



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA – CCEM

AYRTON PABLO RAIOL MONROE

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DAS BLENDAS (CASCAS DE
COCO VERDE E ESCAMAS DE PEIXES) PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS
TERMOQUÍMICOS E PRODUÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA**

SÃO LUÍS

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA - CCEM

AYRTON PABLO RAIOL MONROE

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MISTURA (CASCAS DE COCO VERDE E ESCAMAS DE PEIXES) E UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado à Coordenação do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Glauber Cruz.

SÃO LUÍS

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Monroe, Ayrton Pablo Raiol.

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO DAS BLENDS CASCAS DE COCO VERDE E ESCAMAS DE PEIXES PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS E PRODUÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA / Ayrton Pablo Raiol Monroe. - 2022.

64 f.

Orientador(a): Glauber Cruz.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Bioenergia. 2. Blendas. 3. Conversão
Termoquímica. I. Cruz, Glauber. II. Título.

AYRTON PABLO RAIOL MONROE

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA MISTURA (CASCAS DE COCO VERDE E ESCAMAS DE PEIXES) E UTILIZAÇÃO EM PROCESSOS TERMOQUÍMICOS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA TÉRMICA

Trabalho aprovado. São Luís – MA 22 de Dezembro de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Glauber Cruz – CCEM/UFMA

Profa. Dra. Maria Eliziane Pires de Souza – CCEM/UFMA

Prof. Dr. Jaiver Efren Jaimes Figueroa – DEEQ/UFMA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelas bênçãos sem fim e por guiar meus passos, iluminando e conduzindo-me pelos melhores caminhos.

Aos meus pais, José Raimundo e Marilourdes, pelas suas forças, seus sacrifícios, pelo amor incondicional e por me ensinarem a ter valores e ser a pessoa que sou hoje. Durante toda a minha vida foram a minha base e sem eles nada seria possível, amo vocês mais que tudo nesta vida.

Aos meus irmãos, Weberth e Ludimilla, por existirem e serem grandes amigos desde sempre.

À minha namorada, Mariana, pelo companheirismo, pela amizade, pelo amor e por não largar a minha mão nos momentos mais difíceis vividos por mim neste último ano, na vida acadêmica, profissional e pessoal. Eu amo você.

Aos amigos que conquistei durante a graduação, que tiveram participação e me ajudaram a chegar aqui, pelas rotinas de estudo, pelos conselhos e pelos momentos felizes que vivemos durante esse tempo.

Agradeço ao corpo docente do curso de Engenharia Mecânica, pelos ensinamentos e suporte educacional passados, em especial ao Prof. Dr. Glauber Cruz, pelas orientações prestadas e inspiração para a produção deste trabalho.

Por fim, agradeço ao CNPq, FAPEMA e UFMA pelo suporte financeiro.

*“Todo o conhecimento humano começou com
intuições, passou daí aos conceitos e terminou
com ideias”*

Immanuel Kant

RESUMO

O Brasil está entre os quatro maiores produtores mundiais de coco verde. Todavia, tal cenário contribui com o descarte inapropriado de cascas de coco, ocasionando riscos socioambientais. Paralelamente, salienta-se o cenário de algumas cidades litorâneas brasileiras, as quais produzem uma grande diversidade de pescados e enormes quantidades de resíduos. Nesse contexto, o presente trabalho evidenciou a aplicabilidade das amostras de escamas de peixes (100%EP) e cascas de coco verde (100%CC), bem como as misturas destes dois resíduos nas proporções: 75%EP:25%CC; 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC. As amostras foram caracterizadas pelo Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e Análises composicionais: Elementar (AE) e Imediata (AI). O comportamento térmico foi investigado por Termogravimetria (TG), Derivada da Termogravimetria (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Para avaliação das propriedades físico-químicas foram empregadas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR das misturas frente às amostras puras apresentaram uma predominância de compostos à base de oxigênio e hidrogênio (34,12%; 55,92%; 4,56%, respectivamente) confirmados pela AE e EED, sendo relevantes para a geração de biocombustíveis. As imagens MEV das blendas, quando comparadas às amostras *in natura*, detectaram uma desordem estrutural, além de uma estrutura fibrosa de cadeia alongada e superfície rugosa, com uma camada de cerídeos, ácidos graxos e produtos de condensação na superfície amostral. Os PCS evidenciaram-se superiores em ordem, nas amostras com 100%CC (16,64 MJ kg⁻¹); 75%CC:25%EP (15,80 MJ kg⁻¹) e 50%CC:50%EP (14,98 MJ kg⁻¹) e inferiores em 25%CC:75%EP (14,16 MJ kg⁻¹) e 100%EP (13,03 MJ kg⁻¹), ou seja, dentro dos valores aceitáveis para as biomassas. As curvas TG/DTG e DSC apresentaram semelhanças entre as amostras, com os principais estágios de termoconversão destas. Portanto, espera-se a aplicabilidade de fontes energéticas renováveis, além da atenuação de mazelas socioecológicas, resultantes de um gerenciamento arcaico e inadequado dos resíduos sólidos naturais.

Palavras-chave: Bioenergia. Conversão Termoquímica. Blendas.

ABSTRACT

Brazil is among the four largest producers of green coconut in the world. However, such a scenario contributes to the inappropriate disposal of coconut husks, causing socio-environmental risks. At the same time, the scenario of some Brazilian coastal cities stands out, which produce a great diversity of fish and enormous amounts of waste. In this context, the present work showed the applicability of pure samples of fish scales (100%FS - collected in fish markets) and green coconut shells (100%CS - collected on the beaches of the capital of Maranhão), as well as the mixtures of these two residues in the proportions: 75%FS:25%CS; 50%FS:50%CS and 25%FS:75%CS. The samples were characterized by Calorific Potency (LHV/HHV/UHV); Close Analysis and Thermal Behavior by Thermogravimetry/Thermogravimetry Derivatives (TG/DTG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) under inert atmosphere (pyrolysis). Scanning Electron Microscopy (SEM), Elemental Analysis (EA), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (DRX) and Fourier Transform Infrared (FTIR) were used to evaluate the physicochemical properties. . The FTIR spectra of the mixtures compared to the pure samples showed a predominance of compounds based on carbon, oxygen and hydrogen (34.12%; 55.92%; 4.56%, respectively) confirmed by UA and EDS, being relevant to the generation of biofuels. The SEM images of the blends, when compared with the pure samples, detected a structural disorder, in addition to a fibrous structure with an elongated chain and a rough surface, with a layer of cerides, fatty acids and some condensation products deposited on the surfaces of the samples. HHV were higher in order: 100%CS (16.64 MJ kg⁻¹); 75%CS:25%FS (15.80 MJ kg⁻¹), and 50%CS:50%FS (14.98 MJ kg⁻¹) and less for 25%CS:75%FS (14.16 MJ kg⁻¹) and 100%FS (13.03 MJ kg⁻¹), that is, within the range of acceptable values for the different biomasses. The TG/DTG and DSC curves showed similarities between the samples and revealed the main stages of thermoconversion. In this context, the applicability of new renewable energy sources is expected, in addition to the attenuation of socio-ecological ills, resulting from an archaic and inadequate management of natural solid waste.

Keywords: Bioenergy. Thermoconversion. Blends

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fazenda de Produção de Cocos nucifera L.	13
Figura 2 - Imagem da venda de pescados no Comércio do Peixe em São Luís-MA.	14
Figura 3 - Diagrama Esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.....	18
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose.....	21
Figura 5 - Estrutura parcial de uma molécula de hemicelulose (xilana).	21
Figura 6 - Estrutura molecular da lignina.....	22
Figura 7 – Representação da constituição de um fruto de coco verde.....	23
Figura 8 - Crescimento da piscicultura no Maranhão.....	25
Figura 9 - 10 Estados brasileiros com um maior potencial para o pescado fresco em 2021.....	26
Figura 10 – Processo de secagem das cascas de coco verde em uma estufa por 48 horas a 60 °C.....	29
Figura 11 - Cascas de coco verde (100%CC) após processo de moagem em uma forrageira.....	29
Figura 12 – Amostras das escamas de peixes (100%EP) após os processos de: a) secagem e b) das etapas de moagem e peneiramento.	30
Figura 13 - Micrográficos de MEV para as amostras de 100% cascas de coco verde in natura com magnitudes de: a) 60, b) 500 e c) 1000 vezes.....	41
Figura 14 - Micrografias de MEV para as misturas de cascas de coco verde e escamas de peixes: a) 75%CC:25%EP (220x), b) 50%CC:50%EP (200x) e c) 25%CC:75%EP (250x).	42
Figura 15 - Micrografias de MEV para as amostras de escamas de peixes in natura (100%EP), com magnitudes de: a) 200; b) 500 e c) 1000 vezes.	43
Figura 16 - Difrátogramas de Raios-X das amostras de escamas de peixes, cascas de coco e as respectivas blendas.	44
Figura 17 - FTIR das amostras puras (cascas de coco e escamas de peixes) e das blendas destes nas diferentes proporções estudadas.	45

Figura 18 - Componentes presentes nas amostras de cascas de coco e escamas de peixes in natura e nas respectivas misturas obtidos por EED em termos percentuais.	47
Figura 19 - Curvas TG/DTG das amostras: a) cascas de coco (100%CC); b) 75%CC:25%EP; c) 50%CC:50%EP; d) 25%CC:75%EP e e) escamas de peixes (100%EP), em atmosfera inerte (argônio), com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e fluxo de gás de arraste de 100 mL min ⁻¹	49
Figura 20 - Curvas DSC para a) cascas de coco de verde (100%CC) e blendas (75%CC:25%EP e 50%CC:50%EP), e b) 25%CC:75%EP e 100%EP em atmosfera inerte (argônio), com razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ e fluxo de gás de arraste de 100 mL min ⁻¹	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise Elementar e Calorimétrica das amostras in natura e blendas.	37
Tabela 2 - Composição imediata das amostras de cascas de coco, escamas de peixe e blendas.	39
Tabela 3 – Grupos funcionais das amostras de cascas de coco, escamas de peixes e as respectivas blendas.	46
Tabela 4 - Resultados de EED, dos principais elementos presentes nas amostras avaliadas.	48

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 JUSTIFICATIVA	16
3 OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo Geral.....	17
3.2 Objetivos Específicos.....	17
4 REFERENCIAL TEÓRICO	18
4.1 Biomassa e bioenergia	18
4.2 Biomassa lignocelulósica.....	20
4.3 Coco verde e aproveitamento energético	22
4.4 Comércio de pescados no Maranhão	24
5 METODOLOGIA.....	28
5.1 Origem e Preparação das Amostras.....	28
5.2 Análise Elementar.....	30
5.3 Análise Imediata	31
5.3.1 Umidade.....	31
5.3.2 Materiais Voláteis	32
5.3.3. Cinzas	32
5.4.4 Carbono fixo.....	32
5.4 Análise Calorimétrica	33
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
5.6 Difração de Raios-X.....	34
5.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	35
5.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED).....	35
5.9 Análise Térmica (TG/DTG e DSC).....	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

6.1 Análise Elementar (AE), Análise Imediata (AI) e Calorimétrica	37
6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
6.3 Difração de Raios-X (DRX).....	44
6.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	45
6.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED).....	47
6.6 Análise Térmica (TG/DTG e DSC).....	48
7 CONCLUSÕES	53
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos mais precisamente denominados de lixo correspondem a todo material proveniente das atividades do homem e sociedade. O descarte inapropriado de tais resíduos tornou-se um problema mundial quanto aos impactos ambientais, ocasionando por exemplo, alterações físico-químicas do solo que resultam em propício desenvolvimento de transmissores de doenças, poluição de águas, formação de gases poluentes na atmosfera, dentre outros. A fim de dar um destino adequado, os resíduos podem ser reutilizados mediante uma série de processamentos físicos e/ou químicos para novas aplicações (MOTA, 2009).

Em virtude das condições climáticas e territoriais, o coqueiro é cultivado em quase todo o território nacional, com a delimitação de uma área de 187,5 mil hectares e 1,6 bilhão de frutos dessa origem (FAOSTAT, 2021). O Nordeste brasileiro concentra a maior parcela da área nativa de colheita e produção de coco verde, sendo a região litorânea a maior detentora da variedade do *Cocos nucifera L* (Figura 1) (BRAINER, 2020).

Figura 1 – Fazenda de Produção de *Cocos nucifera L*.



Fonte: Retirado de PORTAL VIDA LIVRE (2021).

Por se tratar de uma fruta tropical, cujo conteúdo traz diversos benefícios à saúde humana, além da adesão gradual do consumidor aos hábitos saudáveis, a água de coco tornou-se mais popular e houve um progressivo crescimento na obtenção

desta (GUIMARÃES, 2017). Em contrapartida, o consumo desenfreado, atrelado ao modelo capitalista, exhibe resultados prejudiciais ao ecossistema, bem como o descarte em lixos em excesso sem a adoção de critérios de proteção ao meio natural (MARTINS, 2012). Desse modo, o consumo do coco verde favorece o descarte inadequado de dejetos em locais inapropriados, sendo estes misturados ao lixo doméstico e responsáveis por um grande acúmulo de lixo urbano, uma vez que a casca se faz predominante na composição em termos de 80% da massa do fruto (GUIMARÃES, 2017).

Em paralelo, destaca-se o comércio de pescados no litoral brasileiro (Figura 2) como fonte de renda e suprimento de proteína de qualidade para um grande contingente populacional, com a crescente demanda atendida pela aquicultura, mesmo com a queda de importações no período pandêmico (XIMENES, 2021). Vale ressaltar que o consumo de peixes nessas regiões é uma das principais atividades rentáveis e de forte movimentação econômica, o que reforça a necessidade de descarte ou reaproveitamento apropriado dos referidos resíduos (XIMENES, 2021).

Figura 2 - Imagem da venda de pescados no Comércio do Peixe em São Luís-MA.



Fonte: Retirado de O IMPARCIAL (2020).

Nesse sentido, salienta-se a região Nordeste brasileira pelo elevado potencial para a produção pesqueira, haja vista o grande número de reservatórios de água doce com características adequadas para o cultivo de organismos aquáticos e mão-de-obra abundante, ademais, a atividade pesqueira evidencia-se como uma característica

cultural e hereditária popular no território nacional (VIDAL *et al.*, 2018). Contudo, a produção de pescados expõe um outro problema socioambiental enfrentado pelas cidades litorâneas brasileiras, que consiste na geração desordenada de resíduos de peixes em locais indevidos (SILVA *et al.*, 2019).

O setor de produção de bioenergia ganhou mais espaço nos últimos anos perante os processos de geração de energia, devido ao fato de ser uma fonte limpa, sustentável e renovável. Nas últimas décadas, a biomassa vegetal se tornou a fonte mais conhecida para a produção de biocombustíveis (RODIONOVA *et al.*, 2016). Este material é majoritariamente composto por três grupos de polímeros naturais em base seca: celulose (aproximadamente 50%), hemicelulose (10 a 30% em madeiras e 20 a 40% em espécies herbáceas) e lignina (10 a 40%) (SILVA *et al.*, 2019).

Em tal cenário, na conversão termoquímica destacam-se os processos de pirólise e combustão, que diferem entre si pelas condições de operação (faixas de temperatura, taxas de aquecimento, ausência ou presença de oxigênio), com destaque para o uso de dejetos pela redução das emissões gasosas nos aterros sanitários, custos decorrentes do descarte e pelo apoio do gerenciamento de resíduos em geral (SANTOS, 2019).

Perante o exposto, o presente estudo busca uma proposição inovadora e tecnológica para a reutilização das misturas de cascas de coco verde (retiradas das praias de São Luís - MA) e escamas de peixes (coletadas no Mercado do Peixe, região central de São Luís - MA) para geração de energia térmica, por meio de processos de conversão termoquímica, contribuindo para o meio científico na procura por soluções energéticas mais sustentáveis.

Este trabalho empregou para a caracterização térmica das amostras puras de escamas de peixes (100%EP) e cascas de coco verde (100%CC), bem como das misturas nas seguintes proporções: 75%EP:25%CC; 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC, a técnica de Termogravimetria/ Derivada da Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) em atmosfera inerte (pirólise). Para avaliação das propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2 JUSTIFICATIVA

Este estudo tem a importância de promover o desenvolvimento tecnológico na produção de energia limpa por meio de uma fonte inovadora, além de apresentar uma alternativa para a redução ou erradicação da poluição gerada por fontes de energias não renováveis. Neste sentido, com o intuito de proporcionar um destino adequado aos resíduos de cascas de coco e escamas de peixe na cidade de São Luís - MA, o presente trabalho traz benefícios socioambientais, científicos, tecno-ecológicos e sanitários, ao passo que apresenta uma solução inovadora e promissora ao ramo da bioenergia e para a sociedade moderna. Tais resíduos, também podem servir como uma matéria-prima transformadora e alternativa para a produção de energia térmica, por meio de processos de conversão termoquímica, bem como a combustão, pirólise e/ou gaseificação.

Esta pesquisa foi desenvolvida na Coordenação do Curso de Engenharia Mecânica (CEM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e teve parcerias com outras Universidades brasileiras (EESC-USP, UNESP, UNICAMP e UFRPE), utilizando uma caracterização composta por um conjunto de estudos e ferramentas analíticas que favorecem o conhecimento minucioso das propriedades físico-químicas e comportamento térmico dos materiais lignocelulósicos, relacionando-as com as emissões gasosas, quando submetidas a processos térmicos para geração de energia.

No que diz respeito às vantagens econômicas, além do aumento e geração de receita local, os resíduos de biomassa possuem determinadas vantagens como a exuberância da biodiversidade e a agroindústria sólida e produtiva, com um potencial de expansão desse comércio para o setor internacional no futuro, por meio da venda de excedente de energia produzida para países que possuem um déficit energético. O aproveitamento energético sustentável também tende a promover o desenvolvimento de regiões remotas e menos favorecidas economicamente, por meio da geração de empregos e receita. Neste contexto, este estudo busca acrescentar novas vantagens tecnológicas no ramo da geração de bioenergia, além de reduzir o impacto socioambiental causado pelo descarte desordenado desses resíduos em locais inapropriados.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Investigar e caracterizar o desempenho de escamas de peixes (100%EP) e cascas de coco verde (100%CC), bem como as misturas destes nas proporções: 75%EP:25%CC; 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC, para o uso em processos de conversão termoquímica (combustão e/ou pirólise).

3.2 Objetivos Específicos

- 1) Caracterizar termicamente as misturas (cascas de coco verde e escamas de peixes), por meio de Análises de Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Útil (PCU), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, sigla em inglês) e Termogravimetria/ Derivada da Termogravimetria (TG/DTG) em atmosfera inerte (pirólise);
- 2) Avaliar as propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais dessas amostras por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), Análise Elementar (AE), Análise Imediata (AI), Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para posterior utilização em processos termoquímicos.

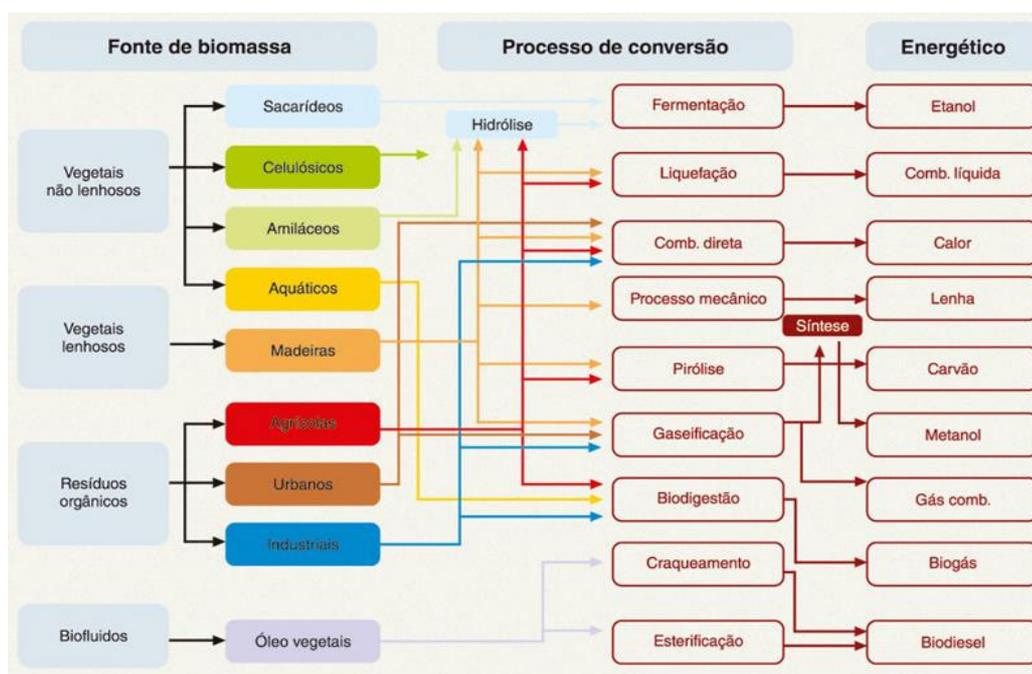
4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Biomassa e bioenergia

Sabe-se que existem as mais diversas formas de conversão da biomassa em material comburente, sendo tais processos realizados de maneira termoquímica, bioquímica, mecânica ou mediante a combustão direta, gerando produtos nos três estados da matéria, isto é, sólido, líquido e gás (GARCÍA *et al.*, 2012). Nesse sentido, o processo mais vantajoso e comumente empregado é o processo de conversão termoquímica, uma vez que as novas tecnologias envolvidas são sustentáveis, altamente eficientes e com baixo impacto ambiental (GARCÍA *et al.*, 2012).

O conceito mais conhecido e difundido de biomassa refere-se a qualquer material produzido biologicamente, sendo o termo também utilizado para denominar todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica de origem vegetal ou animal. (CRUZ, 2015; BRAZ, 2014). O fluxograma da Figura 3, apresenta as diferentes rotas de transformação da biomassa em diversos produtos, desde o preparo da fonte à aplicação destes.

Figura 3 - Diagrama Esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.



Fonte: Retirada da ANEEL (2022).

Nos processos termoquímicos, a combustão é realizada a elevadas temperaturas em excesso de ar para a obtenção de gás, enquanto a gaseificação, ocorre por meio da deficiência de ar, gerando um gás com alto poder calorífico, porém tóxico (H_2 , CO_2 e CH_4) (ZANARDINI, 2019). Na hidrogenação, ocorre a adição de hidrogênio gasoso (H_2) em hidrocarbonetos em temperaturas também elevadas, gerando uma fonte energética com alta razão de hidrogênio por carbono, a qual necessita de um catalisador para que este processo ocorra (BASU, 2010). Al-Salem (2017) ressaltou que os produtos da pirólise obtiveram uma atenção toda especial no mercado de combustíveis instáveis, devido as vantagens operacionais e ambientais que proporciona e por ser um processo flexível, pois seus parâmetros de processo podem ser manipulados para otimizar o rendimento do produto com base em preferências (ZANARDINI, 2019).

A pirólise consiste em um processo de conversão química de materiais, possibilitada pelo aporte de energia térmica para um determinado composto aquecido a temperaturas maiores que a ambiente, em atmosfera com ausência parcial ou total de um agente oxidante (SANTOS *et al.*, 2012; ZANARDINI, 2019). A aplicação deste processo é apresentada em diversos setores da economia, por exemplo, o setor petroquímico, na carbonização da madeira, no reaproveitamento de xisto e pneus descartados, e também no tratamento de resíduos de origens variadas (ZANARDINI, 2019). Todavia, apesar do progresso rápido no campo da pirólise da biomassa já tenha sido alcançado, ainda existem barreiras e desafios a serem explorados para o devido aproveitamento do potencial de várias fontes e processos de combustão e pirólise.

Na última década, diversos estudos realizaram a investigação da influência das condições do processo termoquímico no rendimento dos produtos de reação de pirólise, propriedades físico-química e composição de bio-óleos (SERRÃO *et al.*, 2021). No entanto, nenhum estudo sistemático ainda investigou a influência das propriedades físico-químicas e morfoestruturais advinda da tecnologia de blendas com cascas de coco verde e escamas de peixes em processos termoquímicos, bem como seu rendimento nos produtos de reação.

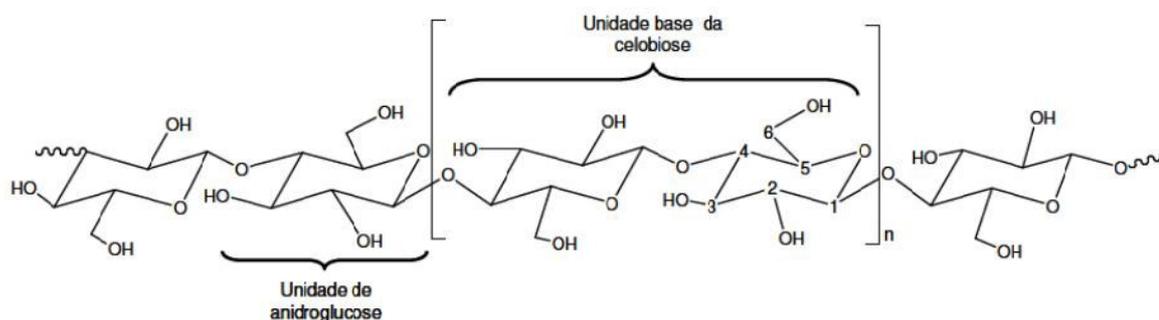
4.2 Biomassa lignocelulósica

Sabe-se que na atualidade, os pesquisadores dedicam-se à aplicação de estudos e pesquisas com ênfase no aproveitamento das fontes energéticas renováveis, de modo a atender a alta demanda energética mundial e reduzir os impactos ocasionados pelas fontes não renováveis, bem como a emissão dos gases causadores do efeito estufa e chuva ácida (JAYARAMAN *et al.*, 2018). Outro viés, trata-se da necessidade em satisfazer as pressões políticas quanto ao cumprimento das agendas ambientais, bem como a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, a qual possui um plano de ação global, firmado por 193 países membros da ONU, a fim de erradicar a pobreza e promover vida digna para todos. (HUBER *et al.*, 2006; FERNÁNDEZ *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

Nesse panorama, tem-se como fontes energéticas alternativas os materiais lignocelulósicos, com destaque para a colheita florestal, a indústria de transformação da madeira, as culturas energéticas de curta e média rotação e os resíduos sólidos urbanos (COUTO *et al.*, 2004). A biomassa desta origem, apresenta um material constituído por polímeros naturais, como celulose (entre 35 e 40%), hemicelulose (entre 20 e 30%) e lignina (entre 10 e 25%), além de uma quantidade pequena de extrativos e cinzas, obtidos em função da estrutura da parede celular dos vegetais, variando tais percentuais de acordo com o tipo de biomassa (CORTEZ *et al.*, 2008; BURIGO *et al.*, 2021).

A celulose é o principal componente da parede celulose vegetal, sendo um homopolissacarídeo linear constituído unicamente por moléculas de glucose unidas entre si por meio de ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4), que resultam da perda de uma molécula de água, estruturando cadeias lineares que interagem umas com as outras através de ligações de hidrogênio (DE CARVALHO *et al.*, 2009). A estrutura resultante, denominada fibrila elementar, é insolúvel em água e apresenta um alto grau de cristalinidade, sendo a celulose em formação helicoidal, onde as ligações de hidrogênio ajudam a manter a conformação linear e plana da cadeia, conforme apresentado na Figura 4. (DE CARVALHO *et al.*, 2009).

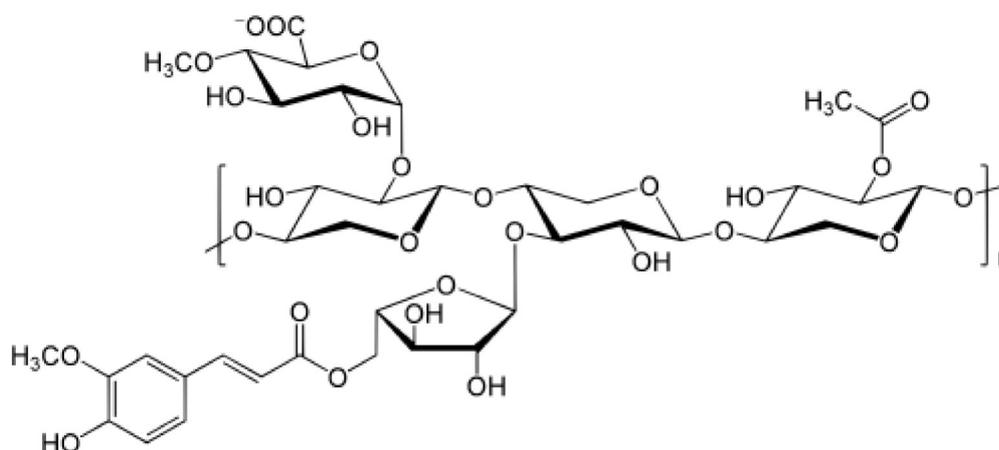
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Retirado de KLEMM (1998).

A hemicelulose, por sua vez, é constituída por polissacarídeos não celulósicos contidos na biomassa entre 20 a 40% (HUBER *et al.*, 2006; CORTEZ *et al.*, 2008). Ademais, é um polissacarídeo amorfo associado à celulose na parede celular, à base de polímeros com pentoses e monossacarídeos (HUBER *et al.*, 2006; CORTEZ *et al.*, 2008). Como é evidente na Figura 5, diferentemente da celulose, as hemiceluloses têm uma combinação aleatória de monossacarídeos que incluem, principalmente, pentoses (β -D-xilose, β -L-arabinose), hexoses (β -D-glicose, β -D-manose, β -D-galactose) e ácidos urônicos (DE MORAIS *et al.*, 2005).

Figura 5 - Estrutura parcial de uma molécula de hemicelulose (xilana).



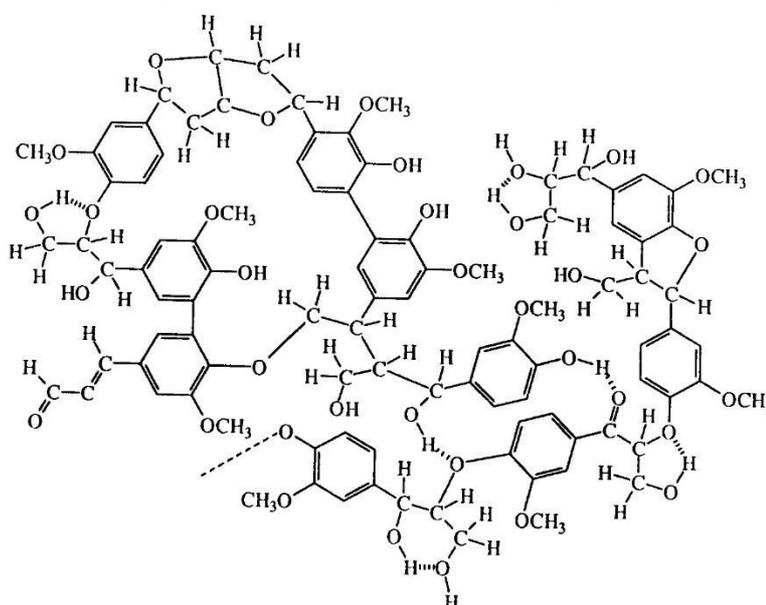
Fonte: Retirado de MORAIS (2005).

Por sua vez, a lignina apresenta uma estrutura polimérica grande, de natureza química diferente da celulose e da hemicelulose, outrossim, tal estrutura, em função do teor de carbono e da estabilidade dos anéis aromáticos, é termicamente estável,

sendo os principais produtos da decomposição térmica desta, o carvão e compostos aromáticos (CORTEZ *et al.*, 2008; BRAGA, 2019).

A presença de uma estrutura tridimensional (Figura 6) explica a rigidez e resistência às forças de compressão, evidenciando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e quebra ao conferir rigidez à parede da célula, ao atuar como um agente permanente de interação entre as células, formando tecidos que resistem ao ataque por microrganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular (DE SOUSA, 2012).

Figura 6 - Estrutura molecular da lignina.



Fonte: FERRAZ (2014).

Desse modo, a lignina é altamente empregada na proteção das fibras de celulose contra os ataques de micróbios e microrganismos, sendo elemento base da composição da matéria lignocelulósicos do presente trabalho.

4.3 Coco verde e aproveitamento energético

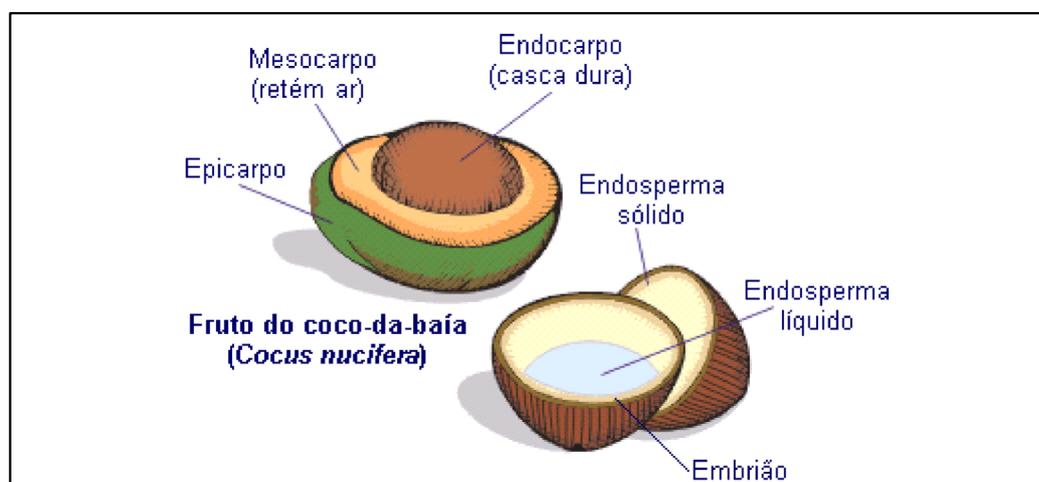
Com nome científico *Cocos nucifera L.*, o coco verde ou coco da baía, é a fruta oriunda do coqueiro ainda em fase de maturação, sendo caracterizado por uma casca dura e esverdeada, com uma polpa branca, de aspecto fino e gelatinoso (Fontes &

Ferreira, 2006). Também conhecido como coco da praia, o referido fruto possui origem asiática e foi introduzido no Brasil pelos portugueses logo após a colonização, ainda nos anos 1500 (século XV), assim, o fruto logo se espalhou por outras regiões, principalmente, no litoral brasileiro (Fontes & Ferreira, 2006).

O coco é amplamente cultivado no Brasil, rico em proteínas, gorduras, calorias, carboidratos, vitaminas (A, B1, B2, B5 e C), e ainda em sais minerais, principalmente potássio e magnésio, portanto, além de visado pelo sabor, é considerado um alimento saudável e nutritivo (DA SILVA *et al.*, 2021).

A respeito da estrutura, o mesocarpo, parte mais desenvolvida, é constituído por um conjunto denso de fibras bastante resistentes, enquanto o endocarpo é excepcionalmente espesso e duro, envolvendo a única semente do coco, constituída pelo embrião e um tecido nutritivo muito extenso, que forma a parte comestível do coco, inclusive o líquido contido no interior deste (MORBECK, 2017). A Figura 7 representa a constituição deste fruto.

Figura 7 – Representação da constituição de um fruto de coco verde.



Fonte: Adaptado de EducaBras (2022).

Neste panorama, o consumo do fruto é crescente e significativo no país, já que deste provem água de coco *in natura*. Todavia, cada unidade de coco verde destinada para consumo de água traz consigo um sério problema ambiental, pois cerca de 80 a 85% do peso bruto do fruto representa ser um resíduo sólido, que não é usualmente aproveitado pela indústria, devido à falta de conhecimento das propriedades do mesmo (MORBECK, 2017). Cerca de 80% do peso bruto do coco verde é proveniente

da casca e representa principalmente descarte para o mercado, sendo que grande parte da destinação deste resíduo, no Brasil, realizada em aterros sanitários, com cerca de 8,6 milhões de toneladas de casca/ano (CORRADINI *et al.*, 2009; TERRA, 2019).

Em se tratando do aproveitamento das cascas de coco, os resíduos podem ser utilizados para diversas funções, como a substituição à lenha como combustível em caldeiras, substrato agrícola, isolamento térmico e artesanatos com a fibra do mesocarpo (BARCELOS, 2016; ROSA *et al.*, 2001). Contudo, o alto teor de umidade presente na casca do coco verde, dificulta o aproveitamento direto deste, necessitando de uma etapa de secagem para uma utilização posterior em processos térmicos reais (ROSA *et al.*, 2001; DIAS *et al.*, 2019).

A fibra de casca do coco verde representa uma biomassa de grande potencial para aproveitamento e produção de bioetanol de segunda geração. Sendo, portanto, uma excelente alternativa de amenização de geração de resíduos; para cada tonelada de coco verde, geram-se 39 litros de etanol (CABRAL *et al.*, 2017). Ademais, autores como Silveira (2008) demonstraram a viabilidade de se produzir briquetes, utilizando cascas de coco, em detrimento à lenha, com características eficientes quanto ao poder calorífico e densidade energética. Desse modo, essa substituição possui vantagens como a redução de custos, além da contribuição para o controle do desmatamento e da poluição, visto que grandes quantidades dos resíduos descartados podem ser reaproveitadas (DIAS *et al.*, 2012; AGO *et al.*, 2010).

Neste contexto, diversas pesquisas são realizadas para desenvolver técnicas para a utilização dos resíduos de coco verde com aplicações das mais distintas, por exemplo, substrato agrícola, produção de enzimas, adsorvente de metais pesados e tóxicos, havendo também a possibilidade da utilização destes resíduos para a geração de bioenergia, campo de estudo deste trabalho, que apresenta bastante atenção, pois além de uma destinação adequada para os resíduos, também auxilia na diversificação da matriz energética brasileira (DIAS *et al.*, 2019).

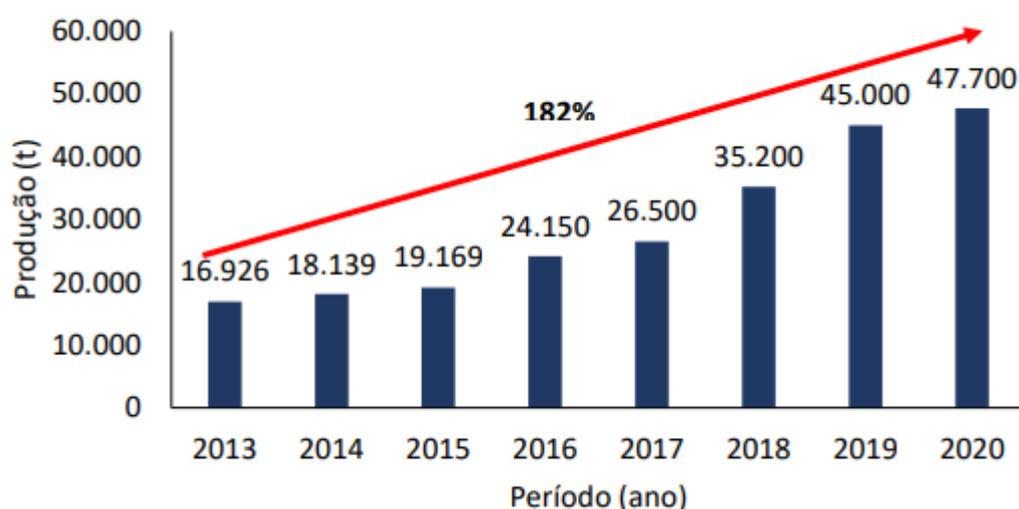
4.4 Comércio de pescados no Maranhão

Dentre as cadeias de produção de proteína animal, a aquicultura tem apresentado destaque com um crescimento rápido na última década, contribuindo

para a geração de emprego e renda, fator este que reduz os índices de pobreza e fome em diversas partes do mundo (SOUZA *et al.*, 2022). De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura - FAO (2020), o notório crescimento da aquicultura mundial pode ser percebido, observando os dados no período de 2011 a 2018, em que a atividade pesqueira cresceu 32,85%, partindo de 61,8 milhões de toneladas de peixes em 2011 para alcançar 82,1 milhões de toneladas em 2018.

Embora o Brasil apresente um número incipiente quando comparado com os grandes produtores aquícolas mundiais (China, Índia, Indonésia e Vietnã), é válido destacar que o Brasil é considerado um dos países com um maior potencial para o desenvolvimento da aquicultura (SOUZA *et al.*, 2022). Uma vez que este apresenta um clima favorável, disponibilidade hídrica (12% da água doce mundial, 5,5 milhões de hectares de lâmina de água em reservatórios públicos e um litoral com 8.500 km de extensão) e uma ocorrência natural de múltiplas espécies aquáticas de interesse zootécnico e mercadológico (SOUZA *et al.*, 2022). Nesse sentido, no cenário de crescimento nos últimos anos da piscicultura no país, o Estado do Maranhão merece um destaque, pois nos últimos 5 anos, acumulou um crescimento de 97,5%, partindo de uma produção de 24.150 toneladas no ano de 2016 para alcançar 47.700 toneladas em 2020, como mostra a Figura 8, ganhando uma posição de destaque na cadeia produtiva nacional (SOUZA *et al.*, 2021).

Figura 8 - Crescimento da piscicultura no Maranhão.

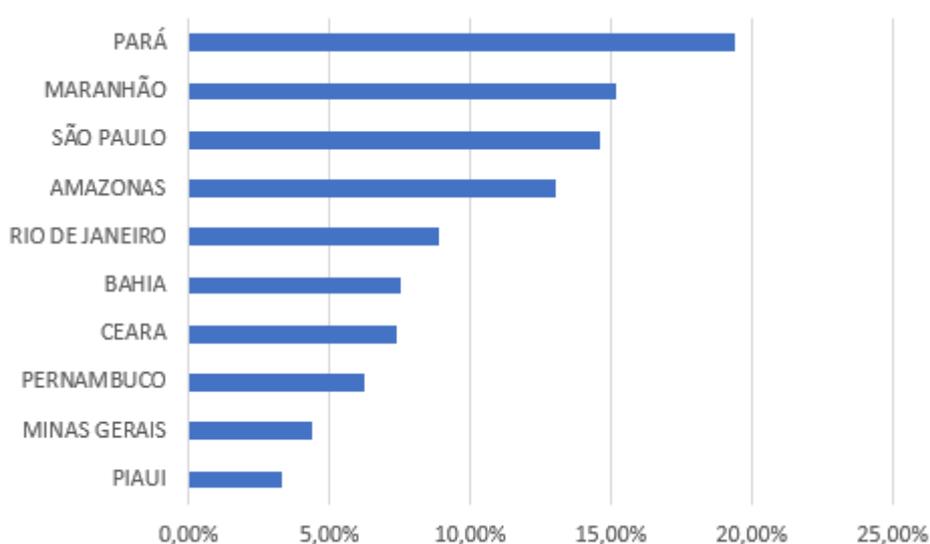


Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.* (2021).

O Estado do Maranhão apresenta 640 km de costa litorânea, na porção setentrional, que se estende do estuário do Gurupi (PA) até o Delta das Américas (PI), apresentando excelentes condições para o desenvolvimento da atividade pesqueira em águas marítimas, costeiras e continentais, bem como para a aquicultura (PEREIRA *et al.*, 2010). Segundo Batista (2007), deve-se considerar que o processo de produção do pescado trata-se de uma prática coletiva, abrangendo a pluralidade de atividades e o meio de trabalhadores que constituem o corpo do trabalhador coletivo. Por conseguinte, a diversidade de atores envolvidos exhibe o pescado como uma mercadoria, instrumento de uso e valor de troca, com uma organização das forças de trabalho em torno de uma estrutura de mercado que viabiliza os moldes de funcionamento desse mercado (PEREIRA *et al.*, 2010).

O estudo de Souza (2022), expõe que a piscicultura no Estado do Maranhão tem apresentado uma grande evolução ao longo dos anos, com aumentos sucessivos e expressivos, por exemplo, com uma elevação estimada em 182,0% no período de análise e média anual de 26,0%, com uma maior expressão no ano de 2018 em relação ao ano de 2017 (32,8%), demonstrando um ritmo de crescimento superior às médias nacional e internacional (14,9% e 4,7%, respectivamente). A Figura 9 retrata o cenário positivo do potencial dessa cultura no Estado do Maranhão.

Figura 9 - 10 Estados brasileiros com um maior potencial para o pescado fresco em 2021.



Fonte: Adaptado de IPC Maps (2021).

A contragosto, os resíduos orgânicos provenientes da piscicultura são gerados em todas as etapas da cadeia produtiva, desde a reprodução, alevinagem, engorda, processamento e comercialização até a chegada à mesa do consumidor (SOUZA *et al.*, 2022). De acordo com Vidotti (2016), é possível dividir os resíduos pesqueiros em duas classificações: a primeira, composta por partes que não são adequadas para a fabricação de produtos de alto valor agregado ou para o consumo humano (como peixes de mortalidade natural, vísceras, nadadeiras, carcaças e cabeças); a segunda, composta por partes que, quando pré-processadas, podem ser empregadas como matéria-prima para produtos industrializados de alto valor agregado.

Com destaque para os resíduos de escamas de peixes, esses consistem em biocompósitos compostos, principalmente, por duas fases: uma orgânica, contendo um alto teor de proteínas como colágeno (HUANG *et al.*, 2016), queratina e mucina, sendo que os teores desses compostos são diferentes para cada uma das espécies de peixes (SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015) e uma outra de natureza inorgânica, composta por hidroxiapatita e teores de carbonato de cálcio (MARTINS *et al.*, 2015; SOCKALINGAM e ABDULLAH, 2015).

Desse modo, existem diversas tecnologias que podem ser experimentadas para a gestão adequada dos resíduos orgânicos de atividades piscícolas, com o objetivo de solucionar problemáticas socioambientais e agregar valor a itens que seriam simplesmente descartados.

5 METODOLOGIA

Para a caracterização das amostras puras de cascas de coco e escamas de peixes, e as blendas nas diferentes proporções, foram utilizadas técnicas analíticas com o objetivo de conhecimento das propriedades físico-químicas, morfológicas, estruturais, composicionais das amostras e do comportamento térmico, a fim de avaliação quanto ao uso como uma fonte alternativa de bioenergia. Um detalhamento das análises analíticas é apresentado nas seções 5.2 a 5.9.

5.1 Origem e Preparação das Amostras

Os materiais estudados foram os resíduos sólidos de cascas de coco verde (100%CC) e escamas de peixes (100%EP), bem como as respectivas misturas (blendas) nas devidas proporções: 75%EP:25%CC; 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC, coletados no município de São Luís – Estado do Maranhão, mais precisamente, nas regiões litorânea e central da cidade, respectivamente. A coleta das amostras não conferiu a separação de escamas quanto às espécies de peixes e contou com o auxílio dos trabalhadores locais.

O preparo das amostras foi iniciado pelo processo de três lavagens com água corrente para a remoção de impurezas, posteriormente foram deixadas em repouso durante 24 horas para retirada do líquido em excesso, em seguida foram levadas a uma estufa (marca *Tecnal* e modelo TE-393/80L) por um período de 48 horas à temperatura de 60 °C (Figura 10), para retirar os vestígios de umidade. Na etapa de preparação (Figura 9), as cascas de coco secas foram levadas a um triturador forrageiro (marca *Trapp* e modelo TRF 400 Super), para um processo de moagem adicional, ademais, sofreram um sistema de pré-redução e foram transferidas para um moinho de facas (marca *Tecnal* e modelo TE-648), juntamente com as escamas de peixe, para a obtenção das partículas utilizadas nas análises, por fim, essas amostras passaram por uma seleção granulométrica em peneiras para determinação do tamanho médio de partículas ($\approx 328 \mu\text{m}$).

É cabível ressaltar que a etapa de preparo foi realizada por meio de uma análise bibliográfica e posteriores modificações e adequações ao método. As amostras de cascas de coco apresentaram um aspecto de umidade superior às de escamas de

peixe, fazendo com que as etapas de pré-tratamento destas se tornassem mais duradouras e com um processo de maior rigor. A utilização de uma forrageira para pré-redução deve-se ao fato de que, diferentemente, das amostras de escamas de peixes, as cascas de coco verde apresentaram uma maior rigidez na matéria bruta composta por tecidos fibrosos e endocarpo.

Figura 10 – Processo de secagem das cascas de coco verde em uma estufa por 48 horas a 60 °C.



Na Figura 10 são representadas as cascas de coco verde após o processo de secagem em estufa, apresentando um aspecto de dureza no envoltório das mesmas.

Figura 11 - Cascas de coco verde (100%CC) após processo de moagem em uma forrageira.



Fonte: O autor (2022).

As amostras de escamas de peixes (Figura 12) foram obtidas na região do Mercado Central de São Luís (MA), mais precisamente, no Mercado do Peixe. As escamas de peixes também passaram por um processo de lavagem e retirada manual dos resquícios de vísceras, a seguir, foram submetidas à secagem em uma estufa (60 °C) por 48 horas, moagem para redução das partículas em tamanhos médios e peneiramento para o descarte de partículas com tamanhos indesejáveis. A fim de deixar essa amostra mais heterogênea, as espécies dos peixes selecionados não foram previamente definidas.

Figura 12 – Amostras das escamas de peixes (100%EP) após os processos de: a) secagem e b) das etapas de moagem e peneiramento.



Fonte: O autor (2022).

Posterior à etapa de preparação das amostras e com a pretensão de melhor conhecer as principais diferenças entre as propriedades físico-químicas, morfológicas e o comportamento térmico das biomassas estudadas, sendo um importante instrumento para a geração de energia limpa, renovável e sustentável, uma série de caracterizações se fez necessária, como é possível observar tópicos 5.2 a 5.9.

5.2 Análise Elementar

Esta análise será utilizada a fim de encontrar os percentuais dos principais elementos químicos das amostras como carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). O teor de oxigênio contido na amostra foi quantificado pela diferença em

100% dos outros elementos mencionados, como mostrado na equação 1 (SILVA; TORQUATO; CRUZ, 2019).

$$\%O = 100\% - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (1)$$

A análise elementar é uma técnica muito importante para a caracterização de biocombustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, devido à associação da energia gerada, fruto da queima da mesma, com a entalpia dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Essa técnica foi realizada em um equipamento da *CE Instruments*, modelo EA1110-CHNS-O, localizado na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

5.3 Análise Imediata

A análise imediata consiste em um conjunto de métodos para determinar os teores de umidade, bem como os materiais voláteis, cinzas e carbono fixo das amostras utilizadas no estudo. Os subtópicos 5.3.1 a 5.3.4 demonstram a metodologia de caracterização, bem como as equações empregadas para o cálculo dos parâmetros de Análise Imediata, sendo uma adaptação da tese desenvolvida por NARITA (2021), a diferentes faixas de temperatura.

5.3.1 Umidade

Consiste na medida da quantidade de água livre na amostra, calculada a partir da perda de massa depois que a amostra é submetida a temperaturas de aproximadamente 110 °C. O cálculo foi realizado utilizando a equação 2:

$$\% \text{ Umidade} = (m_i - m_{110} / m_i) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- m_i : massa inicial;
- m_{110} : massa depois do tratamento térmico a 110 °C;

5.3.2 Materiais Voláteis

É a quantidade de produtos gasosos que são produzidos, sendo aquecida a amostra até 600 °C em atmosfera inerte. O cálculo é realizado por meio da equação 3:

$$\% \text{ Material Volátil} = ((m_i - m_{600}) / m_i) \times 100 - \% \text{ Umidade} \quad (3)$$

Onde:

- m_i : massa inicial;
- m_{600} : massa depois do tratamento térmico a 600 °C.

5.3.3. Cinzas

É a quantidade residual da biomassa após a queima completa desta em atmosfera oxidante (ar) a 900 °C. O cálculo é feito com base na equação 4:

$$\% \text{ Cinzas} = (m_{\text{cinzas}} / m_i) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

- m_i : massa inicial
- m_{cinzas} : massa do resíduo sólido após a queima da biomassa a 900 °C.

5.4.4 Carbono fixo

É a quantidade de carbono que há na amostra. É calculada pela diferença em 100% entre a soma das porcentagens de umidade, materiais voláteis e cinzas. O cálculo foi realizado pela equação 5:

$$\% \text{ Carbono Fixo} = 100 - (\% \text{ Umidade} + \% \text{ Material Volátil} + \% \text{ Cinzas}) \quad (5)$$

Para a realização do controle de temperatura para cada uma das etapas de análise imediata foi utilizado um forno mufla à vácuo da marca *INTI* e modelo *MLVC 1300/7* (220 V, 4.000 W, 18 A, temperatura máxima de 1800 °C), o qual é manuseado por um controlador eletrônico da marca *FLYEVEER* e modelo *FE50RPN* (90-240 VAC, 9 W, 50/60 Hz). O referido equipamento está localizado no Laboratório de Materiais e Processos de Fabricação, do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Maranhão.

Os experimentos foram realizados em triplicata para uma maior precisão e os valores médios das composições imediatas serão apresentados com o intuito de reprodutibilidade.

5.4 Análise Calorimétrica

A análise calorimétrica corresponde ao cálculo do Poder Calorífico Superior (PCS), que é a quantidade de energia por unidade de massa ou volume, liberada na oxidação de um determinado combustível, representando a capacidade energética do material (CRUZ, 2015). O Poder Calorífico Superior (PCS) das amostras de resíduos sólidos urbanos foi determinado em bomba calorimétrica estabelecida pelo padrão ASTM E711 (MARCOS, 2006) e NBR 8633 (BARRETO, 2008). O Poder Calorífico Inferior (PCI) será obtido por meio da equação 6, com base no PCS experimental e pelos resultados da análise elementar (item 5.2), do teor de umidade e um balanço termodinâmico (CORTEZ *et al.*, 2008).

$$PCI = [(PCS - \lambda \cdot (r + 0,9H)) \cdot (100 - W)] / 100 \quad (6)$$

Onde λ é o calor latente de vaporização da água = 2,31 MJ kg⁻¹ a 25 °C, W é a umidade contida na amostra, H é o percentual de hidrogênio obtido da análise elementar e r uma razão baseada na umidade, dada por $r = W/(100-W)$.

A quantidade de energia que é efetivamente liberada pelo biocombustível em base seca é chamada de Poder Calorífico Útil (PCU), calculada através da equação 7, e tal propriedade pode ser utilizada em conjunto com o PCS e algumas vezes em substituição do PCI (PETRICOSKI *et al.*, 2020).

$$PCU = [PCS - K(1 - W) - (600 \cdot W)]/238,89 \quad (7)$$

Onde K é a constante de vaporização da água (324 kcal g⁻¹) a 100 °C; 600 kcal g⁻¹ é a taxa de troca de calor por convecção (condensação) da água a 0 °C e 238,89 é uma constante que transforma kcal g⁻¹ em MJ kg⁻¹ (PETRICOSKI *et al.*, 2020).

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é importante para conhecer a forma e tamanho dos cristais e/ou grãos das amostras, fatores esses de suma importância, pois podem influenciar significativamente as propriedades físico-químicas, as quais afetam diretamente os processos de combustão (CRUZ, 2015). As imagens do MEV foram obtidas em um *Scanning Electronic Microscope*, marca Leo *Electron Microscopy* e modelo LEO440, o qual está localizado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

5.6 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X permite verificar regiões cristalinas e amorfas relacionadas à organização estrutural das amostras dos resíduos sólidos urbanos. O objetivo é calcular o índice de cristalinidade (IC) das blendas (cascas de coco verde e escamas de peixes) pelo método de Segal e através da equação 7 (XU; SHI; WANG, 2013), o qual tem uma forte influência no processo de combustão (CRUZ, 2015; ZHANG *et al.*, 2011).

$$IC = ((I_{002} - I_{am})/I_{002}) \times 100 \quad (7)$$

Onde I₀₀₂ e I_{am} representam a intensidade da região cristalina e amorfa, respectivamente. Nesta pesquisa foi utilizado um Difratorômetro, marca *Rigaku Multiflex*, o qual emprega radiação de CuKα; (λ= 1.541 Å, 40 kV-40 mA), baseado na metodologia do pó. A taxa de varredura (2θ) das amostras foi no intervalo entre 5 e 70° com velocidade de 0,05° min⁻¹. Essa técnica foi realizada na Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Campus Cabo Agostinho.

5.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica utilizada para análise qualitativa de compostos orgânicos, a qual trabalha com vibrações geradas por tais compostos, provocando o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em faixas específicas de frequência, as quais também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (CRUZ, 2015). O FTIR também exibe excelentes resultados quantitativos, devido à proporcionalidade das intensidades de absorção das bandas no espectro em relação à concentração da mesma (RUSCHEL, 2014).

Os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu Fourier Transform*, em modo de transmitância, localizado na Central Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão. As análises foram feitas para as granulometrias de $\approx 328 \mu\text{m}$.

5.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Com o objetivo de determinar a composição de elementos orgânicos e inorgânicos foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED). Nesta etapa, foram feitas pastilhas das amostras em prensa hidráulica e estas fixadas em suporte de alumínio. Essa análise também foi realizada em um *Scanning Electronic Microscope*, marca *Leo Electron Microscopy* e modelo LEO440, localizado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (IQSC-USP).

5.9 Análise Térmica (TG/DTG e DSC)

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimétrica (ICTAC, 1991), a análise térmica é formada por um conjunto de técnicas termoanalíticas, em que há o monitoramento de uma ou mais propriedades das amostras em função do tempo ou temperatura, enquanto que a temperatura da amostra em uma atmosfera específica é programada (HILL, 1991).

A Termogravimetria (TG) e Derivada da Termogravimetria (DTG) são técnicas que fornecem os estágios de degradação térmica dos principais materiais lignocelulósicos (hemicelulose, celulose e lignina) de forma simples, rápida e direta (SILVA, TORQUATO e CRUZ, 2019). Ambas as técnicas foram utilizadas para a verificação da degradação térmica das amostras de cascas de coco verde, escamas de peixes e as blendas destes, analisando-se a variação de temperatura em um determinado espaço de tempo através da Termogravimetria e a variação da perda de massa com a temperatura pela Derivada da Termogravimetria (WHITE *et al.*, 2011). A DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial, em tradução livre) é uma técnica que mede a diferença de potencial elétrico (ddp) entre a amostra e um material de referência, trazendo informações sobre os possíveis eventos endotérmicos e exotérmicos, ocorrendo nos eventos de perda de massa (LEVER *et al.*, 2014)

Para os ensaios em TG/DTG e DSC, foi utilizado um analisador termogravimétrico simultâneo, da marca *Netzsch* e modelo STA449C. A faixa de temperatura utilizada para esse experimento foi da temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, o gás de arrasto utilizado foi produzido pelo argônio (atmosfera inerte) a 100 mL min^{-1} e uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Este experimento foi realizado no Laboratório de Análise Térmica e Vidros Especiais (LANTVE), do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise Elementar (AE), Análise Imediata (AI) e Calorimétrica

A composição química elementar de uma biomassa tem influência direta no potencial energético, pois uma variação de 1,0% de carbono e/ou cinzas, pode alterar o poder calorífico da amostra em $0,39 \text{ MJkg}^{-1}$ e $0,2 \text{ MJkg}^{-1}$, respectivamente (MARAFON *et al.*, 2016). Por meio da análise elementar obtiveram-se os teores de C, H, O, N e S, os quais são apresentados na Tabela 1, juntamente com a fórmula mínima das amostras estudadas, obtidas através da divisão da porcentagem quantificada dos elementos pelos respectivos pesos atômicos (CRUZ *et al.*, 2021).

Com base na fórmula mínima molecular do material lignocelulósico é possível pressupor o rendimento da reação química complexa de decomposição térmica e estimar as emissões gasosas desses elementos, quando estes são submetidos aos diferentes métodos termoquímicos (OLIVEIRA, 2020). A Tabela 1 também apresenta os valores de Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Útil (PCU) das biomassas estudadas, também obtidas por meio da análise elementar, sendo que o PCS das amostras de 100%CC foi aproximadamente 28% superior às de 100%EP, ou seja, de $16,34 \text{ MJ kg}^{-1}$ para $13,03 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Tabela 1 - Análise Elementar e Calorimétrica das amostras *in natura* e blendas.

Análise Elementar					
Elementos	100%CC	75%CC:25%EP	50%CC:50%EP	25%CC:75%EP	100%EP
Carbono (%)	42,87±1,14	38,61±1,15	36,20±1,16	32,61±1,13	20,32±1,11
Hidrogênio (%)	5,08±0,12	4,82±0,13	4,70±0,13	4,70±0,14	3,52±0,12
Oxigênio* (%)	51,26±1,11	52,38±0,12	52,68±1,02	53,47±1,01	69,06±1,01
Nitrogênio (%)	0,79±0,26	3,80±0,17	6,35±0,23	8,90±0,16	6,31±0,18
Enxofre (%)	0,02±0,02	0,09±0,01	0,17±0,03	0,32±0,03	0,79±0,04
Fórmula Química	$\text{C}_{3,57}\text{H}_{5,04}\text{O}_{3,20}\text{N}_0$ 06	$\text{C}_{3,21}\text{H}_{4,78}\text{O}_{3,29}$ N _{0,27}	$\text{C}_{3,01}\text{H}_{4,66}\text{O}_{3,29}$ N _{0,45}	$\text{C}_{2,71}\text{H}_{4,66}\text{O}_{3,34}$ N _{0,630}	$\text{C}_{1,69}\text{H}_{3,49}\text{O}_{4,3}$ 2N _{0,45}
Análise Calorimétrica					
PCS (MJ kg ⁻¹)	16,64±0,07	15,80±0,18	14,98±0,14	14,16±0,04	13,03±0,03
PCI (MJ kg ⁻¹)	14,33±0,09	14,27±0,20	14,25±0,17	13,12±0,06	12,15±0,06
PCU (MJ kg ⁻¹)	13,71±0,10	13,25±0,21	12,83±0,19	12,40±0,07	11,66±0,05

Fonte: O Autor (2022)

Os valores observados para as composições elementares das amostras isoladas de cascas de coco verde (100%CC) demonstraram-se semelhantes aos encontrados por Melo (2014), para o bagaço de cana-de-açúcar, os quais foram: carbono (44,97%), hidrogênio (6,12%), oxigênio (44,65%), nitrogênio (0,76%) e enxofre (0,33%). As amostras estudadas apresentaram teores baixos de enxofre, em média 0,23%. Segundo Rodrigues (2018), os baixos teores de nitrogênio e enxofre são indicadores de biomassas menos poluentes, devido ao fato de não serem propensas à formação de SO_x ou com escórias reduzidas, quando aplicadas em processos de combustão.

Para as amostras de 100%EP, os valores encontrados para o carbono, hidrogênio e nitrogênio, foram próximos aos encontrados por Santos (2008), que ao estudar escamas de peixe da espécie piau (*Leporinus obtusidens*), obteve valores para carbono (20,16%), hidrogênio (3,37%) e nitrogênio (6,81%). Os valores de oxigênio foram próximos aos encontrados por Silva *et al.* (2019), na faixa de 70,0%, que juntamente aos teores de carbono encontrados, representa uma baixa densidade energética para as escamas de peixes, já que maiores valores de oxigênio e hidrogênio em relação ao carbono reduzem o potencial energético pela diminuição das energias contidas nas ligações C-O e C-H (SILVA *et al.*, 2019).

É interessante destacar que com o aumento das proporções de escamas de peixes nas blendas, classificadas como 75%EP:25%CC; 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC, percebeu-se um crescimento nos conteúdos de nitrogênio ($3,80 \pm 0,17$ a $8,90 \pm 0,16\%$) e enxofre ($0,09 \pm 0,01$ a $0,32 \pm 0,03\%$), o que evidencia as cascas de coco como material com menos impactos ambientais se comparado com as escamas de peixes, pois durante o processo de queima, maiores teores de S e N presentes produzem mais gases poluentes, como por exemplo SO₂, SO₃ e NO_x (GARCÍA *et al.*, 2012). Em contrapartida, os padrões observados para carbono ($38,61 \pm 1,15$ a $32,61 \pm 1,13\%$) sofreram grande redução, evidenciando um potencial energético favorável as cascas de coco verde, pois segundo IBRAHIM e HEBRIYAH (2014), maiores valores de carbono influenciam diretamente em maior poder calorífico. Todavia, as proporções dos elementos poluentes (nitrogênio e enxofre) permaneceram dentro dos valores esperados ou de referências (GARCÍA *et al.*, 2012).

O vigente estudo revelou a presença de enxofre (S) com níveis inferiores a 1,0% em todas as amostras de biomassas, característica está também citada por

Santos (2009), o qual afirmou que as biomassas lignocelulósicas podem apresentar valores de enxofre de até 2,0% para determinados materiais orgânicos. A redução na concentração deste elemento tipicamente poluente, é uma das principais estratégias de combate aos gases que geram o efeito estufa, possivelmente, pela minimização na formação de monóxidos (SO) e dióxidos de enxofre (SO₂), os quais também deterioram as partes metálicas dos equipamentos térmicos laboratoriais ou industriais (Cruz, 2015) e conseqüentemente prejudicando a transferência de calor. Em sistemas reais de conversão termoquímica estes gases estão associados à problemas de corrosão e incrustação em fornos e dutos (SAHOO; KUMAR; MOHANTY, 2020).

Os resultados da análise imediata das amostras estudadas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição imediata das amostras de cascas de coco, escamas de peixe e blendas.

Biomassas	Umidade (%)	Materiais Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)	Cinzas (%)
100%CC	9,44±0,18	83,68±0,20	5,97±0,04	0,91±0,03
75%CC-25%EP	8,03±0,09	79,68±0,07	5,35±0,08	6,94±0,06
50%CC-50%EP	6,62±0,22	74,08±0,87	6,34±1,00	12,96±0,09
25%CC-75%EP	5,21±0,20	69,28±0,80	6,53±0,87	18,98±0,91
100%EP	3,80±0,17	64,48±0,78	6,71±0,92	25,01±0,46

Fonte: O autor (2022).

Os resultados demonstraram que as duas biomassas com maiores percentuais de cascas de coco de verde, 100%CC e 75%CC:25%EP, apresentaram maiores valores de materiais voláteis (83,68±0,20 e 79,68±0,07%), sendo estes próximos aos encontrados por Da Silva (2019), com teores de materiais voláteis do caule, folhas e folhas+caule de 75,25%, 81,70% e 77,42% respectivamente. Altos teores de materiais voláteis são favoráveis à produção de bio-óleo, devido à alta reatividade e volatilidade em processos de combustão e/ou pirólise, além de contribuir para o processo de gaseificação (RASAM *et al.*, 2020).

Por outro lado, baixos valores de umidade (6,62±0,22 a 3,80±0,17%) também foram encontrados nas amostras com maiores proporções de escamas de peixes

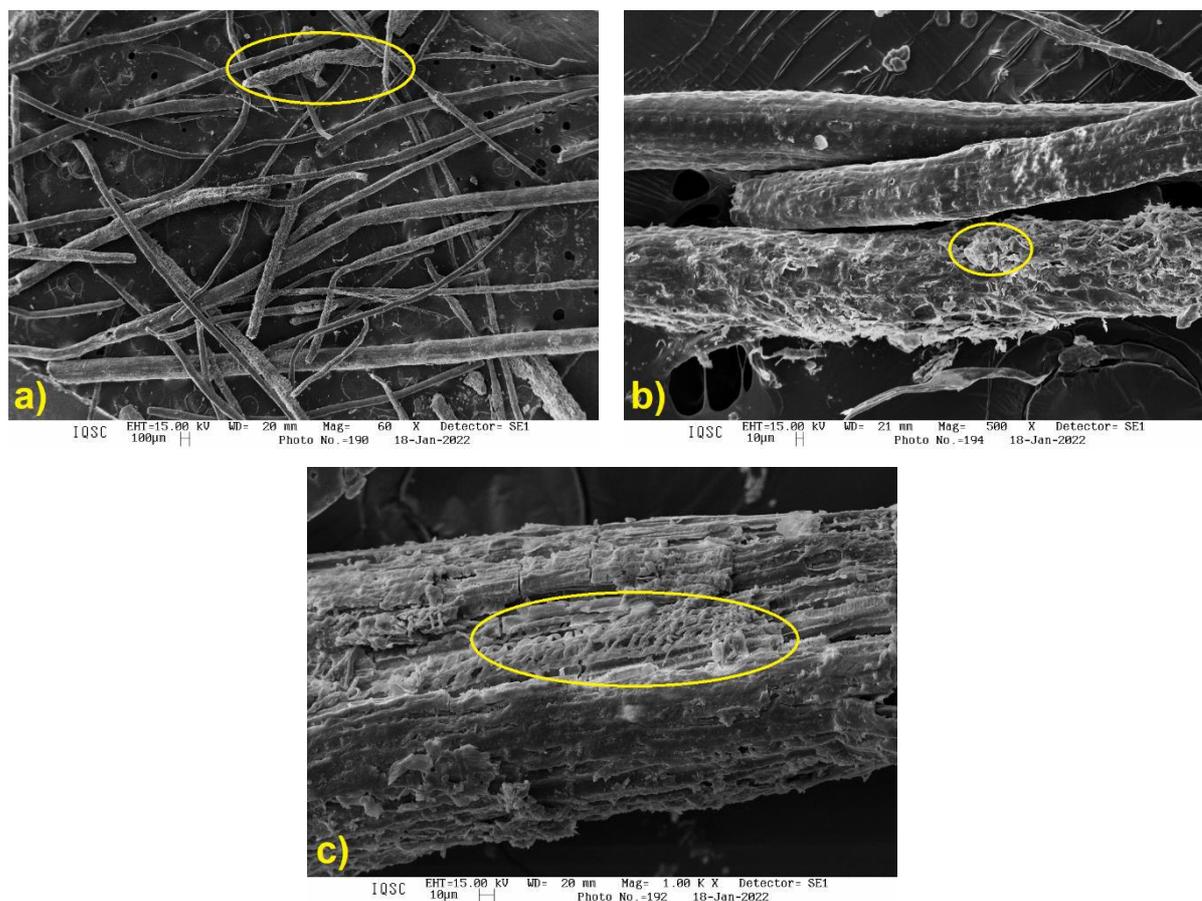
(50%CC:50%EP, 25%CC:75%EP e 100%EP) o que é interessante e favorável, pois, este fator está diretamente ligado na avaliação do potencial energético e na redução de resíduos gerados na decomposição térmica nos processos de termoconversão (SANTANA JUNIOR *et al.*, 2020). Além disso, observou-se que as amostras de 100%CC cascas apresentaram o menor teor de cinzas ($0,91 \pm 0,03\%$) em relação às escamas de peixes ($25,01 \pm 0,46\%$). O elevado teor de cinzas influencia no processo de combustão e na maioria das vezes são depositados na parte inferior de reatores termoquímicos, ocasionando entupimento (SILVA, 2022). Os teores de cinzas são pequenos quando comparados com outros resíduos sólidos urbanos, bem como o lodo de esgoto, que possui teor de cinzas da ordem de 43,15% (NOZELA *et al.*, 2018). Este comportamento pode ser possivelmente, explicado pela remoção de materiais voláteis durante a devolatilização, proporcionando um maior valor da fração proporcional de elementos minerais (não devolatilizados) na distribuição das escamas de peixes (SILVA, 2022).

Baixos teores de carbono fixo foram encontrados para as cinco amostras (5,97; 5,35; 6,34; 6,53; 6,71%) o que está diretamente relacionado com a redução do poder calorífico, pois o aumento desse percentual melhora a qualidade da combustão, levando à queima mais prolongada da biomassa (Rusch *et al.*, 2021). O carbono fixo em torno de 7% encontra-se na faixa citada por alguns autores (CRUZ, 2015; GARCIA *et al.*, 2012); o qual é um material combustível (biocarvão) que permanece após a remoção de umidade e materiais voláteis (CRUZ, 2015). No entanto os processos de carbonização ou torrefação são capazes de elevar os valores de carbono fixo das biomassas (KLUSKA; OCHNIO; KARDAŚ, 2020).

6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura obteve-se as imagens que caracterizam às amostras quanto à morfologia e os aspectos superficiais das mesmas, sejam estas puras - cascas de coco verde (100%CC) e escamas de peixes (100%EP) e blendas, nas proporções: 75%EP:25%CC, 50%EP:50%CC e 25%EP:75%CC. A Figura 13 (a-c) mostra as imagens das amostras de cascas de coco verde puras nas ampliações de 60, 500 e 1000 vezes, respectivamente.

Figura 13 - Micrográficos de MEV para as amostras de 100% cascas de coco verde *in natura* com magnitudes de: a) 60, b) 500 e c) 1000 vezes.

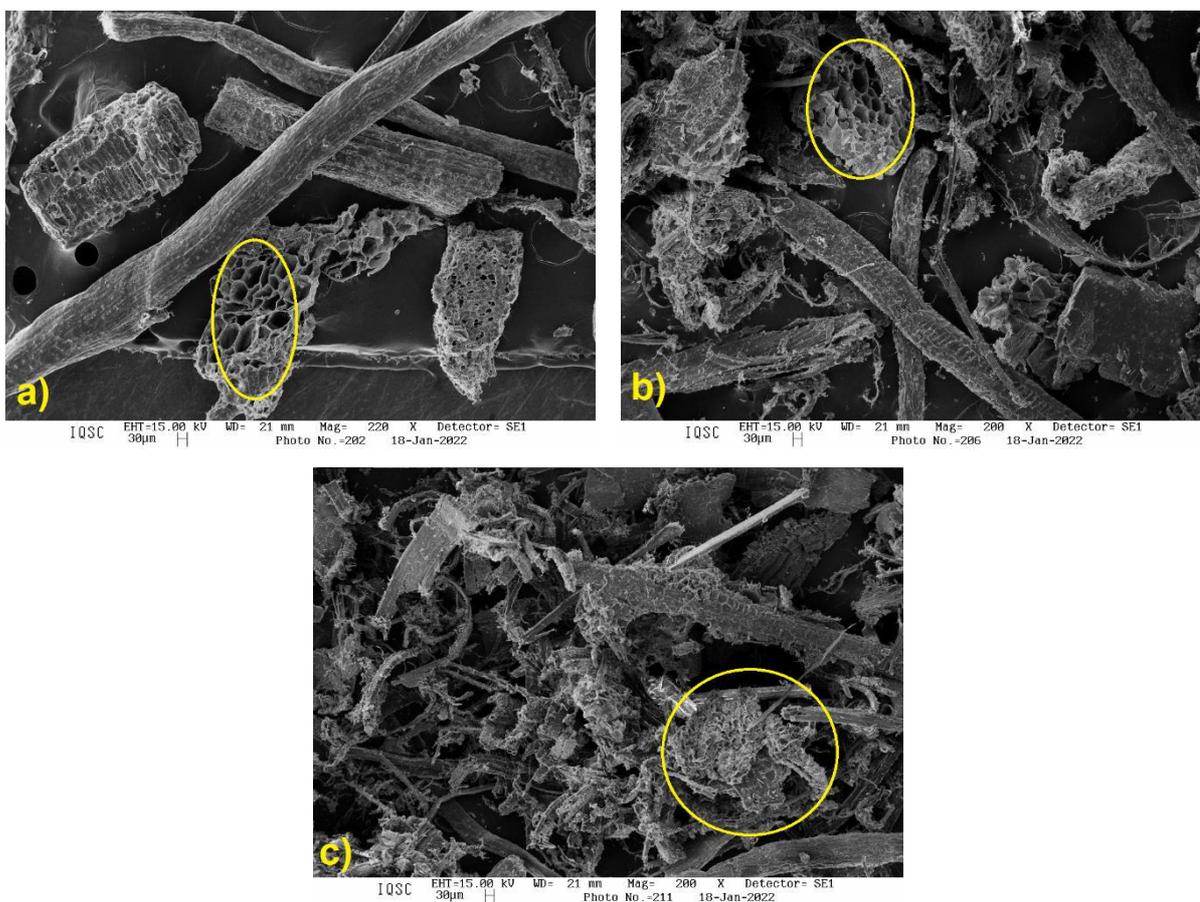


Fonte: O Autor (2022).

A Figura 13-b e 13-c (100%CC) apresenta resultados semelhantes aos obtidos por Teixeira (2020), que ao analisar as imagens de MEV de cascas de coco verde *in natura* para a obtenção e caracterização de uma fonte energética, notou uma superfície ligeiramente irregular, com uma aparente dispersão da estrutura fibrosa do material puro e uma maior exposição da estrutura porosa da amostra analisada. Nesse sentido, o autor afirma que essa formação sobre a superfície da amostra pode estar baseada na intensa eliminação de materiais voláteis e gases condensáveis e não-condensáveis durante as análises de degradação térmica, situação está possivelmente atribuída também à presença de compostos de base vegetal, que podem ocasionar uma degradação ou condição particular conferida à amostra (TEIXEIRA, 2020). Adicionalmente, convém mencionar que a fragmentação (13-a) e o aspecto rugoso apresentados para essas amostras, possivelmente, foram uma consequência do processo de moagem durante a etapa de preparação destas (CRUZ,

2015). A Figura 14 (a-c) apresenta as imagens das blendas (75%CC:25%EP, 50%CC:50%EP e 25%CC:75%EP) nas ampliações de 60, 200 e 250 vezes, respectivamente.

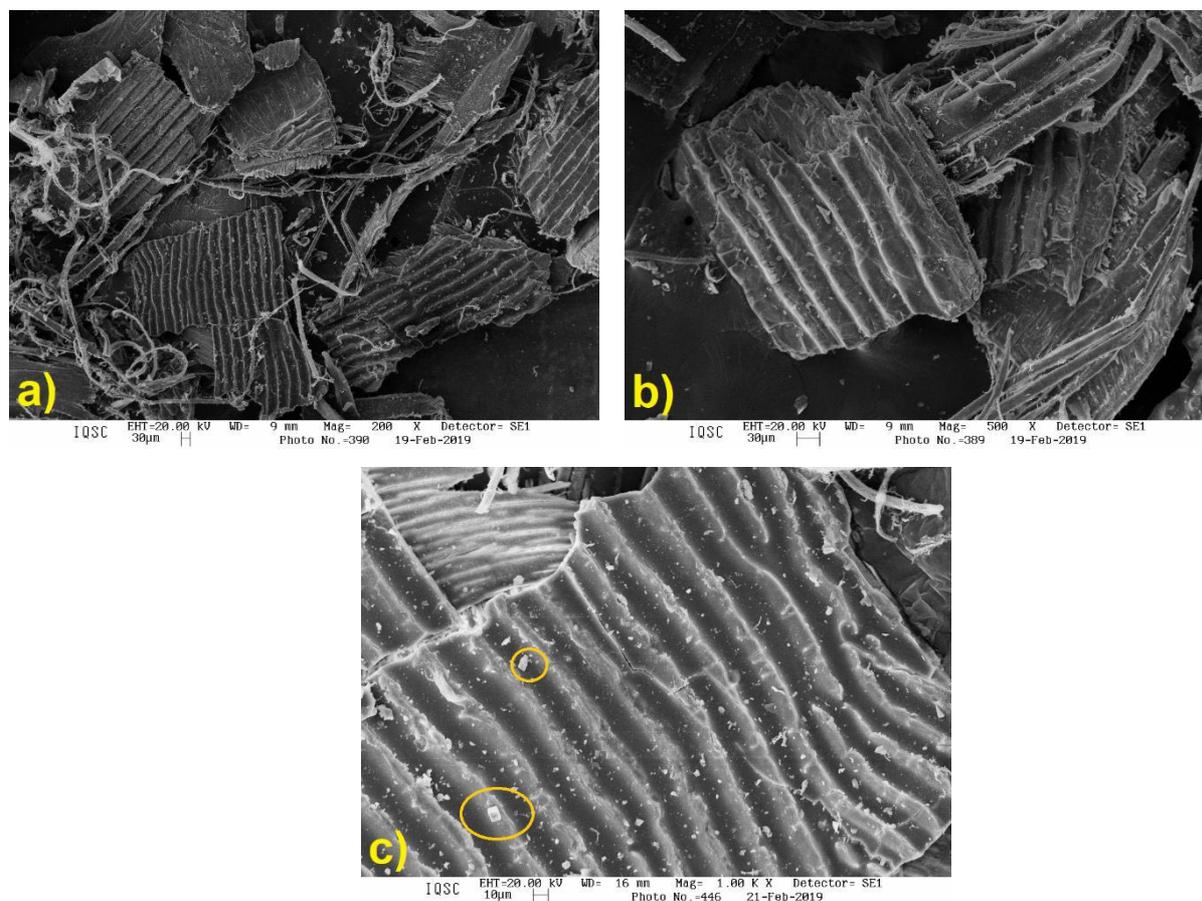
Figura 14 - Micrografias de MEV para as misturas de cascas de coco verde e escamas de peixes: a) 75%CC:25%EP (220x), b) 50%CC:50%EP (200x) e c) 25%CC:75%EP (250x).



Fonte: O Autor (2022).

A Figura 14 (a-c) mostra as imagens de MEV para as blendas de cascas de coco verde e escamas de peixes nas proporções supramencionadas, que apresentaram um aspecto quebradiço com formato cilíndrico. Ademais, foi possível identificar por meio da ampliação fornecidas a homogeneidade dos materiais, proporcionados por substâncias como o colágeno e hidroxiapatita, presente nas escamas de peixes (SILVA *et al.*, 2019). As imagens das amostras puras de escamas de peixes são apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Micrografias de MEV para as amostras de escamas de peixes *in natura* (100%EP), com magnitudes de: a) 200; b) 500 e c) 1000 vezes.



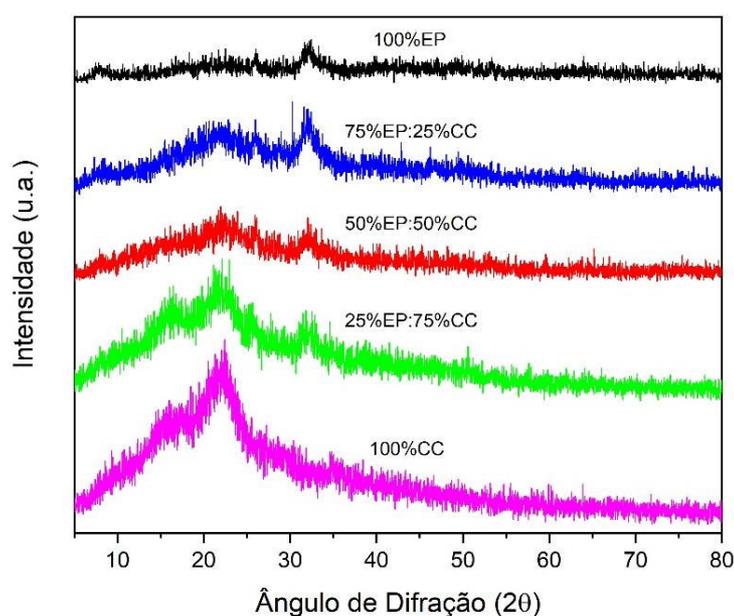
Fonte: SILVA (2019).

A partir da análise de MEV das escamas de peixe *in natura* foi possível observar um arranjo estrutural característico da presença de hidroxiapatita, material também encontrado por autores como Araújo (2022), o qual realizou um estudo a respeito da caracterização de hidroxiapatita a partir de resíduos de espinhas da espécie tambaqui (*Colossoma macropomum*). A referida substância apresentou dimensões pequenas e aglomeradas, com a presença de algumas irregularidades na superfície da amostra, exibindo uma espécie de nanoestrutura porosa (GOMES, 2007). Ademais, o referido material orgânico observado é composto estruturalmente por poros, que o torna um importante cerâmico com grande relevância para o uso como biomaterial, principalmente, baseado em características como a biocompatibilidade entre outras (LOPES, 2015).

6.3 Difração de Raios-X (DRX)

A fim de investigar a estrutura cristalográfica das biomassas deste estudo, empregou-se a Difração de Raios-X (DRX), como a identificação do índice de cristalinidade (IC) das amostras, conforme apresentado na Figura 16. Este procedimento consiste em uma ferramenta hábil e útil na compreensão de como a estrutura da biomassa está configurada e como esta pode sofrer a influência dos processos termoquímicos (DA SILVA, 2019). As amostras de 100%CC; 75%CC:25%EP; 50%CC:50%EP; 25%CC:75%EP e 100%EP apresentaram índices de cristalinidade (equação 7) da ordem de 20,13; 18,07; 15,32; 13,04 e 10,09%, respectivamente.

Figura 16 - Difratoformas de Raios-X das amostras de escamas de peixes, cascas de coco e as respectivas blendas.



Fonte: O Autor (2022).

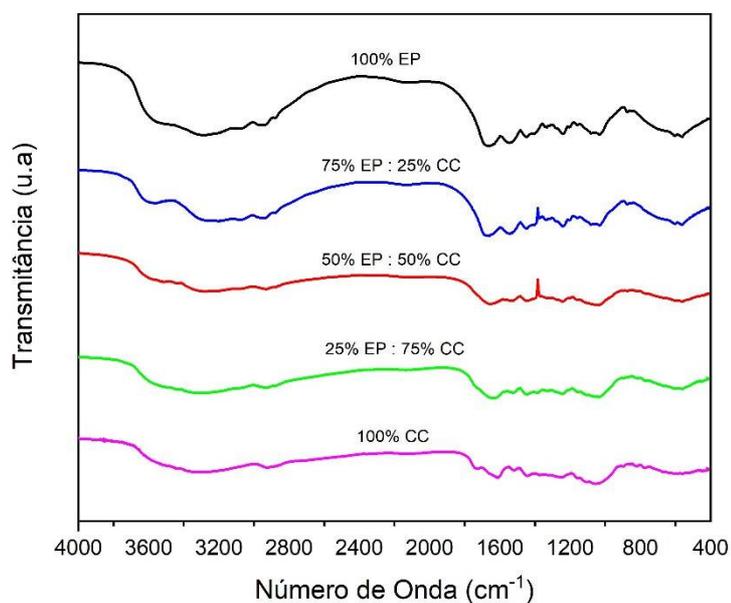
Os valores de cristalinidade obtidos para as cinco amostras são inferiores quando comparadas com outras biomassas estudadas por outros autores, por exemplo, a semente de tucumã (IC = 57,4%), o bagaço da cana-de-açúcar (IC = 64,8%) (CRUZ *et al.*, 2018) e o caule da mandioca (IC = 60,2%) (CRUZ *et al.*, 2021).

Os baixos valores de cristalinidade observados para as amostras *in natura* e blendas indicaram que estas são majoritariamente amorfas, e tal característica em polímeros é favorável aos processos de conversão termoquímica, pois, ajuda a manter a reatividade da chama, favorecendo a queima das referidas amostras (RODRIGUES, 2018).

6.4 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A partir dos espectrômetros de infravermelho apresentados na Figura 17, foram identificados os principais grupos funcionais presentes nas amostras, e estes estão exibidos na Tabela 2. Os espectros de infravermelho das amostras demonstraram absorções semelhantes, porém, com algumas variações nas intensidades.

Figura 17 - FTIR das amostras puras (cascas de coco e escamas de peixes) e das blendas destas nas diferentes proporções estudadas.



Fonte: O Autor (2022).

Os picos de absorção na região entre 3300 e 3480 cm^{-1} correspondem à frequência de estiramento NH. Normalmente, essas vibrações acontecem em faixas entre 3400 e 3440 cm^{-1} , mas, possivelmente, devido à ligação de hidrogênio com um peptídeo, acabou ocorrendo um deslocamento para menores valores de bandas como 3300 cm^{-1} (BHAGWAT e DANDGE, 2016). As bandas de absorção localizadas por

volta de 3327 cm^{-1} são atribuídas às ligações OH (SANTOS, 2008). A banda entre 2920 e 2950 cm^{-1} foi detectada com mais intensidade nas amostras de 100%EP e 75%EP:25%CC, a qual corresponde à presença da ramificação alifática do hidrocarboneto C-H (ZHU *et al.*, 2008). Os picos encontrados em 1737, 1658 e 1612 cm^{-1} são apresentados isoladamente em ordem, representando as ligações duplas de C=O de aldeídos (100%CC), C=C (100%EP) e C=O (100%CC), respectivamente (STUART, 2004) e tais compostos foram identificados para todas as proporções das misturas.

A região que abrange os picos de 1247, 1160 e 1037 cm^{-1} corresponde à ligação C-O dos grupos carbonatos de ácido carboxílico, de ésteres e éteres, encontrados nas amostras de 100%CC., entretanto, o pico em torno de 1236 cm^{-1} somente foi encontrado na amostra de 100%EP e pode corresponder à ligação C-N de compostos alifáticos (SILVA *et al.*, 2019).

A Tabela 3 apresenta os principais grupos funcionais das amostras estudadas, em função dos comprimentos de ondas obtidos da análise de FTIR.

Tabela 3 – Grupos funcionais das amostras de cascas de coco, escamas de peixes e as respectivas blendas.

Grupos Funcionais	Comprimentos de Onda (cm^{-1})				
	100%CC	75%CC:25%EP	50%CC:50%EP	25%CC:75%EP	100%EP
NH	3305	3307	3311	3312	3309
OH	3327	3329	3326	3331	3330
C-H	2922	2941	2945	2950	2962
C=O	1737	1739	1740	1741	1742
C=C	1658	1657	1659	1660	1670
C-O	1247	1245	1244	1248	1250
C-N	1160	1162	1161	1158	1157

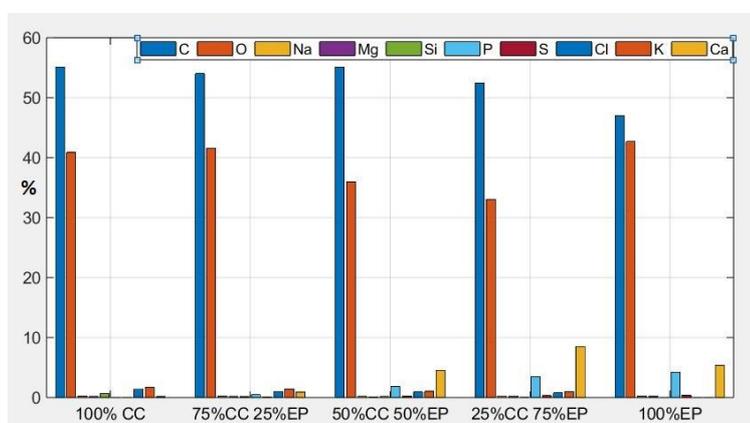
Fonte: O Autor (2022)

Os hidrocarbonetos e compostos orgânicos detectados nas amostras foram confirmados por meio da Análise Elementar, que detecta as quantidades de carbono, hidrogênio e oxigênio, os quais garantem às biomassas estudadas um alto potencial energético para aplicação como biocombustível sólido, podendo ser obtido em processos de conversão termoquímicos.

6.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED)

Na Figura 18, tem-se os dados das amostras em questão analisados por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED), bem como os valores médios percentuais na quantificação para os diferentes compostos. Os valores obtidos neste método apresentaram uma predominância de carbono e oxigênio para as cinco proporções amostrais, afirmando os resultados apresentados na Análise Elementar.

Figura 18 - Componentes presentes nas amostras de cascas de coco e escamas de peixes in natura e nas respectivas misturas obtidos por EED em termos percentuais.



Fonte: O autor (2022).

A análise identificou a presença de alguns metais do grupo dos alcalinos e alcalinos terrosos, por exemplo, sódio (Na), magnésio (Mg) e cálcio (Ca), os quais são elementos prejudiciais ao processo de combustão, quando participam da formação de óxidos, hidróxidos e carbonatos em processos térmicos (CRUZ, 2015). Todavia, tais compostos apresentaram níveis inferiores e aceitáveis, comparados aos demais elementos evidenciados, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de EED, dos principais elementos presentes nas amostras avaliadas.

Elementos (%)	100%CC	75%CC:25%EP	50%CC:50%EP	25%CC:75%EP	100%EP
C	55,13±1,02	54,67±0,61	55,05±1,21	52,46±2,80	47,01±3,93
O	40,88±0,89	40,23±1,12	35,95±2,72	33,07±2,14	42,67±2,76
Na	0,21±0,06	0,22±0,01	0,18±0,06	0,18±0,03	0,23±0,05
Mg	0,16±0,03	0,19±0,03	0,12±0,06	0,18±0,02	0,20±0,06
Si	0,64±0,27	0,21±0,10	0,16±0,05	0,02±0,04	n.d.
P	n.d.	0,51±0,08	1,82±0,61	3,49±1,43	4,24±0,89
Al	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,12±0,02
S	n.d.	0,11±0,05	0,24±0,11	0,33±0,05	0,36±0,01
Cl	1,34±0,29	1,22±0,18	0,92±0,26	0,78±0,16	n.d.
K	1,68±0,26	1,58±0,14	1,03±0,35	0,97±0,29	n.d.
Ca	0,15±0,08	1,07±0,23	4,53±1,68	8,51±3,92	5,36±1,48

n.d.: não detectado ou abaixo do limite de detecção do equipamento.

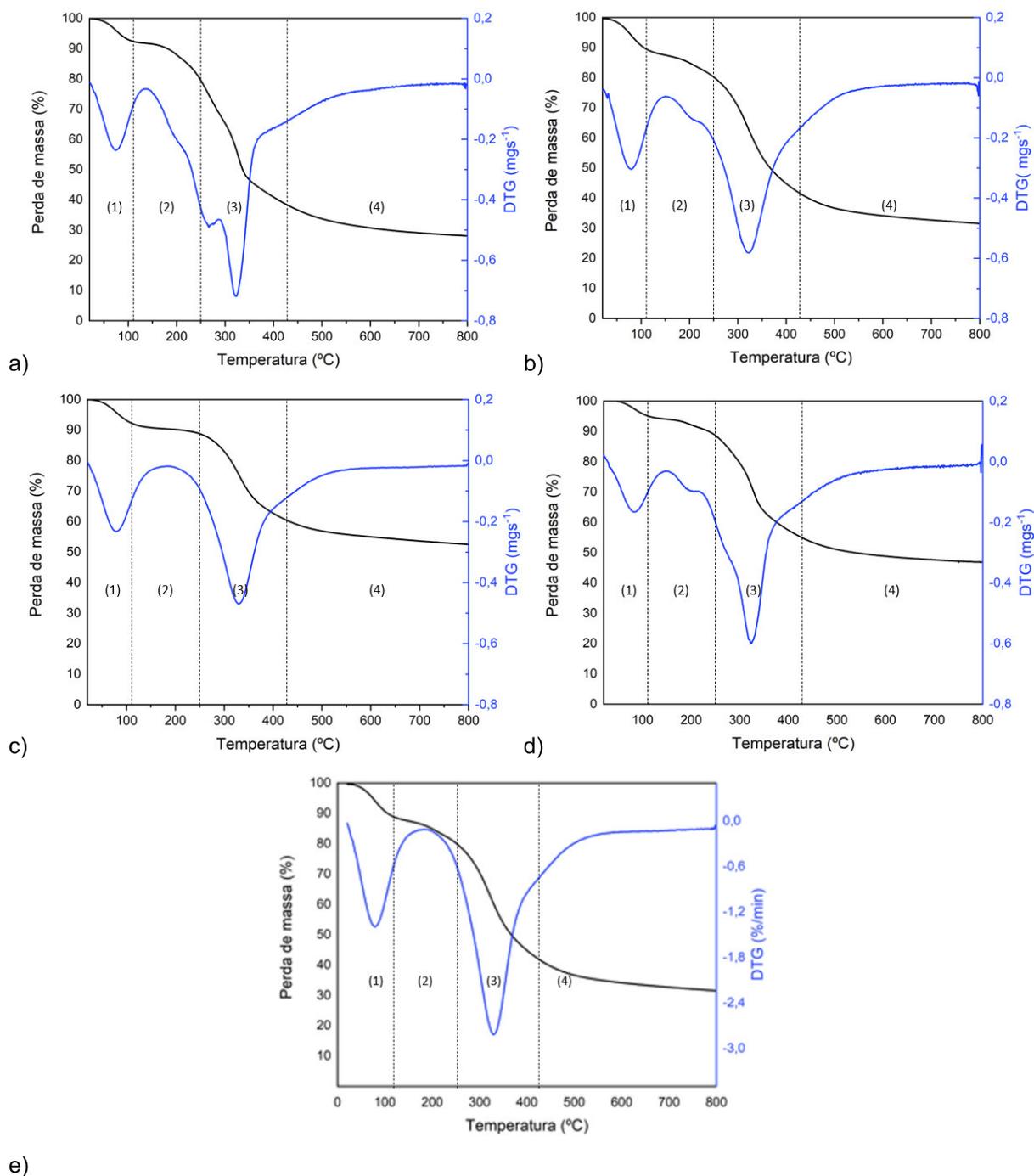
Fonte: O autor (2022).

É notório relatar que o teor de enxofre foi mais evidenciado neste método, quando comparado com a análise elementar. Contudo, a quantidade percentual deste elemento segue se assimilando aos valores encontrados por outros autores, por exemplo, o teor de enxofre de 0,12% encontrado por Da Silva *et al.* (2021), em um material lignocelulósico (podas urbanas – composta por folhas, caule e uma mistura 50% folhas + 50% caule). Ademais, é válido ressaltar que os elementos traços ou oligoelementos detectados apresentaram valores próximos de 1,0%, sendo acrescidos à medida que o percentual de escamas de peixes foi incorporado às amostras.

6.6 Análise Térmica (TG/DTG e DSC)

Este trabalho empregou a Termogravimetria (TG), Derivada Termogravimétrica (DTG) e *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) - em tradução livre, Calorimetria Exploratória Diferencial, para avaliar o comportamento térmico das cascas de coco verde, escamas de peixes e blendas, a fim de melhor compreender o mecanismo físico de degradação térmica das referidas amostras. As curvas resultantes para a análise térmica simultânea das diferentes biomassas estão apresentadas na Figura 19 (a-e).

Figura 19 - Curvas TG/DTG das amostras: a) cascas de coco (100%CC); b) 75%CC:25%EP; c) 50%CC:50%EP; d) 25%CC:75%EP e) escamas de peixes (100%EP), em atmosfera inerte (argônio), com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de gás de arraste de 100 mL min^{-1} .



Fonte: O Autor (2022).

Para a realização do estudo, as curvas TG/DTG foram divididas em quatro estágios de degradação térmica, que representam as inflexões das curvas, por meio

do método da separação de picos empregado por Cruz e Crnkovic (2016). Desse modo, detectou-se estas inflexões nas faixas de temperaturas compreendidas da temperatura ambiente $\approx 25-110^{\circ}\text{C}$ (estágio 1), $110-250^{\circ}\text{C}$ (estágio 2), $250-430^{\circ}\text{C}$ (estágio 3) e $430-800^{\circ}\text{C}$ (estágio 4).

Nesse sentido, para Yang *et al.* (2007), os compostos à base de hemicelulose, celulose e lignina presentes na maior parte das biomassas podem ser decompostos a $220-315^{\circ}\text{C}$, $315-400^{\circ}\text{C}$ e $160-900^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Todavia, fatores como a taxa de aquecimento, massa da amostra e transferência de calor fazem com que a temperatura varie, justificando a ocorrência dos estágios de oxidação das biomassas nas curvas TG/DTG, confirmando os resultados apresentados pelo autor supracitado (SILVA *et al.*, 2022).

Durante o processo de divisão dos estágios, têm-se na primeira faixa, a representação da liberação de umidade da biomassa, a qual apresentou uma perda de massa média para as cinco amostras da ordem de $7,02\pm 0,32\%$, ressaltando-se que a umidade não apresenta um poder energético para a conversão da biomassa, sendo a energia demandada para remover a umidade dissipada no processo de termoconversão (evento endotérmico). Desse modo, as amostras puras e blendas exibiram baixos teores de umidade ($< 10\%$), (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013).

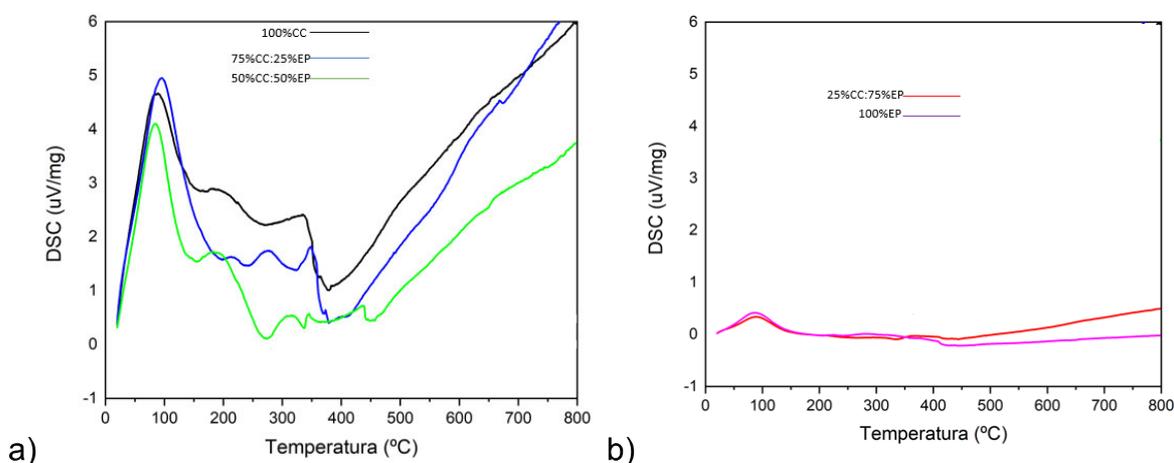
Para a segunda faixa delimitada, tem-se a ocorrência da degradação térmica dos materiais voláteis de base leve, bem como hidrogênio, oxigênio e monóxido de carbono, gerando perda de massa média na faixa de $12,98\pm 0,67\%$. Por sua vez, o terceiro estágio representa a oxidação dos materiais voláteis de elevada resistência térmica, gerando uma perda de massa média de $45,32\pm 0,37\%$ (CAILLAT; VAKKILAINEN, 2013). Ademais, as segunda e terceira etapas referem-se também à degradação térmica de hemicelulose e celulose juntas, denominada de holocelulose e evidenciada pela presença de um “ombro” em torno de $310-315^{\circ}\text{C}$ (CRUZ, 2015). Enquanto, que no último evento definido, ocorre a decomposição térmica da lignina residual (ISLAM *et al.*, 2018).

O último estágio também exprime a ocorrência da decomposição do carbono fixo, composto este de grande importância na formação de componentes com um elevado teor energético (TRIPATHI, 2015). Em referência ao carbono fixo resultante do processo de pirólise, por exemplo, este permanece remanescente no biocarvão após a etapa de devolatilização. É interessante destacar, que o restante do carbono

presente nas biomassas foi liberado na forma de materiais voláteis (condensáveis e não-condensáveis), durante a formação dos principais compostos à base de carbono produzidos na combustão, como o monóxido (CO) e dióxido de carbono (CO₂) (SARKAR, 2015).

Ao final das análises das curvas termogravimétricas, as amostras de cascas de coco verde, escamas de peixes e as respectivas blendas apresentaram perdas de massa média significativa em relação ao valor inicial das mesmas, isto é, da ordem de 40,0%, e são conhecidas como resíduos (não se pode/deve falar em cinzas como no processo performed em atmosfera oxidante). Tal quantificação já era esperada, pois, em atmosfera inerte não ocorre a queima completa das amostras, havendo somente a evaporação da umidade e eliminação de materiais voláteis, permanecendo nestas somente o carbono fixo (DA SILVA *et al.*, 2021).

Figura 20 - Curvas DSC para a) cascas de coco de verde (100%CC) e blendas (75%CC:25%EP e 50%CC:50%EP), e b) 25%CC:75%EP e 100%EP em atmosfera inerte (argônio), com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de gás de arraste de 100 mL min⁻¹.



Fonte: O autor (2022)

As curvas DSC apresentadas na Figura 20a mostraram que as amostras de 100%CC; 75%CC:25%EP e 50%CC:50%EP tiveram processos de termoconversão bastante semelhantes. No início, houve um aumento no ganho de calor decorrente da perda de umidade (endotérmico) para as amostras em torno de 100 a 120 °C. Em seguida, ocorreu duas reações exotérmicas (liberação de calor) complexas, a primeira na faixa de 300 a 350 °C e a segunda próximo a 400 °C, para as três amostras supracitadas.

As amostras de 25%CC:75%EP e 100%EP exibiram curvas semelhantes entre si (Figura 20b), porém, bem diferentes das demais amostras, incluindo valores distintos para o primeiro, segundo e terceiro estágios de termoconversão e temperaturas nas faixas de 90, 250 e 350 °C, respectivamente, como mostrado na Figura 20b.

7 CONCLUSÕES

O processo de pirólise, com foco na utilização de diferentes biomassas, é tido como um dos mais adequados à proposta socioambiental, sendo apresentado como uma sugestão à aplicabilidade destas fontes na geração de energia limpa e renovável. Desse modo, este estudo avaliou as propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais das amostras puras (cascas de coco verde e escamas de peixes) e misturas destas, com o intuito de posterior utilização em processos termoquímicos para a produção de energia térmica. Os processos apresentados foram realizados com base em estudos literários e experimentais, com a demonstração de um método de destino adequado para uma parcela dos resíduos sólidos na região litorânea da capital maranhense.

Por meio das Análises Elementar (AE) e Imediata (AI), identificou-se altos teores de carbono e oxigênio em todas as amostras puras e misturas, além de proporções de hidrogênio e nitrogênio aceitáveis, bem como, teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas para algumas amostras. Notou-se pelas imagens MEV, que as amostras apresentaram um aspecto rugoso e com fibras soltas ao longo da superfície destas.

Na análise térmica (curvas TG/DTG e DSC), identificou-se a perda de massa dos principais componentes das amostras puras e blendas. Um dos resultados observados foi o baixo teor de umidade, o que é uma vantagem para a produção de biocombustível, mas em contrapartida, apresenta um determinado teor de resíduos não degradados termicamente, contendo diversos elementos metálicos e inorgânicos.

O estudo realizado demonstrou o potencial energético contido em duas fontes residuais do Estado do Maranhão, como possíveis alternativas energéticas renováveis. Assim, espera-se que as cascas de coco e escamas de peixes possam ser utilizadas eficazmente em processos de termoconversão, apresentando um poder calorífico satisfatório e com uma emissão ínfima de gases poluentes. Por fim, que a pesquisa desenvolvida seja uma ferramenta de reflexão socioambiental, por meio da pesquisa científica e educação ambiental, com a máxima finalidade da promoção do desenvolvimento tecnológico, científico e a colaboração entre as comunidades locais, Universidades e empresas de alta demanda energética.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos fatores que envolvem o estudo do potencial energético das blendas, propõem-se algumas sugestões para trabalhos futuros e/ou alternativas de aprimoramento desta análise.

- As misturas provenientes de cascas de coco verde e escamas de peixe apresentaram características físico-químicas e térmicas diferenciáveis e uma alternativa para aplicar o uso destas como biocombustível consiste em uma avaliação dos resíduos sob variados fluxos de gases de arrasto e atmosferas dinâmicas;
- As cascas de coco e escamas não são os únicos resíduos sólidos característicos da região litorânea do Brasil, uma vez que existem outros despejos tais como cascas de frutas típicas da região, restos de animais e sementes/caroços de diferentes frutos provenientes da produção alimentícia, logo, uma forma de destinar estes resíduos seria a termoconversão com uma mistura destes (blend) com a aplicação da metodologia apresentada neste trabalho.
- Para a aplicabilidade da tecnologia de blendas, assim como de variadas alternativas energéticas renováveis, carece de uma política governamental que estimule a instalação de pequenas usinas bioelétricas regionais, sendo uma sugestão para trabalhos futuros o aprimoramento de tal realidade na produção energética brasileira.
- Realizar a pirólise dos materiais estudadas ou simulação dos processos termoquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SALEM, S. M. et al. **A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)**. Journal of Environmental Management, [s. l.], v. 197, p. 177–198, 2017.

BARCELOS, Kamilla Malverdi. **Análise do potencial do leito de jorro como reator para pirólise da casca de coco: estudo experimental e simulação via CFD**. 2016.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory**. [S.l.]: Elsevier Inc, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.

ARAÚJO, Carla Suellem Sousa et al. **Preparação e caracterização de hidroxiapatita a partir de resíduos de espinhas do Tambaqui (*Colossoma macropomum*) para remoção de poluente orgânico**. 2022. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Oeste do Pará.

Batista, V. S.; Chaves, M. P. S. R. C.; Faria Júnior, H.; Oliveira, M. F. G.; Silva, A. J. I. & Bandeira, C. F. **Caracterização socioeconômica da atividade pesqueira e da estrutura de comercialização do pescado na calha Solimões-Amazonas**. In: Petreire JR., M. & Peixer, J. 2007.

BHAGWAT, Prashant K.; DANDGE, Padma B. Isolamento, caracterização e aplicações valiosas do colágeno de escama de peixe na indústria alimentícia e agrícola. **Biocatálise e Biotecnologia Agrícola**, v. 7, p. 234-240, 2016.

Braz, C.E.M., Crnkovic, P.M., 2014. **Physical-chemical characterization of biomass samples for application in pyrolysis process**. Chemical Engineering Transactions 37, 523-528.

BRAINER, M. S. de C. P.; XIMENES, L. F. **Produção de coco: – soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 5, n. 127, ago. 2020.

BURIGO, André Campos; PORTO, Marcelo Firpo. **Agenda 2030, saúde e sistemas alimentares em tempos de sindemia: da vulnerabilização à transformação necessária.** *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 26, p. 4411-4424, 2021. See More.

CABRAL, Mirelle Márcio Santos et al. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.

CARVALHO, Walter et al. **Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira.** *Química Nova*, v. 32, p. 2191-2195, 2009.

CAILLAT, S.; VAKKILAINEN, E. Large-scale biomass combustion plants: an overview. **Biomass combustion science, technology and engineering**, p. 189-224, 2013.

COSTA, M. L. **Análise Térmica na Caracterização de Materiais.** Palestra realizada na CBRATEC 2016 – SP – Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/>> acessado em: <29 de Outubro de 2022>.

CORRADINI, E. et al. **Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde.** *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 31, n. 3, p.837-846, 2009.

Cortez, L.A.B., Lora, E.E.S., Gomez, E.O., 2008. **Biomassa para Energia.** Unicamp. Couto, L., Müller, M. D., Silva Júnior, A. G., & Conde, L. J. **Produção de pellets de madeira: o caso da Bio-energy no Espírito Santo.** *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 1, p. 45-52, 2004.

Cruz, G., 2015. **Características físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e a correlação entre suas emissões e os resíduos gerados sob diferentes condições atmosféricas em um forno tubular de queda livre (DTF).** Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 273 p.

DA SILVA, Julie Brenda Santos et al. **Investigação de resíduos de podas urbanas como biocombustíveis e possível utilização em sistemas térmicos.** Revista Brasileira de Desenvolvimento, v. 7, n. 3, pág. 24730-24750, 2021.

DA SILVA, Thayná Teles; MULDER, Alessandra Pinheiro; SANTANA, Isabelle. **Coqueiro (Cocos nucifera L.) e produtos alimentícios derivados: Uma revisão sobre aspectos de produção, tecnológicos e nutricionais.** Revista Tecnologia de Alimentos: Tópicos Físicos, Químicos e Biológicos, v. 2, p. 80-101, 2021.

DE CARVALHO, Allana Souza; BUENO, Samira Guissoni; DA SILVA, Aparecida de Fátima Andrade. **Concepções dos estudantes sobre o conceito de ligação química.** 2009.

DE MORAIS, S. A. L., do Nascimento, E. A., de Melo, D. C. **Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.** Revista Árvore, 29 (3), 461-470, 2005.

DE SOUSA T. A., Habibe, A. F., & Mulinari, D. R. **Caracterização das fibras da palmeira e do resíduo de fundição para produção de briquetes.** Cadernos UniFOA, v. 7, n. 1 (Esp.), p. 61-67, 2012.

DIAS, JMC de S. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.** 2012.

DIAS, Najara Barros et al. **Aproveitamento da casca de coco verde para uso energético.** Brazilian Journal of Production Engineering-BJPE, p. 179-195, 2019.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **(Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura) Crops and livestock products.**

FERNANDEZ, B. O., Gonçalves, B. F., Pereira, A. C. C., Hansted, A. L. S., Pádua, F. A., Da Róz, A. L., & Yamaji, F. M. **Características mecânicas e energéticas de**

briquetes produzidos a partir de diferentes tipos de biomassa. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, p. 29-38, 2017.

Fontes, H.R. & Ferreira, J.M.S. (2006). **A cultura do coqueiro.** (101 p.). Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica.

GARCÍA, R. et al. **Characterization of Spanish biomass wastes for energy use.** Bioresource Technology, volume 13, p. 249 – 258, 2012.

GOMES, J. F. P; GRANADEIRO, C.C; SILVA, M.A; HOYOS, M. **Optimização da reacção de síntese de hidroxiapatita por precipitação aquosa.** Ciência e tecnologia dos materiais, v. 19, n. 3, p. 75- 82, 2007.

GUIMARÃES, Maria Helena Teixeira. **Aproveitamento do resíduo na indústria de água de coco para a produção do pó e da fibra do coco verde.** 2017. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

HILL, J. O. (Ed.), For Better Thermal Analysis and Calorimetry, 3rd ed. **International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)**, London, UK, 1991.

HUANG, C. Y. et al. Isolation and characterization of fish scale collagen from tilapia (*Oreochromis sp.*) by a novel extrusion-hydro-extraction process. **Food Chemistry**, v. 190, p. 997–1006, 2016.

Huber, L., & Gajdon, GK. **Inteligência técnica em animais: o modelo kea.** Cognição animal, v. 9, n. 4, pág. 295-305, 2006.

IBRAHIM, H.; HEBRIYAH, R. **Fundamentals of torrefaction of biomass and its environmental impacts.** University of Leeds, 2014.

ISLAM, Md Rashedul et al. Hand gesture feature extraction using deep convolutional neural network for recognizing American sign language. In: **2018 4th International Conference on Frontiers of Signal Processing (ICFSP)**. IEEE, 2018. p. 115-119.

JAYARAMAN, K. *et al.* **Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gasification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 132, p. 225–236, 2018.
Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., Wagenknecht W., **Comprehensive Cellulose Chemistry**, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

KLUSKA, Jacek; OCHNIO, Mateusz; KARDAŚ, Dariusz. **Carbonization of corncobs for the preparation of barbecue charcoal and combustion characteristics of corncob char**. Waste Management, v. 105, p. 560-565, 2020.

Lever, Peter Haines, Jean Rouquerol, Edward L. Charsley, Paul Van Eckerem and Donald J. Burlett. **ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)**.

LOPES, J. R.; OLIVEIRA, J. A. C; ESTEVES, A. A. **Síntese e caracterização de pós de hidroxiapatita [CA₁₀(PO₄)₆(OH)₂] obtidas a partir do processo sol-gel**. Revista Foco, v.6, n.8, 2015.

MARAFON, A. C., *et al.* **Uso da biomassa para a geração de energia**. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Aracaju, Brasil, 2016.

MARCOS MARTÍN, F. *et al.* **Caracterización energética de la biomasa de chopo (Populus x euramericana I-214) en turnos muy cortos**. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, 2006.

MARTINS, C. R.; JESUS JR, L. A. **Produção de coco no Estado de Sergipe frente à expansão da cultura do coco no Nordeste e Brasil**. In: XXII Congresso Brasileiro de Fruticultura, 2012. Bento Gonçalves (RS).

MELO C.E., Ropke, C.P., 2004. **Alimentação e distribuição de piaus (Pisces anastomidae) na Planície do Bananal, Mato Grosso, Brasil.** Revista Brasileira de Zoologia 21, 51-56.

MORBECK, F. L. **Caracterização do mesocarpo de coco verde e sua aplicação como compósito.** 2017.

MOTA, José Carlos *et al.* **Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual.** Águas Subterrâneas, 2009.

NARITA, Cesar Yuji. **Carvões ativados a partir de resíduo de coco verde por diferentes ativadores: obtenção, caracterização e aplicações.** 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NBR 8633, 1984. **Carvão vegetal – Determinação do Poder Calorífico.**

NOZELA, W.C., BRAZ, C.E.M., Almeida, S. *et al.* Kinetic Study of the energetic reuse from torrieffied sewage slugde and urban pruning blends. J Therm Anal Calorim (2018) 131: 765.

PEREIRA, T. J. F.; FERREIRA, L. K. S.; EVERTON, F. A.; FRAZÃO, F. B.; LIMA, M. F.V. Comercialização de pescado no Portinho em São Luís, estado do Maranhão, Brasil: Uma abordagem socioeconômica dos trabalhadores. **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, v. 5, n. 3, p. 1-8, 2010.

PETRICOSKI, Silvia Maccari *et al.* **Briquettes produced with a mixture of urban pruning waste, glycerin and cassava processing residue.** J. Agric. Sci, v. 12, p. 158-169, 2020.

PRADANOV, C. C.; DE FREITAS, E. C.; **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico.** 2ª edição. Novo Hamburgo: Feevale – Rio Grande do Sul, 2013.

PROTÁSIO, T. P. *et al.* **Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal.** Pesquisa Florestal Brasileira, v. 31, n. 1, p. 113-122, 2011.

RASAM, Sajjad *et al.* Comportamento térmico, termodinâmico e cinético da copirólise de misturas binárias e ternárias de biomassa por meio de análise termogravimétrica. **Combustível**, v. 280, p. 118665, 2020.

RODRIGUES, Rodrigo de Faria. **Processos de hidrólise aplicados em biomassas distintas: cascas de arroz e microalgas para obtenção de açúcares redutores.** 2018. Dissertação de Mestrado.

ROSA, M.F.; BEZERRA, F.C.; ARAÚJO, F.B.S.; NORÕES, E.R.V. Utilização do pó da casca de coco verde na germinação de alface hidropônico. **Horticultura Brasileira**, v.19, n.2. p.294, 2001. Suplemento CD-ROM. Edição de Anais do 41º Congresso Brasileiro de Olericultura, Brasília, DF, julho, 2001.

RUEDA, S. M. G. **Pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (mestrado).** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química, 2010.

RUSCHEL, Carla Felippi Chiella *et al.* **Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel.** Química Nova, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014.

RUSCH, F.; MORAES, D. L.; CAMPOS, R. F. **Potencial de bambu para fins energéticos.** Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento, v. 9, n. 7, p. e40973537-e40973537, 2020.

RUSCH, Fernando *et al.* **Energy properties of bamboo biomass and mate co-products.** SN Applied Sciences, v. 3, n. 6, p. 1-8, 2021.

SANTOS, D. L. D. **Análise e dimensionamento de aterro sanitário para as cidades de Silvânia e Vianópolis.** 2019.

SANTANA JÚNIOR, Cláudio Carneiro. **Utilização de biomassas lignocelulósicas da Amazônia Legal para produção de bioprodutos em um contexto econômico e socioambiental.** 2020.

SANTOS, Elias de Barros et al. Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso. **Química Nova**, v. 32, p. 134-138, 2009.

SERRÃO, Alisson Caio Magalhães *et al.* **Análise do processo de pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart): Influência da temperatura no rendimento dos produtos de reação e nas propriedades físico-químicas do Bio-Óleo.** *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 2, p. 18200-18220, 2021.

SILVA, A. V. S.; TORQUATO, L. D. M.; CRUZ, G. **Potential application of fish scales as feedstock in thermochemical processes for the clean energy generation.** *Waste Management*. Vol. 100, p. 91-100, 2019.

SILVA, J. B. S. **Avaliação das propriedades físico-químicas e térmicas de resíduos de podas urbanas e utilização em sistemas termoquímicos com fins bioenergéticos.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

SILVA, J. B. S.; CRUZ, G. **Potencial energético dos resíduos de podas urbanas e reaproveitamento por meio da produção de biocombustíveis.** In: SANTANA, R. F.; ARAGÃO JÚNIOR, W. R.; EL-DEIR, S. G. (Orgs.). *Resíduos sólidos: desenvolvimento e sustentabilidade*. 1a ed. Recife: EDUFRPE, p. 393-405, 2020.

SOCKALINGAM, K.; ABDULLAH, HZ Extração e caracterização do biopolímero de gelatina de escamas de tilápia preta (*Oreochromis mossambicus*). In: *Anais do Congresso da AIP*. AIP Publishing LLC, 2015. p. 020053.

SOUZA, Antonio Carlos Freitas *et al.* **Piscicultura no estado do Maranhão: perspectivas para aceleração da produção de peixes nativos.** Scientia Plena, v. 18, n. 2, 2022.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications.** Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

TERRA. **Casca de coco verde pode ser utilizada na produção de adubo e outros materiais,** 2019. Disponível em: <<https://www.terra.com.br/noticias/dino/casca-de-coco-verde-pode-ser-utilizada-na-producao-de-adubo-e-outros-materiais,ae87dea839d749ee561d08287105f1a8s0ubq55n.html#:~:text=O%20pesquisador%20da%20Embrapa%20Agroind%C3%BAstria,rica%20em%20pot%C3%A1ssio%20e%20c%C3%A1lcio>>. Acesso em: 10 de dez. de 2022.

TEIXEIRA, Josoé da Luz. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde.** 2020.

Torquato, L. *et al.*, 2017. **New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: validation and application to different biomasses.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 128, 1-14.

TRIPATHI, Shweta; SARKAR, Sabyasachi. Influência de pontos de carbono solúvel em água no crescimento da planta de trigo. **Nanociência Aplicada**, v. 5, n. 5, pág. 609-616, 2015.

VIDOTTI, Rose Meire; LOPES, Ivã Guidini. Resíduos orgânicos gerados na piscicultura. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 1-6, 2016.

VOLOSHIN, Roman A.; RODIONOVA, Margarita V; ZHARMUKHAMEDOV, Sergey K.; NEJAT VEZIROGLU, T.; ALLAKHVERDIEV, Suleyman I. **Review: Biofuel production from plant and algal biomass** International. Journal of Hydrogen Energy, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.084.

XIMENES, Luciano Feijão. **Produção de pescado no Brasil e no Nordeste brasileiro**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, ano 5, n.150. jan. 2021. (Caderno Setorial ETENE, n.150).

XIMENES, L. J. F.; VIDAL, M. F. **Pescado no Brasil: produzir bem e vender melhor**. Caderno Setorial ETENE. Fortaleza: Banco do Nordeste, ano 3, n. 49, 2018, 25p.

Xu, F., Shi, Y., Wang, D., 2013. **X-Ray scattering studies of lignocellulosic biomass: a review**. Carbohydrate Polymers 94, 904-917.

YANG, Haiping et al. Características da pirólise de hemicelulose, celulose e lignina. **Combustível**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

ZANARDINI, Matheus Henrique *et al.* **Cinética da conversão térmica na pirólise de compósitos de polietileno/alumínio**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

ZAGO, Elio et al. **O processo de briquetagem como alternativa de sustentabilidade para as indústrias madeireiras do município de Aripuanã-MT**. Centro de Ensino 41 Superior dos Campos Gerais-CESCAGE, 2010. Disponível em: <http://www.faculdadespontagrossa.com.br/revistas/index.php/technoeng/article/viewFile/38/40>> Acesso em:12 jun.2019.

ZHANG, F. *et al.*, 2011. **Preparation and characterization of collagen from freshwater fish scales**. Food and Nutrition Sciences 2, 818-823.