de Manaus, Amazonas, Brasil. Os resíduos foram, então, separados das amêndoas que configuram a parte comestível do fruto. A casca da castanha e o ouriço foram processados separadamente em cada uma das etapas, sendo secos em estufa a 100 °C por 24h e triturados em moinho de facas com peneira *mesh* >35. As amostras brutas da casca foram nomeadas como CBC e as amostras brutas do ouriço como CBO (Figura 6).



Figura 6. Fluxograma de preparação dos resíduos brutos.

### 4.2 Torrefação das amostras

Cerca de 2 g de cada uma das amostras brutas foram torrefadas em forno tubular *Thermo Scientific*, modelo *Lindberg/Blue* (Figura 7) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte de Argônio em três diferentes temperaturas (220, 260 e 300 °C) e em dois diferentes tempos de residência (30 e 60 min).



Figura 7. Forno tubular utilizado no processo de torrefação.

As amostras torrefadas foram nomeadas como XTABC, sendo: X substituído por C de casca ou por O de ouriço; AB faz referência à temperatura de torrefação sendo substituído por 22 para 220 °C, 26 para 260 °C e 30 para 300 °C; e C faz referência ao tempo de residência sendo substituído por 3 quando referente à 30 minutos e por 6 quando referente à 60 minutos (Figura 8). Exemplo: OT263 significa ouriço torrefado a 260 °C durante 30 minutos. Após a torrefação, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente, pesadas e armazenadas.

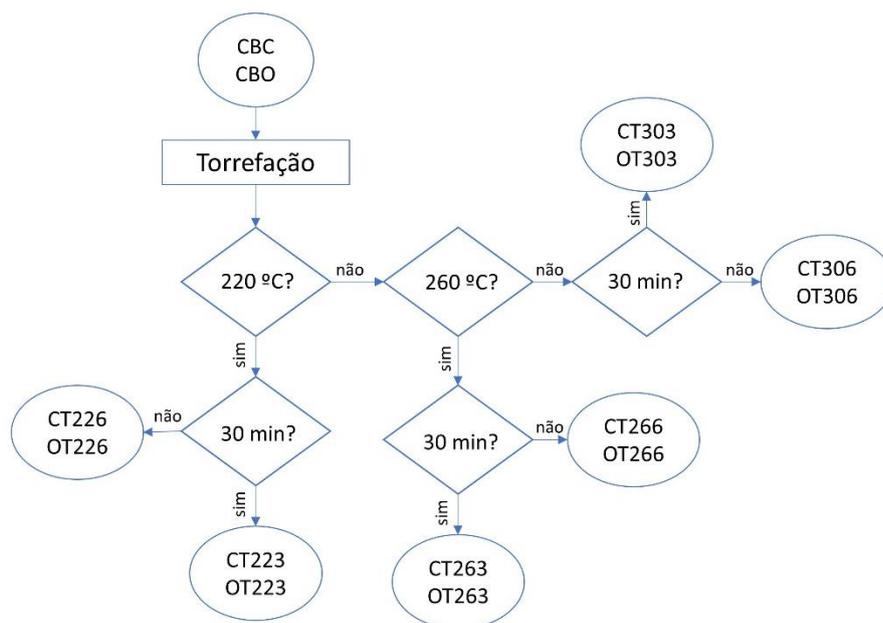


Figura 8. Fluxograma de nomenclatura das amostras conforme condições de torrefação.

### 4.3 Caracterização físico-química

As amostras brutas e torrefadas passaram por análise em triplicata de sólidos totais, cinzas e material volátil de acordo com as normas padrões ASTM E1756-08, E1755-01 e D5832-98, respectivamente. O valor correspondente ao carbono fixo (CF) foi obtido subtraindo-se o teor de cinzas (CZ) e material volátil (MV), conforme Equação 1. O valor de PCS (poder calorífico superior) foi obtido através da correlação de Parikh e colaboradores (2005), descrita na Equação 2.

*Carbono fixo (CF):*

$$CF (\%) = 100\% - (MV\% + CZ\%) \quad (1)$$

*Poder Calorífico Superior (PCS):*

$$PCS (MJ kg^{-1}) = 0,3536 CF\% + 0,1559 MV\% - 0,0078 CZ\% \quad (2)$$

Os resultados da análise imediata passaram por avaliação estatística quanto à alteração dos parâmetros conforme a temperatura e tempo de residência aplicados no processo de torrefação. Após verificação da normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, a variância dos dados foi avaliada através do teste ANOVA fator único com intervalo de confiança de 95% e, em casos de  $p \leq 0,05$ , foi aplicado o teste de Tukey para comparações múltiplas. O tratamento estatístico foi realizado com auxílio do *software PAST (Paleontological Statistics)*.

A análise elementar de carbono e enxofre foi realizada no equipamento ELTRA, modelo CS 2000, em forno de indução a 2000 °C, com vazão de 180 L h<sup>-1</sup> de oxigênio e com auxílio de catalisadores para acelerar a combustão para formação de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os gases liberados foram analisados por espectrometria de absorção na região do infravermelho.

### 4.4 Caracterização energética

Alguns parâmetros foram utilizados para investigar o efeito da torrefação sobre as propriedades energéticas dos biocarvões em estudo, conforme as Equações 3 a 7, a seguir (Lokmit *et al.*, 2022).

*Rendimento em massa (RM):*

$$RM (\%) = \frac{\text{massa carvão seco}}{\text{massa matéria - prima seca}} \times 100\% \quad (3)$$

*Razão de combustível (RC):*

$$RC = \frac{CF (\%)}{MV(\%)} \quad (4)$$

*Poder calorífico superior relativo (PCSr):*

$$PCSr = \frac{PCS \text{ carvão}}{PCS \text{ matéria - prima}} \quad (5)$$

*Rendimento de energia (RE):*

$$RE (\%) = RM (\%) \times PCSr \quad (6)$$

*Teor de carbono incrementado (Ci):*

$$Ci (\%) = \frac{(C\% \text{ carvão} - C\% \text{ matéria - prima})}{C\% \text{ matéria - prima}} \times 100\% \quad (7)$$

Os resultados do rendimento de energia passaram por avaliação estatística quanto à alteração dos parâmetros conforme a temperatura e tempo de residência aplicados no processo de torrefação. Após verificação da normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, a variância dos dados foi avaliada através do teste ANOVA fator único com intervalo de confiança de 95% e, em casos de  $p \leq 0,05$ , foi aplicado o teste de Tukey para comparações múltiplas. O tratamento estatístico foi realizado com auxílio do *software PAST (Paleontological Statistics)*.

#### **4.5 Análise termogravimétrica**

A pirólise das amostras brutas e torrefadas foi performada individualmente e em duplicata em termoanalisador simultâneo TGA/DTG Shimadzu, modelo DTG-60H (Figura 9), sob as seguintes condições:  $10 \pm 1$  mg de amostra disposta em cadinho de alumina

aquecidos até 900 °C sob atmosfera de N<sub>2</sub> a 150 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

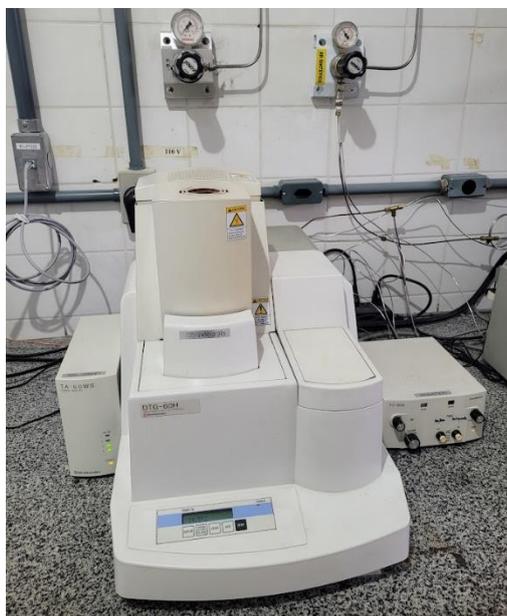


Figura 9. Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H.

Após análise das curvas DTG e do perfil de degradação de cada uma das amostras, as amostras com menor evidência da presença de hemicelulose e que, ao mesmo tempo, apresentassem o maior pico característico de decomposição de celulose foram selecionadas para estudo cinético e termodinâmico com o propósito de compará-las às amostras brutas (Figura 10).

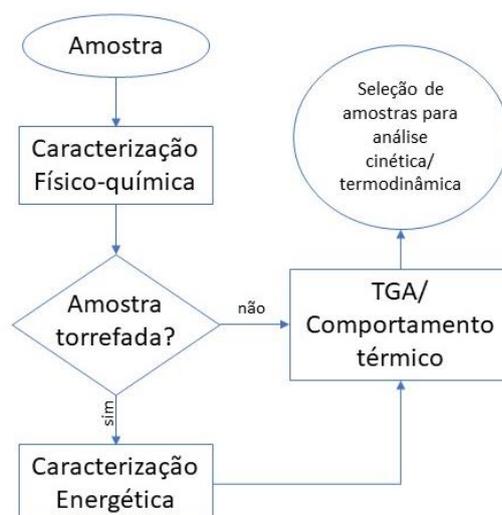


Figura 10. Fluxograma de caracterização e estudo térmico das amostras.

Sendo assim, os novos experimentos foram realizados em duplicata com as amostras brutas e torrefadas a 260 °C e 30 min e para cada uma das razões de aquecimento aplicadas, sendo elas 5, 10, 20, 30 e 40 °C min<sup>-1</sup>. O fluxograma correspondente às etapas subsequentes de análise cinética e termodinâmica foi ilustrado na Figura 11. A pirólise dessas amostras também foi analisada via TGA/MS utilizando um analisador térmico (STA 449 F1, Netzsch) acoplado a um espectrômetro de massas (QMS 403 C, Netzsch). Os ensaios foram realizados em atmosfera inerte utilizando uma vazão de N<sub>2</sub> de 35 mL min<sup>-1</sup> como gás purga e de 30 mL min<sup>-1</sup> como gás protetivo. A análise iniciou em temperatura ambiente (cerca de 25 °C) e houve aquecimento até 900 °C em uma taxa de de 10 °C min<sup>-1</sup>. O espectrômetro de massas foi aquecido até 300 °C para impedir qualquer precipitação do material gasoso liberado pela amostra durante o ensaio. Foram analisadas as seguintes razões carga-massa (m/z): 12 (C), 15(CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 16 (CH<sub>4</sub>), 18 (H<sub>2</sub>O) e 44 (CO<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

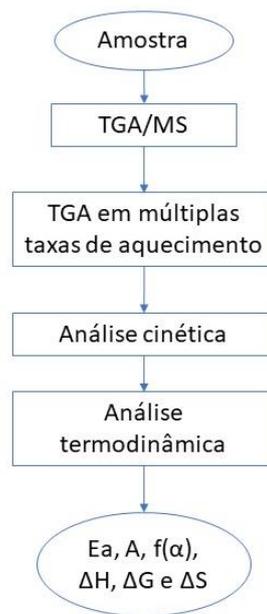


Figura 11. Fluxograma das análises cinéticas e termodinâmicas das amostras selecionadas.

#### 4.6 Análise cinética

Para avaliar a cinética da reação de decomposição das amostras durante a pirólise, divide-se a zona de pirólise ativa em faixas de conversão  $\alpha$  definidas conforme a Equação 8 (Vyazovkin & Wight, 1999).

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_i)}{(m_0 - m_\infty)} \quad (8)$$

Em que  $m_0$  é a massa inicial do precursor,  $m_i$  é a massa em qualquer momento durante a conversão e  $m_\infty$  é a massa final em que se encerra a zona de análise.

A taxa de conversão do estado sólido em material volátil ( $d\alpha/dt$ ) se dá pela Equação 9:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

Sendo A o fator pré-exponencial ( $s^{-1}$ ),  $E_a$  a energia de ativação aparente ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ), T a temperatura absoluta (K), R a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $f(\alpha)$  o modelo de reação.

Considerando a razão de aquecimento constante ( $\beta$ ), pode-se escrever a seguinte relação:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (10)$$

Ao rearranjar a Equação 10, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \beta \times \frac{1}{\frac{dT}{d\alpha}} \quad (11)$$

Combinando as Equações 9 e 11 e aplicando-se propriedade das derivadas

$\left[\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \frac{1}{\left(\frac{dT}{d\alpha}\right)}\right]$ , obtém-se a Equação 12, a seguir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (12)$$

Para realizar a análise cinética por métodos isoconversionais integrais, integra-se a equação acima em ambos os lados da igualdade e obtém-se a Equação 13, a seguir:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (13)$$

A integral da Equação 13 não possui uma solução analítica exata, portanto, algumas aproximações empíricas são utilizadas como  $p(x)$ , sendo  $x = E_a/RT$ . Alguns métodos propõem soluções matemáticas para atingir essas aproximações, sejam eles lineares ou não-

lineares. O método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é um exemplo de método isoconversional integral linear, em que o valor da energia de ativação é extraído da inclinação das retas obtidas para cada ponto de conversão em várias razões de aquecimento. Baseia-se na Equação 14 (Vyazovkin *et al.*, 2011):

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right] - 5,331 - 1,052\frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Já o método de Vyazovkin é um exemplo de método isoconversional integral não linear com solução numérica, em que a energia de ativação é obtida ao minimizar a função  $\Omega(E_a)$ , conforme Equação 15 (Vyazovkin *et al.*, 2011).

$$\Omega(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_a, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_a, T_{\alpha,j})\beta_i} \quad (15)$$

Em que a integral se baseia na aproximação demonstrada na Equação 16.

$$I(E_a, T_{\alpha,i}) = \left(\frac{E_a}{R}\right) p(x) \quad (16)$$

Sendo  $p(x)$  um polinômio definido na Equação 17, a seguir (Pérez-Maqueda & Criado, 2000).

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} \left( \frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + 880320x^3 + 1794240x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (17)$$

#### 4.7 Mecanismo de reação predominante pelo método *master-plot*

Para determinar o mecanismo teórico que mais se adequa ao processo de pirólise das biomassas em estudo e para comparar a previsibilidade da reação entre amostras torrefadas e brutas, foi aplicado o método *master-plot* simplificado na Equação 18.

$$Z(\alpha) = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}}\right)^2 \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{0,5}} \quad (18)$$

Em que  $T_{0,5}$  e  $(d\alpha/dt)_{0,5}$  são, respectivamente, a temperatura e a taxa de conversão no ponto em que  $\alpha$  é igual a 0,5. A expressão “ $\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)}$ ” é utilizada para inserir os dados teóricos (Tabela 2), enquanto que na expressão “ $(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}})^2 \frac{(\frac{d\alpha}{dt})_\alpha}{(\frac{d\alpha}{dt})_{0,5}}$ ” se inserem os dados experimentais obtidos na análise TGA/DTG. A determinação do mecanismo que mais se ajusta à reação estudada é realizada através da comparação entre a proximidade das curvas  $Z(\alpha)$ .

#### 4.8 Análise termodinâmica

Foi aplicada a Equação 19 para estimar o fator pré-exponencial da reação, baseada na temperatura de pico ( $T_m$ ) observada na DTG em razão de aquecimento  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e nos valores de energia de ativação obtidos previamente pelo método de Vyazovkin (Muigai *et al.*, 2020).

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (19)$$

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos das amostras foi realizada por meio das Equações 20-22.

$$\Delta H = E_a - RT_m \quad (20)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln\left(\frac{K_B T_m}{hA}\right) \quad (21)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (22)$$

Em que  $\Delta H$  representa a variação de entalpia,  $\Delta G$  a variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta S$  a variação de entropia,  $T_m$  o pico de temperatura em Kelvin identificado em  $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $R$  a constante universal dos gases ( $0,00831\text{ kJ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )  $K_B$  a constante de Boltzmann ( $1,381 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ ), e  $h$  a constante de Plank ( $6,626 \times 10^{-34}\text{ J s}$ ).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização físico-química

Uma ilustração física das amostras antes e após processamento e torrefação foi disposta em um esquema na Figura 12.

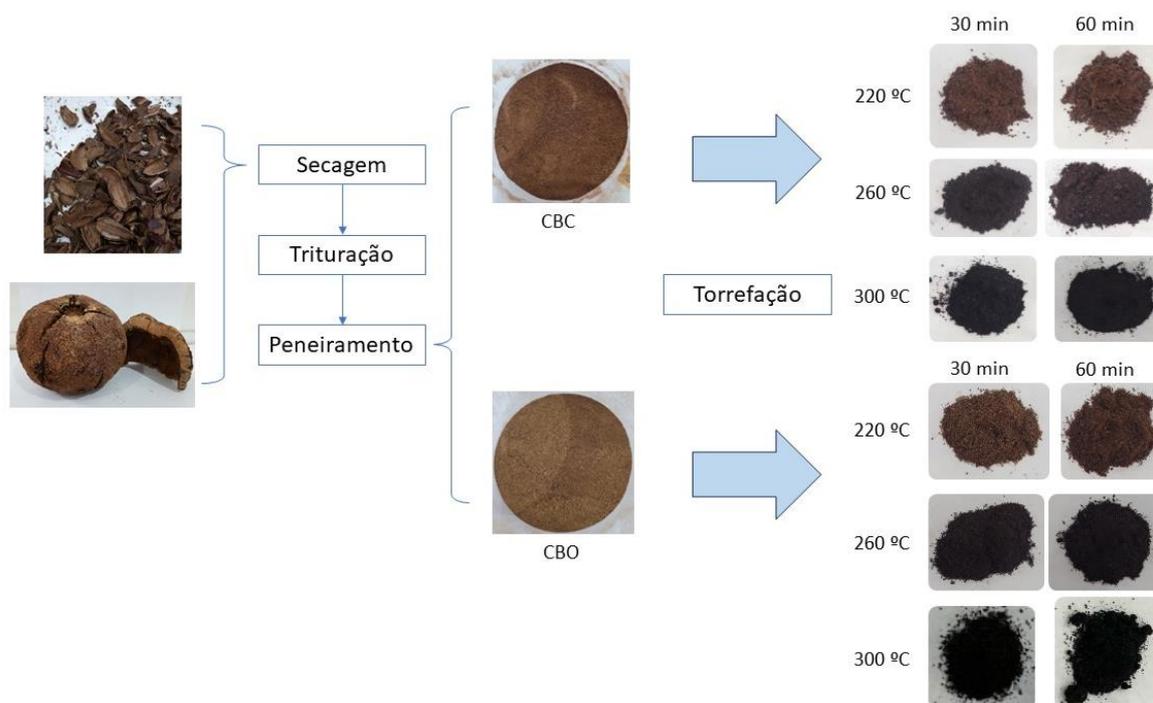


Figura 12. Registros fotográficos do aspecto visual das amostras *in natura*, brutas e torrefadas.

Os dados de caracterização das amostras obtidos a partir de análise imediata foram expostos na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3. Dados da caracterização imediata de amostras brutas e torrefadas dos resíduos da castanha-do-Brasil.

<b>Amostra</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Voláteis (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>	<b>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</b>
CBC	6,36 ± 0,09	1,53 ± 0,06	88,74 ± 0,72	9,74 ± 0,66	17,26 ± 0,12
CT223	1,36 ± 0,37	1,39 ± 0,07	90,04 ± 0,66	8,57 ± 0,73	17,06 ± 0,16
CT226	1,24 ± 0,23	1,68 ± 0,04	88,30 ± 1,72	10,02 ± 1,76	17,30 ± 0,35
CT263	2,21 ± 0,61	1,77 ± 0,25	82,60 ± 0,38	15,63 ± 0,13	18,39 ± 0,02
CT266	0,92 ± 0,50	1,79 ± 0,13	83,90 ± 1,51	14,32 ± 1,39	18,13 ± 0,25
CT303	2,07 ± 0,74	2,34 ± 0,34	74,29 ± 1,23	20,81 ± 3,45	19,32 ± 0,63
CT306	0,57 ± 0,12	2,57 ± 0,25	74,62 ± 1,50	22,81 ± 1,26	19,68 ± 0,21
CBO	9,84 ± 0,14	2,78 ± 0,13	92,83 ± 0,39	4,40 ± 0,26	16,00 ± 0,03
OT223	1,92 ± 0,13	3,10 ± 0,02	91,49 ± 1,47	5,41 ± 1,45	16,15 ± 0,28
OT226	0,61 ± 0,03	3,40 ± 0,01	90,26 ± 1,21	6,35 ± 1,21	16,29 ± 0,24
OT263	0,59 ± 0,09	4,12 ± 0,02	84,71 ± 0,93	11,18 ± 0,91	17,13 ± 0,17
OT266	1,13 ± 0,03	3,91 ± 0,05	84,21 ± 1,64	11,89 ± 1,59	17,30 ± 0,31
OT303	1,10 ± 0,36	6,21 ± 0,19	65,61 ± 1,83	28,18 ± 2,02	20,49 ± 0,08
OT306	1,14 ± 0,12	6,48 ± 0,08	63,87 ± 2,93	29,66 ± 2,85	20,39 ± 0,55

NOTA: As análises foram realizadas em triplicata e os dados apresentados estão no formato “Média aritmética ± Desvio padrão”.

Quanto ao teor de umidade, as amostras brutas (CBC e CBO) tendem a conter mais umidade em relação às torrefadas, uma vez que estas últimas passaram por processo de tratamento térmico com temperaturas superiores ao ponto de ebulição da água. Como observado, a amostra CBC apresentou teor de umidade de 6,36% e a CBO de 9,84%. Já o teor de umidade das amostras torrefadas variou entre 0,57 e 2,21%, que provavelmente foi adsorvido do ar atmosférico entre o momento da torrefação e a execução da análise. No

tratamento estatístico, observou-se a normalidade dos dados (Figuras A1 e A2 – Anexo I) e confirmou-se a existência de diferença significativa entre amostras torrefadas e não torrefadas ( $p \leq 0,05$ ), assim como algumas isoladas ocorrências de diferença significativa entre as amostras torrefadas em diferentes condições (Tabelas A1, A2 e A3 – Anexo II).

No setor industrial, é preferível que a biomassa a ser submetida ao processo de pirólise em reatores tenha baixo teor de umidade, evitando a formação de alcatrão de carvão que prejudica a qualidade e o rendimento dos produtos. A remoção da umidade de materiais sólidos é desfavorável economicamente, visto que envolve gastos com a energia requerida para secagem do precursor. Sendo assim, o baixo teor de umidade observado nas amostras de biocarvão obtidas pós-torrefação nesse estudo é um fator favorável para aplicação desse material em larga escala na produção de bioenergia (Yogalakshmi *et al.*, 2022). Ojha e colaboradores (2021) registraram durante seu estudo teores de umidade iguais a 8,8, 7,7 e 9,8% para palha de arroz, madeira de pinho e cacho de frutas vazias, respectivamente.

Observa-se que, quanto maior a temperatura e tempo aplicados na torrefação, maior tende a ser o teor de cinzas obtido na análise imediata. Foi observado um teor de cinzas de 1,53% para CBC, sendo o teor mais elevado igual a 2,57%, correspondente a amostra CT306, mais intensamente torrefada dentre os derivados da casca. Já para CBO obteve-se um valor de 2,78% de teor de cinzas, sendo o teor mais elevado igual a 6,48%, correspondente a amostra OT306, mais intensamente torrefada dentre os derivados do ouriço. No tratamento estatístico, observou-se a normalidade dos dados (Figuras A3 e A4 – Anexo I) e não foram detectadas diferenças significativas nos diferentes tratamentos de torrefação ( $p > 0,05$ ), seja tempo ou temperatura, nas amostras derivadas da casca, com exceção de CT223 e CT306 que possuem, respectivamente, o menor e o maior valor de teor de cinzas. Já nas amostras derivadas do ouriço, todas as temperaturas aplicadas demonstraram influência significativa nos teores analisados ( $p \leq 0,05$ ), ao contrário do tempo de residência (Tabelas A1, A2 e A3 – Anexo II).

O teor de cinzas corresponde ao resíduo mineral fixo que permanece após a incineração do material. Sendo assim, quanto maior a fração do material volátil liberado, maior tende a ser o teor de cinzas, ou seja, quanto maior a severidade da torrefação aplicada, maior é a conversão do sólido em voláteis, aumentando a concentração de cinzas no biocarvão gerado. Um teor de cinzas elevado (>10%) é indesejado, pois prejudica a

transferência de calor em processos térmicos e causa corrosão em reatores, aumentando a demanda por manutenção de limpeza (Colpani *et al.*, 2022). Karaeva e colaboradores (2023) registraram durante seu estudo teor de cinzas igual a 8,76% em resíduos de inflorescência de *Amaranthus*, que aumentou para 20,49% no biocarvão obtido após pirólise do material.

Conforme esperado, a concentração de material volátil diminui com o aumento da severidade da torrefação aplicada, uma vez que se espera que quanto mais alta a temperatura e o tempo de residência do processo, maior seja a conversão de material sólido em fração gasosa durante a torrefação, obtendo-se ao final um biocarvão com maior concentração de carbono fixo. Por exemplo, a amostra CT223, derivada da casca e torrefada em condições brandas, obteve valor de 90,04% de material volátil e 8,57% de carbono fixo. Já a derivada da casca torrefada em condições mais severas, CT306, obteve valor de 74,62% de material volátil e 22,81% de carbono fixo. O mesmo comportamento foi observado para as amostras derivadas do ouriço, cuja mais brandamente torrefada (OT223) apresentou valor de 91,49% para material volátil e 5,41% para carbono fixo, enquanto a mais severamente torrefada (OT306) apresentou valor de 63,87% para material volátil e 29,66% para carbono fixo. No tratamento estatístico, observou-se a normalidade dos dados (Figuras A5, A6, A7 e A8 – Anexo I) e foram detectadas algumas diferenças significativas entre os diferentes tratamentos de torrefação ( $p > 0,05$ ), entretanto a variação do tempo de residência não gerou influência significativa, seja na concentração de material volátil ou no teor de carbono fixo das amostras de cascas e ouriços ( $p > 0,05$ ) (Tabelas A1, A2 e A3 – Anexo II).

Dhyani e Bhaskar (2018) afirmam que biomassas com alto teor de material volátil são mais adequadas para produção de bio-óleo, enquanto aquelas com maior teor de carbono fixo são mais adequadas para produzir biocarvão. Sun e colaboradores (2019) produziram biocarvão derivado de talo de tabaco a 240 °C por torrefação seca e observaram comportamento semelhante. Os valores de material volátil diminuíram em relação à amostra bruta (de 81,08% a 68,97%), e o teor de carbono fixo da amostra torrefada aumentou em relação à amostra bruta (de 16,23% a 26,18%).

A partir da Equação 2 foi possível calcular o poder calorífico superior (PCS), que se refere ao conteúdo de energia armazenado no material por unidade de massa. Com o aumento da temperatura de torrefação aplicado, observa-se que o PCS também aumenta, variando de 17,06 a 19,68 MJ kg<sup>-1</sup> para as amostras derivadas da casca e de 16,00 a 20,49

MJ kg<sup>-1</sup> para as amostras derivadas do ouriço. Nesse estudo, não foi observada influência significativa da variação do tempo de residência na torrefação ( $p > 0,05$ ), embora haja certa influência da temperatura aplicada, conforme estudo estatístico (Figuras A9 e A10 – Anexo I, Tabelas A1, A2 e A3 – Anexo II).

Outros estudos também relataram a relação diretamente proporcional observada entre a temperatura de torrefação e o PCS obtido. Tian e colaboradores (2020) obtiveram 18,66 MJ kg<sup>-1</sup> para espiga de milho bruta e a torrefaram durante 30 minutos nas temperaturas 210, 240, 270 e 300°C, para as quais obtiveram 20,11, 22,75, 26,85 e 28,09 MJ kg<sup>-1</sup> de PCS, respectivamente. Pathomrotsakun e colaboradores (2020) torrefaram resíduos de café moído variando parâmetros como a temperatura (200, 250 e 300 °C), tempo de residência (30, 45 e 60 min) e fluxo de gás (50, 150 e 250 mL min<sup>-1</sup>). Foi observado que o aumento na temperatura de torrefação aplicada aumentou significativamente o valor de PCS, enquanto o tempo de residência e o fluxo de gás foram negligíveis em termos de influência sobre esse parâmetro.

Os dados de caracterização das amostras obtidos a partir de análise elementar (C e S) foram expostos na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4. Dados da caracterização elementar de amostras brutas e torrefadas dos resíduos da castanha-do-Brasil.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de Carbono (%)</b>	<b>Teor de Enxofre (%)</b>
CBC	49,81	0,008
CT223	53,66	0,005
CT226	55,47	0,010
CT263	59,12	0,006
CT266	59,17	0,006
CT303	67,30	0,005
CT306	65,56	0,006
CBO	45,28	0,006
OT223	49,22	0,011
OT226	50,23	0,008
OT263	56,33	0,004
OT266	55,53	0,030
OT303	65,19	0,006
OT306	64,88	0,002

A temperatura de torrefação também exerceu forte influência sobre o teor de carbono das amostras. Isso ocorre devido a temperaturas mais elevadas que favorecem a decomposição dos componentes da biomassa na forma de reações de desidratação, desidroxilação e devolatilização de extrativos, o que leva a formação de materiais carbonizados por reações de reticulação térmica (Pathomrotsakun *et al.*, 2020). Com o aumento da temperatura de torrefação, o teor de carbono das amostras derivadas da casca aumentou de 49,81% para 67,30% e o das amostras derivadas do ouriço aumentou de 45,28% para 65,19%. Novamente, não foi observada influência do tempo de torrefação sobre esse parâmetro. O teor de enxofre não sofreu influência da torrefação, entretanto, foi encontrado em valores ínfimos nas amostras desse estudo (<0,03%). De acordo com o *National Energy Technology Laboratory*, o carvão convencional possui, geralmente, entre 0,2% e 5% de enxofre em sua composição, valores superiores aos encontrados nesse estudo, e que são liberados na forma de compostos nocivos como H<sub>2</sub>S e COS após sua queima. Em seu estudo, Das e colaboradores (2021) produziram biocarvão em temperaturas entre 400 e 600 °C e, ao elevarem a temperatura, elevou-se o teor de carbono de algumas biomassas como: talo de milho de 58,8 a 65,5%; arbusto ornamental (*Lantana câmara*) de 69,8 a 74,1%; agulhas de

pinheiro de 61,7 a 68,4%; feijão preto de 53,3 a 60,3%. Ademais, Das e colaboradores (2021) também avaliaram o teor de enxofre em suas amostras que, no geral, apresentou valores entre 0 e 0,09%.

## 5.2 Caracterização energética

Alguns parâmetros indicadores de torrefação foram calculados para todas as amostras torrefadas, os quais foram dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros indicadores de torrefação calculados para as amostras derivadas da casca e do ouriço da castanha-do-Brasil.

Amostra	Rendimento em massa (%)	Relação de combustível	Poder calorífico superior relativo	Rendimento de energia (%)	Teor de Carbono incrementado (%)
CT223	90,88 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,99 ± 0,02	89,79 ± 1,44	7,73
CT226	85,51 ± 0,37	0,11 ± 0,02	1,00 ± 0,01	85,66 ± 1,52	11,36
CT263	77,00 ± 1,17	0,19 ± 0	1,07 ± 0,01	82,02 ± 1,75	18,69
CT266	73,81 ± 0,15	0,17 ± 0,02	1,05 ± 0,01	77,50 ± 0,69	18,79
CT303	56,90 ± 0,15	0,28 ± 0,05	1,12 ± 0,03	63,67 ± 1,78	35,11
CT306	54,05 ± 2,41	0,31 ± 0,02	1,14 ± 0	61,61 ± 2,96	31,62
OT223	83,62 ± 0,44	0,06 ± 0,02	1,01 ± 0,02	84,40 ± 2,10	8,70
OT226	81,59 ± 0,23	0,07 ± 0,01	1,02 ± 0,02	83,04 ± 1,61	10,93
OT263	69,20 ± 0,19	0,13 ± 0,01	1,07 ± 0,01	74,05 ± 0,70	24,40
OT266	65,52 ± 0,11	0,14 ± 0,02	1,08 ± 0,02	70,82 ± 1,23	22,64
OT303	47,00 ± 0,45	0,43 ± 0,04	1,28 ± 0,01	60,19 ± 0,93	43,97
OT306	44,59 ± 0,54	0,47 ± 0,07	1,27 ± 0,04	56,80 ± 0,96	43,29

NOTA: As análises foram realizadas em triplicata e os dados apresentados estão no formato “Média aritmética ± Desvio padrão”.

Nota-se que, quanto maior a severidade da torrefação, maior é a liberação de material volátil durante o processo, conforme constatado na análise imediata, logo, o rendimento em massa do biocarvão diminui. Isso acontece devido a reações de despolimerização, desoxigenação e carbonização, decorrentes durante a pirólise (Lokmit *et al.*, 2023). Em amostras com torrefação branda, como CT223 e OT223, obteve-se

rendimento de 90,88 e 83,62%, respectivamente. Já em amostras com torrefação severa, como CT306 e OT306, obteve-se rendimento de 54,05 e 44,59%, respectivamente. Zheng e colaboradores (2015) apresentaram tendência semelhante em seu estudo, quando torrefaram espigas de milho a 245 e 265 °C e obtiveram rendimentos mássicos de 80,49 e 65,78%, respectivamente.

A relação de combustível (RC) é um parâmetro que relaciona carbono fixo e material volátil, ou seja, quanto maior o seu valor, maior a presença de carbono fixo em relação ao material volátil da amostra em estudo. Nos cálculos realizados, percebe-se que todos os valores encontrados para esse parâmetro são menores que 1, o que significa que o material volátil das amostras é predominante sobre o conteúdo de carbono fixo. Isso favorece a utilização dessa biomassa para produção de bio-óleo e biogás, mas não inviabiliza seu uso secundário como precursora de biocarvão. Ao observar a influência da severidade da torrefação sobre o valor da relação de combustível, percebe-se que há aumento considerável, já que o conteúdo de carbono fixo aumenta ao mesmo tempo em que o material volátil diminui. Nas amostras CT, a relação de combustível aumentou de 0,10 para 0,31 e, nas amostras OT, aumentou de 0,06 para 0,47. Nakason e colaboradores (2021) também constataram que a torrefação aumenta significativamente o valor da relação de combustível ao submeter rizoma de mandioca (RC = 0,23) à torrefação de 300 °C por 30 min em fluxo de N<sub>2</sub> a 50 mL min<sup>-1</sup>, obtendo RC do biocarvão igual a 0,80.

O poder calorífico superior relativo (PCSr) se altera ligeiramente com o aumento da temperatura de torrefação, de forma geral, embora não tenha sido detectada diferença significativa entre as amostras brutas e as torrefadas a 220 °C, tendo em vista os valores entre 0,99 e 1,02. Nas temperaturas de 260 °C, as amostras derivadas da casca e do ouriço obtiveram resultados semelhantes, tendo as amostras CT263 e OT263 apresentado valor igual a 1,07 e as amostras CT266 e OT266 valores iguais a 1,05 e 1,08, respectivamente. Na temperatura de torrefação igual a 300 °C, observa-se um aumento considerável em ambas amostras CT e OT. Em CT303 e CT306, registraram-se valores de 1,12 e 1,14, respectivamente, enquanto em OT303 e OT306 registraram-se valores de 1,28 e 1,27, respectivamente. Em geral, esse parâmetro variou de 0,99 a 1,14 para os derivados da casca e de 1,01 a 1,27 para os derivados do ouriço com o aumento da severidade da torrefação aplicada às amostras. Xia e colaboradores (2022), em estudo de performance semelhante,

obteve valor máximo de PCSr igual a 1,25 após torreficar espigas de milho a 300 °C durante 40 minutos.

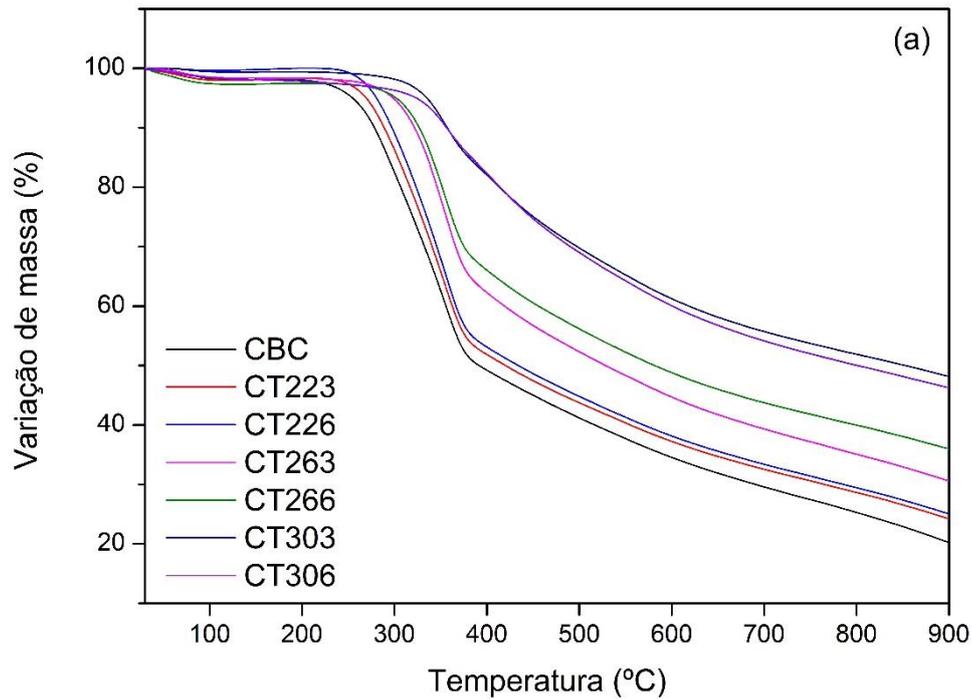
O valor do rendimento de energia (RE) depende diretamente do poder calorífico superior relativo e do rendimento mássico do biocarvão. Logo, apesar do valor de PCSr aumentar com a ascensão da temperatura de torrefação, o rendimento em massa do biocarvão, que decresce consideravelmente com esse aumento, nesse caso, exerce maior influência sobre esse parâmetro. Sendo assim, o valor do rendimento de energia também decresce com o aumento da temperatura. Por exemplo, o rendimento das amostras CT diminuiu de 89,79% para 61,61% e o das amostras OT diminuíram de 84,40% para 56,80%. Conforme análise estatística, após verificação da normalidade dos dados (Figuras A11 e A12 – Anexo I), verificou-se que também não há efeito do tempo de residência da torrefação sobre o rendimento de energia das amostras (Tabelas A1, A2 e A3 – Anexo II), ao contrário da temperatura aplicada que demonstrou certa influência sobre esse parâmetro. Tian e colaboradores (2020) detectaram comportamento semelhante em amostras de espiga de milho, em que o rendimento de energia decaiu de 87,58% para 54,26% entre temperaturas de torrefação de 210 °C e 300 °C.

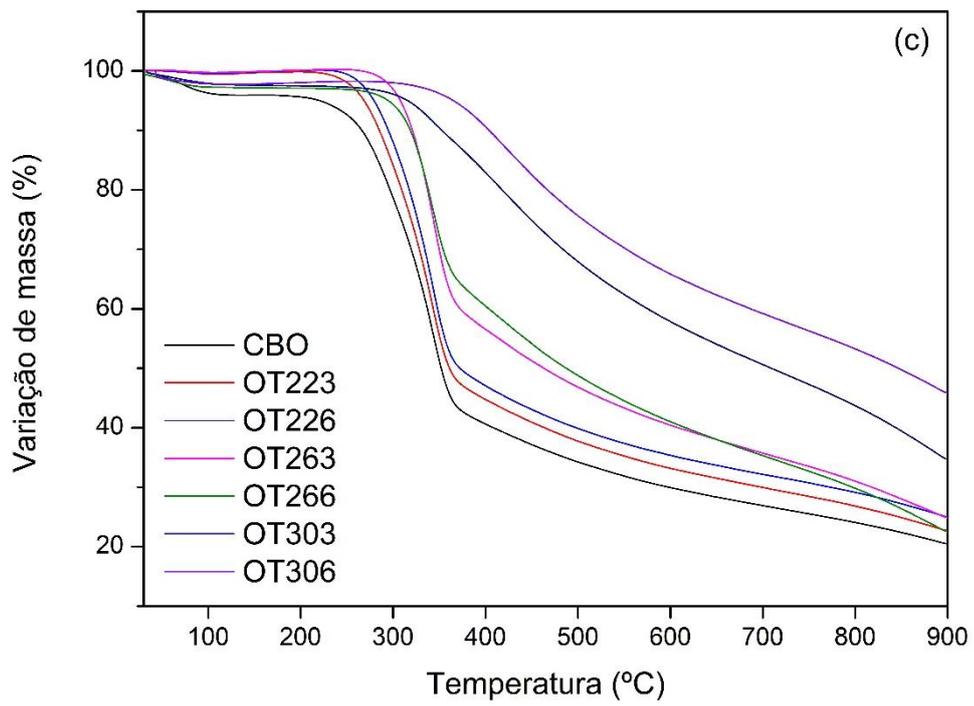
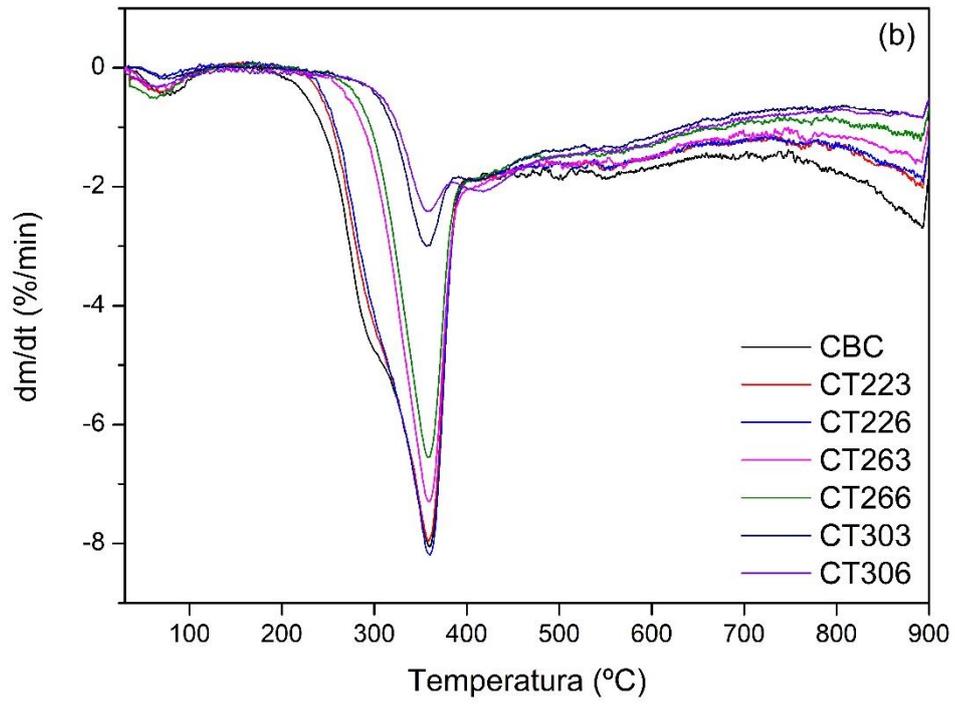
Para fins de análise quantitativa do aumento substancial do teor de carbono após a torrefação, calculou-se o teor de carbono incrementado (Ci%). Observou-se que o valor de Ci% das amostras CT306 e OT306 (31,62 e 43,29%, respectivamente), mais intensamente torrefadas, foram muito maiores que os valores de CT223 e OT223 (7,73 e 8,70%), torrefadas brandamente.

### **5.3 Perfil de degradação térmica**

De acordo com a literatura, biomassas com menor teor de hemicelulose são preferíveis para fins energéticos, visto que esse é um componente com menor estabilidade térmica em relação a celulose e a lignina (Thengane *et al.*, 2022). Além disso, devido a sua instabilidade térmica, a hemicelulose proporciona certa imprevisibilidade acerca dos parâmetros cinéticos, dificultando a determinação da energia de ativação durante a pirólise em amostras que a contenham em grande quantidade. Em paralelo a isso, a celulose é um componente com maior estabilidade térmica e possui maior contribuição para o conteúdo de energia do material (Zheng *et al.*, 2015), além de conter maior teor de carbono e ser responsável pelo maior rendimento da fração sólida final (Chen *et al.*, 2018). Por essas

razões, é desejável conduzir o estudo cinético e termodinâmico utilizando amostras torrefadas sem os picos característicos de hemicelulose na análise da curva DTG e que, ao mesmo tempo, apresentem os picos de celulose mais intensos para fins de análise comparativa com as amostras brutas. Sendo assim, uma corrida de análise termogravimétrica em pirólise foi realizada para cada uma das amostras brutas e torrefadas na mesma razão de aquecimento (Figura 13), a fim de avaliar o perfil de degradação de seus componentes.





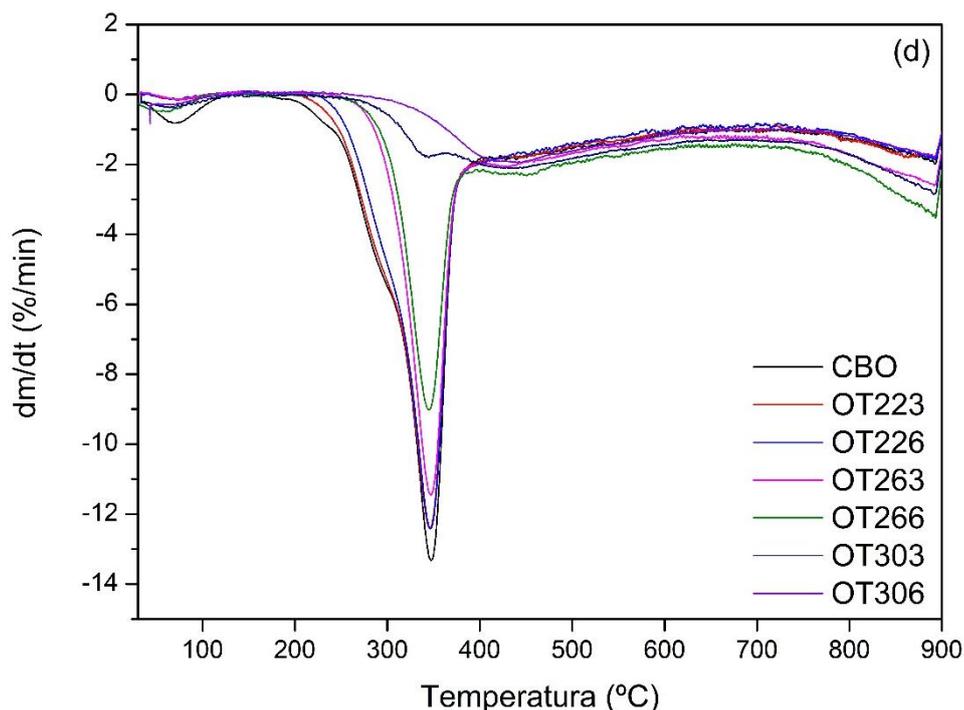


Figura 13. Perfil de decomposição termogravimétrica dos resíduos brutos e torrefados da castanha do Brasil a razão de aquecimento 10 °C/min. (a-b) Perfil da perda de massa com o aumento da temperatura dos resíduos brutos e torrefados da casca; (c-d) Perfil da perda de massa com o aumento da temperatura dos resíduos brutos e torrefados do ouriço.

Como esperado, foram identificadas três zonas de perda de massa para cada amostra, sendo a primeira zona referente à evaporação de umidade aderida à superfície sólida e voláteis leves (<170 °C), a segunda referente à zona de pirólise ativa com decomposição predominante de hemicelulose e celulose (entre 170 °C e 410 °C) e, a terceira, referente à decomposição predominante de lignina (>410 °C). Sun e colaboradores (2019) também identificaram três zonas de perdas de massa na análise termogravimétrica de talo de tabaco, sendo a primeira em temperaturas menores que 100 °C, a segunda entre 100 °C e 550 °C e a terceira a partir de 550 °C, obtendo os picos mais intensos de desvolatilização da DTG entre 300 e 350 °C, região da pirólise ativa.

Nas Figura 13 (a) e (c) observa-se que, quanto maior a severidade da torrefação aplicada, menos intensa é a perda de massa característica na região de pirólise ativa. Sendo assim, há um deslocamento das curvas de perda de massa para a direita, fato também observado nas curvas DTG - Figura 13 (b) e (d). Além do deslocamento das curvas, na DTG também é possível identificar ombros atrelados aos picos para as amostras brutas (CBC e

CBO) e algumas torrefadas (CT223, CT226, OT223 e OT226), sendo estes associados principalmente à decomposição de hemicelulose. Xia e colaboradores (2022) verificaram tendência semelhante na pirólise de resíduos de espigas de milho cruas e torrefadas, visto que o ombro atribuído à decomposição da hemicelulose decresce gradativamente com o aumento da temperatura de torrefação aplicada à amostra em estudo e desaparece na amostra correspondente à torrefação em 240 °C. As amostras CT263 e OT263 não apresentaram ombros característicos da presença de hemicelulose na DTG e, ainda assim, apresentaram pico intenso, característico da decomposição de celulose, em relação às demais amostras. Logo, CT263 e OT263 sugerem comportamento térmico mais estável associado a melhores aplicações do material como biocombustível, a ser conferido em estudo cinético. Nas amostras com temperatura de torrefação de 300 °C, há intensa diminuição da taxa de perda de massa na pirólise, o que sugere que nessa temperatura de torrefação houve despolimerização significativa da celulose (Xia *et al.*, 2022).

Na Tabela 6, foram exibidos dados percentuais da perda de massa calculada dentro da região de pirólise ativa para cada uma das amostras, assim como a delimitação de temperatura inicial e final dessa zona, conforme análise dos picos na DTG.

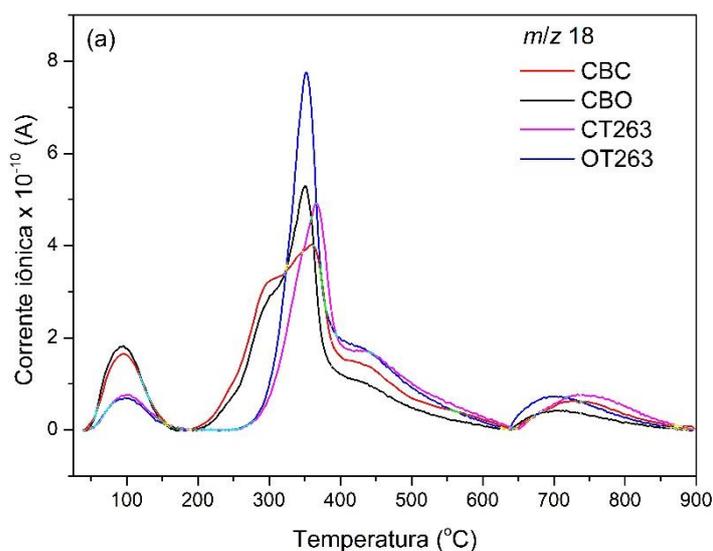
Tabela 6. Parâmetros termogravimétricos dos resíduos da castanha-do-Brasil durante pirólise ativa a 10 °C min<sup>-1</sup>.

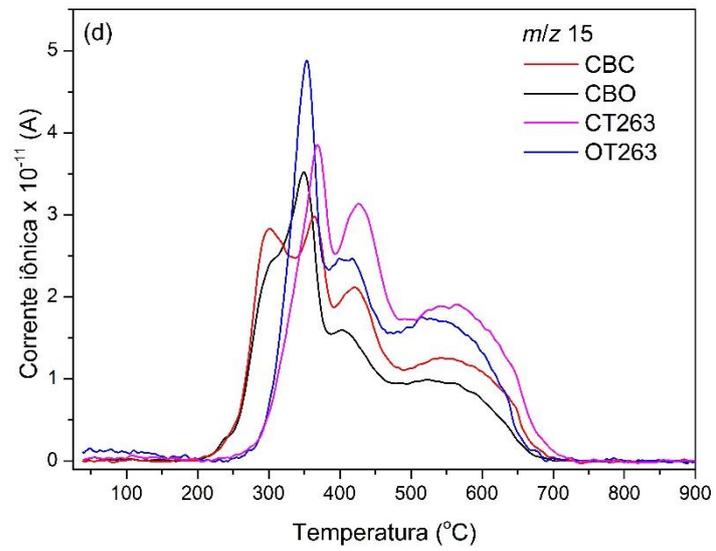
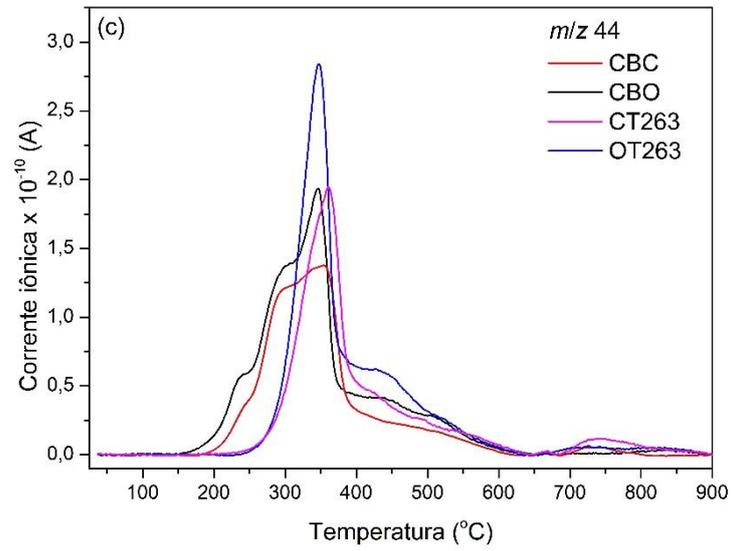
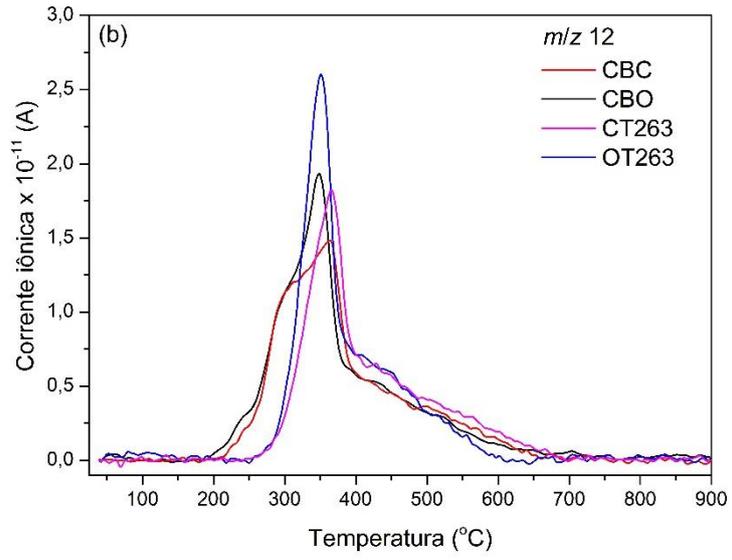
<b>Amostra</b>	<b>Ti (°C)</b>	<b>Tf (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>
<b>CBC</b>	170	410	49,88
<b>CT263</b>	220	410	37,16
<b>CBO</b>	180	400	55,20
<b>OT263</b>	240	400	43,68

Percebe-se a clara influência da torrefação na temperatura de início da zona de decomposição de pirólise ativa. Na amostra bruta CBC, a decomposição se iniciou em aproximadamente 170 °C, enquanto que na amostra torrefada CT263, a decomposição deu início somente após 220 °C. Analogamente, a decomposição da zona de pirólise ativa se iniciou, na amostra bruta CBO, em 180 °C, enquanto que na amostra torrefada correspondente, OT263, a decomposição deu início em 240 °C. Quanto à temperatura final, todas as amostras apresentaram semelhança, sendo que as derivadas da casca findaram essa zona à temperatura de 410 °C e as derivadas do ouriço em 400 °C. Sabe-se que a

decomposição de hemicelulose ocorre em temperaturas menores. Após a torrefação a 260 °C por 30 min, observa-se que esse componente sofre degradação intensa, logo a decomposição térmica se inicia em temperaturas maiores em amostras previamente torrefadas. Ademais, por se tratar de um processo que ocorre em temperaturas brandas, a torrefação aplicada não afetou significativamente a composição de celulose, componente que se decompõe em temperaturas acima de 400 °C. Portanto, a temperatura final não se altera e a região de pirólise ativa para materiais torrefados ocorre em uma faixa de temperatura encurtada, também resultando em menores perdas de massa. Na zona analisada, os resíduos do ouriço apresentaram maior perda de massa (43,68 - 55,20%) em relação aos resíduos da casca (37,16 - 49,88%). Também se constatou, no perfil da DTG das amostras (Figura 13 (b) e (d)), que os resíduos da casca apresentaram menores taxas de perda de massa em relação aos resíduos do ouriço, exibindo maior estabilidade térmica. Shen e colaboradores (2023) estudaram propriedades térmicas de cascas de castanha separando-as em pericarpo externo (COP) e pericarpo interno (CIP). Foi constatado que a composição da biomassa tem efeito significativo na pirólise, visto que CIP apresentou taxas de perda de massa muito maiores que COP. Sun e colaboradores (2019) identificaram 68,05% de perda de massa de talo de tabaco na região de pirólise ativa, enquanto o talo de tabaco torrefado a 240 °C sofreu perda de massa correspondente a 50,76% na mesma região.

Alguns gases emitidos durante a pirólise foram identificados via TGA/MS, cuja intensidade dos picos fora registrada na Figura 14 (a-e).





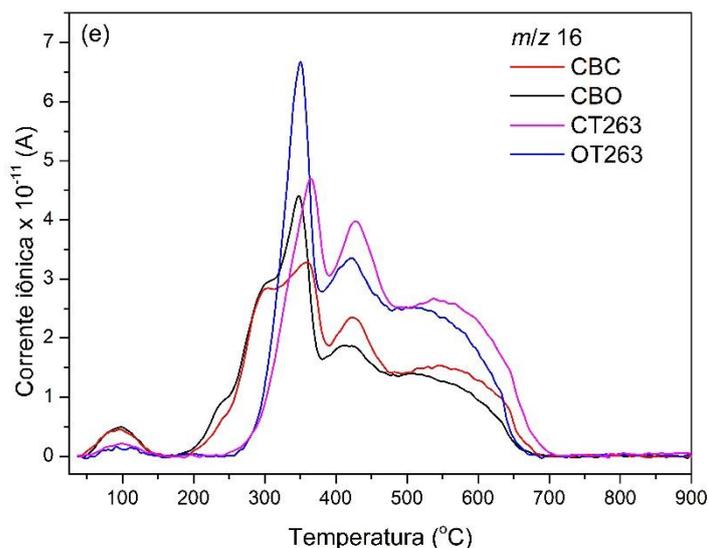


Figura 14. Análise termogravimétrica acoplada a espectrômetro de massas de CBC, CBO, CT263 e OT263 em diferentes massa-carga ( $m/z$ ). (a)  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ); (b)  $m/z = 12$  (C); (c)  $m/z = 44$  ( $CO_2$  e/ou  $C_3H_8$ ); (d)  $m/z = 15$  ( $CH_3^+$ ); (e)  $m/z = 16$  ( $CH_4$ ).

A água é um componente abundante na biomassa e, em processos de aquecimento como a pirólise, pode ser originada de duas formas distintas. Pode estar adsorvida na superfície do material, caso em que é facilmente vaporizada em condições de temperatura ambiente até aproximadamente 180 °C, dependendo da amostra analisada ou razão de aquecimento aplicada (Radojević *et al.*, 2021). A outra forma está relacionada à água liberada durante a formação de intermediários nas múltiplas reações constituintes da decomposição dos componentes da biomassa (Yogalakshmi *et al.*, 2022). Em CBC, CT263, CBO e OT263, ambos os tipos foram identificados (Figura 14 (a)), tendo as amostras brutas liberado mais umidade em temperaturas menores que 180 °C, devido ao seu maior teor de umidade adsorvida à superfície. Assim como na DTG das amostras brutas (Figura 13 (b) e (d)), identificam-se ombros na liberação da  $m/z$  18, devido à água de reação liberada na decomposição de hemicelulose, o que não está presente em CT263 e OT263. A amostra CBO, que registrou maior perda de massa durante a pirólise, apresentou também picos mais intensos nas análises TGA/MS em todas as  $m/z$  analisadas em relação às demais amostras. Todas as amostras registraram pico de liberação de água em temperaturas maiores que 600 °C, configurando liberação de água durante a decomposição de lignina.

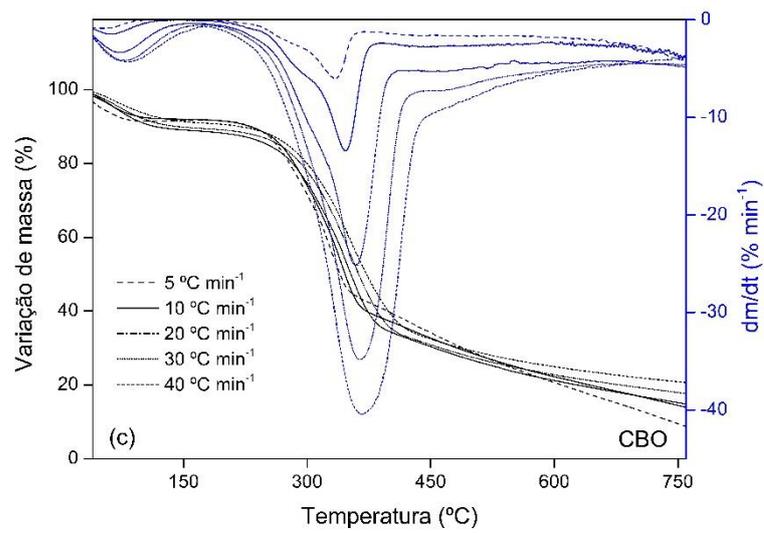
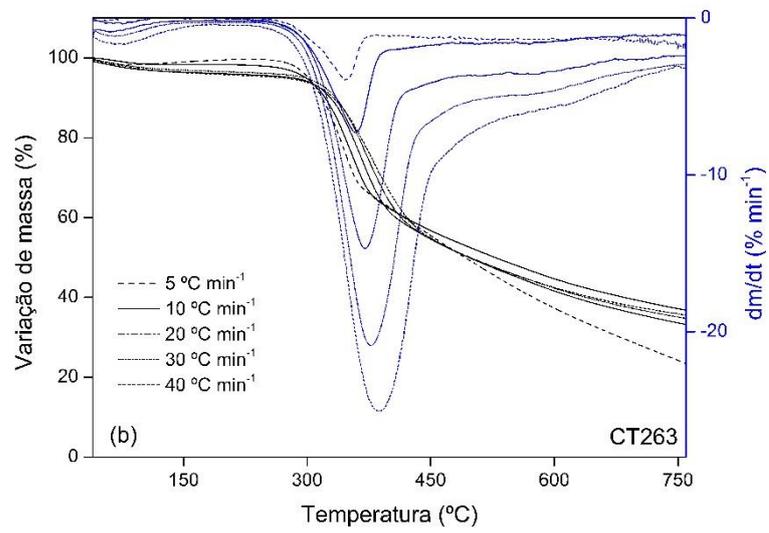
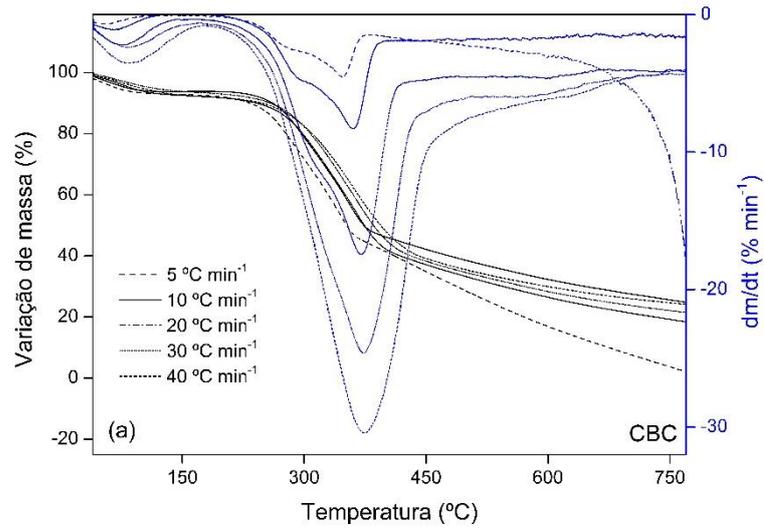
A emissão de  $m/z$  igual a 12 (Figura 14 (b)) configura fragmentos do elemento carbono, que podem ser originados na emissão de compostos como metano ou dióxido de carbono e, assim, revela curvas de mesma forma e menor intensidade. Na massa-carga 44 (Figura 14 (c)), correspondente a liberação de  $\text{CO}_2$  e/ou  $\text{C}_3\text{H}_8$ , foram detectados os picos de emissão de gases de maior intensidade, com dois ombros de emissão na faixa de decomposição de hemicelulose nos espectros de CBC e CBO, emissões predominantes durante pirólise ativa e decomposição de celulose e algumas emissões secundárias na faixa de quebra de ligações da lignina em temperaturas elevadas.

As emissões de  $m/z$  iguais a 15 e 16 apresentam padrões semelhantes correspondentes a liberação de  $\text{CH}_3^+$  e  $\text{CH}_4$ , respectivamente (Figura 14 (d-e)). As emissões  $m/z$  15 e 16 foram identificadas por toda a extensão do espectro até cerca de 700 °C, entretanto, vale ressaltar que a massa-carga 16 também identifica fragmentos de oxigênio liberados durante a emissão de água e, por isso, existem picos em temperaturas menores que 180 °C. Ademais, liberações de  $\text{CH}_3^+$  e/ou  $\text{CH}_4$  em temperaturas superiores a 400 °C, podem estar associadas à decomposição de grupos metóxil  $\text{O-CH}_3$  (Salema *et al.*, 2019).

Em resumo, as emissões de gases registradas são consistentes com a análise das curvas de principal perda de massa na região de pirólise ativa. Perfis de emissão semelhantes foram reportados no trabalho de Santos e colaboradores (2021), que estudaram a cinética de pirólise das biomassas amazônicas buriti e inajá e identificaram emissão nas massas-carga correspondentes a  $m/z$  igual a 18, 28 e 44, atribuídas principalmente à  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , respectivamente.

#### **5.4 Análise cinética**

A análise cinética foi realizada para a degradação térmica durante a pirólise das amostras CBC, CT263, CBO e OT263 pelos métodos FWO e VYZ. Previamente à aplicação dos métodos, realizaram-se corridas em múltiplas taxas de aquecimento para cada uma das amostras supracitadas e as curvas correspondentes foram plotadas, conforme Figura 15.



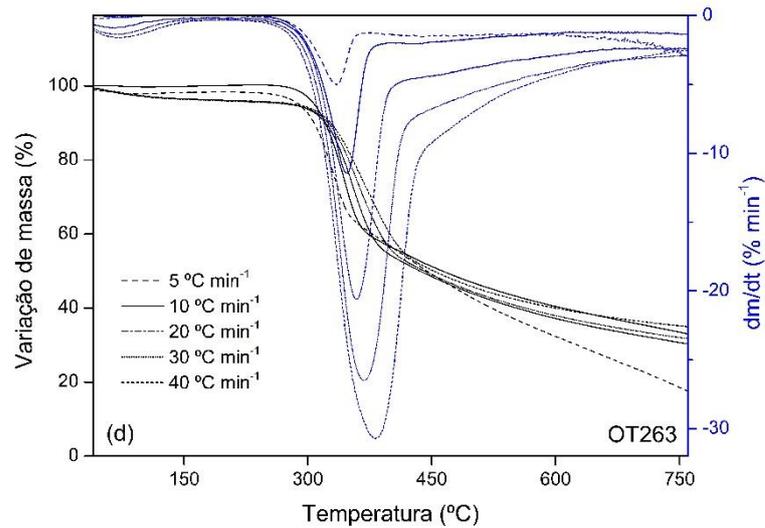
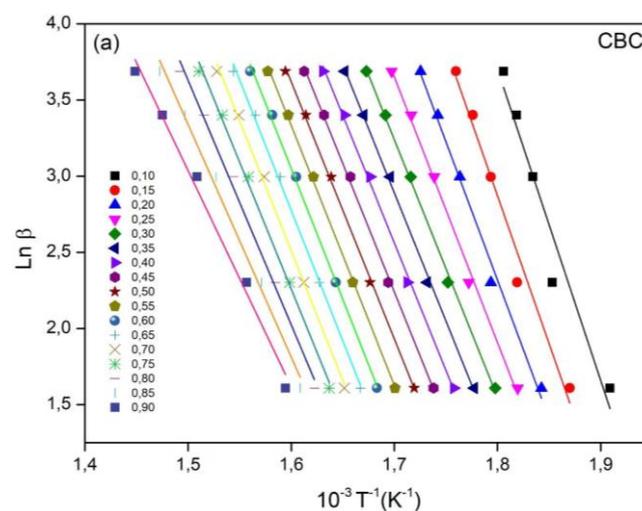


Figura 15. Curvas TGA/DTG da pirólise em múltiplas taxas de aquecimento das amostras (a)CBC; (b)CT263; (c)CBO; (d)OT263.

Conforme observado na Figura 15, os picos da DTG tendem a se deslocar para a direita com o aumento da razão de aquecimento devido ao aumento do gradiente de temperatura entre a amostra e a fonte de calor, gerando um atraso no registro da perda de massa (Sahoo *et al.*, 2021). A região de pirólise ativa, região de interesse na estimação dos parâmetros cinéticos, foi subdividida em intervalos de conversão de 0,1 a 0,9 para facilitar a análise da variação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

Na aplicação do método FWO, foi realizada a regressão linear das retas obtidas para cada um dos pontos de conversão (Figura 16) cuja relação  $R^2$  obtida para cada uma delas consistiu em torno de 0,9.



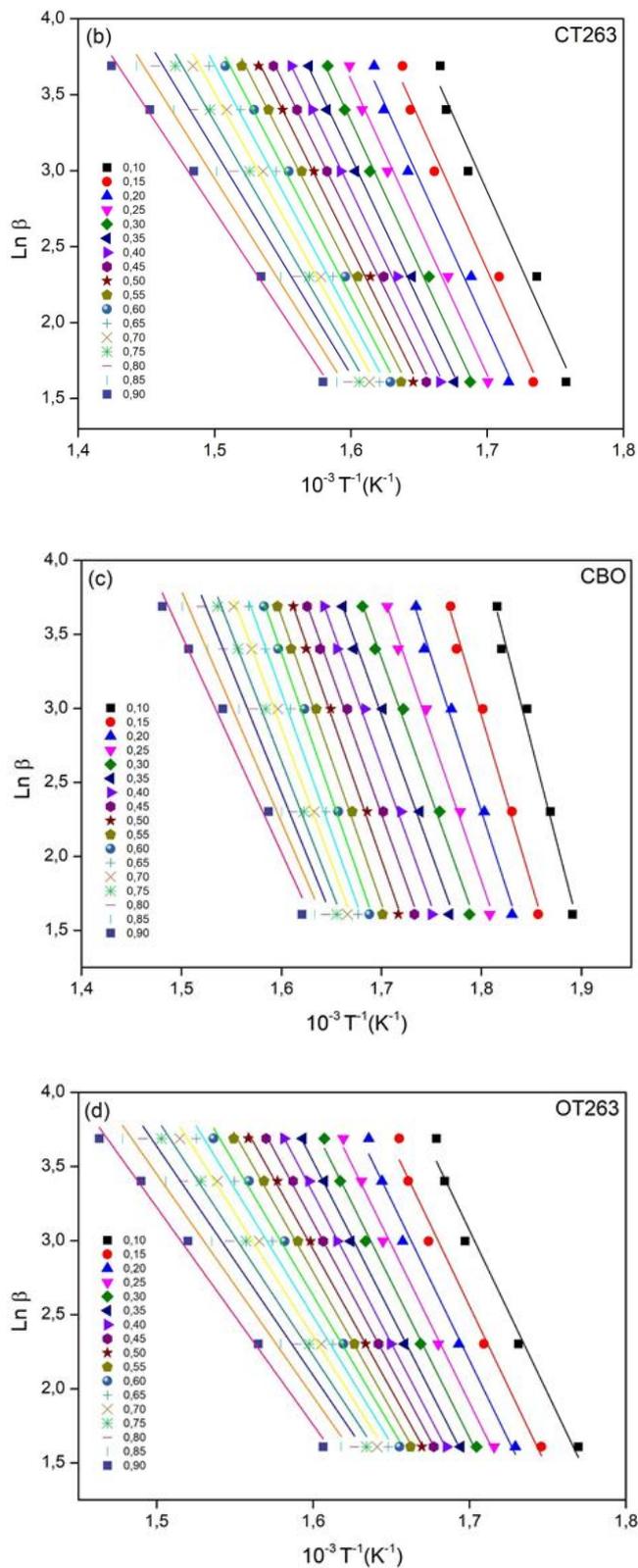


Figura 16. Plotagem da regressão linear do método FWO para obtenção dos valores de energia de ativação.

(a)CBC; (b)CT263; (c)CBO; (d)OT263.

Em acordo com o comportamento típico da decomposição de materiais lignocelulósicos, as linhas plotadas possuem espaçamento menor entre si nos primeiros intervalos de conversão e espaçamentos maiores nos últimos intervalos de conversão. Além disso, em valores de conversão  $\alpha < 0,2$ , os ajustes dos dados à reta traçada são de menor qualidade, o que é evidenciado por menores valores de  $R^2$ . Isso pode estar associado a menores taxas de reação. Outras biomassas amazônicas anteriormente estudadas também apresentaram esse perfil cinético, tais como pupunha (*Bactris gasipaes Kunth*) (Santos *et al.*, 2022). Ainda assim, todos os valores de  $R^2$  obtidos para as retas foram superiores a 0,9, corroborando a adequabilidade dos dados ao método FWO.

Os valores de energia de ativação foram obtidos da inclinação das retas plotadas na Figura 16, de acordo com a Eq. 14. Já no caso do método não-linear de Vyazovkin, as energias de ativação foram encontradas pela minimização da Eq.15. Os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) estimados por meio desses métodos foram apresentados na Tabela 7, assim como o parâmetro de ajuste  $R^2$  e o fator pré-exponencial ( $A$ ) a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  com dados de energia de ativação do método Vyazovkin. Além disso, a fim de proporcionar melhor visualização da flutuação dos resultados, os perfis de energia de ativação das quatro amostras em estudo foram plotados na Figura 17.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos estimados pelos métodos FWO e VYZ das amostras CBC, CT263, CBO e OT263.

CBC	FWO		VYZ	
	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
0,10	161,54	0,93802	161,19	$4,47 \times 10^{13}$
0,15	153,42	0,97487	152,44	$3,10 \times 10^{12}$
0,20	143,72	0,98929	142,09	$1,88 \times 10^{11}$
0,25	137,90	0,99439	135,85	$3,22 \times 10^{10}$
0,30	133,74	0,9975	131,36	$8,49 \times 10^9$
0,35	132,93	0,99771	130,40	$4,91 \times 10^9$
0,40	132,25	0,99712	129,59	$2,98 \times 10^9$
0,45	133,08	0,99836	130,35	$2,57 \times 10^9$
0,50	133,42	0,99863	130,60	$2,01 \times 10^9$
0,55	134,82	0,99882	131,97	$2,01 \times 10^9$
0,60	135,84	0,99810	132,93	$1,85 \times 10^9$

0,65	135,35	0,99757	132,33	1,25 x 10 <sup>9</sup>
0,70	134,71	0,99766	131,56	8,25 x 10 <sup>8</sup>
0,75	131,58	0,99609	128,18	3,31 x 10 <sup>8</sup>
0,80	126,93	0,99329	123,19	9,76 x 10 <sup>7</sup>
0,85	120,75	0,99129	116,61	2,15 x 10 <sup>7</sup>
0,90	112,11	0,98805	107,43	2,84 x 10 <sup>6</sup>
<i>MÉDIA</i>	134,95 ± 11,04	-	132,24 ± 12,07	2,82 x 10 <sup>12</sup>
<b>CT263</b>	<b>FWO</b>		<b>VYZ</b>	
<b><math>\alpha</math></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A (s<sup>-1</sup>)</b>
0,10	158,35	0,96198	157,05	1,67 x 10 <sup>12</sup>
0,15	157,01	0,97642	155,52	6,92 x 10 <sup>11</sup>
0,20	155,09	0,98240	153,40	2,96 x 10 <sup>11</sup>
0,25	153,62	0,98975	151,76	1,51 x 10 <sup>11</sup>
0,30	152,09	0,99418	150,07	8,12 x 10 <sup>10</sup>
0,35	150,13	0,99658	147,94	4,14 x 10 <sup>10</sup>
0,40	147,95	0,99698	145,58	2,07 x 10 <sup>10</sup>
0,45	144,55	0,99611	141,94	8,29 x 10 <sup>9</sup>
0,50	143,00	0,99562	140,25	4,93 x 10 <sup>9</sup>
0,55	139,46	0,99412	136,48	1,96 x 10 <sup>9</sup>
0,60	135,35	0,99362	132,10	6,95 x 10 <sup>8</sup>
0,65	131,56	0,99254	128,07	2,68 x 10 <sup>8</sup>
0,70	127,65	0,99156	123,90	1,01 x 10 <sup>8</sup>
0,75	122,26	0,99066	118,18	2,85 x 10 <sup>7</sup>
0,80	116,65	0,98917	112,22	7,66 x 10 <sup>6</sup>
0,85	112,34	0,99218	107,63	2,63 x 10 <sup>6</sup>
0,90	106,96	0,99456	101,90	7,05 x 10 <sup>5</sup>
<i>MÉDIA</i>	138,47 ± 16,40	-	135,53 ± 17,56	1,75 x 10 <sup>11</sup>
<b>CBO</b>	<b>FWO</b>		<b>VYZ</b>	
<b><math>\alpha</math></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A (s<sup>-1</sup>)</b>
0,10	206,58	0,97984	208,42	3,25 x 10 <sup>18</sup>
0,15	179,28	0,98822	179,55	1,78 x 10 <sup>15</sup>
0,20	164,34	0,99052	163,72	2,79 x 10 <sup>13</sup>
0,25	155,71	0,99200	154,54	2,24 x 10 <sup>12</sup>
0,30	149,45	0,99209	147,85	3,48 x 10 <sup>11</sup>

0,35	148,41	0,99103	146,65	1,85 x 10 <sup>11</sup>
0,40	149,09	0,99334	147,26	1,47 x 10 <sup>11</sup>
0,45	149,99	0,99459	148,12	1,26 x 10 <sup>11</sup>
0,50	153,21	0,99663	151,42	1,86 x 10 <sup>11</sup>
0,55	153,43	0,99581	151,55	1,43 x 10 <sup>11</sup>
0,60	154,29	0,99513	152,38	1,29 x 10 <sup>11</sup>
0,65	149,59	0,99582	147,37	3,64 x 10 <sup>10</sup>
0,70	144,01	0,99510	141,37	8,67 x 10 <sup>9</sup>
0,75	137,57	0,99175	134,59	1,81 x 10 <sup>9</sup>
0,80	131,54	0,98790	128,18	4,08 x 10 <sup>8</sup>
0,85	123,49	0,98377	119,65	6,16 x 10 <sup>7</sup>
0,90	116,29	0,98158	112,00	1,09 x 10 <sup>7</sup>
<i>MÉDIA</i>	150,96 ± 20,46	-	149,10 ± 21,90	1,91 x 10 <sup>17</sup>
<b>OT263</b>	<b>FWO</b>		<b>VYZ</b>	
<b><math>\alpha</math></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Ea (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A (s<sup>-1</sup>)</b>
0,10	174,02	0,97509	173,61	5,25 x 10 <sup>13</sup>
0,15	173,74	0,97858	173,18	2,94 x 10 <sup>13</sup>
0,20	170,85	0,98638	170,04	1,07 x 10 <sup>13</sup>
0,25	168,67	0,99319	167,66	4,91 x 10 <sup>12</sup>
0,30	166,28	0,99469	165,09	2,27 x 10 <sup>12</sup>
0,35	163,04	0,99843	161,62	8,97 x 10 <sup>11</sup>
0,40	159,72	0,99933	158,07	3,59 x 10 <sup>11</sup>
0,45	154,70	0,99938	152,74	1,04 x 10 <sup>11</sup>
0,50	149,85	0,99864	147,60	3,11 x 10 <sup>10</sup>
0,55	147,02	0,99830	144,57	1,47 x 10 <sup>10</sup>
0,60	140,34	0,99509	137,51	3,09 x 10 <sup>9</sup>
0,65	135,75	0,99217	132,63	1,03 x 10 <sup>9</sup>
0,70	131,32	0,99172	127,93	3,54 x 10 <sup>8</sup>
0,75	126,35	0,98973	122,66	1,08 x 10 <sup>8</sup>
0,80	122,17	0,98995	118,21	3,90 x 10 <sup>7</sup>
0,85	118,69	0,98993	114,49	1,59 x 10 <sup>7</sup>
0,90	115,96	0,99314	111,55	7,19 x 10 <sup>6</sup>
<i>MÉDIA</i>	148,14 ± 20,22	-	145,83 ± 21,54	5,95 x 10 <sup>12</sup>

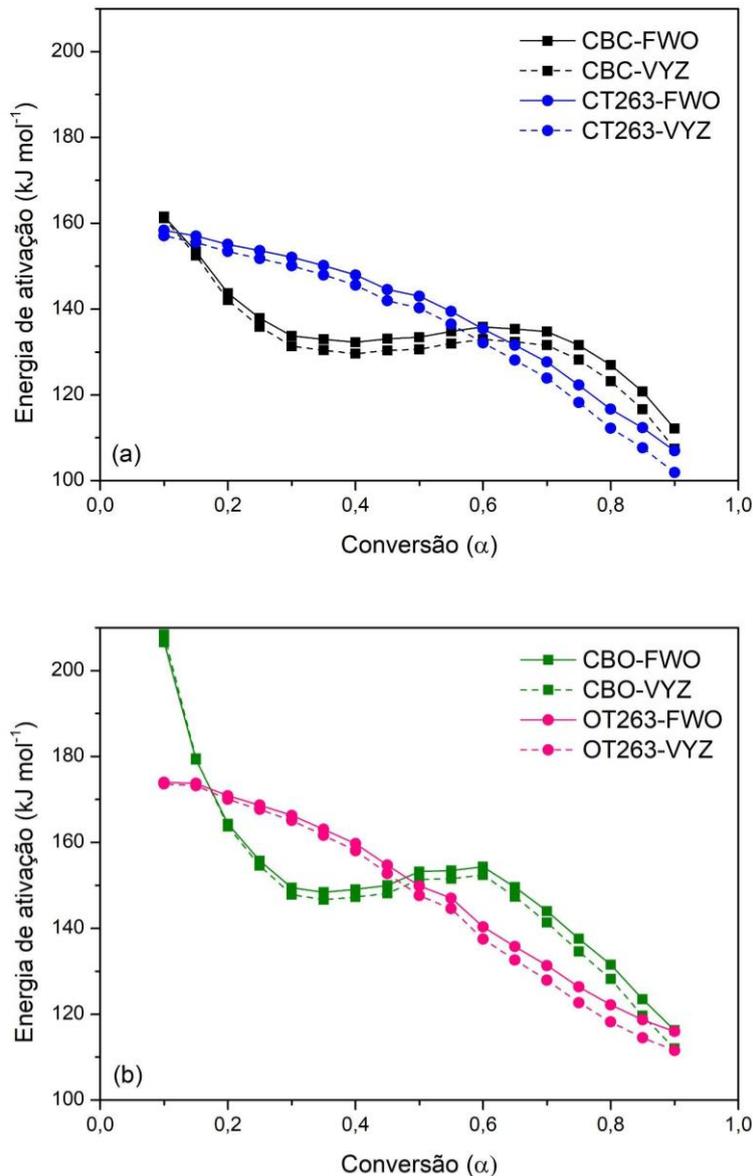


Figura 17. Perfil da energia de ativação obtida pelos métodos FWO e VYZ das amostras (a) derivadas da casca; (b) derivadas do ouriço.

A energia de ativação de CBC variou entre 112,11 e 161,54 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método FWO e entre 107,43 e 161,19 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método VYZ. Há um decaimento acentuado da energia de ativação nos intervalos iniciais de conversão ( $\alpha < 0,3$ ), região em que a decomposição da hemicelulose e outros compostos orgânicos de baixo peso molecular é predominante e, então, é mantida uma certa constância em intervalos intermediários de conversão ( $0,3 < \alpha < 0,7$ ) correspondente à faixa de decomposição simultânea de hemicelulose

e celulose. Em comparação à hemicelulose, a celulose é um componente mais resistente à degradação térmica devido à alta cristalinidade de sua estrutura, que tem poucas ramificações (Chen *et al.*, 2021). Após isso ( $\alpha > 0,7$ ), a energia de ativação volta a decrescer, provavelmente devido a um intermediário de celulose ativa, que tem menor peso molecular e requer menor energia para ser decomposto (Alsulami *et al.*, 2023).

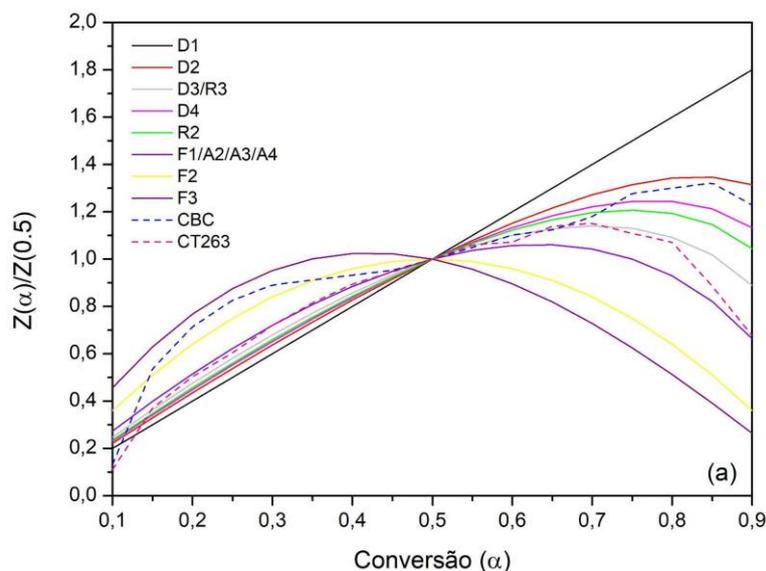
Já a energia de ativação de CT263 variou entre 106,96 e 158,35 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método FWO e entre 101,90 e 157,05 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método VYZ, mantendo comportamento quase linear durante todo o intervalo de conversão analisado. No intervalo em que  $\alpha$  está entre 0,15 e 0,60, os valores de energia de ativação de CT263 são superiores aos valores de CBC. Isso acontece porque na amostra torrefada há presença predominante de celulose e lignina nesse intervalo, compostos mais estáveis e que requerem maior energia para se decompor, ao contrário da amostra bruta que apresenta hemicelulose, composto mais instável e que reage em temperaturas menores. Ao avançar nos intervalos de conversão, a composição das amostras se assemelha, visto que CBC, amostra anteriormente bruta, também perde hemicelulose e, portanto, passa a apresentar valores próximos de energia de ativação nos pontos de conversão finais. Por fim, apesar dos diferentes perfis, ambas amostras apresentam valor médio de energia de ativação muito similares, igual a 134,95 kJ mol<sup>-1</sup> e 132,24 kJ mol<sup>-1</sup> para CBC pelos métodos FWO e VYZ, respectivamente, e igual a 138,47 kJ mol<sup>-1</sup> e 135,53 kJ mol<sup>-1</sup> para CT263 pelos métodos FWO e VYZ, respectivamente.

Em CBO e OT263, o comportamento foi análogo. A energia de ativação para a amostra CBO variou de 116,29 a 206,58 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método FWO e de 112,00 a 208,42 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método VYZ. Observa-se uma redução significativa da energia de ativação nos estágios iniciais de conversão ( $\alpha < 0,35$ ), seguida por uma leve ascensão nos estágios intermediários de conversão ( $0,3 < \alpha < 0,6$ ). Posteriormente ( $\alpha > 0,6$ ), a energia de ativação diminui novamente. Paralelamente, a energia de ativação para a amostra OT263 variou de 115,96 a 174,02 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método FWO e de 111,55 a 173,61 kJ mol<sup>-1</sup> pelo método VYZ, mantendo um comportamento quase linear em todo o intervalo de conversão analisado. No intervalo de  $\alpha$  entre 0,20 e 0,45, os valores de energia de ativação para OT263 são superiores aos valores de CBO. Assim como observado para CBC e CT263, as amostras CBO e OT263 também apresentaram valores médios de energia de ativação bastante similares: 150,96 kJ mol<sup>-1</sup> e 149,10 kJ mol<sup>-1</sup> para CBO pelos métodos FWO e VYZ, respectivamente, e 148,14 kJ mol<sup>-1</sup> e 145,83 kJ mol<sup>-1</sup> para OT263 pelos métodos FWO e VYZ, respectivamente.

Os valores médios de energia de ativação das amostras brutas se assemelham a trabalhos anteriores em que foi obtido  $138,51 \text{ kJ mol}^{-1}$  (FWO) e  $135,89 \text{ kJ mol}^{-1}$  (VYZ) para a casca,  $153,92 \text{ kJ mol}^{-1}$  (FWO) e  $152,29 \text{ kJ mol}^{-1}$  (VYZ) para o ouriço (Colpani *et al.*, 2022. Doddapaneni e colaboradores (2016) avaliaram a cinética durante a pirólise de clone de *Eucalyptus* bruto e torrefado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e as médias da energia de ativação pelo método FWO variaram de  $184 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $196 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

### 5.5 Mecanismo de reação predominante pelo método *master-plot*

Ao aplicar o método *master-plot*, é possível comparar as curvas geradas pelos dados experimentais da pirólise obtidos a  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  com as curvas  $Z(\alpha)$  dos mecanismos teóricos listados na Tabela 2 (Figura 18 a-b).



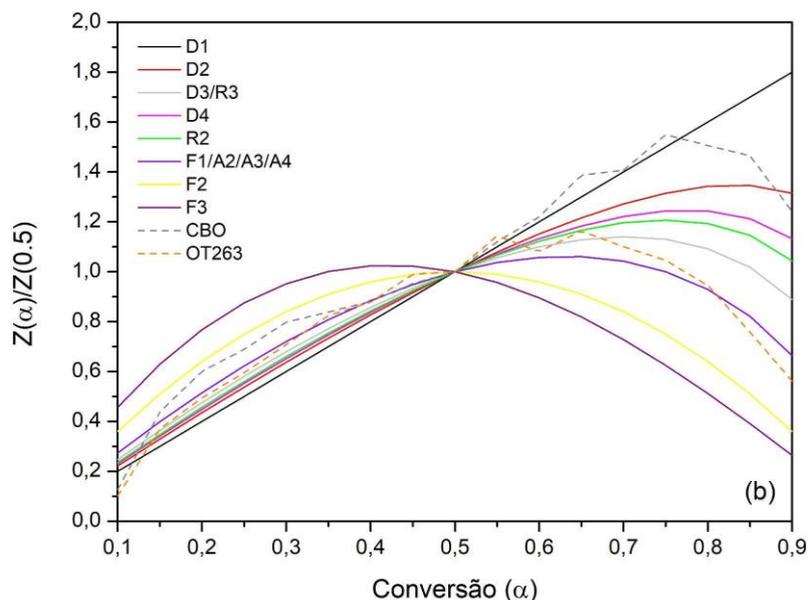


Figura 18. Curvas teóricas e experimentais dos mecanismos de reação de pirólise. (a) Curvas experimentais de CBC e CT263. (b) Curvas experimentais de CBO e OT263.

Considerando os valores de ajuste de  $R^2$  sobre toda a extensão dos valores de  $\alpha$ , as amostras brutas (CBC e CBO) se ajustaram melhor aos mecanismos D2 e D4, enquanto as amostras torrefadas (CT263 e OT263) se ajustaram melhor aos mecanismos sobrepostos F1/A2/A3/A4. Apesar de se ajustarem melhor aos mecanismos D2 e D4 de forma geral, ambas amostras brutas se ajustaram a outros mecanismos teóricos em intervalos de conversão específicos, demonstrando forte variação de mecanismos reacionais durante o decorrer da pirólise. No caso da amostra CBC (Figura 18-a), em valores de  $\alpha$  entre 0,15 e 0,40, a curva experimental se aproxima dos mecanismos F2 e F3, enquanto em  $\alpha$  entre 0,45 e 0,65 se aproxima dos modelos sobrepostos D3/R3. Em valores de conversão maiores que 0,75, a curva experimental de CBC se aproxima dos modelos D2 e D4, os mesmos que apresentam melhor ajuste na análise geral, com  $R^2$  igual a 0,884021 e 0,882704, respectivamente. No caso de CBO (Figura 18-b), em valores de  $\alpha$  entre 0,15 e 0,30, a curva experimental se aproxima do modelo F2 e dos modelos sobrepostos F1/A2/A3/A4, enquanto em  $\alpha$  entre 0,35 e 0,50, se aproxima ainda mais de F1/A2/A3/A4. Entre as conversões 0,50 e 0,75, se assemelha ao comportamento do mecanismo D1 e, em conversões mais altas, a curva experimental não se assemelha a nenhum outro modelo teórico dentre os analisados. Mesmo assim, considerando a análise geral, se adequou melhor aos modelos D2 e D4, com

R<sup>2</sup> igual a 0,953248 e 0,954418, respectivamente. Os modelos D2 e D4 são governados por difusão. O modelo D2, particularmente, é uma função para processos controlados por difusão bidimensional em um cilindro e o modelo D4 é uma equação de Ginstling–Brounshtein para uma reação controlada por difusão que começa do lado externo de uma partícula esférica (Alshehri *et al.*, 2000).

Ao analisar a curva experimental correspondente à CT263 (Figura 18-a), nota-se comportamento similar aos mecanismos teóricos sobrepostos F1/A2/A3/A4 ao longo de toda a faixa de conversão. Apesar do pequeno desvio de  $\alpha$  entre 0,65 e 0,80, que se aproxima mais da curva dos mecanismos D3/R3, o ajuste geral observado corresponde a um valor de R<sup>2</sup> igual a 0,974930 para os modelos F1/A2/A3/A4. A amostra OT263 (Figura 18-b) demonstra comportamento muito similar, uma vez que a curva experimental se assemelha à curva teórica correspondente a F1/A2/A3/A4 durante toda a extensão de conversão analisada, sofrendo desvio mínimo em valores de  $\alpha$  entre 0,45 e 0,65. Ainda assim, o ajuste geral observado dos dados experimentais aos mecanismos teóricos sobrepostos F1/A2/A3/A4 obteve R<sup>2</sup> igual a 0,981139. Os modelos sobrepostos F1/A2/A3/A4 correspondem a reações no estado sólido que seguem cinética de primeira ordem e em que a predominância é de reações de nucleação estudadas por Avrami e Erofeev (Alshehri *et al.*, 2000).

Em resumo, é um grande desafio determinar mecanismos predominantes de reação para a decomposição de amostras de biomassa bruta devido as inúmeras mudanças observadas, configurando aleatoriedade no comportamento durante toda a extensão da faixa de conversão analisada. Em relação às amostras torrefadas, é observada maior adequação dos dados experimentais aos mecanismos teóricos e, portanto, maior previsibilidade dos parâmetros cinéticos, diminuindo o caráter térmico complexo típico de materiais lignocelulósicos. Zhao e colaboradores (2020), por exemplo, avaliaram os mecanismos de reação da pirólise de *Phragmites communis*, a qual foi dividida em três zonas de análise e a cada uma delas foi atribuído um modelo teórico predominante correspondente. Nesse estudo, os modelos P4, P3 e R2 se adequaram aos sub-estágios 1 ( $\alpha < 0,35$ ), 2 ( $0,35 < \alpha < 0,65$ ) e 3 ( $\alpha > 0,65$ ), respectivamente.

## 5.6 Parâmetros termodinâmicos

O fator pré-exponencial (A) foi calculado utilizando a Eq. 19 e seus valores numéricos foram dispostos na Tabela 7. O valor de A variou da ordem de  $10^{13}$  a  $10^6$  s<sup>-1</sup> para CBC, de  $10^{12}$  a  $10^5$  s<sup>-1</sup> para CT263, de  $10^{18}$  a  $10^7$  s<sup>-1</sup> para CBO e de  $10^{13}$  a  $10^6$  s<sup>-1</sup> para OT263. Altos valores deste parâmetro indicam um alto índice de colisões intermoleculares e assume a existência de múltiplas reações simultâneas, atribuindo complexidade ao fenômeno em estudo. Um fator pré-exponencial menor que a ordem de  $10^9$  indica reações superficiais, enquanto valores de A maiores indicam maior taxa colisional entre as moléculas e a ocorrência de reações independentes (Al-Rumaihi *et al.*, 2021). Sahoo e colaboradores (2021) analisaram a cinética de pirólise de *Putranjiva roxburghii* e do óleo da semente de *Cassia fistula* e obtiveram valores médios de A iguais a  $4,08 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup> e  $1,29 \times 10^{19}$  s<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) foram calculados pelas Eq. 20-22 e seus respectivos valores foram dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos obtidos durante pirólise a 10 °C min<sup>-1</sup> de resíduos brutos e torrefados da castanha-do-Brasil.

$\alpha$	BNS			ST263			BNH			HT263		
	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta S$
	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0,10	156,71	155,01	3,15	152,26	166,49	-24,70	203,97	152,47	96,25	168,81	166,54	3,93
0,15	147,87	158,42	-19,19	150,65	169,47	-32,15	175,01	156,61	33,69	168,32	168,90	-0,99
0,20	137,46	161,18	-42,56	148,47	171,77	-39,33	159,11	159,66	-0,98	165,13	170,73	-9,48
0,25	131,16	163,52	-57,35	146,79	173,71	-45,00	149,87	162,26	-22,05	162,72	172,25	-16,01
0,30	126,62	165,73	-68,52	145,06	175,36	-50,22	143,12	164,53	-37,64	160,11	173,59	-22,49
0,35	125,60	167,85	-73,16	142,89	176,85	-55,88	141,87	166,60	-42,99	156,61	174,84	-30,25
0,40	124,74	169,93	-77,40	140,49	178,24	-61,67	142,43	168,60	-45,00	153,03	176,01	-37,90
0,45	125,45	171,91	-78,71	136,83	179,52	-69,35	143,23	170,45	-46,31	147,68	177,07	-48,24
0,50	125,64	173,88	-80,86	135,10	180,76	-73,71	146,49	172,10	-43,18	142,51	178,21	-58,31
0,55	126,96	175,73	-80,93	131,30	182,04	-81,44	146,58	173,79	-45,46	139,46	179,18	-64,59
0,60	127,88	177,60	-81,71	126,90	183,35	-90,09	147,37	175,36	-46,38	132,38	180,27	-77,56
0,65	127,22	179,50	-85,07	122,83	184,62	-98,07	142,31	176,94	-56,94	127,48	181,28	-86,76
0,70	126,41	181,35	-88,58	118,63	185,92	-106,20	136,28	178,49	-68,93	122,76	182,33	-95,64
0,75	122,98	183,18	-96,23	112,89	187,29	-116,78	129,47	180,01	-81,99	117,46	183,53	-105,55
0,80	117,95	185,14	-106,47	106,90	188,77	-127,74	123,03	181,64	-94,43	112,98	184,74	-114,06
0,85	111,32	187,13	-119,11	102,27	190,53	-136,68	114,46	183,33	-110,20	109,23	186,20	-121,55
0,90	102,09	189,45	-136,00	96,49	192,77	-147,70	106,76	185,33	-124,68	106,24	188,18	-128,24
MÉDIA	127,30	171,33	-75,81	134,53	178,94	-79,81	148,68	169,30	-43,37	145,16	177,87	-59,63

A variação de entalpia encontrada variou de 102,09 a 156,71 kJ mol<sup>-1</sup> para CBC (média 127,30 kJ mol<sup>-1</sup>), de 96,49 a 152,26 kJ mol<sup>-1</sup> para CT263 (média 134,53 kJ mol<sup>-1</sup>), de 106,76 a 203,97 kJ mol<sup>-1</sup> para CBO (média 148,68 kJ mol<sup>-1</sup>) e de 106,24 a 168,81 kJ mol<sup>-1</sup> para OT263 (média 145,16 kJ mol<sup>-1</sup>). Valores positivos de  $\Delta H$  indicam que a pirólise dos resíduos analisados é endotérmica. Tendo em vista que a diferença entre o valor médio entre  $E_a$  e  $\Delta H$  é menor que 5 kJ mol<sup>-1</sup> para qualquer uma das amostras, pode-se considerar que a energia requerida para formação dos produtos é pequena (Hu *et al.*, 2021).

A energia livre de Gibbs encontrada variou de 155,01 a 189,45 kJ mol<sup>-1</sup> para CBC (média 171,33 kJ mol<sup>-1</sup>), de 166,49 a 192,77 kJ mol<sup>-1</sup> para CT263 (média 178,94 kJ mol<sup>-1</sup>), de 152,47 a 185,33 kJ mol<sup>-1</sup> para CBO (média 169,30 kJ mol<sup>-1</sup>) e de 166,54 a 188,18 kJ mol<sup>-1</sup> para OT263 (média 177,87 kJ mol<sup>-1</sup>). A variação de energia livre de Gibbs representa a magnitude de energia que pode ser utilizada como bioenergia, entretanto, valores positivos de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  indicam que as reações são não-espontâneas e precisam absorver calor externo para ocorrer (Shen *et al.*, 2023).

A variação de entropia encontrada variou de -136,00 a +3,15 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para CBC (média -75,81 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), de -147,70 a -24,70 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para CT263 (média -79,81 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>), de -124,68 a +96,25 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para CBO (média -43,37 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) e de -128,24 a +3,93 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para OT263 (média -59,63 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>). Valores negativos de  $\Delta S$  indicam que o grau de aleatoriedade é maior no precursor que nos produtos formados, além de baixa reatividade. Valores mais altos de  $\Delta S$  apontam maior reatividade e menor tempo requerido para formar complexos ativados, diminuindo o tempo total de reação (Alsulami *et al.*, 2023).

Santos e colaboradores (2020) avaliaram a cinética de sementes do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.), biomassa amazônica, obtendo 154,28 kJ mol<sup>-1</sup> de  $\Delta H$ , 148,76 kJ mol<sup>-1</sup> de  $\Delta G$  e valores entre -4,22 a 20,86 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> de  $\Delta S$ . Karaeva e colaboradores (2023) avaliaram a cinética de resíduos de inflorescência de *Amaranthus* pelo método FWO e registraram os seguintes valores: entre 152,05 e 206,52 kJ mol<sup>-1</sup> para  $\Delta H$ ; entre 148,38 e 150,18 kJ mol<sup>-1</sup> para  $\Delta G$ ; entre 1,42 e 189,78 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> para  $\Delta S$ .

## 6. CONCLUSÃO

A técnica de torrefação aplicada aos resíduos de castanha-do-Brasil modificou as propriedades físico-químicas do material de acordo com a temperatura do processo; no entanto, os tempos de residência de 30 e 60 min não demonstraram diferenças significativas nas propriedades físico-químicas dos produtos obtidos. As amostras CT263 e OT263, torrefadas a 260 °C por 30 min, apresentaram melhor potencial para aplicações energéticas, apresentando rendimento em massa de 77 e 69,02% após a torrefação, respectivamente.

Na avaliação cinética da pirólise, foi possível detectar uma tendência linear na variação da energia de ativação das amostras torrefadas. As amostras torrefadas apresentaram melhor ajuste  $R^2$  do que as amostras brutas em relação aos mecanismos de reação predominantes, revelando um comportamento mais estável e previsível durante a pirólise. Os valores elevados do fator pré-exponencial denotaram a existência de múltiplas reações colisionais entre as moléculas, além de reações superficiais. Os parâmetros termodinâmicos examinados, tais como variação de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia, indicaram que o processo sob análise é endotérmico, porém requer pouca energia para ocorrer ( $<5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Finalmente, pode-se concluir que o uso da castanha-do-Brasil na produção de bioenergia tem potencial de proporcionar uma fonte segura e sustentável, reduzindo a dependência por combustíveis fósseis, além de estimular a manutenção da biodiversidade e promover o desenvolvimento socioeconômico das comunidades locais. Estudos futuros na área de agregação de valor energético aos resíduos da castanha-do-Brasil, tais como, a co-pirólise e estudo detalhado da composição do produto de interesse obtido pós-pirólise (biocarvão, bio-óleo ou biogás) seriam de grande contribuição a esse ramo.

## REFERÊNCIAS

AÇIKALIN, K.; GÖZKE, G. Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods. *Bioresource Technology*, v. 342, n. 125936, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125936>.

AL-RUMAIHI, A.; PARTHASARATHY, P.; FERNANDEZ, A.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H. R.; RODRIGUEZ, R.; MAZZA, G.; MCKAY, G. Thermal degradation characteristics and kinetic study of camel manure pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 106071, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106071>.

ALSHEHRI, S. M.; MONSHI, M. A. S.; ABD EL-SALAM, N. M.; MAHFOUZ, R. M. Kinetics of the thermal decomposition of  $\gamma$ -irradiated cobaltous acetate. *Thermochimica Acta*, v. 363, p. 61-70, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00602-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00602-X).

ALSULAMI, R. A.; EL-SAYED, S. A.; ELTAHER, M. A.; MOHAMMAD, A.; ALMITANI, K. H.; MOSTAFA, M. E. Thermal decomposition characterization and kinetic parameters estimation for date palm wastes and their blends using TGA. *Fuel*, v. 334, n. 126600, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126600>.

ANTAR, M.; LYU, D.; NAZARI, M.; SHAH, A.; ZHOU, X.; SMITH, D. L. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 139, n. 110691, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.

ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; SANTOS, V. O.; LIMA, V. M. R.; SANTOS, J. L.; VILAÇA, J. E. S.; CHAAR, J. S.; FALCÃO, N. P. S.; POHLIT, A. M.; SOUZA, L. K. C. Renewable Energy from Biomass: an Overview of the Amazon Region. *Bioenergy Resource*, v. 15, p. 834-849, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10308-x>.

ARAUJO, R. O.; SANTOS, J. L.; COLPANI, D.; PEREIRA, B. R. S.; FALCÃO, N. P. S.; SOUZA, L. K. C. Introduction to biomass and features. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 2023. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-93940-9.00014-1>.

BONELLI, P. R.; DELLA ROCCA, P. A.; CERRELLA, E. G.; CUKIERMAN, A. L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. *Bioresource Technology*, v. 76, n. 1, p. 15-22, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00085-7).

CHEN, C.; QU, B.; WANG, W.; WANG, W.; JI, G.; LI, A. Rice husk and rice straw torrefaction: Properties and pyrolysis kinetics of raw and torrefied biomass. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, n. 101872, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101872>.

CHEN, W. H.; LIN, B. J.; COLIN, B.; CHANG, J. S.; PÉTRISSANS, A.; BI, X.; PÉTRISSANS, M. Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage. *Applied Energy*, v. 231, p. 768-776, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.135>.

COLPANI, D.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M. R.; TENÓRIO, J. A. S.; COLETI, J.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. *Cleaner Chemical Engineering*, v. 1, n. 100002, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100002>.

COLPANI, D.; LIMA, V. M. R.; SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Introduction to bioenergy. In: *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-93940-9.00010-4>.

CRIADO, J. M.; MÁLEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 147, n. 2, p. 377-385, 1989. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)85192-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)85192-5).

DAS, S. K.; GHOSH, G. K.; AVASTHE, R. K.; SINHA, K. Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks. *Journal of Environmental Management*, v. 278, n. 111501, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111501>.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, v. 129 B, p. 695-716, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.

DODDAPANENI, T. R. K. C.; KONTTINEN, J.; HUKKA, T. I.; MOILANEN, A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. *Industrial Crops and Products*, v. 92, p. 244-254, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.013>.

DONG, C.; JIN, L.; TAO, S.; LI, Y.; HU, H. Xilinguole lignite pyrolysis under methane with or without Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 136, p. 112-117, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.037>.

DUARAH, P.; HALDAR, D.; PATEL, A. K.; DI DONG, C.; SINGHANIA, R. R.; PURKAIT, M. K. A review on global perspectives of sustainable development in bioenergy generation. *Bioresource Technology*, v. 348, n. 126791, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126791>.

EMBRAPA, Manual de Segurança e Qualidade para a Cultura da Castanha-do-Brasil. Série: Qualidade e Segurança dos Alimentos. 1 ed. Brasília, 2004. 61 p.

GRYCOVA, B.; PRYSZCZ, A.; KRZACK, S.; KLINGER, M.; LESTINSKY, P. Torrefaction of biomass pellets using the thermogravimetric analyser. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, p. 2837-2842, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00621-4>.

GUARIGUATA, M. R.; CRONKLETON, P.; DUCHELLE, A. E.; ZIUDEMA, P.A. Revisiting the ‘cornerstone of Amazonian conservation’: a socioecological assessment of Brazil nut exploitation. *Biodiversity and Conservation*, v. 26, p. 2007-2027, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10531-017-1355-3>.

HEAL, G. R.; LAYE, P. G.; PRICE D. M.; WARRINGTON, S.B.; WILSON, R. J.; HAINES, P. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1 ed. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, 268 p.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M. Life cycle assessment of bioenergy product systems: a critical review. *Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy*, v. 1, n. 100015, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.prime.2021.100015>.

HU, L.; WEI, X. Y.; GUO, X. H.; LV, H. P.; WANG, G. H. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 105859, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105859>.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção de Castanha-do-Pará. Disponível em <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/castanha-do-para/br>>, acessado em 05 de janeiro de 2024.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 1126-1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>.

KARAEVA, J.; TIMOFEEVA, S.; ISLAMOVA, S.; BULYGINA, K.; ALIEV, F.; PACHENKO, V.; BOLSHEV, V. Pyrolysis of Amaranth Inflorescence Wastes: Bioenergy Potential, Biochar and Hydrocarbon Rich Bio-Oil Production. *Agriculture*, v. 13, n. 260, 2023. <https://doi.org/10.3390/agriculture13020260>.

LEANDRO, R. I. M.; ABREU, J. J. C.; MARTINS, C. S.; SANTOS, I. S.; BIANCHI, M. L.; NOBRE, J. R. C. Elementary, chemical and energy characteristics of Brazil nuts waste (*Bertholletia excelsa*) in the state of Para. *Floresta e Ambiente*, v. 26, 2019. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.043618>.

LIU, T.; MIAO, P.; SHI, Y.; TANG, K. H. D.; YAP, P. S. Recent advances, current issues and future prospects of bioenergy production: A review. *Science of the Total Environment*, v. 810, n. 152181, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152181>.

LOKMIT, C.; NAKASON, K.; KUBOON, S.; JIRATANACHOTIKUL, A.; PANYAPINYOPOL, B. A comparison of char fuel properties derived from dry and wet torrefaction of oil palm leaf and its techno-economic feasibility. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 6, p. 192-204, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.12.010>.

LOKMIT, C.; NAKASON, K.; KUBOON, S.; JIRATANACHOTIKUL, A.; PANYAPINYOPOL, B. Enhancing lignocellulosic energetic properties through torrefaction and hydrothermal carbonization processes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 13, p. 15979-15991, 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02132-2>.

MINUTILLO, M.; FLAGIELLO, F.; NASTRO, R. A.; DI TROLIO, P.; JANNELLI, E.; PERNA, A. Performance of two different types of cathodes in microbial fuel cells for power

generation from renewable sources. In: Energy Procedia, v. 148, p. 1129-1134, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.08.030>.

MOHAMMED, H. I.; GARBA, K.; AHMED, S.I.; ABUBAKAR, L. G.; Thermodynamics and kinetics of Doum (*Hyphaene thebaica*) shell using thermogravimetric analysis: A study on pyrolysis pathway to produce bioenergy. Renewable Energy, v. 200, p. 1275-1285, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.10.042>.

MUIGAI, H. H.; CHOUDHURY, B. J.; KALITA, P.; MOHOLKAR, V. S. Co-pyrolysis of biomass blends: Characterization, kinetic and thermodynamic analysis. Biomass and Bioenergy, v. 143, n. 105839, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105839>.

NAKASON, K.; KHEMTHONG, P.; KRAITHONG, W.; CHUKAEW, P.; PANYAPINYOPOL, B.; KITKAEW, D.; PAVASANT, P. Upgrading properties of biochar fuel derived from cassava rhizome via torrefaction: Effect of sweeping gas atmospheres and its economic feasibility. Case Studies in Thermal Engineering, v. 23, n. 100823, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100823>.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Sulfur Oxides (Sox) Emissions from Coal. Disponível em < <https://netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/soxemissions>>, acessado em 28 de maio de 2023.

OJHA, D. K.; VIJU, D.; VINU, R. Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions. Energy Conversion and Management: X, v. 10, n. 100071, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100071>.

OUR WORLD IN DATA. Energy Mix. 2023a. Disponível em <<https://ourworldindata.org/energy-mix>>, acessado em 28 de maio de 2023.

OUR WORLD IN DATA. CO2 and Greenhouse Gas Emissions. 2023b. Disponível em <<https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>>, acessado em 28 de maio de 2023.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. Fuel, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>.

PATHOMROTSAKUN, J.; NAKASON, K.; KRAITHONG, W.; KHEMTHONG, P.; PANYAPINYOPOL, B.; PAVASANT, P. Fuel properties of biochar from torrefaction of ground coffee residue: effect of process temperature, time, and sweeping gas. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 10, p. 743-753, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00632-1>.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. Accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 60, p. 909-915, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1010115926340>.

RADOJEVIĆ, M.; JANKOVIĆ, B.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V.; ČEKOVIĆ, I.; MANIĆ, N. Improved TGA-MS measurements for evolved gas analysis (EGA) during pyrolysis process of various biomass feedstocks. Syngas energy balance determination. *Thermochimica Acta*, v. 699, n. 178912, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178912>.

RAHIMI, Z.; ANAND, A.; GAUTAM, S. An overview on thermochemical conversion and potential evaluation of biofuels derived from agricultural wastes. *Energy Nexus*, v. 7, n. 100125, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100125>.

RATHORE, A. S.; SINGH, A. Biomass to fuels and chemicals: A review of enabling processes and technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 97, n. 3, p. 597-607, 2021. <https://doi.org/10.1002/jctb.6960>.

REIS, J. S.; ARAUJO, R. O.; LIMA, V. M. R.; QUEIROZ, L. S.; COSTA, C. E. F.; PARDAUIL, J. J. R.; CHAAR, J. S.; ROCHA FILHO, G. N.; SOUZA, L. K. C. Combustion properties of potential Amazon biomass waste for use as fuel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 138, p. 3535-3539, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08457-5>.

SAHOO, A.; KUMAR, S.; MOHANTY, K. Kinetic and thermodynamic analysis of PutranjivaBroxburghii (putranjiva) and Cassia fistula (amaltas) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer. *Renewable Energy*, v. 165, p. 261-277, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.011>.

SALEMA A. A.; TING, R. M. W.; SHANG, Y. K. Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS. *Bioresource Technology*, v. 274, p. 439-446, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.014>.

SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; COLPANI, D.; LIMA, V. M. R.; TENÓRIO, J. A. S.; COLETI, J.; FALCÃO, N. P. S.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Analysis of thermal degradation of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) seed using isoconversional models. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 135, p. 367-387, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02140-3>.

SANTOS, V. O.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; QUEIROZ, L. S.; GUIMARAES, M. N.; COLPANI, D.; COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Non-isothermal kinetics evaluation of buriti and inaja seed biomass waste for pyrolysis thermochemical conversion technology. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 13, p. 10893-10909, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021>.

SANTOS, V. O.; QUEIROZ, L. S.; ARAUJO, R. O.; RIBEIRO, F. C. P.; GUIMARÃES, M. N.; COSTA, C. E. F.; CHAAR, J. S.; SOUZA, L. K. C. Pyrolysis of acai seed biomass: Kinetics and thermodynamic parameters using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology Reports*, v. 12, n. 100553, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100553>.

SARAVANAN, A.; KARISHMA, S.; SENTHIL KUMAR, P.; RANGASAMY, G. A review on regeneration of biowaste into bio-products and bioenergy: Life cycle assessment and circular economy. *Fuel*, v. 338, n. 127221, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127221>.

SAWATDEENARUNAT, C.; SURENDRA, K. C.; TAKARA, D.; OECHSNER, H.; KHANAL, S. K. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 178, p. 178-186, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.103>.

SHEN, T.; ZHANG, F.; YANG, S.; WANG, Y.; LIU, H.; WANG, H.; HU, J. Comprehensive study on the pyrolysis process of chestnut processing waste (chestnut shells): Kinetic triplet, thermodynamic, in-situ monitoring of evolved gasses and analysis biochar. *Fuel*, v. 331, n. 125944, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125944>.

SOUZA, C. D. R.; SILVA, K. C.; Potencial energético dos resíduos da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) para produção de carvão ativado. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 2, 2021. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i2.12698>.

SUN, Y.; HE, Z.; TU, R.; WU, Y. J.; JIANG, E. C.; XU, X. W. The mechanism of wet/dry torrefaction pretreatment on the pyrolysis performance of tobacco stalk. *Bioresource Technology*, v. 286, n. 121390, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121390>.

TAZIKEH, S.; ZENDEHBOUDI, S.; GHAFORI, S.; LOHI, A.; MAHINPEY, N. Algal bioenergy production and utilization: Technologies, challenges, and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 107863, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107863>.

THENGANE S. K.; KUNG, K. S.; GOMEZ-BAREA, A.; GHONIEM, A. F. Advances in biomass torrefaction: Parameters, models, reactors, applications, deployment, and market. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 93, n. 101040, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101040>.

TIAN, X.; DAI, L.; WANG, Y.; ZENG, Z.; ZHANG, S.; JIANG, L.; YANG, X.; YUE, L.; LIU, Y.; RUAN, R. Influence of torrefaction pretreatment on corncobs: A study on fundamental characteristics, thermal behavior, and kinetic. *Bioresource Technology*, v. 297, n. 122490, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122490>.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, v. 520, p. 1-19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, v. 340-341, p. 53-68, 1999. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(99\)00253-1](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1).

WANG, B.; YAO, Z.; REINMÖLLER, M.; KISHORE, N.; TESFAYE, F.; LUQUE, R. Pyrolysis behavior, kinetics, and thermodynamics of waste pharmaceutical blisters under CO<sub>2</sub> atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 170, n. 105883, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105883>.

WILK, M.; MAGDZIARZ, A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of *Miscanthus giganteus*. *Energy*, v. 140, p. 1292-1304, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.031>.

XIA, S.; ZHENG, A.; ZHAO, K.; ZHAO, Z.; LI, H. Evaluation of Pyrolysis Reactivity, Kinetics, and Gasification Reactivity of Corn Cobs after Torrefaction Pretreatment. *Energies*, v. 15, n. 9277, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15249277>.

YAO, Z.; REINMÖLLER, M.; ORTUÑO, N.; ZHOU, H.; JIN, M.; LIU, J.; LUQUE, R. Thermochemical conversion of waste printed circuit boards: Thermal behavior, reaction kinetics, pollutant evolution and corresponding controlling strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 97, n. 101086, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101086>.

YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA D. T.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH K. R.; SUNITA V.; ADISHKUMAR S.; GOPALAKRISHNAN K.; RAJESH B. J. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 286, n. 131824, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>.

ZANATTA, E.R. Estudo cinético da pirólise das biomassas: Bagaço de mandioca, casca de soja e bagaço de cana. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Brasil, 2012.

ZHAO, R.; LIU, L.; BI, Y.; TIAN, L.; WANG, X. Determination of pyrolysis characteristics and thermo-kinetics to assess the bioenergy potential of *Phragmites communis*. *Energy Conversion and Management*, v. 207, n. 112510, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112510>.

ZHENG, A.; ZHAO, Z.; CHANG, S.; HUANG, Z.; ZHAO, K.; WEI, G.; HE, F.; LI, H. Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology*, v. 176, p. 15-22, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.157>.

## ANEXO I

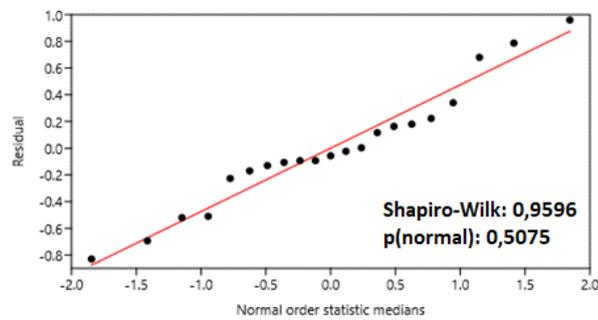


Figura A1. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para teor de umidade em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

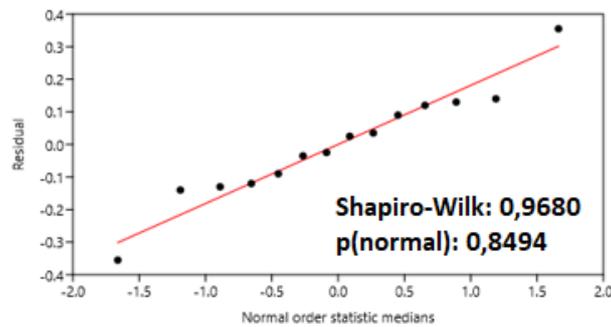


Figura A2. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para teor de umidade em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

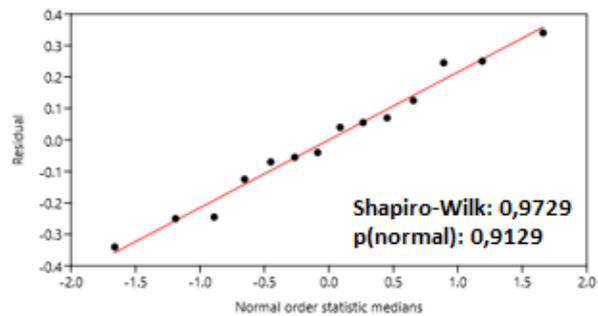


Figura A3. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para teor de cinzas em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

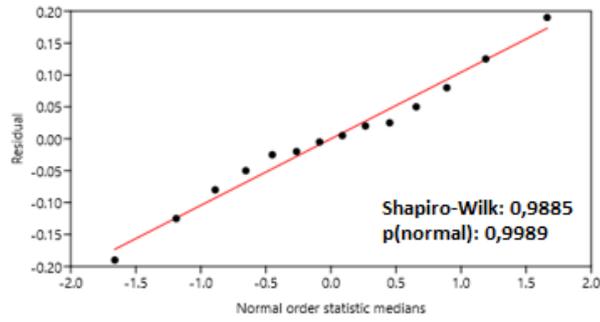


Figura A4. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para teor de cinzas em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

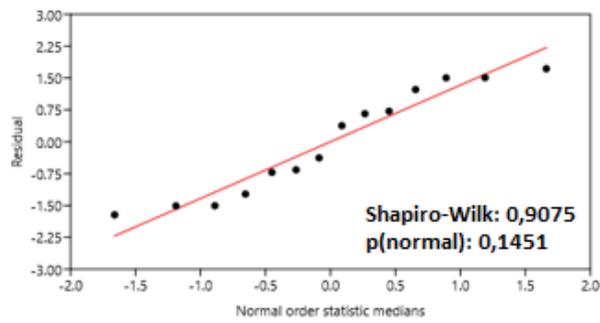


Figura A5. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para material volátil em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

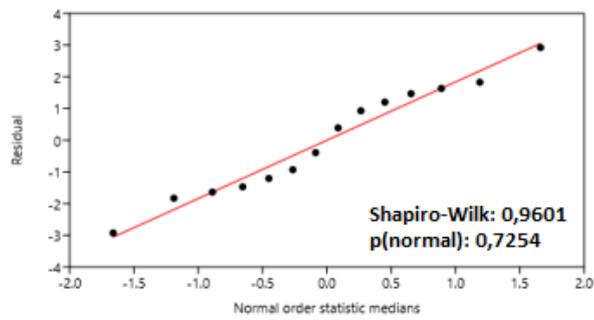


Figura A6. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para material volátil em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

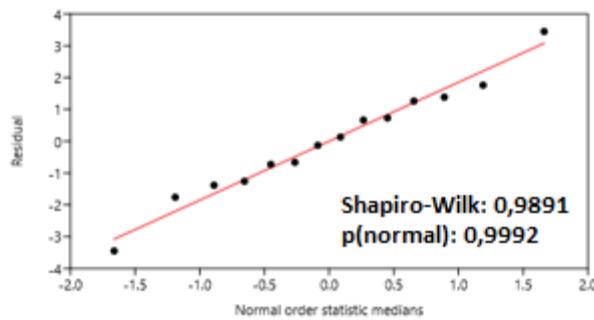


Figura A7. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para carbono fixo em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

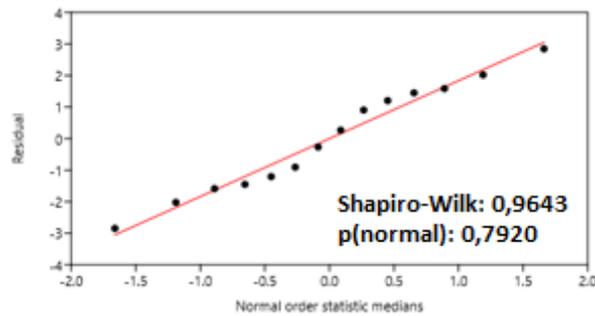


Figura A8. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para carbono fixo em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

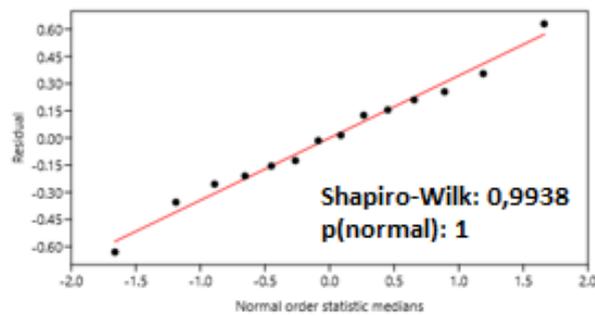


Figura A9. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para poder calorífico superior em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

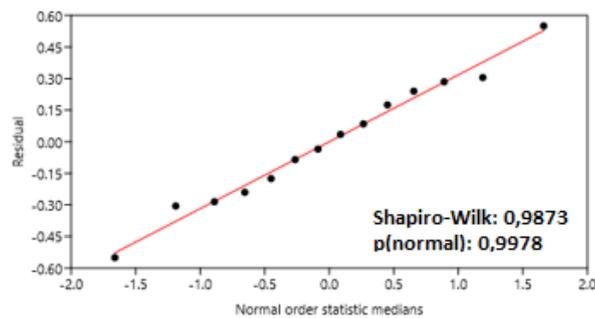


Figura A10. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para poder calorífico superior em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

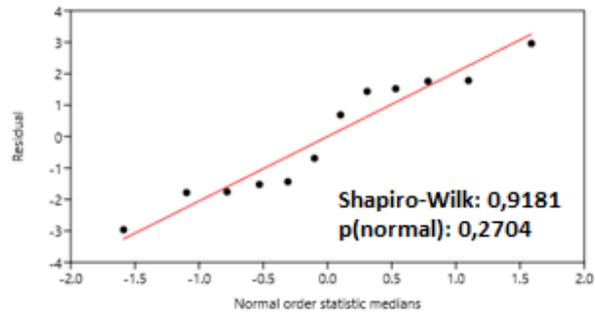


Figura A11. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para rendimento de energia em amostras derivadas da casca da castanha-do-Brasil.

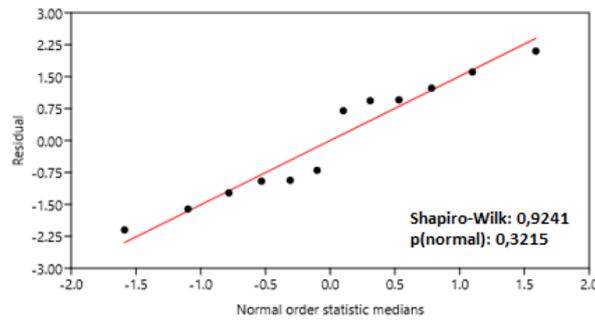


Figura A12. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para rendimento de energia em amostras derivadas do ouriço da castanha-do-Brasil.

## ANEXO II

Tabela A1. Valor p para teste ANOVA.

Parâmetro	Valor p (ANOVA)	
	Amostras da casca	Amostras do ouriço
UMIDADE	5,09134E-08	1,40086E-08
CINZAS	0,027910043	8,50302E-08
VOLÁTEIS	0,000122769	1,67189E-05
CARBONO FIXO	0,00270062	3,95615E-05
PCS	0,002629429	2,69991E-05
RENDIMENTO DE ENERGIA	0,000146177	2,7977E-05

NOTA: Todos os valores de p são menores que 0,05. Interpretação: Pelo menos uma das médias tem diferença significativa dentre os grupos de dados avaliados.

Tabela A2. Valor p para teste de Tukey em amostras derivadas da casca.

Contrastes Tukey	Valor p					
	Umidade	Cinzas	Voláteis	Carbano fixo	PCS	Rendimento de energia
CBC/CT223	3,19E-07	0,9981	0,9818	0,9981	0,9984	-
CBC/CT226	2,35E-07	0,9961	1	1	1	-
CBC/CT263	3,23E-06	0,9624	0,07579	0,2848	0,2595	-
CBC/CT266	1,10E-07	0,9512	0,1895	0,5138	0,5029	-
CBC/CT303	2,14E-06	0,1633	0,0006833	0,02186	0,02191	-
CBC/CT306	4,87E-08	0,06119	0,0007926	0,008941	0,009197	-
CT223/CT226	0,9999	0,9229	0,9325	0,9939	0,9967	0,6223
CT223/CT263	0,4893	0,7949	0,03109	0,1596	0,1472	0,1433
CT223/CT266	0,9459	0,7688	0,07579	0,3061	0,3033	0,02218
CT223/CT303	0,6775	0,09045	0,000394	0,01287	0,01309	0,0004248
CT223/CT306	0,5672	0,03453	0,0004524	0,005502	0,005729	0,0002765
CT226/CT263	0,345	0,9998	0,1033	0,3263	0,2807	0,7216
CT226/CT266	0,989	0,9995	0,2567	0,5743	0,5366	0,1209
CT226/CT303	0,5149	0,3157	0,0008308	0,02498	0,02363	0,001112
CT226/CT306	0,7288	0,1202	0,0009673	0,01011	0,009859	0,0006762
CT263/CT266	0,1144	1	0,9818	0,9964	0,2183	0,5461
CT263/CT303	0,9999	0,4486	0,01765	0,3976	0,08169	0,002964
CT263/CT306	0,02785	0,1782	0,02188	0,1501	0,9744	0,001671
CT266/CT303	0,1941	0,4739	0,00798	0,2121	0,9984	0,01264
CT266/CT306	0,9808	0,1902	0,009733	0,07694	1	0,006301
CT303/CT306	0,05001	0,9746	1	0,9705	0,2595	0,9572

NOTA: Valores em vermelho representam diferença significativa entre os contrastes.

Tabela A3. Valor p para teste de Tukey em amostras derivadas do ouriço.

Contrastes Tukey	Valor p					
	Umidade	Cinzas	Voláteis	Carbono fixo	PCS	Rendimento de energia
CBO/OT223	9,34E-08	0,3012	0,9958	0,9991	0,9996	-
CBO/OT226	2,43E-08	0,02061	0,91	0,9725	0,9879	-
CBO/OT263	2,38E-08	0,0002259	0,0902	0,1779	0,2083	-
CBO/OT266	4,49E-08	0,0006583	0,06973	0,1236	0,1261	-
CBO/OT303	4,35E-08	3,39E-07	8,96E-05	0,0002147	0,0001217	-
CBO/OT306	4,56E-08	2,53E-07	5,95E-05	0,0001447	0,0001422	-
OT223/OT226	0,007684	0,356	0,9973	0,9994	0,9998	0,9725
OT223/OT263	0,007205	0,001327	0,1792	0,2953	0,3192	0,01174
OT223/OT266	0,09301	0,005153	0,1384	0,2077	0,1965	0,002908
OT223/OT303	0,07963	5,52E-07	0,000125	0,0002852	0,0001522	0,0001157
OT223/OT306	0,1005	3,63E-07	8,13E-05	0,0001894	0,0001787	5,39E-05
OT226/OT263	1	0,01086	0,3299	0,4543	0,4556	0,02304
OT226/OT266	0,3747	0,06031	0,2584	0,3289	0,2896	0,005067
OT226/OT303	0,4296	1,16E-06	0,0001724	0,0003741	0,0001872	0,0001609
OT226/OT306	0,3492	5,92E-07	0,0001099	0,0002449	0,0002209	7,27E-05
OT263/OT266	0,3492	0,7168	1	0,9999	0,9992	0,5738
OT263/OT303	0,4015	1,18E-05	0,0008889	0,001805	0,000779	0,002602
OT263/OT306	0,3251	4,78E-06	0,0005106	0,001079	0,0009507	0,0007868
OT266/OT303	1	5,94E-06	0,001051	0,002341	0,001078	0,01027
OT266/OT306	1	2,41E-06	0,0005971	0,001377	0,001327	0,002447
OT303/OT306	1	0,4691	0,984	0,9930	1	0,5322

NOTA: Valores em vermelho representam diferença significativa entre os contrastes.