



LUANA ELÍS DE RAMOS E PAULA

**EFEITO DA TORREFAÇÃO E BRIQUETAGEM
NAS PROPRIEDADES ENERGÉTICAS DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

LAVRAS - MG

2014

LUANA ELÍS DE RAMOS E PAULA

**EFEITO DA TORREFAÇÃO E BRIQUETAGEM NAS PROPRIEDADES
ENERGÉTICAS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador

Dr. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS - MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Paula, Luana Elís de Ramos e.

Efeito da torrefação e briquetagem nas propriedades energéticas
de resíduos agroindustriais / Luana Elís de Ramos e Paula. – Lavras:
UFLA, 2014.

88 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. Energia. 2. Biomassa torrificada. 3. Termogravimetria. 4.
Briquete. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 363.7288

LUANA ELÍS DE RAMOS E PAULA

**EFEITO DA TORREFAÇÃO E BRIQUETAGEM NAS PROPRIEDADES
ENERGÉTICAS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 31 de julho de 2014.

Dra. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro	UFV
Ph.D José Tarcísio Lima	UFLA
Dr. Pedro Castro Neto	UFLA
Dra. Carvalho Soares	IFMG

Dr. Paulo Fernando Trugilho
Orientador

LAVRAS - MG

2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me deu vida, saúde e força para que eu chegasse até aqui.

Ao Raphael, por sempre estar ao meu lado e fazer parte de mais esta etapa em minha caminhada. Que sejamos sempre assim, um pelo outro!

À minha família, pai e mãe, pelo amor incondicional, incentivo e por sonharem junto comigo. Aos meus irmãos, pela amizade, companheirismo e amor de toda a vida.

À família do Raphael, por ter me acolhido com carinho.

À FAPEMIG, ao CNPq, à FINEP e à CAPES, pelo auxílio financeiro e a concessão de bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade concedida.

Ao professor Paulo Trugilho, pela amizade, orientação e ensinamentos que muito contribuíram para o meu aprendizado e para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite, pelo tempo cedido e pelas contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

Aos professores e técnico-administrativos do Programa Ciência e Tecnologia da Madeira/UFLA, pelos dez anos de convivência.

A Isabel, pelo auxílio na interpretação dos dados da análise térmica. Às meninas, Claudinéia e Selma, pela amizade. Aos colegas da “salinha”, pelas horas de descontração e de trabalho.

A todos que contribuíram para a minha formação e/ou torceram por mim, muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho foi realizado com os objetivos de analisar o comportamento de resíduos *in natura* e torreficados mediante análise térmica, avaliar o potencial energético de resíduos torreficados e verificar seu desempenho na produção de briquetes. Os resíduos pergaminho do grão e caule do cafeeiro; caule e vagem do feijão; caule e vagem da soja; casca de arroz; folha, caule, palha e sabugo de milho; palha e bagaço da cana-de-açúcar; resíduos do processamento da madeira (serragem e maravalha); caule e folha do capim-elefante e casca do coco-da-baía foram submetidos à análise termogravimétrica e de calorimetria exploratória diferencial. A cinética de decomposição térmica das amostras foi estudada a partir de ensaios dinâmicos e os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando-se os modelos de Kissinger, FWO e KAS. A partir dos resultados obtidos nas análises térmicas, os resíduos caule do cafeeiro, bagaço de cana-de-açúcar, caule do capim-elefante, serragem, sabugo de milho e casca do coco-da-baía foram selecionados para torrefação em duas temperaturas, 180 e 200 °C, em ar atmosférico. A torrefação em atmosfera de nitrogênio também foi testada para a temperatura de 200 °C. Posteriormente, uma análise elementar dos resíduos torreficados foi realizada e determinou-se o teor de materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e poder calorífico dos mesmos. A briquetagem foi feita em briquetadeira de laboratório, à pressão de 15 MPa, para os resíduos bagaço de cana, sabugo e casca de coco, torreficados a 180 e 200 °C. Na realização da avaliação da qualidade dos briquetes, determinaram-se a densidade relativa aparente, a resistência à compressão e o índice de combustão. Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que: (a) dentre os resíduos *in natura*, a casca de coco apresentou a maior resistência à decomposição térmica e a maior energia de ativação; (b) as torrefações a 160 °C em ar atmosférico e a 200 °C em atmosfera de nitrogênio não apresentaram resultados satisfatórios; (c) para as torrefações a 180 e 200 °C, o ganho médio no valor calórico foi de 585 cal.g⁻¹ e 1.423 cal.g⁻¹, respectivamente; (d) os resíduos de melhor desempenho na torrefação foram o bagaço de cana-de-açúcar e o sabugo de milho, tendo este último também apresentado a menor energia de ativação; (e) os briquetes feitos a partir dos resíduos torreficados apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para os produzidos a partir de resíduos tratados a 180°C e (f) o briquete de melhor desempenho foi o feito de sabugo de milho torreficado.

Palavras-chave: Energia. Biomassa Torreficada. Termogravimetria. Briquete.

ABSTRACT

This study was conducted with the objective of analyzing the behavior of waste *in natura* and torrefied by thermal analysis, to assess the energy potential of torrefied waste and verify their performance in the briquettes production. Parchment waste of grain and stem coffee; stem and bean pod; stem and soybean pod; rice husk; leaf, stem, straw and corn cobs; straw and sugar cane bagasse; wood processing residues (sawdust and shavings); stem and elephant grass leaf and coconut husk underwent to thermogravimetric and differential scanning calorimetry. The samples kinetics of thermal decomposition was studied from dynamic testing and the kinetic parameters were calculated using models Kissinger FWO and KAS. From the results obtained in the thermal analysis, the coffee stem waste, bagasse of sugar cane, elephant grass stem, sawdust, corn cob and coconut husk were selected for torrefaction at two temperatures, 180 to 200 °C in atmospheric air. Torrefaction in a nitrogen atmosphere was also tested for 200 °C. Thereafter, an elemental analysis of torrefied waste was performed and determined the content of volatile materials, ash, fixed carbon and calorific value thereof. Briquetting was performed in laboratory briquetter at a pressure of 15 MPa for waste bagasse cane, corn cob and husk coconut torrefied at 180 and 200 °C. In conducting the evaluation of the briquettes quality, it was determined the apparent relative density, resistance to compression and the combustion rate. Based on results presented in this work, it can be concluded that: (a) from the waste *in natura*, the husk coconut showed the highest resistance to thermal decomposition and the higher activation energy; (b) the torrefaction at 160 °C in atmospheric air and at 200 °C in nitrogen atmosphere did not show satisfactory results; (c) in the torrefactions at 180 and 200 °C there were obtained an average gain in caloric value of 585 cal.g⁻¹ and 1.423 cal.g⁻¹, respectively; (d) the waste of better performance in the torrefaction were the sugar cane bagasse and the corn cob, the latter also presented the lower activation energy; (e) the briquettes made from torrefied waste showed satisfactory results, especially those produced from waste treated at 180 °C; and (f) the briquette of better performance was made from torrefied corn cob.

Keywords: Energy. Torrefied biomass. Thermogravimetry. Briquette.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Resíduos agroindustriais	11
2.1.1	Resíduos do processamento da madeira	12
2.1.2	Resíduos agrícolas	13
2.2	Utilização energética de resíduos	13
2.3	Análise térmica da biomassa	15
2.4	Torrefação da biomassa	17
2.5	Briquetagem	18
3	MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1	Análises térmicas	21
3.1.1	Análise calorimétrica exploratória diferencial	22
3.1.2	Análise termogravimétrica	22
3.1.3	Cinética da decomposição térmica	23
3.2	Torrefação de resíduos agroindustriais	24
3.3	Avaliação energética dos resíduos torreficados	26
3.3.1	Análise química imediata	26
3.3.2	Poder calorífico superior	26
3.3.3	Análise elementar	27
3.4	Produção de briquetes	27
3.5	Avaliação dos briquetes	28
3.5.1	Resistência mecânica e densidade dos briquetes	29
3.5.2	Poder calorífico superior, inferior e líquido e densidade energética dos briquetes	29
3.5.3	Ensaio de combustão	30
3.6	Análise estatística	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Análises térmicas	34
4.1.1	Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)	34
4.1.2	Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada	38
4.1.3	Cinética da decomposição térmica dos resíduos <i>in natura</i>	45
4.1.3.1	Método Kissinger	45
4.1.3.2	Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	48
4.1.3.3	Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	55
4.2	Torrefação	60
4.2.1	Ensaio preliminar	60
4.2.2	Avaliação dos resíduos torreficados	61
4.2.2.1	Torrefação a 180 e 200°C	61

4.3	Briquetagem	68
5	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	75
	ANEXOS	84

1 INTRODUÇÃO

A discussão sobre formas alternativas de energia é de grande importância para o cenário energético atual, uma vez que a demanda populacional é crescente. Diante disso, é imprescindível o uso racional dos recursos naturais que são mal utilizados ou desperdiçados, agregando-lhes valor.

A matriz energética brasileira apresentou, no ano de 2013, uma oferta interna de energia igual a 59,0% de fonte não renovável (petróleo, gás natural, carvão mineral e urânio) e 41,0% de fonte renovável, sendo esta última correspondente a 8,3% de lenha e carvão vegetal, 16,1% de cana-de-açúcar, 12,5% de energia hidráulica e 4,2% de lixo e outras (BRASIL, 2014). Apesar de o Brasil ser um país eminentemente agrícola, a utilização da biomassa para a produção de energia ainda é pouco expressiva.

Uma alternativa para aumentar a participação da biomassa na matriz energética brasileira é a utilização de resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria. Além de utilizar um combustível alternativo, que é abundante no país, o emprego dos resíduos proporciona a redução da pressão sobre o ambiente, devido à redução do corte de árvores para lenha, à diminuição da queima indiscriminada destes resíduos e a um maior aproveitamento da biomassa.

Os principais inconvenientes da utilização de resíduos lignocelulósicos para a produção de energia são a baixa densidade energética, as dimensões variadas, a alta umidade e o grande volume, demandando grandes áreas de estocagem e dificultando seu transporte.

Nesse contexto, estudos se tornam importantes na tentativa de minimizar tais características indesejáveis e viabilizar o emprego destes resíduos para fins energéticos. Diante disso, são adotados procedimentos como a torrefação e a

briquetagem são promissores, uma vez que podem melhorar as propriedades da biomassa para este fim.

Na torrefação, o material é submetido a temperaturas relativamente baixas, comparadas às de carbonização e a baixas taxas de aquecimento, para a obtenção de um produto com baixa umidade, menor teor de materiais voláteis e maior poder calorífico que a biomassa *in natura*.

No processo de briquetagem, as partículas de biomassa são compactadas utilizando-se pressão e temperatura. A elevação da temperatura faz com que os componentes como a lignina, as proteínas e o amido se tornem plásticos e atuem como ligantes naturais na compactação, justificando a não utilização de aglomerantes artificiais. O sólido resultante deste processo é chamado briquete e pode ser utilizado energeticamente em substituição à lenha.

Os briquetes podem dar um destino viável, econômica e ambientalmente, aos resíduos. Além de terem formato regular e constituição homogênea, o que resulta em queima uniforme do material, são de fácil manuseio e transporte, de baixa umidade e têm maior densidade energética. Apesar das características citadas, o uso dos briquetes no Brasil ainda não é uma realidade, devido à disponibilidade de biomassa de diversas formas e à falta de estudos que otimizem e viabilizem o processo.

Neste contexto, este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos:

- a) analisar o comportamento de resíduos *in natura* e torreficados mediante análise térmica;
- b) avaliar o potencial energético de resíduos torreficados;
- c) verificar o desempenho dos resíduos torreficados na produção de briquetes.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Resíduos agroindustriais

Os significativos avanços no desempenho do agronegócio implicaram no aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos nas atividades agropecuária e agroindustrial (ROSA et al., 2011).

O resíduo agroindustrial, de acordo com a NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004), é classificado como sólido, por ter origem industrial e agrícola. Os resíduos sólidos são divididos em diversas categorias, as quais se baseiam em determinadas características ou propriedades, dentre elas a sua origem. Logo, os resíduos agroindustriais são tidos como sólidos de origem agrícola.

Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, dentre outros, sendo sua produção, geralmente, sazonal, condicionada pela maturidade da cultura ou a oferta da matéria-prima. As águas residuárias podem ser o resultado de lavagem do produto, cozimento, pasteurização, resfriamento e lavagem de equipamentos. Os resíduos sólidos são constituídos pelas sobras de processo, descartes e lixo proveniente de embalagens, lodo de sistemas de tratamento de águas residuárias, além de lixo gerado no refeitório, no pátio e no escritório da agroindústria (MATOS, 2005).

Os resíduos da agroindústria oriundos do processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, grãos, madeiras, etc.) e origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) apresentam em suas composições diferentes constituintes que podem ser reutilizados agregando valor (ROSA et al., 2011).

2.1.1 Resíduos do processamento da madeira

A madeira é um insumo importante que vem se valorizando ao longo das últimas décadas, em função da ampliação da sua utilização e da escassez nas regiões tradicionalmente consumidoras. Porém, a utilização integral da madeira ainda não é uma realidade (RIBEIRO; MACHADO, 2005).

De acordo com Gonçalves et al. (2009), a indústria madeireira tem a característica de gerar grandes volumes de resíduos durante o beneficiamento da madeira ou, mesmo, antes do processo propriamente dito. Se a madeira não atende às exigências do mercado consumidor, torna-se resíduo, juntamente com as serragens, as maravalhas, as costaneiras e as aparas.

Conforme Dutra et al. (2005), as indústrias madeireiras geram grande quantidade de resíduos, apresentando baixo rendimento, os quais, dispersos no meio ambiente, podem trazer sérios problemas de poluição.

Segundo Lima e Silva (2005), no processamento primário aproveitam-se somente de 40% a 60% do volume total da tora, sendo o restante resíduo. Ferreira et al. (2004) encontraram, em média, 49% de rendimento em madeira serrada, estudando toras de *Eucalyptus* desdobradas em três diferentes métodos.

Atualmente, a serragem é procurada para uso em forração de granjas, mas a oferta ainda supera, em muito, a demanda e o material, muitas vezes, não tem finalidade específica (GONÇALVES et al., 2009).

A destinação inadequada de resíduos ocasiona consequências negativas, tanto no aspecto social, prejudicando a saúde, como no ambiental, provocando impactos ao meio ambiente devido ao seu acúmulo, se enquadrando na constituição como fonte poluidora. Os impactos causados por esses resíduos provenientes de serrarias ao meio ambiente estão diretamente ligados à exploração madeireira e à quantidade de serragem desperdiçada ou queimada (DUTRA et al., 2005).

2.1.2 Resíduos agrícolas

De acordo com Felfli et al. (2011), os resíduos da produção vegetal que permanecem no campo após a colheita podem ser exemplificados pela palha de arroz, de feijão, de soja, de milho e de trigo, os quais somam cerca de 180 milhões de toneladas por ano. Apenas uma pequena fração desse montante seria praticamente recuperável, mesmo em condições de colheitas altamente mecanizadas. Já os demais resíduos, gerados durante o processamento, incluem a casca de arroz, a palha de café, o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de soja.

Purohit et al. (2006) afirmam que os resíduos vegetais apresentam as seguintes características: qualidade e valor calórico variável; dificuldade no controle da taxa de combustão; queima rápida e necessitando de reabastecimento frequente; dificuldade na mecanização contínua; grandes volumes e áreas para armazenamento e problemas no transporte e distribuição. Ainda de acordo com estes autores, muitas dessas desvantagens podem ser atribuídas à baixa densidade dos resíduos de produtos agrícolas.

2.2 Utilização energética de resíduos

O Brasil apresenta grande potencial para a produção de combustíveis renováveis, devido à grande biodiversidade e à existência de terras cultiváveis, além de tecnologia e clima favorável. Porém, a biomassa ainda não recebe grande destaque dentro da matriz energética do país.

De acordo com a Brasil (2008), a biomassa é uma das fontes para a produção de energia com maior potencial de crescimento futuro. Tanto no mercado internacional quanto no interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis.

Os resíduos de origem florestal e agrícola formam uma categoria interessante de biomassa que pode ser explorada. A serragem de madeira e as palhas dos grãos no Brasil constituem resíduos de baixo custo, renováveis e, muitas vezes, mal aproveitados, ambientalmente corretos e potencialmente capazes de gerar calor, vapor e energia elétrica, podendo, dessa forma, contribuir como combustível alternativo na geração de energia (VALE et al., 2007).

Na utilização dos resíduos vegetais para a geração de energia, é importante o conhecimento de suas propriedades por meio da análise elementar, análise química, análise química imediata e do poder calorífico (CORTEZ et al., 2008).

Por meio da análise elementar são determinados os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas, dos quais os elementos de maior contribuição para o poder calorífico são o carbono e o hidrogênio. A análise química imediata fornece os teores de materiais voláteis, cinzas e, por diferença, o carbono fixo (VALE; GENTIL, 2008). Considerando a produção de carvão vegetal, o desejável é que o material tenha grande quantidade de lignina e holocelulose, e pequena quantidade de cinzas e, como resultado da análise química imediata, alto teor de carbono fixo e baixa umidade. Já para o material a ser gaseificado, esperam-se alto teor de materiais voláteis e baixo teor de cinzas.

O poder calorífico é uma propriedade importante na avaliação de um combustível sólido e consiste na quantidade de calor liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do material combustível, expressa em cal.g^{-1} ou kcal.kg^{-1} . O poder calorífico é chamado superior (PCS) quando a água proveniente da queima está presente no sistema (ABNT, 1984). A partir do PCS, desconta-se a energia gasta para evaporar o hidrogênio de constituição do combustível na forma de água e obtém-se o poder calorífico inferior (NASCIMENTO; DUTRA; NUMAZAWA, 2006).

Felfli et al. (2011) afirmam que os resíduos vegetais não são utilizados frequentemente como fonte de energia, pois apresentam baixa densidade energética, devido à sua alta umidade e baixa densidade, que geram altos custos durante o transporte, o manuseio, a secagem e o armazenamento.

Segundo Couto et al. (2004), a utilização energética de resíduos ainda não é uma realidade devido à sua heterogeneidade, tanto no aspecto físico (forma e umidade) quanto no aspecto químico (composição molecular, teor de minerais, etc.). Tratamentos adicionais, como a secagem, a uniformização granulométrica e a densificação, têm sido recomendados para contornar o problema. Estes autores consideram, ainda, que as propriedades físicas mais importantes, diretamente relacionadas à utilização energética, são a umidade e a densidade energética.

Ainda segundo Felfli et al. (2011), a utilização de resíduos no Brasil deveria ter incentivos como teve o biodiesel com um programa próprio de planejamento nacional, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). As dificuldades inerentes a não utilização energética destes resíduos poderiam ser discutidas se houvesse um programa adequado que contemplasse pesquisas relacionadas.

2.3 Análise térmica da biomassa

Existem diferentes formas de conversão da biomassa em energia. Os métodos mais antigos de termorredução são a combustão e a pirólise da biomassa. A combustão é uma reação de oxidação do combustível com quantidade de oxigênio suficiente para transformá-lo em gases e deixar como resíduo as cinzas. Já a pirólise pode ser definida como a decomposição térmica do material, que ocorre na presença controlada ou ausência de oxigênio, transformando a biomassa em carvão vegetal.

O estudo da cinética da degradação térmica da biomassa é essencial para a compreensão da dinâmica da pirólise, visando explicar os fenômenos envolvidos durante o processo. Comumente, essa informação pode ser obtida a partir da curva de perda de massa ou termogravimétrica, originada de análises térmicas (ROCHA et al., 2004).

A análise térmica corresponde a um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. Existem duas abordagens básicas de estudos aplicando técnicas de análise térmica, os isotérmicos e os não isotérmicos ou dinâmicos. Na primeira, as amostras são aquecidas à temperatura de reação e são, posteriormente, mantidas nessa temperatura por um tempo predeterminado e, na segunda, as amostras são submetidas a um programa controlado de temperatura, usualmente a taxa constante de aquecimento (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

Tratando-se de análise térmica, as variações de massa são medidas por meio da termogravimetria (TG), enquanto as medidas de variações de energia formam as bases técnicas da calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês “differential scanning calorimetry”). A TG informa a perda de massa e o DSC, se a reação é exotérmica (libera calor) ou endotérmica (absorve calor), sendo capaz de fornecer a quantidade de calor envolvido (SOARES, 2011).

Segundo Mohté e Azevedo (2002), a análise termogravimétrica (TG) fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo.

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos na análise termogravimétrica é realizada a termogravimetria derivada (DTG), que consiste na representação matemática da derivada primeira da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura e permite definir com maior precisão os inícios e finais dos eventos térmicos e verificar a presença de eventos simultâneos (MOHTÉ; AZEVEDO, 2002).

A análise termogravimétrica de biomassa tem sido aplicada para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo de pirólise, tais como a energia de ativação, as constantes de reação e o fator pré-exponencial (MIRANDA, 2011).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas (IONASHIRO; GIOLITO, 2004; MOHTÉ; AZEVEDO, 2002).

2.4 Torrefação da biomassa

A torrefação pode ser definida como um tratamento térmico da biomassa que produz um combustível com características energéticas intermediárias entre o carvão e o material de origem. Conforme Luengo, Felfli e Bezzon (2009), o objetivo da torrefação é concentrar a energia da biomassa em curto tempo e obter maiores rendimentos, operando com baixas taxas de aquecimento e temperaturas moderadas.

A faixa de temperatura em que a torrefação ocorre, até 300 °C, explicita a emissão de compostos voláteis mais sensíveis ao aquecimento, permanecendo

somente os voláteis mais resistentes, aumentando assim o teor de carbono fixo na amostra final (RODRIGUES, 2009).

Segundo Rousset et al. (2011), durante a torrefação, vários produtos procedentes da degradação dos compostos da biomassa são formados. A proporção de cada um está fortemente ligada às condições de operação, temperatura e tempo.

Nimlos et al. (2003), estudando a torrefação por espectrometria de massa, verificaram que a perda de massa é, sobretudo, função da temperatura e menos influenciada pelo tempo de residência.

A madeira torrificada, por exemplo, retém de 70% a 90% da massa inicial, diminui de 80% para 60%-75% seu teor de matérias voláteis e de 10% para 0%-3% sua umidade (PRINS et al., 2006).

Os estudos realizados sobre os efeitos do tratamento térmico nas propriedades físico-químicas da madeira apontaram que, durante o aquecimento, há uma degradação das hemiceluloses da madeira, reduzindo os radicais hidroxila, nos quais, normalmente, se fixariam moléculas de água (HAKKOU et al., 2006; MBURU et al., 2007). Constataram, ainda, o acréscimo relativo na proporção de lignina, aumentando o caráter hidrofóbico do material, característica interessante para produção de energia.

2.5 Briquetagem

Schütz et al. (2010) consideram a briquetagem uma alternativa tecnológica viável para o aproveitamento dos resíduos de biomassa. Trata-se de um processo de trituração e posterior compactação que utiliza elevadas pressões e temperatura para transformar os resíduos em blocos denominados briquetes, que têm melhor potencial de geração de calor, comparados aos resíduos não compactados.

De acordo com Furtado et al. (2010), a matéria-prima, geralmente, tem maior influência sobre a qualidade dos briquetes do que as variáveis do processo de briquetagem.

Na utilização da biomassa para briquetagem, o alto teor de minerais nos resíduos, como, por exemplo, a casca de arroz, torna-se abrasivo aos equipamentos de densificação, devido à alta fricção durante a compactação. Já a lignina, as proteínas, o amido, a gordura e os carboidratos solúveis são potenciais "ligantes naturais" (KALIYAN; MOREY, 2009).

Para Chen et al. (2009), quando a biomassa é aquecida a temperaturas superiores a 100°C, a lignina se torna mais fluida e, por vezes, se funde, exibindo propriedades termofixas. A proteína também desempenha importante papel como um agente de ligação entre as partículas durante a compactação. Após o resfriamento, diferentes ligações podem ser estabelecidas entre as partículas.

Figueiroa e Moraes (2009) afirmam que, durante o aquecimento, a lignina torna-se uma cadeia desordenada e móvel. Entretanto, após o resfriamento do briquete, a lignina volta a ser rígida e apresenta aspecto vitrificado, processo este denominado transição vítrea.

A união das partículas em briquetes ou pellets pode ser entendida em âmbito microscópico e macroscópico. Devido à aplicação de altas pressões e temperaturas, pontes sólidas podem ser desenvolvidas por difusão de moléculas de uma partícula para outra nos pontos de contato. Pontes sólidas também podem ser formadas entre as partículas, devido à cristalização de alguns componentes, à reação química, ao endurecimento de ligantes ou à solidificação de componentes derretidos (KALIYAN; MOREY, 2010).

Segundo Kaliyan e Morey (2009), a resistência e a durabilidade dos produtos densificados dependem de forças que unem as partículas. Compreender

os mecanismos de ligação das partículas é importante, a fim de determinar o ensaio que será utilizado para medir a resistência e a durabilidade dos briquetes.

Apesar dos esforços dos pesquisadores e dos produtores de briquetes, ainda não foi possível estabelecer ensaios padrões e normas para a verificação da qualidade dos briquetes (CARVALHO; BRINCK, 2004).

Segundo Quirino e Brito (1991), a qualidade dos briquetes pode ser avaliada por meio de algumas propriedades, como resistência mecânica e densidade ou baseada em características de comportamento durante a combustão.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, inicialmente, foram utilizados os resíduos listados na Tabela 1. Os mesmos foram coletados e, em seguida, encaminhados ao Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras, onde foram separados e processados.

Tabela 1 Resíduos agroindustriais e seus respectivos locais de coleta

Resíduo	Local de coleta
Casca do grão de arroz	Lavras, MG
Café	
Pergaminho do grão	
Caule (madeira do cafeeiro)	
Cana-de-açúcar	
Bagaço	
Palha	
Capim-elefante (var. Napier)	
Caule	
Folha	
Feijão e soja	
Caule (haste)	
Vagem	
Madeira	
Maravalha	
Serragem	
Milho	Caule
	Folha
	Palha
	Sabugo
Casca do coco-da-baía	Moju, PA

3.1 Análises térmicas

Para a realização das análises térmicas, os resíduos foram moídos e classificados em peneiras sobrepostas. A alíquota utilizada foi a que passou pela

peneira de 200 mesh e ficou retida na de 270 mesh. As amostras foram analisadas sem secagem prévia.

3.1.1 Análise calorimétrica exploratória diferencial

A análise calorimétrica diferencial (DCS) foi realizada para os resíduos *in natura*, utilizando-se o aparelho DSC 60AH da marca Shimadzu. Pesaram-se, aproximadamente, 2 mg de material em cadinho de alumínio e o mesmo foi inserido no aparelho. O DSC mediu a variação energética (em mW ou mW.mg⁻¹) do material, que foi comparada a uma amostra referência de α -alumina. A análise foi realizada da temperatura ambiente até 550 °C, utilizando-se atmosfera de gás nitrogênio com vazão constante de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.1.2 Análise termogravimétrica

Os resíduos *in natura* foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e, a partir da avaliação do comportamento de cada material, foram selecionados resíduos para torrefação. Posteriormente, nova análise foi realizada para estudo da termogravimetria dos resíduos torreficados.

O aparelho DTG 60 AH da marca Shimadzu acoplado a um computador foi utilizado no ensaio. Aproximadamente 4 mg de amostra foram colocados em um cadinho de alumina e, em seguida, o mesmo foi inserido no interior do aparelho. O cadinho estava ligado a um sensor e este a uma balança que mensurou a perda de massa do material em função do tempo e da temperatura. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. O processo ocorreu em atmosfera de gás nitrogênio com vazão constante de 50 mL.min⁻¹ e a temperatura foi medida por meio de um termopar do aparelho.

Ao final da análise, foi possível obter curvas denominadas termogramas, que mostraram a perda de massa (em mg ou %) da temperatura ambiente até 550 °C, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C.min⁻¹. O uso destas três taxas de aquecimento foi necessário para o cálculo da energia de ativação do material.

A partir das curvas termogravimétricas, calculou-se a primeira derivada para a identificação dos pontos onde ocorreram os picos de perda de massa.

3.1.3 Cinética da decomposição térmica

Os procedimentos matemáticos utilizados para analisar os dados termogravimétricos e determinar os parâmetros cinéticos, como energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), seguiram os modelos de isoconversão de Kissinger (Equação 1), Flynn-Wall-Ozawa (Equação 2) e Kissinger-Akahira-Sunose (Equação 3), descritos por Santos (2013) e Słopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (1)$$

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A E \alpha}{R g \alpha}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E \alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A R}{E \alpha^g(\alpha)}\right) - \frac{E \alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (3)$$

3.2 Torrefação de resíduos agroindustriais

Para a realização da torrefação, os resíduos de maior dimensão passaram por processamento em moinho martelo. Após moagem, estes apresentaram granulometria de, aproximadamente, 4 mm. Em seguida, os resíduos foram encaminhados para uma câmara climática com temperatura de $(20\pm 3)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $(65\pm 2)\%$, para homogeneização da umidade. Após a climatização, a umidade final dos resíduos foi cerca de 12%.

A torrefação foi feita em forno elétrico (mufla), por 2 horas. O recipiente utilizado para armazenar os resíduos foi confeccionado a partir de folhas de alumínio (Figura 1) e possibilitou a torrefação de uma maior quantidade de material, comparada aos cadinhos tradicionais. Ensaios preliminares foram realizados para a verificação de potenciais temperaturas de torrefação, utilizando a serragem da madeira.

A mufla foi previamente aquecida à temperatura de 100°C e, em seguida, o recipiente com o material foi inserido na mesma. A primeira hora do processo foi destinada à elevação da temperatura, de 100°C até as temperaturas de 160, 180 e 200°C , com taxa de aquecimento de $2,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $3,00^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $3,33^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. No período final, também de 1 hora, a temperatura de torrefação foi constante, como mostrado na Figura 2. Ao final das 2 horas, o recipiente foi retirado da mufla e armazenado em dissecador até esfriar.

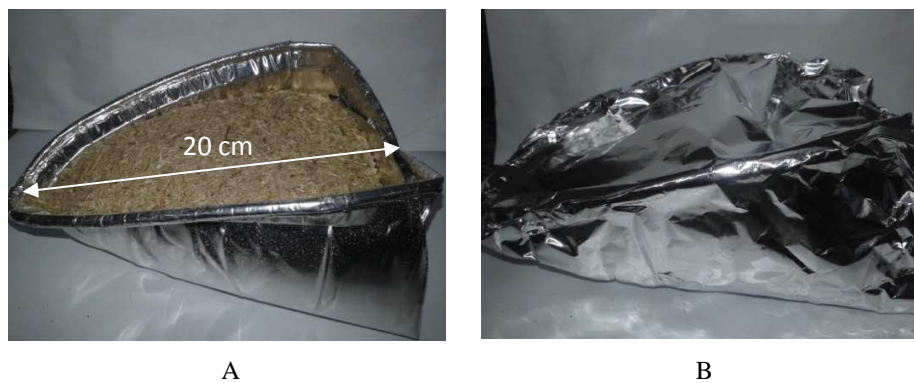


Figura 1 Recipiente de alumínio com resíduo para torrefação (A) e envoltório de folha de alumínio (B)

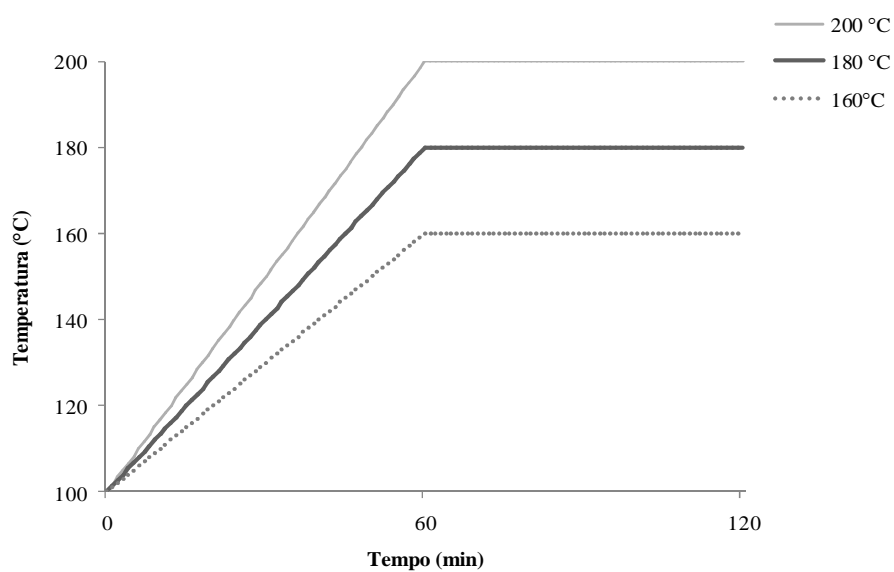


Figura 2 Elevação da temperatura em função do tempo de torrefação

Os resíduos da serragem torreficados a 160 °C não apresentaram ganho energético significativo. Assim, para os demais resíduos, o tratamento térmico foi realizado apenas para 180 e 200 °C. Além da torrefação em mufla, utilizando as temperaturas mencionadas, foi testada a adição de gás nitrogênio na torrefação a 200 °C. Para isso, adaptou-se uma estufa com dutos ligados ao cilindro do gás. O nitrogênio foi liberado para o interior da estufa em intervalos de vinte minutos, com pressão de 0,5 kgf.cm⁻², por um período de vinte segundos, durante todo o tratamento térmico.

Após a torrefação, foi determinada a perda de massa dos resíduos mediante a pesagem das amostras, descontando-se a umidade inicial.

3.3 Avaliação energética dos resíduos torreficados

3.3.1 Análise química imediata

A análise química imediata foi realizada conforme a Norma 8112 da ABNT (1983). Por meio desta análise determinou-se o teor de materiais voláteis, de cinzas e, por diferença, o teor de carbono fixo do material. O material foi previamente classificado em peneiras sobrepostas, sendo utilizada para a análise a alíquota que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh.

3.3.2 Poder calorífico superior

Para a determinação do poder calorífico superior, o material foi peneirado e utilizou-se a mesma granulometria da análise química imediata. Em seguida, o material foi seco em estufa, à temperatura de (105±2) °C.

A análise do poder calorífico superior foi realizada em um calorímetro digital IKA C-200, seguindo preceitos da Norma 8633 (ABNT, 1984).

3.3.3 Análise elementar

Os resíduos foram peneirados e a alíquota utilizada na análise elementar foi a que passou pela peneira de 60 mesh. Após peneiramento, o material foi seco em estufa convencional à temperatura de (105 ± 2) °C.

A análise elementar dos resíduos foi realizada conforme procedimentos descritos por Paula et al. (2011a). Por meio desta análise determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O teor de oxigênio do material foi obtido conforme a Equação 4.

$$O(\%) = 100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%) - CZ(\%) \quad (4)$$

em que

C = carbono

H = hidrogênio

N = nitrogênio

S = enxofre

CZ = cinzas

3.4 Produção de briquetes

Dentre os resíduos torreficados avaliados, foram selecionados para a briquetagem a casca do coco, o bagaço de cana-de-açúcar e o sabugo de milho.

Para a realização da briquetagem, os resíduos foram previamente torreficados e, em seguida, encaminhados à câmara climática. A umidade base seca média dos resíduos é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 Umidade base seca média dos resíduos torreficados após climatização

Resíduo torreficado	Temperatura de torrefação (°C)	Umidade média (%)
Casca de coco-da-baía	180	8,68
	200	8,40
Bagaço de cana-de-açúcar	180	6,44
	200	6,15
Sabugo de milho	180	6,91
	200	7,23

Na compactação dos resíduos, utilizou-se uma briquetadeira de laboratório da marca Lippel[®], modelo LB 32, fabricada em aço inox e porcelana, com cilindro de força máxima de 10 toneladas e resistência elétrica atingindo até 300 °C. A quantidade de material usada foi limitada pelo volume do cilindro da briquetadeira utilizada e a pressão empregada foi de 15 MPa.

Na briquetagem do sabugo e do coco-da-baía, o tempo de compressão foi de 8 minutos e a temperatura igual a 125 °C, conforme Paula et al. (2011b). Já para o bagaço, foi necessário um ajuste na temperatura de briquetagem, uma vez que a de 125 °C causou estouro no momento da retirada do briquete, fazendo com que o mesmo rompesse. Dessa forma, a temperatura utilizada na compactação deste resíduo foi de 80 °C, por um período semelhante aos demais, 8 minutos.

3.5 Avaliação dos briquetes

Após a briquetagem, para a realização dos ensaios de avaliação da qualidade dos briquetes, os mesmos foram encaminhados para uma câmara climatizada para homogeneização da umidade, onde permaneceram até atingir massa constante. A umidade base seca final dos briquetes é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 Umidade base seca média dos briquetes avaliados

Briquete	Temperatura de torrefação (°C)	Umidade média (%)
Casca de coco-da-baía	180	7,52
	200	7,33
Bagaço de cana-de-açúcar	180	6,09
	200	6,03
Sabugo de milho	180	6,80
	200	7,11

3.5.1 Resistência mecânica e densidade dos briquetes

Os ensaios mecânicos para avaliar a resistência à compressão dos briquetes foram feitos em uma máquina universal de ensaios, da marca EMIC®, de forma semelhante ao realizado por Paula et al. (2011b) e Quirino e Brito (1991). A velocidade de carregamento foi de 0,03 cm.min⁻¹, com a carga aplicada no sentido diametral dos briquetes.

A densidade aparente foi determinada pelo método estequiométrico, que consiste em obter o volume a partir de medições, utilizando-se um paquímetro e a massa em uma balança com precisão de 5 mg.

3.5.2 Poder calorífico superior, inferior e líquido e densidade energética dos briquetes

Na determinação do poder calorífico superior (PCS), considerou-se o mesmo valor para o resíduo torreficado e o briquete produzido a partir do mesmo resíduo.

O poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico líquido (PCL) foram determinados por meio das Equações 5 e 6, respectivamente, conforme Brand (2010).

$$PCI = PCS - 6 * (9H) \quad (5)$$

em que

PCS = poder calorífico superior (kcal.kg⁻¹)

H = hidrogênio (%)

$$PCL = ((PCI - (6 * U)) / (100 + U)) * 100 \quad (6)$$

em que

PCI = poder calorífico inferior (kcal.kg⁻¹)

U = umidade base seca (%)

Para a determinação da densidade energética, multiplicou-se o poder calorífico pela densidade média dos briquetes.

3.5.3 Ensaio de combustão

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos briquetes na combustão, foi utilizado um dispositivo de teste construído por Paula et al. (2011b), semelhante ao desenvolvido por Quirino e Brito (1991). Este dispositivo contém um combustor fabricado em chapa de ferro galvanizado, uma base de alumínio e madeira, um termopar controlador de temperatura, uma balança com precisão de 5 mg e um anteparo de alumínio que envolve o combustor para protegê-lo da interferência do ar durante a combustão. A madeira da base tem a função de isolante térmica, impedindo que o calor atinja a balança.

Para realizar os testes, inicialmente, as bases e o combustor foram colocados sobre a balança de precisão. O combustor foi carregado com os

briquetes. A ignição ocorreu com a combustão de 12 g de álcool, para os briquetes de bagaço e sabugo e de 20 g, para os briquetes de casca de coco, uma vez que 12 g não foram suficientes para dar ignição neste último. O álcool foi depositado em uma placa de Petri localizada sobre a base de alumínio e abaixo da grelha. O aparato foi montado em uma capela com exaustor e, por último, o medidor de temperatura tipo termopar foi posicionado próximo aos briquetes. O funcionamento do equipamento está ilustrado na Figura 3.

Com o equipamento mensuraram-se a massa e a temperatura em função do tempo durante a combustão e foi possível construir gráficos de tempo x temperatura e tempo x massa. A partir de pontos característicos desses gráficos calculou-se o índice de combustão (ICOM), conforme Paula et al. (2011b).



Figura 3 Funcionamento do equipamento combustor, (A) combustor; (B) combustor com briquetes; (C) anteparo protetor sendo colocado; (D) início da ignição e posição do sensor medidor de temperatura; (E) combustão; (F) material residual, final da combustão.

3.6 Análise estatística

Os resultados obtidos para teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo dos resíduos torreficados foram submetidos a uma análise de variância considerando um delineamento inteiramente casualizado disposto em esquema

fatorial com dois fatores (resíduo e temperatura) e seis repetições. A comparação múltipla foi realizada por meio do teste Scott-Knott, considerando-se o nível de significância de 5%.

Para a avaliação da qualidade dos briquetes, da densidade e da resistência mecânica, foram realizadas análises de variância segundo um delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial com dois fatores (resíduo e temperatura) e cinco repetições. A comparação múltipla foi realizada por meio do teste Tukey, a 5% de significância.

Na avaliação do poder calorífico superior, inferior e líquido, e densidade energética dos briquetes, foram realizadas análises de variância segundo um delineamento inteiramente casualizado disposto em esquema fatorial com dois fatores (resíduo e temperatura) e quatro repetições. A comparação múltipla foi realizada por meio do teste Tukey, considerando-se o nível de significância de 5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises térmicas

4.1.1 Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC)

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas as curvas de DSC para os resíduos avaliados. Com o objetivo de melhor estudar a variação energética, as curvas foram divididas em dois grupos.

As curvas do DSC representam as variações de calor que ocorrem durante o aquecimento. Como pode ser observado nas Figuras 4 e 5, no início do processo, para todos os resíduos, foi possível identificar um vale que caracteriza uma fase endotérmica, de absorção de calor. Esta região, do início até os 120 °C, aproximadamente, está relacionada à secagem do material, quando o processo fornece calor para que a água seja retirada da amostra. Na faixa que vai de 120 a 200 °C ocorreu uma estabilização e, de 200 a 250 °C, observou-se uma pequena variação de energia no processo, porém, ainda na fase endotérmica.

Pinheiro, Sampaio e Rezende (2008), estudando seis espécies de *Eucalyptus* sp. submetidas a análise de DSC, verificaram que, entre 20 e 110 °C, a madeira absorveu calor e perdeu água na forma de vapor. Entre 110 e 175 °C, traços finais de água foram liberados e ocorreram reações de desidratação que envolveram grupos hidroxílicos da holocelulose. Entre 175 e 270 °C, a taxa de reação aumentou, dando-se o início da liberação de compostos voláteis e gases e a decomposição da madeira, liberando monóxido e dióxido de carbono, ácido acético e metanol. Segundo os autores, esta fase é chamada de pré-carbonização ou torrefação, e todas as reações até ela são endotérmicas.

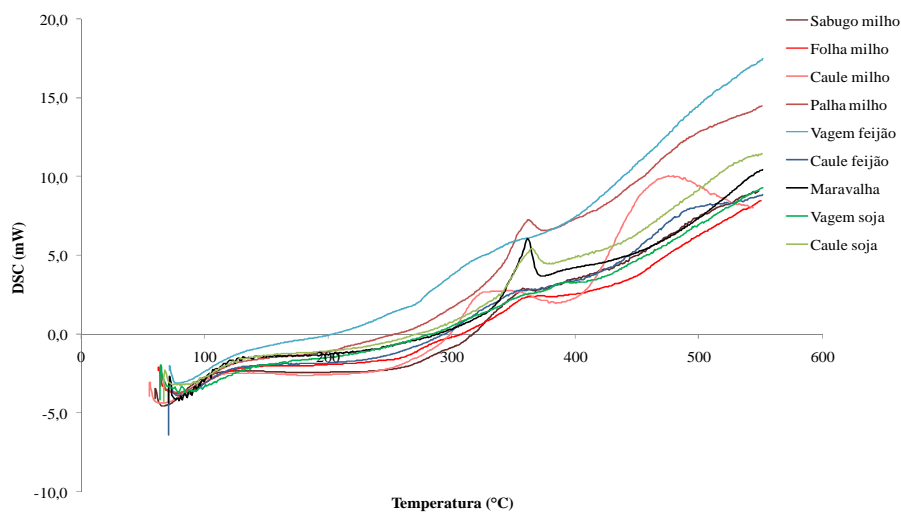


Figura 4 Curvas de DSC para os resíduos das culturas do milho, feijão e soja, e maravalha

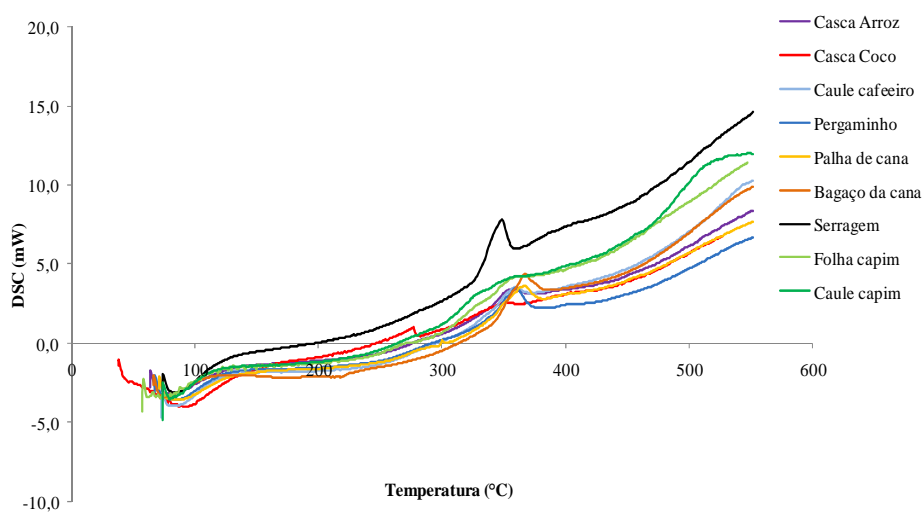


Figura 5 Curvas de DSC para os resíduos casca de arroz, casca de coco, resíduos do café e cana-de-açúcar, capim-elefante e serragem

A liberação de calor, fase exotérmica, inicia-se em temperaturas próximas a 280 °C, evidenciando que os componentes químicos começam a se decompor nesta temperatura. Nesta fase têm-se, então, os picos exotérmicos.

O comportamento dos resíduos na análise foi diferenciado e este fato fica mais evidente na fase de liberação de energia. Isso ocorre, pois, apesar de terem constituição lignocelulósica, os mesmos apresentam concentrações diferentes de seus componentes, como apresentado na Tabela 4. As fontes citadas na referida tabela utilizaram o mesmo material do presente estudo.

Tabela 4 Constituição química dos resíduos

Material		Extrativos (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Holocelulose (%)	Fonte
Coco-da-baía	Casca	9,8	51,41	8,21	30,57	Baliza et al. (2014)
	Caule	14,14	22,97	3,00	59,89	
Capim-elefante	Folha	16,04	23,40	8,05	52,51	Paula et al. (2011a)
	Casca do grão	4,06	26,90*	16,43	52,61	
Café	Caule	10,49	22,88	1,12	65,51	Paula et al. (2011a)
	Pergaminho	7,63	23,04	1,46	67,87	
Cana-de-açúcar	Bagaço	31,76	20,88	0,80	46,56	Paula et al. (2011a)
	Palha	9,18	20,85	4,32	65,65	
Feijão	Caule	7,55	21,61	4,61	66,23	Paula et al. (2011a)
	Vagem	18,19	11,99	6,65	63,17	
Madeira	Serragem	9,37	21,88	0,18	68,57	Paula et al. (2011a)
	Maravalha	5,60	20,62	0,13	73,65	
Milho	Caule	11,31	20,49	3,43	64,77	Paula et al. (2011a)
	Folha	10,51	19,26	3,53	66,70	
	Palha	5,85	9,29	1,58	83,28	
	Sabugo	5,85	15,75	1,16	77,24	
Soja	Caule	6,87	21,64	2,28	69,21	Paula et al. (2011a)
	Vagem	21,77	17,16	7,25	53,82	

* Valor ajustado, subtraídos 8,32% de silício

Segundo Byrn e Nagle (1997), no processo de pirólise da biomassa é possível identificar três etapas de degradação. A primeira, em temperaturas entre 200 e 260 °C, decorre da perda da fração mais reativa, composta basicamente de hemiceluloses. Na segunda, acontece a degradação da celulose, entre 240 e 350 °C e na última etapa ocorre a degradação da lignina, de 280 até 500 °C.

As regiões exotérmicas das curvas do DSC (Figuras 4 e 5) apresentaram picos diferentes, uns menos e outros mais definidos, com intensidade variável. Porém, para a maioria das amostras foi possível identificar apenas um pico, que ocorreu por volta de 350 °C. Apesar de esta temperatura estar elevada, comparada à citada anteriormente, alguns autores, como Leroy, Leoni e Cancellieri (2010) e Pereira et al. (2013), identificaram este pico e o atribuíram à decomposição térmica das hemiceluloses. Estes autores também identificaram um segundo pico nas curvas de DSC, por volta de 370 °C, caracterizando a decomposição da celulose.

No presente estudo, que trata de diferentes biomassas, acredita-se que este pico se deu devido à degradação das hemiceluloses e celulose em conjunto, uma vez que os materiais (serragem, maravalha e palha do milho) que apresentaram maior degradação nestas fases contêm alto teor de holocelulose (celulose + hemicelulose), como pode ser verificado na Tabela 4.

O caule do milho apresentou uma curva de DSC com dois picos distintos nas temperaturas 313 e 464 °C, provavelmente devido à decomposição de holocelulose e lignina, respectivamente. Para a maioria dos resíduos, como foi mencionado, identificou-se apenas um pico; já para alguns não foi possível apontar pico algum. Acredita-se que isso se deve à ocorrência de eventos simultâneos, o que impediu a identificação das três etapas de degradação térmica da biomassa.

De acordo com Branca e Di Blasi (2003) e Órfão e Figueiredo (2001), as etapas de decomposição térmica da biomassa se sobrepõem, uma vez que a

degradação da lignina se inicia na segunda etapa, as hemiceluloses são convertidas até o final desta e a degradação da celulose termina na terceira etapa.

4.1.2 Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica derivada

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentadas as curvas de TG para os resíduos avaliados. Assim como no DSC, com o objetivo de melhor estudar a perda de massa, dividiram-se as curvas de TG em dois grupos. A partir das curvas, determinou-se a perda de massa por faixa de temperatura (Tabela 5).

Verifica-se, nas curvas de TG (Figuras 6 e 7), uma primeira fase de perda de massa, que ocorreu da temperatura ambiente até, aproximadamente, 120 °C, decorrente da secagem da amostra. Em seguida, assim como no DSC, houve uma estabilização das curvas até 220 °C, com baixa perda de massa, como observado na Tabela 5.

A segunda faixa de perda de massa é a mais acentuada. Tem início em torno de 220 °C, para a maioria dos resíduos e continua com o aumento até aproximadamente 380 °C, conforme Santos (2013). Para o caule do capim e o bagaço de cana, a perda de massa desta etapa se iniciou em temperatura mais baixa, por volta de 155 °C.

De acordo com Fernández et al. (2012), esta fase indica a reatividade da amostra. Observando-se as curvas de TG e a faixa de perda de massa de 250 a 350 °C (Tabela 5), verifica-se que o sabugo de milho apresentou um pico mais acentuado, um perfil mais vertical, indicando maior perda de massa em menor tempo, o que significa um menor tempo de combustão. Já a casca do coco apresentou um perfil suave, o que pressupõe um maior tempo de combustão, que é interessante para um combustível.

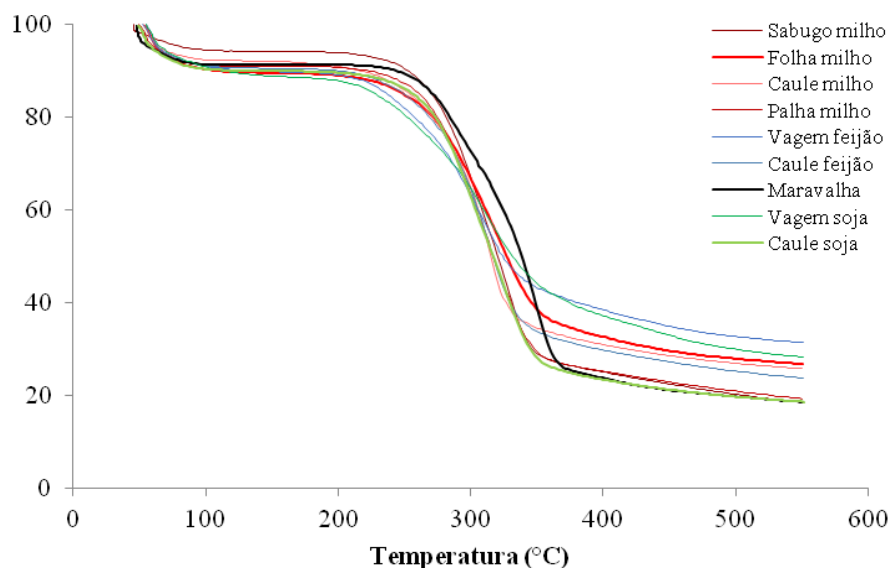


Figura 6 Perfil de degradação térmica dos resíduos das culturas do milho, feijão e soja, e maravalha

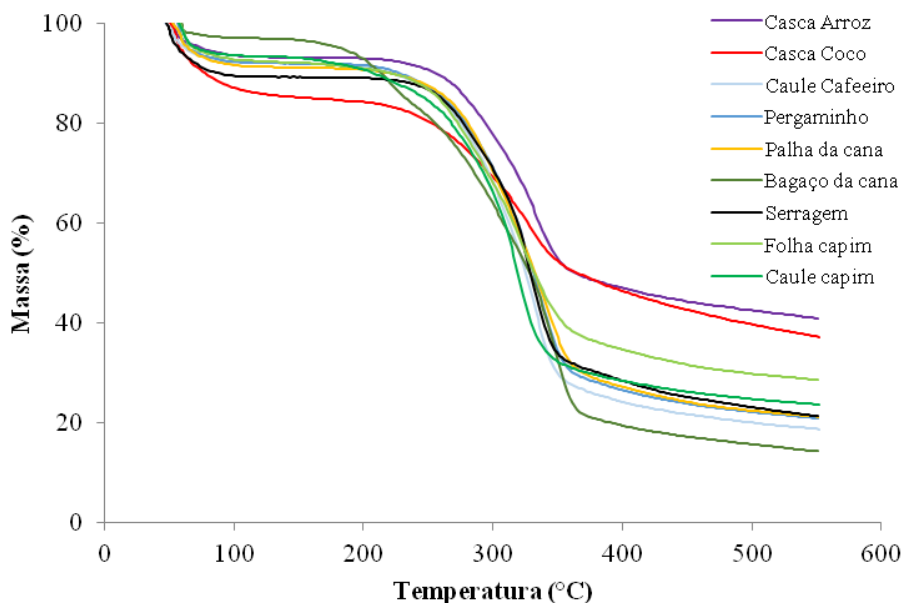


Figura 7 Perfil de degradação térmica dos resíduos: casca de arroz, casca de coco, resíduos do café e cana-de-açúcar, capim-elefante e serragem

Tabela 5 Perda de massa (%) dos resíduos por faixa de temperatura

Resíduo	Temperatura (°C)					
	30-100	100-250	250-350	350-550	100-550	30-550
Arroz	6,39	2,95	37,71	11,94	52,60	58,99
Casca coco	12,89	6,61	28,05	15,03	49,69	62,58
Caule cafeeiro	7,77	5,35	56,93	11,21	73,48	81,25
Pergaminho café	7,64	4,91	52,91	13,43	71,24	78,88
Palha cana	8,37	4,08	50,42	15,84	70,33	78,70
Bagaço cana	2,93	15,68	48,64	18,39	82,71	85,64
Sabugo milho	5,48	3,93	61,36	10,65	75,94	81,42
Folha milho	9,59	5,40	46,26	11,82	63,49	73,08
Caule milho	7,53	6,54	51,20	8,78	66,52	74,05
Palha milho	8,76	3,79	57,99	10,00	71,78	80,54
Vagem feijão	8,92	9,04	38,63	11,89	59,56	68,48
Caule feijoeiro	8,89	6,10	51,07	10,10	67,27	76,16
Serragem	10,49	2,73	52,97	12,52	68,21	78,70
Maravalha	8,53	1,97	50,49	20,28	72,74	81,27
Vagem soja	9,10	10,23	36,43	15,80	62,46	71,56
Caule soja	9,55	4,14	58,14	9,45	71,73	81,28
Folha capim	7,20	6,02	45,20	12,80	64,02	71,22
Caule capim	6,41	8,94	52,24	8,59	69,76	76,17

O peculiar comportamento apresentado pela casca do coco provavelmente é devido ao seu alto teor de lignina e baixo de holocelulose, como pode ser verificado na Tabela 4. Como é sabido, a decomposição térmica da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura e é o componente lignocelulósico mais estável termicamente (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2002; VÁRHEGYI et al., 1997), o que justifica a alta massa residual da casca de coco.

O comportamento apresentado pelos resíduos de madeira estão dentro do esperado, com degradação térmica próxima à descrita por Santos et al. (2012), que estudaram a madeira do gênero *Eucalyptus*.

A partir dos 370 °C, a perda de massa diminui lentamente para a maioria dos resíduos até a temperatura final. A maior massa residual foi encontrada para a casca do arroz, porém, este fato não o caracteriza como o resíduo mais estável

termicamente, uma vez que apresenta alto teor de cinzas (Tabela 4), responsável por grande parte da massa residual.

A partir da avaliação das curvas do TG e da perda de massa por faixa de temperatura (Tabela 5), foram selecionados o caule do cafeeiro, a casca de coco, o bagaço da cana, o sabugo do milho, a serragem e o caule do capim para serem torreficados. A princípio, estes resíduos foram escolhidos por apresentarem menor perda de massa em alguma faixa de temperatura. Para efeito de comparação, posteriormente, os resíduos de maior perda de massa também foram incluídos, além do caule do cafeeiro.

Na Figura 8 apresenta-se a DTG, curvas da derivada primeira das curvas termogravimétricas dos resíduos selecionados. Na DTG, as fases do processo ficam mais evidentes, uma vez que é possível observar os picos nos quais a velocidade de decomposição da biomassa é máxima, identificando as temperaturas em que ocorrem as principais perdas de massa.

As curvas de DTG revelaram que a casca de coco, o sabugo de milho e a serragem apresentaram comportamento típico, com três etapas de perda de massa. A primeira se deu por volta dos 100 °C, devido à perda de água e outras duas, com maior degradação térmica.

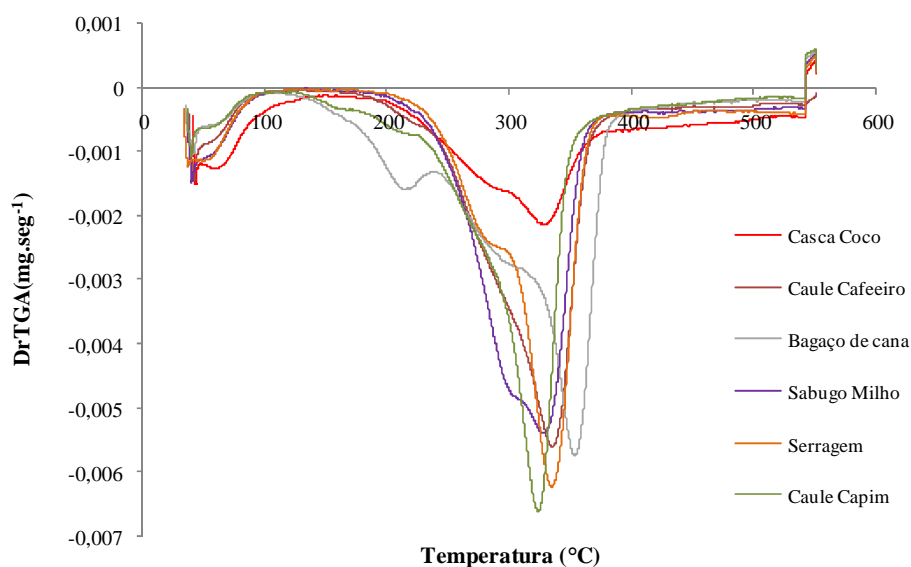


Figura 8 Curvas de DTG para os resíduos selecionados

A segunda etapa de decomposição térmica ocorreu do intervalo de temperatura entre 200 e 300 °C. Esta fase de perda de massa era esperada, pois já foi identificada por diversos autores, dentre estes Polleto et al. (2012) que, em referência a esta região das curvas de DTG, a denominou “ombro”. Segundo estes autores, nesta faixa de temperatura ocorrem, principalmente, a degradação das hemiceluloses e o início da decomposição da celulose.

A terceira fase é caracterizada pela maior perda de massa e ocorreu na faixa de temperatura de 300 até 400 °C, decorrente da degradação principalmente da celulose e parte da lignina.

As duas faixas de degradação térmica ocorreram uma vez que as hemiceluloses têm uma estrutura amorfa, ramificada e facilmente decomposta pelo calor. Em contraste, a molécula de celulose é um polímero longo de

unidades de glucose e as suas regiões cristalinas aumentam a estabilidade térmica (JOHN; THOMAS, 2008; YANG et al., 2006).

A decomposição da lignina não apresentou pico específico, o que se deve ao seu processo de degradação que tem início em temperaturas relativamente baixas (250 °C) e se estende até por volta de 900 °C. Este polímero é composto por três tipos de unidades de fenil-propano, sendo fortemente reticulada e apresenta peso molecular muito elevado (JOHN; THOMAS, 2008; YANG et al., 2006). Por este motivo, a casca de coco, rica em lignina (Tabela 4), apresentou perda de massa inferior.

O bagaço de cana apresentou quatro regiões de decomposição, diferindo dos demais devido a uma fase de decomposição na temperatura de 200 °C. De acordo com Mothé e Miranda (2010), nesta faixa de temperatura correm os picos relativos à decomposição dos extrativos orgânicos presentes no bagaço de cana-de-açúcar. Observando-se a Tabela 4 verifica-se que este resíduo contém maior teor de extrativos totais, comparado aos demais.

A termogravimetria derivada do caule do capim apresentou apenas duas regiões de decomposição. A primeira, devido à saída de água e a segunda, relacionada à decomposição das hemiceluloses e da celulose. Este evento também foi observado por Santos (2013) na decomposição térmica de torta de mamona.

Segundo Cruz et al. (2012), em alguns materiais lignocelulósicos, as hemiceluloses e a celulose se decompõem juntamente no mesmo estágio, havendo uma sobreposição dos eventos e, portanto, muitas vezes, sendo difícil serem detectadas separadamente.

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas de TG após a torrefação, a 180 e a 200 °C, do bagaço de cana-de-açúcar, do caule do cafeeiro, do caule do capim, da casca do coco, do sabugo de milho e da serragem.

Observando-se a Figura 9, verifica-se que o pico invertido da primeira fase, que ilustra a saída de água da amostra, foi menor do que nas curvas dos resíduos *in natura* (Figuras 6 e 7), provavelmente porque, depois da torrefação, o material ficou mais hidrofóbico, absorvendo menos água.

O comportamento térmico dos resíduos torreficados acompanhou a degradação dos resíduos *in natura*, com diferença na temperatura de início da decomposição térmica ou segunda fase, que agora foi próxima de 300 °C. Isto provavelmente ocorreu porque, durante a torrefação, parte das hemiceluloses foi degradada.

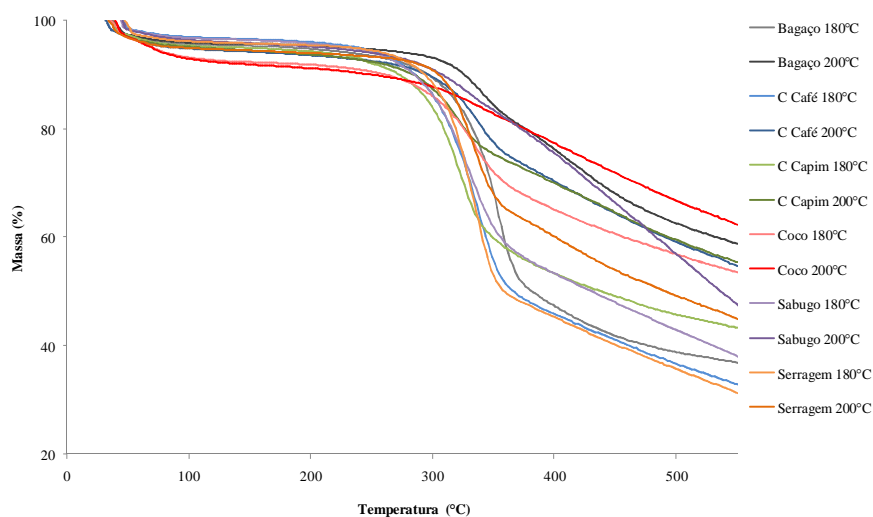


Figura 9 Perfil de degradação térmica dos resíduos torreficados

Na Tabela 6 é possível verificar que a massa residual do material torreficado foi maior para o tratamento a 200 °C, seguido do tratamento a 180 °C e a menor foi encontrada para o material *in natura* (Tabela 5). Este fato se deve à concentração de carbono no material torreficado que ocorre com a saída de compostos voláteis de menor estabilidade térmica durante a torrefação. A

serragem torrada a 180 °C apresentou menor massa residual e a casca de coco, a 200 °C, a maior.

Tabela 6 Perda de massa (%) dos resíduos torreficados por faixa de temperatura

Temperatura de torrefação	Resíduo	Temperatura (°C)				
		30-100	100-250	250-350	350-550	30-550
180 °C	Casca de coco	6,74	2,59	18,46	18,48	46,31
	Caule do cafeeiro	2,97	2,60	38,41	22,79	66,60
	Bagaço cana	4,20	2,17	25,24	31,19	62,91
	Sabugo milho	3,17	2,71	32,11	23,66	61,65
	Serragem	3,66	1,71	41,22	21,59	68,29
	Caule capim	4,50	3,28	32,10	16,46	56,34
200 °C	Casca coco	6,99	2,95	7,19	20,32	37,28
	Caule cafeeiro	5,15	2,33	14,94	22,78	44,98
	Bagaço cana	3,94	1,32	10,27	25,44	41,04
	Sabugo milho	3,56	2,36	10,55	35,71	52,18
	Serragem	5,07	1,60	25,23	22,89	54,79
	Caule capim	4,80	2,79	16,94	19,88	44,34

4.1.3 Cinética da decomposição térmica dos resíduos *in natura*

4.1.3.1 Método Kissinger

Os gráficos de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1000/T_m$, com suas respectivas equações de regressão e os coeficientes de determinação (R^2) dos resíduos *in natura*, encontram-se na Figura 10.

O valor de energia de ativação (E_a) encontrado para a casca de coco (184,19 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) foi superior aos demais, seguido da serragem com

178,00 kJ.mol⁻¹, como pode ser observado na Tabela 7. O menor valor de E_a foi o do caule do cafeeiro.

A energia de ativação de um material é a mínima quantidade de energia que as moléculas devem possuir para que iniciem uma reação ou colisão efetiva. Quanto menor a energia necessária, mais rapidamente a reação se inicia. Para óleos combustíveis, uma menor energia de ativação da combustão implica em ignições mais rápidas. Desse modo, a E_a da combustão é um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de um combustível (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006; MELO, 2013). Logo, a casca de coco é o material de mais difícil ignição, de acordo com os cálculos de E_a de Kissinger (1956).

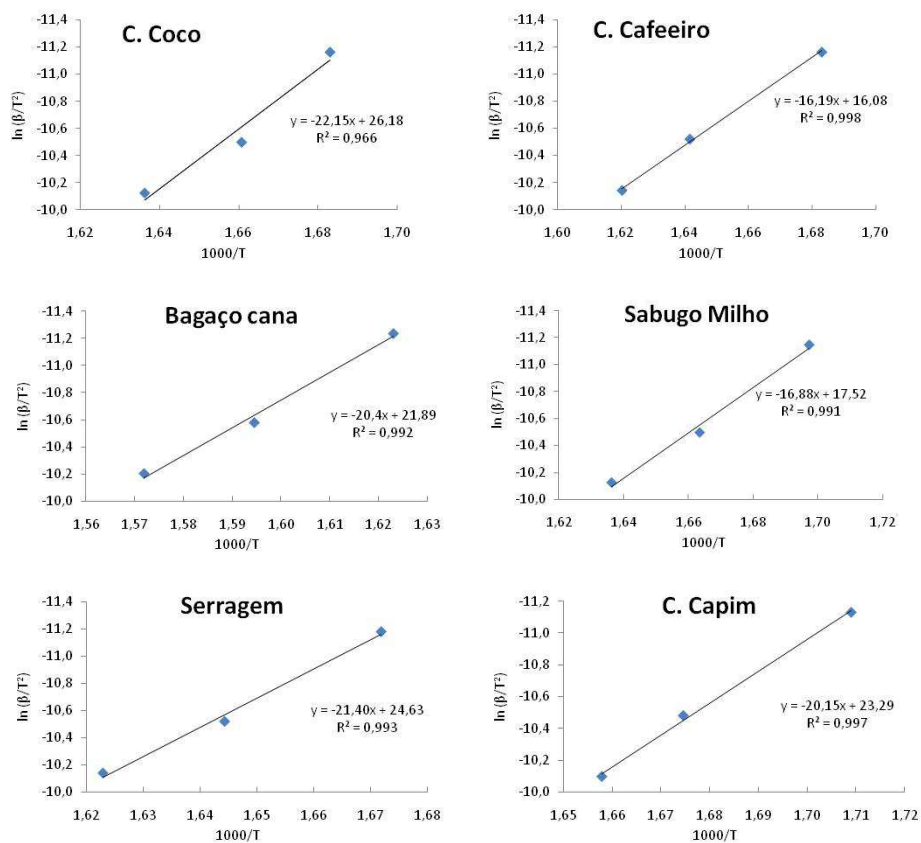


Figura 10 Método de Kissinger utilizado para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos resíduos

Tabela 7 Valores médios de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos resíduos estudados

Resíduo	E_a (kJ.mol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
Casca coco	184,19	$5,19 \times 10^{15}$
Caule cafeeiro	134,67	$1,57 \times 10^{11}$
Bagaço cana	169,62	$6,58 \times 10^{13}$
Sabugo milho	140,35	$6,92 \times 10^{11}$
Serragem	178,00	$1,07 \times 10^{15}$
Caule capim	167,54	$7,23 \times 10^{11}$

4.1.3.2 Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O intervalo de valores de conversão (α) utilizado no método FWO foi de 0,30 a 0,80, para as curvas nas diferentes taxas de aquecimento para os materiais estudados, com exceção da casca de coco que foi de 0,30 a 0,70. Fora das faixas utilizadas não foi encontrada linearidade e as equações apresentaram baixos coeficientes de determinação.

Os gráficos FWO de $\ln\beta_i$ versus $1000/T_{oi}$, para os diferentes valores de conversão dos resíduos, estão demonstrados na Figura 11. As equações, com os valores de R^2 , utilizadas para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Na Figura 11 é possível observar que as retas referentes às isoconversões apresentam maior paralelismo em faixas diferentes. Para a casca de coco, o maior paralelismo ocorreu entre 0,55 e 0,65, equivalendo à faixa de temperatura de 317 a 336 °C. O caule do cafeeiro apresentou maior paralelismo entre as retas de 0,60 até 0,75, que corresponde à faixa de temperatura de 326 °C a 341 °C. Para o bagaço da cana, o intervalo foi de 0,70 a 0,80, com temperaturas de 334 a 354 °C. O sabugo de milho apresentou maior paralelismo de 0,60 até 0,75, equivalendo à faixa de 314 até 328 °C. Para a serragem, as retas referentes às isoconversões apresentam maior paralelismo na faixa de 322 e 343 °C (0,50 até 0,75) e, para o caule do capim, 315 a 327 °C (0,60 até 0,75). As temperaturas mencionadas (correspondentes às retas de maior paralelismo) são referentes aos picos de maior decomposição térmica dos resíduos, como pode ser verificado na Figura 8.

Segundo Fernández et al. (2012), as características mais importantes do perfil de queima são a temperatura de ignição, que consiste no ponto em que ocorre um aumento repentino da temperatura e a velocidade de perda de massa

elevada. Este valor é, normalmente, usado como uma medida da reatividade da amostra.

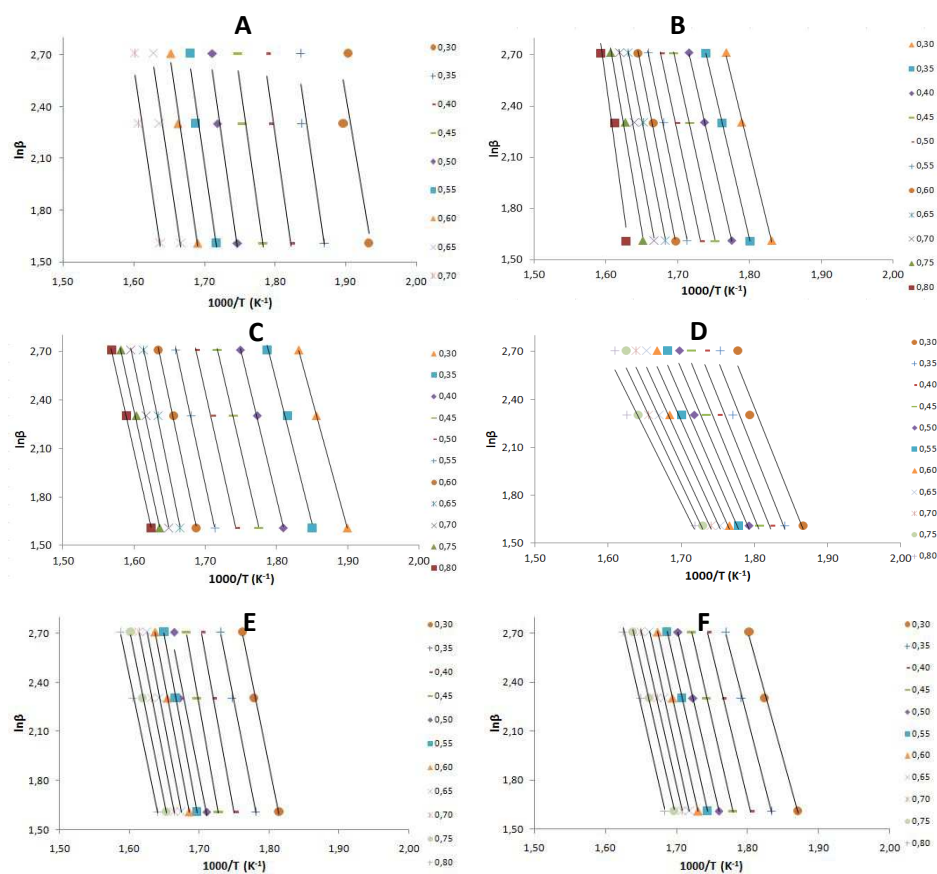


Figura 11 Método FWO para casca do coco (A), caule cafeeiro (B), bagaço cana (C), sabugo milho (D), serragem (E) e caule do capim (F)

Tabela 8 Equações, com os valores de R^2 , utilizadas para determinar os valores de E_a e A para casca do coco, caule do cafeeiro e bagaço de cana-de-açúcar, segundo método FWO

α	Casca do coco		Caule cafeeiro		Bagaço cana	
	Equação	R^2	Equação	R^2	Equação	R^2
0,30	$y = -24,58x + 49,18$	$R^2 = 0,7319$	$y = -17,16x + 33,02$	$R^2 = 0,9991$	$y = -16,01x + 32,02$	$R^2 = 0,9999$
0,35	$y = -27,72x + 53,43$	$R^2 = 0,8923$	$y = -17,73x + 33,54$	$R^2 = 1,000$	$y = -17,49x + 33,99$	$R^2 = 0,9920$
0,40	$y = -28,28x + 53,12$	$R^2 = 0,9325$	$y = -18,41x + 34,29$	$R^2 = 0,9999$	$y = -18,39x + 34,89$	$R^2 = 0,9994$
0,45	$y = -28,81x + 52,94$	$R^2 = 0,9573$	$y = -19,10x + 35,07$	$R^2 = 0,9996$	$y = -19,02x + 35,36$	$R^2 = 0,9995$
0,50	$y = -28,84x + 51,96$	$R^2 = 0,9623$	$y = -19,73x + 35,77$	$R^2 = 0,9993$	$y = -19,53x + 35,66$	$R^2 = 0,9990$
0,55	$y = -28,14x + 49,88$	$R^2 = 0,9649$	$y = -20,42x + 36,61$	$R^2 = 0,998$	$y = -20,02x + 35,92$	$R^2 = 0,9990$
0,60	$y = -27,75x + 48,49$	$R^2 = 0,9856$	$y = -21,11x + 37,43$	$R^2 = 0,9982$	$y = -20,84x + 36,77$	$R^2 = 0,9980$
0,65	$y = -26,48x + 45,73$	$R^2 = 0,9722$	$y = -21,61x + 37,98$	$R^2 = 0,9974$	$y = -21,35x + 37,16$	$R^2 = 0,9992$
0,70	$y = -27,70x + 46,93$	$R^2 = 0,9399$	$y = -22,79x + 39,63$	$R^2 = 0,9954$	$y = -20,92x + 36,10$	$R^2 = 0,9990$
0,75			$y = -24,64x + 42,32$	$R^2 = 0,9911$	$y = -20,16x + 34,59$	$R^2 = 0,9989$
0,80			$y = -30,61x + 51,53$	$R^2 = 0,9507$	$y = -19,82x + 33,80$	$R^2 = 0,9997$

Tabela 9 Equações, com os valores de R^2 , utilizadas para determinar os valores de Ea e A o sabugo de milho, serragem e caule do capim, segundo o método FWO

α	Sabugo de milho		Serragem		Caule do capim	
	Equação	R^2	Equação	R^2	Equação	R^2
0,30	$y = -11,53x + 23,10$	$R^2 = 0,9597$	$y = -20,65x + 39,07$	$R^2 = 0,997$	$y = -15,86x + 31,265$	$R^2 = 0,9968$
0,35	$y = -11,58x + 22,91$	$R^2 = 0,9649$	$y = -21,65x + 40,16$	$R^2 = 0,9986$	$y = -17,03x + 32,822$	$R^2 = 0,9982$
0,40	$y = -11,49x + 22,52$	$R^2 = 0,9671$	$y = -23,24x + 42,26$	$R^2 = 0,9992$	$y = -18,12x + 34,298$	$R^2 = 0,9997$
0,45	$y = -11,25x + 21,91$	$R^2 = 0,9714$	$y = -23,75x + 42,63$	$R^2 = 0,9983$	$y = -18,86x + 35,168$	$R^2 = 0,9999$
0,50	$y = -10,91x + 21,15$	$R^2 = 0,9708$	$y = -21,85x + 38,96$	$R^2 = 0,9522$	$y = -19,23x + 35,437$	$R^2 = 1,0000$
0,55	$y = -10,60x + 20,44$	$R^2 = 0,9641$	$y = -23,06x + 40,74$	$R^2 = 0,9996$	$y = -19,28x + 35,225$	$R^2 = 0,9999$
0,60	$y = -10,32x + 19,80$	$R^2 = 0,9578$	$y = -22,73x + 39,91$	$R^2 = 0,9999$	$y = -19,35x + 35,089$	$R^2 = 1,0000$
0,65	$y = -10,08x + 19,27$	$R^2 = 0,9551$	$y = -22,38x + 39,07$	$R^2 = 0,9999$	$y = -19,43x + 34,998$	$R^2 = 0,9999$
0,70	$y = -9,89x + 18,80$	$R^2 = 0,9537$	$y = -21,82x + 37,90$	$R^2 = 0,9995$	$y = -19,20x + 34,404$	$R^2 = 0,9988$
0,75	$y = -9,602x + 18,20$	$R^2 = 0,9503$	$y = -21,26x + 36,75$	$R^2 = 0,9986$	$y = -18,86x + 33,625$	$R^2 = 0,9985$
0,80	$y = -9,193x + 17,38$	$R^2 = 0,9432$	$y = -20,58x + 35,36$	$R^2 = 0,9979$	$y = -18,76x + 33,223$	$R^2 = 0,9951$

Os resultados da energia de ativação obtidos pelo método FWO para os diferentes resíduos e os valores de conversão encontram-se na Tabela 10 e o fator exponencial encontra-se na Tabela 11.

Tabela 10 Valores de energia de ativação (Ea) obtidos pelo método FWO, em diferentes graus de conversão para os materiais estudados

α	Ea (kJ.mol ⁻¹)					
	Casca Coco	Caule Cafeeiro	Bagaço Cana	Sabugo Milho	Serragem	Caule Capim
0,30	194,32	135,65	126,54	91,14	162,55	125,38
0,35	219,15	140,15	138,25	91,51	170,45	134,59
0,40	223,56	145,55	145,40	90,80	182,92	143,26
0,45	227,76	150,95	150,32	88,94	186,99	149,09
0,50	228,00	155,93	154,42	86,27	172,11	152,01
0,55	222,43	161,45	158,27	83,81	181,55	152,41
0,60	219,37	166,85	164,72	81,55	178,94	152,94
0,65	209,36	170,84	168,79	79,71	176,15	153,59
0,70	218,96	180,19	165,39	78,15	171,73	151,79
0,75		194,77	159,34	75,91	167,40	149,10
0,80		242,01	156,69	72,67	162,03	148,33
Média	218,10	167,67	153,47	83,68	173,89	146,59
Máx.	228,00	242,01	168,79	91,51	186,99	153,59

Os resultados indicam que os valores de energia de ativação não acompanharam os obtidos para o fator pré-exponencial para os diferentes resíduos. Porém, a casca de coco apresentou maior energia de ativação, seguida da serragem, assim com no Método de Kissinger.

Tabela 11 Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método FWO, em diferentes graus de conversão para os resíduos estudados

α	Fator pré-exponencial (A)					
	Casca Coco	Caule Cafeeiro	Bagaço Cana	Sabugo Milho	Serragem	Caule Capim
0,30	$6,0 \times 10^{21}$	$8,3 \times 10^{14}$	$3,3 \times 10^{14}$	$6,09 \times 10^{10}$	$2,08 \times 10^{11}$	$1,6 \times 10^{14}$
0,35	$4,4 \times 10^{23}$	$1,6 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{15}$	$5,84 \times 10^{10}$	$7,11 \times 10^{11}$	$8,0 \times 10^{14}$
0,40	$3,6 \times 10^{23}$	$3,7 \times 10^{15}$	$6,7 \times 10^{15}$	$4,56 \times 10^{10}$	$6,38 \times 10^{12}$	$3,8 \times 10^{15}$
0,45	$3,3 \times 10^{23}$	$8,7 \times 10^{15}$	$1,2 \times 10^{16}$	$2,85 \times 10^{10}$	$1,04 \times 10^{13}$	$9,7 \times 10^{15}$
0,50	$1,4 \times 10^{23}$	$1,9 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{16}$	$1,52 \times 10^{10}$	$3,38 \times 10^{11}$	$1,4 \times 10^{16}$
0,55	$2,0 \times 10^{22}$	$4,6 \times 10^{16}$	$2,4 \times 10^{16}$	$8,50 \times 10^9$	$2,06 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^{16}$
0,60	$5,4 \times 10^{21}$	$1,1 \times 10^{17}$	$5,8 \times 10^{16}$	$5,02 \times 10^9$	$1,01 \times 10^{12}$	$1,2 \times 10^{16}$
0,65	$3,9 \times 10^{20}$	$2,0 \times 10^{17}$	$9,1 \times 10^{16}$	$3,26 \times 10^9$	$4,84 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{16}$
0,70	$1,3 \times 10^{21}$	$1,1 \times 10^{18}$	$3,5 \times 10^{16}$	$2,24 \times 10^9$	$1,68 \times 10^{11}$	$6,9 \times 10^{15}$
0,75		$1,6 \times 10^{19}$	$8,5 \times 10^{15}$	$1,35 \times 10^9$	$5,93 \times 10^{10}$	$3,5 \times 10^{15}$
0,80		$1,4 \times 10^{23}$	$4,2 \times 10^{15}$	$6,70 \times 10^8$	$1,64 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{15}$
Média	$1,45 \times 10^{23}$	$1,24 \times 10^{22}$	$2,35 \times 10^{16}$	$2,09 \times 10^{10}$	$1,99 \times 10^{12}$	$6,97 \times 10^{15}$
Máx.	$4,4 \times 10^{23}$	$1,4 \times 10^{23}$	$9,1 \times 10^{16}$	$6,09 \times 10^{10}$	$1,04 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{16}$

A alta energia de ativação da casca de coco provavelmente se deve ao seu alto teor de lignina (Tabela 4). Como a lignina é o componente mais estável e resistente termicamente, necessita de maior energia para iniciar a degradação.

O sabugo de milho apresentou menor energia de ativação, comparada aos demais resíduos avaliados. Logo, é necessário menos energia para iniciar sua degradação térmica. Segundo Ferreira (2012), a energia de ativação pode ser considerada o limiar de energia que deve ser superada antes que as moléculas cheguem perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia suficiente para superar esta barreira de energia vão, então, reagir.

Os valores encontrados para energia de ativação pelo método FWO da serragem estão de acordo com Melo (2013), que estudou a madeira de clones de *Eucalyptus* e Bianchi et al. (2010), para *Pinus taeda*.

4.1.3.3 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Os intervalos de valores de conversão (α) utilizados no método KAS foram semelhantes ao FWO, de 0,30 a 0,70 para a casca de coco e 0,30 a 0,80 para os demais materiais. Fora das faixas utilizadas não foi encontrada linearidade e as equações apresentaram baixos coeficientes de determinação.

O gráfico KAS de $\ln(\beta/T_{ai}^2)$ versus $1000/T_{ai}$, para os diferentes valores de conversão dos resíduos, estão apresentados na Figura 12. As retas referentes às isoconversões apresentam maior paralelismo em faixas semelhantes ao método FWO.

As equações, com os respectivos valores de R^2 , utilizadas para calcular a E_a e A dos resíduos no método KAS, encontram-se nas Tabelas 12 e 13. Os valores encontrados para energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), estão nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Os resultados encontrados na análise de KAS concordam com os do método FWO, o que mostra uma uniformidade em relação aos valores das energias de ativação para ambos os modelos de isoconversões. O método de Kissinger apresentou E_a próxima dos demais métodos apenas para o bagaço de cana. De acordo com Melo (2013), Santos (2013) e Słopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012), o método Kissinger não é consistente com a gama de valores obtidos pelos outros dois, sendo, então, os métodos KAS e FWO os mais indicados para a determinação da energia de ativação.

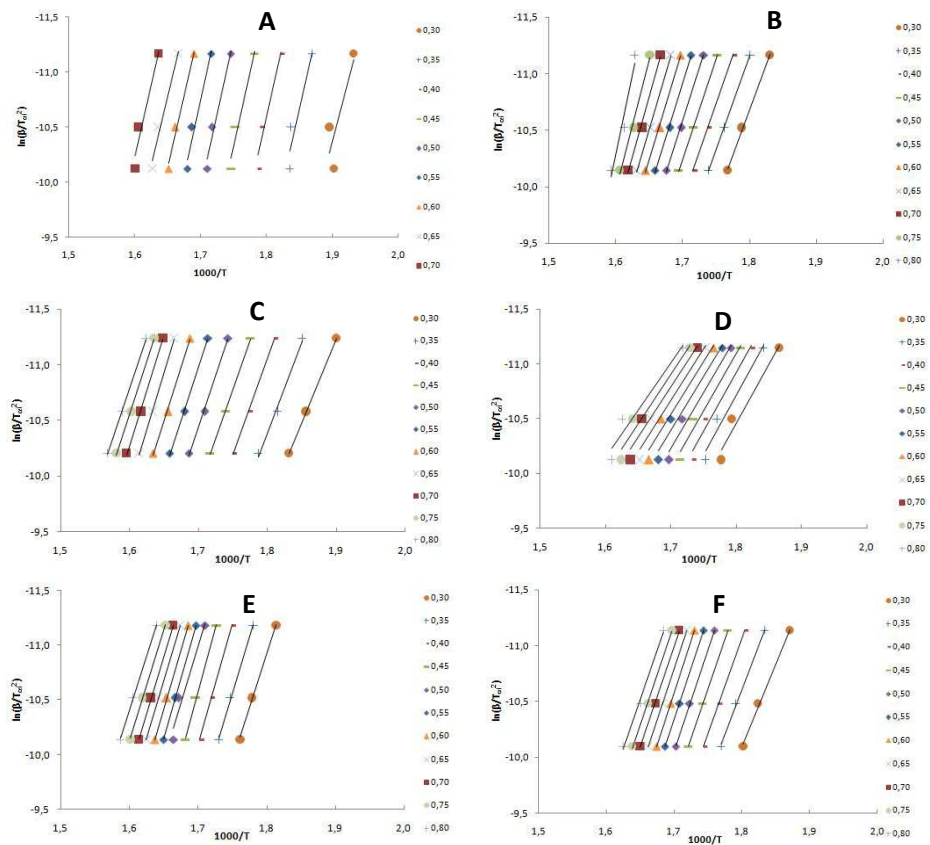


Figura 12 Método KAS para casca do coco (A), caule cafeeiro (B), bagaço cana (C), sabugo milho (D), serragem (E) e caule do capim (F)

Tabela 12 Equações, com os valores de R^2 , utilizadas para determinar os valores de Ea e A para casca do coco, caule do cafeeiro e bagaço de cana-de-açúcar, segundo método KAS

α	Casca do coco		Caule cafeeiro		Bagaço cana	
	Equação	R^2	Equação	R^2	Equação	R^2
0,30	$y = -23,49x + 34,28$	$R^2 = 0,7404$	$y = -15,97x + 18,06$	$R^2 = 0,9990$	$y = -15,08x + 17,42$	$R^2 = 1,0000$
0,35	$y = -26,42x + 38,23$	$R^2 = 0,8982$	$y = -16,50x + 18,55$	$R^2 = 1,0000$	$y = -16,47x + 19,26$	$R^2 = 0,9910$
0,40	$y = -26,94x + 37,90$	$R^2 = 0,9373$	$y = -17,13x + 19,25$	$R^2 = 0,9999$	$y = -17,33x + 20,13$	$R^2 = 0,9990$
0,45	$y = -27,43x + 37,70$	$R^2 = 0,9611$	$y = -17,77x + 19,97$	$R^2 = 0,9997$	$y = -17,92x + 20,57$	$R^2 = 0,9990$
0,50	$y = -27,45x + 36,76$	$R^2 = 0,9659$	$y = -18,36x + 20,63$	$R^2 = 0,9994$	$y = -18,41x + 20,85$	$R^2 = 0,9980$
0,55	$y = -26,78x + 34,78$	$R^2 = 0,9684$	$y = -19,01x + 21,40$	$R^2 = 0,9982$	$y = -18,86x + 21,09$	$R^2 = 0,9980$
0,60	$y = -26,39x + 33,43$	$R^2 = 0,9878$	$y = -19,64x + 22,17$	$R^2 = 0,9984$	$y = -19,63x + 21,90$	$R^2 = 0,9970$
0,65	$y = -25,20x + 30,82$	$R^2 = 0,9753$	$y = -20,11x + 22,68$	$R^2 = 0,9976$	$y = -20,12x + 22,26$	$R^2 = 0,9980$
0,70	$y = -26,39x + 32,00$	$R^2 = 0,9444$	$y = -21,21x + 24,22$	$R^2 = 0,9957$	$y = -19,71x + 22,26$	$R^2 = 0,9980$
0,75			$y = -22,93x + 26,73$	$R^2 = 0,9915$	$y = -18,99x + 19,84$	$R^2 = 0,9980$
0,80			$y = -28,50x + 35,31$	$R^2 = 0,9516$	$y = -18,68x + 19,10$	$R^2 = 0,9990$

Tabela 13 Equações, com os valores de R^2 , utilizadas para determinar os valores de Ea e A para o sabugo de milho, serragem e caule do capim elefante, segundo método KAS

α	Sabugo milho		Serragem		Caule capim	
	Equação	R^2	Equação	R^2	Equação	R^2
0,30	$y = -10,78x + 8,955$	$R^2 = 0,9620$	$y = -10,78x + 8,955$	$R^2 = 0,9620$	$y = -14,977x + 16,870$	$R^2 = 0,9970$
0,35	$y = -10,82x + 8,772$	$R^2 = 0,9670$	$y = -10,82x + 8,772$	$R^2 = 0,9670$	$y = -16,079x + 18,342$	$R^2 = 0,9980$
0,40	$y = -10,74x + 8,410$	$R^2 = 0,9690$	$y = -10,74x + 8,410$	$R^2 = 0,9690$	$y = -17,115x + 19,738$	$R^2 = 0,9996$
0,45	$y = -10,52x + 7,839$	$R^2 = 0,9730$	$y = -10,52x + 7,839$	$R^2 = 0,9730$	$y = -17,812x + 20,559$	$R^2 = 0,9999$
0,50	$y = -10,20x + 7,124$	$R^2 = 0,9730$	$y = -10,20x + 7,124$	$R^2 = 0,9730$	$y = -18,161x + 20,814$	$R^2 = 0,9999$
0,55	$y = -9,917x + 6,467$	$R^2 = 0,9660$	$y = -9,917x + 6,467$	$R^2 = 0,9660$	$y = -18,210x + 20,615$	$R^2 = 0,9999$
0,60	$y = -9,650x + 5,868$	$R^2 = 0,9600$	$y = -9,650x + 5,868$	$R^2 = 0,9600$	$y = -18,273x + 20,486$	$R^2 = 1,0000$
0,65	$y = -9,432x + 5,370$	$R^2 = 0,9570$	$y = -9,432x + 5,370$	$R^2 = 0,9570$	$y = -18,351x + 20,401$	$R^2 = 0,9999$
0,70	$y = -9,248x + 4,932$	$R^2 = 0,9560$	$y = -9,248x + 4,932$	$R^2 = 0,9560$	$y = -18,137x + 19,842$	$R^2 = 0,9990$
0,75	$y = -8,983x + 4,370$	$R^2 = 0,9530$	$y = -8,983x + 4,370$	$R^2 = 0,9530$	$y = -17,815x + 19,106$	$R^2 = 0,9987$
0,80	$y = -8,601x + 3,611$	$R^2 = 0,9460$	$y = -8,601x + 3,611$	$R^2 = 0,9460$	$y = -17,725x + 18,729$	$R^2 = 0,9955$

Tabela 14 Valores de energia de ativação (Ea) obtidos pelo método KAS, em diferentes graus de conversão, para os resíduos estudados

α	Ea (kJ.mol ⁻¹)					
	Casca coco	Caule cafeeiro	Bagaço cana	Sabugo milho	Serragem	Caule capim
0,30	195,29	132,76	125,38	89,63	162,55	124,53
0,35	219,70	137,16	136,94	89,96	170,45	133,69
0,40	223,95	142,45	144,09	89,30	182,92	142,30
0,45	228,05	147,74	149,00	87,47	186,99	148,10
0,50	228,26	152,63	153,07	84,81	172,11	151,00
0,55	222,65	158,04	156,81	82,45	181,55	151,41
0,60	219,44	163,31	163,21	80,23	178,94	151,93
0,65	209,53	167,22	167,29	78,42	176,15	152,58
0,70	219,32	176,38	163,88	76,89	171,73	150,80
0,75		190,67	157,89	74,69	167,40	148,12
0,80		236,98	155,31	71,51	162,03	147,37
Média	218,47	164,12	152,08	82,31	173,89	145,62
Máx.	228,26	236,98	167,29	89,96	186,99	152,58

Tabela 15 Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método KAS, em diferentes graus de conversão, para os resíduos estudados

α	Fator pré-exponencial (A)					
	Casca coco	Caule cafeeiro	Bagaço cana	Sabugo milho	Serragem	Caule capim
0,30	5,46x10 ¹⁵	3,35x10 ⁸	1,66x10 ⁸	2,51x10 ⁴	2,08x10 ¹¹	9,53x10 ⁷
0,35	3,09x10 ¹¹	6,55x10 ⁸	1,33x10 ⁹	2,44x10 ⁴	7,11x10 ¹¹	5,20x10 ⁸
0,40	3,11x10 ¹⁷	1,57x10 ⁹	3,83x10 ⁹	1,93x10 ⁴	6,38x10 ¹²	2,56x10 ⁹
0,45	2,91x10 ¹⁷	3,78x10 ⁹	6,92x10 ⁹	1,20x10 ⁴	1,04x10 ¹³	6,80x10 ⁹
0,50	1,27x10 ¹⁷	8,33x10 ⁹	1,04x10 ¹⁰	6,33x10 ³	3,38x10 ¹¹	9,94x10 ⁹
0,55	1,87x10 ¹⁶	2,07x10 ¹⁰	1,50x10 ¹⁰	3,51x10 ³	2,06x10 ¹²	8,99x10 ⁹
0,60	5,23x10 ¹⁵	5,02x10 ¹⁰	5,48x10 ¹⁰	2,05x10 ³	1,01x10 ¹²	8,65x10 ⁹
0,65	3,96x10 ¹⁴	9,27x10 ¹⁰	6,08x10 ¹⁰	1,32x10 ³	4,84x10 ¹¹	8,64x10 ⁹
0,70	1,45x10 ¹⁵	4,90x10 ¹¹	5,70x10 ⁹	8,98x10 ²	1,68x10 ¹¹	5,26x10 ⁹
0,75		6,95x10 ¹²	2,81x10 ⁹	5,33x10 ²	5,93x10 ¹⁰	2,65x10 ⁹
0,80		4,94x10 ¹⁶	2,95x10 ⁹	2,55x10 ²	1,64x10 ¹⁰	1,93x10 ⁹
Média	8,44x10 ¹⁶	4,49x10 ¹⁵	1,50x10 ¹⁰	8,70x10 ³	1,99x10 ¹²	5,09x10 ⁹
Máx.	3,11x10 ¹⁷	4,94x10 ¹⁶	6,08x10 ¹⁰	2,51x10 ⁴	1,04x10 ¹³	9,94x10 ⁹

4.2 Torrefação

4.2.1 Ensaio preliminar

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios preliminares da torrefação da serragem a 160 °C. A perda de massa média neste tratamento térmico foi de 5%.

Tabela 16 Análise imediata e poder calorífico da torrefação a 160 °C da serragem

Temperatura de torrefação	Análise imediata (%)			Poder calorífico superior (kcal.kg ⁻¹)
	Materiais voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
160°C	75,46	0,08	24,47	4635

Os valores encontrados para análise imediata e poder calorífico no tratamento 160 °C foram próximos ao do resíduo *in natura* estudado por Paula et al. (2011a). Estes autores encontraram para a serragem 78,89% de materiais voláteis, 0,13% de cinzas, 21,03% de carbono fixo e um poder calorífico igual a 4.435 kcal.kg⁻¹. Como não houve ganhos significativos nas propriedades energéticas, optou-se por não tratar os demais materiais com a temperatura de 160 °C.

Os resultados da torrefação da serragem a 180 e 200 °C estão apresentados no item 4.2.2, junto aos demais resíduos.

4.2.2 Avaliação dos resíduos torreficados

4.2.2.1 Torrefação a 180 e 200 °C

A perda de massa dos resíduos na torrefação a 180 e 200 °C é apresentada na Tabela 17. Os resultados indicaram que as temperaturas de tratamento afetaram significativamente a perda de massa dos resíduos avaliados, tendo a serragem sido o material que apresentou menor redução. A maior perda de massa encontrada foi para o sabugo de milho e o bagaço de cana-de-açúcar nas temperaturas avaliadas.

Tabela 17 Perda de massa dos resíduos no processo de torrefação a 180 e 200 °C

Resíduo	Perda de massa (%)	
	180 °C	200 °C
Serragem da madeira	10,12	29,37
Casca do coco	16,29	34,60
Caule do cafeeiro	20,35	43,19
Sabugo de milho	25,89	53,07
Bagaço de cana-de-açúcar	22,53	53,17
Caule do capim-elefante	21,71	35,71

De acordo com Yildiz et al. (2006), a perda de massa do material, devido à torrefação, ocorre de acordo com o tipo de biomassa, temperatura e tempo de residência. Essa perda de massa é um indicador efetivo da severidade do tratamento térmico. Logo, quanto maior a temperatura de torrefação, maior a perda de massa, como pode ser observado na Tabela 17.

O resultado da análise de variância para o delineamento experimental adotado para as características materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e poder

calorífico superior dos resíduos torreficados mostrou que os efeitos de temperatura, resíduo e interação temperatura x resíduo foram significativos em nível de 5% de probabilidade (Tabelas 1 a 8 do ANEXO). Interação significativa indica que existe dependência entre os fatores e, dessa forma, optou-se por avaliar o efeito dos resíduos dentro das temperaturas de torrefação.

Os resultados encontrados na análise imediata e para poder calorífico superior dos resíduos torreficados a 180 e 200 °C estão apresentados nas Tabelas 18 e 19, respectivamente. O efeito do material dentro das temperaturas de torrefação foi significativo para a análise imediata e poder calorífico, demonstrando a diferença entre os resíduos analisados.

Tabela 18 Análise imediata e poder calorífico superior do material torreficado a 180 °C

Temperatura de torrefação (°C)	Resíduo	Análise imediata (%)			Poder calorífico superior (kcal.kg ⁻¹)
		Materiais voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
180	Serragem da madeira	74,92 E	0,21 A	24,87 F	4820 D
	Casca do coco	57,20 A	7,58 E	35,22 A	4929 C
	Caule do cafeeiro	68,22 C	1,95 C	29,84 D	5199 A
	Sabugo de milho	63,79 B	1,85 C	34,36 B	5211 A
	Bagaço de cana-de-açúcar	72,72 D	1,19 B	26,09 E	5119 B
	Caule do capim elefante	64,28 B	4,51 D	31,20 C	4913 C

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Tabela 19 Análise imediata e poder calorífico superior do material torreficado a 200 °C

Temperatura de torrefação (°C)	Resíduo	Análise imediata (%)			Poder calorífico superior (kcal.kg ⁻¹)
		Materiais voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
200	Serragem da madeira	62,27 E	0,27 A	37,46 E	5424 D
	Casca do coco	43,37 A	8,64 E	47,99 C	5481 D
	Caule do cafeeiro	49,91 C	2,12 C	47,97 C	6094 C
	Sabugo de milho	43,39 A	2,36 C	54,26 A	6330 B
	Bagaço de cana-de-açúcar	46,88 B	1,72 B	51,40 B	6486 A
	Caule do capim-elefante	53,70 D	5,25 D	41,06 D	5402 D

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Os valores de referência para análise imediata e poder calorífico dos resíduos *in natura* encontram-se na Tabela 20, enquanto na Tabela 21 encontram-se os valores da análise elementar dos resíduos torreficados e *in natura*.

Tabela 20 Análise imediata e poder calorífico superior dos resíduos *in natura*

Resíduo	Análise imediata (%)			Poder calorífico superior (kcal.kg ⁻¹)	Referência
	Materiais voláteis	Cinzas	Carbono fixo		
Casca do coco-da-baía	63,71	8,21	29,03	4433	Baliza et al. (2014)
Caule do capim-elefante	75,82	3,00	21,60	4381	
Serragem da madeira	78,89	0,18	21,03	4435	
Caule do cafeeiro	80,39	1,12	19,33	4544	Paula et al. (2011a)
Sabugo de milho	81,31	1,16	18,32	4615	
Bagaço de	82,31	0,80	17,16	4274	

cana-de-açúcar

Observando-se os resultados encontrados para torrefação a 180 °C (Tabela 18) verifica-se que o tratamento melhorou as propriedades energéticas, comparando-os aos resíduos *in natura* (Tabela 20). O teor de materiais voláteis que foi retirado da amostra na torrefação ocasionou uma maior concentração de carbono fixo, aumentou proporcionalmente o teor de cinzas e elevou o valor calórico dos resíduos em 585 kcal.kg⁻¹, em média.

O sabugo de milho e o bagaço de cana-de-açúcar contêm o maior teor de materiais voláteis (Tabela 20), o que pode justificar a maior perda de massa observada na Tabela 17 para a torrefação destes resíduos.

Tabela 21 Análise elementar dos resíduos torreficados e *in natura*

	Resíduo	Elemento (%)				
		C	H	N	S	O*
180 °C	Serragem madeira	50,8	4,9	0,8	0,0	43,2
	Casca coco	48,0	3,9	1,3	0,2	39,0
	Caule cafeeiro	50,4	5,1	1,5	0,0	41,0
	Sabugo milho	51,2	4,7	1,5	0,0	40,7
	Bagaço cana-de-açúcar	50,8	4,9	1,7	0,0	41,3
	Caule capim	50,6	4,9	1,7	0,2	38,2
200 °C	Serragem madeira	55,2	4,4	0,3	0,0	39,9
	Casca coco	52,7	3,6	1,2	0,2	33,7
	Caule cafeeiro	61,0	4,7	1,4	0,0	30,8
	Sabugo milho	66,1	4,6	1,3	0,0	25,6
	Bagaço cana-de-açúcar	60,1	4,3	1,2	0,0	32,6
	Caule capim	57,4	4,6	1,4	0,3	31,2
Fonte	Resíduo <i>in natura</i>	C	H	N	S	O*
Baliza et al. (2014)	Casca coco	44,5	4,9	1,5	0,3	40,7
	Caule capim	43,3	5,7	1,3	0,1	30,6
Paula et al. (2011a)	Serragem madeira	48,2	6,5	0,1	0,2	44,9
	Caule cafeeiro	48,6	6,8	0,5	0,1	42,9
	Sabugo de milho	45,5	6,7	0,5	0,3	45,8
	Bagaço cana-de-açúcar	45,3	6,8	0,5	0,3	45,9

* Subtraído o teor de cinzas

Para a torrefação a 200 °C, observou-se um resultado ainda melhor, com ganho médio em valor calórico de 1.423 kcal.kg⁻¹. O melhor desempenho para 200 °C era esperado, uma vez que a maioria dos estudos estabelece que 95% das reações de degradação térmica acontecem entre 200 e 400 °C (HAKKOU et al., 2006). Este evento também foi observado na análise termogravimétrica dos resíduos no presente estudo.

Nos resultados da análise elementar foi possível perceber que o aumento da temperatura de torrefação ocasionou um maior teor de carbono e diminuiu a quantidade de oxigênio e hidrogênio. Segundo Dermibras (2009) e Ferro et al. (2004), no tratamento térmico, com o aumento da temperatura, o teor de carbono fixo aumenta significativamente e ocorreu diminuição no rendimento e no teor de hidrogênio do material. Pode-se dizer que a perda de massa é compensada pelo ganho energético em carbono fixo, que acompanha o aumento no poder calorífico.

Na Figura 13 está ilustrada a evolução do poder calorífico dos resíduos em função das temperaturas de torrefação, com a finalidade de facilitar a seleção dos materiais torreficados para briquetagem.

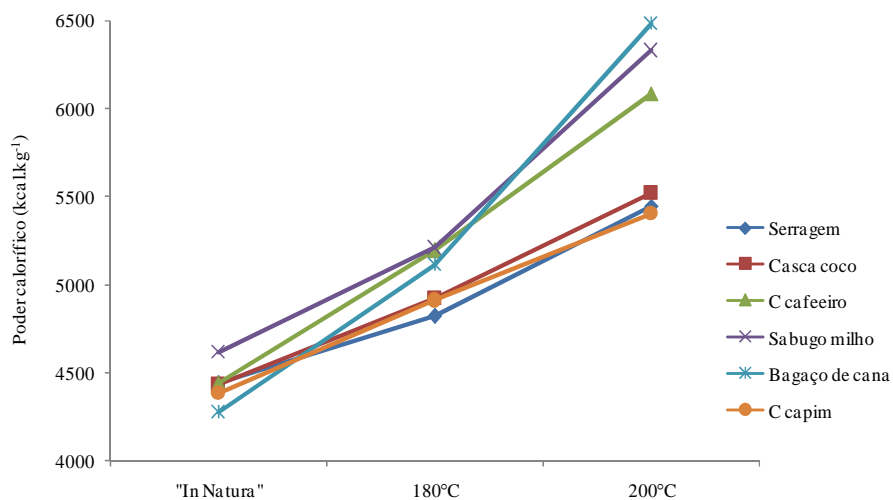


Figura 13 Poder calorífico dos resíduos estudados em função dos tratamentos

Os resíduos selecionados para briquetagem foram o bagaço de cana-de-açúcar, o sabugo e a casca do coco. O bagaço apresentou o maior incremento em valor calórico, comparado aos demais resíduos. O sabugo de milho também obteve um bom desempenho em função da temperatura, ficando abaixo do bagaço somente na temperatura de 200 °C. A casca de coco apresentou o mesmo comportamento que a serragem e o caule do capim, porém, contém maior teor de lignina e, por este motivo, teve uma análise térmica favorável à produção energética.

Os resultados obtidos para a torrefação dos resíduos na temperatura de 200 °C em atmosfera de nitrogênio estão apresentados nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 Análise imediata e poder calorífico superior dos resíduos torreficados a 200 °C em atmosfera de nitrogênio

Resíduo	Análise imediata (%)			Poder calorífico superior (kcal.kg ⁻¹)
	Materiais voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
Serragem da madeira	79,38 E	0,04 A	20,58 D	4450 B
Casca do coco	60,85 A	8,47 E	30,68 A	4133 D
Caule do cafeeiro	77,06 C	1,41 C	21,52 C	4553 A
Sabugo de milho	78,14 D	1,16 B	20,70 D	4307 C
Bagaço de cana-de-açúcar	80,70 F	0,99 B	18,31 E	4601 A
Caule do capim elefante	73,50 B	3,60 D	22,89 B	4384 B

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Tabela 23 Análise elementar dos resíduos torreficados em 200 °C em atmosfera de nitrogênio

Resíduo	C	H	N	S	O*
Serragem madeira	47,1	5,4	1,2	0,0	46,3
Casca coco	41,3	3,9	1,5	0,2	44,6
Caule cafeeiro	43,7	5,4	1,6	0,0	47,9
Sabugo milho	46,6	6,0	1,5	0,0	44,7
Bagaço cana-de-açúcar	45,2	5,3	2,0	0,0	46,4
Caule capim	41,8	5,1	1,6	0,1	47,8

* Subtraído o teor de cinzas

Comparando-se os resultados da torrefação a 200 °C em atmosfera de nitrogênio com as propriedades dos resíduos *in natura* (Tabelas 20 e 21), verifica-se que este tratamento não apresentou ganhos energéticos satisfatórios. Isso provavelmente ocorreu porque o gás, ao ser introduzido no interior da estufa, em intervalos regulares, causou o seu resfriamento, o que prejudicou a ação do calor sobre o material.

4.3 Briquetagem

O resultado da análise de variância para o delineamento experimental adotado para densidade aparente, resistência mecânica, poder calorífico superior, inferior e líquido e densidade energética dos briquetes dos resíduos torreficados mostrou que os efeitos de temperatura, resíduo e interação temperatura x resíduo foram significativas, a 5% de probabilidade (Tabelas 9 a 16 do ANEXO). Interação significativa indica que existe dependência entre os fatores e, dessa forma, optou-se por avaliar o efeito dos resíduos dentro das temperaturas de torrefação.

Os resultados médios das características avaliadas nos briquetes e o teste de comparação múltipla realizados são apresentados nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 Densidade relativa aparente, resistência mecânica e índice de combustão (ICOM) dos briquetes dos resíduos torreficados a 180 °C

Tratamento		Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Resistência mecânica (kgf.cm ⁻²)	ICOM
Torrefação	Resíduo			
180 °C	Sabugo milho	1,152 A	404,00 A	0,5732
	Casca coco	1,090 B	319,00 B	0,4649
	Bagaço cana	0,937 C	133,00 C	0,5400

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância.

Tabela 25 Densidade relativa aparente, resistência mecânica e índice de combustão (ICOM) dos briquetes dos resíduos torreficados a 200 °C

Tratamento		Densidade aparente (g.cm ⁻³)	Resistência mecânica (kgf.cm ⁻²)	ICOM
Torrefação	Resíduo			
200 °C	Sabugo milho	0,969 B	157,40 B	0,4848
	Casca coco	1,076 A	311,00 A	0,3956
	Bagaço cana	0,832 C	56,34 C	0,4935

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Verifica-se, pelos resultados das Tabelas 24 e 25, que houve efeito significativo do material (resíduo) para densidade aparente e resistência mecânica dos briquetes. As propriedades dos briquetes tenderam a diminuir com o aumento da temperatura de torrefação e isso ocorreu devido à alteração que ocorre no material com o tratamento térmico. Segundo Órfão, Antunes e Figueiredo (1999) e Riegel et al. (2008), a lignina, principal aglutinante da biomassa, começa a sofrer degradação térmica em temperaturas próximas a 240 °C. Porém, o tempo de exposição pode antecipar a faixa de degradação deste componente.

O briquete de sabugo do milho apresentou maior densidade aparente e resistência mecânica, seguido do briquete da casca de coco para briquetes de resíduos torreficados a 180 °C. Para o tratamento a 200 °C, as posições se inverteram e a casca de coco teve melhor desempenho que o sabugo. O bagaço de cana apresentou o menor valor para as propriedades nos dois tratamentos testados.

Os resultados estão de acordo com Quirino e Brito (1991), que encontraram densidades variando de 0,69 a 0,99 g.cm⁻³, para briquetes produzidos com carvão vegetal misturado à serragem, carvão mineral, nitrato, cinzas e aglomerante e superiores aos determinados por Silva (2007), que encontrou densidade aparente média de 0,51 g.cm⁻³.

Paula et al. (2011b) encontraram densidade aparente e resistência à compressão para briquetes de sabugo de milho igual a $0,869 \text{ g.cm}^{-3}$ e $73,99 \text{ kgf.cm}^{-2}$ e, para o bagaço de cana, de $0,606 \text{ g.cm}^{-3}$ e $69,29 \text{ kgf.cm}^{-2}$, respectivamente. No presente estudo, os briquetes de sabugo de milho apresentaram valores superiores aos determinados por estes autores, porém, os mesmos realizaram a briquetagem em temperatura ambiente.

Nas Figuras 14 e 15 observam-se os gráficos de temperatura e massa, respectivamente, em função do tempo de ensaio de combustão dos briquetes, que deram origem aos valores de ICOM (Tabelas 24 e 25).

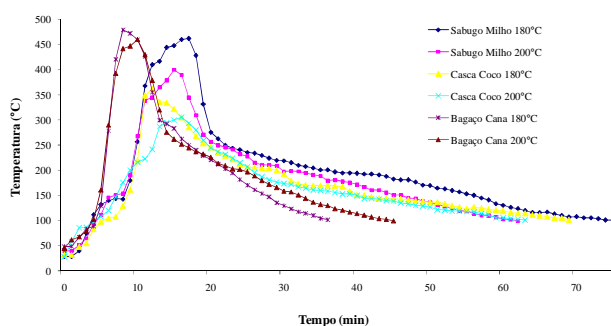


Figura 14 Evolução da temperatura em função do tempo de combustão dos briquetes

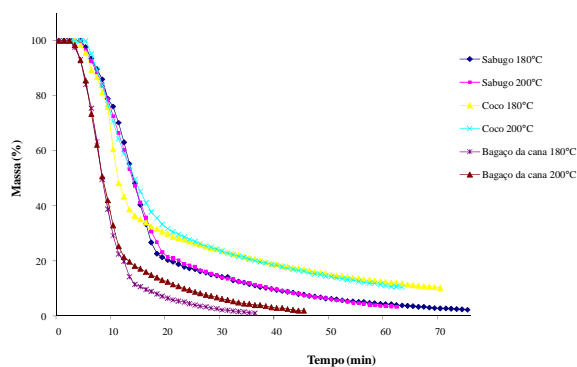


Figura 15 Perda de massa em função do tempo de combustão dos briquetes

Observa-se, na Figura 14, que os briquetes apresentaram picos de temperatura em tempos diferentes, porém, cada um dos resíduos, independente da temperatura de torrefação, apresentou comportamento semelhante. A combustão do bagaço de cana indicou menor tempo de ensaio, porém, com temperaturas de pico mais elevadas que os demais resíduos. Isto provavelmente ocorreu, pois, dentre os resíduos briquetados, o bagaço de cana apresentou maior teor de materiais voláteis (Tabela 18 e 19), que são responsáveis pela chama inicial e produção de temperatura mais elevada. O sabugo de milho apresentou picos de temperatura intermediários e os menores foram encontrados para a casca do coco.

Na Figura 15 verifica-se que o resíduo que apresentou mais massa residual foi a casca do coco, devido, principalmente, ao seu alto teor de lignina. Os briquetes deste resíduo apresentaram dificuldade de ignição inicial no ensaio de combustão, necessitando de mais álcool. Este fato foi comentado no item 4.1.3 (Cinética da decomposição térmica dos resíduos *in natura*), que justifica a

alta energia de ativação da casca de coco devido ao seu alto teor de lignina, componente mais resistente termicamente, necessitando de mais energia para início das reações.

Os briquetes do bagaço de cana perderam mais massa em menos tempo e os do sabugo de milho apresentaram perda de massa mais lenta nos primeiros 15 minutos e, ao final, uma massa residual intermediária.

Os índices de combustão observados nas Tabelas 24 e 25 estão de acordo com Quirino e Brito (1991), que encontraram valores de 1,23 a 0,31, para briquetes produzidos com carvão vegetal misturado a serragem, carvão mineral, nitrato, cinzas e aglomerante.

Nas Tabelas 26 e 27 estão os resultados obtidos para poder calorífico superior, inferior e líquido dos briquetes, bem como suas respectivas densidades energéticas.

Tabela 26 Poder calorífico superior, inferior e líquido (kcal.kg^{-1}) e densidades energéticas (cal.cm^{-3}) dos briquetes dos resíduos torreficados a 180°C

Resíduo	PCS	PCI	PCL	DEPCS	DEPCI	DEPCL
Sabugo	5211 A	4955A	4596 A	6005 A	5710 A	5296 A
Casca coco	4929 C	4718 C	4292 C	5373 B	5143 B	4680 B
Bagaço	5119 B	4854 B	4524 B	4797 C	4549 C	4240 C

PCS = poder calorífico superior (kcal.kg^{-1}); PCI = poder calorífico inferior (kcal.kg^{-1}); PCL = poder calorífico líquido (kcal.kg^{-1}); DEPCS = densidade energética poder calorífico superior (cal.cm^{-3}); DEPCI = densidade energética poder calorífico inferior (cal.cm^{-3}); DEPCL = densidade energética poder calorífico líquido (cal.cm^{-3}).

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Tabela 27 Poder calorífico superior, inferior e líquido (kcal.kg^{-1}) e densidades energéticas (cal.cm^{-3}) dos briquetes dos resíduos torreficados a 200 °C

Resíduo	PCS	PCI	PCL	DEPCS	DEPCI	DEPCL
Sabugo	5481 B	6081 B	5630 B	6131 A	5889 A	5453 A
Casca coco	6330 C	5287 C	4831 C	5895 B	5686 B	5195 B
Bagaço	6486 A	6253A	5856 A	5394 C	5200 C	4870 C

PCS = poder calorífico superior (kcal.kg^{-1}); PCI = poder calorífico inferior (kcal.kg^{-1}); PCL = poder calorífico líquido (kcal.kg^{-1}); DEPCS = densidade energética poder calorífico superior (cal.cm^{-3}); DEPCI = densidade energética poder calorífico inferior (cal.cm^{-3}); DEPCL = densidade energética poder calorífico líquido (cal.cm^{-3})

¹ Valores médios seguidos de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de médias, a 5% de significância

Os resultados do poder calorífico superior, inferior e líquido apontaram que, para os briquetes dos resíduos torreficados a 180 °C (Tabela 26), o que apresentou melhor desempenho foi o sabugo do milho, seguido do bagaço de cana e a posição se inverteu para o tratamento a 200 °C (Tabela 27). A casca de coco teve um desempenho inferior, comparada aos demais, nas duas temperaturas testadas.

Nos resultados obtidos para a densidade energética dos briquetes apresentados nas Tabelas 26 e 27, verifica-se que o de sabugo de milho apresentou mais energia por unidade de volume. A menor densidade energética foi encontrada para o briquete de bagaço de cana que, apesar de ter um valor calórico superior, apresenta menor densidade, comparado ao briquete da casca de coco.

Dentre os briquetes avaliados, o de melhor desempenho foi o feito a partir do sabugo de milho torreficado, pois este apresentou maior densidade energética e, durante a combustão, foi mais resistente à degradação térmica que o bagaço de cana-de-açúcar e gerou temperaturas mais altas que o briquete da casca de coco.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- os maiores picos de energia (DSC) ocorrem por volta de 350 °C;
- as curvas termogravimétricas (TG) apontaram que a faixa de temperatura de maior perda de massa foi de 250 a 350 °C;
- dentre os resíduos *in natura*, a casca de coco apresentou a maior resistência à decomposição térmica e a maior energia de ativação;
- a torrefação a 160 °C em ar atmosférico e a 200 °C em atmosfera de nitrogênio não apresentou resultados satisfatórios;
- na torrefação a 180 °C se obteve um ganho médio no valor calórico de 585 cal.g⁻¹ e 1.423 cal.g⁻¹ para resíduos torreficados a 200 °C;
- os resíduos de melhor desempenho na torrefação foram o bagaço de cana-de-açúcar e o sabugo de milho; este último também apresentou a menor energia de ativação;
- os briquetes feitos a partir dos resíduos torreficados apresentaram resultados satisfatórios, com destaque para os produzidos a partir de resíduos tratados a 180 °C, de maior densidade e resistência mecânica;
- o briquete de melhor desempenho foi o de sabugo de milho torreficado, que apresentou a maior densidade energética.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1983. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

BALIZA, A. E. R. et al. Avaliação de resíduos da biomassa vegetal para a produção de energia. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 14., 2014, Natal. **Anais...** Natal: UFRN, 2014. p. 8.

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.

BRANCA, C.; DI BLASI, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 67, n. 1, p. 207-219, Mar. 2003.

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

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

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2014**: ano base 2013. Rio de Janeiro, 2014. 54 p.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 2, p. 259-266, Feb. 1997.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. **Briquetagem**. Rio de Janeiro: CETEM, 2004. 858 p.

CHEN, L. J. et al. Renewable energy from agro-residues in China: solid biofuels and biomass briquetting technology. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 13, n. 9, p. 2689-2695, Dec. 2009.

CORTEZ, L. A. B. et al. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 2008. 728 p.

COUTO, L. C. et al. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, Viçosa, MG, v. 1, n. 1, p. 71-92, 2004.

CRUZ, G. et al. Investigação da porosidade das biomassas e a relação com seus comportamentos térmicos. In: CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 8., 2012, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: Sociedade Brasileira de Análise Térmica, 2012. p. 1-5.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, Nov. 2009.

DUTRA, R. I. J. P. et al. Resíduos de indústria madeireira: caracterização, consequências sobre o meio ambiente e opções de uso. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, Garça, v. 3, n. 5, p. 1-19, jan. 2005.

FELFLI, F. F. et al. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 236-242, Jan. 2011.

FERNANDÉZ, R. B. et al. Study of main combustion characteristics for biomass fuels used in boilers. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 103, n. 11, p. 16-26, Nov. 2012.

FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. 2012. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

FERREIRA, S. et al. Influência de métodos de desdobro tangenciais no rendimento e na qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 10, n. 1, p. 10-21, jan./jun. 2004.

FERRO, D. T. et al. Torrefaction of agricultural and forest residues. In: CUBASOLAR CONFERENCE, 1., 2004, Guantánamo. **Proceedings...** Guantánamo: Department for Research Cooperation, 2004. p. 12-16.

FIGUEIROA, M. J. M.; MORAES, P. D. de. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, out./dez. 2009.

FURTADO et al. Variáveis do processo de briquetagem e qualidade de briquetes de biomassa florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 30, n. 62/63, p. 101-106, maio/jul. 2010.

GONÇALVES, J. E. et al. Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 5, p. 657-661, 2009.

HAKKOU, M. et al. Investigations of the reasons for fungal durability of eat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 91, n. 2, p. 393-397, Feb. 2006.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz, 2004. 96 p.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 121, p. 17-24, jan. 1980.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, n. 3, p. 343-364, Feb. 2008.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Densification characteristics of corn cobs. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 5, p. 559-565, May 2010.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 33, n. 3, p. 337-359, Mar. 2009.

KISSINGER, H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, Oct. 1956.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 940-946, set./out. 2006.

LEROY, V.; LEONI, E.; CANCELLIERI, D. Thermal degradation of ligno-cellulosic fuels: biopolymers contribution. In: ELNASHAR, M. M. (Ed.). **Biopolymers**. Rijeka: Scyio, 2010. p. 303-318.

LIMA, E. G.; SILVA, D. A. Resíduos gerados em indústria de móveis de madeira situados no pólo moveleiro de Araçongas, PR. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 35, n. 1, p. 105-116, jan./abr. 2005.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: _____. **Curso de tecnologia de conversão energética da biomassa**. Itajubá: UNIFEI, 2009. p. 333-352.

MATOS, A. T. Tratamento de resíduos agroindustriais. In: _____. **Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais**. Viçosa, MG: UFV, 2005. p. 2-5.

MBURU, F. et al. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterisation of physicochemical properties and improvement of bioresistance. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 18, p. 3478-3486, Dec. 2007.

MELO, I. C. N. A. **Propriedades da madeira e do carvão vegetal em clones de híbridos de *Eucalyptus* em diferentes ambientes**. 2013. 106 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Ieditora, 2002. 300 p.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Cinética de decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar de acordo com os métodos de isoconversão. In: CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 7., 2010, São Pedro. **Anais...** São Pedro: ABRATEC, 2010. p. 1-4.

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass. **Proceedings of the Combustion Institute**, Berlin, v. 29, n. 1, p. 399-406, 2002.

NASCIMENTO, S. M.; DUTRA, R. I. J. P.; NUMAZAWA, S. Resíduos de indústria madeireira: caracterização, conseqüências sobre o meio ambiente e opções de uso. **Holos Environment**, Rio Claro, v. 6, n. 1, p. 8-21, 2006.

NIMLOS, M. N. et al. Biomass torrefaction studies with a molecular beam mass spectrometer. **Fuel Chemistry Division Preprints**, Washington, v. 48, n. 2, p. 590-591, 2003.

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic material sthree independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination the lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 380, n. 1, p. 67-78, Nov. 2001.

PAULA, L. E. R. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011a.

PAULA, L. E. R. et al. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 103-112, abr./jun. 2011b.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of chemical composition of Eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, Oxford, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. 2. ed. Belo Horizonte, 2008. 120 p.

POLETTTO, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, Essex, v. 109, n. 4, p. 148-153, Apr. 2012.

PRINS, M. J. et al. Torrefaction of wood part 1: weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 77, n. 1, p. 28-34, Aug. 2006.

PUROHIT, P. et al. Energetics of coal substitution by briquettes of agricultural residues. **Energy**, Oxford, v. 31, n. 8/9, p. 1321-1331, July 2006.

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. Brasília: LPF/IBAMA, 1991. 18 p. (Série Técnica, 13).

RIBEIRO, A. S.; MACHADO, A. A. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 1, p. 1-7, jan./fev. 2005.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 533-543, maio/jun. 2008.

ROCHA, J. D. et al. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. In: _____. **Curso energia na indústria de açúcar e álcool**. Itajubá: UNIFEI, 2004. p. 2-7.

RODRIGUES, T. O. **Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos**. 2009. 82 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2009.

ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SIGERA, 2011. p. 98-105.

ROUSSET, P. et al. Characterisation of the torrefaction of beech wood using NIRS: combined effects of temperature and duration. **Biomass and Bioenergy**, London, v. 35, n. 3, p. 1219-1226, Mar. 2011.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel**: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. 2013. 161 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

SANTOS, R. C. et al. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

SCHÜTZ, F. C. A. et al. Desenvolvimento e ensaio de briquetes fabricados a partir de resíduos lignocelulósicos da agroindústria. **Inovação e Tecnologia**, Medianeira, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2010.

SILVA, C. A. **Estudo técnico-econômico da compactação de resíduos madeireiros para fins energéticos**. 2007. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

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

SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. 108 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

VALE, A. T. et al. Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grão de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*), DUKE. **Cerne**, Lavras, v. 13, n. 4, p. 416-420, out./dez. 2007.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V. Produção e uso energético de biomassa e resíduos agroflorestais. In: _____. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Rio Branco: Suprema, 2008. p. 195-241.

VÁRHEGYI, G. et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 42, n. 1, p. 73-87, June 1997.

YANG, H. et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy Fuels**, Washington, v. 20, n. 1, p. 388-393, 2006.

YILDIZ, S. et al. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, Oxford, v. 41, n. 12, p. 1762-1766, Dec. 2006.

ANEXOS

Tabela 1 Resumo da análise de variância para o teor de materiais voláteis nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, nas temperaturas de torrefação de 180 °C e 200 °C

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	469,53	0,00*
Temperatura	1	5162,98	0,00*
Resíduo x temperatura	5	96,85	0,00*
Erro experimental	60	0,55	
CV%	1,28		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 2 Resumo da análise de variância para o teor de cinzas nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, nas temperaturas de torrefação de 180 °C e 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	99,12	0,00*
Temperatura	1	4,12	0,00*
Resíduo x temperatura	5	0,53	0,00*
Erro experimental	60	0,07	
CV%	8,20		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 3 Resumo da análise de variância para o teor de carbono fixo nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, nas temperaturas de torrefação de 180 °C e 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	247,14	0,00*
Temperatura	1	4876,11	0,00*
Resíduo x temperatura	5	98,10	0,00*
Erro experimental	60	0,49	
CV%	1,82		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 4 Resumo da análise de variância para o poder calorífico superior nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, nas temperaturas de torrefação de 180 °C e 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	830263,67	0,00*
Temperatura	1	8422738,52	0,00*
Resíduo x temperatura	5	247683,97	0,00*
Erro experimental	36	2371,03	
CV%	0,89		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 5 Resumo da análise de variância para o teor de materiais voláteis nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, na torrefação a 200 °C e a 200 °C, com injeção de nitrogênio.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	441,76	0,00*
Temperatura	1	11269,26	0,00*
Resíduo x temperatura	5	193,94	0,00*
Erro experimental	60	0,24	
CV%	0,78		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 6 Resumo da análise de variância para o teor de cinzas nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, na torrefação a 200 °C e a 200 °C, com injeção de nitrogênio.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	112,94	0,00*
Temperatura	1	10,52	0,00*
Resíduo x temperatura	5	1,03	0,00*
Erro experimental	60	0,07	
CV%	8,80		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 7 Resumo da análise de variância para o teor de carbono fixo nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, na torrefação a 200 °C e a 200 °C, com injeção de nitrogênio.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	163,75	0,00*
Temperatura	1	10591,43	0,00*
Resíduo x temperatura	5	184,40	0,00*
Erro experimental	60	0,26	
CV%	1,47		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 8 Resumo da análise de variância para o poder calorífico superior nos resíduos casca de coco, serragem, caule de capim-elefante, caule do cafeeiro, bagaço de cana e sabugo de milho, na torrefação a 200 °C e a 200 °C, com injeção de nitrogênio.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	5	705992,99	0,00*
Temperatura	1	25750305,19	0,00*
Resíduo x temperatura	5	379081,19	0,00*
Erro experimental	36	2584,69	
CV%	0,99		

*significativo a 5% de significância

Tabela 9 Resumo da análise de variância para a densidade aparente dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	0,12	0,00*
Temperatura	1	0,08	0,00*
Resíduo x temperatura	2	0,02	0,00*
Erro experimental	24	0,00	
CV%	2,32		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 10 Resumo da análise de variância para a resistência à compressão dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	140548,27	0,00*
Temperatura	1	91444,32	0,00*
Resíduo x temperatura	2	37718,23	0,00*
Erro experimental	24	1853,71	
CV%	18,71		

*significativo a 5% de significância

Tabela 11 Resumo da análise de variância para o poder calorífico superior dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	903970,54	0,00*
Temperatura	1	6154988,17	0,00*
Resíduo x temperatura	2	348081,29	0,00*
Erro experimental	18	1445,33	
CV%	0,68		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 12 Resumo da análise de variância para o poder calorífico inferior dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	760997,54	0,00*
Temperatura	1	6383953,50	0,00*
Resíduo x temperatura	2	356879,62	0,00*
Erro experimental	18	1445,33	
CV%	0,71		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 13 Resumo da análise de variância para o poder calorífico líquido dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	939966,54	0,00*
Temperatura	1	5620208,17	0,00*
Resíduo x temperatura	2	320991,54	0,00*
Erro experimental	18	1249,72	
CV%	0,71		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 14 Resumo da análise de variância para a densidade energética do poder calorífico superior dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	1898289,04	0,00*
Temperatura	1	1032935,04	0,00*
Resíduo x temperatura	2	128003,04	0,00*
Erro experimental	18	1568,26	
CV%	0,71		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 15 Resumo da análise de variância para a densidade energética do poder calorífico inferior dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	1728191,79	0,00*
Temperatura	1	1256752,67	0,00*
Resíduo x temperatura	2	122078,79	0,00*
Erro experimental	18	1573,86	
CV%	0,74		

*significativo, a 5% de significância

Tabela 16 Resumo da análise de variância para a densidade energética do poder calorífico líquido dos briquetes produzidos com os resíduos casca de coco, bagaço de cana e sabugo de milho torreficados a 180 °C e a 200 °C.

Fontes de variação	GL	QM	Pr > Fc
Resíduo	2	1347181,12	0,00*
Temperatura	1	1130136,00	0,00*
Resíduo x temperatura	2	121885,12	0,00*
Erro experimental	18	1358,19	
CV%	0,74		

*significativo, a 5% de significância