



CARINE SETTER

**BIOMASSA RESIDUAL CAFEIEIRA COMO ALTERNATIVA
PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**LAVRAS – MG
2019**

CARINE SETTER

**BIOMASSA RESIDUAL CAFEIEIRA COMO ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. Tiago José Pires de Oliveira

Orientador

Dr. Carlos Henrique Ataíde

Coorientador

LAVRAS - MG

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Setter, Carine.

Biomassa residual cafeeira como alternativa para produção de
biocombustíveis / Carine Setter. - 2019.

125 p.

Orientador(a): Tiago José Pires de Oliveira.

Coorientador(a): Carlos Henrique Ataíde.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Energia renovável. 2. Biomassa. 3. Carbono. I. Pires de
Oliveira, Tiago José. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Título.

CARINE SETTER

**BIOMASSA RESIDUAL CAFEIRA COMO ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**RESIDUAL BIOMASS COFFEE AS AN ALTERNATIVE FOR BIOFUEL
PRODUCTION**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de fevereiro de 2019

Dra. Cássia Regina Cardoso - UFTM

Dra. Zuy Maria Magriotis – UFLA

Dr. Carlos Henrique Ataíde - UFU

Orientador

Dr. Tiago José Pires de Oliveira

LAVRAS - MG

2019

“É muito melhor conquistar a sabedoria do que o ouro puro. É mais proveitoso obter o entendimento do que a prata mais valiosa.”

Provérbios 16:16

Aos meus pais, Elêr e Otávio, que nunca mediram esforços para que meus sonhos se tornassem realidade. Obrigada pelo amor incondicional e pela confiança depositada em mim! Vocês são meu exemplo de amor, humildade, caráter e respeito.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, obrigada por não me abandonar nos momentos de dificuldades e incompreensão. Obrigada por mais uma conquista.

Agradeço à minha família, meus pais Elêr e Otávio, meus irmãos Fernanda e Tavinho e minha sobrinha Júlia obrigada pelo apoio, incentivo e, principalmente, por sempre acreditarem em mim. Apesar da distância física vocês sempre estiveram presentes no meu coração e nas minhas orações. Vocês são minha base. Eu amo muito vocês!

Agradeço ao meu amado Volnei, obrigada por tudo. Em todos os momentos você sempre esteve presente me incentivando, aconselhando e apoiando. Agradeço pela paciência, compreensão, amor e companheirismo. Você me traz paz! Te amo.

Aos colegas e amigos do Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial a Nayara, Evelize e Elesandra, obrigada pela amizade e por tornarem meu dia a dia mais divertido. Sem vocês com certeza essa trajetória teria sido mais árdua.

A todos os professores e técnicos da Ciência e Tecnologia da Madeira pela oportunidade de realização desse trabalho e pelos conhecimentos repassados. Agradeço a Raísa, por sempre estar disposta a nos ajudar.

Ao meu orientador, Tiago José Pires de Oliveira, obrigada pela disponibilidade, pelos ensinamentos e por sempre ser prestativo.

A Maíra, a Daniela e ao Rodrigo pelo auxílio durante algumas análises desenvolvidas no projeto.

Ao professor Carlos Henrique Ataíde e ao Felipe Thalles que me receberam na Universidade Federal de Uberlândia e me deram todo suporte para que eu conseguisse desenvolver parte da minha pesquisa. Obrigada pela recepção e, principalmente, por essa parceria.

As instituições de financiamento à pesquisa: Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Por fim, mas não menos importante, agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta durante mais esta etapa da minha vida.

Gratidão!

RESUMO GERAL

Os problemas ambientais causados pelas emissões de gases do efeito estufa em decorrência, principalmente do uso de fontes não renováveis, bem como a destinação final dos resíduos agroindustriais, tem instigado a busca por novas tecnologias e alternativas que possam contribuir na mitigação dos impactos ambientais provocados por esses fatores. Assim, o objetivo do estudo foi avaliar a qualidade e o potencial energético da casca de café, bem como transformar os resíduos agroindustriais cafeeiros em produtos de maior valor agregado (biocombustíveis) por meio de duas tecnologias: briquetagem e pirólise lenta. Primeiramente, foram realizadas caracterizações da casca de café: química molecular (lignina, holocelulose e extrativos), química imediata (carbono fixo, materiais voláteis e cinzas), química elementar (C, H, N, S e O), física (densidade a granel), energética (poder calorífico) e térmica (análise termogravimétrica). Estas características químicas forneceram os parâmetros de qualidade da biomassa cafeeira na conversão de biocombustíveis. Foi desenvolvido um modelo de produção de briquetes utilizando três granulometrias (partículas >1,8 mm; 1,8 mm > partículas > 1,2 mm e partículas < 1,2 mm) de resíduos agroindustriais cafeeiros. As características físico-mecânicas e energéticas tais como: resistência mecânica, durabilidade, expansão volumétrica e densidade aparente, densidade energética e características de combustão, foram avaliadas. O efeito da redução das partículas da casca de café foi pronunciado para as características de densidade aparente, resistência mecânica à compressão e densidade energética, sendo melhores para os briquetes confeccionados com as partículas < 1,2 mm. Em uma segunda etapa, os briquetes foram pirolisados/carbonizados com finalidade de avaliar o potencial energético desses resíduos na geração de biocombustíveis líquidos (bio-óleo) e sólidos (biochar). Para cada processo de pirólise foram utilizados aproximadamente 1,5 kg de briquetes produzidos com as partículas menores que 1,2 mm. Os briquetes foram carbonizados nas seguintes temperaturas finais: 350°C, 400°C e 450°C na taxa de aquecimento 0,5°C min⁻¹. Em seguida, os produtos obtidos no final do processo foram quantificados e as frações sólidas foram caracterizadas por meio de análises químicas (química imediata e química elementar), energéticas (poder calorífico) e morfológica (microscopia eletrônica de varredura). A composição do bio-óleo foi identificada em cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC/MS). Os resultados encontrados na pesquisa evidenciaram o efeito da temperatura final de pirólise na distribuição e nas propriedades dos produtos finais da pirólise. A pirólise realizada nas temperaturas finais maiores (450°C) aumentou, consideravelmente, o teor de carbono fixo do biochar e reduziu a quantidade de ácido acético no bio-óleo, ou seja, altas temperaturas são mais favoráveis para a produção de biocombustíveis mais energéticos e menos corrosivos. Os resultados encontrados podem contribuir para a destinação final dos resíduos agroindustriais, bem como para o setor energético e indústria química, devido a extração de compostos valiosos, como os compostos fenólicos, aromáticos e cafeína, que constituem os produtos finais da carbonização e são de interesse para este setor.

Palavras-chave: Energia renovável. Biomassa. Carbono. Bio-óleo.

GENERAL ABSTRACT

The environmental problems caused by greenhouse gas emissions, mainly due to the use of non-renewable sources, as well as the final destination of agroindustrial waste, have instigated the search for new technologies and alternatives that may contribute to the mitigation of the environmental impacts caused by these factors. Thus, the objective of the study was to evaluate the quality and energy potential of the coffee husk, as well as to transform coffee agroindustrial residues into higher added value products (biofuels) through two technologies: briquetting and slow pyrolysis. Firstly, characterization of the coffee husk was carried out: composition analysis (lignin, holocellulose and extractives), proximate analysis (fixed carbon, volatile materials and ashes), ultimate analysis (C, H, N, S and O), physics bulk), energy (gross calorific value) and thermal (thermogravimetric analysis). These chemical characteristics provided the parameters of coffee biomass quality in the conversion of biofuels. A model of briquette production was developed using three particle sizes (particles > 1.8 mm, 1.8 mm > particles > 1.2 mm and particles < 1.2 mm) of coffee agroindustrial residues. The physical-mechanical and energetic characteristics such as: mechanical strength, durability, volumetric expansion and apparent density, energy density and combustion characteristics were evaluated. The effect of the reduction of the coffee bark particles was pronounced for the characteristics of apparent density, mechanical resistance to compression and energy density, being better for the briquettes made with the particles < 1,2 mm. In a second step, the briquettes were pyrolyzed / charred to evaluate the energy potential of these residues in the generation of liquid biofuels (bio-oil) and solids (biochar). Approximately 1.5 kg of briquettes produced with particles smaller than 1.2 mm were used for each pyrolysis process. The briquettes were charred at the following final temperatures: 350 ° C, 400 ° C and 450 ° C at the heating rate 0.5° C/min. Then, the products obtained at the end of the process were quantified and solid fractions were characterized by chemical analyzes (proximate analysis and ultimate analysis), energetic (gross calorific value) and morphological (scanning electron microscopy). The composition of the bio-oil was identified in gas chromatography-mass spectrometer (GC / MS). The results found in the research evidenced the effect of the final pyrolysis temperature on the distribution and properties of the pyrolysis final products. Pyrolysis at higher final temperatures (450 ° C) considerably increased the fixed carbon content of the biochar and reduced the amount of acetic acid in the bio-oil, ie high temperatures are more favorable for the production of more energetic biofuels and less corrosive. The results can contribute to the final destination of agroindustrial waste, as well as to the energy and chemical industry, due to the extraction of valuable compounds, such as phenolic compounds, aromatics and caffeine, which are the end products of carbonization and are of interest for this sector.

Keywords: Renewable energy. Biomass. Carbon. Bio-oil.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	10
1 INTRODUÇÃO GERAL	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Geral	13
2.2 Específicos	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 Biomassa como fonte energética	14
2.1.1 Componentes químicos majoritários da biomassa.....	15
2.2 Modelos cinéticos de degradação térmica	19
2.3 Processos de conversão da biomassa.....	25
2.3.1 Pirólise	27
2.3.1.1 Parâmetros do processo de pirólise lenta.....	29
2.3.1.2 Mecanismo da pirólise	31
2.3.1.3 Produtos da pirólise lenta	34
2.3.2 Compactação da biomassa.....	38
REFERÊNCIAS.....	41
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	55
ARTIGO 1 Influência da granulometria nas propriedades físico-mecânica e energética de briquetes produzidos com casca de café.....	55
ARTIGO 2 Pirólise lenta de briquetes de casca de café: caracterização da fração sólida e líquida.....	84
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

As mudanças climáticas e a redução do suprimento de combustíveis fósseis são questões fundamentais para grande parte dos países do mundo (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). A desigualdade entre o aumento da demanda e a escassez de energia será um desafio global no futuro próximo (KANG, 2014). Nesse cenário, os biocombustíveis apresentam potencial para reduzir a dependência do uso de combustíveis fósseis, abordar as questões de segurança dos combustíveis e do meio ambiente, além de favorecer alguns benefícios socioeconômicos, como desenvolvimento sustentável e geração de emprego (SANNA, 2014).

Estima-se que a produção global de biomassa seja de aproximadamente 100 bilhões de toneladas por ano (SHELDON, 2014). Assim, biomassa lignocelulósica é tida como a matéria-prima renovável mais abundante do mundo para a produção de biocombustíveis (NANDA; KOZINSKI; DALAI, 2013). Sendo a única fonte de energia renovável que contém carbono, a biomassa é considerada uma alternativa importante aos combustíveis fósseis (LENG et al., 2018).

O Brasil, por ser principalmente um país de economia agrícola, dispõe de grande variedade de resíduos agroindustriais, cujo tratamento seria extremamente vantajoso (GONÇALVES et al. 2013), se destacando como maior produtor e exportador de café do mundo, representando mais de 35% da produção mundial total nos últimos 5 anos, alcançando cerca de 267,8 milhões de sacas de 60 kg (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION - ICO, 2017).

Durante o processamento, no entanto, vários subprodutos são gerados. Esses subprodutos incluem, por exemplo, casca, polpa, pergaminho e mucilagem que são descartados após a retirada do grão. As cascas de café são os principais resíduos sólidos do processamento, dado que para cada 1 kg de café produzido são gerados cerca de 1 kg de casca (GOUVEA et al., 2009).

Alguns dos usos alternativos propostos para este resíduo incluem, por exemplo, suplemento para alimentação animal, fermentação para a produção de diversos produtos (enzimas, ácido cítrico e substâncias aromatizantes), utilizados como substratos para o crescimento de cogumelos (NAVYA; PUSHPA, 2013) e uso direto como combustível. Ainda que existam algumas aplicações para o emprego dos resíduos gerados no processamento do

café, grande parte ainda permanece sem uso, ocasionando problemas ambientais, devido ao descarte inadequado no ambiente (MURTHY E MADHAVA, 2012).

As características indesejáveis da biomassa, como alta umidade e baixa densidade, afetam os custos no transporte, manuseio e armazenamento, limitando a ampla aplicação para a produção de biocombustível (LI et al. 2014). Uma das alternativas para minimizar esses inconvenientes seria a densificação da biomassa, transformando-as em briquetes, a fim de reduzir o volume e aumentar a densidade (SALEMA; AFZAL; BENNAMOUN, 2017). A biomassa densificada além de facilitar o armazenamento e o transporte também melhora o comportamento físico e de combustão, o que é benéfico pois permite utilizar uma variedade maior de materiais lignocelulósicos como combustíveis (TABARES et al., 2000).

Contudo, a energia da biomassa é inferior em comparação com a energia dos combustíveis fósseis, assim tecnologias que a transformem em bioenergia útil também são necessárias para torná-la competitiva com os combustíveis derivados do petróleo (WU et al., 2010). Muitos estudos de conversão da biomassa foram desenvolvidos nos últimos anos, incluindo processos termoquímicos como, combustão (KOCABAS et al., 2015), pirólise (WANG et al., 2017) e gaseificação (SUSASTRIAWAN; SAPTOADI; PURNOMO, 2017).

A pirólise é o processo termoquímico que tem sido amplamente utilizado durante séculos na produção de carvão. E recentemente vem se demonstrando o processo mais promissor entre os processos termoquímicos, sendo objeto de extensa pesquisa como método de processamento de material orgânico e, em particular para conversão da biomassa em biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos (CHEN et al., 2014).

Além disso, é uma das poucas tecnologias capaz de utilizar uma variedade de matéria-prima (resíduos florestais, resíduos agrícolas, resíduos sólidos urbanos) para a transformação da biomassa em biocombustível, mostrando-se uma alternativa atraente para ampliar as possibilidades de uso de biomassas menos desejáveis (ROY; DIAS, 2017). A pirólise é um processo amplamente desenvolvido que consiste em degradar termicamente o material orgânico numa atmosfera parcial ou ausente de oxigênio, produzindo combustíveis e produtos químicos a partir de vários tipos de biomassa.

O líquido de pirólise, conhecido como bio-óleo tem potencial para ser usado como matéria-prima em refinarias de petróleo, bem como para produção de produtos químicos de valor agregado (DOUMER et al., 2015). A fração sólida consiste numa estrutura porosa rica

em carbono, que pode ser utilizado para várias finalidades. O produto sólido, similar ao carvão fóssil, é um produto útil que pode ser usado como biocombustível (PEHLIVAN et al., 2017).

Além disso, o produto carbonáceo produzido após a pirólise pode ser incorporado no solo, o qual denomina-se biochar, melhorando sua fertilidade (DE VOORDE et al., 2014). Tal característica do biochar pode ainda ser melhorada pela ativação física ou química, cujo produto final é referido como carvão ativado, atuando na filtração e adsorção de poluentes (HODGSON et al., 2016). Já a fração gasosa pode ser queimada para fornecer energia para a reação do processo de pirólise ou geração de calor/energia (BRIDGWATER, 2012).

Percebe-se que há inúmeros benefícios na densificação e na pirólise da biomassa e o emprego desses processos demonstram grande potencial para difundir o uso da biomassa como biocombustível. Embora o processo de pirólise e densificação da biomassa sejam bastantes estudados, a combinação de ambos os processos ainda não está totalmente desenvolvida.

Além disso, de acordo com Bonilla-Hermosa, Duarte e Schwan (2014), há poucas pesquisas abordando usos e aplicações rentáveis dos resíduos cafeeiros. Assim, é necessário buscar por usos alternativos que permitam transformar os resíduos em materiais de maior valor agregado e conseqüentemente reduzir os problemas ambientais.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O trabalho teve como objetivo utilizar resíduos da indústria cafeeira, casca de café, para produzir briquetes e caracterizar as propriedades física, mecânica e energética e posteriormente realizar a pirólise lenta dos mesmos, obter e caracterizar os biocombustíveis sólido e líquido.

2.2 Específicos

- a) Produzir briquetes com diferentes granulometrias e avaliar a influencia destas nas propriedades físicas, mecânicas e energéticas dos briquetes.
- b) Realizar a pirólise lenta dos briquetes em três temperaturas finais (350°C, 400°C e 450°C).
- c) Caracterizar os produtos sólidos gerados em cada pirólise de briquetes de casca de café, quanto as propriedades energéticas, química elementar e química imediata.
- d) Identificar os compostos químicos do bio-óleo obtido no final de cada pirólise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biomassa como fonte energética

A biomassa é todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica produzida por seres vivos e que pode ser empregada para a geração de energia por meio de processos físicos, biológicos, térmicos e mecânicos (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Pode ser classificada conforme a sua origem seja ela proveniente da biomassa florestal, atividades agrícolas e seus produtos e subprodutos, produção animal e rejeitos urbanos e industriais (Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2017). A composição química da biomassa varia de acordo com o tipo de biomassa, condições climáticas, local e solo onde ocorre seu crescimento.

Por meio do processo de fotossíntese, os vegetais convertem o dióxido de carbono (CO_2) em carboidratos, água e oxigênio, aproveitando a luz solar para produção de energia química, essa por sua vez é armazenada nas moléculas de carboidratos possibilitando assim, a produção de nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. A energia contida na biomassa pode ser liberada e transformada em outras fontes de energia por meio de processos tecnológicos distintos (ŞENSÖZ; ANGIN, 2008).

Além disso, por ser fonte renovável, não participa para o acúmulo de CO_2 na atmosfera, já que parte do gás carbônico emitido durante o processo de conversão da biomassa é aproveitado novamente no processo de fotossíntese dos seres vivos clorofilados. Dessa forma, a biomassa é tida como uma das principais fontes para geração de energia com grande potencial de crescimento futuro, devido, principalmente, às preocupações ambientais em virtude do aquecimento global ocasionado pelas emissões de gases na atmosfera terrestre e a crescente demanda de energia.

Tanto no mercado externo, quanto no interno, essa matéria-prima é tida como principal alternativa para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência de combustíveis não renováveis (ATLAS DE ENERGIA ELÉTRICA DO BRASIL – ANEEL, 2008). O Brasil possui grande potencial para a geração de energia por meio de resíduos agrícolas, visto que o solo e as condições climáticas beneficiam o cultivo de grandes áreas agrícolas, assim esta matéria-prima está disponível em abundância.

No ano de 2016 as fontes renováveis tiveram participação de 43,5% na matriz energética brasileira, ganhando destaque entre as mais elevadas do mundo, sendo que 25,5% correspondem as fontes renováveis provindas da biomassa da cana-de-açúcar, lenha e carvão

vegetal (EPE, 2017). O potencial energético dos produtos obtidos a partir da biomassa está diretamente relacionado tanto com a matéria-prima utilizada, quanto com a tecnologia empregada no processamento para a obtenção dos energéticos (ANEEL, 2008).

2.1.1 Componentes químicos majoritários da biomassa

A composição química da biomassa lignocelulósica é constituída geralmente por, 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e em menor proporção por substâncias químicas de baixa massa molecular como, extrativos e minerais (SANTOS et al., 2012), sendo que estes constituintes variam de acordo com as espécies vegetais (MAHMOUDI; BAEYENS; SEVILLE, 2010). Além disso, esses componentes possuem diferentes características de degradação térmica (YANG et al., 2007). Assim, é de suma importância que se conheça a composição química do material lignocelulósico, bem como suas propriedades intrínsecas, uma vez que a degradação térmica desses polímeros irá compor os produtos obtidos no final do processo termoquímico (LÉDÉ, 1999).

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza, sendo o componente majoritário na parede celular do vegetal, estando presente principalmente na parede secundária. Consiste num polissacarídeo de cadeia linear de alta massa molecular, apresentando comprimento suficiente para torná-la insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e bases diluídas a temperatura ambiente (FENGEL; WEGENER, 1984). A celulose é constituída exclusivamente de unidades de β -D-anidroglicopiranosose unidas por ligações glicosídicas nos carbonos 1-4, possuindo estrutura composta por partes amorfas e partes cristalinas (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005). O esquema da estrutura da β -D-anidroglicopiranosose é representado na Figura 1:

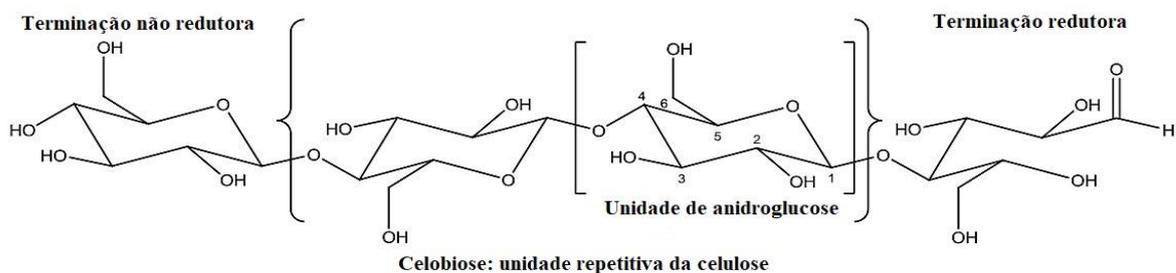


Figura 1 Estrutura molecular da β -D-anidroglicopiranosose.

Fonte: Adaptado de Klemm et al. (2005).

As ligações glicosídicas ($\beta - 1,4$) que ligam as unidades de glicose na celulose não são fortes e tendem a clivar sob condições ácidas ou de alta temperatura (WANG et al., 2017). As clivagens dessas ligações colaboram amplamente para a formação de furanos e levoglucosano (LG) (WU et al., 2016).

Durante o processo termoquímico, a região amorfa da celulose começa a se degradar entre 243 e 307°C (MAZEAU; HEUX, 2003). A região cristalina absorve calor necessário para romper as ligações de hidrogênio antes de decompor a estrutura cristalina, que ocorre em temperaturas maiores que 300°C (KIM et al., 2001). A celulose cristalina contribui para maior formação de LG, já a celulose amorfa produz maior quantidade de furfural e 5-hidroxiacetilfurfural (WANG et al., 2017).

As hemiceluloses consistem numa mistura complexa de polissacarídeos que possuem baixo grau de polimerização, os quais estão intimamente associados à lignina e celulose nos tecidos das plantas (PHILIPP e D'ALMEIDA, 1988). São polímeros geralmente amorfos, constituídos de uma cadeia central de unidades repetitivas, podendo apresentar grupos laterais e ramificações (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL et al., 2005). As hemiceluloses variam tanto em estruturas como em composições de acordo com a espécie vegetal, sendo constituídas por uma gama de açúcares, que incluem hexoses, pentoses, ácidos hexurônicos e desoxi-hexose, conforme a Figura 2.

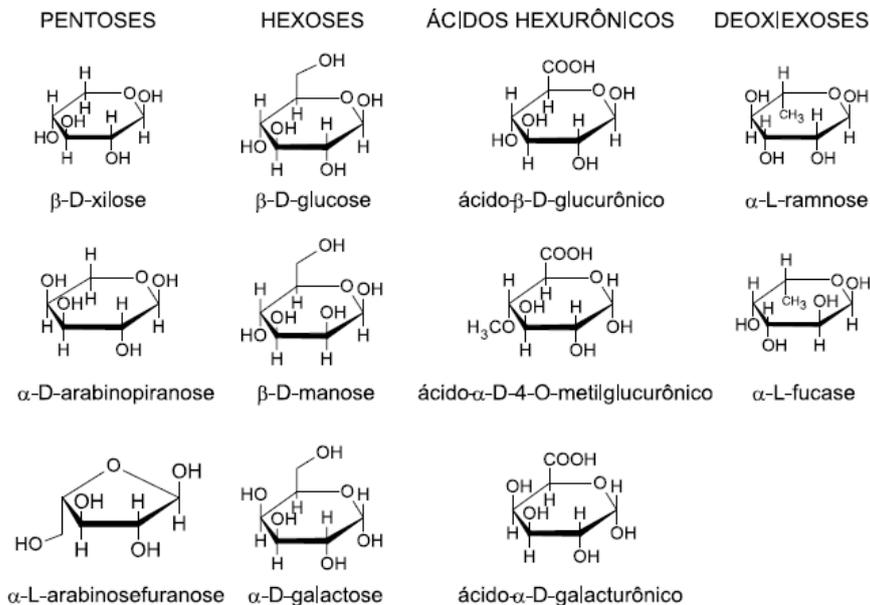


Figura 2 Estrutura química dos açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.

Fonte: (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

O comportamento de pirólise das hemiceluloses é altamente refletido pelas características dos diferentes açúcares presentes na biomassa no processo de degradação térmica. Em geral, as hemiceluloses decompõem-se na faixa de 200 a 260°C (LI et al., 2016). Wang et al. (2013) revelaram que manose, galactose e arabinose tiveram comportamento térmico similar para a formação de vários produtos, como furfural e ácido acético. Räsänen et al. (2014) estudaram os produtos da pirólise de xilose, arabinose, manose e galactose e obtiveram como principais produtos, furfural, principalmente, cetonas e anidro-açúcares. A pirólise das hexoses também gerou 5-hidroximetilfurfural, que não era um produto típico obtido a partir das pentoses. De acordo com Wang et al. (2015), a pirólise de ácidos hexurônicos e grupos acetila formam principalmente CO₂, ácidos fórmicos e ácidos acéticos.

A lignina é uma macromolécula de natureza aromática constituída por um sistema heterogêneo, ramificado e amorfo, sem qualquer unidade repetidora definida. É um componente químico que confere rigidez e dureza à parede da célula, atuando como material ligante entre as células, formando uma estrutura com maior resistência mecânica (PHILIPP e D'ALMEIDA, 1988; WARDROP, 1971; PETTERSEN, 1984). A lignina encontra-se em maior parte na parede secundária da célula, no entanto, está presente em maior concentração na lamela média, onde está intimamente relacionada com as hemiceluloses, por meio de ligações químicas e interações físicas (BARRICHELO e BRITO, 1985).

Esse polímero apresenta o fenilpropano como unidade básica, unidos por uma variedade de ligações, como o tipo éter (C-O-C) que são ligações mais fracas e carbono-carbono (C-C), mais fortes (ROWELL et al., 2005). A ligação éter representa o grupo dominante, cerca de 2/3 das ligações são desse tipo, os restantes das ligações são do tipo C-C (SJÖSTRÖM, 1993). É constituída por monômeros de guacilpropano (G), siringilpropano (S) e phidroxifenilpropano (H), originados da polimerização desidrogenativa de três álcoois precursores, trans-coniferílico, trans-sinapílico e trans-para-cumárico, respectivamente (PHILIPP e D'ALMEIDA, 1988). As estruturas dos álcoois precursores estão representadas na Figura 3.

A proporção desses monômeros diferem os tipos de ligninas presentes nos vegetais, variando conforme a espécie, sítio e localização geográfica onde o vegetal é cultivado. A lignina representa um dos maiores estoques de carbono e energia da natureza, sendo também o maior depósito natural de estruturas químicas e aromáticas, destacando-se como fonte potencial de matéria-prima para as indústrias bioquímica e química (BON et al., 2008). Assim, a lignina se

destaca dos demais constituintes químicos quando o material é destinado para fins energéticos, uma vez que quanto maior o teor de lignina maior será o rendimento do carvão vegetal, bem como, a quantidade de energia liberada no processo de combustão (TRUGILHO et al., 1997; FERREIRA et al., 2013). A lignina apresenta-se mais estável do que a celulose e as hemiceluloses, degradando lentamente, devido às suas propriedades físicas e químicas, decompondo-se na faixa de 280 a 500°C, formando principalmente o produto sólido da pirólise (LI et al., 2016).

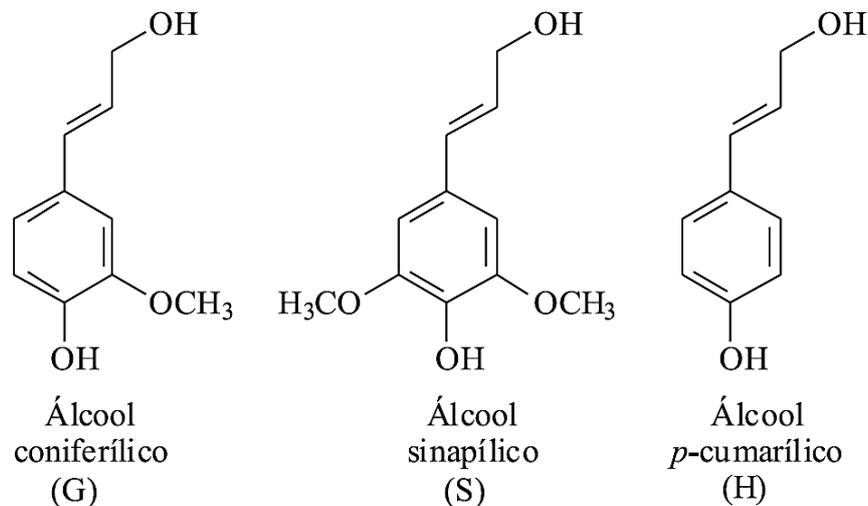


Figura 3 Álcoois precursores primários da lignina.
Fonte: Barbosa et al. (2008).

Os extrativos são constituintes secundários que possuem baixa ou média massa molecular e que não fazem parte da estrutura da parede celular, sendo extraíveis em água ou solventes orgânicos neutros (BUCHANAN, 1981; MORAIS et al., 2005). São encontrados em menores proporções no vegetal, no entanto a presença de alguns pode influenciar na resistência ao ataque de fungos e insetos (PETTERSEN, 1984; OLIVEIRA et al., 2005). Também podem ser responsáveis por algumas características dadas à planta, tais como, odor, coloração, permeabilidade, dureza e densidade. Os extrativos têm sido classificados em vários grupos, com base nas suas características estruturais, apesar de regularmente ocorrer sobreposição, devido à natureza polifuncional de alguns compostos (PHILIPP e D'ALMEIDA, 1988).

Segundo Colodette, Gomide e Carvalho (2015) os extrativos podem ser classificados conforme suas características estruturais em terpenos e terpenoides, tropolôneos, glicosídeos

açúcares e ácidos graxos. Os extrativos presentes no vegetal nem sempre são desejáveis para alguns fins industriais, no entanto, para fins energéticos alguns extrativos podem contribuir para o aumento do poder calorífico do material lignocelulósico. Browing (1963) relata que o poder calorífico tende a ser mais alto em materiais onde o teor de lignina e extrativos são maiores, em virtude desses constituintes conterem menores quantidades de oxigênio do que os polissacarídeos.

Os minerais são compostos inorgânicos presentes, geralmente, em menores quantidades do que os outros constituintes do material vegetal e são formados essencialmente por óxidos minerais, como os óxidos de magnésio, óxidos de cálcio, óxidos de fósforo, entre outros (BROWING, 1963), de modo que, altos teores de alguns desses componentes podem ser indesejáveis para determinados fins industriais. De acordo com Brand (2010), os minerais não participam do processo de combustão da biomassa, proporcionando porcentagens de cinzas no carvão, fato esse que o torna indesejável para o uso siderúrgico.

2.2 Modelos cinéticos de degradação térmica

A análise cinética é crucial para projetar e estabelecer processos termoquímicos, como a pirólise, eficientes e seguros. A determinação do comportamento cinético da biomassa permite o controle do mecanismo de sua decomposição (MAIA; DE MORAIS, 2016). A decomposição térmica do material lignocelulósico consiste num processo complexo que envolve inúmeras etapas de reações em série e paralelas simultâneas (SADDAWI et al., 2010). Assim, compreender a termoquímica e a termocinética que comandam essas reações é fundamental para entender o comportamento da degradação térmica da biomassa (CEYLAN; TOPÇU, 2014; SULLIVAN; BALL, 2012). Além disso, a transformação química de materiais lignocelulósicos em produtos, como o bio-óleo, biocarvão e gás, dependem altamente das taxas cinéticas das reações de pirólise. Dessa forma é importante utilizar modelos cinéticos precisos para melhor projetar o processo de pirólise (OUNAS et al., 2011; PASANGULAPATI et al., 2012).

A energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) são os principais parâmetros para descrever a cinética da pirólise da biomassa (SORIA-VERDUGO; GOOS; GARCÍA-HERNANDO, 2015). A energia de ativação é a exigência mínima de energia para o início de uma reação, valores mais altos de E_a significam reações mais lentas, assim reações com alta energia de ativação requerem alta temperatura ou tempo de reação mais longo (GIL et al., 2010).

Além disso a energia de ativação pode ser utilizada para determinação da reatividade do combustível (GAI; DONG; ZHANG, 2013). O fator pré-exponencial fornece uma medida da frequência com que todas as colisões moleculares ocorrem, independentemente do seu nível de energia (GALWEY; BROWN, 2002).

A técnica mais popular e simples, para estudar as propriedades cinéticas e termodinâmicas da biomassa é a análise termogravimétrica não isotérmica (DAMARTZIS et al., 2011; HASHIMOTO et al., 2011). Nesse método a amostra é aquecida a uma taxa constante predeterminada e sua massa é registrada em função do tempo e da temperatura. Este procedimento não isotérmico possibilita o estudo da taxa de reação numa única corrida, alcançando o grau necessário de conversão num tempo menor (WEBER, 2008).

Além disso, métodos não isotérmicos que utilizam múltiplas taxas de aquecimento podem fornecer estimativas mais confiáveis dos parâmetros cinéticos (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Assim, a técnica de termogravimetria (TG) e a análise de termogravimetria diferencial (DTG) do material lignocelulósico fornecem informações sobre os perfis de decomposição térmica dos seus respectivos constituintes químicos, que podem ser utilizados para acompanhar as mudanças físico-químicas que ocorrem durante o processo termoquímico (MARCILLA et al., 2013).

Dessa forma, os dados de decomposição térmica do material gerados a partir de TG podem ser analisados e trabalhados para obter parâmetros cinéticos como energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) (FANDARUFF et al., 2014; RODANTE; VECCHIO; TOMASSETTI, 2002). Na tentativa de entender o comportamento térmico e cinético dos materiais lignocelulósicos, modelos matemáticos foram desenvolvidos e estudados na década de 1960.

O modelo global de uma etapa pressupõe que os processos de degradação da biomassa resultam numa única reação, conforme o seguinte esquema: $\text{BIOMASSA} \xrightarrow{k} \text{VOLÁTEIS} + \text{BIOCHAR}$. A equação de Arrhenius relaciona a constante de velocidade da reação à temperatura por meio da energia de ativação e do fator pré-exponencial, conforme Equação 1.

$$k = A \exp^{(-E_a/RT)} \quad (1)$$

Em que, k: Constante de velocidade da reação; Ea: energia de ativação (kJ/mol); T: temperatura (K); R: constante de gás universal (kJ/mol.K); e A: fator pré-exponencial (min^{-1}).

Considera-se que a taxa de decomposição térmica do resíduo sólido possa ser expressa por uma função dependente somente da temperatura do processo e do grau de conversão. Assim a expressão genérica de decomposição térmica da biomassa sólida para produto volátil é descrita pela Equação 2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Em que, $d\alpha/dt$: taxa de reação; ' α ' é a massa de voláteis liberados no tempo ' t '; k (T): constante de taxa cinética; T: temperatura; e $f(\alpha)$: modelo de reação.

O grau de conversão (α), representa a quantidade da amostra degradada e é definida de acordo com a Equação 3:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (3)$$

Em que, m_i : massa inicial da amostra; m_a : massa real presente no tempo; m_f : massa final (após a combustão).

Devido à complexidade da reação de pirólise, as formas da função podem ser inúmeras. Dessa forma, a expressão da função $f(\alpha)$ e sua derivada $f'(a)$ são utilizadas para descrever a reação de primeira ordem no estado sólido, de acordo com a Equação 4:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Em que: n: ordem de reação.

Substituindo as equações (1) e (4) na equação (2), a expressão cinética de decomposição da biomassa é obtida pela Equação 5:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (5)$$

Em análise TG não isotérmicas, a taxa de aquecimento varia em função do tempo e da temperatura a uma taxa de aquecimento constante ($\beta = dT / dt$), assim para análises sob taxa de aquecimento constante é utilizado a Equação 6:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (6)$$

Há várias técnicas matemáticas para analisar parâmetros cinéticos de reações no estado sólido (BROWN et al., 2000). Entre essas técnicas existem os métodos isoconversionais, onde não é necessário o conhecimento prévio do modelo de reação $f(\alpha)$ e métodos de ajustes de modelos, que requer em conhecimento do modelo de reação $f(\alpha)$ (JAIN; MEHRA; RANADE, 2016). Os métodos isoconversionais exigem no mínimo três séries de experimentos em diferentes taxas de aquecimento (OPFERMANN; KAISERSBERGER; FLAMMERSHEIM, 2002).

Nesse método o grau de conversão (α) para a reação é fixo, portanto, a constante de velocidade da reação (k), depende exclusivamente da temperatura de reação (T) (CEYLAN; TOPÇU, 2014; WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Assim, os cálculos de várias curvas em diferentes taxas de aquecimento são realizados com o mesmo grau de conversão (α), permitindo calcular a energia de ativação para cada ponto de conversão (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). Esses métodos podem ser classificados como diferenciais ou integrais.

Os métodos isoconversionais diferenciais não requerem nenhuma aproximação à integral de temperatura, portanto, os parâmetros cinéticos podem ser diretamente calculados. O método isoconversional diferencial mais comum é o de Friedman (FRIEDMAN, 1964). Este método é o mais direto para avaliar a energia de ativação (E_a) em função do valor de conversão (α), assume-se que a função de conversão $f(\alpha)$ permanece constante, o que implica que a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da taxa de perda de massa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011), que é representado pela Equação 7:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT} \right) f(\alpha) \quad (7)$$

Aplicando logaritmo neperiano em ambos os lados da Equação 7, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln\left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

Para cada α , um gráfico de $(d\alpha/dT)$ versus $1/T$ gera uma linha reta, cuja inclinação pode ser utilizada para estimar a energia de ativação do material (Ea) (BUDRUGEAC; HOMENTCOVSCHI; SEGAL, 2001).

Todavia, o uso de modelos diferenciais requer conversão de dados para o formato diferencial ($d\alpha / dt$ vs. t ou T), o que pode causar aumento do ruído na curva de conversão e temperatura. Isso muitas vezes exige a aplicação de procedimentos de suavização de curva que podem influenciar na energia de ativação obtida e nos parâmetros cinéticos (NEGLUR et al., 2016). Contudo, esse problema pode ser evitado utilizando métodos isoconversionais integrais (CAI; CHEN, 2012). Os métodos isoconversionais integrais são baseados na integração da Equação (6) e representada na Equação (9):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Ea}{RT} \right) dT = \frac{A}{\beta} p(x) \quad (9)$$

Em que $x = Ea / RT$ e $p(x)$ representam a integral da temperatura que não possui solução analítica calculada ou exata, no entanto pode ser calculada por meio da utilização de aproximações numéricas, representadas por diferentes fórmulas de interpolações empíricas.

Os métodos integrais isoconversionais se diferenciam em função da aproximação usada para o cálculo da integral de temperatura. O método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) é um método isoconversional integral linear e é um dos métodos mais comuns de determinação de parâmetros cinéticos. Esse método assume que a energia de ativação aparente permanece constante ao longo da duração da reação (isto é, de $t = 0$ a t_α , onde t_α é o tempo na conversão α) (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). O método integral FWO foi proposto independentemente por

Flynn e Wall (FLYNN e WALL, 1966) e Ozawa (OZAWA,1965), sendo baseado na aproximação numérica proposta por Doyle (DOYLE, 1961), conforme a Equação (10).

$$\ln p(x) \cong -2,315 - 0,4567x, \text{ para } 20 \leq x \leq 60 \quad (10)$$

Relacionando a Equação (9) e a equação (10) obtém-se a Equação (11) de FWO:

$$\log \beta = \left(A \frac{Ea}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{Ea}{RT} \quad (11)$$

Assim, plotando o gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ obtido a partir de curvas térmicas registradas em várias taxas de aquecimento obtém-se linhas paralelas para um grau fixo de conversão, cuja inclinação das linhas é proporcional à energia de ativação.

O método FWO é potencialmente adequado para uso em sistemas em que muitas reações estão ocorrendo, de tal forma que a energia de ativação varia com o tempo. No entanto, prevê-se que o método falhe se tipos de reações são amplamente diferentes e, portanto, com energia de ativação muito diferentes, estiverem ocorrendo simultaneamente (VENKATESH; RAVI; TEWARI, 2013).

Além disso, o método FWO é menos preciso do que o FR. Foi relatado que se a energia de ativação depende do grau de conversão (α), seus valores obtidos pelos métodos isoconvercional diferencial e integral são diferentes. Por outro lado, se a energia de ativação é independente de (α), os dois métodos levam praticamente ao mesmo valor de Ea (OPFERMANN; KAISERSBERGER; FLAMMERSHEIM, 2002). Mishra e Mohanty (2018) estudaram a cinética da pirólise de casca de noz de areca usando os modelos de FWO e Friedman e encontram valores médios de energia de ativação de $179,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $184,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Mishra e Bhaskar (2014) investigaram o comportamento de pirólise e cinética da palha de arroz e também encontraram valores médios de energia de ativação ligeiramente superiores para o modelo de Friedman, $195,02 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comparado com o modelo de FWO, $179,37 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A diferença encontrada pelos autores pode ser explicada pela aproximação numérica empregada para resolução da integral de temperatura no método FWO.

2.3 Processos de conversão da biomassa

Para a geração de energia, a biomassa pode ser transformada por meio de processos termoquímicos, bioquímicos e físico-mecânicos, conforme a Figura 4. A rota bioquímica geralmente é muito seletiva, produz produtos específicos com alto rendimento usando biocatalisadores, já a conversão termoquímica fornece múltiplos produtos e muitas vezes complexos, em curto tempo de reação com catalisadores inorgânicos frequentemente usados para melhorar a qualidade ou o espectro do produto (BRIDGWATER, 2012).

A conversão bioquímica compreende dois processos: digestão anaeróbica e fermentação. No processo de digestão a biomassa é convertida por meio de bactérias, numa atmosfera ausente de gás oxigênio, produzindo um gás que consiste numa mistura de principalmente dióxido de carbono, metano e menores quantidades de outros gases, tais como o ácido sulfídrico. O biogás produzido, pode ser utilizado diretamente em turbinas de gás para gerar eletricidade ou ser aperfeiçoado, por meio da remoção de CO₂ o que conseqüentemente promoverá qualidade superior ao gás natural (MCKENDRY, 2002).

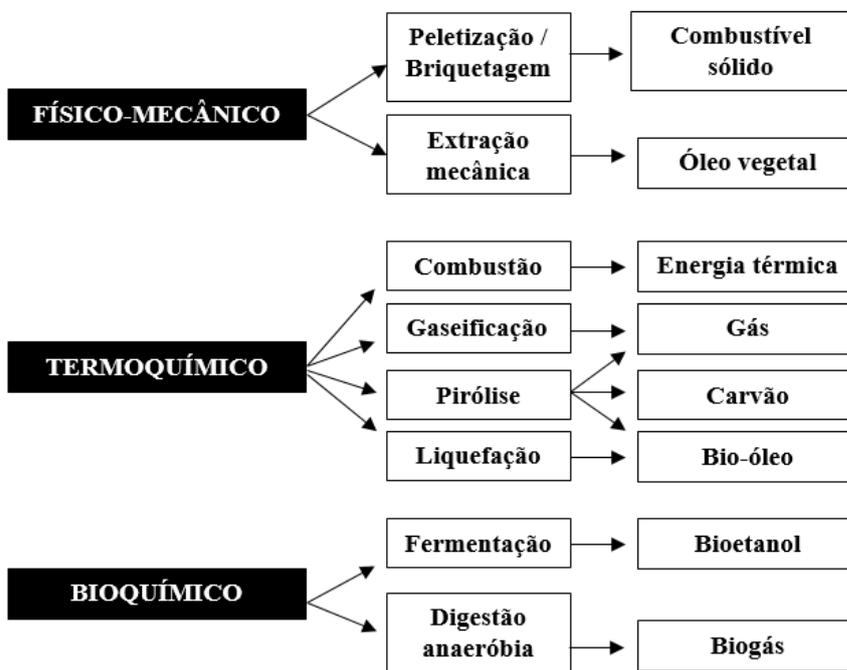


Figura 4 - Processos de conversão da biomassa e produtos primários obtidos.

Fonte: Adaptado de Sharma et al. (2015).

A fermentação é utilizada em grande escala industrial em inúmeros países para a produção de etanol, já que é possível obtê-lo por meio de qualquer matéria-prima que contenha açúcares simples ou complexos (PICCOLO; BEZZO, 2009). O processo de fermentação consiste basicamente em quatro etapas: moagem da biomassa, cozimento, sacarificação, ou seja, conversão do amido em açúcares, feito por enzimas e em seguida a etapa de fermentação, onde ocorre a conversão dos açúcares em etanol, por meio de leveduras (KIM et al., 1997; MCKENDRY, 2002). No processo físico-mecânico é possível obter energia mediante a extração mecânica do óleo vegetal que posteriormente pode ser submetido ao processo de transesterificação, onde se obtém o biodiesel como produto final.

Esse biocombustível pode ser utilizado como alternativa ao diesel, uma vez que suas características são similares à desse combustível derivado do petróleo (JITPUTTI et al., 2006). Outro processo da via físico-mecânica, inclui a densificação da biomassa a granel que consiste na aplicação de pressão com ou sem tratamento térmico ou aglutinantes para conversão da biomassa em combustível sólido. Esse processo será detalhado mais adiante, já que será um dos processos empregados na pesquisa.

Na rota termoquímica a biomassa pode ser convertida em energia ou produtos químicos principalmente pelos processos de combustão, pirólise, gaseificação e liquefação (ELLIOTT et al., 1991). Mediante a combustão é possível obter energia térmica, já por meio dos processos de gaseificação, liquefação e pirólise a biomassa pode ser convertida em combustíveis gasosos, líquidos e sólidos com inúmeras finalidades de utilização, representado pela Figura 5 (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

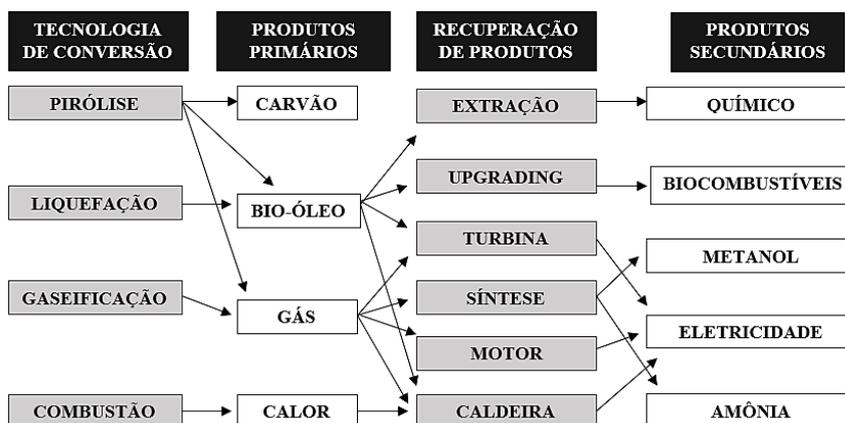


Figura 5 Produtos da conversão termoquímica. Fonte: Adaptado de (BRIDGWATER, 2012).

Algumas vantagens dos processos termoquímicos em comparação com os métodos bioquímicos está no tempo reduzido de conversão da biomassa na ordem de poucos segundos para algumas horas em vez de alguns dias no caso de processos bioquímicos. Outra vantagem dos métodos termoquímicos é que a biomassa pode ser totalmente convertida sem qualquer rejeição de componente (lignina) não sendo altamente sensível à matéria-prima, além disso nos processos termoquímicos é possível produzir múltiplos produtos que podem ser separados para uso posterior (BHASKAR; STEELE, 2015).

Entre os processos termoquímicos, a pirólise, foi amplamente desenvolvida como uma plataforma promissora para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de diversos tipos de biomassa (WANG et al., 2017). Mettler et al. (2012) reforçam que a pirólise é um dos processos mais atrativos para converter a biomassa em intermediários renováveis economicamente. Nesta revisão será dada ênfase no processo de pirólise que será o processo empregado no estudo.

2.3.1 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que consiste no aquecimento e degradação térmica da biomassa numa atmosfera não oxidante, visando a produção de biocombustíveis na forma de carvão, bio-óleo e gás (PEHLIVAN et al., 2017). O processo térmico de pirólise consiste em romper as ligações carbono-carbono (C-C) e formar ligações carbono-hidrogênio (C-H), ou seja, é um processo de oxidação-redução, onde parte do material lignocelulósico é reduzido a carbono e parte é oxidada e hidrolisada, originando carboidratos, fenóis, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois (ROCHA; PÉREZ; CORTEZ, 2004).

O processo é extremamente complexo, abrangendo uma série de reações que ocorrem paralelamente e em série, abrangendo desidratação, despolimerização, isomeração, aromatização, descarboxilação e carbonização (COLLARD; BLIN, 2014). Em geral concorda-se que a pirólise do material lignocelulósico compreende três etapas principais: remoção da umidade, decomposição primária, onde há degradação dos polímeros menos estáveis e reações secundárias que ocorrem em virtude do aumento de temperatura, no qual se inicia a degradação dos constituintes mais refratários e a liberação de materiais voláteis do produto sólido (FISHER et al., 2002).

Segundo Bridgwater, Meier e Radlein (1999); Mermoud et al. (2006), no processo de pirólise é preciso levar em consideração principalmente dois aspectos: características físico-químicas do material lignocelulósico e parâmetros de operação. De acordo com Collard e Blin (2014) a heterogeneidade na constituição da biomassa colabora para a complexidade do produto final. A estrutura química e os constituintes majoritários presentes na biomassa são fatores relevantes no desenvolvimento de processos para a produção de combustíveis e produtos químicos derivados (BALAT et al., 2009).

Por outro lado, os parâmetros empregados no processo de pirólise contribuem para a formação dos produtos em diferentes proporções (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015). Conforme a Tabela 1, o uso de baixa taxa de aquecimento e baixa temperatura no processo de pirólise favorecem a formação do produto sólido, já baixa taxa de aquecimento, alta temperatura e longo tempo de residência tem-se maior proporção da fração gasosa, por outro lado o uso de temperatura intermediária, alta taxa de aquecimento e curto tempo de residência maximizam o rendimento em líquido.

Tabela 1 Parâmetros empregados nos diferentes processos de pirólise de madeira e seus respectivos rendimentos (base de madeira seca) de produtos finais.

Processo	Parâmetros	Produtos (%)		
		Líquido	Sólido	Gás
Pirólise rápida	Temperatura moderada (~500°C) e tempo de residência curto (~1 s).	75	12	13
Carbonização	Baixa temperatura (~ 400°C) e tempo de residência muito longo (horas ou dias).	30	35	35
Gaseificação	Alta temperatura (~ 750 – 900°C) longos tempos de residência.	5	10	85

Fonte: Adaptado de (BRIDGWATER, 2012).

Existem inúmeras classificações de tipos de pirólise, que variam conforme as condições de operação, tais como a taxa de aquecimento, o tempo de residência do vapor e a temperatura final. No entanto, de forma simples e geral pode-se agrupar o processo de pirólise em dois tipos: lenta e rápida. A pirólise rápida visa principalmente a produção da fração líquida, dessa forma as condições utilizadas na operação requerem altas taxas de aquecimento (10-200°C/min), alimentação de biomassa finamente moída, curto tempo de residência de vapor (<2s) e temperatura moderada (450-650°C) (DEMIRBAS e ARIN, 2002).

O curto tempo de residência dos vapores, gerados no processo de pirólise rápida, minimiza a ocorrência de reações secundárias. Assim, logo após o resfriamento e condensação o produto líquido é formado e possui poder calorífico de aproximadamente metade do óleo combustível convencional (BRIDGWATER, 2012). Por outro lado, pirólise lenta também conhecida como carbonização é realizada visando principalmente o produto sólido, ou seja, o carvão vegetal, em virtude dos parâmetros empregados, no entanto também se obtém produtos líquidos e gasosos em frações significativas (AYSU; KÜÇÜK, 2014).

O processo envolve baixa taxa de aquecimento (~10°C/min) (MOHAN, 2006), longo tempo de residência dos vapores e temperatura relativamente baixa, geralmente entre 400-500°C. No processo de pirólise lenta, menor taxa de aquecimento e maior tempo de residência do vapor promovem um ambiente adequado e tempo suficiente para a ocorrência das reações secundárias. Além disso, tempo de residência mais longo permite a remoção dos vapores que são gerados durante a reação secundária, resultando na formação principalmente do produto sólido rico em carbono (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

2.3.1.1 Parâmetros do processo de pirólise lenta

Os parâmetros que influenciam os produtos dos processos de pirólise incluem a temperatura de reação, taxa de aquecimento, tempo de residência e pressão. Esses parâmetros operacionais além de influenciarem o rendimento também podem afetar a qualidade dos produtos finais. Assim, é importante conhecer os efeitos das condições empregadas no processo sobre os produtos da pirólise. A temperatura é o fator mais importante para a distribuição do produto da pirólise. Alguns autores relatam que a faixa de temperatura mais propícia para produção dos produtos de pirólise está entre 350 e 500°C (ENCINAR et al., 1998).

O rendimento do carvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise, devido ao aumento da taxa de volatilização dos compostos orgânicos em temperaturas maiores (MURADOV et al., 2012). Por outro lado, o teor de carbono do biochar aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura, à medida que O, H e N são liberados na forma de vapor (MASEK et al., 2013). Aysu e Kuçuk (2014) investigaram os efeitos dos parâmetros de pirólise de *Ferula orientalis* L. em reator de leito fixo nos produtos finais e concluíram que a produção de bio-óleo é ótima na faixa de 500°C.

No entanto, temperaturas maiores promovem reações secundárias de craqueamento, assim longas cadeias de hidrocarbonetos que constituem o alcatrão são transformadas em moléculas menores, resultando na produção de CO e H₂, maximizando o produto gasoso (DAMARTZIS; ZABANIOTOU, 2011). Chen et al. (2015) observaram que durante a pirólise de bambu o conteúdo de CH₄ e H₂ aumentou rapidamente em temperatura acima de 400°C.

A taxa de aquecimento é um fator importante na pirólise da biomassa, uma vez que a taxa de mudança de calor influencia a composição do produto final até certo ponto. Em baixas taxas de aquecimento, a possibilidade de reações secundárias de pirólise pode ser descartada/minimizada, além disso também garantem que não ocorram rachaduras térmicas na estrutura sólida do carvão, que podem ser provocadas por altas taxas de aquecimento. Altas taxas de aquecimento favorecem a rápida liberação de voláteis produzindo sobrepressão interna e coalescência dos poros menores, levando a cavidades internas maiores (GUERRERO et al., 2005; ZENG et al., 2015).

Chen; Zhou; Zhang (2014), estudaram os efeitos da taxa de aquecimento no comportamento de pirólise lenta de *Phyllostachys edulis* e verificaram que a área superficial específica do biochar aumentou de 64 m²/g para 72 m²/g variando a taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ para 30°C min⁻¹, respectivamente.

O tempo de residência dos vapores pode influenciar a ocorrência de reações de pirólise primária e/ou secundária durante a operação. Curto tempo de residência dos vapores significa remover rapidamente os produtos voláteis do reator de leito fixo, a fim de minimizar as reações secundárias (AYSU; KÜÇÜK, 2014). Assim, os curtos tempos de residência são mais propícios para produção de líquidos da pirólise. Akhtar; Saidina Amin (2012), relatam que em altas taxas de aquecimento, o alto rendimento de bio-óleo associa-se ao curto tempo de residência, assim é possível evitar reações secundárias, como craqueamento e despolimerização.

Por outro lado, Kim et al., (2011) relataram que houve aumento no rendimento do carvão vegetal ao aumentar o tempo de residência do vapor durante a pirólise de madeira de álamo amarelo em reator de leito fluidizado. Os autores atribuíram o ocorrido a duas razões: no tempo de residência de vapor mais longo, ou seja, baixa vazão de gás, a fluidização não foi totalmente alcançada no reator, levando à pirólise incompleta da biomassa; as reações secundárias possivelmente ocorreram em um tempo de residência mais longo (PARK; PARK; KIM, 2008) .

Estudos sobre os parâmetros que influenciam os rendimentos dos produtos da pirólise revelaram que a pressão dentro do reator também influencia a proporção do produto. (BASILE et al., 2014), variando a pressão de 0,1 para 4 MPa verificaram que houve aumento evidente no rendimento total de carvão de 24% para 28% para caules de milho, de 17% para 31% para o *Populus alba* L. (choupo), de 15% para 27% para a *Panicum virgatum* L. (gramínea “álamo”) e de 19% para 29% para o *Panicum virgatum* (gramínea “nativo”). Gamero et al., (2017), também observaram aumento no rendimento do carvão conforme o aumento da pressão.

De maneira geral, o efeito da pressão é desacelerar o processo de desvolatilização, assim a difusão de volatéis fora dos poros do resíduo será mais lenta, conseqüentemente, parte dos voláteis estarão presos dentro do resíduo sólido (MELLIGAN et al., 2011). O aumento da pressão causará aumento no tempo de residência do vapor dentro da partícula sólida, promovendo reações secundárias como, craqueamento e despolimerização (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010).

2.3.1.2 Mecanismo da pirólise

O processo de pirólise de materiais lignocelulósicos é muito complexo, em virtude da sua composição altamente heterogênea, bem como a limitada estabilidade térmica dos seus constituintes químicos. A conversão primária dos biopolímeros constituintes da biomassa podem ser descritos como a sobreposição de três principais mecanismos primários: formação de carvão, despolimerização e fragmentação (Figura 6) e reações secundárias, de forma que, a predominância de cada mecanismo irá depender principalmente da temperatura do reator e da taxa de aquecimento do material (COLLARD; BLIN, 2014).

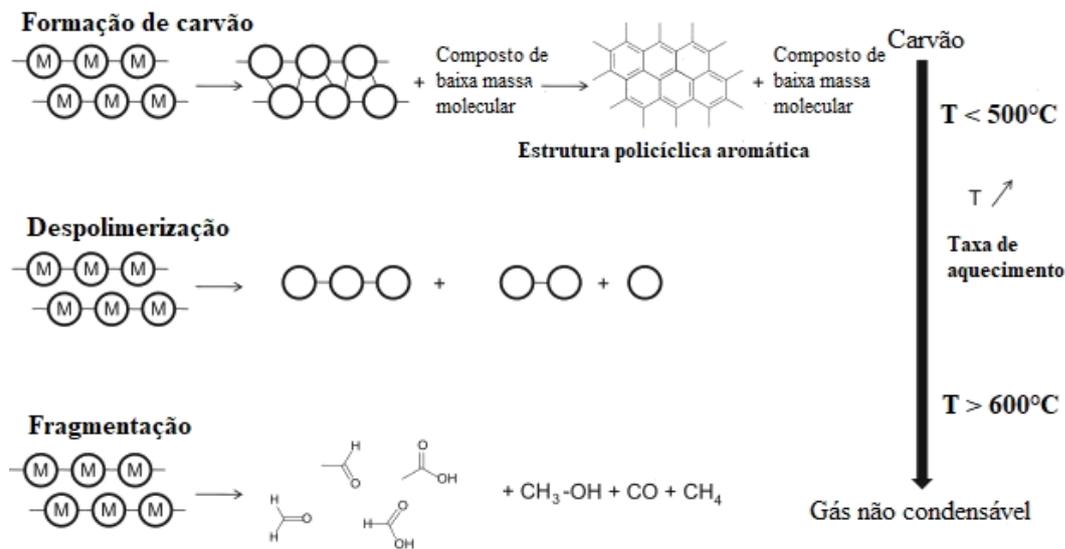


Figura 6 Vias envolvidas nos mecanismos primários de conversão da celulose, hemiceluloses e lignina (M: monômero).

Fonte: Collard e Blin (2014).

A formação do carvão ocorre durante a decomposição da biomassa em torno de $200\text{-}400^{\circ}\text{C}$, etapa da pirólise primária responsável pela maior degradação da biomassa (FISHER et al., 2002). A via de conversão da biomassa em resíduo sólido consiste na formação de anéis benzênicos e combinação desses anéis em uma estrutura policíclica aromática, essa via é favorecida por reações de rearranjo inter e intramoleculares, resultando numa estrutura termicamente mais estável (MCGRATH; CHAN; HAJALIGOL, 2003; SCHEIRS; CAMINO; TUMIATTI, 2001). Durante as reações de rearranjo geralmente ocorre a liberação de compostos voláteis de baixa massa molecular (VAN DE VELDEN et al., 2010).

A despolimerização consiste no rompimento das ligações entre as unidades monoméricas dos polímeros, resultando na diminuição do grau de polimerização das cadeias (AZEEZ; MEIER; ODERMATT, 2011; LÉDÉ; BLANCHARD; BOUTIN, 2002; MAMLEEV et al., 2009). A reação de despolimerização ocorre na faixa de $250\text{-}500^{\circ}\text{C}$, gerando a formação de oligômeros e monômeros derivados dos constituintes químicos (DEMIRBAS, 2004; LU et al., 2011). Estes compostos orgânicos são condensáveis a baixas temperaturas e são geralmente encontrados na fração líquida (MULLEN; BOATENG, 2011).

Na celulose a fase de despolimerização ocorre rapidamente, levando a formação de mais de 80% de compostos voláteis, principalmente orgânicos condensáveis (SHEN; GU, 2009;

WANG et al., 2011). Já nas hemiceluloses a rápida despolimerização provoca a formação de diferentes compostos químicos e inúmeros intermediários instáveis. Essas moléculas sofrem desidratação, fragmentação e reações secundárias que resultam na formação de grande quantidade de H₂O, CO₂ e CO (SHEN; GU; BRIDGWATER, 2010; WORASUWANNARAK; SONOBE; TANTHAPANICHAKOON, 2007).

A reação de fragmentação que predomina em torno de 600°C promove a união de ligações covalentes do polímero, mesmo dentro das unidades monoméricas. Esta reação provoca a formação de gases não condensáveis e inúmeros compostos orgânicos de cadeia curta que são condensáveis a baixas temperaturas (LU et al., 2011; VAN DE VELDEN et al., 2010). Collard e Blin (2014), estudando as reações que ocorrem nos diferentes constituintes da biomassa, descreveram a composição dos principais produtos obtidos pelas diferentes vias envolvidas nos mecanismos primários, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 Principais produtos obtidos por mecanismos primários durante a conversão de constituintes da biomassa

	Formação de char		Despolimerização	Fragmentação
	T < 400°C	T > 500°C		
Lignina	-	CO, CH ₄ , H ₂	Guaicacol, catecol, cresol, fenol	Formaldeído, CO, CO ₂ , ácido acético, CH ₃ OH, CH ₄
Celulose	H ₂ O, CO ₂	CO, CH ₄ , H ₂	LG, 5-HMF, furfural	CO, CO ₂ , HAA, HÁ, AA
Hemiceluloses				
Xilana	H ₂ O, CO ₂	CO, CH ₄ , H ₂	furfural	CO ₂ , ácido acético, CH ₃ OH, ácido fórmico, CO, HAA, HA
Glucomanana	H ₂ O, CO ₂	CO, CH ₄ , H ₂	LG, levomannosan, furfural	CO ₂ , ácido acético, CO, HAA, HA

LG: levoglucosan, 5-HMF: 5-hidroximetilfurfural, HAA: hidroxiacetaldeído, HÁ: hidroxiacetona e AA: Acetaldeído. Fonte: (COLLARD; BLIN, 2014).

Na reação de formação de carvão, o CO₂ e a água são tidos como os principais subprodutos (ANCA-COUCÉ et al., 2014), em conjunto com a produção de compostos aromáticos (CARLSON et al., 2010). Estudos prévios mostraram que a liberação de CO e CO₂

é maior nos estágios iniciais da pirólise, em função principalmente da decomposição de celulose e hemiceluloses que possuem maior teor de carbonila e carboxila, respectivamente. Acima de 400°C essa concentração tende a reduzir, enquanto H₂ e CH₄ aumentam gradualmente, em virtude principalmente da decomposição da lignina, podendo ser atribuído ao maior teor de anel aromático e grupos funcionais O-CH₃ (YANG et al., 2007).

Nota-se que em temperaturas maiores que 500°C as composições dos compostos gasosos liberados são as mesmas para os três constituintes, isto indica que a estrutura e o mecanismo de conversão são certamente muito similares. Alguns compostos voláteis liberados podem ser instáveis sob as condições da temperatura do reator, dessa forma esses compostos podem sofrer conversões adicionais denominadas reações secundárias. Essas reações podem ocorrer dentro dos resíduos sólidos, enquanto sofrem reações primárias, devido ao aumento da temperatura (FISHER et al., 2002). Assim, reações secundárias são mais propícias a ocorrer nos processos em que o tempo de residência de vapor no reator é longo (WEI et al., 2006). Segundo Van De Velden et al. (2010) as reações secundárias de maior importância no processo de pirólise são o craqueamento (> 700°C) e a reação de deslocamento água-gás (< 800°C): $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Dessa forma, as reações secundárias podem ser limitadas a temperaturas inferiores a 700°C e curto tempo de residência do vapor no reator (< 2 s) (VAN DE VELDEN et al., 2010; WEI et al., 2006). Wei et al. (2006) verificaram que temperaturas mais altas favorecem o craqueamento e a reforma de hidrocarbonetos e alcatrão na fase de vapor, aumentando a formação de H₂ e CO, portanto reações secundárias afetam tanto o rendimento como a composição dos produtos de pirólise. Os produtos da pirólise são formados tanto pela decomposição primária da biomassa quanto das reações secundárias de produtos orgânicos condensáveis voláteis em gases de baixa massa molecular e carvão (BLASI, 2008).

2.3.1.3 Produtos da pirólise lenta

Os produtos da pirólise são resultados tanto da decomposição primária do combustível sólido quanto das reações secundárias de produtos orgânicos condensáveis voláteis em gases de baixa massa molecular e carvão, pois são transportados através da partícula e do ambiente de reação (BLASI, 2008). Esses produtos podem ser divididos em três frações: fração líquida, fração sólida e fração gasosa.

O produto líquido produzido durante a pirólise é conhecido como bio-óleo. Este produto consiste numa mistura líquida de cor castanho escuro, composto principalmente por água e uma gama de compostos oxigenados formados pelas reações de fragmentação e despolimerização da celulose, hemiceluloses e lignina (PEREZ et al., 2007). A composição dos compostos oxigenados do bio-óleo depende do teor dos constituintes químicos da biomassa (MYTHILI et al., 2013) e dos parâmetros utilizados no tratamento térmico, ou seja, temperatura de reação e tempo de residência dos vapores (BRANCA; GIUDICIANNI; BLASI, 2003).

Os vapores primários (oxigenados) estão associados com temperaturas de reação abaixo de 400-500°C, seguido por hidrocarbonetos ou alcatrões secundários em temperaturas até 850°C e alcatrões aromáticos ou terciários em temperaturas acima de 850-1000°C (BLASI, 2008). Um dos principais inconvenientes do bio-óleo é que a sua composição se aproxima da biomassa na composição elementar, portanto sua característica pode variar muito de acordo com a origem do material, além disso a propriedade do líquido é muito diferente dos combustíveis e produtos químicos derivados do petróleo (MAHER; BRESSLER, 2007).

Entre as desvantagens do uso do bio-óleo como combustível, inclui-se principalmente o baixo poder calorífico (16-19 MJ/kg), que é aproximadamente 40% menor que o poder calorífico do óleo combustível convencional, alta viscosidade e grande quantidade de sólidos (BRIDGWATER, 2003). Além disso, o bio-óleo possui alto teor de água, cerca de 15-30% e alto teor de oxigênio 35-40% em peso, causando problemas de miscibilidade em solventes a base de hidrocarbonetos, bem como, baixa densidade energética, reduzindo assim a temperatura de chama, dificuldades de ignição e evaporação prematura ao aquecê-lo (BALAT et al., 2009).

Diferentemente dos óleos derivados do petróleo que possuem características apolares, nos quais a água é insolúvel, o óleo pirolítico é altamente polar e pode facilmente absorver mais de 35% de água (DEMIRBAS, 2007). Duman et al. (2011) compararam as características de bio-óleo obtidos via pirólise lenta e rápida de sementes de cereja e concluíram que os óleos obtidos da pirólise lenta têm maior poder calorífico e menor teor de água que os óleos obtidos pela pirólise rápida. Outra característica é quanto ao baixo valor de pH, na faixa de 2,5-3,0, portanto, se aplicado em determinados processos pode apresentar problemas de corrosão em alguns materiais, como aço, carbono e alumínio, bem como afetar alguns materiais de vedação (BRIDGWATER, 2004).

A viscosidade do líquido é um parâmetro importante, já que essa propriedade pode acarretar em altas quedas de pressão nos dutos, levando a um custo mais alto do equipamento e também às possibilidades de vazamento ou mesmo ruptura do tubo. Além disso, a viscosidade do líquido também pode aumentar conforme o envelhecimento do óleo, devido a lentas reações secundárias contínuas que ocorrem com o tempo de armazenamento. No entanto, isso pode ser reduzido ou controlado pela adição de álcoois como etanol ou metanol (BRIDGWATER, 2012). Algumas propriedades típicas do bio-óleo de pirólise de madeira e do óleo derivado de petróleo são descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades típicas do bio-óleo em relação as propriedades do óleo a base de petróleo.

Propriedades físicas	Bio-óleo	Óleo de petróleo
Teor de umidade (%)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Densidade (g/cm ³)	1,2	0,94
Composição elementar (%)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Cinza	0-0,2	0,1
Poder calorífico (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidade (a 50°C, cP)	40-100	180
Sólidos (%)	0,2-1	1
Resíduos de destilação (%)	Até 50	1

Fonte: Czernik; Bridgwater (2004).

O bio-óleo pode ser utilizado como substituto do óleo combustível convencional em muitas aplicações, tais como caldeira, queimador, forno para geração de calor e motores a diesel, turbinas para geração de eletricidade e energia (XIU; SHAHBAZI, 2012).

Além disso, o óleo pirolítico também pode ser usado como matéria-prima para produção de produtos químicos e serem melhorados para combustíveis de alta qualidade (LEHTO et al., 2014). Por meio de técnicas de melhoramento “*upgrading*” e desoxigenação, como hidrotreatamento e craqueamento catalítico usando zeólita, a quantidade de compostos aromáticos pode ser aumentada e a quantidade de oxigênio pode ser reduzida, propiciando óleos com qualidade similares a dos combustíveis convencionais.

O produto sólido produzido por pirólise lenta de biomassa residual é conhecido como biochar e consiste numa estrutura porosa rica em carbono (CREAMER; GAO; ZHANG, 2014; ISLAM et al., 2016). Durante a reação pirolítica ocorre a liberação da umidade e voláteis da biomassa, permanecendo a estrutura porosa que retém os compostos aromáticos e grupos funcionais químicos (TAN et al., 2017). Essas características desejáveis permitem que o biochar seja empregado em diversas aplicações, por exemplo: condicionador de solo, geração de energia e controle de poluição. O biochar possui características semelhantes ao carvão vegetal, no entanto sua destinação final é voltada para atividades agrícolas e biológicas (AWAD et al., 2012; BAILEY et al., 2011) e/ou aplicações ambientais (ROSAS et al., 2015).

O biochar, quando agregado ao solo, pode melhorar a fertilidade, aumentando a retenção de nutrientes e água (BEESLEY et al., 2011; WANG; YIN; LIU, 2014). Esse produto também tem sido usado como adsorvente eficaz de poluentes em remediação ambiental (CREAMER; GAO; ZHANG, 2014; HODGSON et al., 2016). Embora o elemento principal do biochar seja o carbono (C), ele também contém hidrogênio (H), oxigênio (O), cinzas e resquícios de nitrogênio (N) e enxofre (S) (LIU et al., 2015). Entretanto, a composição elementar do biochar varia conforme a matéria-prima da biomassa e os parâmetros do processo de pirólise lenta (AHMAD et al., 2014; DUKU; GU; HAGAN, 2011).

O tipo de reator de pirólise, propriedades e tipo da matéria-prima (tamanho, forma, estrutura) e parâmetros de reação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, catalisador e pressão) tem efeitos significativos sobre as propriedades e rendimentos do biochar (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Portanto, é possível produzir diferentes tipos de biochar alterando as matérias-primas e os parâmetros de operação de pirólise. De acordo com Angin et al. (2013) a qualidade do biochar para uso industrial e doméstico é geralmente avaliado por suas características físico-químicas, tais como material volátil, teor carbono fixo, teor de cinzas e poder calorífico.

O produto gasoso da pirólise possui poder calorífico entre 10-20 MJ/Nm³ e é composto principalmente por dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), hidrogênio (H₂) etano (C₂H₆), etileno (C₂H₄) e pequenas quantidades de outros gases como propano (C₃H₈), amônia (NH₃), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e álcoois de baixo teor de carbono (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). No entanto, Yang et al. (2007) sugeriram que a composição química do produto gasoso depende de diferentes estruturas químicas dos constituintes da biomassa. As hemiceluloses, com maior quantidade de carboxila, são responsáveis por maior rendimento de CO₂.

Já a celulose contribui para maior rendimento de CO, principalmente em função do craqueamento térmico de carbonila e carboxila. A lignina por apresentar maior conteúdo de grupos funcionais de anel aromático e metoxila, libera mais H₂ e CH₄. O produto gasoso pode ser queimado em caldeira para gerar vapor, que pode operar uma turbina a vapor para produzir eletricidade (ASADULLAH, 2014). Também pode ser utilizado para fornecer calor ao processo de pirólise usado como gás de arraste ou para secagem da biomassa no processo (ISLAM; PARVEEN; HANIU, 2010).

2.3.2 Compactação da biomassa

A utilização de resíduos vegetais (galhos, cascas de café e arroz, bagaço, serragem e entre outros) como combustíveis representa uma alternativa interessante aos combustíveis fósseis. No entanto, algumas características das matérias-primas, como forma e tamanhos de partículas heterogêneas, alto teor de umidade e baixa densidade energética dificultam seu uso como combustível sólido (CASTELLANO et al., 2015). Além disso, devido à densidade relativamente baixa da biomassa, às vezes não é alternativa economicamente viável coletar e transportar a biomassa até uma indústria de bioenergia. À medida que a distância entre o campo e o destino final do resíduo aumenta, há uma justificativa econômica maior para densificar o volume da biomassa (SHAH e DARR, 2016).

Assim, a tecnologia de densificação da biomassa permite obter um produto compacto de baixa umidade, alta densidade e uniforme (MOBINI et al., 2014), facilitando o transporte, armazenamento e manuseio. (NDINDENG et al., 2015) observaram que o processo de briquetagem aumentou a densidade da casca de arroz de 120 kg/m³ para 600 kg/m³ quando o tempo de espera foi de 30 s. Os briquetes podem ser utilizado em diferentes aplicações

industriais e residenciais, como fornos domésticos, caldeiras, usinas de energia e gaseificação em forno de leito fluidizado (LIU; QUEK; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Inicialmente a tecnologia de compactação/densificação da biomassa foi desenvolvida para produção de combustível sólido e o sistema foi baseado em outras indústrias de processamento altamente eficiente, como alimentos e ração, envolvendo peletizadoras, prensa briquetadeira, extrusora de parafuso, tabletizadora, aglomeradora. A peletizadora e a prensa de briquetes são os sistemas mais utilizados para a produção de combustíveis sólidos (TUMULURU et al., 2011). Assim, os tamanhos e as formas dos briquetes dependem do sistema de briquetagem empregado, de acordo com Song et al. (2010), geralmente o formato é do tipo cilíndrico com aproximadamente 40-80 mm de diâmetro e 40-150 mm de comprimento com densidade entre 800-1000 kg/m³.

O processo de briquetagem é uma das tecnologias que consiste em densificar a biomassa a granel com aplicação de pressão, com ou sem tratamento térmico, resultando num material compacto com maior densidade, melhores propriedades de combustão e maior densidade energética (KAUR et al., 2017). Segundo Balasubramani et al. (2016) o aumento da densidade energética da biomassa por meio da briquetagem é uma alternativa viável e lucrativa para se utilizar os resíduos de biomassa.

O material lignocelulósico se comporta como um material termoplástico. Quando a temperatura está abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), o material tem comportamento elástico, já em temperaturas superiores a T_g , o material é viscoelástico (THEERARATTANANOON et al., 2011). A compactação da biomassa para formar briquetes ocorre em função dos diferentes mecanismos de ligações entre as partículas, que são favorecidos pelos componentes químicos em condições de alta pressão e temperatura (CASTELLANO et al., 2015).

Kaliyan e Morey (2010) estudaram os mecanismos de ligação em briquetes de *Panicum virgatum* (gramínea) e palha de milho, usando microscopia eletrônica de varredura e de fluorescência da superfície de ruptura. Os autores concluíram que a ligação entre as partículas ocorreu principalmente em virtude da formação de pontes sólidas por ligantes naturais como a lignina e proteínas, no material lignocelulósico, que foram amolecidas durante a fase de aquecimento no processo de briquetagem e formaram uma ligação partícula-partícula durável.

Além disso os autores também concluíram que a qualidade de um briquete, como alta durabilidade pode ser indicado pela eficácia das ligações entre as partículas.

Em geral, partículas menores são mais recomendadas, a fim de reduzir o espaço entre as partículas e criar ligações mais fortes durante a prensagem do material lignocelulósico. Partículas menores também melhoram as ligações por intertravamento mecânico entre fibras e partículas (KIRSTEN et al., 2016). De modo que, quanto menor a partícula, menor a porosidade do produto final e, portanto, maior sua densidade. Segundo Brand et al., (2017) a condição ideal é o uso de partículas com dimensões heterogêneas, resultando num melhor acondicionamento das partículas, contribuindo para alta resistência mecânica dos briquetes.

Alta temperatura e pressão também contribuem para a formação de pontes sólidas que são desenvolvidas pela cristalização de substâncias dissolvidas, solidificação e sinterização de vários componentes e endurecimento de ligantes (SAMUELSSON et al., 2012). Essas pontes sólidas são formadas principalmente após o resfriamento/secagem dos produtos densificados (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009). Portanto, a biomassa compactada terá comportamentos diferentes em sua aplicação, comparando com a biomassa a granel (ALEVANAU et al., 2011). Durante o processo de densificação o aumento na pressão resulta em deformações plásticas e elásticas, difusão da molécula e fechamento de espaços vazios entre as partículas para formar o sólido compacto (MUAZU; STEGEMANN, 2015).

Freitas et al. (2016), avaliando a influência da pressão no processo de compactação de briquetes de resíduos de *Schizolobium amazonicum* (Paricá), concluíram que o aumento da pressão de 6,89 para 10,34 MPa aumentou a densidade aparente de 1076,2 kg/m³ para 1128,1 kg/m³. Os autores também avaliaram o tempo de compactação e observaram que houve tendência de aumento na densidade aparente dos briquetes, conforme o aumento do tempo de compactação. De acordo com Demirbas e Sahin (1998) o tempo utilizado para a briquetagem tem grandes efeitos na densidade dos produtos.

Geralmente, mais tempo para a briquetagem produz produtos com maior densidade. No entanto, para garantir a produtividade, o tempo para a briquetagem deve ser o mais curto possível (WANG; WU; SUN, 2018). Em vista da variabilidade da biomassa, um esforço contínuo deve ser aplicado ao desenvolvimento e caracterização de briquetes de biomassa para o desenvolvimento de energia sustentável (MUAZU; STEGEMANN, 2015).

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, mar. 2014.
- AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, set. 2012.
- ALEVANAU, A. et al. Parameters of high temperature steam gasification of original and pulverised wood pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2068–2074, out. 2011.
- ANCA-COUCÉ, A. et al. Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 687–696, nov. 2014.
- ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 593–597, jan. 2013.
- ASADULLAH, M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 201–215, jan. 2014.
- AWAD, Y. M. et al. Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and plant residues as determined by ¹⁴C and enzyme activities. **European Journal of Soil Biology**, v. 48, p. 1–10, jan. 2012.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. **Energy**, v. 64, p. 1002–1025, jan. 2014.
- AZEEZ, A. M.; MEIER, D.; ODERMATT, J. Temperature dependence of fast pyrolysis volatile products from European and African biomasses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 81–92, mar. 2011.
- BAILEY, V. L. et al. Reconciling apparent variability in effects of biochar amendment on soil enzyme activities by assay optimization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 2, p. 296–301, fev. 2011.
- BALASUBRAMANI, P. et al. Biomass briquette manufacturing system model for environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 859–865, nov. 2016.
- BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, dez. 2009.
- BALASUBRAMANI, P. et al. Biomass briquette manufacturing system model for environment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 859–865, nov. 2016.

BARBOSA, L. C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

BASILE, L. et al. Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 137, p. 277–284, dez. 2014.

BARRICHELO, L.E.G. & BRITO, J.O. **Química da madeira**. Piracicaba, SP, ESALQ, 125p. 1985.

BEESELEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3269–3282, dez. 2011.

BHASKAR, T.; STEELE, P. H. Thermo-chemical Conversion of Biomass. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 1, fev. 2015.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, p. 395-400, 2010. Número especial.

BLASI, D. C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, p. 47–90, fev. 2008.

BON, P.S.; PEREIRA JR., GOTTCHALK, L. M. F.; PEREIRA, P. S.; ROSEIRO, J. C.; FERRARA, M. A. **Enzimas em Biotecnologia: Produção, Aplicação e Mercado**. In: BON, P. S.; FERRARA, M. A.; CORVO, M. L. Bioprocessos para a produção de enzimas. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 95-115.

BONILLA-HERMOSA, V. A.; DUARTE, W. F.; SCHWAN, R. F. Utilization of coffee by-products obtained from semi-washed process for production of value-added compounds. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 142–150, ago. 2014.

BUCHANAN, M. A. **Extraneous components of wood: the chemistry of wood**. New York: R. Krieger, p.689, 1981.

BRAND, M. A. et al. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, out. 2017.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 131 p. 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil: parte II, fontes renováveis: biomassa**. 3. ed. Brasília, 2008. 74 p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2017: Ano base 2016** - Rio de Janeiro: EPE, 2017.

BRIDGWATER, A. . Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, mar. 2003.

- BRIDGWATER, A. V. **Fast pyrolysis of biomass**. BIBLID: 0354 9836 , 8, p. 21 – 49, 2004.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479–1493, dez. 1999.
- BROWN, M. E. et al. Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project–data, methods and results\$. **Thermochimica Acta**, p. 19, 2000.
- BROWNING, B.L. **The chemistry of Wood**. New York: John Wiley & Sons, 1963. 689p.
- BUDRUGEAC, P.; HOMENTCOVSCHI, D.; SEGAL, E. Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy. I. Theoretical background. p. 7, 2001.
- CAI, J.; CHEN, Y. Iterative linear integral isoconversional method: Theory and application. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 309–312, jan. 2012.
- CARLSON, T. R. et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v. 270, n. 1, p. 110–124, 22 mar. 2010.
- CASTELLANO, J. M. et al. Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses. **Fuel**, v. 139, p. 629–636, jan. 2015.
- CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 182–188, mar. 2014.
- CHEN, D. et al. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2466–2486, dez. 2014.
- CHEN, D. et al. Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, v. 148, p. 79–86, maio 2015.
- CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313–319, out. 2014.
- COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 594–608, out. 2014.

COLODETTE, J.L., GOMIDE, J.L., CARVALHO, D., **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. IN: Branqueamento de Polpa Celulósica: Eds. Jorge L. Colodette e Fernando J.B Gomes. Da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV. 2015. pp 49-50.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 174–179, ago. 2014.

DAMARTZIS, T. et al. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, maio 2011.

DAMARTZIS, T.; ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 366–378, jan. 2011.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 243–248, nov. 2004.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 6, p. 591–597, jun. 2007.

DEMIRBAS, A.; SAHIN, A. Evaluation of biomass residue 1. Briquetting waste paper and wheat straw mixtures. **A. S.**, p. 9, 1998.

DEMIRBAS, Ayhan; ARIN, Gönenç. An overview of biomass pyrolysis. **Energy sources**, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002.

DE VOORDE, T. F. J. VAN et al. Soil biochar amendment in a nature restoration area: effects on plant productivity and community composition. **Ecological Applications**, v. 24, n. 5, p. 1167–1177, jul. 2014.

DOUMER, M. E. et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, maio 2015.

DOYLE, C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data, **Journal of Applied Polymer Science** 5, 285–292, 1961.

DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. Biochar production potential in Ghana—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3539–3551, out. 2011.

DUMAN, G. et al. The slow and fast pyrolysis of cherry seed. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1869–1878, jan. 2011.

ELLIOTT, D. C. et al. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 3, p. 399–410, maio 1991.

ELYOUNSSI, K.; BLIN, J.; HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 138–143, jan. 2010.

ENCINAR, J. M. et al. Pyrolysis/rgasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. p. 15, 1998.

FANDARUFF, C. et al. Thermal behavior and decomposition kinetics of efavirenz under isothermal and non-isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2351–2356, mar. 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984, 613 p.

FERREIRA, H. R. et al. Análise da qualidade do carvão vegetal proveniente da região sul do Brasil. **Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 11, n. 566, p. S27, 2013.

FISHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, n. 2, p. 331–349, fev. 2002.

FLYNN, J.H.; WALL, L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters** 4, 323–328, 1966.

FRIEDMAN, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia** 6, 183–195, 1964.

FREITAS, A. J. et al. Efeito da Pressão e do Tempo de Compactação nas Propriedades de Briquetes de Resíduos Madeireiros de Paricá. **Nativa**, v. 4, n. 6, p. 380–385, 31 dez. 2016.

GAI, C.; DONG, Y.; ZHANG, T. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 298–305, jan. 2013.

GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justi@ed? **Thermochimica Acta**, p. 8, 2002.

GAMERO, P. M. et al. Pyrolysis process using a bench scale high pressure thermobalance. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 345–354, dez. 2017.

GIL, M. V. et al. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5601–5608, jul. 2010.

GONÇALVES, M. et al. Micro Mesoporous Activated Carbon from Coffee Husk as Biomass Waste for Environmental Applications. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 2, p. 395–400, jun. 2013.

GOUVEA, B. M. et al. Feasibility of ethanol production from coffee husks. **Biotechnology Letters**, v. 31, n. 9, p. 1315–1319, set. 2009.

GUERRERO, M. et al. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1–2, p. 307–314, ago. 2005.

HASHIMOTO, K. et al. Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 104–112, jan. 2011.

HODGSON, E. et al. Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 574–581, ago. 2016.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Historical Data on the Global Coffee Trade – Total Production**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.ico.org>. Acesso em: 7 jan. 2019.

ISLAM, M. A. et al. A thermogravimetric analysis of the combustion kinetics of karanja (*Pongamia pinnata*) fruit hulls char. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 335–341, jan. 2016.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 4162–4168, jun. 2010.

JAIN, A. A.; MEHRA, A.; RANADE, V. V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**, v. 165, p. 490–498, fev. 2016.

JITPUTTI, J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61–66, 1 fev. 2006.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1082–1090, fev. 2010.

KALIYAN, N.; VANCE MOREY, R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, mar. 2009.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, maio 2016.

KAUR, A.; KUMAR, A.; SINGH, P.; KUNDU, K. Production, analysis and optimization of low cost briquettes from biomass residues. **Advances in Research**, **12 (4): 1-10, 2017**.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

KIM, J.-S. et al. Development of clean technology in alcohol fermentation industry. p. 5, 1997.

KIM, D.Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. **Holzforschung**, v. 55, n. 5, p. 521-524, 2001.

KIM, K. H. et al. Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 2–9, set. 2011.

KIRSTEN, C. et al. Hay pellets — The influence of particle size reduction on their physical-mechanical quality and energy demand during production. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 163–174, jul. 2016.

KOCABAŞ, Ö.; OKYAY, F.; YÜRÜM, Y. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 119 p. 1723-1729, 2015.

LÉDÉ, J.; BLANCHARD, F.; BOUTIN, O. Radiant ash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. p. 11, 2002.

LEHTO, J. et al. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. **Applied Energy**, v. 116, p. 178–190, mar. 2014.

LENG, E. et al. In situ structural changes of crystalline and amorphous cellulose during slow pyrolysis at low temperatures. **Fuel**, v. 216, p. 313–321, mar. 2018.

LI, R. et al. Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. **Renewable Energy**, v. 89, p. 27–35, 1 abr. 2016.

LI, Y. et al. Responses of biomass briquetting and pelleting to water-involved pretreatments and subsequent enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 54–62, jan. 2014.

LIU, N. et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 55–62, dez. 2015.

LIU, Z.; QUEK, A.; BALASUBRAMANIAN, R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. **Applied Energy**, v. 113, p. 1315–1322, jan. 2014.

LU, Q. et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 2, p. 430–438, nov. 2011.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2351–2368, set. 2007.

MAHMOUDI, S.; BAEYENS, J.; SEVILLE, J. P. K. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 9, p. 1393–1409, set. 2010.

MAIA, A. A. D.; DE MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 157–163, mar. 2016.

MAMLEEV, V. et al. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 1, p. 1–17, jan. 2009.

MARCILLA, A. et al. Thermal decomposition of the different particles size fractions of almond shells and olive stones. Thermal behaviour changes due to the milling processes. **Thermochimica Acta**, v. 564, p. 24–33, jul. 2013.

MAZEAU, K.; HEUX, L. Molecular dynamics simulations of bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose. **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, n.10, p. 2394–2403, March, 2003.

MASEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151–155, jan. 2013.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, n. 1–2, p. 51–70, jan. 2003.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 47–54, maio 2002.

MELLIGAN, F. et al. Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3466–3470, fev. 2011.

METTLER, M.S.; VLACHOS, D.G.; DAUENHAUER, P.J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. **Energy and Environmental Science**, 5, p. 7797 – 7890, 2012.

MERMOUD, F. et al. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. **Fuel**, v. 85, n. 10–11, p. 1473–1482, jul. 2006.

MISHRA, G.; BHASKAR, T. Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 614–621, out. 2014.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63–74, mar. 2018.

MOBINI, M. et al. Assessing the integration of torrefaction into wood pellet production. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 216–225, set. 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy Fuels**, 20 (3), p. 848–889, 2006.

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, jun. 2005.

MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 137–145, maio 2015.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Characterization of water insoluble solids isolated from various biomass fast pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 197–203, mar. 2011.

MURADOV, N. et al. Production and characterization of *Lemna minor* bio-char and its catalytic application for biogas reforming. **Biomass and Bioenergy**, v. 42, p. 123–131, jul. 2012.

MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, set. 2012.

MYTHILI, R. et al. Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 71–78, jun. 2013.

NANDA, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. **Biomass-an overview on classification, composition and characterization**. [s.l: s.n.].

NAVYA, P. N.; PUSHPA, S. M. Production, statistical optimization and application of endoglucanase from *Rhizopus stolonifer* utilizing coffee husk. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 36, n. 8, p. 1115–1123, ago. 2013.

NDINDENG, S. A. et al. Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. **Energy for Sustainable Development**, v. 29, p. 24–31, dez. 2015.

NEGLUR, R. et al. Approximation-based integral versus differential isoconversional approaches to the evaluation of kinetic parameters from thermogravimetry: kinetic analysis of the dehydration of a pharmaceutical hydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 3, p. 2599–2610, mar. 2016.

OLIVEIRA, J. T. da S.; SOUZA, L. de CHAGAS.; LUCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W; P; de SOUZA. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa – MG, v. 29, n.5, p. 819-826, 2005.

OPFERMANN, J. R.; KAISERSBERGER, E.; FLAMMERSHEIM, H. J. Model-free analysis of thermoanalytical data—advantages and limitations. **Thermochemica Acta**, v. 391, n. 1–2, p. 119–127, ago. 2002.

OUNAS, A. et al. Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 24, p. 11234–11238, dez. 2011.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data, **Bulletin of the Chemical Society of Japan** 38, 1881–1886, 1965.

PARK, H. J.; PARK, Y.-K.; KIM, J. S. Influence of reaction conditions and the char separation system on the production of bio-oil from radiata pine sawdust by fast pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 8, p. 797–802, ago. 2008.

PASANGULAPATI, V. et al. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663–669, jun. 2012.

PEHLIVAN, E. et al. Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1017–1025, dez. 2017.

PEREZ, G. M. et al. Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 4, p. 222–242, abr. 2007.

PETTERSEN, R.C. In: Rowell, R.M. (ed) **The Chemistry of Solid Wood**. Advances in Chemistry Series vol. 207, 1984, pp. 57-126.

PICCOLO, C.; BEZZO, F. A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 478–491, mar. 2009.

PHILIPP, P.; D' ALMEIDA, M. L. O.; **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, 2^a ed., IPT: São Paulo, 1988.

RÄISÄNEN, U. et al. Formation of the main degradation compounds from arabinose, xylose, mannose and arabinitol during pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 481–488, 2003.

RODANTE, F.; VECCHIO, S.; TOMASSETTI, M. Kinetic analysis of thermal decomposition for penicillin sodium salts Model-fitting and model-free methods. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, p. 13, 2002.

ROSAS, J. G. et al. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 239–247, maio 2015.

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 59–69, set. 2017.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Cell Wall Chemistry. cap. 3. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. In: ROWELL R. M. New York, 2005.

SADDAWI, A. et al. Kinetics of the Thermal Decomposition of Biomass. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 2, p. 1274–1282, 18 fev. 2010.

SALEMA, A. A.; AFZAL, M. T.; BENNAMOUN, L. Pyrolysis of corn stalk biomass briquettes in a scaled-up microwave technology. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 353–362, jun. 2017.

SAMUELSSON, R. et al. Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets. **Applied Energy**, v. 99, p. 109–115, nov. 2012.

SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. **BioEnergy Research**, 7, pp. 36 – 47, 2014.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 5, p. 933–942, maio 2001.

ŞENSÖZ, S.; ANGIN, D. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5492–5497, set. 2008.

SHAH, A.; DARR, M. A techno-economic analysis of the corn stover feedstock supply system for cellulosic biorefineries. **Biofuel Bioproducts and Biorefining**, v. 10 (5), 2016.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, out. 2015.

SHEN, D. K.; GU, S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6496–6504, dez. 2009.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 199–206, mar. 2010.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. **Renewable Energy**, v. 103, p. 490–500, abr. 2017.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, set. 2012.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**; Academic Press: San Diego, USA, 1993.

SONG, Y.; TUMULURU, J.; IROBA, K.; TABIL, L.; XIN, M.; MEDA, V. **Material and operating variables affecting the physical quality of biomass briquettes**. In: Proceedings of the XVIIth World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering (CIGR), June 13–17, Québec, Canada. 2010.

SORIA-VERDUGO, A.; GOOS, E.; GARCÍA-HERNANDO, N. Effect of the number of TGA curves employed on the biomass pyrolysis kinetics results obtained using the Distributed Activation Energy Model. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 360–371, jun. 2015.

SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 133–141, fev. 2012.

SUSASTRIAWAN, A. A. P.; SAPTOADI, H.; PURNOMO. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 989–1003, set. 2017.

TABARES, J. L. M. et al. Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). p. 9, 2000.

TAN, X. et al. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource Technology**, v. 227, p. 359–372, mar. 2017.

THEERARATTANANOON, K. et al. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 325–332, mar. 2011.

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

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 21, n. 2, p. 259–267, mar./abr. 1997.

TUMULURU, J. S.; CHRISTOPHER, T.; WRIGHT, J.; RICHARD, H. KEVIN, L. KENNEY. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuel Bioproducts and Biorefining**. 5:683-707, 2011.

VAN DE VELDEN, M. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, jan. 2010.

VENKATESH, M.; RAVI, P.; TEWARI, S. P. Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa Method. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 40, p. 10162–10169, 10 out. 2013.

WANG, S. et al. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 183–189, maio 2011.

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, set. 2017.

WANG, Y.; WU, K.; SUN, Y. Effects of raw material particle size on the briquetting process of rice straw. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 1, p. 153–162, fev. 2018.

WANG, S. et al. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. **Fuel**, v. 150, p. 243–251, jun. 2015.

WANG, Y.; YIN, R.; LIU, R. Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 375–381, nov. 2014.

WANG, S. et al. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 378–383, set. 2013.

WARDROP, A. B. Occurrence and Formation in Plants. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins, occurrence, formation structure and reactions**. New York: John Wiley, 1971. p. 19-32.

WEBER, R. Extracting mathematically exact kinetic parameters from experimental data on combustion and pyrolysis of solid fuels. **Journal of the Energy Institute**, v. 81, n. 4, p. 226–233, 1 dez. 2008.

WEI, L. et al. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 10, p. 863–871, out. 2006.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, maio 2011.

WORASUWANNARAK, N.; SONOBE, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 265–271, mar. 2007.

WU, C. Z. et al. The development of bioenergy technology in China. **Energy**, v. 35, n. 11, p. 4445–4450, nov. 2010.

WU, S. et al. Role of β -O-4 glycosidic bond on thermal degradation of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 147–156, maio 2016.

XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 4406–4414, set. 2012.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, ago. 2007.

ZENG, K. et al. The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 114–119, abr. 2015.

ZHANG, L.; XU, C. (CHARLES); CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969–982, maio 2010.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**ARTIGO 1 Influência da granulometria nas propriedades físico-mecânica e energética de briquetes produzidos com casca de café**

C. Setter^{a1}, R. F. Mendes^{a2}, C. H. Ataíde^{a3} e T. J. P. Oliveira^{a*}

^{a1}Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

^{a2} Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

^{a3}Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Bloco 1K, 38408-144 Uberlândia, MG, Brazil

RESUMO

O processo de briquetagem é uma tecnologia com potencial para converter resíduos agrícolas em biocombustíveis sólidos com melhores características de manuseio, transporte, armazenamento e eficiência energética. Contudo, é importante estudar as variáveis relacionadas ao processo e a matéria-prima, uma vez que esses parâmetros podem influenciar na qualidade do produto final. Assim, o objetivo do estudo foi investigar a influência do tamanho das partículas nas propriedades físico-mecânica e energéticas de briquetes produzidos com casca de café. Foi obtido com auxílio de um moinho martelo três frações granulométricas, partículas maiores que 1,8 mm, partículas no intervalo de 1,8-1,2 mm e partículas menores que 1,2 mm. Os briquetes de casca de café foram preparados em um sistema de densificação com temperatura de 120°C e pressão de 15 MPa por 15 minutos. Foram determinadas as características físicas, mecânicas e energéticas como a densidade aparente, expansão volumétrica, resistência a compressão e a abrasão e a densidade energética. Também foi realizado o teste de combustibilidade dos briquetes. Os resultados demonstraram que o tamanho de partícula, conforme a sua redução, influenciou no aumento da densidade aparente dos briquetes, da resistência a compressão e da densidade energética. Contudo, não houve efeito do tamanho de partícula para as características de expansão volumétrica e resistência a abrasão dos produtos densificados. No geral, os briquetes confeccionados com partícula menores que 1,2 mm se apresentaram melhores quanto as características físico-mecânica e energética.

Palavras-chave: Densificação. Biocombustíveis. Briquetes. Casca de café.

ABSTRACT

The briquetting process is a technology with the potential to convert agricultural waste into solid biofuels with improved handling, transport, storage and energy efficiency characteristics. However, it is important to study the variables related to the process and the raw material, since these parameters can influence the quality of the final product. Thus, the objective of the study was to investigate the influence of particle size on the physico-mechanical and energetic properties of briquettes produced with coffee husks. Three particle size fractions, particles larger than 1.8 mm, particles in the range of 1.8-1.2 mm and particles smaller than 1.2 mm were obtained with the aid of a hammer mill. The coffee bark briquettes were prepared in a densification system with a temperature of 120 ° C and a pressure of 15 MPa for 15 minutes. Physical, mechanical and energy characteristics such as bulk density, volumetric expansion, compressive strength, abrasion and energy density were determined. The briquettes combustibility test was also carried out. The results showed that the particle size, according to its reduction, influenced the increase in the apparent density of the briquettes, the compressive strength and the energy density. However, there was no particle size effect for the volumetric expansion characteristics and abrasion resistance of the densified products. In general, the briquettes made with particle smaller than 1.2 mm presented better as the physical-mechanical and energetic characteristics

Keywords: Densification. Biofuels. Briquettes. Coffee bark.

1 Introdução

As preocupações ambientais, tais como a mitigação de gases nocivos na atmosfera, bem como a segurança energética tem incentivado a exploração de fontes renováveis como alternativa de energia (HABERL et al., 2011). A biomassa lignocelulósica é a fonte renovável que mais se destaca como matéria-prima para a obtenção de produtos de alto valor, incluindo biocombustíveis, produtos químicos de valor agregado, combustíveis densificados, entre outros. Os resíduos lignocelulósicos podem ser classificados, basicamente, em dois tipos: os resíduos florestais e os resíduos agrícolas (XU et al., 2015). Entre estes, os resíduos agrícolas apresentam-se mais promissores, uma vez que estão disponíveis em grandes quantidades, possuem baixo valor inerente e não competem com fontes alimentares (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014).

Segundo a International Coffee Organization – ICO (INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2017), o Brasil é o maior exportador de café do mundo, contribuindo com mais de 35% da produção mundial total nos últimos 5 anos, no qual, conseqüentemente, gera grande quantidade de resíduos. Devido à grande produção, anualmente enormes quantidades de resíduos são geradas na indústria cafeeira. Estima-se que no ano de 2017 o processo de beneficiamento do café, no Brasil, produziu aproximadamente 2,7 milhões de toneladas de casca de café (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2017). Isto representa um grande problema ambiental, devido à sua constituição química que possui alto teor de tanino e compostos fenólicos que podem ser tóxicos para plantas e microrganismos presentes no solo (MURTHY; MADHAVA NAIDU, 2012). Portanto, o gerenciamento adequado desses resíduos permite minimizar o desperdício e o descarte incorreto promovendo o desenvolvimento sustentável.

Contudo, as características indesejáveis inerentes à biomassa, tais como baixa densidade e alta umidade influenciam nos custos de transporte, armazenamento e na eficiência energética. Uma solução simples e direta para superar essas desvantagens é a compactação mecânica da biomassa transformando-as em briquetes. Tal processamento reduz o volume da biomassa resultando em materiais mais densos, homogêneos e com tamanhos e formas regulares, otimizando e reduzindo custo no manuseio, transporte e aumentando a capacidade de armazenamento a longo prazo e a densidade energética (ADAPA; TABIL; SCHOENAU, 2009;

GUO et al., 2016; LIM et al., 2012; MAMVURA; PAHLA; MUZENDA, 2018). As características da biomassa densificada influenciam diretamente na sua aplicação final como combustível sólido, assim é importante compreender as propriedades físicas, mecânicas e energéticas. A densidade aparente e resistência mecânica estão entre os parâmetros mais importantes dos briquetes como combustível (SAMUELSSON et al., 2012). As características mecânicas dos briquetes sem adição de ligantes dependem do tamanho e da estrutura das partículas da biomassa (BERGSTRÖM et al., 2008), geralmente considera-se que partículas menores resultam em produtos compactados mais densos e resistentes (BRAND et al., 2017; KALIYAN; VANCE MOREY, 2009).

A densidade dos briquetes dependem do tamanho das partículas da biomassa, da pressão de compactação e, em parte, da temperatura e tempo de briquetagem (KERS et al., 2010). Percebe-se que as propriedades e a qualidade do biocombustível sólido podem ser influenciadas por fatores relacionados a matéria-prima e ao processo de produção (ZHANG; SUN; XU, 2018). O tamanho de partícula, temperatura de compressão, tempo de retenção e pressão são variáveis que podem ser ajustadas para potencializar a produção e melhorar a qualidade do produto final. Entre esses, o tamanho das partículas é um dos parâmetros mais importantes, pois a ligação entre as partículas do material lignocelulósico é um bom indicador na qualidade dos briquetes.

Essas ligações podem ser melhoradas por meio de modificações físicas e químicas do resíduo, bem como com o uso de pressão e temperatura durante o processo de compactação. A biomassa é constituída por compostos químicos, como proteínas e ligninas, que auxiliam na coesão e ligação das partículas (SHAW; KARUNAKARAN; TABIL, 2009). A aplicação de pré-tratamentos, como a redução do tamanho das partículas, aumenta a área superficial, os pontos de contato e a liberação desses constituintes químicos melhorando as ligações entre as partículas durante o processo de compactação.

A pressão e a temperatura utilizada no processo de compactação também contribuem no aumento da resistência mecânica dos produtos densificados. O aumento da pressão de compactação produz briquetes mais resistentes, duráveis e menos higroscópicos. Temperaturas abaixo do valor ótimo, o briquete se torna instável e com baixa resistência (KERS et al., 2010). Portanto, é fundamental estabelecer a temperatura e pressão ideal para a produção de briquetes, visando a qualidade do produto e baixo custo de produção.

Muitos estudos têm sido realizados sobre como melhorar a qualidade dos briquetes modificando a granulometria da biomassa (BRAND et al., 2017; HARUN; AFZAL, 2016; KALIYAN; VANCE MOREY, 2009; WANG; WU; SUN, 2018). Contudo, o tamanho ótimo de partícula difere de acordo com o equipamento utilizado no processo de compactação e a matéria-prima. Diante disso, é necessário estudar os efeitos do tamanho da partícula de diferentes biomassas nas propriedades finais dos briquetes. Assim, o estudo teve como objetivo produzir briquetes com diferentes tamanhos de partículas de casca de café e avaliar seus efeitos sobre as propriedades físico-mecânicas e energéticas.

2 Material e métodos

2.1 Coleta e preparo da biomassa

Os briquetes foram confeccionados com resíduos do processamento do grão de café (casca), cedido pela Fazenda da Lagoa localizada na cidade de Santo Antônio do Amparo no estado de Minas Gerais, Brasil. A casca de café foi reduzida a partículas em moinho martelo e em seguida classificada em peneiras granulométricas com diâmetro de abertura das malhas nos intervalos de (1,8 – 1,2 mm). Para a compactação foram obtidas três granulometrias de partículas de casca de café, sendo as partículas maiores que 1,8 mm (1ª granulometria), as passantes pela peneira de 1,8 mm e retidas na peneira de 1,2 mm (2ª granulometria) e as partículas menores que 1,2 mm (3ª granulometria).

2.2 Caracterização da biomassa

Para a caracterização química imediata, química estrutural e o poder calorífico da biomassa foi utilizado o material passante pela peneira granulométrica de 40 *mesh* e retido na de 60 *mesh*. Os ensaios foram realizados em triplicata. A caracterização da análise química imediata foi avaliada quanto ao conteúdo em porcentagem de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo, de acordo com a norma ASTM D1762-84 (American Society for Testing Materials) (ASTM, 2013).

Para a análise química estrutural foi determinado o teor de extrativos totais, teor de lignina solúvel e insolúvel e o teor de holocelulose. O teor de extrativo total foi determinado conforme a norma TAPPI 204 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI T., 2007), substituindo o etanol/benzeno por etanol/tolueno. O

teor de lignina insolúvel foi determinado pelo método de Klason modificado, conforme o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). O teor de lignina solúvel foi obtido conforme a metodologia sugerida por Goldschimid (1971). A lignina total foi obtida pela soma da lignina insolúvel mais a lignina solúvel.

O poder calorífico superior (PCS) da biomassa foi determinado com auxílio do calorímetro digital IKA C-200, de acordo com a norma ASTM E711-87 8633 (ASTM, 2004). A densidade a granel foi determinada para as três granulometrias obtidas para a produção dos briquetes, conforme a norma NBR 6922 (ABNT, 1981). A densidade a granel da casca de café moída foi determinada a partir da massa e volume que ocupou uma proveta graduada de 250 mL.

2.3 Briquetagem

O processo de produção dos briquetes está demonstrado na Figura 1.

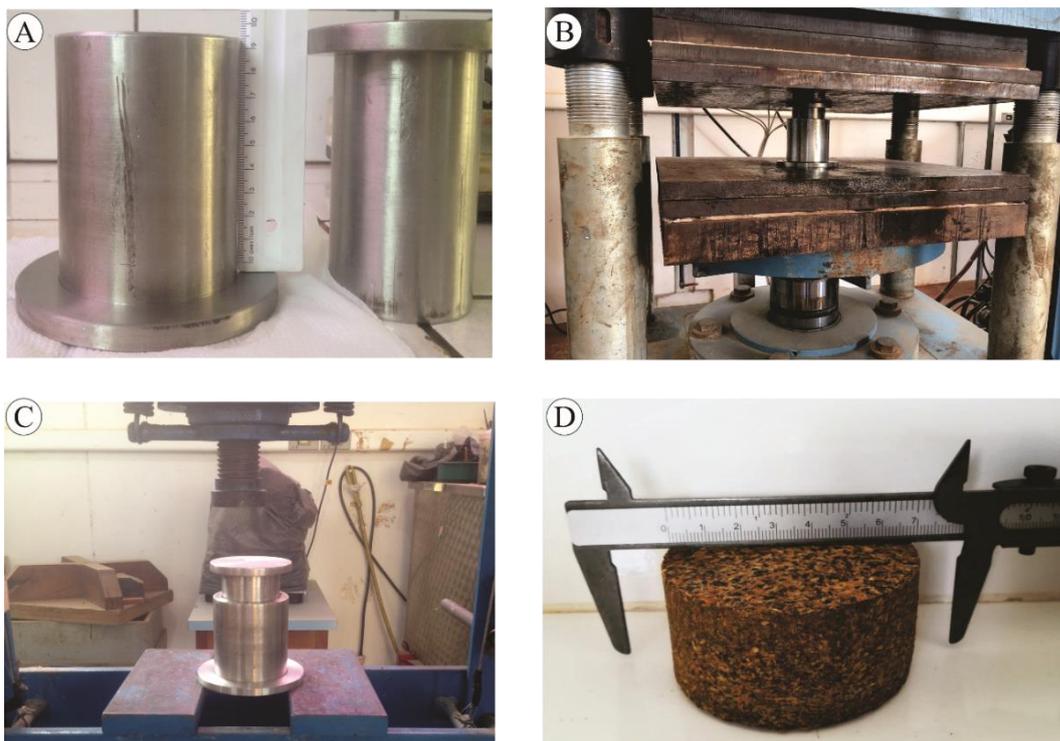


Figura 1 – Produção de briquetes: (A) Molde utilizado para a confecção; (B) Processo de compactação da casca de café; (C) Remoção do briquete; (D) Briquete de casca de café (3ª Granulometria).

A compactação foi realizada em prensa hidráulica (Marconi – MA 098/A110). A temperatura empregada no processo de briquetagem foi de 120°C e pressão de 15 MPa. Aproximadamente 120 ± 2 g biomassa foi inserida em molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 7 cm e altura de 10 cm e mantida sob compactação por 15 minutos. Após a compactação, os briquetes foram mantidos em câmara climatizada à temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $60 \pm 5\%$.

2.4 Propriedades físicas dos briquetes

Para a densidade aparente e a estabilidade dimensional dos briquetes foram avaliadas 10 amostras em cada granulometria. A densidade aparente dos briquetes foi realizada conforme o método estereométrico. O método consistiu em obter a massa dos briquetes em balança de laboratório com precisão de 0,001 g e o volume foi determinado com auxílio de paquímetro digital com precisão de 0,01 mm, onde foram mensurados o diâmetro e a altura de cada briquete. Para avaliar a estabilidade dimensional, aferiu-se com o paquímetro digital o diâmetro e a altura de cada briquete. As medições foram realizadas logo após a compactação e após 24, 48 e 72 horas.

2.5 Propriedades mecânicas

A resistência a compressão diametral dos briquetes foi realizada na máquina universal de ensaios EMIC DL 30000 N. O ensaio foi baseado na metodologia utilizada por Hansted et al., (2016) com modificação na quantidade de briquetes ensaiados. Foram avaliadas 5 amostras para cada tratamento, no qual cada uma foi inserida na plataforma de teste e pressionada a 3 mm/min até a sua ruptura. A força máxima foi registrada e a resistência a compressão foi determinada pela Equação:

$$\sigma_t = \frac{2xF}{\pi x D x L} \quad (1)$$

Em que: σ_t é a resistência à compressão; F é a força máxima, em kgf; D é o diâmetro do briquete e L é o comprimento, em cm.

A durabilidade dos briquetes foi determinada com base na metodologia descrita por outros trabalhos (LIU et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2017; TOSCANO et al., 2013). Para cada tratamento foram utilizados 4 briquetes pesando aproximadamente 120 ± 2 g. Primeiramente foi obtido a massa inicial dos briquetes que em seguida foram inseridos em um tambor, no qual permaneceram por aproximadamente 15 minutos, totalizando 500 rotações em velocidade de rotação de 35 rpm. A durabilidade dos briquetes pode ser calculada a partir da massa remanescente coletada após a separação dos finos gerados no teste abrasivo.

2.6 Propriedades energéticas

A densidade energética consiste em quantificar o potencial que dado volume de material lignocelulósico tem de gerar energia. A densidade energética dos briquetes foi determinada pelo produto do poder calorífico superior da biomassa com a densidade aparente dos briquetes obtidos após 72 horas de compactação.

2.7 Teste de combustibilidade

O ensaio de combustão está ilustrado na Figura 2.



Figura 2 – Ensaio de combustão dos briquetes: (A) Briquete sobre o combustor; (B) Briquete em combustão; (C) Briquete desintegrado ao final do processo de combustão.

O teste de combustão seguiu a metodologia proposta por Quirino (1991), com adaptações na quantidade de briquetes e solvente. Para cada ensaio foi utilizado apenas um briquete de aproximadamente 120 g. Os briquetes foram inseridos no combustor e para a ignição inicial,

foram utilizados 110 g de álcool, em um recipiente. Todo álcool foi consumido no início do teste, não influenciando nos resultados. A duração do ensaio foi de duas horas e a cada cinco minutos foram coletados dados de massa e temperatura, permitindo elaborar curvas de massa x tempo e temperatura x tempo.

2.8 Análises estatísticas

O delineamento experimental para avaliar a qualidade dos briquetes consistiu em três tratamentos, T1: partículas > 1,8 mm; T2: 1,8 mm > partículas > 1,2 mm e T3: partículas < 1,2 mm, com 10 repetições para as propriedades físicas e densidade energética e 5 repetições para resistência mecânica a compressão, para cada tratamento. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e aqueles detectados como significativos pelo teste F, foram avaliados pelo teste de Tukey, a 5% de significância, utilizando o programa estatístico SISVAR – Sistema de Análise de Variância.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização da biomassa

As propriedades químicas e energéticas da casca de café são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades da casca de café.

Propriedades	Casca de café
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	18,5 (0,12)
Umidade (%)	9,06 (0,001)
Material volátil (%)	77,09 (1,009)
Carbono Fixo (%)	19,36 (0,940)
Teor de cinzas (%)	3,55 (0,124)
Lignina (%)	27,14 (0,086)
Holocelulose (%)	47,29 (0,133)
Extrativos (%)	20,53 (0,305)

Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

O poder calorífico é a propriedade mais relevante no combustível de elevada qualidade. Esse parâmetro está associado as características físico-química da biomassa, como umidade, teor de lignina, extrativos e cinzas (DEMIRBAS, 2002; TELMO; LOUSADA, 2011). O poder calorífico da casca de café (18,5 MJ/kg) está dentro da faixa dos valores encontrados para outros resíduos (EROL; HAYKIRI-ACMA; KÜÇÜKBAYRAK, 2010). A umidade da casca de café está de acordo com os parâmetros exigidos para a briquetagem que é entre 8 a 12% de umidade (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009). O baixo teor de água no material reduz o consumo específico de energia durante a moagem da biomassa (MANI; TABIL; SOKHANSANJ, 2004), além disso a umidade é um fator importante na combustão, uma vez que alto conteúdo de água, presente no resíduo lignocelulósico, reduz o poder calorífico dificultando o processo de combustão (SAENGER et al., 2001; ZHANG; GHALY; LI, 2012).

No entanto, é importante que o resíduo lignocelulósico contenha uma quantidade mínima de umidade para a formação de produtos densificados, pois a água auxilia no desenvolvimento das forças de van der Waals e ligações de hidrogênio aumentando as forças das ligações entre as partículas (KALIYAN; MOREY, 2010a; MATÚŠ et al., 2015; OKOT; BILSBORROW; PHAN, 2018). O teor ótimo de umidade varia para os diferentes tipos de biomassa, assim é importante determinar o seu valor, já que a umidade em excesso pode provocar degradação do material por microrganismos e redução da durabilidade do material compactado. Em contrapartida, umidade muito baixa diminui a plasticidade das partículas e aumenta o atrito durante a densificação (RYU et al., 2008).

O conteúdo de material volátil da casca de café está acima de 70%. Geralmente, os resíduos agrícolas contêm altas porcentagens de voláteis, o que facilita a ignição e aumenta a combustão, tornando a biomassa um combustível altamente reativo (LUBWAMA; YIGA, 2017; VARGAS-MORENO et al., 2012). O teor de carbono fixo da casca de café (19,36%) está próximo ao de outros subprodutos agroindustriais, como resíduos de caju (SAWADOGO et al., 2018), espiga de milho (OKOT; BILSBORROW; PHAN, 2018). O teor de carbono fixo consiste na fração de carbono disponível para a combustão, estando diretamente relacionado a qualidade do combustível. Quantidades elevadas, entre 15 a 25%, de carbono fixo no material lignocelulósico, promovem queima mais lenta do produto sólido aumentando a eficiência (EROL; HAYKIRI-ACMA; KÜÇÜKBAYRAK, 2010; TODARO et al., 2015).

O conteúdo de cinzas da casca de café foi menor do que a relatada em outros estudos (LUBWAMA; YIGA, 2018; SAENGER et al., 2001). Fatores como a época de colheita, localização geográfica e preparo do solo podem influenciar a composição química das culturas vegetais, principalmente quanto ao teor de nitrogênio, enxofre, cloro e minerais. No entanto, os valores são superiores quando comparado com as culturas florestais (GOMINHO et al., 2012). A longo prazo, a cinza é abrasiva e pode provocar corrosão nos equipamentos metálicos e reduzir a vida útil das caldeiras de queima (SABATTI et al., 2014). Assim, deve-se utilizar algum processo eficaz que as remova antes de realizar a combustão de materiais com alto teor de cinzas (SETTE JR. et al., 2018). Além disso, altas quantidades de minerais reduzem o potencial energético, uma vez que não participam do processo de combustão (MONTES et al., 2011).

Os materiais lignocelulósicos são formados, principalmente, por três biopolímeros – lignina, celulose e hemicelulose, desses a lignina se destaca como um dos principais aglomerantes naturais. A casca de café apresentou 27,14% de lignina, este valor é maior quando comparado com outros tipos de resíduos agrícolas (ADAPA; TABIL; SCHOENAU, 2009). Matérias-primas com alto teor de lignina são desejáveis para o uso energético (KIRSTEN et al., 2016). A lignina também é importante no processo de compactação, pois com o aumento da pressão e temperatura durante a compressão a lignina plastifica e age como aglutinante entre as partículas (KRIŽAN et al., 2015). A constituição química da lignina difere entre as biomassas, isso afeta a temperatura na qual ela plastifica (WHITTAKER; SHIELD, 2017), geralmente a temperatura de transição vítrea da lignina pode variar entre 50 e acima de 100°C (STELTE et al., 2011).

3.2 Morfologia dos briquetes de casca café

Imagens estereoscópicas da região interna (Fig. 3, A, C e E) e da seção transversal (Fig. 3, B, D e F) foram obtidas dos briquetes de casca de café.

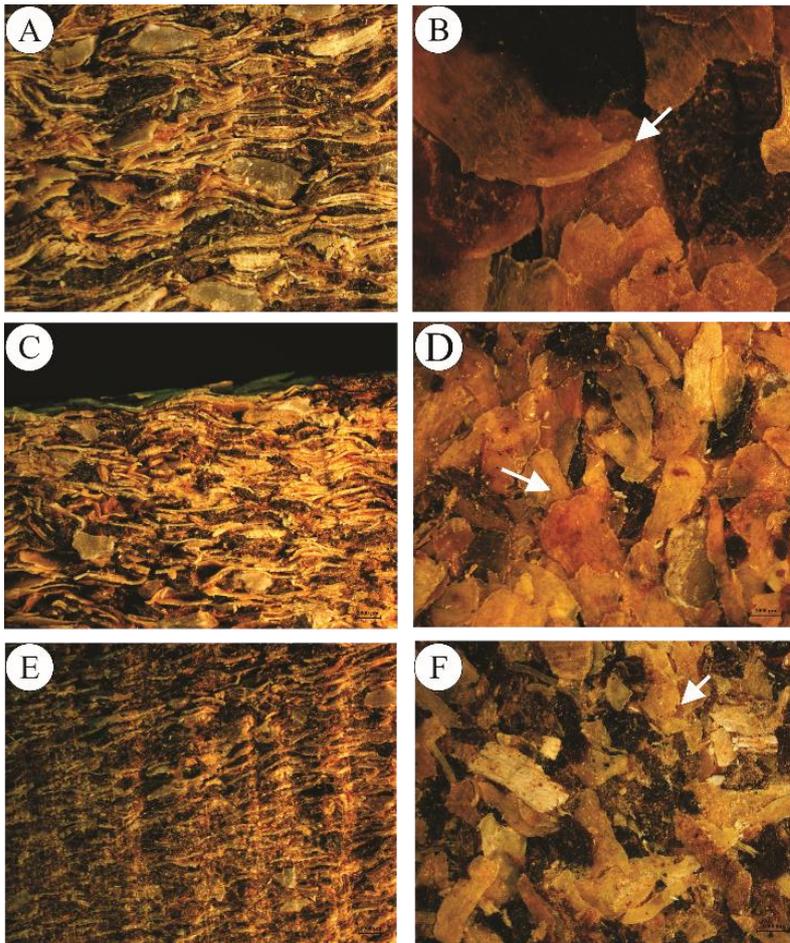


Figura 3 – Imagens estereoscópicas dos briquetes: (A) 1ª granulometria região interna (aumento 0,75x); (B) 1ª granulometria seção transversal (aumento 20x); (C) 2ª granulometria região interna (aumento 0,75x); (D) 2ª granulometria seção transversal (aumento 10x); (E) 3ª granulometria região interna (aumento 0,75x); (F) 3ª granulometria seção transversal (aumento 10x);

A superfície transversal dos briquetes em todas as granulometrias são relativamente lisas, mas com algumas partículas soltas (representadas pela seta na Fig. 3 B, D e F). Na região interna dos briquetes é claramente visível o esmagamento das partículas, devido à pressão utilizada na compactação. Os briquetes produzidos com partículas maiores que 1,8 mm (Fig. 3 A) e no intervalo de 1,8- 1,2 mm (Fig. 3 C) apresentaram regiões menos compactas. Já, a região interna dos briquetes confeccionados com as partículas menores que 1,2 mm se mostraram bem compactadas (Fig. 3 E). Partículas menores se acomodam melhor durante o processo compactação do que as partículas maiores (NDINDENG et al., 2015).

A pressão aplicada no processo de briquetagem reorganiza as partículas e à medida que aumenta provoca a deformação elástica e plástica preenchendo os espaços vazios e conseqüentemente aumenta a resistência mecânica e a densidade dos briquetes (CARONE; PANTALEO; PELLERANO, 2011; TUMULURU et al., 2011).

3.3 Propriedades físicas da casca de café e dos briquetes

As propriedades físicas da casca de café e dos briquetes são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Características da casca de café e dos briquetes produzidos.

Tratamento	Densidade a granel (kg/m³)	Densidade aparente dos briquetes (kg/m³)
1ª Granulometria	256 a (4,041)	1134 a (19,415)
2ª Granulometria	398 b (3,464)	1146 a (11,631)
3ª Granulometria	482 c (25,146)	1262 b (27,194)

Médias, na coluna, seguida da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. * Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

A redução do tamanho das partículas de casca de café promoveu o aumento significativo da densidade a granel, de aproximadamente 55,47% para a 2ª granulometria e 88,28% para a 3ª granulometria em relação as partículas iniciais (partículas > 1,8 mm). A densidade a granel dos resíduos lignocelulósicos podem ser maximizadas por meio da redução das partículas, melhorando a durabilidade do material devido ao aumento da área de contato entre as partículas (ADAPA; TABIL; SCHOENAU, 2011).

O aumento da área superficial facilita a transferência de calor formando ligações fortes entre as partículas e conseqüentemente melhor resistência e densidade do produto formado (CARONE; PANTALEO; PELLERANO, 2011). Os autores Zhang e Guo (2014) investigaram o tamanho das partículas nas propriedades dos briquetes de *Caragana korshinskii* Kom e relataram que a densidade, durabilidade e resistência ao impacto aumentaram com a redução das partículas.

Nesse estudo, a densidade aparente dos briquetes também aumentou com a redução das partículas, no entanto apenas a 3ª granulometria diferiu significativamente dos demais tratamentos, no qual apresentou variação percentual de aproximadamente 11,25% e 10,13% em relação aos briquetes confeccionados com a 1ª e 2ª granulometria, respectivamente. Essa diferença encontrada pode estar relacionada com o aumento da área superficial das partículas menores. As partículas menores promovem melhor acomodação durante o processo de compactação (NDINDENG et al., 2015), resultando em briquetes com maior densidade aparente, densidade energética e resistência mecânica.

Esses resultados concordam com trabalhos anteriores sobre briquetes desenvolvidos com palha de arroz (RAHAMAN; SALAM, 2017) e casca e farelo de arroz (NDINDENG et al., 2015), no qual os briquetes produzidos com partículas menores apresentaram maior densidade aparente. A densidade aparente dos briquetes é um parâmetro relevante, pois influencia a densidade energética, os custos de transporte e capacidade de armazenamento, de modo que quanto maior melhor (OBERNBERGER; THEK, 2004). Geralmente, a faixa de densidade dos produtos compactados está entre 600 a 1.300 kg/m³ (NDINDENG et al., 2015). Contudo Lim et al., (2012) afirmam que a faixa ótima da densidade de briquetes está entre 600 a 800 kg/m³. Os valores obtidos nesse estudo estão acima dessa faixa, o que pode vir a influenciar as propriedades de combustão.

Os valores de expansão volumétrica dos briquetes durante o armazenamento, não diferiram significativamente entre as diferentes granulometrias, para todas as medições, Figura 4. Provavelmente isso se deve a umidade inicial semelhante dos lotes no início do processo de compactação. No entanto, foram menores que os valores encontrados em outros estudos (ANTWI-BOASIAKO; ACHEAMPONG, 2016; HANSTED et al., 2016; SETTE JR. et al., 2018). As partículas menores tendem a se expandir menos, uma vez que produzem materiais mais densos que, geralmente, são menos higroscópicos (SILVA et al., 2015). Os autores Kaliyan e Morey (2010b) também relataram que os briquetes de espiga de milho produzidos com partículas menores (0,85 mm) se expandiram menos do que os briquetes confeccionados com partículas maiores (2,81 mm).

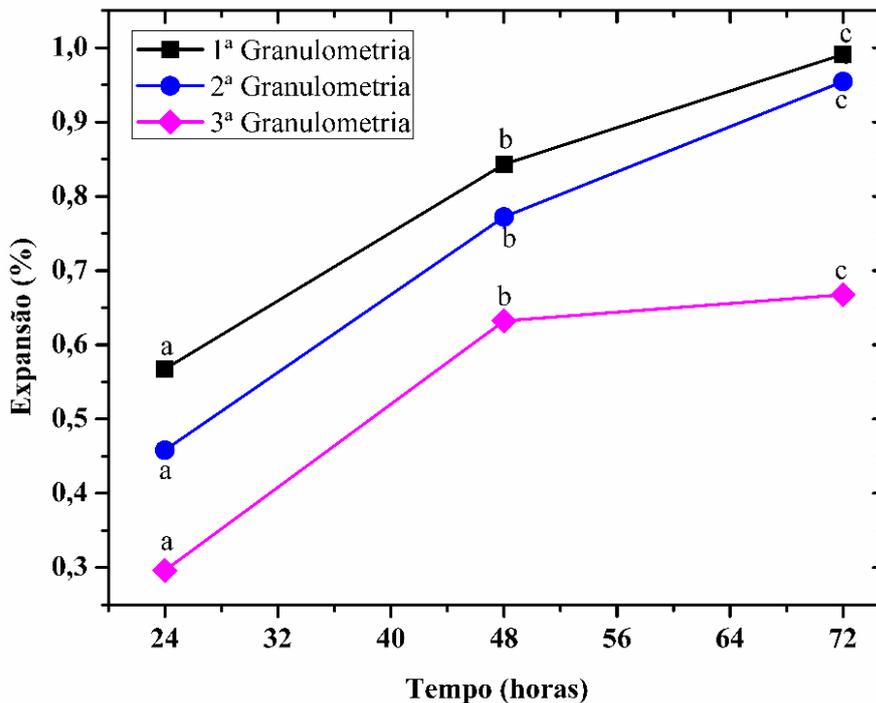


Figura 4 – Expansão volumétrica dos briquetes após a compactação.

Segundo Silva et al. (2015) os principais fatores relacionados a expansão volumétrica dos produtos compactados são a umidade inicial e a composição química do material lignocelulósico. A expansão volumétrica pode ser reduzida se a umidade for muito baixa, já que o material compactado se expande por absorver umidade do ar (LI; LIU, 2000; MORENO; FONT; CONESA, 2016). Os componentes estruturais da parede celular, hemiceluloses e celulose, possuem grupos hidroxilas que fornecem sítios químicos onde moléculas de água podem se ligar e formar ligações de hidrogênio. Entre esses, as hemiceluloses apresentam maior capacidade de sorção de água, já a lignina possui pouca relação com a absorção de água (ACHARJEE; CORONELLA; VASQUEZ, 2011). Possivelmente, a presença de lignina na casca de café (27,14%), aliada ao uso de temperatura durante a compactação, atuou como agente aglutinante aumentando as ligações químicas entre as partículas resultando em briquetes mais estáveis.

3.3 Propriedades mecânicas

O teste de resistência a compressão retrata a tensão sofrida pelos briquetes empilhados quando armazenados e pelos impactos durante o transporte (ZHANG; GUO, 2014). A resistência a compressão dos briquetes de casca de café foram determinadas e os resultados são mostrados na Figura 5.

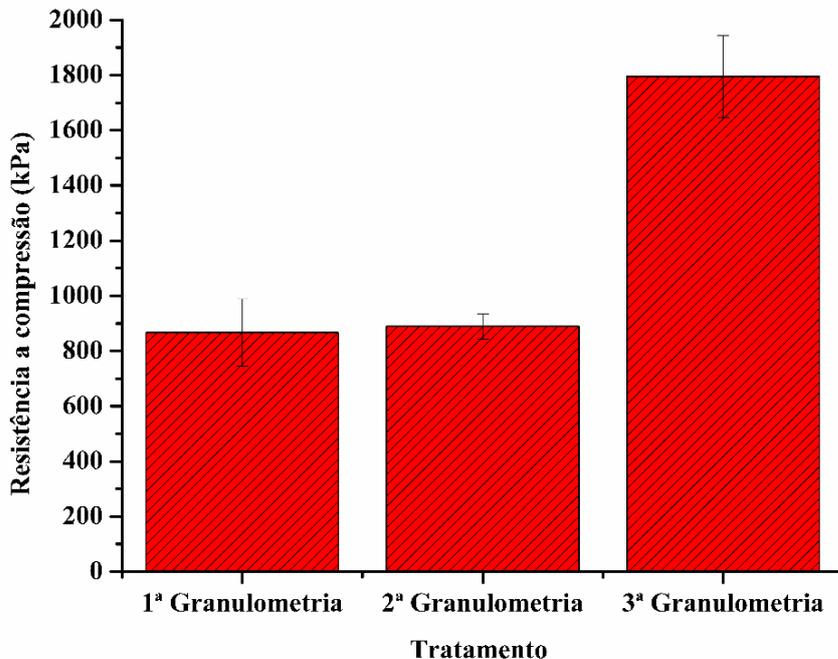


Figura 5 – Resistência mecânica a compressão dos briquetes confeccionados com casca de café.

Os resultados obtidos indicam que o tamanho da partícula influenciou a resistência mecânica dos briquetes produzidos com a 3ª granulometria (1795 kPa), diferindo significativamente do demais. A variação percentual da resistência mecânica dos briquetes produzidos com a 3ª granulometria aumentou 107,14% em relação aos briquetes confeccionados com a 1ª granulometria (867 kPa) e de 101,97% para os briquetes produzidos com a 2ª granulometria (889 kPa). A redução do tamanho das partículas aumenta o fluxo dos ligantes internos (lignina, proteína, amido) melhorando o intertravamento mecânico e as pontes sólidas entre as partículas (KALIYAN; MOREY, 2010; KIRSTEN et al., 2016). Outra razão dos briquetes confeccionados com partículas menores serem mais resistentes é que com a redução das partículas há aumento dos pontos de contato e diminuição da distância entre as partículas, tornando as ligações mais fortes (MANGENA; DU CANN, 2007; SUN et al., 2014).

O valores de resistência mecânica dos briquetes obtidos nesse estudo foram ligeiramente superiores do que os valores relatados em outros trabalhos (MUAZU; STEGEMANN, 2015). A aplicação de pressão e temperatura no processo de compactação promove a difusão das moléculas, diminuindo os espaços vazios e formando pontes sólidas que aumentam a ligação entre as partículas e, conseqüentemente, a resistência dos briquetes (BHATTACHARYA; LEON; RAHMAN, 2002; KALIYAN; VANCE MOREY, 2009; WU et al., 2018).

O ensaio de tamboramento simula o manuseio dos briquetes predizendo os possíveis finos gerados durante o transporte (KALIYAN; VANCE MOREY, 2009). Os resultados do teste de tamboramento apresentaram a mesma tendência do ensaio de compressão mecânica, Figura 6. No entanto, não houve diferença significativa entre os diferentes tratamentos. Isso indica que o tamanho da partícula da biomassa não influenciou sobre este parâmetro.

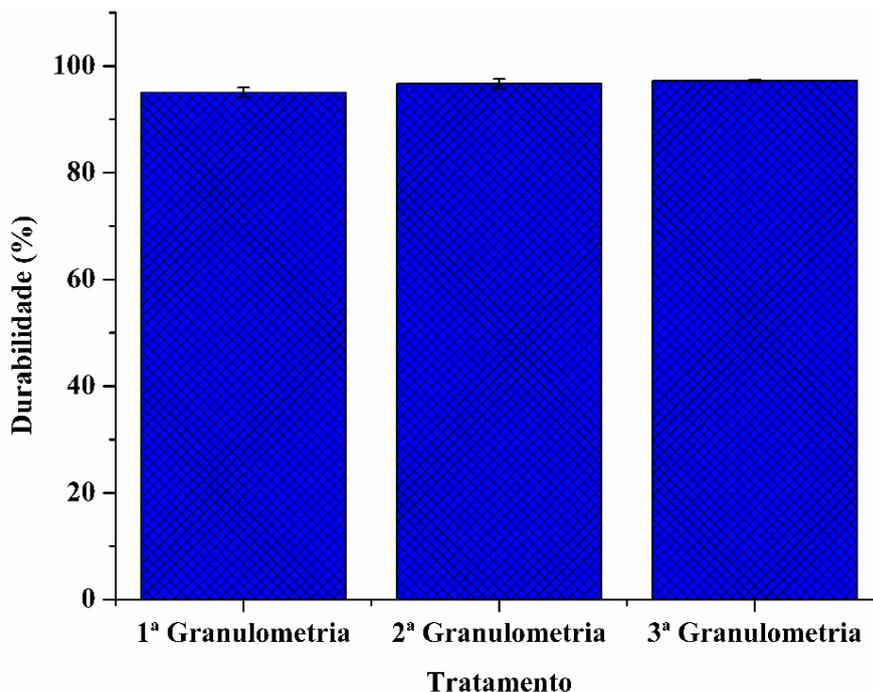


Figura 6 – Durabilidade dos briquetes submetidos ao teste abrasivo.

A variação percentual entre os briquetes de casca de café da 2ª granulometria foi de 0,68%, já para a 3ª granulometria foi 2,31% em relação com os briquetes produzidos com 1ª granulometria. Os valores obtidos foram satisfatórios, mostrando que todos os tratamentos foram classificados com boa qualidade e baixa perda de massa, ou seja, pouco friável. Briquetes com elevada resistência mecânica são desejáveis, pois reduzem os riscos de formação de finos

e rachaduras durante o manuseio e transporte. Não existe, ainda, uma norma que estabelece padrões certificados para os briquetes, contudo, estudos (ANTWI-BOASIAGO; ACHEAMPONG, 2016; HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2013) relatam que a resistência a abrasão acima de 80% é benéfica para melhor uso e manuseio dos briquetes.

3.4 Combustibilidade e densidade energética da casca de café e dos briquetes

A densidade energética dos briquetes de casca de café variou de 20,99 a 23,35 MJ.m³, esse resultado está dentro da faixa de valores encontrados para briquetes produzidos com outras biomassa, como *Eucalyptus grandis* (ARAÚJO et al., 2016), . A Tabela 4 apresenta os valores de densidade energética para a casca de café a granel e para os briquetes.

Tabela 4 Densidade energética da biomassa a granel e dos briquetes de casca de café.

Tratamento	Casca de café (MJ.m ³)	Briquetes (MJ.m ³)
1^a Granulometria	4,74 a (0,075)	20,99 a (0,359)
2^a Granulometria	7,36 b (0,064)	21,20 a (0,215)
3^a Granulometria	8,92 c (0,465)	23,35 b (0,503)

Médias, na coluna, seguida da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. * Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

Os resultados mostraram que a compactação da casca de café, por meio da briquetagem, aumentou a densidade energética de 4,74 MJ.m³ para 20,99 MJ.m³ para a 1^a granulometria; 7,36 MJ.m³ para 21,20 MJ.m³ para a 2^a granulometria e 8,92 MJ.m³ para 23, 35MJ.m³ para a 3^a granulometria, ou seja, a compactação dos resíduos de café promoveu o aumento percentual da densidade energética, em relação a biomassa não densificada, em 342,53% (1^a gran.), 187,92% (2^a gran.) e 161,65% (3^a gran.). Isso prova que o processo de densificação permite aumentar a densidade energética de resíduos cafeeiros, contribuindo para o processo de combustão e redução de custos no que diz respeito ao transporte e armazenamento dos briquetes. A densidade energética da casca de café diferiu estatisticamente para todos os tratamentos (Tabela 4), apresentando valores menores para a 1^a granulometria seguido da 2^a granulometria e maiores para a 3^a granulometria. Como a densidade energética indica a quantidade de energia armazenada por volume de material, essa diferença encontrada na densidade energética da casca

de café está associada ao tamanho das partículas, pois a redução das partículas permite aumentar a quantidade de material em um mesmo volume ocupado por partículas maiores.

Observa-se que a densidade energética dos briquetes se tornou maior conforme o aumento da densidade aparente dos briquetes (Figura 7), contudo apenas os briquetes produzidos com a 3ª granulometria (23,35 MJ.m³) diferiram estatisticamente dos demais (Tabela 4). Isto ocorre porque nos produtos mais densos há mais energia concentrada por unidade de volume, destacando as vantagens econômicas do processo de densificação da biomassa (SETTE JR. et al., 2018). A densidade energética do briquetes, produzidos com partículas menores que 1,2 mm, apresentaram aumento percentual de 11,25%, demonstrando os benefícios energéticos obtidos por meio da redução das partículas antes do processo de compactação da biomassa.

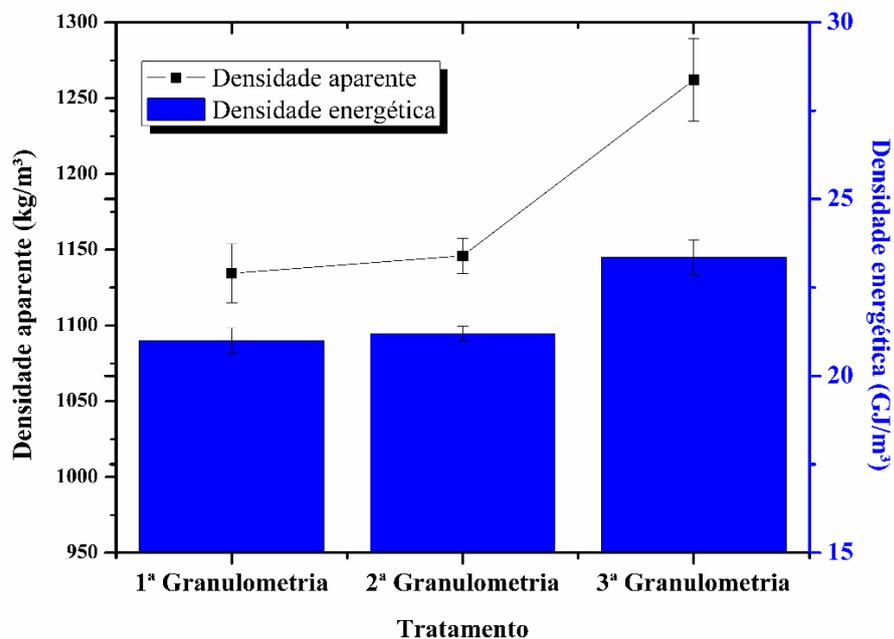


Figura 7 – Aumento da densidade energética dos briquetes em relação a densidade aparente.

Os briquetes queimaram com uma mistura de chamas azuis e vermelhas e no final do teste todos se desintegraram, portanto, não puderam ser reutilizados, Figura 8.

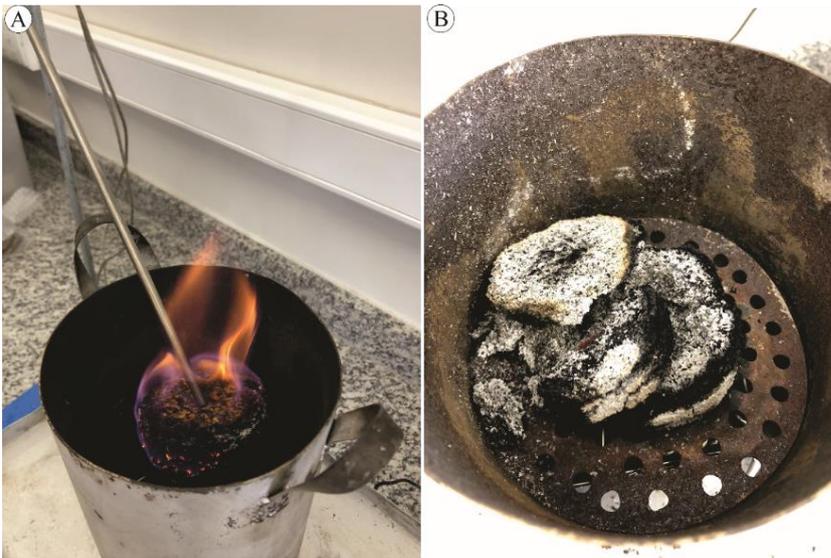


Figura 8 – Combustão dos briquetes de casca de café: (A) Coloração da chama dos briquetes durante o processo de combustão; (B) Briquetes desintegrados após o final do processo de combustão.

O teste de combustão demonstra que as temperaturas máximas alcançadas variaram de acordo com a granulometria dos briquetes, Figura 9. Os briquetes confeccionados com a 3^a granulometria atingiram maiores temperaturas (464,2°C), seguido da 1^a granulometria (398°C) e 2^a granulometria (342°C). Provavelmente, os briquetes confeccionados com a 3^a granulometria atingiram temperaturas mais altas, devido a densidade energética (23,35 MJ.m⁻³) que foi superior e diferiu dos briquetes produzidos com a 1^a e 2^a granulometria.

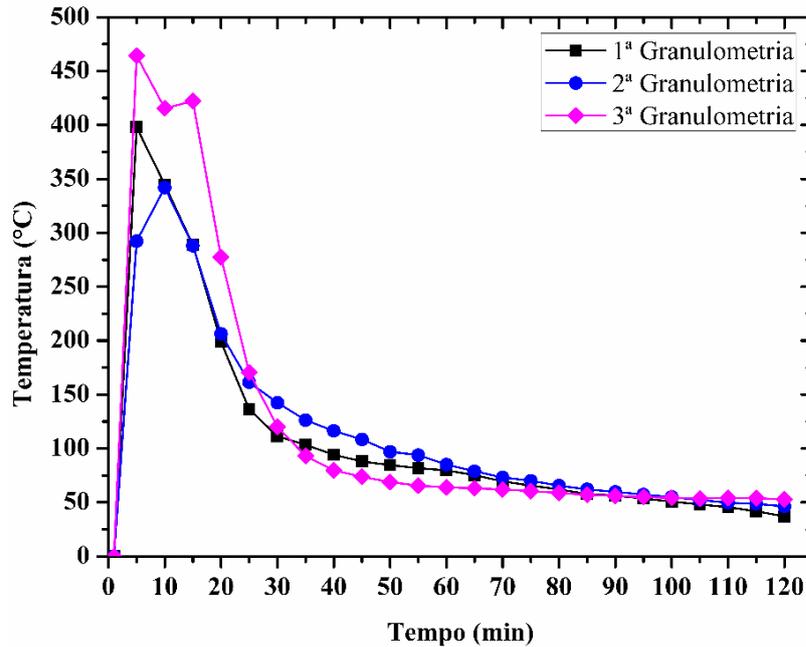


Figura 9 - Temperaturas alcançadas durante a combustão dos briquetes de casca de café.

A Figura 10 apresenta a perda de massa ao longo do experimento de combustão dos briquetes produzidos com diferentes granulometrias. Em 20 minutos de teste, cerca de 63,05% dos briquetes da 3ª granulometria, já tinham sido consumidos. A porcentagem de massa consumida dos briquetes da 1ª granulometria, em 20 minutos, era 71,94% e da 2ª granulometria 69,61%. A massa total consumida dos briquetes da 1ª, 2ª e 3ª granulometria foram 79,41%, 81,80% e 76,77%, respectivamente. Estudos realizados anteriormente (OBERNBERGER; THEK, 2004; RHEN et al., 2007) relatam que o tempo de combustão aumenta conforme a densidade do produto compactado, de modo que briquetes mais densos apresentam tempo de queima mais longo.

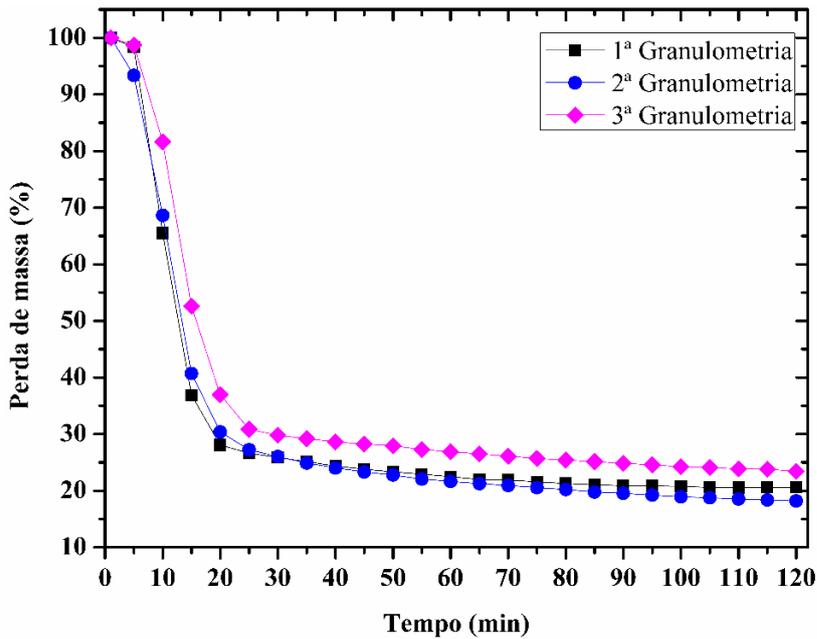


Figura 10 – Perda de massa dos briquetes ao longo de 120 minutos.

4 CONCLUSÃO

Os parâmetros empregados no processo de densificação da casca de café (pressão, temperatura, tempo de retenção) foram satisfatórios para as propriedades avaliadas. A redução das partículas de casca de café influenciou, significativamente, a densidade aparente dos briquetes e a resistência mecânica a compressão. A densidade aparente dos briquetes, correlaciona-se bem com as propriedades mecânicas e energéticas, sendo que densidades maiores promoveram maior densidade energética e resistência mecânica, tornando, portanto, esses briquetes adequados como combustíveis sólidos.

Os briquetes produzidos com a 3ª granulometria se mostraram melhores com relação às propriedades físicas (densidade aparente) mecânicas (resistência a compressão) e energéticas (densidade energética), enquanto que os briquetes confeccionados com a 2ª granulometria não demonstraram aumento significativo em todas as propriedades avaliadas quando comparado com os briquetes da 1ª granulometria, dessa forma não é viável reduzir as partículas de casca de café no intervalo entre 1,8-1,2 mm.

A absorção de água e a durabilidade não diferiram estatisticamente entre os tratamentos, no entanto os briquetes possuíram baixa higroscopicidade e alta resistência à abrasão, apresentando-se apropriados para o manuseio, transporte e armazenamento. O processo de

compactação da casca de café promoveu o aumento energético, evidenciando os benefícios de se densificar a biomassa para uso como combustíveis. Além disso os briquetes produzidos com as partículas menores que 1,2 mm apresentaram maiores valores de densidade energética e melhor eficiência no processo de combustão, pois atingiram temperaturas mais altas e queimaram mais lentamente do que os briquetes produzidos com a 1ª e a 2ª granulometria.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições brasileiras CAPES (Agência Federal de Apoio ao Ensino Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio a essa pesquisa.

6 REFERÊNCIAS

- ACHARJEE, T. C.; CORONELLA, C. J.; VASQUEZ, V. R. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4849–4854, abr. 2011.
- ADAPA, P.; TABIL, L.; SCHOENAU, G. Compaction characteristics of barley, canola, oat and wheat straw. **Biosystems Engineering**, v. 104, n. 3, p. 335–344, nov. 2009.
- ADAPA, P.; TABIL, L.; SCHOENAU, G. Grinding performance and physical properties of non-treated and steam exploded barley, canola, oat and wheat straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 549–561, jan. 2011.
- ANTWI-BOASIAKO, C.; ACHEAMPONG, B. B. Strength properties and calorific values of sawdust-briquettes as wood-residue energy generation source from tropical hardwoods of different densities. **Biomass and Bioenergy**, v. 85, p. 144–152, fev. 2016.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 163–173, abr. 2014.
- ARAÚJO, S. et al. Effect of a mild torrefaction for production of eucalypt wood briquettes under different compression pressures. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 181–186, jul. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6922**: carvão vegetal:ensaios físicos de determinação da massa específica (densidade à granel). Rio de Janeiro; 1981
- ASTM. **D1762-84, Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**, ASTM, 2013.

ASTM E711-87, **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter**, ASTM, 2004.

BERGSTRÖM, D. et al. Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 12, p. 1324–1329, dez. 2008.

BHATTACHARYA, S. C.; LEON, M. A.; RAHMAN, M. M. A study on improved biomass briquetting. **Energy for Sustainable Development**, v. 6, n. 2, p. 67–71, jun. 2002.

BRAND, M. A. et al. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, out. 2017.

CARONE, M. T.; PANTALEO, A.; PELLERANO, A. Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 402–410, jan. 2011.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, jan. 2011.

CHUTIA, R. S.; KATAKI, R.; BHASKAR, T. Thermogravimetric and decomposition kinetic studies of *Mesua ferrea* L. deoiled cake. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 66–72, jul. 2013.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Safra Brasileira de Café**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 7 jan. 2019.

DEMIRBAS, A. Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 20, n. 1, p. 105–111, fev. 2002.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 170–173, jan. 2010.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley Interprice, 1971.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. *O Papel*. v. 47, n. 8, p. 36–38, 1986.

GOMINHO, J. et al. Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globulus* plantations. **Industrial Crops and Products**, v. 39, p. 12–16, set. 2012.

GUO, L. et al. Compression and relaxation properties of selected biomass for briquetting. **Biosystems Engineering**, v. 148, p. 101–110, ago. 2016.

- HABERL, H. et al. Global bioenergy potentials from agricultural land in 2050: Sensitivity to climate change, diets and yields. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 12, p. 4753–4769, dez. 2011.
- HANSTED, A. L. S. et al. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, p. 180–184, nov. 2016.
- HARUN, N. Y.; AFZAL, M. T. Effect of Particle Size on Mechanical Properties of Pellets Made from Biomass Blends. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 93–99, 2016.
- HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Production of biobriquettes from carbonized brown seaweed. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 33–40, fev. 2013.
- INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Historical Data on the Global Coffee Trade – Total Production**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.ico.org>. Acesso em: 7 jan. 2019.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1082–1090, fev. 2010a.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Densification characteristics of corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 5, p. 559–565, maio 2010b.
- KALIYAN, N.; VANCE MOREY, R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337–359, mar. 2009.
- KERS, J. et al. Determination of physical, mechanical and burning characteristics of polymeric waste material briquettes. **Estonian Journal of Engineering**, v. 16, p. 307–316, 2010.
- KIRSTEN, C. et al. Hay pellets — The influence of particle size reduction on their physical–mechanical quality and energy demand during production. **Fuel Processing Technology**, v. 148, p. 163–174, jul. 2016.
- KRIŽAN, P. et al. Behavior of Beech Sawdust during Densification into a Solid Biofuel. **Energies**, v. 8, n. 7, p. 6382–6398, 25 jun. 2015.
- KUMAR, A. et al. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460–467, maio 2008.
- LI, Y.; LIU, H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. **Biomass and Bioenergy**, p. 10, 2000.
- LIANG, Y. et al. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**, v. 68, p. 111–117, ago. 2014.
- LIM, J. S. et al. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3084–3094, jun. 2012.

- LIU, T.-H. Kinetics study of thermal decomposition of electronic packaging material. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1–2, p. 39–51, mar. 2004.
- LIU, Z. et al. Important properties of bamboo pellets to be used as commercial solid fuel in China. *Wood Science and Technology*, v. 48, n. 5, p. 903–917, set. 2014.
- LOY, A. C. M. et al. Comparative study of in-situ catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production: Kinetics modelling and product gas analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1231–1243, out. 2018.
- LUBWAMA, M.; YIGA, V. A. Development of groundnut shells and bagasse briquettes as sustainable fuel sources for domestic cooking applications in Uganda. **Renewable Energy**, v. 111, p. 532–542, out. 2017.
- LUBWAMA, M.; YIGA, V. A. Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. **Renewable Energy**, v. 118, p. 43–55, abr. 2018.
- MA, Z. et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251–259, jan. 2015.
- MAMVURA, T. A.; PAHLA, G.; MUZENDA, E. Torrefaction of waste biomass for application in energy production in South Africa. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 1–12, jun. 2018.
- MANGENA, S. J.; DU CANN, V. M. Binderless briquetting of some selected South African prime coking, blend coking and weathered bituminous coals and the effect of coal properties on binderless briquetting. **International Journal of Coal Geology**, v. 71, n. 2–3, p. 303–312, jul. 2007.
- MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 4, p. 339–352, out. 2004.
- MATÚŠ, M. et al. Effects of Initial Moisture Content on the Physical and Mechanical Properties of Norway Spruce Briquettes. v. 9, n. 10, p. 7, 2015.
- MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63–74, mar. 2018.
- MONTES, C. S. et al. Calorific value of *Prosopis africana* and *Balanites aegyptiaca* wood: Relationships with tree growth, wood density and rainfall gradients in the West African Sahel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 346–353, jan. 2011.
- MORENO, A. I.; FONT, R.; CONESA, J. A. Physical and chemical evaluation of furniture waste briquettes. **Waste Management**, v. 49, p. 245–252, mar. 2016.

- MUAZU, R. I.; STEGEMANN, J. A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 137–145, maio 2015.
- MURTHY, P. S.; MADHAVA NAIDU, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 66, p. 45–58, set. 2012.
- NDINDENG, S. A. et al. Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. **Energy for Sustainable Development**, v. 29, p. 24–31, dez. 2015.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 653–669, dez. 2004.
- OKOT, D. K.; BILSBORROW, P. E.; PHAN, A. N. Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. **Biomass and Bioenergy**, v. 112, p. 61–72, maio 2018.
- OLIVEIRA, L. H. et al. Aproveitamento de resíduos madeireiros de Pinus sp. com diferentes granulometrias para a produção de briquetes. *Revista de Ciências Agrárias*, v. 40, n. 3, p. 683–691, set. 2017.
- OZAWA, T. Thermal analysis Ð review and prospect. **Thermochemica Acta**, p. 8, 2000.
- QUAN, C.; LI, A.; GAO, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. **Waste Management**, v. 29, n. 8, p. 2353–2360, ago. 2009.
- QUIRINO, W. F. CARACTERÍSTICAS E ÍNDICE DE COMBUSTÃO DE BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL. p. 19, [s.d.].
- RAHAMAN, S. A.; SALAM, P. A. Characterization of cold densified rice straw briquettes and the potential use of sawdust as binder. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 9–19, abr. 2017.
- RHEN, C. et al. Effect of raw material composition in woody biomass pellets on combustion characteristics. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 1, p. 66–72, jan. 2007.
- RYU, C. et al. Pelletised fuel production from coal tailings and spent mushroom compost — Part I. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 3, p. 269–275, mar. 2008.
- SABATTI, M. et al. Evaluation of biomass production potential and heating value of hybrid poplar genotypes in a short-rotation culture in Italy. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 62–73, nov. 2014.
- SAENGER, M. et al. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, v. 23, n. 1, p. 103–121, maio 2001.
- SAMUELSSON, R. et al. Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets. **Applied Energy**, v. 99, p. 109–115, nov. 2012.

SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. **BioEnergy Research**, 7, pp. 36 – 47, 2014.

SAWADOGO, M. et al. Cleaner production in Burkina Faso: Case study of fuel briquettes made from cashew industry waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 195, p. 1047–1056, set. 2018.

SETTE JR., C. R. et al. Energy enhancement of the eucalyptus bark by briquette production. **Industrial Crops and Products**, v. 122, p. 209–213, out. 2018.

SHAW, M. D.; KARUNAKARAN, C.; TABIL, L. G. Physicochemical characteristics of densified untreated and steam exploded poplar wood and wheat straw grinds. **Biosystems Engineering**, v. 103, n. 2, p. 198–207, jun. 2009.

SILVA, D. A. et al. CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS PARA A BRIQUETAGEM. **FLORESTA**, v. 45, n. 4, p. 713, 9 set. 2015.

STELTE, W. et al. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 910–918, fev. 2011.

SUN, B. et al. An experimental study on binderless briquetting of Chinese lignite: Effects of briquetting conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 243–248, ago. 2014.

TAPPI T. 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. p. 12, 2007.

TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1663–1667, maio 2011.

TODARO, L. et al. Thermal treatment modifies the calorific value and ash content in some wood species. **Fuel**, v. 140, p. 1–3, jan. 2015.

TOSCANO, G. et al. Investigation on wood pellet quality and relationship between ash content and the most important chemical elements. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 317–322, set. 2013.

TUMULURU, J. S. et al. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 6, p. 683–707, nov. 2011.

VARGAS-MORENO, J. M. et al. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3065–3083, jun. 2012.

WANG, Y.; WU, K.; SUN, Y. Effects of raw material particle size on the briquetting process of rice straw. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 1, p. 153–162, fev. 2018.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, maio 2011.

- WHITTAKER, C.; SHIELD, I. Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 1–11, maio 2017.
- WONGSIRIAMNUAY, T.; TIPPAYAWONG, N. Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5638–5644, jul. 2010.
- WU, S. et al. High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 293–300, mar. 2018.
- XU, J. et al. Regionalized Techno-Economic Assessment and Policy Analysis for Biomass Molded Fuel in China. **Energies**, v. 8, n. 12, p. 13846–13863, 4 dez. 2015.
- XU, L.; JIANG, Y.; WANG, L. Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 146, p. 124–133, ago. 2017.
- YUAN, X. et al. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. **Renewable Energy**, v. 107, p. 489–496, jul. 2017.
- ZHANG, G.; SUN, Y.; XU, Y. Review of briquette binders and briquetting mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 477–487, fev. 2018.
- ZHANG, J.; GUO, Y. Physical properties of solid fuel briquettes made from Caragana korshinskii Kom. **Powder Technology**, v. 256, p. 293–299, abr. 2014.
- ZHANG, Y.; GHALY, A. E.; LI, B. AVAILABILITY AND PHYSICAL PROPERTIES OF RESIDUES FROM MAJOR AGRICULTURAL CROPS FOR ENERGY CONVERSION THROUGH THERMOCHEMICAL PROCESSES. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v. 7, n. 3, p. 312–321, 1 mar. 2012.

ARTIGO 2 Pirólise lenta de briquetes de casca de café: caracterização da fração sólida e líquida

C. Setter^{a1}, F. T. M. Silva ^{a2}, C. H. Ataíde^{a2}, P. F. Trugilho^{a1}, M. A. Reis^{a1} e T. J. P. Oliveira^{a*}

^{a1}Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

^{a2}Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Bloco 1K, 38408-144 Uberlândia, MG, Brazil

RESUMO

O emprego de materiais lignocelulósicos associado a tecnologias de conversão, como a pirólise lenta, podem ser alternativas promissoras para resolver parcialmente o atual cenário ambiental e energético. O objetivo da pesquisa foi fornecer informações sobre a cinética da biomassa e avaliar a influência da temperatura na distribuição e qualidade dos produtos da pirólise lenta. A TGA da casca de café foi realizada até 900°C sob atmosfera de nitrogênio em diferentes taxas de aquecimento, 5, 10, 15 e 20°C min⁻¹. A energia de ativação foi calculada pela inclinação da linha reta a partir da regressão linear para métodos isoconversionais diferenciais e integrais de Friedman e Flynn Wall Ozawa (FWO), respectivamente. Briquetes de casca de café foram produzidos por meio do processo de densificação e posteriormente submetidos à pirólise lenta em diferentes temperaturas finais, 350°C, 400°C e 450°C na taxa de aquecimento de 0,5°C min⁻¹. No final do processo de pirólise os rendimentos dos produtos foram calculados. A identificação dos compostos do bio-óleo foi realizada em GC/MS (GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu) e o biochar foi caracterizado pela análise química elementar e imediata, poder calorífico e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da TGA demonstraram que o processo de pirólise da casca de café ocorreu, principalmente, na temperatura entre 400 K e 700 K. Os valores de energia de ativação variaram de 104,90 kJ/mol a 345,2 kJ/mol para o modelo de Friedman e de 70,4 kJ/mol a 288,8 kJ/mol para o modelo de FWO. O biochar e o bio-óleo tiveram rendimento máximos a 350°C. Na composição do bio-óleo, em temperaturas maiores de pirólise houve maior produção de compostos fenólicos (phenol, 2,6-dimethyl-; phenol, 2-methyl- e entre outros) e nitrogenados (1H-Purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-; Pyrazine, 2,6-dimethyl- e entre outros). Já temperaturas menores promoveram maior formação de hidrocarbonetos (tridecane, 3-Undecene, (E) -, 1-Docene e entre outros) e ácido acético. O carbono fixo do biochar foi ligeiramente maior a 450°C. Conclui-se que com a TGA foi possível conhecer a cinética da pirólise da casca de café e ambos modelos isoconversionais foram eficazes para estimar a E_a do processo de pirólise com boa precisão. Alta temperatura final do processo de pirólise, melhora a qualidade do bio-óleo, promovendo bio-óleo com menores quantidades de compostos ácidos, o que é desejável para o uso como combustíveis.

Palavras-chave: Casca de café. Pirólise lenta. Biocombustíveis. CG/MS. Modelos Isoconversionais.

ABSTRACT

The use of lignocellulosic materials associated with conversion technologies, such as slow pyrolysis, may be promising alternatives to partially solve the current environmental and energy scenario. The objective of the research was to provide information on biomass kinetics and to evaluate the influence of temperature on the distribution and quality of the products of the slow pyrolysis. The thermogravimetric analysis (TGA) of the coffee husk was carried out up to 900°C under nitrogen atmosphere at different heating rates, 5, 10, 15 and 20°C min⁻¹. The activation energy was calculated by the slope of the straight line from the linear regression for the differential and integral isoconversion methods of Friedman and Flynn Wall Ozawa (FWO), respectively. Coffee bark briquettes were produced by the densification process and subsequently subjected to slow pyrolysis at different final temperatures, 350°C, 400°C and 450°C at the heating rate of 0.5°C min⁻¹. At the end of the pyrolysis process product yields were calculated. Identification of the bio-oil compounds was performed in GC / MS (Shimadzu GC / MS QP 2010 Plus) and biochar was characterized by ultimate analysis and proximate analysis, gross calorific value and scanning electron microscopy (SEM). TGA showed that the pyrolysis process of the coffee bark occurred mainly in the temperature between 400 K and 700 K. The activation energy values ranged from 104.90 kJ/mol to 345.2 kJ/mol for the Friedman model and 70.4 kJ/mol to 288.8 kJ/mol for the FWO model. Biochar and bio-oil had maximum yields at 350°C. In the composition of the bio-oil, higher phenolics (phenol, 2,6-dimethyl-, phenol, 2-methyl- and others) and nitrogen (1H-purine-2,6-dione, 3,7-dihydro-1,3,7-trimethyl-, Pyrazine, 2,6-dimethyl- and others). Already lower temperatures promoted greater formation of hydrocarbons (tridecane, 3-Undecene, (E) -, 1-Docene and among others) and acetic acid. The fixed carbon of the biochar was slightly higher at 450°C. It is concluded that with the TGA it was possible to know the pyrolysis kinetics of the coffee husk and both isoconversional models were efficient to estimate the Ea of the pyrolysis process with good precision. High end temperature pyrolysis process, improves the quality of bio-oil, promoting bio-oil with smaller amounts of acidic compounds, which is desirable for use as fuels.

Keywords: Coffee bark. Slow pyrolysis. Biofuels. GC/MS. Isoconversion models.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aliado ao desenvolvimento econômico afetam diretamente o consumo de energia. Atualmente, os combustíveis fósseis são responsáveis por suprir aproximadamente 80% das necessidades energéticas mundial (BARROS et al., 2018). O uso contínuo de fontes não renováveis resulta no aumento das taxas de emissões de gases nocivos a atmosfera, promovendo problemas ambientais. Nesse cenário, os impactos ambientais, provocados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis, têm instigado a busca por fontes energéticas renováveis e tecnologias seguras e sustentáveis como alternativa aos produtos e derivados de fontes não renováveis.

A biomassa lignocelulósica é a principal fonte de energia renovável e a única que contém carbono, apresentando-se como uma opção aos combustíveis fósseis (LENG et al., 2018). Além disso, a biomassa é abundante e possui potencial para reduzir os impactos ambientais causados pelas emissões de gases de efeito estufa, pois é limpa, neutra em CO₂ e contém baixo teor de enxofre e nitrogênio (PATTANOTAI; WATANABE; OKAZAKI, 2013). Dessa forma, os biocombustíveis obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos podem ser considerados ecologicamente correto (LEE et al., 2013b).

Inúmeros resíduos, como agrícolas, florestais, urbanos e agroindustriais estão disponíveis em abundância no mundo, podendo ser utilizados para produção de bioenergia. No Brasil, grande quantidade de resíduos agrícolas são produzidos anualmente, devido ao seu clima favorável para o plantio de diversas culturas. Entre essas, o café arábica (*Coffea arabica* L.) tem desempenhado função importante no desenvolvimento econômico brasileiro, sendo o Brasil responsável por 40% da oferta total mundial dessa variedade (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE FOREIGN AGRICULTURAL SERVICE, [s.d.]). Dependendo do método empregado no beneficiamento do grão de café vários produtos podem ser gerados. A forma mais utilizada, no Brasil, ocorre por via seca no qual o principal subproduto obtido é a casca, com rendimento de aproximadamente 50% do peso grão de café (BLINOVÁ et al., 2017; CHALA et al., 2018).

Grande parte dos resíduos gerados, após a colheita, ainda não são bem utilizados, sendo descartados diretamente no meio ambiente ou queimados. Os autores Fan et al. (2003) verificaram que a liberação de compostos fenólicos, presentes nas cascas de café, podem inibir o crescimento das raízes das plantas, bem como contribuir para o aumento das emissões de

gases do efeito estufa por decomposição anaeróbica. Por isso, é de grande importância pesquisar alternativas e tecnologias que permitam utilizar os resíduos, resultantes do processamento de grão de café, de forma mais adequada e sustentável.

Nesse contexto, destaca-se a briquetagem, processo no qual os resíduos lignocelulósicos são compactados, possibilitando seu aproveitamento como matéria-prima na substituição da lenha por um produto equivalente (ARAUJO; HIDEMASSA, 2010). Os briquetes podem ser uma opção economicamente viável e ambientalmente sustentável para a transformação destes resíduos em produto de valor agregado. Além de possuírem formato regular e constituição homogênea, o que resulta em queima uniforme do material, são de fácil manuseio e transporte, de baixa umidade e possuem maior densidade energética. Além da densificação, outros métodos de pré-tratamento, como a pirólise (carbonização), promovem a produção de biocombustíveis (bio-óleo) de alta qualidade. Em geral, existem inúmeros benefícios em relação a densificação e a pirólise, esses pré-tratamentos possuem enormes potenciais para expandir a biomassa em uma variedade de situações socioeconômicas. No entanto, estudos anteriores foram focados principalmente na pirólise ou densificação separadamente (WANG et al., 2017a).

Nesse sentido, a tecnologia de pirólise, um dos processos termoquímicos mais eficientes na conversão da biomassa em produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (char) e gasosos, apresenta-se como um meio promissor na produção de biocombustíveis a partir da casca de café. A pirólise lenta é caracterizada por ser conduzida em baixas taxas de aquecimento ($\sim 10^{\circ}\text{C}$) e temperaturas próximas de 500°C favorecendo a produção de biochar e rendimentos menores da fração líquida.

O bio-óleo consiste numa mistura complexa de inúmeros compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, compostos fenólicos, cetonas, aminas, ésteres e éter, álcoois, açúcares, furanos e água (ALVAREZ et al., 2015). O rendimento desses compostos depende da composição química da biomassa. A fração líquida é um biocombustível promissor, que pode ser utilizado como combustível para geração de energia, calor e como matéria-prima para indústrias farmacêuticas e químicas (BARROS et al., 2018).

O biochar consiste em uma estrutura porosa, rico em carbono e com alto valor energético. Pode ser empregado em diversos fins, tais como: queima direta, sequestro de carbono (LEHMANN et al., 2011) e capacidade de absorver água e nutrientes no solo (JEFFERY et al., 2011), reduzindo a necessidade de fertilizantes. O biochar também pode ser

utilizado como adsorvente para remoção de poluentes em solos contaminados, graças aos microporos desenvolvidos durante a pirólise (AHMAD et al., 2014; LEE et al., 2013b).

Os parâmetros operacionais empregados na pirólise, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, podem influenciar no rendimento e na qualidade dos produtos finais (bio-óleo, biochar e gás) (YORGUN; YILDIZ, 2015). Dessa forma, é necessário investigar alguns desses parâmetros no comportamento da pirólise da biomassa para que se conheça melhor a distribuição e a qualidade dos produtos para posteriormente aplicá-los adequadamente.

Além disso, antes da conversão térmica da biomassa em biocombustíveis o estudo do comportamento térmico e a determinação de parâmetros cinéticos relevantes do modelo de pirólise são essenciais, uma vez que fornecem informações úteis que permitem compreender o mecanismo de degradação térmica da biomassa e auxiliar no desenvolvimento e aperfeiçoamento de reatores de pirólise eficientes (MISHRA; MOHANTY, 2018). Nesse sentido, a análise termogravimétrica (TGA) não isotérmica é a tecnologia que têm sido mais utilizada para determinar as propriedades termoquímicas do material lignocelulósico e estimar os parâmetros cinéticos da reação de decomposição térmica da biomassa (BRILLARD; BRILHAC; VALENTE, 2017).

A energia de ativação (E_a) é um dos parâmetros cinéticos importantes para uma reação, por meio desse parâmetro é possível conhecer a reatividade de um combustível (GAI; DONG; ZHANG, 2013). Para que a E_a seja determinada muitos métodos matemáticos podem ser utilizados. Entre estes, os métodos isoconversionais, se apresentam como uma ferramenta simples e importante para estimar a energia de ativação usando dados de uma série de experimentos em diferentes taxas de aquecimento (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). O estudo teve como principal objetivo fornecer informações sobre a cinética e as propriedades químicas dos resíduos cafeeiros, bem como estudar o efeito da temperatura final de pirólise lenta nas propriedades físico-químicas e morfológica dos produtos obtidos a partir da pirólise lenta dos briquetes de casca de café.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo da matéria prima

A casca de café foi adquirida na Fazenda da Lagoa localizada na cidade de Santo Antônio do Amparo no estado de Minas Gerais, Brasil. Inicialmente, a casca de café foi reduzida a partículas em moinho martelo, em seguida foi classificada em peneiras granulométricas com diâmetro de abertura da malha de 1,2 mm.

2.2 Caracterização físico química da casca de café

Para a caracterização química imediata, química estrutural e o poder calorífico da biomassa foi utilizado o material passante pela peneira granulométrica de 40 *mesh* e retido na de 60 *mesh*. Os ensaios foram realizados em triplicata. A caracterização da análise química imediata foi avaliada quanto ao conteúdo em porcentagem de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo, de acordo com a norma ASTM D1762-84 (American Society for Testing Materials) (ASTM, 2013).

Para a análise química estrutural foi determinado o teor de extrativos totais, teor de lignina solúvel e insolúvel e o teor de holocelulose. O teor de extrativo total foi determinado conforme a norma TAPPI 204 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI T., 2007), substituindo o etanol/benzeno por etanol/tolueno. O teor de lignina insolúvel foi determinado pelo método de Klason modificado, conforme o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). Já o teor de lignina solúvel foi obtido conforme a metodologia sugerida por Goldschimid (1971). A lignina total foi obtida pela soma da lignina insolúvel mais a lignina solúvel.

O poder calorífico superior (PCS) da biomassa foi determinado com auxílio do calorímetro digital IKA C-200, de acordo com a norma ASTM E711-87 (ASTM, 2004). A análise química elementar foi feita num analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), onde foram quantificados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca biomassa. Para a análise foi utilizada a fração que passou pela peneira de 200 *mesh* e ficou retida na peneira de 270 *mesh*. Aproximadamente 2 mg de material foi inserido em cápsula de estanho e posteriormente incineradas a 1200°C. O percentual de oxigênio foi obtido por diferença.

2.3 Análises termogravimétricas

As análises térmicas da casca de café foram realizadas em um analisador termogravimétrico

modelo TGA/DTG-60H, marca Shimadzu, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N₂), de elevada pureza (99,999), a taxa de 30 mL/min. Para a análise termogravimétrica foi utilizada as partículas passantes pela peneira de 200 *mesh*, visando minimizar os problemas de transferência de calor. A quantidade de material utilizado foi de aproximadamente 4 mg. A análise consistiu em aquecer o material a 100 °C, com taxa de aquecimento de 50°C/min, permanecendo a essa temperatura por 30 min, para retirar a umidade da amostra, esse tempo foi desconsiderado dos cálculos dos parâmetros cinéticos.

Em seguida o material foi aquecido até 900°C, a fim de avaliar a decomposição térmica do material lignocelulósico em função da perda de massa. As taxas de aquecimento utilizadas foram: 5, 10, 15 e 20°C/min. As diferentes taxas de aquecimento foram empregadas com o intuito de minimizar os efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos. Por fim, os valores de massa, tempo e temperatura foram ser registrados pelo *software* do TGA, obtendo-se dessa forma os valores de perda de massa (TG), e perda diferencial de massa (DTG). Por meio dos dados de perda de massa das amostras, tempo e temperatura foi possível determinar os valores de energia de ativação para os modelos de reação global de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa. A conversão (α) variando de 0,05 a 0,50 foi adotada neste trabalho.

2.4 Teoria cinética

A taxa da decomposição térmica heterogênea da biomassa sólida em produto volátil pode ser expressa como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

Em que, $d\alpha/dt$: taxa de reação; ' α ' é a massa de voláteis liberados no tempo ' t '; A: fator pré-exponencial (min⁻¹); Ea: energia de ativação (kJ/mol); T: temperatura (K); R: constante de gás universal (kJ/mol.K) e $f(\alpha)$: modelo de reação.

Em análise termogravimétrica não isotérmica, a taxa de aquecimento varia em função do tempo e da temperatura a uma taxa de aquecimento constante, desse modo para análises sob

taxa de aquecimento constante é introduzido a equação de aquecimento (Equação 2) na Equação 1 e por fim obtém-se a Equação 3.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

2.4.1 Modelo de Friedman

O modelo de Friedman é o método isoconversional diferencial mais comum (FRIEDMAN, 1964). Este método é o mais direto para avaliar a energia de ativação (E_a) em função do valor de conversão (α), assume-se que a função de conversão $f(\alpha)$ permanece constante, o que implica que a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da taxa de perda de massa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Aplicando o logaritmo em ambos os lados da Equação 3 se obtém, por meio de simples rearranjo, a Equação (4) de Friedman:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Para cada α , um gráfico de $\beta (d\alpha/dT)$ versus $1/T$ gera uma linha reta, cuja inclinação pode ser utilizada para estimar a energia de ativação do material (E_a) (BUDRUGEAC; HOMENTCOVSCHI; SEGAL, 2001).

2.4.2 Modelo de Flynn Wall Ozawa

O modelo de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) foi originalmente proposto por Flynn e Wall (1966) e Ozawa (OZAWA, 2000) e é o método isoconversional integral linear mais comuns na determinação de parâmetros cinéticos. Esse método assume que a energia de ativação aparente permanece constante ao longo da duração da reação (isto é, de $t = 0$ a t_α , onde t_α é o tempo na conversão α) (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011). Assim, os métodos

isoconversionais integrais são baseados na integração da Equação (3) e representada na Equação (5):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \left[\exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \right] dT = \frac{A}{\beta} p(x) \quad (5)$$

O método integral FWO é baseado na aproximação numérica proposta por Doyle (DOYLE, 1961), conforme a Equação (6).

$$\ln p(x) \cong -2,315 - 0,4567x, \text{ para } 20 \leq x \leq 60 \quad (6)$$

Relacionando a Equação (5) e a equação (6) obtém-se a Equação (7) de FWO:

$$\log \beta = \left(A \frac{Ea}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{Ea}{RT} \quad (7)$$

O valor de energia de ativação pode ser calculado a partir do declive de $\log \beta$ versus $1/T$ obtido a partir de curvas térmicas registradas em várias taxas de aquecimento, no qual se obtém linhas paralelas para um grau fixo de conversão.

2.5 Briquetes de casca de café

Os briquetes foram confeccionados com as partículas menores que 1,2 mm. Após a classificação, o material foi previamente seco em estufa para a retirada da umidade natural. O processo de produção adotado para a briquetagem consistiu em inserir aproximadamente 120g de biomassa num molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 7 cm e altura de 10 cm, Figura 1. Em seguida a biomassa foi compactada em prensa hidráulica (Marconi – MA 098/A110) à temperatura de 120°C, durante 15 minutos à pressão de 15 MPa. Após a produção, os briquetes foram destinados para a câmara de climatização até estabilização da massa, a fim de homogeneizar a umidade dos mesmos.

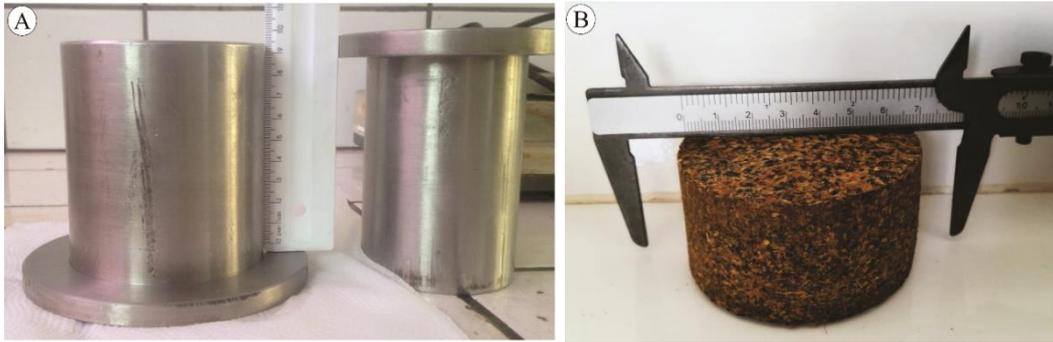


Figura 1 – Produção dos briquetes de casca de café: (A) Molde utilizado para confecção dos briquetes; (B) Briquetes de casca de café.

2.6 Processo de pirólise lenta

Os experimentos de pirólise lenta dos briquetes de casca de café foram conduzidos no laboratório de Processos de Separação na Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Primeiramente, o material foi previamente seco em estufa a 105°C por aproximadamente 24 horas. O processo foi realizado num forno tipo mufla, onde cerca de 1,5 kg de briquetes foi inserido em uma cápsula de inox que, em seguida, foi acoplada na parte superior do forno, onde há uma tubulação para possibilitar a saída dos gases. O esquema da unidade experimental onde foi realizado a pirólise está demonstrado na Figura 2.

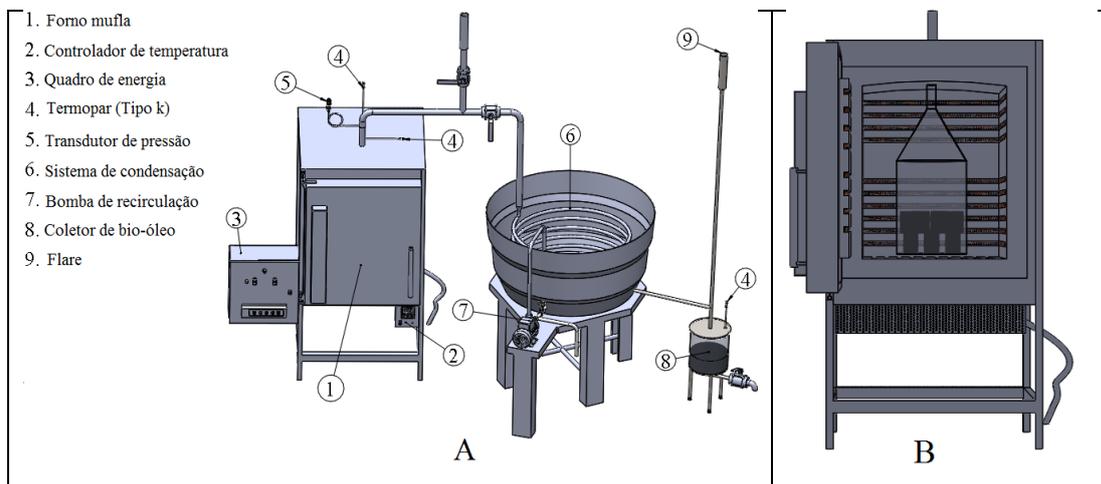


Figura 2 A) Unidade experimental do processo de carbonização. B) Vista da cápsula no interior da mufla. Fonte: Silva e Ataíde (2019).

Por meio de um controle de temperatura os parâmetros operacionais requeridos foram pré-estabelecidos. O experimento baseou-se em três temperaturas finais de pirólise, 350°C,

400°C e 450°C com a taxa de aquecimento de 0,5°C min⁻¹. O tempo de residência em cada temperatura final foi de 30 minutos. Finalizado o processo de pirólise lenta foi aguardado a redução da temperatura interna da mufla para, posterior, coleta do biochar. O bio-óleo recuperado em cada experimento foi coletado durante todo o processo e armazenado em frascos de vidros. Os gases foram coletados com o auxílio de bags Tedlar no pico de liberação da fumaça. Os rendimentos de massa dos produtos finais da pirólise, em base seca, foram calculados conforme as Equações:

$$\text{Rendimento bio-óleo (\%)} = \frac{\text{Peso Bio-óleo (g)}}{\text{Peso Briquete seco (g)}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Rendimento biochar (\%)} = \frac{\text{Peso Biochar (g)}}{\text{Peso Briquete seco (g)}} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{Rendimento gás (\%)} = 100 - (\text{rendimento bio-óleo} + \text{rendimento biochar}) \quad (10)$$

2.7 Análise da fração líquida

O bio-óleo obtido no final do processo de cada carbonização foi analisado quanto a identificação dos principais componentes por cromatográfica gasosa e espectrometria de massas (GC/MS QP 2010 Plus da Shimadzu). As análises foram realizadas em triplicata.

A fração orgânica do bio-óleo foi diluída em metanol e injetada no cromatógrafo com auxílio do autoinjeter. A razão de *split* empregada foi de 30:1. A velocidade linear programada foi de 25,6 cm.s⁻¹ e o gás hélio, com elevado grau de pureza (pureza 99,999), foi utilizado como gás de arraste nas análises. A coluna capilar utilizada foi a Rtx-1701 (60m x 0,25mm x 0,25µm) com o intuito de que os componentes presentes nos vapores fossem separados e em seguida identificados. A identificação dos componentes foi feita utilizando a biblioteca NIST05 (National Institute of Standards and Technology), com índice de similaridade maior que 80%.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) é uma das principais técnicas analíticas utilizada para caracterizar amostras químicas e biológicas. Vários estudos já foram realizados na identificação de compostos químicos por meio de GC/MS

utilizando a biblioteca NIST05 e índice de similaridade maior que 80% (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015; PEIXOTO et al., 2015)

2.8 Propriedades da fração sólida

A fração sólida obtida no final de cada processo de pirólise lenta dos briquetes de casca de café foram analisadas quanto as propriedades química imediata, química elementar, energética e morfológica. As análises imediatas do carvão foram conduzidas conforme a norma ASTM D1762-84 (ASTM, 2013) para obter a umidade, materiais voláteis, carbono fixo e teor de cinzas. As análises químicas elementares foram realizadas em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), em que foi quantificado os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca biomassa. O percentual de oxigênio foi obtido por diferença.

O poder calorífico foi feito de acordo com a norma ASTM E711-87 (ASTM, 2004). O preparo e a observação das amostras em microscópico eletrônico de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra-estrutural (LME), localizado no Departamento de Fitopatologia/ UFLA. As amostras foram secas em estufa a 105°C por 2 h e 4 h, carvão e casca de café, respectivamente.

Logo após a secagem, com auxílio de fita de carbono as amostras foram depositadas sobre os *stubs* revestidos com papel alumínio. Em seguida, um pré-revestimento com fina camada de ouro foi feito para tornar o carvão e a biomassa condutores e adequados para análise. A microestrutura do carvão foi realizada utilizando o MEV LEO EVO 40. O microscópio foi operado sob aceleração de tensão de 20 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização físico química

Os resultados da caracterização química e energética da casca de café estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades químicas e energéticas da casca de café.

Propriedades	Casca de café
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	18,5
Química imediata	
Umidade (%)	9,06
Material volátil (%)	77,09
Carbono Fixo (%)	19,36
Teor de cinzas (%)	3,55
Composição Química	
Extrativos (%)	20,53
Lignina total (%)	27,14
Holocelulose (%)	47,29
Química elementar	
Carbono (%)	46,41
Hidrogênio (%)	6,33
Nitrogênio (%)	2,66
Enxofre (%)	0,09
Oxigênio (%)	44,51
H/C	0,14
O/C	0,96

O poder calorífico da casca de café é comparável com outras biomassas, (AL ARNI, 2018; ASADULLAH et al., 2007). Além disso, o valor do poder calorífico da casca de café está dentro da faixa de 15 a 20 MJ/kg, que geralmente é encontrada para a biomassa bruta (CHEN; PENG; BI, 2015). O teor de carbono fixo da casca de café está de acordo com outras biomassas (GÓMEZ et al., 2016). O carbono fixo é a fração remanescente após o processo de combustão e está relacionado a qualidade do combustível.

O percentual de material volátil na casca de café está próximo a outros resíduos agrícolas (PATTIYA, 2011), normalmente, os resíduos celulósicos possuem menores percentuais de materiais voláteis do que o carvão. Segundo os autores razões de alto teor de material volátil e carbono fixo estão relacionadas a reatividade do combustível (GARCÍA et al., 2013). O teor de

cinzas da casca de café é baixo, quando comparado a outros resíduos agrícolas (LEE et al., 2013a). Isto torna a casca de café resíduo favorável a pirólise, pois altas concentrações de cinzas são indesejáveis na conversão termoquímica, provocando redução da taxa de queima, além de incrustações, corrosão dos reatores e formação de escória.

A biomassa é constituída, principalmente, por celulose, hemiceluloses e lignina e em menores quantidade materiais orgânicos (extrativos) e inorgânicos (minerais), o teor desses componentes variam entre as espécies vegetais. Os percentuais desses constituintes encontrados na casca de café são apresentados na Tabela 1. A rota de degradação termoquímica, desses constituintes, geralmente, segue a seguinte ordem: extrativos, celulose, hemicelulose e lignina (SAIT et al., 2012). A pirólise da biomassa lignocelulósica é classificada como uma reação química heterogênea, no qual ocorrem inúmeras e complexas reações sobrepostas entre esses constituintes químicos (FISHER et al., 2002).

Portanto, é importante conhecer a composição química da biomassa, uma vez que os produtos finais da pirólise são altamente dependentes da constituição química da matéria-prima. Vários estudos têm sido realizados para investigar os efeitos e a contribuição dos constituintes químicos da biomassa nos processos de degradação térmica (DOREZ et al., 2014; GIUDICIANNI; CARDONE; RAGUCCI, 2013; PASANGULAPATI et al., 2012).

Os principais elementos da biomassa são o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. O carbono e o hidrogênio são importantes fonte de calor liberada durante o processo de combustão, os valores desses elementos químicos e do oxigênio (44,51%) encontrados na casca de café foram semelhantes a outros resíduos lignocelulósicos (HAYKIRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2013; OZYUGURAN; AKTURK; YAMAN, 2018; SERRANO et al., 2011). Elevado valor de oxigênio e baixo percentual de carbono, na biomassa, reduz o poder calorífico (SAIT et al., 2012). Dessa forma, combustíveis com baixo percentual de oxigênio e alto teor de carbono são desejáveis para uso energéticos (PIMENIDOU; DUPONT, 2012) . Para fins energéticos, a relação entre O/C e H/C deve o menor possível, reduzindo emissões de gases e vapores (LIU et al., 2013).

O conteúdo de enxofre (S) na biomassa estudada é baixo, contribuindo para a redução da produção de SO_x. Contudo, o teor de nitrogênio é ligeiramente maior, quando comparado com outros resíduos agrícolas, tais como bagaço de cana de açúcar (VECINO MANTILLA et al., 2014), folha de banana (SELLIN et al., 2016), palha de trigo e capim elefante

(GREENHALF et al., 2013). Isto pode ser desfavorável, uma vez que podem ser produzidos maiores quantidade de NO_x durante a combustão, gases responsáveis pela poluição ambiental. A biomassa possui menores valores de carbono, nitrogênio e enxofre, e maiores percentuais de hidrogênio e oxigênio, quando comparada com o carvão (CHEN; PENG; BI, 2015).

3.2 Análise de decomposição térmica

As curvas da taxa de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas experimentalmente para cada taxa de aquecimento empregada nos testes não-isotérmicos, são apresentadas na Figura 3.

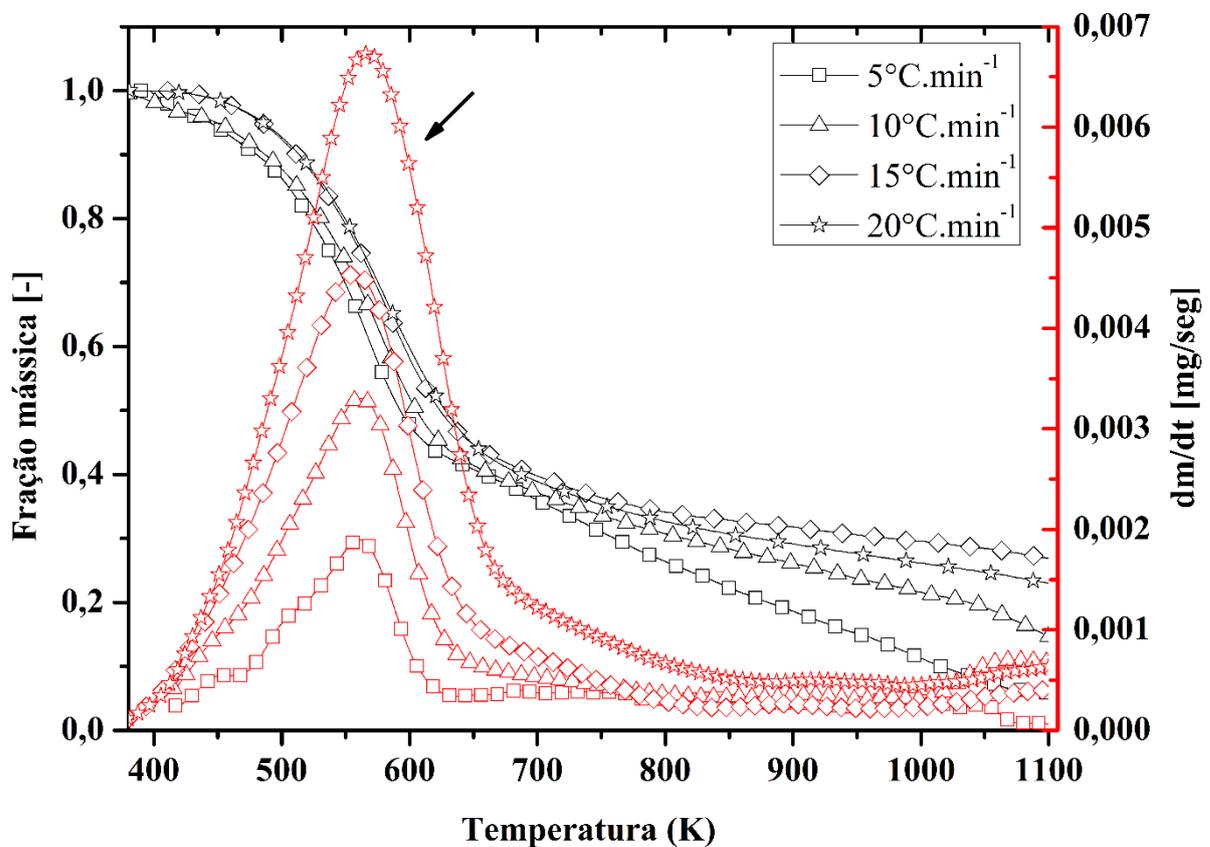


Figura 3 Curva da TG e DTG para a casca de café.

O processo de degradação térmica da biomassa pode ser classificado em três estágios principais: desidratação, desvolatização e carbonização (XU; JIANG; WANG, 2017). As curvas de TG evidenciam, claramente, essas três etapas: a primeira etapa ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 423,15 K, no qual ocorre, principalmente, perda de

água e voláteis de baixo peso molecular. A segunda etapa que compreende a faixa de temperatura entre 423,25 K a 700 K corresponde a fase de desvolatilização dos componentes químicos, principalmente, hemiceluloses, celulose e pequena parte da lignina. A terceira etapa, que ocorre em temperaturas acima de 700 K, é predominada pela degradação da lignina e de sólidos carbonosos, com pouca perda de massa.

O aumento da taxa de aquecimento proporcionou deslocamento das curvas TG em temperaturas mais altas (730-1100 K). Esse deslocamento das curvas de perda de massa pode ser atribuído à variação na taxa de fluxo de calor dentro das partículas de casca de café, provocado pelas diferentes taxas de aquecimento.

De acordo com os autores Chutia, Katakai e Bhaskar (2013), em baixas taxas de aquecimento o aquecimento das partículas de biomassa ocorrem mais gradualmente, proporcionando melhor transferência de calor para parte interna e entre partículas. A fim de que a curva TG fosse interpretada de modo mais eficiente foi utilizado a derivada de perda de massa (DTG). Assim, os estágios presentes na curva da TG podem ser claramente observados por picos (Fig. 2, seta).

Como mostrado na Figura 3 a decomposição térmica da casca de café ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, onde as degradações dos três componentes químicos se sobreporam. A curva da derivada de perda de massa correspondente à menor taxa de aquecimento ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) permitiu visualizar melhor a dinâmica de degradação dos constituintes principais do material lignocelulósico (celulose, hemiceluloses, lignina), pois à medida que a taxa de aquecimento aumentou os picos tenderam a se fundir. A perda de massa significativa, para a maioria das amostras, começou a ocorrer em aproximadamente 400 K e se estendeu até 700 K. Sabe-se que nesta temperatura são degradados, principalmente, hemiceluloses e celulose, enquanto que apenas pequena fração da lignina se decompõe nessa faixa (CARRIER et al., 2011a).

A decomposição em temperaturas maiores (>700 K) progrediram lentamente, devido à lenta decomposição da lignina (LIANG et al., 2014). De acordo com os autores Mishra e Mohanty (2018), a hemicelulose se degrada a baixas temperaturas, aproximadamente 453,15-613,15 K, a celulose se decompõe entre 503,15-723,15 K, já a degradação da lignina ocorre em temperaturas maiores que 773,15 K. A taxa máxima do processo de decomposição foi

observada entre 550-565 K e conforme o aumento da taxa de aquecimento a perda de massa aumentou significativamente.

Os perfis de DTG mostraram que o pico térmico de degradação se tornou mais amplo e de maior magnitude à medida que a taxa de aquecimento aumentou de 5 para 20°C min⁻¹. Loy et al. (2018) relataram o mesmo comportamento de degradação térmica da casca de arroz, conforme a taxa de aquecimento aumentou de 10 para 50 K.min⁻¹. Este resultado pode ser atribuído à composição heterogênea da biomassa lignocelulósica. Em altas taxas de aquecimento, esses componentes podem se decompor simultaneamente e gerar picos sobrepostos (LIANG et al., 2014).

Com o aumento da taxa de aquecimento, os perfis de TG e DTG se deslocaram para uma faixa de temperatura mais elevada, assim a temperatura de pirólise, necessária, para se obter a mesma perda de massa se tornou maior. De acordo com Liou et al. (2004) esse efeito do deslocamento das curvas, ocorre porque a medida que a taxa de aquecimento aumenta, o intervalo de tempo que a amostra fica exposta à determinada temperatura tende a reduzir.

Os autores Kumar et al. (2008) estudando o comportamento cinético da palha de milho também observaram o deslocamento da curva de TG conforme o aumento da taxa de aquecimento e sugeriram que este fenômeno pode ter ocorrido devido às limitações de transferência de calor. Segundo Quan, Li e Gao (2009), taxas de aquecimento maiores reduzem o tempo necessário para alcançar a temperatura de pirólise, com isso o tempo de pirólise se torna mais curto, o que é considerado vantajoso.

3.3 Determinação da energia de ativação – modelos de reação global

O comportamento da energia de ativação aparente em função da conversão para o método de Friedman e Flynn Wall Ozawa em função das diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Figura 4 (A e B), respectivamente. A energia de ativação (E_a) foi calculada a partir das regressões lineares para o modelo de Friedman e Flynn Wall Ozawa, com intervalo de conversão de 0,05 a 0,50.

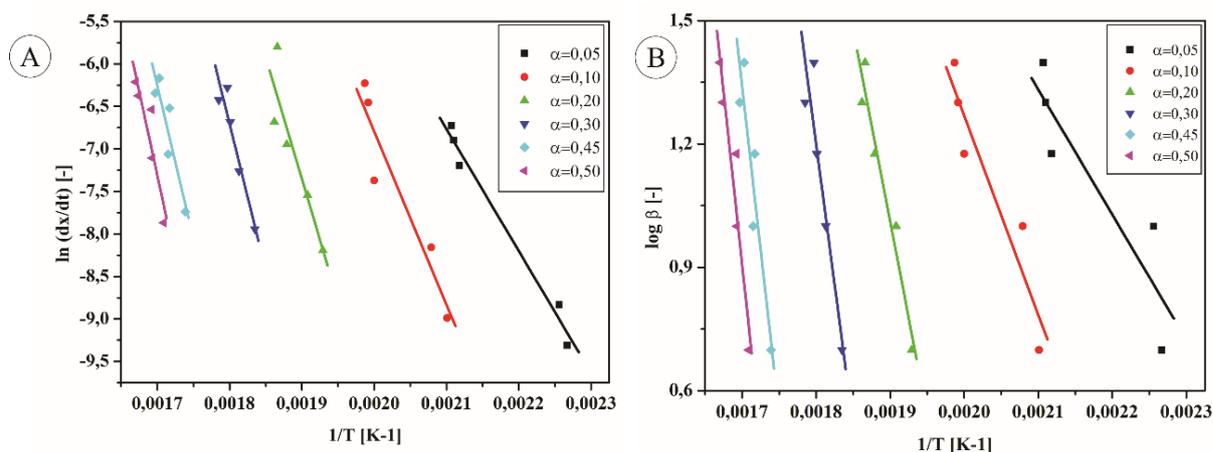


Figura 4 Gráficos cinéticos globais de pirólise de casca de café para a determinação da energia de ativação pelo método (A) Friedman e (B) FWO.

Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos para o modelo de Friedman e Flynn Wall Ozawa (FWO) são apresentados na Tabela 2 e Tabela 3, respectivamente.

Tabela 2 Resultados para o método de Friedman.

α	Linearização (Y)	R^2	E_a [kJ/mol]	Desvio Padrão
0,05	-10836,068X+15,444	0,91	104,9	37,18
0,10	-21893,404X+37,160	0,98	196,0	12,07
0,20	-22492,558X+35,275	0,98	179,1	26,12
0,30	-31599,504X+50,069	0,98	258,6	35,63
0,45	-48264,689X+76,128	0,90	315,3	74,76
0,50	-57060,931X+89,801	0,94	345,2	116,41
Média			233,2	

Tabela 3 Resultados para o método de Flynn Wall Ozawa.

α	Linearização (Y)	R^2	E_a [kJ/mol]	Desvio Padrão
0,05	-2682,650X+6,910	0,80	70,4	29,91
0,10	-4446,186X+10,128	0,87	112,5	28,62
0,20	-8636,119X+17,407	0,96	164,5	25,00
0,30	-12287,852X+23,266	0,98	203,0	23,67
0,45	-14109,543X+25,270	0,88	243,6	34,57
0,50	-15938,286X+28,025	0,91	288,8	57,97
Média			180,5	

O método de Friedman apresentou coeficiente de correlação (R^2) variando entre 0,90 a 0,98, já o método FWO obteve R^2 entre 0,80 a 0,98. Dessa forma, pode-se inferir que o método de Friedman apresentou melhor ajuste às curvas. Para ambos os modelos se observa que os valores de E_a tenderam a aumentar com o aumento do grau de conversão (α). Este aumento na energia de ativação pode ser provocado pela influência da transferência de calor em temperaturas mais altas (WONGSIRIAMNUAY; TIPPAYAWONG, 2010). Segundo os autores Ma et al. (2015) essa oscilação na energia de ativação também ocorre devido a reações complexas envolvendo reações paralelas e competitivas no processo de degradação da biomassa lignocelulósica. Inicialmente, os valores de energia de ativação aparente foram menores, provavelmente, devido à quebra de ligações mais fracas inerentes a hemicelulose.

Nota-se que os valores de E_a , obtidos pelo modelo de Friedman, são ligeiramente superiores aos obtidos pelo modelo de FWO. Os resultados demonstraram que o valor máximo de energia de ativação para o modelo de Friedman foi 345,2 kJ/mol para a conversão de 0,5, enquanto que o valor mínimo foi 104,9 kJ/mol na conversão de 0,05. Já os valores máximos e mínimos para o modelo de FWO foram 288,88 kJ/mol (0,50) e 70,4 (0,05). A diferença dos valores de energia de ativação encontrada entre os modelos pode ser explicada pelo princípio matemático empregado em cada método.

Outros trabalhos utilizando o modelo de Friedman e FWO também encontraram valores superiores para o método de Friedman (XU; JIANG; WANG, 2017). Os métodos isoconversionais integrais, como FWO, utilizam aproximações numéricas para resolução da integral de temperatura. Assim, os valores obtidos pelo modelo de Friedman são mais precisos, os quais estão mais próximos da energia de ativação aparente durante o processo de pirólise (YUAN et al., 2017). Contudo, os valores médios da E_a dos métodos isoconversionais foram próximos, sugerindo que tanto o Friedman como o FWO são adequados para se determinar este parâmetro cinético. Em geral, a energia de ativação é definida como a quantidade mínima de energia necessária para uma reação ocorrer e, portanto, economicamente é mais viável pirolisar uma reação com E_a menor.

3.5 Rendimento dos produtos

O efeito da temperatura na distribuição do rendimento das três frações obtidas no final da pirólise lenta dos briquetes de casca de café foi investigada, Figura 5.

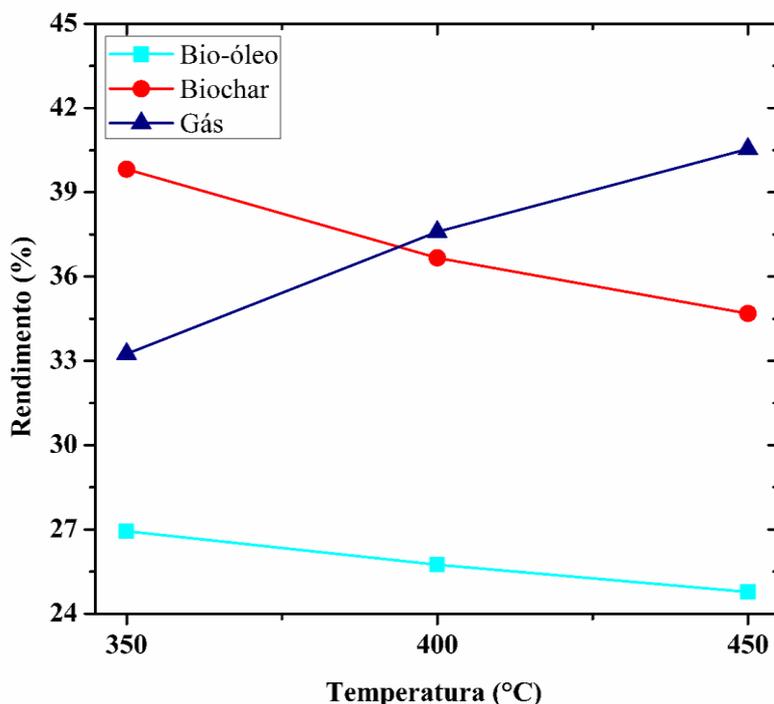


Figura 5 – Rendimento das três frações finais da pirólise em diferentes temperaturas.

Nos intervalos de temperatura estudados, o rendimento da fração líquida reduziu de 26,9% para 24,8% com o aumento da temperatura final de 350°C para 450°C, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado para o rendimento do produto sólido que diminuiu de 39,8% para 34,7%. Resultados semelhantes do rendimento líquido e sólido foram encontrados no estudo da pirólise lenta do bagaço de cana (AL ARNI, 2018). Alguns estudos relatam que a temperatura ótima para obtenção de rendimentos líquidos está na faixa de 500-550°C (AKHTAR; SAIDINA AMIN, 2012; GARG; ANAND; KUMAR, 2016; PARK et al., 2012).

Estudos anteriores também mostraram que rendimento do bio-óleo tem tendência crescente com o aumento da temperatura até certa faixa (BISWAS et al., 2017; KRISHNA et al., 2016). Contudo, a tendência da fração líquida, nessa pesquisa, foi diminuir com o aumento da temperatura, isso pode ser atribuído a configuração experimental do reator. O autor Al Arni (2018) relatou que durante a pirólise convencional de bagaço de cana de açúcar houve perda dos compostos voláteis condensáveis no interior da tubulação do equipamento, e atribuíram o ocorrido ao longo tempo de residência. O aumento da temperatura da pirólise reduziu o

rendimento da fração sólida, devido a decomposição primária dos briquetes de casca de café ou por meio da degradação secundária dos resíduos de carvão em altas temperaturas. Além disso, grandes quantidades de voláteis são liberados inicialmente com o aumento da temperatura, assim como a perda da umidade do material resultando na perda de massa.

Em contrapartida, o rendimento do produto gasoso aumentou, consideravelmente, quando a temperatura subiu de 350°C para 450°C. A diminuição na produção de bio-óleo e o aumento no produto gasoso ocorrem devido ao craqueamento secundário dos vapores de pirólise em temperaturas mais altas (PARIHAR et al., 2007). Estas reações secundárias são mais propensas a ocorrer quando o tempo de residência dos produtos no reator é longo (CARRIER et al., 2011b). No entanto, o aumento considerável do gás, nesse estudo, também pode estar relacionado a ineficiência de condensação dos vapores orgânicos.

3.6 Identificação da fração líquida

A fim de facilitar a interpretação dos resultados, os compostos identificados foram categorizados em grupos, Figura 6. Estes grupos foram hidrocarbonetos (H), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), cetonas (KET), ácidos (AC), ésteres (EST), compostos fenólicos (PHC), compostos nitrogenados (NIT) e outros.

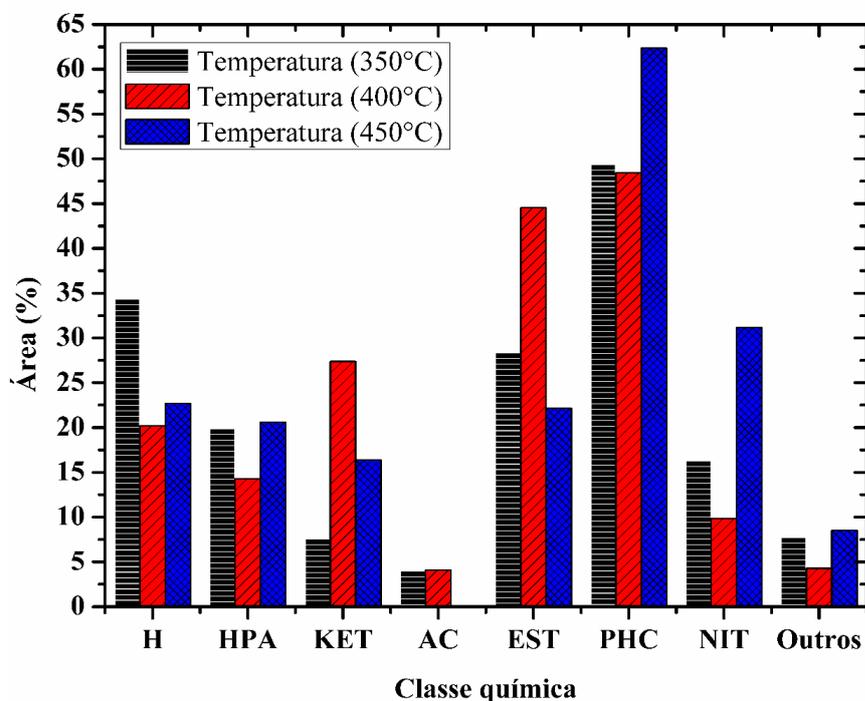


Figura 6 – Funções orgânicas presentes nos bio-óleos da pirólise de briquetes de casca de café.

A Tabela 4 apresenta detalhadamente os compostos que apresentaram maior porcentagem de área de pico nas diferentes temperaturas de pirólise. Observa-se que o bio-óleo é formado, principalmente, por compostos orgânicos oxigenados, tais como ácidos orgânicos, ésteres, cetonas e fenóis. Segundo Bridgwater (2012); Pollard, Rover e Brown (2012) esses compostos oxigenados tornam o bio-óleo instável e diminuem a miscibilidade com os hidrocarbonetos e a sua densidade energética. No entanto, é possível melhorar o bio-óleo reduzindo ou removendo o conteúdo de oxigênio, por meio da hidredesoxigenação (VENDERBOSCH et al., 2010).

Segundo Kumar et al., (2018), uma via de reação catalítica também pode converter os compostos oxigenados em cetonas, reação denominada cetonização. Além disso, os autores explicam que as cetonas produzidas podem ser transformadas quimicamente em hidrocarbonetos de cadeia longa, semelhantes a gasolina e diesel, de acordo com diferentes vias de reação.

Como observado na Tabela 4, os principais compostos orgânicos do bio-óleo são representados pela classe dos fenóis, que são produzidos pela degradação de macromoléculas de lignina em temperaturas maiores que 350°C (ALVAREZ et al., 2014). Nota-se que o rendimento dos fenóis aumentou consideravelmente a 450°C (62,34%), cerca de 26,17% a mais em relação aos compostos fenólicos obtidos no bio-óleo coletado a 350°C. Os autores Zhang et al. (2018) avaliaram a composição química do bio-óleo obtido a partir da pirólise de bambu e também verificaram o aumento dos compostos fenólicos em temperaturas mais altas. Ainda segundo os autores, à medida que a temperatura de pirólise aumenta a decomposição da lignina se torna cada vez mais intensa, promovendo a formação de fenóis e derivados.

Os compostos fenólicos contidos no bio-óleo possuem grande potencial econômico no mercado, por exemplo a extração de fenóis que podem ser aplicadas no preparo de resinas de fenol-formaldeído, diminuindo a dependência de compostos derivados de petróleo (DHYANI; BHASKAR, 2018). Os ésteres compõem o segundo maior grupo orgânico do bio-óleo de briquetes de casca de café. Estes compostos podem ser formados a partir da degradação dos compostos oxigenados, açúcares e furanos (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

O pico da classe dos hidrocarbonetos foi significativamente maior a 350°C, no qual o Tridecano foi o composto que apresentou maior área (10,66%). A quantidade de HPA foi

reduzida a 400°C, entretanto a 450°C aumentou ligeiramente. Os hidrocarbonetos são constituintes importantes na fração líquida quando a intenção é aplicá-los em combustíveis (SELLIN et al., 2016). Já, os HPA são componentes valiosos para os produtos químicos industriais (YANG et al., 2014).

Nota-se que o bio-óleo obtido contém grande quantidade de compostos nitrogenados, principalmente a 450°C. A formação desses compostos está relacionada com a interação entre as proteínas e carboidratos (HUA; LI, 2016). Presença de grandes quantidades de nitrogênio pode ser desfavorável, devido a emissões de NO_x na combustão. Entretanto, é possível reduzir a quantidade de nitrogênio contido no bio-óleo utilizando o processo de hidrodessnitrogenação (STAMATOV; HONNERY; SORIA, 2006). Alguns estudos também encontram compostos contendo nitrogênio no bio-óleo obtido por processo de pirólise (ABOULKAS et al., 2017; GARG; ANAND; KUMAR, 2016; WANG et al., 2016).

Alguns compostos da classe das cetonas também foram identificados no bio-óleo, estando presente em maior quantidade a 400°C. As cetonas podem ser originadas por reações de condensação dos carboidratos e decomposição dos compostos oxigenados e furanos (JACOBSON; MAHERIA; KUMAR DALAI, 2013).

No produto líquido obtido a 350°C e 400°C verifica-se formação de ácidos. Os ácidos podem ser formados a partir da quebra de carboxilas, que são abundantes na fase inicial da pirólise das hemiceluloses, principalmente o ácido acético (ZHAO; JIANG; CHEN, 2017), e tendem a reduzir sua quantidade no bio-óleo, conforme o aumento da temperatura final da pirólise, fornecendo bio-óleo menos ácido (OLIVEIRA; CARDOSO; ATAÍDE, 2015). A presença de ácidos no bio-óleo é uma das razões que limita seu uso como combustível, uma vez que o torna mais instável e corrosivo (GUO et al., 2009). Portanto, a extração dos ácidos do bio-óleo é extremamente importante para que o bio-óleo possa ser empregado na produção de combustíveis (ALVAREZ et al., 2014).

Tabela 4 – Percentual da área dos constituintes identificados no bio-óleo das diferentes temperaturas de pirólise.

Classes/Compostos	Área (%)			Fórmula
	350°C	400°C	450°C	
Hidrocarbonetos	34,33	20,21	22,68	

Pentadecano	-	3,42	3,53	C ₁₅ H ₃₂
Octano	3,11	3,06	-	C ₈ H ₁₈
Hexadecano	3,41	-	-	C ₁₆ H ₃₄
Tridecano	10,66	10,40	7,08	C ₁₃ H ₂₈
Decano	3,22	3,33	6,89	C ₁₀ H ₂₂
1-Dodeceno	3,52	-	-	C ₁₂ H ₂₄
3-Undeceno, (E)-	4,05	-	5,18	C ₁₁ H ₂₂
Nonano	3,14	-	-	C ₉ H ₂₀
Limoneno	3,22	-	-	C ₁₀ H ₁₆
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	19,87	14,28	20,60	
1,3-Ciclopentadieno, 5-(1-metiletilideno)-	-	-	5,34	C ₈ H ₁₀
Etilbenzeno	3,26	3,31	3,70	C ₈ H ₁₀
Tolueno	3,41	3,61	3,47	C ₇ H ₈
Benzeno, 1,2,3-trimetil-	3,75	4,00	4,47	C ₉ H ₁₂
o-Xileno	9,45	3,36	3,62	C ₈ H ₁₀
Cetonas	7,59	27,38	16,38	
2-Pentanona	3,34	4,16	3,97	C ₅ H ₁₀ O
2-Propanona, 1-hidroxi-	-	3,34	-	C ₃ H ₆ O ₂
2 – Butanona	4,25	3,93	3,31	C ₄ H ₈ O
Ciclopentanona	-	3,83	-	C ₅ H ₈ O
2-Ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil-	-	3,77	4,49	C ₇ H ₁₀ O
2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	-	3,81	-	C ₆ H ₈ O
4-Hexen-3-ona, 4,5-dimetil-	-	4,54	-	C ₈ H ₁₄ O
5,8-Decadien-2-ona, 5,9-dimetil-, (E)-	-	-	4,61	C ₁₂ H ₂₀ O
Ácidos	4,00	4,10	-	
Ácido acético	4,00	4,10	-	C ₂ H ₄ O ₂
Éster	24,38	40,44	22,17	
Ácido hexadecanoico, éster metílico	3,94	3,92	4,01	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
Ácido butanoico , éster 2-propenílico	-	5,01	-	C ₅ H ₁₀ O ₂
Ácido butanoico, éster metílico	-	6,33	-	C ₇ H ₁₂ O ₂

Ácido 10-Octadecenóico, éster metílico	4,57	-	-	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
Ácido 9,12-Octadecadienóico, éster metílico	4,22	4,38	5,05	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Ácido 9-Octadecenóico, éster metílico, (E)-	-	4,82	4,65	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
Ácido Octadecanóico, éster metílico	3,90	4,33	4,31	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Ácido 2-Furancarboxílico, éster 2-etilciclohexil	3,75	4,06	-	C ₇ H ₈ O ₃
Ciclandelato	-	-	4,15	C ₁₇ H ₂₄ O ₃
Propanoato de metila	-	3,49	-	C ₄ H ₈ O ₂
Compostos fenólicos	49,41	48,44	62,34	
Fenol, 2,4,6-trimetil-	3,78	-	-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
Fenol, 2,6-dimetil-	5,03	-	11,13	C ₈ H ₁₀ O
Fenol, 2,3-dimetil-	5,94	5,83	-	C ₈ H ₁₀ O
Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	-	4,52	-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
Fenol, 2-metoxi-4-metil-	3,72	3,97	4,48	C ₈ H ₁₀ O ₂
Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-	-	4,21	-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Fenol, 2,6-dimetoxi-	4,69	4,80	5,42	C ₈ H ₁₀ O ₃
Fenol, 4-etil-2-metoxi-	5,22	4,13	5,60	C ₉ H ₁₂ O ₂
Fenol, 2-metoxi-	4,23	4,39	4,76	C ₇ H ₈ O ₂
Fenol, 2-metil-	12,6	12,55	13,36	C ₇ H ₈ O
Fenol	4,20	4,04	4,70	C ₆ H ₆ O
Fenol, 3,4,5-trimetil-	-	-	4,52	C ₉ H ₁₂ O
Fenol, 3-etil-	-	-	4,21	C ₈ H ₁₀ O
Benzenometanol, 3,5-dimetil-	-	-	4,16	C ₉ H ₁₂ O
Compostos nitrogenados	16,27	9,83	31,16	
Pirrole	3,65	-	3,77	C ₄ H ₅ N
1H-Pirrole, 1-metil-	3,63	-	-	C ₅ H ₇ N
1H-Purina-2,6-diona, 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-	5,30	6,01	6,23	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Pirazina, 2,6-dimetil-	-	-	10,45	C ₆ H ₈ N ₂
Pirazina, 2-etil-6-metil-	-	-	6,70	C ₇ H ₁₀ N ₂
Acetonitrila	3,69	3,82	4,01	CH ₂ H ₃ N

Outros	7,72	4,27	8,52	
2-Undecanotiol, 2-metil-	3,65	-	-	C ₁₂ H ₂₆ S
Octano, 2-bromo-	-	-	4,56	C ₈ H ₁₇ Br
2,2-Dimetoxibutano	-	-	3,96	C ₆ H ₁₄ O ₂
Benzeno, 1,2,3-trimetoxi-5-metil-	4,07	4,27	-	C ₁₀ H ₁₄ O ₃

A Figura 7, 8 e 9 mostra os cromatogramas, obtidos via cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS), dos compostos orgânicos voláteis do bio-óleo de briquetes de casca de café pirolisados à 350°C, 400°C e 450°C, respectivamente.

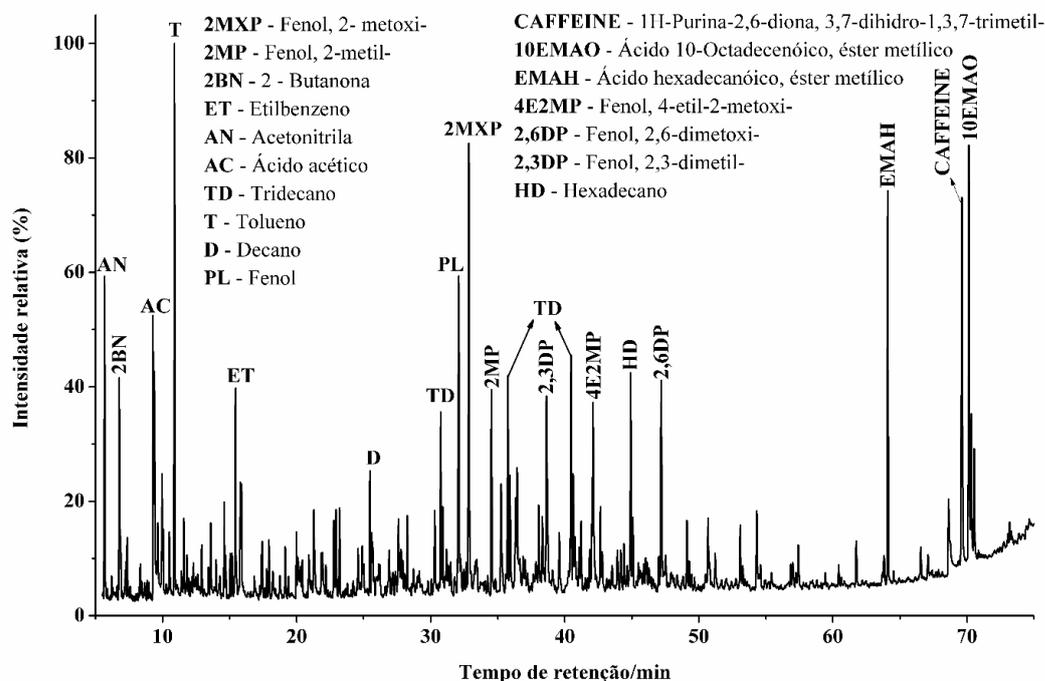


Figura 7 – Cromatogramas dos constituintes obtidos na pirólise lenta de briquetes de casca de café na temperatura final de 350°C.

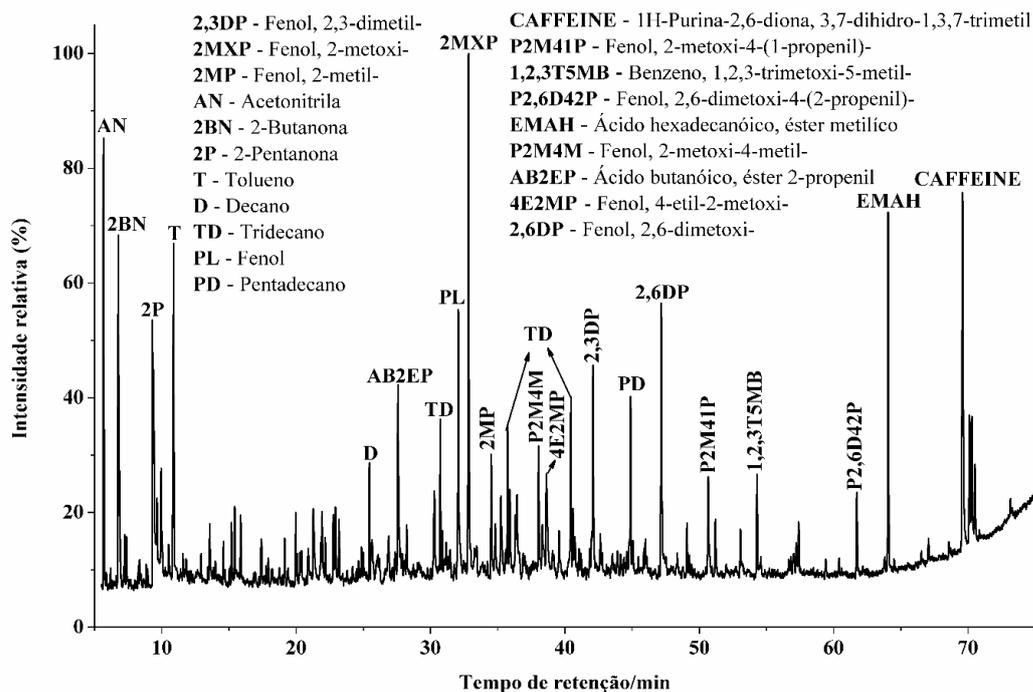


Figura 8 – Cromatogramas dos compostos identificados no bio-óleo coletado na pirólise lenta de briquetes de casca de café na temperatura final de 400°C.

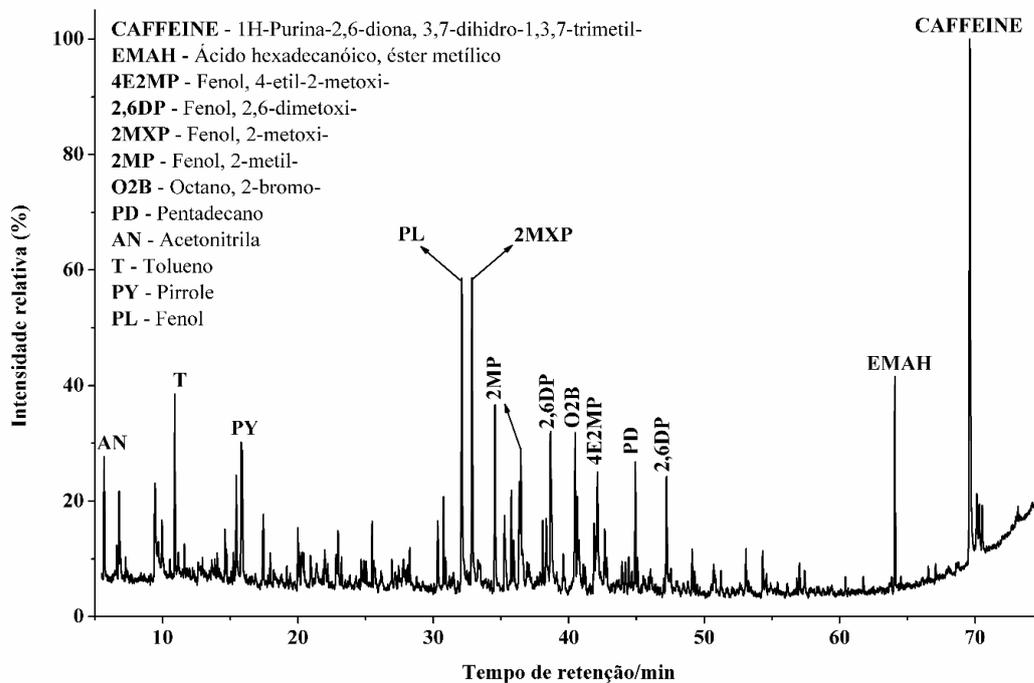


Figura 9 – Cromatogramas dos compostos químicos identificados no bio-óleo obtido na pirólise lenta realizada a 450°C.

Os principais compostos identificados, com maiores percentuais de picos cromatográficos, incluem compostos derivados de lignina (principalmente fenólicos), derivados da holocelulose (hidrocarbonetos, ácidos, ésteres e cetonas) e compostos nitrogenados.

Os compostos identificados com maior área de pico a 350°C foram: tolueno (3,41%), fenol,2-metoxi (4,23%), fenol (4,20%), ácido 10-Octadecenoico, éster metílico (4,57%), ácido hexadecanoico, éster metílico (3,94%), 1H-Purina-2,6-diona, 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil (5,30%), tridecano (10,66%), acetonitrila (3,69%) e ácido acético (4,00%). A 400°C além de compostos fenólicos (fenol,2-metoxi (4,39%), fenol (4,04%), fenol, 2,6-dimetoxi (4,80%) e outros), hidrocarbonetos (tridecano (10,40%), tolueno (3,61%), etilbenzeno (3,31%) e outros) e compostos nitrogenados (acetonitrila (3,82%), 1H-Purina-2,6-diona, 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil (6,01%)) também foram identificados maiores picos de cetonas, tais como 2-Butanona (3,93%) e 2-Pentanona (4,16%). Os componentes químicos identificados nesse estudo, se assemelham com resultados obtidos em outros estudos na identificação de compostos presentes no bio-óleo de resíduos industriais e borras de café (BOK et al., 2012; CHEN et al., 2016).

A 450°C os picos de hidrocarbonetos apareceram menos acentuadamente do que nas temperaturas de 350°C e 400°C. O pico referente ao ácido acético, não foi identificado nos cromatogramas obtidos nas temperaturas de 400°C e 450°C, confirmando que em pirólises com temperaturas mais altas a quantidade desse composto é reduzida no bio-óleo. Os ácidos orgânicos, tais como ácidos carboxílicos, fenóis e aldeídos são responsáveis pela acidez do bio-óleo, tornando-o altamente instável e corrosivo para os equipamentos de armazenamento e caldeiras (ABNISA et al., 2013). Uma alternativa utilizada para converter a acidez indesejada presente no bio-óleo é a reação de esterificação (TANG et al., 2009).

Por outro lado, o pico referente a cafeína (1H-Purina-2,6-diona, 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil (6,23%)) aumentou conforme o aumento da temperatura de pirólise. Aproximadamente 52-68% do nitrogênio é liberado no decorrer da desvolatilização de cascas de café, aumentando proporcionalmente com a temperatura final (SAENGER et al., 2001). A cafeína é um componente especial presente no bio-óleo, podendo ser extraída e aplicada na indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética e entre outras.

3.4 Propriedades da fração sólida

3.4.1 Análise química elementar, química imediata e valor calorimétrico

A análise imediata e o poder calorífico superior do biochar são apresentados na Tabela 5. O teor de carbono fixo do biochar (TCF) aumentou, consideravelmente, com o aumento da temperatura final de pirólise, conseqüentemente o teor de materiais voláteis (Mv) seguiu tendência oposta. De acordo com Masek et al. (2013) o objetivo principal do produto sólido é armazenar carbono, assim o aumento do rendimento do carbono contido no biochar equilibra a tendência decrescente no rendimento do produto sólido. Tempo de residência longos também são responsáveis por aumentar o teor de carbono fixo do carvão, devido ao aumento da liberação do material volátil (GARCÍA-PÉREZ; CHAALA; ROY, 2002).

Tabela 5 – Análise imediata da biomassa e do biochar obtidos nas diferentes temperaturas finais de pirólise lenta.

Amostra	Análise Imediata (%)				PCS (MJ/kg)
	U	Mv	Mcz	TCF	
Biochar 350°C	4,62	24,09	9,80	66,11	26,7
Biochar 400°C	4,77	19,46	9,82	70,71	27,0
Biochar 450°C	6,04	17,21	10,46	72,33	26,9

U: umidade (%); Mv: materiais voláteis (%); Mcz: massa de cinzas (%); TCF: teor de carbono fixo (%); PCS: poder calorífico superior (MJ/kg).

No biochar, observa-se que o conteúdo de cinzas foi crescente, conforme o aumento da temperatura final de pirólise. Esse resultado está de acordo, no qual temperaturas maiores de pirólise resultam em biochar com maior conteúdo de cinzas, devido à maior perda de materiais voláteis (IMAM; CAPAREDA, 2012) .

O poder calorífico do biochar diferiu pouco entre as temperaturas estudadas, entretanto apresenta valores equiparáveis com a literatura (CHEN; ZHOU; ZHANG, 2014). Elevado poder calorífico torna o biochar adequado como combustível.

A análise elementar do biochar mostra que o conteúdo de carbono diminuiu de 350°C para 450°C, Tabela 6.

Tabela 6 – Composição elementar da biomassa e dos produtos sólidas da pirólise a 350, 400 e 450°C.

Amostra	Análise Elementar (%)						
	C	H	N	S	O*	H/C	O/C
Biochar 350°C	63,69	3,72	3,11	0,12	29,36	0,06	0,46
Biochar 400°C	56,34	2,60	2,57	0,20	38,30	0,05	0,68
Biochar 450°C	60,59	2,31	2,62	0,14	34,34	0,04	0,57

Os autores Alvarez et al. (2014) também verificaram valores decrescente no conteúdo de carbono com o aumento da temperatura e atribuíram isso ao alto teor de cinzas da biomassa. O aumento da temperatura de pirólise também reduziu a concentração de nitrogênio (N) no biochar, em contrapartida o conteúdo de oxigênio (O) foi menor no biochar a 350°C e maior a 400°C. De acordo com a literatura o nitrogênio é mais volátil do que os demais nutrientes e as concentrações diferem-se com o tipo de material lignocelulósico e a química do nitrogênio no material (KAN; STREZOV; EVANS, 2016).

A razão atômica H/C reduziu com o aumento das temperaturas de pirólise, já a razão O/C não seguiu a mesma tendência. Contudo, os valores H/C e O/C encontrados no biochar de briquetes de casca de café são menores que os valores correspondentes para a biomassa bruta, demonstrando o efeito da pirólise no aumento do teor de carbono da fração sólida.

3.4.2 Descrição da superfície da casca de café e do biochar

A Figura 10 mostra as partículas da amostra de casca de café e imagens aproximadas da superfície. Existem partículas oblongas com estrutura fibrosa (Fig. 10 A e B) e outras mais esféricas, mas com contorno irregular (Fig. 10 C). Observa-se também que na superfície da partícula mais lisa há ranhuras/fissuras. A estrutura do carvão vegetal é influenciada, não apenas pelas propriedades do material de origem, mas também pelos fatores empregados no processo de carbonização, ou seja, taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de residência e a atmosfera gasosa.

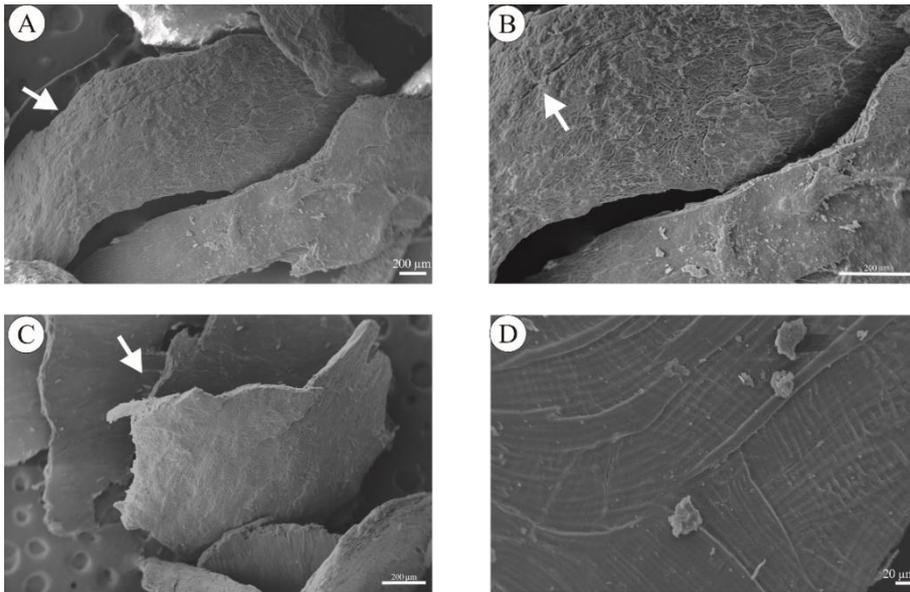


Figura 10 - Partícula de casca de café, obtidas por meio de imagens de microscopia de varredura: a) Partículas oblongas (aumento de 79x); b) Fissuras na superfície das partículas oblongas (aumento de 119x); c) Partículas esféricas com contorno irregular (aumento de 72x); d) Partícula com superfície lisa (aumento 471x).

As imagens da MEV de partículas de biochar de casca de café são mostradas na Figura 11.

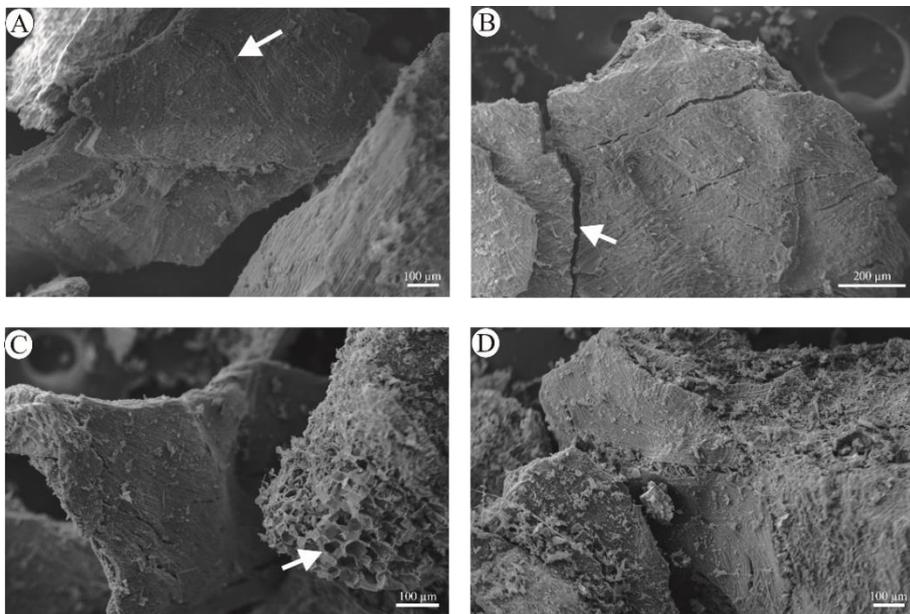


Figura 11 - Eletromicrografias de varredura da superfície dos *chars* de briquetes de casca de café obtidos via pirólise lenta em diferentes temperaturas finais: a) Temperatura final de 350°C (aumento de 181x); b) Temperatura final 400°C (aumento de 189x); c) Temperatura final 450°C (aumento de 241x) e d) Temperatura final de 450°C (aumento de 179x).

Nota-se que a estrutura da biomassa sofreu fissuras e furos pronunciados em relação aos materiais originais (representados pelas setas), ocorridos pela ação do craqueamento térmico formando a estrutura porosa, em virtude do desprendimento de materiais voláteis presentes na biomassa. Os autores Morali, Yavuzel e Şensöz (2016) também observaram várias rachaduras e orifícios no biochar de serragem de carpa (*Carpinus betulus L.*).

De acordo com a literatura Biagini, Narducci e Tognotti (2008) furos, fissuras e porosidade superficial representam o caminho para os produtos voláteis escaparem das zonas internas da partícula de combustível durante a pirólise e para os reagentes gasosos atingirem os locais ativos dentro da partícula de carvão para oxidação ou gaseificação.

Também se observa a tendência de fissuras e poros maiores à medida que a temperatura da pirólise aumentou de 350°C (Fig. 11 A) para 450°C (Fig. 11 C e D). No entanto, nota-se (Fig. 11) que as partículas de biochar possuem estrutura similar a biomassa original, isso indica que a degradação da biomassa, durante o processo de pirólise, pode ter sido incompleta. A estrutura porosa e a área superficial do produto carbonáceo desenvolvem-se completamente em temperaturas próximas a 500°C, devido a degradação térmica total da celulose e hemicelulose (LEE et al., 2013a). A estrutura superficial microscópica do biochar formada durante a pirólise, melhora o potencial de filtração e adsorção de poluentes no solo (MOHAN et al., 2014).

4. CONCLUSÃO

As cascas de café são uma opção interessante como matéria-prima para obtenção de produtos a partir da pirólise, visto que são abundantes na indústria cafeeira. Os resultados obtidos nos termogramas TG/DTG evidenciaram a influência da taxa de aquecimento no perfil de degradação térmica da pirólise da casca de café. Concluindo que taxas de aquecimento altas promoveram o deslocamento das curvas de TG/DTG para temperaturas maiores, ou seja, a temperatura para que ocorra a perda de massa do material tende a ser maior em taxas de aquecimento mais altas. Já baixas taxas de aquecimento promovem melhor transferência de calor na parte interna e entre as partículas e permitiram visualizar melhor a dinâmica de degradação da casca de café.

Ambos modelos isoconversionais mostraram-se eficientes e capazes de prever a energia de ativação do processo de pirólise com boa precisão. Assim, os resultados contribuem

para a melhor compressão dos processos de pirólise da casca de café, possibilitando o aperfeiçoamento dos processos de conversão desse resíduo em outros produtos.

Os rendimentos dos produtos finais mostraram-se satisfatórios e coerentes com outros estudos. O estudo confirmou que a temperatura final de pirólise interfere no rendimento do biochar, bio-óleo e gás, no qual a temperatura ótima, nesse estudo, para produção da fração líquida e sólida foi a 350°C e para o gás a 450°C. Contudo, a redução drástica da fração líquida, seguido pelo aumento da fração gasosa pode estar relacionada com a ineficiência do sistema de condensação dos vapores orgânicos.

A caracterização do bio-óleo possibilitou identificar inúmeros compostos oxigenados e nitrogenados, sugerindo que seja realizado o melhoramento desse bio-óleo por meio de reações de hidroxidação e hidroxidação para torná-los adequados no uso como biocombustíveis. Contudo, o aumento da temperatura reduziu a presença de compostos ácidos no bio-óleo. Além disso, muitos compostos identificados podem ser extraídos e utilizados nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, como a cafeína, hidrocarbonetos aromáticos e compostos fenólicos.

O efeito da temperatura também foi verificado no aumento de carbono fixo e na redução de materiais voláteis dos biochar, sugerindo que altas temperaturas de pirólise promovem biochar com melhor qualidade para combustão. O biochar apresenta boas propriedades como combustível sólido, além disso outras aplicações para este produto também podem ser investigadas.

A MEV permitiu analisar as transformações estruturais dos carvões, que sofreram deformações com sinais claros de fusão e desenvolvimento de poros e fissuras a todas as temperaturas aplicadas, sendo mais pronunciado nas temperaturas de 400°C e 450°C.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às instituições brasileiras CAPES (Agência Federal de Apoio ao Ensino Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo apoio a essa pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

ABNISA, F. et al. Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 1073–1082, dez. 2013.

ABOULKAS, A. et al. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 400–408, nov. 2017.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, mar. 2014.

AKHTAR, J.; SAIDINA AMIN, N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, set. 2012.

AL ARNI, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. **Renewable Energy**, v. 124, p. 197–201, ago. 2018.

ALVAREZ, J. et al. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, jul. 2014.

ALVAREZ, J. et al. Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 159, p. 810–818, nov. 2015.

ARAUJO, F. C.; HIDEMASSA, M. DESENVOLVIMENTO E ENSAIO DE BRIQUETES FABRICADOS A PARTIR DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA AGROINDUSTRIA. v. 01, p. 6, 2010.

ASADULLAH, M. et al. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. **Fuel**, v. 86, n. 16, p. 2514–2520, nov. 2007.

ASTM. **D1762-84, Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**, ASTM, 2013.

ASTM **E711-87, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter**, ASTM, 2004.

BARROS, J. A. S. et al. Chromatographic characterization of bio-oils from fast pyrolysis of sugar cane residues (straw and bagasse) from four genotypes of the Saccharum Complex. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 30–36, mar. 2018.

BIAGINI, E.; NARDUCCI, P.; TOGNOTTI, L. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 177–186, fev. 2008.

BISWAS, B. et al. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 57–63, ago. 2017.

BLINOVÁ, L. et al. Review: Utilization of Waste From Coffee Production. **Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology**, v. 25, n. 40, p. 91–101, 1 jun. 2017.

BOK, J. P. et al. Fast pyrolysis of coffee grounds: Characteristics of product yields and biocrude oil quality. **Energy**, v. 47, n. 1, p. 17–24, nov. 2012.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, mar. 2012.

BRILLARD, A.; BRILHAC, J. F.; VALENTE, M. Modelization of the grape marc pyrolysis and combustion based on an extended independent parallel reaction and determination of the optimal kinetic constants. **Computational and Applied Mathematics**, v. 36, n. 1, p. 89–109, mar. 2017.

BUDRUGEAC, P.; HOMENTCOVSCHI, D.; SEGAL, E. Critical Analysis of the Isoconversional Methods for Evaluating the Activation Energy. I. Theoretical background. p. 7, 2001.

CARRIER, M. et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298–307, jan. 2011a.

CARRIER, M. et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 18–26, jan. 2011b.

CHALA, B. et al. Biogas Potential of Coffee Processing Waste in Ethiopia. **Sustainability**, v. 10, n. 8, p. 2678, 31 jul. 2018.

CHEN, D.; ZHOU, J.; ZHANG, Q. Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 313–319, out. 2014.

CHEN, N. et al. Kinetics of coffee industrial residue pyrolysis using distributed activation energy model and components separation of bio-oil by sequencing temperature-raising pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 534–540, dez. 2016.

CHEN, W.-H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, abr. 2015.

CHUTIA, R. S.; KATAKI, R.; BHASKAR, T. Thermogravimetric and decomposition kinetic studies of *Mesua ferrea* L. deoiled cake. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 66–72, jul. 2013.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, dez. 2018.

DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, maio 2014.

FAN, L. et al. CULTIVATION OF PLEUROTUS MUSHROOMS ON BRAZILIAN COFFEE HUSK AND EFFECTS OF CAFFEINE AND TANNIC ACID. p. 8, 2003.

FISHER, T. et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, n. 2, p. 331–349, fev. 2002.

FRIEDMAN, H. L. **Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic.** . In: JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART C: POLYMER SYMPOSIA. Wiley Online Library, 1964

GAI, C.; DONG, Y.; ZHANG, T. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 298–305, jan. 2013.

GARCÍA, R. et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1–4, jul. 2013.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 65, n. 2, p. 111–136, dez. 2002.

GARG, R.; ANAND, N.; KUMAR, D. Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. **Renewable Energy**, v. 96, p. 167–171, out. 2016.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCCI, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 213–222, mar. 2013.

GOLDSCHIMID, O. **Ultraviolet spectra.** In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.** New York: John Wiley Interprice, 1971.

GÓMEZ, N. et al. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. **Journal of Cleaner Production**, v. 120, p. 181–190, maio 2016.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. *O Papel*. v. 47, n. 8, p. 36–38, 1986.

GREENHALF, C. E. et al. A comparative study of straw, perennial grasses and hardwoods in terms of fast pyrolysis products. **Fuel**, v. 108, p. 216–230, jun. 2013.

GUO, Z. et al. Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 37, n. 1, p. 49–52, fev. 2009.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Production of biobriquettes from carbonized brown seaweed. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 33–40, fev. 2013.

HUA, M.-Y.; LI, B.-X. Co-pyrolysis characteristics of the sugarcane bagasse and *Enteromorpha prolifera*. **Energy Conversion and Management**, v. 120, p. 238–246, jul. 2016.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. **Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: . . .** [s.l: s.n.].

IMAM, T.; CAPAREDA, S. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 170–177, jan. 2012.

JACOBSON, K.; MAHERIA, K. C.; KUMAR DALAI, A. Bio-oil valorization: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 91–106, jul. 2013.

JEFFERY, S. et al. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 144, n. 1, p. 175–187, nov. 2011.

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, maio 2016.

KRISHNA, B. B. et al. Pyrolysis of *Cedrus deodara* saw mill shavings in hydrogen and nitrogen atmosphere for the production of bio-oil. **Renewable Energy**, v. 98, p. 238–244, dez. 2016.

KUMAR, A. et al. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 5, p. 460–467, maio 2008.

KUMAR, R. et al. Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts. **Catalysis Today**, v. 302, p. 16–49, mar. 2018.

LEE, Y. et al. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae* 1. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 345–350, fev. 2013a.

LEE, Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 196–201, nov. 2013b.

LEHMANN, J. et al. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812–1836, set. 2011.

LENG, E. et al. In situ structural changes of crystalline and amorphous cellulose during slow pyrolysis at low temperatures. **Fuel**, v. 216, p. 313–321, mar. 2018.

LIANG, Y. et al. Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis. **Renewable Energy**, v. 68, p. 111–117, ago. 2014.

LIU, T.-H. Kinetics study of thermal decomposition of electronic packaging material. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, n. 1–2, p. 39–51, mar. 2004.

LIU, Z. et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. **Fuel**, v. 103, p. 943–949, jan. 2013.

LOY, A. C. M. et al. Comparative study of in-situ catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production: Kinetics modelling and product gas analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1231–1243, out. 2018.

MA, Z. et al. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p. 251–259, jan. 2015.

MASEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151–155, jan. 2013.

MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63–74, mar. 2018.

MOHAN, D. et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, maio 2014.

MORALI, U.; YAVUZEL, N.; ŞENSÖZ, S. Pyrolysis of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) sawdust: Characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v. 221, p. 682–685, dez. 2016.

OLIVEIRA, T. J. P.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Fast pyrolysis of soybean hulls: analysis of bio-oil produced in a fluidized bed reactor and of vapor obtained in analytical pyrolysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 1, p. 427–438, abr. 2015.

OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect. **Thermochimica Acta**, p. 8, 2000.

OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. **Fuel**, v. 214, p. 640–646, fev. 2018.

PARIHAR, M. F. et al. An Experimental Study on Pyrolysis of Biomass. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 85, n. 5, p. 458–465, 2007.

PARK, Y.-K. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. **Renewable Energy**, v. 42, p. 125–130, jun. 2012.

PASANGULAPATI, V. et al. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 663–669, jun. 2012.

- PATTANOTAI, T.; WATANABE, H.; OKAZAKI, K. Experimental investigation of intraparticle secondary reactions of tar during wood pyrolysis. **Fuel**, v. 104, p. 468–475, fev. 2013.
- PATTIYA, A. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1959–1967, jan. 2011.
- PEIXOTO, M. G. et al. Acaricidal activity of essential oils from *Lippia alba* genotypes and its major components carvone, limonene, and citral against *Rhipicephalus microplus*. **Veterinary Parasitology**, v. 210, n. 1–2, p. 118–122, maio 2015.
- PIMENIDOU, P.; DUPONT, V. Characterisation of palm empty fruit bunch (PEFB) and pinewood bio-oils and kinetics of their thermal degradation. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 198–205, abr. 2012.
- POLLARD, A. S.; ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 129–138, jan. 2012.
- QUAN, C.; LI, A.; GAO, N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. **Waste Management**, v. 29, n. 8, p. 2353–2360, ago. 2009.
- SAENGER, M. et al. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, v. 23, n. 1, p. 103–121, maio 2001.
- SAIT, H. H. et al. Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 382–389, ago. 2012.
- SELLIN, N. et al. Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. **Renewable Energy**, v. 96, p. 56–64, out. 2016.
- SERRANO, C. et al. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 699–706, mar. 2011.
- SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. Valorization of eucalyptus *urograndis* wood via carbonization: Product yields and characterization. **Energy**, v. 172, p. 509–516, abr. 2019.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, v. 97, p. 491–497, set. 2012.
- STAMATOV, V.; HONNERY, D.; SORIA, J. Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. **Renewable Energy**, v. 31, n. 13, p. 2108–2121, out. 2006.
- TANG, Z. et al. One Step Bio-Oil Upgrading through Hydrotreatment, Esterification, and Cracking. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 15, p. 6923–6929, 5 ago. 2009.

TAPPI T. 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. p. 12, 2007.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE FOREIGN AGRICULTURAL SERVICE. **Coffee: World Markets and Trade**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/coffee.pdf>>. Acesso em: 19 dez. 2018.

VECINO MANTILLA, S. et al. Comparative study of bio-oil production from sugarcane bagasse and palm empty fruit bunch: Yield optimization and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 284–294, jul. 2014.

VENDERBOSCH, R. H. et al. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 5, p. 674–686, maio 2010.

WANG, Q. et al. The pyrolysis of biomass briquettes: Effect of pyrolysis temperature and phosphorus additives on the quality and combustion of bio-char briquettes. **Fuel**, v. 199, p. 488–496, jul. 2017.

WANG, X. et al. Synergetic effect of sewage sludge and biomass co-pyrolysis: A combined study in thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 399–405, jun. 2016.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, maio 2011.

WONGSIRIAMNUAY, T.; TIPPAYAWONG, N. Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5638–5644, jul. 2010.

XIAO, R.; YANG, W. Influence of temperature on organic structure of biomass pyrolysis products. **Renewable Energy**, v. 50, p. 136–141, fev. 2013.

XU, L.; JIANG, Y.; WANG, L. Thermal decomposition of rape straw: Pyrolysis modeling and kinetic study via particle swarm optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 146, p. 124–133, ago. 2017.

YANG, S. I. et al. Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines. **Energy**, v. 66, p. 172–180, mar. 2014.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 68–78, jul. 2015.

YUAN, X. et al. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. **Renewable Energy**, v. 107, p. 489–496, jul. 2017.

ZHANG, X. et al. Application of biomass pyrolytic polygeneration by a moving bed: Characteristics of products and energy efficiency analysis. **Bioresource Technology**, v. 254, p. 130–138, abr. 2018.

ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A. Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, dez. 2017.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que a agricultura é uma das principais bases da economia brasileira, assim anualmente são geradas toneladas de resíduos agroindustriais, no qual enormes quantidades, ainda, são descartadas de forma inadequada ou utilizados em de modo ineficiente. O trabalho buscou contribuir com as pesquisas voltadas para o setor energético e orientar pesquisadores e produtores para as dificuldades, oportunidades e avanços tecnológicos do uso de resíduos cafeeiros como fonte energética.

O estudo demonstrou que os parâmetros empregados na produção de briquetes de casca de café, forneceram produtos de qualidade (propriedades energéticas, mecânicas e físicas), comparativamente bons ou até melhores que briquetes produzidos com outros resíduos, fornecendo assim uma alternativa para a transformação de resíduos cafeeiro em produtos com maior valor agregado. Além disso, o estudo de compactação da biomassa contribuiu com a tecnologia de produção de briquetes, que ainda é recente no Brasil, proporcionando uma alternativa para o destino final de resíduos agroindustriais.

Os resultados encontrados para a conversão, via pirólise, de briquetes produzidos com biomassa residual cafeeira (casca) em biocombustíveis demonstrou que o uso desse subproduto pode ser considerado valioso. Os parâmetros adotados no processo de pirólise lenta dos briquetes de casca de café resultaram em produtos sólidos com características energéticas e químicas satisfatórias, podendo ser viável seu uso como carvão doméstico. O bio-óleo mostrou ser uma mistura complexa contendo inúmeros compostos valiosos que podem ser extraídos e utilizados na indústria química, farmacêutica e alimentícia. Além disso, a pirólise em temperaturas maiores produziu bio-óleo menos ácido o que é considerado desejável para o uso como combustível.

Assim, por meio dessa pesquisa acredita-se que a conversão dos resíduos cafeeiro em biocombustíveis podem proporcionar uma solução sustentável para parte do cenário futuro dos

combustíveis, bem como contribuir para o desenvolvimento social e econômico por meio da exploração desse resíduo.