



THIAGO DE PAULA PROTÁSIO

**BIOMASSA RESIDUAL DO COCO BABAÇU:
POTENCIAL DE USO BIOENERGÉTICO NAS
REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

**LAVRAS - MG
2014**

THIAGO DE PAULA PROTÁSIO

**BIOMASSA RESIDUAL DO COCO BABAÇU: POTENCIAL DE USO
BIOENERGÉTICO NAS REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

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

Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

**LAVRAS - MG
2014**

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

Protásio, Thiago de Paula.

Biomassa residual do coco babaçu : potencial de uso
bioenergético nas regiões norte e nordeste do Brasil / Thiago de
Paula Protásio. – Lavras : UFLA, 2014.

172 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. Biomassa alternativa. 2. Energia renovável. 3. Combustão. 4.
Pirólise. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.74

THIAGO DE PAULA PROTÁSIO

**BIOMASSA RESIDUAL DO COCO BABAÇU: POTENCIAL DE USO
BIOENERGÉTICO NAS REGIÕES NORTE E NORDESTE DO BRASIL**

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

APROVADA em 28 de fevereiro de 2014.

| | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Dr. Paulo Fernando Trugilho | UFLA |
| Dr. Alfredo Napoli | CIRAD - MONTPELLIER-FRANÇA |
| Dra. Vássia Carvalho Soares | INSTITUTO FEDERAL MINAS GERAIS |

Dr. Paulo Fernando Trugilho
Orientador

**LAVRAS - MG
2014**

Ao heroico povo do Brasil.

OFEREÇO

*À minha família, especialmente à minha avó Maria José Alvarenga que não está
no plano material, mas certamente ficaria feliz com este momento.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador de todo o universo, a Ele devemos toda a honra e glória.

Aos meus tios Meurenir José de Paula e Meurênia Maria Alvarenga pelo incentivo e apoio durante todo o período da minha graduação, pois sem o título de Engenheiro Florestal eu não poderia prosseguir na carreira acadêmica.

Aos meus queridos e amados pais, Adair Aparecido Protásio e Marluce Suely de Paula Protásio pela educação, orações, incentivo e por terem me ensinado a humildade, pois sem essas premissas eu jamais conseguiria desenvolver as inúmeras atividades acadêmicas.

À Lina Bufalino que sempre me apoiou e esteve comigo durante a maior parte do curso. Lina, muito obrigado, você faz parte da minha história e das minhas conquistas.

Ao Dr. Paulo Fernando Trugilho, meu estimado orientador, pela sua disponibilidade, parceria, amizade e ensinamentos. Muitíssimo obrigado Prof. Trugilho!

Ao Dr. Alfredo Napoli pelos inúmeros esclarecimentos e ajuda na interpretação das análises.

Aos meus companheiros e amigos Edson Rubens da Silva Leite, Allan Motta Couto, José Benedito Guimarães Júnior, Rafael Farinassi Mendes, Mário Guimarães Júnior e Mário Vanoli Scatolino pelos ensinamentos e parcerias científicas.

À Profa. Marcela Gomes da Silva pela imensa ajuda na coleta do coco babaçu.

À Antônia Amanda da Silva César e à Isabel C. N. A. de Melo pela ajuda laboratorial e parcerias científicas.

Finalmente, não poderia deixar de agradecer ao povo brasileiro que gentilmente, por meio do CNPq e da UFLA, investiu financeiramente na minha formação acadêmica. Meus sinceros agradecimentos e reverência à grande nação da República Federativa do Brasil.

A todos aqueles que um dia acreditaram em mim e no projeto “coco babaçu como fonte de bioenergia”.

RESUMO GERAL

Tradicionalmente, a biomassa é utilizada como fonte de bioenergia de forma direta por meio da combustão completa ou para a produção de carvão vegetal de uso doméstico ou siderúrgico. No entanto, nos últimos anos pesquisas têm sido desenvolvidas visando o aproveitamento de resíduos lignocelulósicos para essa finalidade, pois esses materiais vegetais também apresentam componentes orgânicos que podem ser oxidados e gerar energia de forma sustentável e eficiente. Além disso, esses resíduos geralmente estão disponíveis em grandes quantidades nas áreas de produção. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de uso bioenergético dos resíduos do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), especialmente considerando a combustão direta e produção de carvão vegetal de uso siderúrgico. O material foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, no estado do Tocantins, Brasil, e é proveniente da exploração extrativista realizada pelas comunidades locais. Inicialmente buscou-se caracterizar a biomassa *in natura* e, para isso as análises foram realizadas considerando conjuntamente as três camadas que compõem a casca do coco babaçu. Foram realizadas as caracterizações: molecular (lignina, extrativos totais e holocelulose); elementar (C, H, N, S e O); imediata (carbono fixo, materiais voláteis e cinzas); energética (poder calorífico superior e poder calorífico inferior); física (densidade básica e densidade energética) e térmica em atmosfera de nitrogênio e ar sintético (termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial), além da caracterização morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura. A casca do coco babaçu foi carbonizada em um forno elétrico (mufla) nas seguintes temperaturas finais: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, considerando-se uma taxa de aquecimento de 100°C h⁻¹. Foi realizado o balanço de massa e energia das carbonizações e os carvões produzidos foram avaliados por meio da densidade relativa aparente, das densidades energéticas e do estoque de carbono fixo. Realizaram-se, ainda, as análises imediata e elementar, as análises térmicas em atmosfera de ar sintético (termogravimetria e análise térmica diferencial) e a determinação dos poderes caloríficos. Os resíduos do coco babaçu apresentaram elevado potencial bioenergético, principalmente devido à sua elevada densidade energética. O uso dessa biomassa como fonte de bioenergia pode ser altamente viável, haja vista as suas características químicas e térmicas aliadas a um baixo teor de cinzas e a um excelente desempenho na combustão. O carvão vegetal da casca do coco babaçu apresentou elevados valores de densidade aparente e de densidade energética, além de uma composição química adequada ao uso industrial, podendo ser considerado como um potencial substituto do carvão mineral na siderurgia. O efeito da temperatura final de carbonização foi pronunciado para todas as

características avaliadas no carvão vegetal, com exceção do teor de nitrogênio, e afetou significativamente a sua combustibilidade.

Palavras-chave: Biomassa alternativa. Energia renovável. Combustão. Pirólise

GENERAL ABSTRACT

Traditionally, biomass is directly used as a source of bioenergy through the complete combustion or for the production of charcoal for domestic use, as well as for use in the steel industry. However, in recent years, research has been developed aiming for the use of lignocellulosic residues for this purpose, because these plant materials also feature organic compounds that can be oxidized and generate energy in a sustainable and efficient manner. Moreover, these residues are generally available in large quantities in production areas. Thus, the objective of this study was to evaluate the potential of babassu nut residues (epicarp, mesocarp and endocarp) for bioenergy use, especially considering the direct combustion and charcoal production for the steel industry. The material was collected in the rural area of the municipality of Sítio Novo do Tocantins, in the state of Tocantins, Brazil, and is obtained from the extractive exploitation by local communities. Initially, it was sought to characterize the fresh biomass and, due to this fact, the analyzes were performed considering jointly the three layers that make up the babassu nut shell. The following chemical characterizations were performed: molecular (lignin, total extractives and holocellulose), elemental (C, H, N, S and O), immediate (fixed carbon, volatiles and ash), energy (higher heating value and lower heating value), physical (basic density and energy density) and thermal, in nitrogen atmosphere and synthetic air (thermogravimetry, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry), besides the morphological characterization by scanning electron microscopy. The babassu nut shell was carbonized in an electric furnace (muffle) at the following final temperatures: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C and 850°C, considering a heating rate of 100°C h⁻¹. Mass and energy balance of the carbonizations were performed, and the charcoals produced were evaluated by apparent relative density, energy densities and fixed carbon stock; immediate and elemental analyses were also performed, as well as thermal analyses in synthetic air atmosphere (thermogravimetry and differential thermal analysis) and determination of heating values. Babassu nut residues showed a high bioenergy potential, mainly due to its high energy density. The use of this biomass as a source of bioenergy can be highly feasible, given its chemical and thermal characteristics, allied to a low ash content and excellent performance in combustion. The charcoal in babassu nut shell showed high values of apparent density and energy density, besides a suitable chemical composition for industrial use, and can be considered as a potential replacement for coal in the steel industry. The effect of the final carbonization temperature was pronounced for all characteristics evaluated in charcoal, except for the nitrogen content, and significantly affected its combustibility.

Keywords: Alternative biomass. Renewable energy. Pyrolysis. Combustion.

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----|
| | PRIMEIRA PARTE | 11 |
| 1 | INTRODUÇÃO GERAL | 12 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 2.1 | Biomassa do coco babaçu | 15 |
| 2.2 | Combustão da biomassa vegetal | 20 |
| 2.3 | Produção de carvão vegetal | 22 |
| 2.3.1 | Pirólise lenta da biomassa | 23 |
| 2.4 | Qualidade da biomassa para uso bioenergético | 27 |
| 2.4.1 | Composição química elementar | 27 |
| 2.4.2 | Composição química molecular | 30 |
| 2.4.3 | Composição química imediata | 33 |
| 2.4.4 | Características físicas e energéticas: biomassa <i>in natura</i> e carvão vegetal | 36 |
| | REFERÊNCIAS | 40 |
| | SEGUNDA PARTE – ARTIGOS | 49 |
| | ARTIGO 1 Resíduos do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões Norte e Nordeste do Brasil | 49 |
| | ARTIGO 2 Balanço de massa e energia na carbonização da casca do coco babaçu em função da temperatura | 90 |
| | ARTIGO 3 Qualidade e avaliação energética do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu para uso siderúrgico | 114 |
| | ARTIGO 4 Combustão da biomassa e do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu | 139 |
| 3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 171 |

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO GERAL

O esgotamento das reservas, o elevado custo e a dependência dos países em relação às fontes não renováveis de energia, principalmente o petróleo e seus derivados, aliado às elevadas emissões de gases causadores de efeito estufa, são consideradas as principais razões para o uso dos combustíveis renováveis (SANCHZ-SILVA et al., 2012).

Por isso, os combustíveis de biomassa têm ganhado atenção como uma fonte potencial e alternativa de energia para aumentar a independência em relação aos combustíveis fósseis, reduzir a poluição ambiental e contribuir decisivamente para a descentralização da matriz energética dos países.

Segundo estimativas da International Energy Agency (2011) é esperado um aumento de 53% no consumo de energia no mundo até 2035, sendo que os combustíveis fósseis fornecerão a maior parte da energia utilizada. Já o consumo de energia renovável deve aumentar de 10% em 2008 para 14% em 2035 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011).

Isso evidencia a necessidade de pesquisas científicas e desenvolvimento tecnológico a fim de diversificar as fontes de energia e reduzir o consumo de combustíveis não renováveis, visando subsidiar a consolidação de uma matriz energética mais segura, menos poluente e descentralizada.

Nesse contexto, os resíduos lignocelulósicos têm sido considerados uma energia renovável e potencial, que pode contribuir consideravelmente para a redução do consumo dos combustíveis não renováveis e, conseqüentemente, reduzir as emissões de gases causadores de efeito estufa e os malefícios do aquecimento da temperatura média do planeta (SHENG; AZEVEDO, 2005; MOGHTADERI; SHENG; WALL, 2006; SHEN; GU, 2009; KIM; EOM; WADA, 2010; PROTÁSIO et al., 2013a).

A grande vantagem da utilização da biomassa vegetal como fonte de energia consiste nas emissões neutras de dióxido de carbono. O CO₂ emitido a partir da combustão completa da biomassa é absorvido pelas plantas por meio do processo fotossintético, desde que a cultura seja novamente implantada (VOIVONTAS; ASSIMACOPOULOS; KONKIOS, 2001; MOGHTADERI; SHENG; WALL, 2006; LÓPEZ-RODRIGUES et al., 2009).

Além disso, os resíduos lignocelulósicos apresentam grande disponibilidade nos locais de produção agrícola e florestal e poderiam ser utilizados localmente para a produção de energia e abastecimento de pequenas comunidades, favorecendo, assim, a descentralização e a independência energética das regiões. Pode-se citar, ainda, uma segunda grande vantagem do uso de biomassas residuais para a geração de energia que consiste em destinar adequadamente materiais com potencial poluidor do meio ambiente.

Apesar de a matriz energética mundial ser dependente quase que exclusivamente dos combustíveis fósseis (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011), como mencionado anteriormente, alguns países têm aproveitado seu potencial agroflorestal para aumentar o uso da biomassa vegetal como fonte alternativa de energia (WRIGHT, 2006; PROTÁSIO et al., 2013a). Esse é o caso do Brasil, que apresenta 44,1% da oferta interna de energia proveniente de fontes renováveis, com participação de 25,4% dos diversos produtos provenientes da biomassa (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012).

O país é um dos poucos que apresenta um grande potencial de expansão de uso e produção de biomassa devido a grande disponibilidade de áreas de cultivo, bem como de resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria (ROUSSET et al., 2013; DIAS et al., 2012). A cana-de-açúcar com 9.616.615 ha (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2011) e os plantios de *Eucalyptus* spp. com 4.873.952 ha (ABRAF, 2012) são as duas

principais fontes de biomassa para energia no Brasil. No entanto, há outros materiais lignocelulósicos com grande potencial de uso bioenergético, como o coco babaçu com 14.563.000 ha nativos no Brasil (EMBRAPA, 1984; TEIXEIRA, 2008).

Apesar do potencial desse material lignocelulósico residual para a produção de carvão vegetal (EMMERICH; LUENGO, 1996) ou para a queima direta (TEIXEIRA, 2008) existem poucos trabalhos na literatura que relatam o uso energético da casca do coco babaçu. Desta forma, há necessidade de investigar cientificamente a viabilidade de uso dessa biomassa residual como fonte de bioenergia, por meio do conhecimento detalhado da sua constituição orgânica e do seu comportamento mediante os processos de conversão da biomassa em energia.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de uso bioenergético dos resíduos do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), especialmente considerando a combustão direta e produção de carvão vegetal de uso siderúrgico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa do coco babaçu

O babaçu é uma palmeira perenifólia e heliófita considerada o maior recurso oleífero nativo no mundo e ocorre naturalmente no Brasil e em outros países da América como México, Peru e Colômbia (EMBRAPA, 1984), e refere-se a três distintos gêneros da família Arecaceae: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, sendo a espécie *Orbignya phalerata* Mart. a mais comum e de ampla ocorrência (TEIXEIRA, 2008). Vale destacar, ainda, os babaçuais da Bolívia presentes em Santa Cruz de La Sierra, nas fronteiras com os estados brasileiros do Acre e Rondônia (EMBRAPA, 1984).

Atualmente, o babaçu é explorado visando à utilização do óleo presente nas amêndoas para o uso cosmético e culinário, sendo a casca um resíduo do processo de quebra manual. Esse resíduo apresenta uma perspectiva animadora para o uso bioenergético, principalmente a produção de carvão vegetal de uso siderúrgico (EMMERICH; LUENGO, 1996).

Quanto à área de ocorrência do babaçu pode-se dizer que é uma zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica (região Norte) e as terras semiáridas do Nordeste brasileiro, mas existem áreas de babaçuais no Centro-Oeste (Figura 1). No entanto, a região Nordeste merece destaque por apresentar a maior área com as matas de cocais.

Desta forma, a zona bioclimática de ocorrência do babaçu no Brasil compreende três distintos regimes ecológicos: Floresta Amazônica úmida, Cerrado e Caatinga. Geralmente, o babaçu ocorre em povoamentos monoespecíficos em locais onde houve perturbação da vegetação original, ou seja, é uma espécie pioneira com grande plasticidade e adaptabilidade.



Figura 1 Áreas de ocorrência de babaçuais. Fonte: May et al. (1985) e elaborado por R. Alvares.

As palmeiras do babaçu podem chegar a até 30 m de altura e estipe com 40 cm de diâmetro, com produção de seis cachos de frutos (drupas) por palmeira por temporada, sendo que cada cacho pode apresentar 15-25 frutos (TEIXEIRA, 2008; LORENZI, 2010). Os cachos são sustentados por pedúnculos de até 90 cm (LORENZI, 2010). A palmeira inicia o ciclo produtivo entre sete e dez anos, e termina com 35 anos, com produtividade de 2,2 até 15,6 toneladas de frutos por ha ano⁻¹ (NOGUEIRA; LORA, 2003). A planta floresce entre os meses de

janeiro-abril e a maturação dos frutos pode ser verificada entre agosto-janeiro (LORENZI, 2010).

Nos últimos anos, o Nordeste brasileiro tem sido responsável pela maior produção de amêndoas do coco babaçu, correspondendo a praticamente o total da produção brasileira. O Maranhão é o maior produtor dessa região e conseqüentemente do Brasil, correspondendo a 94% da produção nacional (Figura 2). Esse estado apresenta 9.458.000 ha de babaçuais, ou seja, aproximadamente 65% da área nacional (EMBRAPA, 1984).

Logo, o estado do Maranhão apresenta significativa disponibilidade de matéria-prima residual do coco babaçu para o uso bioenergético, especialmente a produção de carvão vegetal para atender a demanda das três usinas siderúrgicas desse estado (ABRAF, 2012).

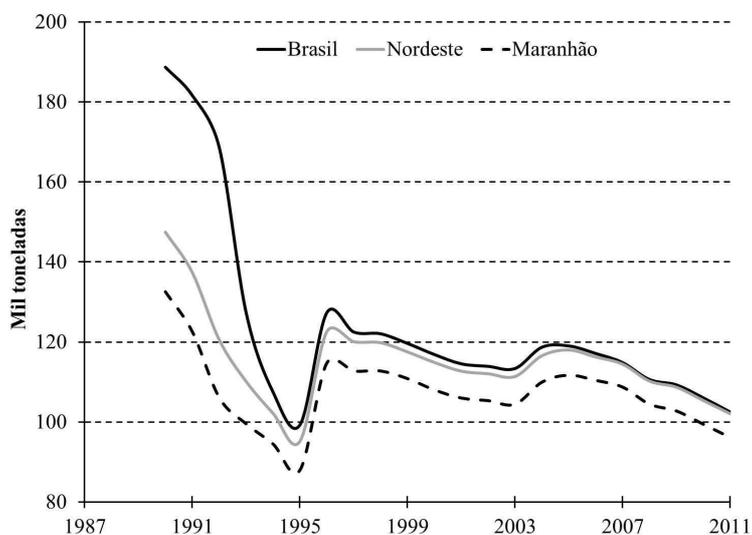


Figura 2 Série histórica de produção de amêndoas do coco babaçu. Fonte: IBGE (2013a).

O resíduo do coco babaçu (ou casca) compreende o conjunto das três camadas constituintes do fruto (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), conforme ilustrado na Figura 3.



Figura 3 Camadas constituintes do coco babaçu.

Geralmente, 12% do fruto correspondem ao epicarpo, 23% ao mesocarpo, 58% ao endocarpo e 7% às amêndoas, ou seja, aproximadamente 93% do total do fruto são resíduos (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; DIAS et al., 2012). Portanto, a cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de resíduos. Entretanto, apesar dessa grande oferta de resíduo lignocelulósico, a maioria dessa biomassa é descartada inadequadamente (DIAS et al., 2012), o que pode trazer impactos negativos ao ambiente.

Quanto à disponibilidade brasileira atual de resíduo do coco babaçu, DIAS et al. (2012) estimaram, com base na produção de amêndoas de 106.055 toneladas fornecida pelo IBGE (2013a), um montante de 1.409.016 toneladas. Por outro lado, TEIXEIRA (2008) estimou um potencial brasileiro de 6,8 milhões de toneladas de frutos/ano, sendo o Maranhão o estado com maior

potencial (92%), desde que melhorias no processo de exploração silvicultural sejam efetuadas.

Diante da considerável oferta de resíduos do coco babaçu no território brasileiro e da sua importância social para as comunidades extrativistas (TEIXEIRA, 2008; PORRO; VEIGA; MOTA, 2011; DIAS et al., 2012) tornam-se fundamentais pesquisas relacionadas ao seu adequado aproveitamento, onde a análise do potencial energético dessa biomassa é uma das opções viáveis. Esta análise visa fornecer subsídio para o seu correto e mais eficiente uso, seja na produção de calor ou vapor em caldeiras, produção de carvão destinado à siderurgia, bio-óleo, gases combustíveis, etanol de segunda geração e cocção de alimentos por meio da combustão direta.

Além disso, há demanda por carvão vegetal de uso siderúrgico nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. Sabe-se que os plantios de *Eucalyptus* são majoritariamente implantados no Sul e Sudeste do Brasil, mas as regiões Norte e Nordeste também apresentam usinas siderúrgicas que poderiam utilizar o carvão vegetal do coco babaçu, mitigando, assim, a exploração de matas nativas e corroborando para o aumento da renda das comunidades extrativistas da região.

Segundo Emmerich e Luengo (1996), o carvão vegetal do coco babaçu é passível de ser utilizado na siderurgia como substituto direto do coque metalúrgico, pois resolve dois fatores restritivos ao uso do carvão de madeira: baixa densidade e baixa resistência à compressão. Além dessa vantagem deve-se lembrar que o carvão vegetal do coco babaçu pode ser produzido sem a necessidade de derrubada das palmeiras, beneficiando ainda mais o balanço de carbono do ecossistema.

2.2 Combustão da biomassa vegetal

Dentre os diversos processos de termoconversão de biomassa, a combustão direta merece destaque por se tratar do processo mais antigo, mais difundido comercialmente e a forma mais simples de obtenção de energia, aplicando-se fundamentalmente para a madeira e para os mais diversos resíduos agroindustriais como o bagaço de cana, casca de café e arroz (NOGUEIRA; LORA, 2003; BRAND, 2010; CORTEZ; JUNIOR; ALMEIDA, 2013).

A combustão se dá pela oxidação total ou parcial do carbono e do hidrogênio presentes na biomassa, principais elementos combustíveis, convertendo, assim, a energia química em calor (energia térmica). Quando uma reação química ocorre, as ligações entre as moléculas dos combustíveis são rompidas e os átomos e elétrons se rearranjam para formar os produtos. Em reações de combustão ocorre rápida oxidação dos elementos do combustível, o que resulta em liberação de energia (reação exotérmica).

Quando a combustão é completa, todo o hidrogênio do combustível combina-se com o oxigênio para formar água e o carbono combina-se com o oxigênio para formar dióxido de carbono. Entretanto, outros gases podem ser formados nesse processo (metano, monóxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e outros hidrocarbonetos de baixa massa molecular), pois nem todo carbono e hidrogênio são oxidados, devido principalmente à concentração de oxigênio na atmosfera e às distintas etapas da combustão (NOGUEIRA; LORA, 2003; BRAND, 2010; CORTEZ; JUNIOR; ALMEIDA, 2013).

Logo, o calor resultante da oxidação da biomassa poderá ser utilizado somente para aquecimento ou para a produção de vapor em caldeiras e consequentemente geração de energia elétrica. Atualmente, tem-se utilizado esse processo de conversão energética da biomassa nas usinas produtoras de açúcar e etanol para a geração de bioeletricidade, por meio da queima do bagaço de cana

e fornecimento de calor nas caldeiras (CORTEZ; JUNIOR; ALMEIDA, 2013). Esse resíduo é gerado após a extração do caldo da cana e apresenta poder calorífico superior a $18,89 \text{ MJ kg}^{-1}$ e semelhante a outros materiais vegetais (PROTÁSIO et al., 2013a).

A biomassa vegetal é um combustível rico em voláteis que constituem em média 75% a 85% da sua massa, conforme observado por Protásio et al. (2013a) para vários resíduos lignocelulósicos. Os materiais voláteis dos combustíveis de biomassa são uma complexa mistura de gases e líquidos oriundos da decomposição térmica dos componentes químicos moleculares (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012) e promovem uma fácil e rápida combustão da biomassa (WERTHER et al., 2000). Isso faz com que o processo de combustão transcorra em seis etapas consecutivas bem definidas (Nogueira; LORA, 2003; BRAND, 2010):

- a) Secagem: ocorre em temperaturas inferiores a 200°C e consome aproximadamente 20% da fração em massa da biomassa. Certamente, a perda de massa nesta etapa dependerá da umidade do combustível.
- b) Emissão de voláteis: ocorre em temperaturas de até 400°C .
- c) Ignição dos voláteis: ocorre até 600°C , chegando à perda global de 40% da fração em massa.
- d) Combustão dos voláteis: ocorre até 800°C , na qual 60% da fração em massa são perdidas.
- e) Extinção da chama dos voláteis: ocorre acima de 800°C , com continuidade da perda de massa.
- f) Combustão dos resíduos de carbono: ocorre acima de 800°C e a taxa de perda de massa é mínima, pois quanto maior o carbono fixo,

mais lenta será a combustão. Ao final desta fase restarão apenas as cinzas.

Diante do exposto, a combustão direta da biomassa não permite que sejam gerados outros combustíveis na forma líquida, sólida ou gasosa, sendo uma desvantagem desse processo termoquímico.

No caso das biorrefinarias, a conversão dos resíduos vegetais em combustíveis líquidos, seja para aumentar a produção de etanol de segunda geração ou para produzir outros tipos de combustíveis (como o bio-óleo) é mais atraente, pois possibilita a obtenção de vários produtos energéticos que podem ser utilizados em sistemas móveis (automóveis, por exemplo) ou fixos (biotermelétricas, por exemplo). Além disso, na siderurgia há a demanda de combustíveis com alto teor de carbono fixo para serem utilizados como agentes de dupla finalidade nos altos fornos; por isso, nesse caso específico, deve-se carbonizar a biomassa.

2.3 Produção de carvão vegetal

O carvão vegetal se destaca entre as diversas utilizações da madeira no Brasil, ocupando posição de destaque nas principais empresas de reflorestamento do país e sendo objeto de inúmeros estudos (PROTÁSIO et al., 2011a; NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PEREIRA et al., 2012; REIS et al., 2012a; REIS 2012b; PROTÁSIO et al., 2013b). O gênero *Eucalyptus* tem sido amplamente utilizado pelo setor florestal como substituto imediato de madeiras oriundas de florestas nativas e fonte de matéria-prima para os mais diversos fins.

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo os setores de ferro-gusa, aço e ferros-ligas os maiores consumidores desta matéria-prima

(ABRAF, 2012). O Brasil é o único país que utiliza o carvão vegetal como biorredutor do minério de ferro e, por isso, o ferro-gusa brasileiro é denominado “gusa-verde”. Em 2011 foram produzidos 4.127.781 toneladas de carvão vegetal (IBGE, 2013b), dos quais aproximadamente 65% foram provenientes de plantações florestais (ABRAF, 2012).

2.3.1 Pirólise lenta da biomassa

A pirólise é um processo termoquímico de conversão energética da biomassa, que consiste na degradação térmica dos componentes moleculares (extrativos, hemiceluloses, celulose e lignina) na presença controlada ou na ausência de oxigênio entre temperaturas de 350°C a 1.000°C. Os produtos obtidos por meio desse processo apresentam maior potencial energético e propriedades de uso melhores que aquelas da biomassa inicial.

A pirólise lenta da biomassa tem como principal objetivo aumentar o teor de carbono no produto sólido resultante do processo (carvão vegetal), para que esse novo combustível gerado possa ser utilizado, por exemplo, como agente de dupla finalidade nas siderúrgicas, ou seja, para fornecimento de calor e para a redução do minério de ferro.

Essa concentração de carbono ocorre justamente devido à volatilização dos outros componentes químicos elementares da biomassa como o oxigênio e o hidrogênio, conseqüentemente uma fração considerável do carbono também é volatilizada. Isso resulta em um rendimento em carbono fixo de aproximadamente 25% (PROTÁSIO et al., 2013b), sendo que esse valor é pouco influenciado pela temperatura de carbonização.

Cabe ressaltar que o rendimento em carbono fixo expressa a quantidade de carbono presente na biomassa *in natura* e que ficou retida no carvão vegetal. Esse rendimento é obtido pelo produto do teor de carbono fixo e o rendimento

gravimétrico em carvão vegetal e sabe-se que essas duas últimas variáveis apresentam correlação negativa (PROTÁSIO et al., 2011a). Desta forma, no cálculo do rendimento em carbono fixo é mantida uma proporcionalidade, em que o rendimento em carvão tende a reduzir e o teor de carbono fixo tende a aumentar com a temperatura final de carbonização (TRUGILHO; SILVA, 2001; DEMIRBAS, 2004a; VIEIRA et al., 2013).

Durante a carbonização, ocorrem várias reações químicas e processos físicos altamente dependentes do tempo, da temperatura final do processo e da taxa de aquecimento e como resultado ocorre a liberação de vapor d'água, gases condensáveis (líquido pirolenhoso) e gases não condensáveis, restando como produto final sólido o carvão vegetal.

À medida que a temperatura de pirólise aumenta os constituintes orgânicos da biomassa são degradados, volatilizados e originam produtos primários e secundários, sendo que uma fração dos gases é condensada e uma quantidade menor é liberada na atmosfera.

A biomassa vegetal reage em três estágios distintos durante a pirólise. Ocorrem algumas reações exotérmicas e endotérmicas com a liberação de CO, CO₂, CH₄, H₂, alguns compostos orgânicos de baixa e alta massa molecular (C_nH_m), uma mistura de ácidos, aldeídos, alcanos e éteres decorrentes da decomposição dos principais constituintes da biomassa vegetal: celulose, hemiceluloses e lignina (YANG et al., 2007; CHEUNG et al., 2011; AMUTIO et al., 2012; ABNISA et al., 2013), sendo que a pirólise é um processo predominantemente endotérmico (CHEUNG et al., 2011).

As reações exotérmicas envolvem o craqueamento da biomassa em pequenas frações durante o estágio inicial da pirólise a baixas temperaturas (CHEUNG et al., 2011; ABNISA et al., 2013). À medida que a temperatura aumenta alguns produtos primários são volatilizados e originam produtos

secundários e caracterizam reações endotérmicas (CHEUNG et al., 2011; ABNISA et al., 2013).

No primeiro estágio ocorre a evaporação da água da biomassa (secagem) e no segundo estágio a massa decresce rapidamente em função da decomposição térmica da celulose e hemiceluloses (holocelulose) e, em seguida, durante o terceiro estágio, a massa decresce de forma menos intensa devido principalmente à decomposição térmica da lignina e dos seus produtos.

As hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 220°C e 315°C, a celulose entre 275°C e 350°C, a lignina entre 150°C e 900°C e os extrativos entre 150°C e 600°C (KIM et al., 2006; GANI; NARUSE, 2007; YANG et al., 2007; GUO et al., 2010; POLETTO et al., 2012).

Entre 200-400°C ocorre a formação de hidrocarbonetos orgânicos de baixa massa molecular (C_2H_6 e C_2H_4) e uma mistura de ácidos, aldeídos ($C=O$), alcanos ($C-C$) e éteres ($C-O-C$) (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012), resultante principalmente da decomposição da holocelulose.

Apesar de a lignina iniciar a perda de massa a temperaturas mais baixas, a sua taxa de perda é muito inferior aos demais componentes químicos da biomassa vegetal (BURHENNE et al., 2013). Além disso, a decomposição dos constituintes químicos da biomassa não ocorre separadamente, mas alguns compostos são produzidos majoritariamente pela quebra de determinada molécula da biomassa (YANG et al., 2007).

Desta forma, por meio da pirólise lenta da biomassa vegetal tem-se a produção de carvão vegetal, gases condensáveis (líquido pirolenhoso) e gases não condensáveis. Os principais componentes desses gases não condensáveis são: CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e hidrocarbonetos de baixa massa molecular (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012).

O CO_2 apresenta pico máximo de liberação entre 450°C e 500°C e decresce substancialmente com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto

a concentração de CO aumenta devido à decomposição da celulose e lignina (AMUTIO et al., 2012). Isso ocorre porque o CO₂ é produzido principalmente pela degradação das carboxilas (R-COOH) presentes nas hemiceluloses (AMUTIO et al., 2012).

A volatilização de H₂ se inicia à temperaturas superiores a 400°C, com volatilização mais acentuada a partir de 600°C (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012), sendo a lignina o principal componente da biomassa responsável pela formação desse gás combustível durante a carbonização (YANG et al., 2007). Já a produção de CH₄ ocorre expressivamente entre as temperaturas de 500-600°C e, assim como a volatilização de H₂, pode ser relacionado aos anéis aromáticos da lignina e aos grupos funcionais O-CH₃ (YANG et al., 2007).

A temperatura final de carbonização influencia diretamente a liberação desses gases. Vieira et al. (2013) relataram rendimento em gases não condensáveis para a carbonização da madeira de *Eucalyptus microcorys* de 23%, 29%, 22%, 24% e 29% para as temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, respectivamente.

Já o líquido pirolenhoso consiste de uma mistura complexa de ácido pirolenhoso e alcatrão insolúvel e apresenta rendimento, considerando a temperatura final de 450°C, variando de 41% a 44% para clones de *Eucalyptus* (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b). Quanto ao rendimento gravimétrico em carvão vegetal são relatados na literatura valores de aproximadamente 32% para clones de *Eucalyptus* em diferentes idades (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b), considerando a temperatura final de 450°C.

Com base nas faixas de temperatura que os componentes moleculares são degradados e considerando a curva típica de decomposição térmica da biomassa (PROTÁSIO et al., 2013c), espera-se que o rendimento em líquido pirolenhoso não varie substancialmente com a temperatura, porque a celulose e

as hemiceluloses são os principais responsáveis pela produção de gases durante a pirólise.

Já o rendimento gravimétrico tende a decrescer com o aumento da temperatura final de pirólise. Vieira et al. (2013) observaram rendimento em carvão vegetal, proveniente da madeira de *Eucalyptus microcorys*, variando de 34 a 29% para as temperaturas de 500°C a 900°C, respectivamente, e tendência de estabilização desse rendimento em temperaturas mais elevadas, corroborando com a discussão realizada anteriormente.

2.4 Qualidade da biomassa para uso bioenergético

O conhecimento da composição química elementar, molecular e imediata é essencial na avaliação do potencial energético de um combustível.

A composição química elementar corresponde ao conteúdo percentual em massa seca dos principais elementos constituintes da biomassa, ou seja, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Já a composição química molecular corresponde ao percentual em massa seca das biomoléculas presentes na biomassa, ou seja, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos.

A composição química imediata, por sua vez, refere-se aos teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas que são obtidos por meio de um ensaio denominado análise química imediata.

2.4.1 Composição química elementar

Por meio dos teores dos elementos químicos elementares podem-se analisar os processos de conversão energética, como os cálculos relacionados ao volume de ar necessário para a combustão e a quantidade de gases gerados, bem como a entalpia, exergia e poder calorífico do combustível (BILGEN;

KAYGUSUZ, 2008; NOGUEIRA; LORA, 2003; BRAND, 2010; PROTÁSIO et al., 2011b).

Conhecendo-se os teores de nitrogênio e enxofre pode-se estimar o potencial poluidor e o impacto ambiental relacionado ao uso energético da biomassa. Sabe-se que altos teores de N e S são indesejáveis, pois contribuem pouco para o poder calorífico da biomassa vegetal e durante a combustão completa do material esses elementos são quase que totalmente convertidos em óxidos tóxicos (NO_x e SO_x) e podem promover a formação de chuva ácida e acidificação de solos, além de corrosão nos equipamentos destinados à conversão energética (DEMIRBAS, 2004b; OBERNBERGER; BRUNNER; BARNTHALER, 2006; BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; HUANG et al., 2009; KUMAR et al., 2010).

García et al. (2012) reportaram que as emissões de SO₂ são negligenciáveis em combustíveis de biomassa. Isso porque a biomassa vegetal apresenta pequenas quantidades desse elemento na sua constituição química. Protásio et al. (2013d) encontraram, em média, 0,20% de enxofre na madeira de clones de *Eucalyptus* aos 42 meses. Isso é uma grande vantagem para a utilização energética da biomassa, especialmente para a produção de carvão vegetal, uma vez que o enxofre é um contaminante do ferro-gusa e prejudica as suas propriedades mecânicas, além de ser um causador de poluição do ar.

Cabe ressaltar, ainda, que o carvão mineral amplamente utilizado no mundo nas termelétricas apresenta teores de nitrogênio e enxofre de até 2,12% e 6,29%, respectivamente (WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008), valores muito superiores aos resíduos lignocelulósicos brasileiros (PROTÁSIO et al., 2013a) e reforça a vantagem de uso dessa biomassa como fonte alternativa de energia. Demirbas (2001) reportou que a combustão da biomassa produz 90% menos enxofre do que o carvão mineral.

Já o teor de nitrogênio da biomassa também pode ser considerado baixo em relação aos demais componentes elementares. Na literatura existem relatos de 0,50% de nitrogênio no bagaço de cana-de-açúcar (PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2013a) e de 0,07 a 0,25% na madeira de clones de *Eucalyptus* (NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012a; SANTANA et al., 2012; NEVES et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013a; PROTÁSIO et al., 2013d).

Para os resíduos do processamento dos grãos de café e da colheita do milho são relatados na literatura teores de N+S iguais a 2,3% (PROTÁSIO et al., 2012a; PROTÁSIO et al., 2013a) e 2,2% (PROTÁSIO et al., 2013a), respectivamente. Essas biomassas vegetais residuais têm sido identificadas como potenciais para a geração de energia no Brasil.

Quanto aos demais constituintes elementares, a alta proporção de O, comparada ao C e H, geralmente reduz o valor da exergia do combustível, devido à baixa exergia contida nas ligações carbono-oxigênio do que em ligações carbono-carbono (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008).

Sabe-se que o carbono e o hidrogênio são os principais elementos químicos combustíveis sendo, assim, a concentração desses elementos irá definir a entalpia de combustão total ou o poder calorífico da biomassa, ou seja, a quantidade de energia térmica liberada pela oxidação desses átomos (DEMIRBAS, 2004c; SHENG; AZEVEDO, 2005; HUANG et al., 2009; PROTÁSIO et al., 2011b). Já a presença de oxigênio na biomassa decresce o valor calórico (SHENG; AZEVEDO, 2005).

Quando uma reação química ocorre as ligações entre as moléculas dos combustíveis são rompidas e os átomos e elétrons se rearranjam para formar os produtos. Em reações de combustão ocorre rápida oxidação dos elementos do combustível, o que resulta em liberação de energia. Desta forma, a quantidade de carbono e hidrogênio, principais elementos químicos combustíveis, irá definir

a entalpia de combustão total da biomassa, ou seja, a quantidade de energia térmica liberada pela oxidação desses átomos.

Geralmente, a composição química elementar da biomassa vegetal pouco varia, conforme encontrado por Protásio et al. (2013a) para bagaço de cana-de-açúcar (C: 46,8%, H: 6,3% e O: 45,3%) e resíduos da madeira de eucalipto (C: 48,2%, H: 6,4% e O: 45,0%). Porém, pequenos acréscimos nos teores de carbono e hidrogênio promovem elevado ganho no valor calórico dos combustíveis de biomassa, conforme constatado por Protásio et al. (2011b). Os autores encontraram, por meio da análise de regressão linear simples, que a cada 1% de acréscimo nos teores de hidrogênio e carbono ocorre um aumento de aproximadamente 515 kcal kg⁻¹ e 64,14 kcal kg⁻¹ no poder calorífico superior da biomassa vegetal, respectivamente.

2.4.2 Composição química molecular

Para a produção de carvão vegetal que atenda as especificações qualitativas e quantitativas das siderúrgicas devem-se considerar os teores das biomoléculas constituintes da biomassa, ou seja, a celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos. Dentre esses componentes, a lignina é o principal componente a ser considerado na seleção das biomassas para a produção de carvão vegetal, pois apresenta maior estabilidade térmica quando comparada à celulose e às hemiceluloses que se degradam a baixas temperaturas (Figura 4).

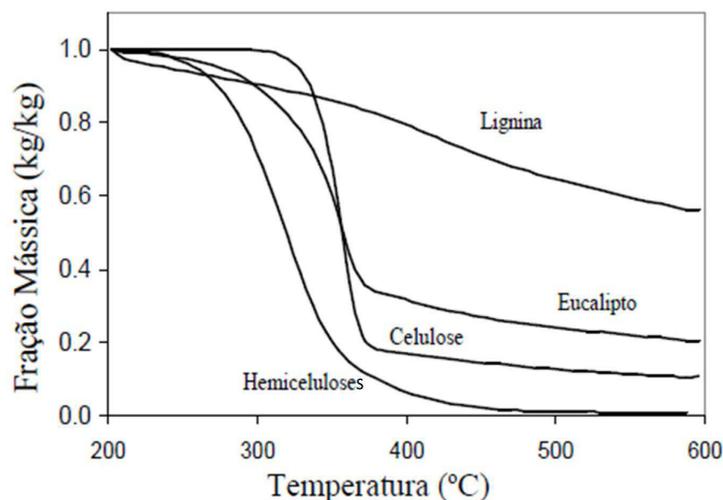


Figura 4 Pirólise dos principais constituintes químicos da biomassa vegetal comparativamente à madeira de eucalipto. Fonte: Raad et al. (2006).

A macromolécula de lignina apresenta uma matriz predominantemente aromática e tridimensional, constituída de unidades de fenilpropano e, conseqüentemente, possui maior estabilidade térmica do que os carboidratos da biomassa vegetal, ou seja, apresenta menor perda de massa durante a pirólise (SHARMA et al., 2004; YANG et al., 2007; GANI; NARUSE, 2007; JOHN; THOMAS, 2008; NAKAMURA; KAWAMOTO; SAKA, 2008; BURHENNE et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2012b; ZHANG et al., 2012). Yang et al. (2007) reportaram que o resíduo sólido proveniente da pirólise da lignina foi elevado (~46% em massa) até 900°C. Logo, espera-se que quanto maior o teor de lignina maior será o rendimento em carvão vegetal, conforme constatado por Protásio et al. (2012b).

Além disso, a lignina apresenta correlação com o poder calorífico (DEMIRBAS, 2001; PROTÁSIO et al., 2012b) e com o teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2003) em decorrência do seu maior teor de carbono e menor teor de oxigênio (ZHANG et al., 2012) quando comparada à molécula de celulose. A

holocelulose apresenta poder calorífico de $18,60 \text{ kJ g}^{-1}$, enquanto que a lignina apresenta valores de poder calorífico entre $23,26$ e $26,58 \text{ kJ g}^{-1}$ (HOWARD, 1973).

Na literatura encontram-se teores médios de lignina para a madeira de clones de eucalipto nas idades de 34, 42, 68 e 90 meses, de: 29,6%, 31,4%, 29,8% e 30,0% e; holocelulose de: 66,7%, 64,2%, 66,7% e 65,47%, respectivamente (NEVES et al., 2011; PEREIRA et al., 2012; SANTANA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013d).

Devem-se considerar, ainda, as diferenças qualitativas da lignina na biomassa de angiospermas eudicotiledôneas e monocotiledôneas. A lignina de folhosas apresenta maiores quantidades da unidade precursora siringil (álcool trans-sinapílico) do que guaiacil (álcool trans-coniferílico) em proporção variável (DEL RÍO et al., 2005; NUNES et al., 2010). Já a lignina de angiospermas monocotiledôneas é composta pelas unidades siringil, guaiacil e cumaril (álcool trans-p-cumárico), sendo que a unidade siringil se apresenta em menores quantidades (ZHANG et al., 2012).

A diferença básica entre os tipos de lignina encontra-se na quantidade de grupos metoxila e a quantidade de ligações C-C no anel aromático. A ausência de grupos metoxila na estrutura da lignina cumarila (formada pelo álcool trans-p-cumárico) possibilita maior condensação da lignina, devido ao aumento das ligações C-C com outra unidade cumarila. Desta forma espera-se que os resíduos do coco babaçu possibilitem maior rendimento e qualidade do carvão vegetal, comparativamente à madeira de eucalipto amplamente cultivada no Brasil para essa finalidade.

Já os extrativos são um grupo de substâncias heterogêneas relacionadas aos mecanismos de defesa da planta e o seu conteúdo na biomassa é um aspecto importante na produção de bioenergia (TELMO; LOUSADA, 2011; VARGAS-MORENO et al., 2012), pois são compostos altamente inflamáveis (POLETTO

et al., 2012), de baixa massa molecular e de baixa energia de ativação (GUO et al., 2010).

Guo et al. (2010) afirmaram que os extrativos decompõem-se a baixas temperaturas (150-600°C) e diminuem a energia de ativação da pirólise ou combustão. Desta forma, pode-se presumir que a presença de extrativos na biomassa pode ser fundamental nas reações iniciais da combustão, bem como da pirólise. Diante do exposto espera-se que os extrativos possam promover aumento no poder calorífico da biomassa (TELMO; LOUSADA, 2011).

Para os resíduos do processamento dos grãos de café, Protásio et al. (2013a) reportaram teor médio de extrativos totais de 8,6% e Protásio et al. (2013c), trabalhando com a pirólise do mesmo material, atribuíram ao elevado teor de extrativos a maior degradação do material em temperaturas mais baixas devido às suas maiores volatilidade e inflamabilidade.

Já para a madeira de clones de eucalipto, nas idades de 34, 42, 68 e 90 meses, alguns autores reportaram teores médios de extrativos totais de 3,10%, 4,16%, 3,28%, 4,33%, respectivamente (NEVES et al., 2011; PEREIRA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013d; SANTANA et al., 2012).

2.4.3 Composição química imediata

O conhecimento da composição química imediata (umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas) é imprescindível para estimar o grau de combustão da biomassa, especialmente se o combustível for destinado à geração de calor, vapor ou eletricidade, bem como para a cocção de alimentos.

Os materiais voláteis dos combustíveis de biomassa são uma complexa mistura de gases e líquidos, oriundos da decomposição térmica dos componentes químicos moleculares e, usualmente, consistem de H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄ e alcatrões, que são uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis

(YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012) e promovem uma fácil e rápida combustão da biomassa (WERTHER et al., 2000).

Quando a biomassa é submetida a elevadas temperaturas ocorre a volatilização desses constituintes que se misturam com o oxigênio do ar, promovendo as reações de combustão homogênea (BRAND, 2010; NOGUEIRA; LORA, 2003). Essas reações são importantes nas etapas iniciais da pirólise e da combustão, especialmente a ignição. O conhecimento do teor de materiais voláteis é essencial para o planejamento das fornalhas e das quantidades de ar necessários ao bom fluxo dos gases e à combustão adequada da biomassa nos sistemas de conversão energética (GARCÍA et al., 2013).

Protásio et al. (2013a) encontraram teores de materiais voláteis variando de 68,3% para a casca de arroz a 86,7% para maravalhas de pinus. Os autores atribuíram essas diferenças à composição química molecular das biomassas e observaram que esses combustíveis apresentaram o menor ($16,18 \text{ MJ kg}^{-1}$) e o maior ($20,37 \text{ MJ kg}^{-1}$) poder calorífico superior dentre os resíduos vegetais avaliados.

Desta forma, tem sido demonstrada na literatura a influência positiva dos materiais voláteis no poder calorífico e na reatividade da biomassa (Sheng; AZEVEDO, 2005; AKKAYA, 2009; GARCÍA et al., 2013). Geralmente, os teores de materiais voláteis nos combustíveis de biomassa encontram-se aproximadamente entre 70% a 87% (GARCÍA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2012a; PROTÁSIO et al., 2013a; PROTÁSIO et al., 2013c).

Já o carbono fixo indica a fração da matéria orgânica não volátil, mas pode conter oxigênio e hidrogênio (PARIKH et al., 2007), que queima no estado sólido. Logo, quanto maior o teor de carbono fixo, mais lenta será a combustão da biomassa dentro dos aparelhos destinados à conversão energética, como fogões ou caldeiras, e mais resistente termicamente será a biomassa (PROTÁSIO et al., 2013c).

Protásio et al. (2013a) encontraram valores de carbono fixo para resíduos lignocelulósicos brasileiros, provenientes da madeira de eucalipto, da madeira de pinus e do bagaço de cana-de-açúcar de 14%, 13% e 13,1%, respectivamente. As diferenças entre o teor de carbono fixo das biomassas vegetais podem ser atribuídas à qualidade e à quantidade da lignina, uma vez que essa macromolécula apresenta relação positiva com o teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2003).

Sendo assim é desejável maior teor de carbono fixo na biomassa quando esta é destinada ao cozimento de alimentos, uma vez que os aparelhos de queima (fogões) amplamente utilizados nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, pelas comunidades rurais, têm baixa eficiência no uso do calor produzido pelas reações de oxidação da biomassa devido à falta de tecnologia para aperfeiçoar e melhorar o desempenho dos fogões (KIMEMIA; ANNEGARN, 2011). Sabe-se que no Brasil cerca de 11,0% da biomassa produzida é destinada ao consumo residencial (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2012).

Quanto ao teor de cinzas presente nos combustíveis, altas quantidades são indesejáveis para o uso direto da biomassa na geração de energia, bem como para a produção de carvão vegetal, pois os minerais não participam das reações de oxidação do combustível. As cinzas reduzem o poder calorífico e a exergia, diminuem a transferência de calor e a inflamabilidade do combustível, além de aumentar a corrosão dos equipamentos e ocasionar perdas de energia pelo aquecimento dos óxidos minerais (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; AKKAYA, 2009; TAN; LAGERKVIST, 2011; BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013).

Alguns resíduos lignocelulósicos brasileiros, tidos como potenciais para a geração de bioenergia apresentam teor de cinzas elevado quando comparados à madeira de eucalipto. Os resíduos do processamento dos grãos de café, da colheita do milho e da casca de arroz apresentam teor de cinzas de 4,9%, 6,8% e 16,8%, respectivamente, conforme encontrado por Protásio et al., (2013a). O

bagaço de cana-de-açúcar, comumente utilizado na indústria sucroalcooleira para a produção de bioeletricidade, também apresenta elevado teor de cinzas (11,3%), conforme mencionado por Bragato et al. (2012).

Entretanto, o carvão mineral tido como combustível essencial na matriz energética de vários países também apresenta teores de cinzas elevados de 8,1% a 21,4% (WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008; BRAGATO et al., 2012).

2.4.4 Características físicas e energéticas: biomassa *in natura* e carvão vegetal

Na Tabela 1 encontram-se alguns valores de poder calorífico, densidade básica e densidade energética de biomassas lignocelulósicas brasileiras destinadas ao uso bioenergético. Nota-se que o poder calorífico da casca de arroz é menor que o relatado para o bagaço de cana, resíduos do processamento dos grãos de café e madeira de eucalipto. Isso pode ser atribuído ao elevado teor de cinzas desse resíduo lignocelulósico (PROTÁSIO et al., 2013a), conforme mencionado no item anterior.

Tabela 1 Poder calorífico e densidade energética de algumas biomassas vegetais brasileiras

| | Casca de arroz ^a | Bagaço de Cana-de-açúcar ^a | Resíduos dos grãos de café ^a | Madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> (42 meses) ^b |
|---|-----------------------------|---------------------------------------|---|--|
| DB (kg m ⁻³) | 233 | 104 | 249 | 521 |
| PCS (MJ kg ⁻¹) | 16,18 | 18,89 | 19,29 | 19,16 |
| DE _{PCS} (GJ m ⁻³) | 3,76 | 1,96 | 4,80 | 9,99 |
| PCI (MJ kg ⁻¹) | 14,61 | 17,32 | 17,71 | 17,74* |
| DE _{PCI} (GJ m ⁻³) | 3,40 | 1,80 | 4,41 | 9,25* |

^a: valores obtidos por Protásio et al. (2013a); ^b: valores médios obtidos por Protásio et al. (2013d). *: valores médios calculados com base nas informações retiradas de Protásio et al. (2013d). DB: densidade básica; PCS: poder calorífico superior; PCI: poder calorífico inferior; DE_{PCS}: densidade energética (base PCS); DE_{PCI}: densidade energética (base PCI).

O poder calorífico pode ser definido como a quantidade de energia térmica liberada após a combustão completa por unidade de massa e depende diretamente da composição química do combustível, conforme relatado nos tópicos anteriores. O poder calorífico superior é importante para efetuar comparações entre diferentes biomassas (PROTÁSIO et al., 2013a) e representa a máxima quantidade de energia que pode ser liberada pelo combustível (NOGUEIRA; LORA, 2003; FRIEDL et al., 2005; BRAND, 2010). Já o uso do poder calorífico inferior é importante porque não inclui o calor latente da água presente nos produtos de combustão, ou seja, é a quantidade real de energia produzida pela combustão completa do material (em base seca).

A densidade também é um importante parâmetro a ser avaliado, pois está diretamente relacionada à viabilidade do transporte da biomassa, caso esse material necessite ser utilizado fora das regiões produtoras para a geração de calor ou eletricidade, bem como para a produção de carvão vegetal. Além disso, quanto maior a densidade da biomassa maior será o estoque energético, ou seja, maior será a quantidade de energia por unidade de volume, conforme pode ser observado na Tabela 1. Nota-se, que a madeira apesar de apresentar poder calorífico semelhante aos resíduos lignocelulósicos possui densidade energética superior.

Além disso, quanto maior a densidade da biomassa maior será a densidade do carvão dela produzido (VALE; DIAS; SANTANA, 2010), bem como os estoques energético, de carbono fixo e a resistência à compressão e abrasão do carvão vegetal nos altos fornos siderúrgicos. Desta forma, pesquisas têm sido desenvolvidas visando selecionar clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal mais denso e mais resistente, haja vista a baixa densidade desse biorredutor produzido atualmente no Brasil.

Neste sentido, Protásio et al. (2013b) encontraram para o carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* aos 42 meses de idade, densidade aparente entre 296 a

418 kg m⁻³. Para clones comerciais de *Eucalyptus* aos 68 meses, Neves et al. (2011) observaram densidade aparente média do carvão vegetal de 344 kg m⁻³. De forma análoga, Pereira et al. (2012) encontraram valores de densidade aparente do carvão de clones de *Eucalyptus* aos 90 meses, variando de 360 kg m⁻³ a 410 kg m⁻³.

Contudo, esses valores de densidade do carvão são muito inferiores à densidade do coque metalúrgico de 1.000 kg m⁻³ (EMMERICH; LUENGO, 1996). Desta forma, pesquisas devem ser realizadas visando à obtenção de clones de *Eucalyptus* com madeira mais densa, bem como de outras biomassas vegetais potenciais, como o coco babaçu, que apresentem densidade favorável à produção de carvão vegetal.

Já existem relatos na literatura dos elevados valores de densidade aparente, de resistência à compressão e da reatividade do carvão vegetal do coco babaçu e da sua potencialidade na substituição do coque metalúrgico na siderurgia (Figura 5).

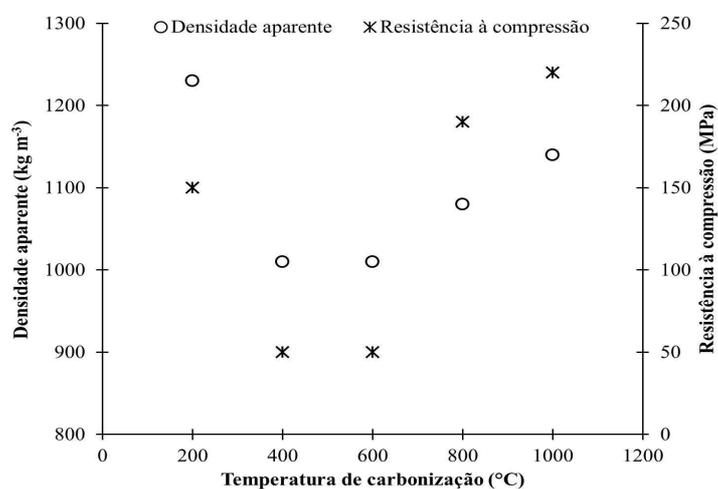


Figura 5 Densidade aparente e resistência à compressão paralela às fibras do carvão vegetal do coco babaçu. Fonte: Emmerich e Luengo (1996).

Quanto aos poderes caloríficos superior e inferior do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* aos 42 meses, Protásio et al. (2013b) encontraram valores de 30,98 MJ kg⁻¹ e 30,27 MJ kg⁻¹, respectivamente. O aumento do valor calórico do carvão é consequência do maior teor de carbono do carvão vegetal (82%) comparativamente à madeira (48%), conforme encontrado por esses autores e Protásio et al. (2013d) para os mesmos clones.

Desta forma, o carvão vegetal é um biocombustível que apresenta maior densidade energética que a madeira que lhe deu origem, conforme relatado por Pereira et al. (2012) para o carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus* aos 90 meses de idade. Os autores observaram um incremento na quantidade de energia por volume no carvão vegetal desse clone de aproximadamente 18%. Isso corresponde a uma densidade energética (base PCS) de 13,00 GJ m⁻³, enquanto a madeira apresenta 11,00 GJ m⁻³.

REFERÊNCIAS

- ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; WAN DAUD, W. M. A.; SAHU, J. N. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. **Bioenergy Research**, v. 6, n.2, p. 830-840, 2013.
- AKKAYA, A. V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 165–170, 2009.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, p. 23– 31, 2012.
- ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012**: ano base 2011. Brasília, DF: ABRAF, 145 p. 2012.
- BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. **Applied Energy**, v. 85, n. 8, p. 776-785, 2008.
- BRAGATO, M.; JOSHI, K.; CARLSON, J. B.; TENÓRIO, J. A. S.; LEVENDIS, Y. A. Combustion of coal, bagasse and blends thereof: Part II: Speciation of PAH emissions. **Fuel**, v. 96, p. 51–58, 2012.
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.
- BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.10, p. 177–184, 2013.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; CARRILLO-PARRA, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R. G.; CORRAL-RIVAS, J. J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxyla* Humb. & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.169–174, 2013.

CHEUNG, KWOK-YUEN; LEE, KING-LUNG; LAM, KA-LEUNG; CHAN, TSZ-YING; LEE, CHI-WUI; HUI, CHI-WAI. Operation strategy for multi-stage pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n.1, p. 165-182, 2011.

CORTEZ, L. A. B.; JUNIOR, R. B.; ALMEIDA, E. Energia da cana-de-açúcar. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. In: **Bioenergia e Biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: UFV, 2013. 551 p.

DEL RÍO, J. C. D.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTINEZ, A. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.74, n.1-2, p.110–115, 2005.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion Management**, v. 42, n. 11, p.1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v.44, n.9, p.1481–1486, 2003.

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

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004b.

DEMIRBAS, A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.72, p.215–219, 2004c.

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2012**: ano base 2011. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 282p.

FRIEDL, A.; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, n. 1-2, p. 191–198, 2005.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p.1–4, 2013.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n.1, p. 249-258, 2012.

GUO, X.; WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; LUO, Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010.

HOWARD, E. T. Heat of combustion of various Southern pine materials. **Wood Science**, v.5, n. 3, p.194- 197, 1973.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, v.29, n. 6, p.1793–1797, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**. 2010.

Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/extveg/default.asp?t=2&z=t&o=18&u1=1&u2=1&u3=1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. **Produção agrícola municipal**. 2011.

Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=4&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. **Extração vegetal**. 2013a.

Disponível em:

<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=18&i=P&c=289>.

Acesso em 05 outubro 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – Sidra. **Silvicultura**. 2013b.

Disponível

em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=29&i=P&c=291>.

Acesso em 14 julho 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **International energy outlook**. U.S. Energy Information Administration: Washington, 2011. 292p.

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

KIM, H.-S.; KIM, S.; KIM, H.-J.; YANG, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, n.1-2, p.181–188, 2006.

KIM, U.-J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n.5, p.778–781, 2010.

KIMEMIA; D.; ANNEGARN, H. An urban biomass energy economy in Johannesburg, South Africa. **Energy for Sustainable Development**, v.15, n.4, p.382–387, 2011.

KUMAR, R.; PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, v. 21, n. 4, p.514 – 516, 2010.

LÓPEZ-RODRÍGUEZ, F.; ATANET, C. P.; BLÁZQUEZ, F. C.; CELMA, A. R. Spatial assessment of the bioenergy potential of Forest residues in the western province of Spain, Caceres. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 10, p. 1358-1366, 2009.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. 5 ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2010. 352p.

MAY, P. H.; ANDERSON, A. B.; BALICK, M. J.; FRAZÃO, J. M. F. Subsistence benefits from the babassu palm (*Orbignya martiana*). **Economic Botany**, v. 39, n. 2, p. 113-129, 1985.

MOGHTADERI, B.; SHENG, C.; WALL, T. F. An overview of the Australian biomass resources and utilization technologies. **BioResources**, v.1, n.1, 93-115, 2006.

NAKAMURA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.81, n.2, p.173–182, 2008.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319 – 330, 2011.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SOUSA, L. C.; VIEIRA, C. M. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 56, n. 2, p.139-148, 2013.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

NUNES, C. A.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; COLODETTE, J. L.; GOUVEIA, A. F. G. Determination of *Eucalyptus* spp lignin S/G ratio: A comparison between methods. **Bioresource Technology**, v.101, n.11, p. 4056–4061, 2010.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K.A. Correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1710–1719, 2007.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PEREIRA, B. L. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, L. C.; VITAL, B. R. Quality of wood and charcoal from eucalyptus clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148 - 153, 2012.

PORRO, N.; VEIGA, I.; MOTA, D. Traditional communities in the Brazilian Amazon and the emergence of new political identities: the struggle of the *quebradeiras de coco babaçu* – babassu breaker woman. **Journal of Cultural Geography**, v. 28, n. 1, p.123-146, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 295– 07, 2011a.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011b.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 11, p.1252-1258, 2012a.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 317-326, 2012b.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185, 2013a.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.; GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, n. 74, p. 137– 149, 2013b.

PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; MENDES, R. F.; TRUGILHO, P. F. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 3, p. 221-228, 2013c.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 97, 2013d.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012a.

REIS, A. A.; MELO, I. C. N. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Efeito de local e espaçamento na qualidade do carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 4, p.497-505, 2012b.

ROUSSET, P.; AGUIAR, C.; VOLLE, G.; ANACLETO, J.; SOUZA, M. Torrefaction of babassu: a potential de utilization pathway. **Bioresources**, v. 8, n.1, p. 358-370, 2013.

SANTANA, W. M. S.; CALEGARIO, N.; ARANTES, M. D. C.; TRUGILHO, P. F. Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal *Eucalyptus*. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2012.

SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v.109, p.163–172, 2012.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN1, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n.11-12, p. 1469-82, 2004.

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

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

TAN, Z.; LAGERKVIST, A. Phosphorous recovery from the biomass ash: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3588-3602, 2011.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857 – 864, 2008.

TELMO, C.; LOUSADA, J. Heating values of wood pellets from different species. **Biomass and Bioenergy**, v.35, n.7, p. 2634-2639, 2011.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, v. 2, n. 1-2, p. 45-53, 2001.

VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relação entre as propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies do cerrado. **Ciência Florestal**, v. 20, n.1, p. 137- 145, 2010.

VARGAS-MORENO, J. M.; CALLEJÓN-FERRE, A. J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n.5, p. 3065– 3083, 2012.

VIEIRA, R. S.; LIMA, J. T.; MONTEIRO, T. C.; SELVATTI, T. S.; BARAÚNA, E. E. P.; NAPOLI, A. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, v. 19, n. 1, p.59-64, 2013.

VOIVONTAS, D.; ASSIMACOPOULOS, D.; KONKIOS, E.G. Assessment of biomass potential for power production: a GIS based method. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 2, p. 101-112, 2001.

WARD, C. R.; ZHONGSHENG, L.; GURBA, L. W. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, p.157–165, 2008.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n.1, p. 1–27, 2000.

WRIGHT, L. Worldwide commercial development of bioenergy with a focus on energy crop-based projects. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n.8-9, p.706-714, 2006.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLOU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.98, p. 65–71, 2012.

SEGUNDA PARTE – ARTIGOS

ARTIGO 1 Resíduos do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas regiões Norte e Nordeste do Brasil

Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil

Artigo aceito para publicação na revista SpringerPlus (ISSN 2193-1801) e DOI: 10.1186/2193-1801-3-124

Thiago de Paula Protásio^{1*}, Paulo Fernando Trugilho¹, Antônia Amanda da Silva César¹, Alfredo Napoli², Isabel Cristina Nogueira Alves de Melo¹, Marcela Gomes da Silva³

¹Universidade Federal de Lavras - UFLA, Departamento de Ciências Florestais, Câmpus Universitário s/n, Caixa Postal: 3037, Lavras – MG, Brasil. *Autor correspondente: depaulaprotasio@gmail.com - Telefone: + 55 35 9223 – 0472.

²Centre de Coopération Internationale En Recherche Agronomique Pour Le Développement - CIRAD, Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Unit (BioWooEB), Montpellier, France.

³Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, Avenida Tancredo Neves, n. 2501, Caixa Postal: 917, Belém – PA, Brasil.

RESUMO

O babaçu é considerado o maior recurso oleífero nativo do mundo e ocorre naturalmente no Brasil. Estima-se, que a cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de resíduos (casca). A proposta deste estudo foi avaliar o potencial de uso bioenergético dos resíduos do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), especialmente para a combustão direta e produção de carvão vegetal mediante a análise de suas características químicas, físicas, energéticas e térmicas. O material foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, no estado do Tocantins, Brasil, e é proveniente da exploração extrativista realizada pelas comunidades locais. As análises foram realizadas considerando conjuntamente as três camadas que compõem a casca do coco babaçu. Foram realizadas as caracterizações moleculares (lignina, extrativos totais e holocelulose); elementar (C, H, N, S e O); imediata (carbono fixo, materiais voláteis e cinzas); energética (poder calorífico superior e poder calorífico inferior); física (densidade básica e densidade energética) e térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial), além da caracterização morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura. Os resíduos do coco babaçu apresentaram elevado potencial bioenergético, principalmente devido à sua elevada densidade energética. O uso dessa biomassa como fonte de bioenergia pode ser altamente viável, haja vista as suas características químicas e térmicas aliadas a um baixo teor de cinzas. A casca do coco babaçu apresentou alta densidade básica e teor de lignina satisfatório para a produção sustentável de bioenergia e carvão vegetal passível de substituir o coque nas siderúrgicas brasileiras.

Palavras-chave: babaçu, caracterização, biocombustível alternativo, carvão vegetal.

ABSTRACT

Babassu is considered the largest native oil resource worldwide and occurs naturally in Brazil. It is estimated that, for each ton of babassu nut, there are 930 kg of residues (shell). The purpose of this study was to evaluate the potential of babassu nut residues (epicarp, mesocarp and endocarp) for bioenergy use, especially for direct combustion and charcoal production, through the analysis of their chemical, physical, energy and thermal characteristics. The material was collected in the rural area of the municipality of Sítio Novo do Tocantins, in the state of Tocantins, Brazil, and is obtained from the extractive exploitation by local communities. Analyses were performed considering jointly the three layers that make up the babassu nut shell. The following characterizations were performed: molecular (lignin, total extractives and holocellulose), elemental (C, H, N, S and O), immediate (fixed carbon, volatiles and ash), energy (higher heating value and lower heating value), physical (basic density and energy density) and thermal (thermogravimetry and differential thermal analysis), besides the morphological characterization by scanning electron microscopy. Babassu nut residues showed a high bioenergy potential, mainly due to their high energy density. The use of this biomass as a bioenergy source can be highly feasible, given their chemical and thermal characteristics, combined with a low ash content. Babassu nut shell showed a high basic density and a suitable lignin content for the sustainable production of bioenergy and charcoal, capable of replacing coal in Brazilian steel plants.

Key words: babassu, characterization, alternative biofuel, charcoal.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as principais preocupações dos países em relação à energia estão relacionadas ao uso excessivo e à dependência dos combustíveis fósseis, aos perigos das emissões e concentração de CO₂ na atmosfera e ao aquecimento global (ZHU et al., 2011). Segundo estimativas do IEA (2011) é esperado um aumento de 53% no consumo de energia no mundo até 2035, sendo que os combustíveis fósseis fornecerão a maior parte da energia utilizada. Já o consumo de energia renovável deve aumentar de 10% em 2008 para 14% em 2035 (IEA, 2011).

Isso evidencia a dependência da humanidade pelos combustíveis não renováveis e a necessidade de pesquisas científicas e desenvolvimento tecnológico, a fim de diversificar as fontes de energia e reduzir o consumo de tais combustíveis, subsidiando, assim, a consolidação de uma matriz energética mais segura e menos poluente.

Neste contexto, a biomassa vegetal tem sido considerada uma energia renovável potencial, que pode contribuir consideravelmente para a redução do consumo dos combustíveis não renováveis e conseqüentemente reduzir as emissões de gases causadores de efeito estufa (SHENG; AZEVEDO, 2005; MOGHTADERI; SHENG; WALL, 2006; SHEN; GU, 2009; KIM; EOM; WADA, 2010; PROTÁSIO et al., 2013a). O interesse no uso da biomassa como fonte alternativa de energia consiste no fato de ser um material sustentável e de regeneração contínua (POLETTTO et al., 2012). Além disso, a utilização energética de resíduos lignocelulósicos é uma alternativa viável para a sustentabilidade e evita a poluição em larga escala do solo, água e ar (PROTÁSIO et al., 2013a).

Apesar de a matriz energética mundial ser dependente, quase que exclusivamente pelos combustíveis fósseis (IEA, 2011), alguns países têm

aproveitado seu potencial agroflorestral para aumentar o uso da biomassa vegetal como fonte alternativa de energia (WRIGHT, 2006; PROTÁSIO et al., 2013a). Esse é o caso do Brasil que apresenta 44,1% da oferta interna de energia proveniente de fontes renováveis, com participação de 25,4% dos diversos produtos provenientes da biomassa (EPE, 2012).

O país é um dos poucos que apresenta um grande potencial de expansão de uso e produção de biomassa devido à grande disponibilidade de áreas de cultivo, bem como de resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria (ROUSSET et al., 2013; DIAS et al., 2012). A cana-de-açúcar com 9.616.615 ha (IBGE, 2011) e o eucalipto com 4.873.952 ha (ABRAF, 2012) são as duas principais fontes de biomassa para energia no Brasil. No entanto, há outros materiais lignocelulósicos com grande potencial de uso bioenergético, como o coco babaçu com 14.563.000 ha nativos (EMBRAPA, 1984; TEIXEIRA, 2008).

O babaçu é considerado o maior recurso oleífero nativo no mundo e ocorre naturalmente no Brasil e Colômbia (EMBRAPA, 1984) e refere-se a três distintos gêneros da família Arecaceae: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, sendo a espécie *Orbignya phalerata* Mart. a mais comum e de ampla ocorrência (TEIXEIRA, 2008). A área de ocorrência do babaçu é uma zona de transição entre as florestas úmidas da bacia amazônica (região Norte) e as terras semiáridas do Nordeste brasileiro.

As palmeiras do babaçu podem chegar até 20 m de altura com a produção de quatro cachos de frutos (drupas) por palmeira por temporada, sendo que cada cacho pode apresentar 15-25 frutos (LORENZI, 2010; TEIXEIRA, 2008). A palmeira inicia o ciclo produtivo entre sete e dez anos e termina com 35 anos, com produtividade de 2,2 até 15,6 toneladas de frutos por ha/ano (NOGUEIRA; LORA, 2003).

Quanto à disponibilidade brasileira atual de resíduo do coco babaçu, Dias et al. (2012) estimaram, com base na produção de amêndoas, 106.055

toneladas, fornecida pelo IBGE (2010) um montante anual de 1.409.016 toneladas. Por outro lado, Teixeira (2008) estimou um potencial brasileiro de 6,8 milhões de toneladas de frutos/ano, sendo o Maranhão o estado com maior potencial (92%), desde que melhorias no processo de exploração silvicultural sejam efetuadas.

O resíduo do coco babaçu (ou casca) compreende o conjunto das três camadas constituintes do fruto (epicarpo, mesocarpo e endocarpo). Essas camadas correspondem a aproximadamente 93% do total do fruto (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; DIAS et al., 2012;). Portanto, a cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de resíduos. Entretanto, apesar dessa grande oferta de resíduo lignocelulósico, a maioria dessa biomassa é descartada inadequadamente no ambiente (DIAS et al., 2012), o que pode trazer impactos negativos ao ambiente.

Diante da considerável oferta de resíduos do coco babaçu no território brasileiro e da sua importância social para as comunidades extrativistas (TEIXEIRA, 2008; PORRO; VEIGA; MOTA, 2011; DIAS et al., 2012) tornam-se fundamentais pesquisas relacionadas ao seu adequado aproveitamento, onde a análise do potencial energético dessa biomassa é uma das opções viáveis. Essa análise visa fornecer subsídio para o seu correto e mais eficiente uso, seja na produção de calor ou vapor em caldeiras, produção de carvão destinado à siderurgia, bio-óleo, gases combustíveis, etanol de segunda geração e cocção de alimentos.

Pelo exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de uso bioenergético dos resíduos do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo), especialmente considerando a combustão direta e produção de carvão vegetal, mediante a análise de suas características químicas, físicas, energéticas e térmicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local de coleta e amostragem da biomassa do coco babaçu

Foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes do coco babaçu, ou seja, o epicarpo, mesocarpo e o endocarpo. O material, aproximadamente 12 kg, foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, no estado do Tocantins, Brasil (Figura 1) e é proveniente da exploração extrativista realizada pelas comunidades locais. A biomassa apresentava umidade, em base seca, de aproximadamente 10%.

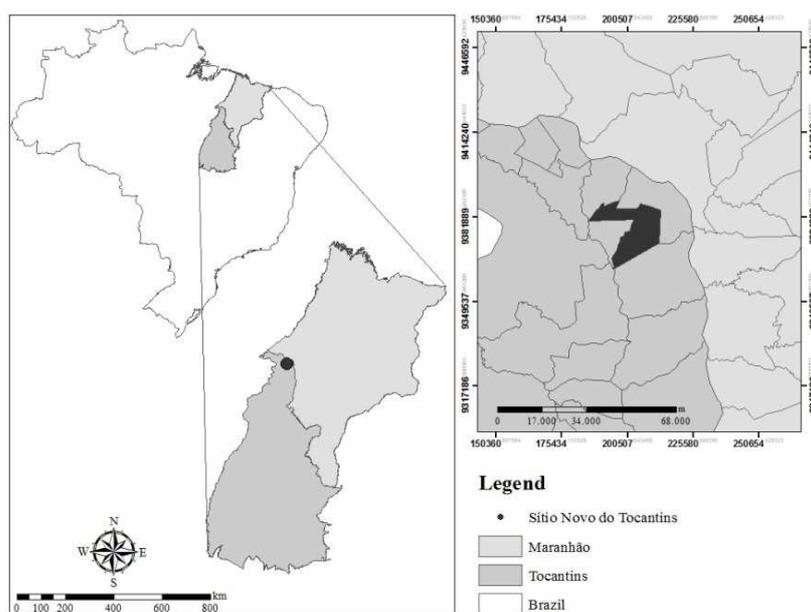


Figura 1 Local de coleta dos resíduos do coco babaçu.

O município de coleta apresenta população de 9.148 habitantes, área de 324 km², está localizado no extremo norte do Estado, no vale do Rio Tocantins,

região conhecida como “bico do papagaio” (Figura 1) e é caracterizado por apresentar densos babaçuais (IBGE, 2013).

2.2 Caracterização morfológica dos fragmentos do coco babaçu

Foi empregado o microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss e obtidas imagens por meio de elétrons secundários com ampliação de 37, 40 e 100x. A distância de trabalho (WD) considerada foi de 9, spot size de 720 e velocidade de 5,5 Kcps.

Utilizou-se um fragmento representativo da biomassa analisada do qual se retirou uma amostra de 1,5 cm de comprimento, 1,5 cm de largura e 1,0 cm de altura (volume de 2,25 cm³), para observar as distintas camadas do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo). Para evitar os efeitos de carga dentro da câmara do microscópio, a amostra foi submetida ao processo de metalização por “sputtering”, com deposição de um filme de ouro sobre a sua superfície.

Adicionalmente, foram obtidas imagens dos fragmentos do coco babaçu em escala natural, por meio de uma câmera digital, visando demonstrar as características morfológicas típicas da biomassa residual analisada.

2.3 Caracterizações químicas: molecular e elementar

Para a caracterização química, energética e térmica da biomassa analisada foi retirada uma amostra representativa do lote coletado de aproximadamente 1 kg. O material foi processado em um moinho martelo e homogeneizado, sendo posteriormente classificado em peneiras de 40, 60 e 200 mesh. Os ensaios químicos e energéticos foram realizados em quadruplicata.

A quantificação do teor de extrativos totais foi realizada utilizando-se a fração da biomassa retida entre as peneiras de 40-60 mesh, segundo a norma

NBR 14853 (ABNT, 2010a). Foi utilizado um extrator soxhlet e as amostras foram submetidas a uma sequência de toluol-etanol (2:1, 5 horas), etanol (4 horas) e água quente (2 horas).

A determinação do teor de lignina insolúvel foi realizada mediante procedimento descrito na norma NBR 7989 (ABNT, 2010b). Utilizaram-se as amostras, aproximadamente 1g, livres de extrativos e o solvente utilizado foi o ácido sulfúrico 72% mantido resfriado. O teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado por meio de espectrofotometria, tendo sido utilizada a equação descrita por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi considerado como sendo a soma das ligninas solúvel e insolúvel.

O teor de holocelulose foi obtido por diferença em relação aos demais constituintes químicos e minerais da biomassa.

A análise elementar foi realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube) para quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em relação à massa seca dos resíduos do coco babaçu. Foram utilizadas as amostras retidas entre as peneiras de 60-200 mesh, da mesma forma como utilizado por Protásio et al. (2013a). O teor de oxigênio (Equação 1) foi obtido por diferença (BECH; JENSEN; DAM-JOHANSEN, 2009; PROTÁSIO et al., 2013a). Com base nos teores dos constituintes elementares foram obtidas as relações N/C, H/C e O/C, bem como as razões molares e a fórmula empírica da biomassa.

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

Em que: *O* é o teor de oxigênio (%); *C* é o teor de carbono (%); *H* é o teor de hidrogênio (%); *N* é o teor de nitrogênio (%); *S* é o teor de enxofre (%) e *Cz* é o teor de cinzas (%).

2.4 Composição química imediata e caracterização das cinzas

Procedeu-se a análise química imediata da biomassa para a quantificação dos teores de materiais voláteis e cinzas e, por diferença, de carbono fixo, segundo as diretrizes da norma ASTM D1762-84 (ASTM, 2007).

Visando à quantificação/qualificação dos elementos químicos presentes nas cinzas utilizou-se a espectroscopia de energia dispersiva por raios-X no aparelho Quantax X Flash 5010 Bruker acoplado ao microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss. As frações das amostras retidas na peneira de 60 mesh foram montadas em dois “stubs” metalizadas no aparelho evaporador de carbono modelo Union CED 020.

Nas imagens obtidas em cada “stub” foram analisados onze pontos aleatórios, sendo posteriormente realizada a média aritmética dos valores encontrados. Para caracterizar as cinzas, os elementos químicos foram normalizados a 100% e utilizou-se a massa molecular dos óxidos (NiO, P₂O₅, F₂O₃, Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O e SiO₂) para estimar o percentual de óxido em relação ao total das cinzas.

2.5 Caracterizações física e energética

Para a determinação da densidade básica dos resíduos do coco babaçu foram retirados aleatoriamente do lote coletado 31 fragmentos. Foi utilizado o método de imersão em água, segundo as diretrizes da norma NBR 11941 (ABNT, 2003). A massa seca de cada fragmento variou de 10 a 40 gramas, sendo em média 24 gramas.

Para a obtenção do poder calorífico superior (PCS) foi utilizado um calorímetro digital da marca IKA C-200 de acordo com os procedimentos descritos na ASTM E711-87 (ASTM, 2004). As amostras para determinação do

PCS foram classificadas em peneiras de 40/60 mesh, sendo utilizadas no ensaio as frações das amostras retidas na peneira de 60 mesh, as quais foram secas em estufa a $103\pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante. O poder calorífico inferior, base seca, foi estimado utilizando-se a Equação 2.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (600 \times 9H/100) \quad (2)$$

Em que: *PCI* é o poder calorífico inferior (kcal kg^{-1}); *PCS* é o poder calorífico superior (kcal kg^{-1}) e *H* é o teor de hidrogênio (%).

As densidades energéticas foram obtidas pelo produto do PCS e PCI pela densidade básica média da casca do coco babaçu, conforme realizado por Protásio et al. (2013a) para outros materiais lignocelulósicos.

2.6 Caracterização térmica: análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (DTA) em atmosfera de nitrogênio

Para a análise termogravimétrica e análise térmica diferencial foi utilizada a fração granulométrica que passou pela peneira de 200 mesh. Para essa análise foi utilizado o equipamento DTG-60H da marca SHIMADZU.

A amostra de aproximadamente 4 mg foi submetida a um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 1.000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando um fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} . Utilizando-se a primeira derivada da curva TG (DTG), que estabelece a perda de massa em função da temperatura, foi possível identificar a taxa de perda de massa por segundo e os estágios característicos da pirólise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização morfológica dos fragmentos do coco babaçu

Os aspectos morfológicos dos fragmentos do coco babaçu analisados podem ser visualizados nas Figuras 2 e 3. Os frutos do babaçu apresentaram uma morfologia diferenciada, com aproximadamente 9 cm de comprimento e coeficiente de variação de 8,95%.

Os fragmentos do coco babaçu são formados por três camadas distintas: a) a externa fibrosa e fina (epicarpo); b) a intermediária, fibrosa com grande concentração de amido (mesocarpo), e; c) a interna, lenhosa e muito resistente (endocarpo), na qual estão inseridas as amêndoas (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; NOGUEIRA; LORA, 2003; TEIXEIRA, 2005; TEIXEIRA; CARVALHO, 2007; TEIXEIRA, 2008, DIAS et al., 2012).



Figura 2 Fragmentos do coco babaçu (a) e imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) (b).

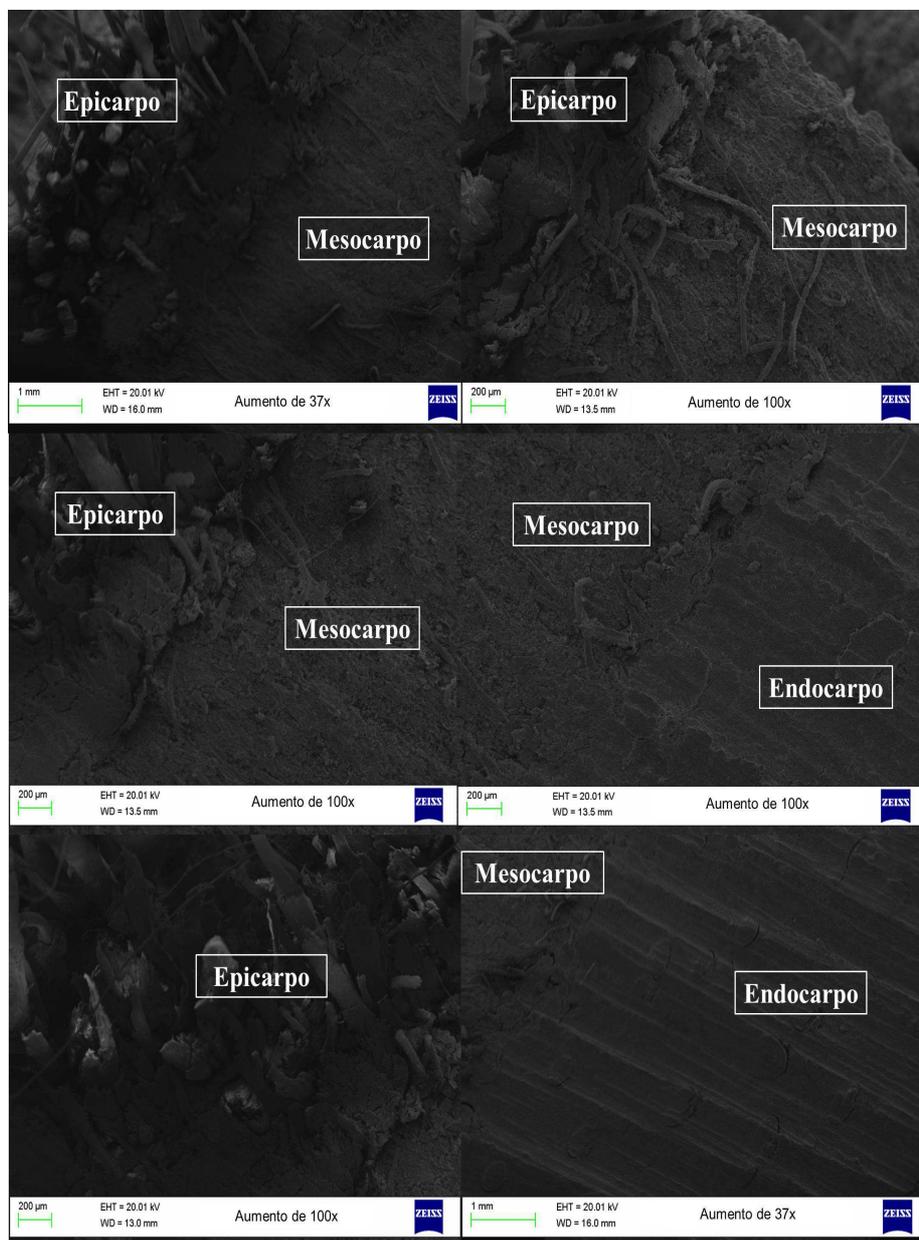


Figura 3 Imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Geralmente, 12% do fruto correspondem ao epicarpo, 23% ao mesocarpo, 58% ao endocarpo e 7% às amêndoas (EMMERICH; LUENGO, 1996). Devido aos aspectos químicos, como os teores de lignina e carbono e físicos, como a densidade, o endocarpo é o componente do fruto mais importante na produção de carvão vegetal (TEIXEIRA, 2008).

O mesocarpo, por ser constituído basicamente de amido, apresenta elevado teor de materiais voláteis, baixo teor de carbono fixo e baixo teor de carbono elementar (TEIXEIRA, 2008), o que implica em um material de baixa estabilidade térmica que pode reduzir consideravelmente o rendimento em carvão vegetal, bem como de carbono fixo.

Analisando-se as imagens obtidas (Figura 3) nota-se que o endocarpo do babaçu apresenta aspecto menos poroso, mais lignificado e mais denso, em detrimento do mesocarpo, que possui estrutura mais porosa. Desta forma, pode-se inferir que a densidade do coco babaçu deve-se, predominantemente, à presença do endocarpo e que o rendimento da carbonização será maior quanto menor for a quantidade de mesocarpo e maior a quantidade de endocarpo na casca do fruto. Além disso, espera-se que o rendimento em carbono fixo do endocarpo seja superior aos demais constituintes do fruto, justamente devido ao seu maior teor de carbono elementar (TEIXEIRA, 2008).

3.2 Caracterizações químicas: molecular e elementar

O conhecimento da composição química elementar e molecular (Figura 4) é essencial na avaliação do potencial energético de um combustível. Por meio dos teores dos elementos químicos elementares podem-se analisar os processos de conversão energética, como os cálculos relacionados ao volume de ar necessário para a combustão e a quantidade de gases gerados, bem como a

entalpia, exergia e poder calorífico do combustível (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; NOGUEIRA; LORA, 2003; BRAND, 2010).

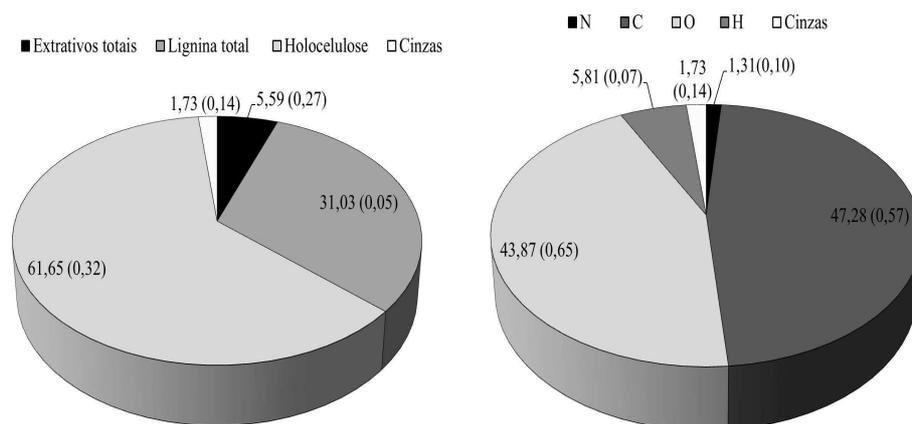


Figura 4 Composição química molecular, elemental e teor de cinzas (% em base seca) dos resíduos do coco babaçu (valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão).

Conhecendo-se os teores de nitrogênio e enxofre pode-se estimar o potencial poluidor e o impacto ambiental relacionado ao uso energético da biomassa. Sabe-se que altos teores de N e S são indesejáveis, pois contribuem pouco para o poder calorífico da biomassa vegetal, e durante a combustão completa do material esses elementos são quase que totalmente convertidos em óxidos tóxicos (NO_x e SO_x) e podem promover a formação de chuva ácida e acidificação de solos, além de corrosão nos equipamentos destinados à conversão energética (DEMIRBAS, 2004a; OBERNBERGER; BRUNNER; BARNTHALER, 2006; BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; HUANG et al., 2009; KUMAR et al., 2010).

García et al. (2012) reportaram que as emissões de SO_2 são negligenciáveis em combustíveis de biomassa. Nos resíduos analisados foram detectados apenas traços desse elemento, o que é uma grande vantagem para a

utilização energética dos resíduos do coco babaçu, especialmente para a produção de carvão vegetal, uma vez que o enxofre é um contaminante do ferro-gusa e prejudica as suas propriedades mecânicas.

Já o teor de nitrogênio da biomassa do coco babaçu foi superior ao relatado na literatura para o bagaço de cana-de-açúcar (N: 0,50%) (PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2013a) e madeira de clones de eucalipto (N: 0,07 a 0,25%) (NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012; SANTANA et al., 2012; NEVES et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013a; PROTÁSIO et al., 2013b).

Contudo, outros resíduos lignocelulósicos utilizados para a geração de energia no Brasil, como os resíduos do processamento dos grãos de café e da colheita do milho, apresentam teores de N+S iguais a 2,3% (PROTÁSIO et al., 2012a; PROTÁSIO et al., 2013a) e 2,2% (PROTÁSIO et al., 2013a), respectivamente, sendo superiores aos encontrados para a biomassa do coco babaçu em aproximadamente 72%.

As diferenças entre os percentuais de nitrogênio encontrados na literatura e os resíduos do coco babaçu podem ser explicadas pelas distintas condições do solo, pelo estresse hídrico e pelo metabolismo e fisiologia de cada espécie. A absorção de N é feita predominantemente no solo na forma de nitrato, logo, as condições edafoclimáticas locais são preponderantes no conteúdo percentual desse elemento na biomassa vegetal.

Cabe ressaltar, ainda, que o carvão mineral, amplamente utilizado no mundo nas termelétricas, apresenta teores de nitrogênio e enxofre de até 2,12% e 6,29%, respectivamente (WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008), valores muito superiores aos resíduos do coco babaçu e reforça a vantagem de uso dessa biomassa como fonte de energia. Demirbas (2001) reportou que a combustão da biomassa produz 90% menos enxofre do que o carvão mineral.

Quanto aos demais constituintes elementares a alta proporção de O, comparada ao C e H, geralmente reduz o poder calorífico do combustível,

devido à baixa exergia contida nas ligações carbono-oxigênio do que em ligações carbono-carbono ou carbono-hidrogênio, além disso, o oxigênio não é um elemento reativo (PROTÁSIO et al., 2011; BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; HUANG et al., 2009; SHENG; AZEVEDO, 2005; DEMIRBAS, 2004b). Os resultados encontrados estão em concordância aos obtidos por Protásio et al. (2013a) para bagaço de cana-de-açúcar (C: 46,8%, H: 6,3% e O: 45,3%) e resíduos da madeira de eucalipto (C: 48,2%, H: 6,4% e O: 45,0%) e demonstram que a biomassa residual do coco babaçu apresenta significativo potencial de uso bioenergético, especialmente para a combustão direta, visando à geração de calor e eletricidade.

Para a produção de carvão vegetal, a partir dos resíduos do coco babaçu que atenda as especificações das siderúrgicas, devem-se considerar os teores das biomoléculas constituintes da biomassa. A macromolécula de lignina apresenta uma matriz predominantemente aromática e tridimensional, constituída de unidades de fenilpropano e conseqüentemente possui maior estabilidade térmica do que os carboidratos da biomassa vegetal, ou seja, apresenta menor perda de massa durante a pirólise (SHARMA et al., 2004; YANG et al., 2006; GANI; NARUSE, 2007; JOHN; THOMAS, 2008; NAKAMURA; KAWAMOTO; SAKA, 2008; BURHENNE et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2012b; ZHANG et al., 2012). Yang et al. (2007) reportaram que o produto sólido proveniente da pirólise da lignina foi elevado (~46% em massa).

Além disso, a lignina apresenta correlação com o poder calorífico (DEMIRBAS, 2001; PROTÁSIO et al., 2012) e com o teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2003) em decorrência do seu maior teor de carbono e menor teor de oxigênio (ZHANG et al., 2012), bem como devido às ligações C=C que apresentam maior energia de ligação que as ligações C-C (ATKINS; JONES, 2006).

Na literatura encontram-se teores médios de lignina para a madeira de clones de eucalipto nas idades de 34, 42, 68 e 90 meses de: 29,6%, 31,4%, 29,8% e 30,0% e; holocelulose de: 66,7%, 64,2%, 66,7% e 65,47%, respectivamente (NEVES et al., 2011; PEREIRA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b; SANTANA et al., 2012).

Apesar da similaridade do teor de lignina total na madeira de eucalipto, reportada na literatura com a biomassa de babaçu analisada, a qualidade da lignina difere consideravelmente entre as angiospermas eudicotiledôneas e monocotiledôneas, sendo que o babaçu se encontra classificado no segundo grupo. A lignina de folhosas apresenta maiores quantidades da unidade precursora siringil (álcool *trans*-sinapílico) do que guaiacil (álcool *trans*-coniferílico) em proporção variável (DEL RÍO et al., 2005; NUNES et al., 2010). Já a lignina de angiospermas monocotiledôneas é composta pelas unidades siringil, guaiacil e cumaril (álcool *trans*-p-cumárico), sendo que a unidade siringil se apresenta em menores quantidades (ZHANG et al., 2012).

A diferença básica entre os tipos de lignina encontra-se na quantidade de grupos metoxila e a quantidade de ligações C-C no anel aromático. A ausência de grupos metoxila na estrutura da lignina cumarila (formada pelo álcool *trans*-p-cumárico) possibilita maior condensação da lignina, devido ao aumento das ligações C-C com outra unidade cumarila. Desta forma, espera-se que os resíduos do coco babaçu possibilitem maior rendimento e qualidade do carvão vegetal comparativamente à madeira de eucalipto, amplamente cultivada no Brasil para essa finalidade.

Com base na composição química elementar da biomassa analisada (Figura 4) determinaram-se as relações N/C (0,03), H/C (0,12) e O/C (0,93), bem como a fórmula empírica dos resíduos do coco babaçu analisados: $\text{CH}_{1,48}\text{O}_{0,70}\text{N}_{0,02}$. Quanto menores as relações O/C e N/C melhores serão as propriedades térmicas dos combustíveis.

Já a maior relação H/C pode corresponder à presença de maior quantidade de compostos alifáticos (CAO et al., 2011), em detrimento de compostos aromáticos (como extrativos ou lignina). Isso pode promover decréscimo do poder calorífico do combustível de biomassa, bem como diminuir o rendimento da carbonização. Protásio et al. (2013b) encontraram relação H/C de 0,13 para madeira de clones de eucalipto aos 42 meses de idade, ou seja, superior à encontrada para a biomassa do coco babaçu (0,12), correspondendo a uma diferença de 8,3%. Esse resultado reforça a discussão anterior sobre as diferenças qualitativas da lignina dos resíduos do babaçu.

Os extrativos são um grupo de substâncias heterogêneas (TELMO; LOUSADA, 2011) e o conteúdo na biomassa é um aspecto importante na produção de bioenergia (VARGAS-MORENO et al., 2012), pois são compostos altamente inflamáveis (POLETTTO et al., 2012), de baixa massa molecular, baixa energia de ativação (GUO et al., 2010) e estão relacionados a mecanismos de defesa da planta.

Guo et al. (2010) afirmaram que os extrativos decompõem-se a baixas temperaturas (150-600°C) e diminuem a energia de ativação da pirólise ou combustão. Desta forma pode-se presumir que a presença de extrativos na biomassa pode ser fundamental nas reações iniciais da combustão, bem como da pirólise. Diante do exposto, espera-se que os extrativos possam promover aumento no poder calorífico da biomassa (TELMO; LOUSADA, 2011).

Para os resíduos do processamento dos grãos de café, Protásio et al. (2013a) reportaram teor médio de extrativos totais de 8,6% e Protásio et al. (2013c), trabalhando com a pirólise de um material similar, atribuíram o elevado teor de extrativos à maior degradação do material em temperaturas mais baixas, devido à sua maior volatilidade e inflamabilidade.

Já para a madeira de clones de eucalipto nas idades de 34, 42, 68 e 90 meses, alguns autores reportaram teores médios de extrativos totais de: 3,10%,

4,16%, 3,28%, 4,33%, respectivamente (NEVES et al., 2011; PEREIRA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b; SANTANA et al., 2012), sendo inferiores ao observado para a biomassa do coco babaçu. Logo, visando à queima desse resíduo em caldeiras, gaseificadores ou outros mecanismos de conversão energética, a presença dos extrativos no coco babaçu pode facilitar a ignição da biomassa em decorrência da diminuição da energia de ativação da combustão.

3.3 Composição química imediata

O conhecimento da composição química imediata (carbono fixo, materiais voláteis e cinzas) é imprescindível para estimar o grau de combustão da biomassa, especialmente se o combustível for destinado à geração de calor, vapor ou eletricidade, bem como para a cocção de alimentos (Figura 5).

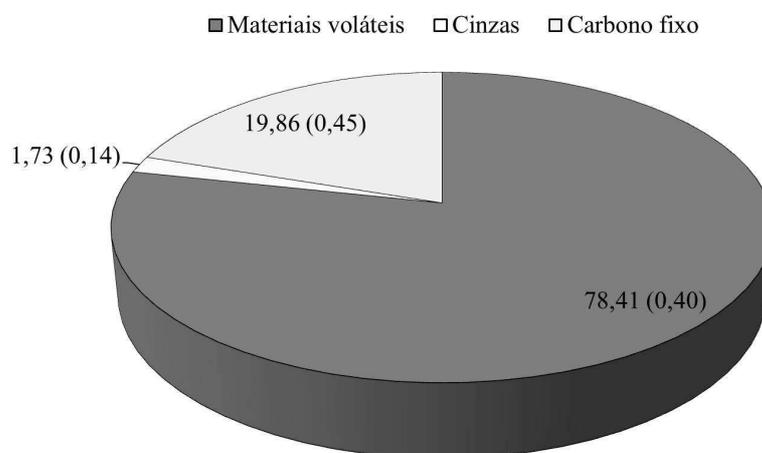


Figura 5 Composição química imediata (% em base seca) dos resíduos do coco babaçu (valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão).

Os materiais voláteis dos combustíveis de biomassa são uma complexa mistura de gases e líquidos, oriundos da decomposição térmica dos componentes

químicos moleculares, e usualmente consistem de H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄ e alcatrões, que são uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012) e promovem uma fácil e rápida combustão da biomassa (WERTHER et al., 2000).

Quando a biomassa é submetida a elevadas temperaturas ocorre a volatilização desses constituintes que se misturam com o oxigênio do ar promovendo as reações de combustão homogênea (BRAND, 2010; NOGUEIRA; LORA, 2003). Essas reações são importantes nas etapas iniciais da pirólise e da combustão, especialmente a ignição. O conhecimento do teor de materiais voláteis é essencial para o planejamento das fornalhas e das quantidades de ar necessário para o bom fluxo dos gases e a combustão adequada da biomassa nos sistemas de conversão energética (GARCÍA et al., 2013).

Protásio et al. (2013a) encontraram teores de materiais voláteis variando de 68,3% para a casca de arroz a 86,7% para maravalhas de pinus. Os autores atribuíram essas diferenças à composição química molecular das biomassas e observaram que esses combustíveis apresentaram o menor (16,18 MJ kg⁻¹) e o maior (20,37 MJ kg⁻¹) poder calorífico superior. Desta forma, tem sido demonstrada na literatura a influência positiva dos materiais voláteis no poder calorífico e na reatividade da biomassa (SHENG; AZEVEDO, 2005; AKKAYA, 2009; GARCÍA et al., 2013). Geralmente, os teores de materiais voláteis nos combustíveis de biomassa encontram-se aproximadamente entre 70% a 87% (GARCÍA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2012a; PROTÁSIO et al., 2013a; PROTÁSIO et al., 2013c), ou seja, em concordância com os resultados encontrados.

Já o carbono fixo indica a fração da matéria orgânica não volátil, mas pode conter oxigênio e hidrogênio (PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2007). Logo, quanto maior o teor de carbono fixo, mais lenta será a combustão

da biomassa dentro dos aparelhos destinados à conversão energética, como fogões ou caldeiras, e mais resistente termicamente será a biomassa (PROTÁSIO et al., 2013c). Protásio et al. (2013a) encontraram valores de carbono fixo para resíduos lignocelulósicos brasileiros provenientes da madeira de eucalipto, da madeira de pinus e do bagaço de cana-de-açúcar, inferiores ao observado para a biomassa do coco babaçu e iguais a 14%, 13% e 13,1%, respectivamente. Esse resultado pode ser atribuído à qualidade e à quantidade da lignina dos resíduos do babaçu, uma vez que essa macromolécula apresenta relação com o teor de carbono fixo da biomassa vegetal (DEMIRBAS, 2003).

Sendo assim, a queima mais lenta dos resíduos do coco babaçu pode ser vantajosa para o cozimento de alimentos, uma vez que os aparelhos de queima (fogões), amplamente utilizados nas regiões Norte e Nordeste do Brasil pelas comunidades rurais, têm baixa eficiência no uso do calor produzido pelas reações de oxidação da biomassa, devido à falta de tecnologia para aperfeiçoar e melhorar o desempenho dos fogões (KIMEMIA; ANNEGARN, 2011). Sabe-se que no Brasil cerca de 11,0% da biomassa produzida é destinada ao consumo residencial (EPE, 2012).

Quanto ao teor de cinzas presente nos combustíveis, altas quantidades são indesejáveis para o uso direto da biomassa na geração de energia, bem como para a produção de carvão vegetal, pois os minerais não participam das reações de oxidação do combustível. As cinzas reduzem o poder calorífico e a exergia, diminuem a transferência de calor e a inflamabilidade do combustível, além de aumentar a corrosão dos equipamentos e ocasionar perdas de energia pelo aquecimento dos óxidos minerais (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; AKKAYA, 2009; TAN; LAGERKVIST, 2011; BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013).

Alguns resíduos lignocelulósicos brasileiros, tidos como potenciais para a geração de bioenergia, apresentam teor de cinzas superiores ao encontrado para a biomassa residual do coco babaçu, como os resíduos do processamento

dos grãos de café (4,9%), da colheita do milho (6,8%), a casca de arroz (16,8%) (PROTÁSIO et al., 2013a) e o bagaço de cana-de-açúcar (11,3%) (BRAGATO et al., 2012). O carvão mineral tido como combustível essencial na matriz energética de vários países apresenta teores de cinzas elevados de 8,1% a 21,4% (WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008; BRAGATO et al., 2012).

Com base nesses resultados torna-se evidente o potencial de uso bioenergético do coco babaçu; além disso, com base na caracterização dos óxidos minerais presentes nas cinzas (Tabela 1) podem-se obter novos produtos ou estimar o grau de incrustações nos equipamentos.

Werther et al. (2000) reportam que o maior problema relacionado à combustão de resíduos agrícolas é o baixo ponto de fusão das cinzas, especialmente pela presença de K_2O . Segundo Stern e Gerber (2004) o potássio e o cálcio definem a temperatura de fusão das cinzas, sendo que quanto menor a relação K_2O/CaO maior será o ponto de fusão das cinzas. Geralmente, a relação K_2O/CaO varia de 0,2 a 0,8 para cinzas de madeira (STERN; GERBER, 2004), ou seja, superior ao encontrado para os resíduos do coco babaçu analisados (2,12). Contudo, cabe salientar que a biomassa de babaçu analisada apresentou baixo teor de cinzas comparativamente a vários resíduos agrícolas reportados na literatura e ao carvão mineral, conforme discutido anteriormente.

Tabela 1 Estimativas dos óxidos presentes nas cinzas nos resíduos do coco babaçu (% em massa seca)

| K_2O | SiO_2 | Al_2O_3 | Cr_2O_3 | CaO | P_2O_5 | Fe_2O_3 | MgO | NiO | Total |
|--------|---------|-----------|-----------|-------|----------|-----------|-------|-------|-------|
| 0,36 | 0,33 | 0,27 | 0,18 | 0,17 | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,01 | 1,73 |

3.4 Caracterizações física e energética

O poder calorífico superior e inferior, as densidades energéticas e a densidade básica dos resíduos do coco babaçu encontram-se na Tabela 2, bem

como alguns resultados das principais biomassas vegetais utilizadas para fins energéticos no Brasil.

Tabela 2 Densidade básica (DB), poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI), densidades energéticas base PCS (DE_{PCS}) e base PCI (DE_{PCI}) da casca do coco babaçu e de algumas biomassas brasileiras

| | Resíduos do coco babaçu ^a | Bagaço de cana-de-açúcar ^b | Resíduos do processamento dos grãos de café ^b | Madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> spp. (42 meses) ^c |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| DB (kg m^{-3}) | 1.273 ^{(81)*} | 104 | 249 | 521 |
| PCS (MJ kg^{-1}) | 18,47 ^(0,10) | 18,89 | 19,29 | 19,16 |
| DE_{PCS} (GJ m^{-3}) | 23,51 ^(0,13) | 1,96 | 4,80 | 9,99 |
| PCI (MJ kg^{-1}) | 17,16 ^(0,09) | 17,32 | 17,71 | 17,74 ^{**} |
| DE_{PCI} (GJ m^{-3}) | 21,84 ^(0,12) | 1,80 | 4,41 | 9,25 ^{**} |

^a: observados neste trabalho; ^b: valores obtidos por Protásio et al. (2013a); ^c: valores médios obtidos por Protásio et al. (2013b). *Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão; **: valores médios calculados com base nas informações retiradas de Protásio et al. (2013b) e mesma metodologia deste trabalho.

O uso do poder calorífico inferior nesses cálculos é importante porque não inclui o calor latente de condensação da água presente nos produtos de combustão, ou seja, é a quantidade real de energia produzida pela combustão completa do material. Já o poder calorífico superior é importante para efetuar comparações entre diferentes biomassas (PROTÁSIO et al., 2013a) e representa a máxima quantidade de energia que pode ser liberada pelo combustível (NOGUEIRA; LORA, 2003; FRIEDL et al., 2005; BRAND, 2010).

Observa-se a similaridade do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior da casca do coco babaçu com outras biomassas utilizadas no Brasil como fonte de bioenergia. Possivelmente, devido às semelhanças na composição química, principalmente os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio desses combustíveis, conforme discutido anteriormente.

Contudo, a superioridade da densidade básica da casca do coco babaçu é uma grande vantagem, pois maximiza as densidades energéticas (base PCS ou

PCI), ou seja, a biomassa analisada apresenta mais energia estocada por unidade de volume comparativamente ao bagaço de cana-de-açúcar, resíduos do processamento dos grãos de café e madeira de clones de *Eucalyptus* spp. (PROTÁSIO et al., 2013a; PROTÁSIO et al., 2013b). Logo, espera-se maior eficiência e viabilidade econômica no transporte do coco babaçu, caso essa biomassa necessite ser utilizada fora das regiões produtoras para a geração de calor ou eletricidade, bem como para a produção de carvão vegetal.

Neste sentido, analisando-se as informações da literatura a respeito da madeira de eucalipto (PROTÁSIO et al., 2013b) que é amplamente utilizada no Brasil para a produção de carvão vegetal de uso siderúrgico, pode-se constatar que a casca do coco babaçu certamente irá fornecer carvão vegetal de alta densidade aparente e de maior resistência mecânica, passível de ser utilizado na siderurgia como substituto direto do coque metalúrgico, pois resolve dois fatores restritivos do uso do carvão de madeira: baixa densidade e baixa resistência à compressão, conforme observado por Emmerich e Luengo (1996). Sabe-se que quanto maior a densidade da biomassa vegetal, maior será a densidade e a resistência do carvão nos altos fornos siderúrgicos.

3.5 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial da casca do coco babaçu: atmosfera de nitrogênio

A biomassa vegetal reage em três estágios distintos durante a pirólise, conforme pode ser constatado na Figura 6. Ocorrem algumas reações exotérmicas e endotérmicas com a liberação de CO, CO₂, CH₄, H₂ e alguns compostos orgânicos de baixa massa molecular (C_nH_m) decorrentes da decomposição dos principais constituintes da biomassa vegetal: celulose, hemiceluloses e lignina (YANG et al., 2007; CHEUNG et al., 2011; AMUTIO et al., 2012; ABNISA et al., 2013), sendo que a pirólise é um processo predominantemente endotérmico (CHEUNG et al., 2011).

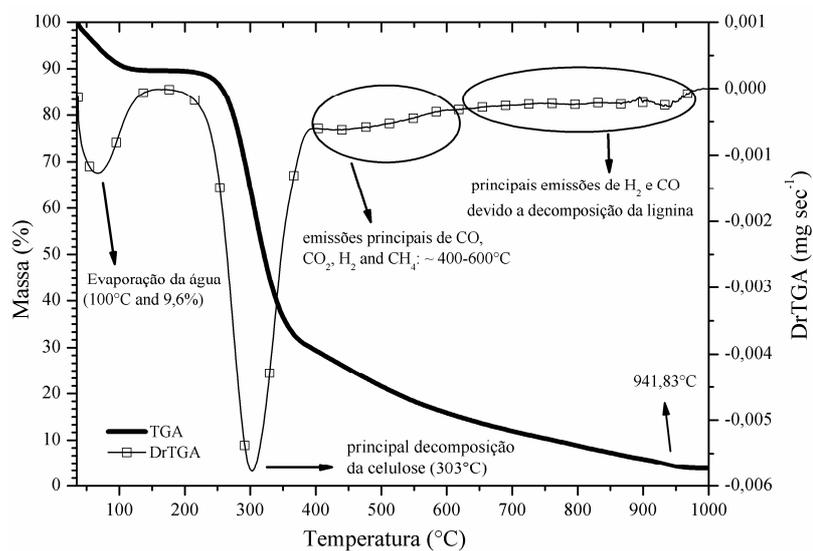


Figura 6 Perda de massa em função da temperatura (curva TGA) dos resíduos do coco babaçu sob fluxo contínuo de nitrogênio.

As reações exotérmicas envolvem o craqueamento da biomassa em pequenas frações durante o estágio inicial da pirólise a baixas temperaturas. À medida que a temperatura aumenta alguns produtos primários são degradados e originam produtos secundários e caracterizam reações endotérmicas (CHEUNG et al., 2011; ABNISA et al., 2013), conforme pode ser visualizado na Figura 7.

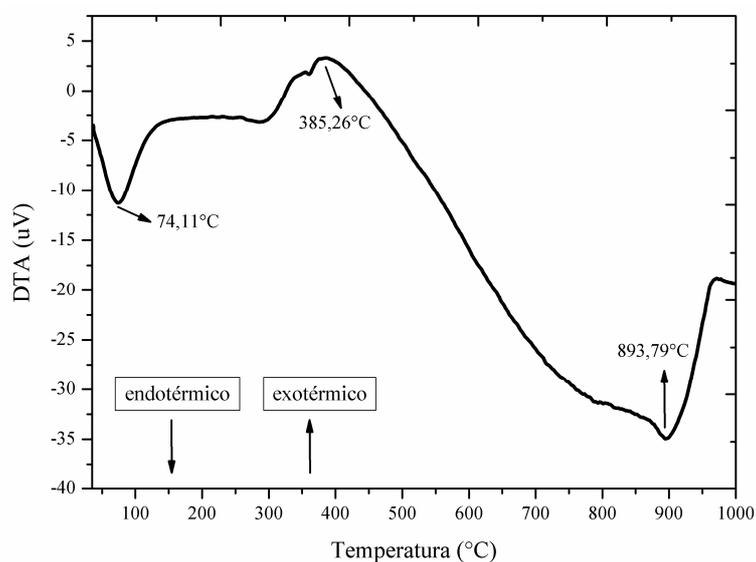


Figura 7 Análise térmica diferencial (DTA) dos resíduos do coco babaçu sob fluxo contínuo de nitrogênio.

No estágio I ocorre a evaporação da água da biomassa (secagem) e no segundo estágio a massa decresce rapidamente em função da volatilização da celulose e hemiceluloses (holocelulose) e, em seguida, durante o terceiro estágio a massa decresce de forma menos intensa devido principalmente à decomposição térmica da lignina e dos seus produtos.

As hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 220°C e 315°C, a celulose entre 275°C e 350°C, a lignina entre 150°C e 900°C e os extrativos entre 150°C e 600°C (KIM et al., 2006; GANI; NARUSE, 2007; YANG et al., 2007; GUO et al., 2010; POLETTO et al., 2012).

Entre 200-400°C ocorre a formação de hidrocarbonetos orgânicos de baixa massa molecular (C_2H_6 e C_2H_4) e uma mistura de ácidos, aldeídos ($C=O$), alcanos ($C-C$) e éteres ($C-O-C$) (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012) resultante, principalmente, da decomposição da holocelulose.

Apesar de a lignina iniciar a perda de massa a temperaturas mais baixas, a sua taxa de perda é muito inferior aos demais componentes químicos da

biomassa vegetal (BURHENNE et al., 2013). Além disso, a decomposição dos constituintes químicos da biomassa não ocorre separadamente, mas alguns compostos são produzidos majoritariamente pela quebra de determinada molécula da biomassa (YANG et al., 2007).

Observa-se para a pirólise do coco babaçu uma perda de massa inicial (estágio I), correspondente à evaporação da água de 9,6%, seguida de uma intensa perda de massa (aproximadamente 60,2%) atribuída principalmente à holocelulose (estágio II). As temperaturas *onset* e *endset* desse estágio foram de 280°C e 342°C, respectivamente. O pico de máxima perda de massa encontrado foi em 303°C e inferior ao relatado por Poletto et al. (2012) e Protásio et al. (2013c) de 364°C e 354°C, respectivamente, para madeiras de eucalipto.

A presença de extrativos (componentes de baixa massa molecular) nos resíduos do coco babaçu (Figura 4) em quantidades superiores à madeira de eucalipto pode promover a inflamabilidade da biomassa a temperaturas mais baixas em decorrência de sua maior volatilidade e, assim, acelerar o processo de degradação térmica, bem como a presença de um índice menor de celulose cristalina (GRØNLI; VÁRHEGYI; DI BLASI, 2002; SHEBANI; VAN REENEN; MEINCKEN, 2008; GUO et al., 2010; POLETTO et al., 2012).

Além disso, o amido presente no mesocarpo, aproximadamente 70% (NOGUEIRA; LORA, 2003), também pode ter colaborado para a degradação da biomassa do coco babaçu a temperaturas mais baixas. Teixeira (2008) encontrou alto teor de material volátil para mesocarpo do coco babaçu (~95%) e afirmou que esse componente do fruto confere uma queima bastante rápida e com baixo rendimento da carbonização, em detrimento do endocarpo que apresentou menores emissões de materiais voláteis (83,40%) e maior teor de carbono fixo (15,16%), sendo um material mais adequado para queima e carbonização, em relação aos demais constituintes do fruto.

Isso justificaria o menor valor encontrado para a temperatura de máxima perda de massa da biomassa do coco babaçu, comparativamente às madeiras de eucalipto encontradas na literatura (POLETTTO et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013c), pois o mesocarpo apresenta participação relevante no coco babaçu (Figuras 2 e 3).

Já o terceiro estágio de degradação térmica, principalmente devido à decomposição da lignina e dos gases formados durante a pirólise, apresentou perda de massa de 25,3%, resultando, assim, em uma perda de massa total a 1000°C de 95,1%. As temperaturas *onset* e *endset* desse estágio foram de 417°C e 703°C, respectivamente, e demonstram a elevada estabilidade térmica da lignina presente principalmente no endocarpo, pois a perda de massa do estágio III foi inferior em aproximadamente 138% em relação ao estágio II. Observa-se ainda na Figura 6 um pequeno pico de perda de massa a 941.83°C, caracterizado por uma reação endotérmica (Figura 7). Esse resultado pode ser atribuído à degradação da lignina e corrobora com a discussão anterior (item 3.2) sobre a qualidade diferenciada da lignina da casca do coco babaçu.

Considerando a faixa de carbonização da madeira mais utilizada no Brasil (400-500°C), a perda de massa total acumulada, observada no ensaio termogravimétrico para a casca do coco babaçu foi de aproximadamente 77%. Já para clones de *Eucalyptus*, Santos et al. (2012) observaram perda de massa total nessa faixa de temperatura de 85%, ou seja, superior em 10,4% ao resultado deste trabalho. De forma semelhante, Protásio et al. (2013c) observaram perda de massa total de 82% até a temperatura de 500°C para a serragem de eucalipto. Isso elucidou o potencial de carbonização da casca do coco babaçu considerando-se a qualidade e o rendimento do carvão vegetal, que aliado à alta densidade dessa biomassa certamente irá proporcionar um carvão vegetal que atenda às especificações dos altos fornos das siderúrgicas.

Quanto aos gases formados durante a pirólise, o CO_2 apresenta pico máximo de liberação entre 450°C – 500°C e decresce substancialmente com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto a concentração de CO aumenta (AMUTIO et al., 2012). Isso ocorre porque o CO_2 é produzido principalmente pela liberação de carboxilas (R-COOH) presentes nas hemiceluloses que, por sua vez apresentam decomposição térmica a temperaturas mais baixas (AMUTIO et al., 2012; YANG et al., 2007; KIM et al., 2006).

Já a molécula de celulose é a principal responsável pela formação de CO durante a pirólise, pois apresenta maior quantidade de grupos carbonila. O pico máximo de formação do monóxido de carbono é em torno de 450°C (YANG et al., 2007).

A liberação de H_2 inicia-se a temperaturas superiores a 400°C com volatilização mais acentuada a partir de 600°C (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012), sendo a lignina o principal composto químico responsável pela formação desse gás combustível durante a pirólise (YANG et al., 2007). Isso justificaria a presença de perda de massa na faixa compreendida entre 864°C a 1000°C . Já a produção de CH_4 ocorre expressivamente entre as temperaturas de 500 - 600°C e, assim como a produção de H_2 , pode ser relacionado aos anéis aromáticos da lignina e aos grupos funcionais O-CH_3 (YANG et al., 2007).

Desta forma, a perda de massa ($\sim 14\%$) situada na faixa de 400°C a 600°C pode estar relacionada à volatilização de CO , CO_2 , CH_4 e H_2 oriundos da pirólise, bem como de outros hidrocarbonetos de menor peso molecular (C_2H_6 e C_2H_4 , por exemplo).

4 CONCLUSÕES

Os resíduos do coco babaçu apresentaram significativo potencial energético principalmente devido à sua elevada densidade energética, comparativamente a várias biomassas comumente utilizadas no Brasil para a geração de energia.

Os resultados encontrados demonstram que o uso da casca do babaçu como fonte de bioenergia, seja na produção direta de calor ou eletricidade, pode ser altamente viável, haja vista as suas características químicas e térmicas aliadas a um baixo teor de cinzas.

A casca do coco babaçu apresentou alta densidade básica e teor de lignina satisfatório para a produção sustentável de bioenergia e carvão vegetal, passível de substituir tecnicamente o coque nas siderúrgicas brasileiras. Isso poderá contribuir decisivamente no desenvolvimento econômico das comunidades extrativistas, que sobrevivem da coleta do coco babaçu, por meio da comercialização de um produto de maior valor agregado.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus sinceros agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Fapemig (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo auxílio financeiro, principalmente pela concessão de bolsas de estudo de mestrado e doutorado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNISA, F.; ARAMI-NIYA, A.; WAN DAUD, W. M. A.; SAHU, J. N. Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. **Bioenergy Research**, v. 6, n.2, p. 830-840, 2013.

AKKAYA, A. V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 2, p. 165–170, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM.E711-87: **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter**. Philadelphia: ASTM International, 2004. 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM.D 1762- 84: **standard test method for chemical analysis of wood charcoal**. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.

AMUTIO, M; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, p. 23– 31, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012: ano base 2011**. Brasília, DF: ABRAF, 2012. 145 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: 2003. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14853**: madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010a. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7989**: pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010b. 6p.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionado a vida moderna e o meio ambiente. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

BECH, N.; JENSEN, P. A.; DAM-JOHANSEN, K. Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 534 – 537, 2009.

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. **Applied Energy**, London, GB, v. 85, n. 8, p. 776-785, 2008.

BRAGATO, M.; JOSHI, K.; CARLSON, J. B.; TENÓRIO, J. A. S.; LEVENDIS, Y. A. Combustion of coal, bagasse and blends thereof: Part II: Speciation of PAH emissions. **Fuel**, v. 96, p. 51–58, 2012.

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

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.10, p. 177–184, 2013.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; CARRILLO-PARRA, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R. G.; CORRAL-RIVAS, J. J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxylla* Humb. & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.169– 174, 2013.

CAO J-P; XIAO X-B; ZHANG S-Y; ZHAO X-Y; SATO K; OGAWA Y; WEI X-Y; TAKARADA T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. **Bioresource Technology**, v. 102, n.2, p. 2009–2015, 2011.

CHEUNG, KWOK-YUEN; LEE, KING-LUNG; LAM, KA-LEUNG; CHAN, TSZ-YING; LEE, CHI-WUI; HUI, CHI-WAI. Operation strategy for multi-stage pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n.1, p. 165-182, 2011.

DEL RÍO, J. C. D.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTINEZ, A. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.74, n.1-2, p.110–115, 2005.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion Management**, v. 42, n. 11, p.1357-1378, 2001.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, v.44, n.9, p.1481–1486, 2003.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004a.

DEMIRBAS, A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.72, p.215–219, 2004b.

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2012**: ano base 2011. Rio de Janeiro: EPE, 2012. 282p.

FRIEDL, A.; PADOUVAS, E.; ROTTER, H.; VARMUZA, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, v. 544, n. 1-2, p. 191–198, 2005.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n.1, p. 249-258, 2012.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p.1–4, 2013.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley Interprice, 1971. p. 241-298.

GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 41, n.17, p. 4201–4208, 2002.

GUO, X.; WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; LUO, Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, v.29, n. 6, p.1793–1797, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**. 2010. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/extveg/default.asp?t=2&z=t&o=18&u1=1&u2=1&u3=1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. **Produção agrícola municipal**. 2011. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/agric/default.asp?t=4&z=t&o=11&u1=1&u2=1&u3=1&u4=1&u5=1&u6=1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA -IBGE. Cidades. **Sítio Novo do Tocantins**. 2013. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acesso em: 16 maio 2013.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **International energy outlook**. U.S. Energy Information Administration: Washington, 2011. 292p.

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

KIM, H.-S.; KIM, S.; KIM, H.-J.; YANG, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, n.1-2, p.181–188, 2006.

KIM, U.-J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n.5, p.778–781, 2010.

KIMEMIA; D.; ANNEGARN, H. An urban biomass energy economy in Johannesburg, South Africa. **Energy for Sustainable Development**, v.15, n.4, p.382–387, 2011.

KUMAR, R.; PANDEY, K. K; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, v. 21, n. 4, p.514 – 516, 2010.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. 5 ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2010. 352p.

MOGHTADERI, B.; SHENG, C.; WALL, T. F. An overview of the Australian biomass resources and utilization technologies. **Bioresources**, v.1, n.1, 93-115, 2006.

NAKAMURA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.81, n.2, p.173–182, 2008.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319 – 330, 2011.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SOUSA, L. C.; VIEIRA, C. M. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 56, n. 2, p.139-148, 2013.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

NUNES, C. A.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; COLODETTE, J. L.; GOUVEIA, A. F. G. Determination of *Eucalyptus* spp lignin S/G ratio: A comparison between methods. **Bioresource Technology**, v.101, n.11, p. 4056–4061, 2010.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S.A.; GHOSAL, G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1710–1719, 2007.

PEREIRA, B. L. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, L. C.; VITAL, B. R. Quality of wood and charcoal from eucalyptus clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148 - 153, 2012.

PORRO, N.; VEIGA, I.; MOTA, D. Traditional communities in the Brazilian Amazon and the emergence of new political identities: the struggle of the *quebradeiras de coco babaçu* – babassu breaker woman. **Jornal of Cultural Geography**, v. 28, n. 1, p.123-146, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 11, p.1252-1258, 2012a.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 317-326, 2012b.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185, 2013a.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 97, 2013b.

PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; MENDES, R. F.; TRUGILHO, P. F. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 37, n. 3, p. 221-228, 2013c.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012.

ROUSSET, P.; AGUIAR, C.; VOLLE, G.; ANACLETO, J.; SOUZA, M. Torrefaction of babassu: a potential de utilization pathway. **Bioresources**, v. 8, n.1, p. 358-370, 2013.

SANTANA, W. M. S.; CALEGARIO, N.; ARANTES, M. D. C.; TRUGILHO, P. F. Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal *Eucalyptus*. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2012.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN1, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n.11-12, p. 1469-82, 2004.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, n. 1-2, p. 43– 50, 2008.

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

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

STERN, W. B.; GERBER, Y. Potassium – calcium glass□: new data and experiments. **Archaeometry**, v.46, n.1, p. 137–156, 2004.

TAN, Z.; LAGERKVIST, A. Phosphorous recovery from the biomass ash: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3588-3602, 2011.

TEIXEIRA, M. A. Heat and power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n.13-14, p.2068–2074, 2005.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857 – 864, 2008.

TEIXEIRA, M. A.; CARVALHO, M. G. Regulatory mechanism for biomass renewable energy in Brazil, a case study of the Brazilian Babassu oil extraction industry. **Energy**, v.32, n.6, p. 999–1005, 2007.

TELMO, C.; LOUSADA, J. Heating values of wood pellets from different species. **Biomass and Bioenergy**, v.35, n.7, p. 2634-2639, 2011.

VARGAS-MORENO, J. M.; CALLEJÓN-FERRE, A. J.; PÉREZ-ALONSO, J.; VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n.5, p. 3065– 3083, 2012.

WARD, C. R.; ZHONGSHENG, L.; GURBA, L. W. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, p.157–165, 2008.

WERTHER, J.; SAENGER, M.; HARTGE, E.-U.; OGADA, T.; SIAGI, Z. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 26, n.1, p. 1–27, 2000.

WRIGHT, L. Worldwide commercial development of bioenergy with a focus on energy crop-based projects. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n.8-9, p.706-714, 2006.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.98, p. 65–71, 2012.

ZHU, X.; LI, X.; YAO, Q.; CHEN, Y. Challenges and models in supporting logistics system design for dedicated-biomass-based bioenergy industry. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1344-1351, 2011.

**ARTIGO 2 Balanço de massa e energia na carbonização da casca do coco
babaçu em função da temperatura**

**Mass and energy balance in the carbonization of babassu nut shell in
function of temperature**

Artigo submetido à revista Pesquisa Agropecuária Brasileira (PAB)

Thiago de Paula Protásio¹, Paulo Fernando Trugilho¹, Alfredo Napoli², Allan
Motta Couto¹ e Marcela Gomes da Silva³

⁽¹⁾Universidade Federal de Lavras/UFLA, Departamento de Ciências Florestais/DCF, Cx. P. 3037, CEP: 37200-000, Lavras – MG – Brasil – depaulaprotasio@gmail.com, trugilho@dcf.ufla.br, allan_floresta@yahoo.com.br

⁽²⁾Centre de Coopération Internationale En Recherche Agronomique pour le Développement/CIRAD, Département “PERSYST” Performance des Systèmes de production et de transformation tropicaux – TA B-40/16 73 – Rue Jean-François Breton 34398 – Montpellier, France –alfredo.napoli@cirad.fr

⁽³⁾Universidade Federal Rural da Amazônia/UFRA, Av. Tancredo Neves, n°2501, Cx. P. 917, CEP: 66077-530, Terra Firme, Belém – PA – Brasil

RESUMO

Atualmente, os plantios florestais não são capazes de atender a demanda por carvão vegetal das siderúrgicas. Por isso são necessárias pesquisas relacionadas à avaliação de materiais lignocelulósicos alternativos que possam ser utilizados para essa finalidade. O objetivo deste trabalho foi avaliar os rendimentos da carbonização da casca do coco babaçu em função da temperatura final, bem como as perdas energéticas envolvidas nesse processo. Foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes do coco babaçu, ou seja, o epicarpo, mesocarpo e o endocarpo. O material foi carbonizado considerando as temperaturas finais de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, sendo avaliados os rendimentos em carvão vegetal, líquido pirolenhoso, gases não condensáveis, carbono fixo e os rendimentos energéticos. O uso da casca do babaçu pode ser altamente viável para a produção de carvão vegetal. O rendimento em carvão e os rendimentos energéticos diminuíram de forma mais acentuada em temperaturas mais baixas, com tendência de estabilização em temperaturas mais elevadas. Já os rendimentos em carbono fixo e líquido pirolenhoso não foram afetados pela temperatura final de carbonização.

Termos para indexação: carvão vegetal, siderurgia, biomassa alternativa.

ABSTRACT

Currently, forest plantations are not able to meet the demand for charcoal from iron industries. Therefore, research related to the evaluation of alternative lignocellulosic materials which may be used for this purpose is necessary. The objective of this study was to evaluate the carbonization yield of the babassu nut shell in function of the final temperature, as well as the energy losses involved in this process. The three layers constituting the babassu nut were used together, e.g. epicarp, mesocarp and endocarp. The material was carbonized, considering the following final temperatures: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C and 850°C, and the yields in charcoal, pyroligneous liquid, non-condensable gases and fixed carbon were evaluated, as well as energy yields. The use of babassu shell can be highly feasible for charcoal production. Charcoal and energy yields decreased more sharply at lower temperatures, with a tendency to stabilize at higher temperatures. On the other hand, yields in fixed carbon and pyroligneous liquid were not affected by the final carbonization temperature.

Index terms: charcoal, iron industry, alternative biomass, renewable energy

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como o maior produtor de ferro-gusa a carvão vegetal no mundo, sendo que os plantios de *Eucalyptus* são os principais responsáveis pelo suprimento desse biorredutor. Em 2011 foram produzidas 4.127.781 toneladas de carvão vegetal (IBGE, 2013), dos quais aproximadamente 65% foram provenientes de plantações florestais (ABRAF, 2012).

No entanto, os plantios florestais não são capazes de em regime sustentável atender a demanda por carvão vegetal das siderúrgicas. Além disso, as indústrias que usam carvão vegetal terão prazo até 2020 para aumentar o uso desse combustível oriundo de fontes sustentáveis (MMA, 2011). Desta forma, são necessárias pesquisas relacionadas à avaliação de materiais lignocelulósicos alternativos que possam ser utilizados na produção de carvão vegetal de uso siderúrgico, como a casca do coco babaçu.

O babaçu é considerado o maior recurso oleífero nativo no mundo com 14.563.000 ha e ocorre naturalmente no Brasil, principalmente nas regiões Norte e Nordeste (EMBRAPA, 1984) e refere-se a três distintos gêneros da família Areaceae: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, sendo a espécie *Orbignya phalerata* Mart. a mais comum e de ampla ocorrência (TEIXEIRA, 2008).

O resíduo do coco babaçu (ou casca) compreende o conjunto das três camadas constituintes do fruto (epicarpo, mesocarpo e endocarpo). Essas camadas correspondem a aproximadamente 93% do total do fruto (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; DIAS et al., 2012). Portanto, a cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de resíduos.

Atualmente, no Brasil tem-se 1.409.016 toneladas de resíduos do coco babaçu (DIAS et al., 2012) que podem ser utilizados na produção de carvão vegetal, mas segundo estimativas de Teixeira (2008) esse valor pode superar seis milhões de toneladas, sendo o Maranhão o estado com maior potencial (92%).

Segundo Emmerich e Luengo (1996) o carvão vegetal do coco babaçu é passível de ser utilizado na siderurgia como substituto direto do coque metalúrgico, pois resolve dois fatores restritivos do uso do carvão de madeira: baixa densidade e baixa resistência à compressão.

Contudo, apesar da considerável oferta do coco babaçu e da demanda por carvão vegetal de uso siderúrgico nas regiões Norte e Nordeste do Brasil há poucas pesquisas relacionadas à viabilidade do aproveitamento dessa matéria-prima para esse uso. Sabe-se que os plantios de *Eucalyptus* são majoritariamente implantados no Sul e Sudeste do Brasil, mas as regiões Norte e Nordeste também apresentam usinas siderúrgicas que poderiam utilizar o carvão vegetal do coco babaçu, mitigando, assim, a exploração de matas nativas e corroborando para o aumento da renda das comunidades extrativistas da região.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os rendimentos dos produtos da carbonização da casca do coco babaçu em função da temperatura final, bem como as perdas energéticas envolvidas nesse processo.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes do coco babaçu, ou seja, o epicarpo, mesocarpo e o endocarpo (Figura 1). O material foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, estado do Tocantins, e é proveniente da exploração extrativista realizada pelas comunidades locais.



Figura 1 Fragmentos do coco babaçu utilizados na carbonização.

As carbonizações foram realizadas em um forno elétrico (mufla) com condensador resfriado à água e frasco coletor de gases condensáveis (líquido pirolenhoso). Foram utilizados em cada ensaio aproximadamente 500 g de casca de coco babaçu. As amostras foram previamente secas em estufa a 103 ± 2 °C. A temperatura inicial do ensaio foi de 100°C e as temperaturas finais foram de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, considerando-se uma taxa de aquecimento de $1,67^\circ\text{C min}^{-1}$ (100°C h^{-1}). O forno elétrico permaneceu estabilizado nas temperaturas finais por 30 minutos. O tempo total das

carbonizações foi de quatro, cinco, seis, sete e oito horas para as temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, respectivamente.

Para cada temperatura final foram realizadas quatro repetições. O procedimento utilizado nas carbonizações laboratoriais é semelhante ao encontrado na literatura para a madeira (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013a).

Após as carbonizações foi calculado o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) por meio da divisão da massa seca de carvão pela massa seca da casca do coco babaçu. O rendimento em líquido pirolenhoso (RLP) foi calculado dividindo-se a massa de líquido pela massa seca da casca do coco babaçu. Por diferença foi obtido o rendimento em gases não condensáveis (RGNC).

Foi realizada a análise química imediata nos carvões produzidos visando à determinação da umidade, teores de materiais voláteis, cinzas e, por diferença, de carbono fixo (TCF), conforme procedimento estabelecido na ASTM D1762-84 (ASTM, 2007). Desta forma foi possível obter o rendimento em carbono fixo por meio do produto do rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) pelo teor de carbono fixo.

Para o cálculo dos rendimentos energéticos foi necessário determinar o poder calorífico superior (PCS) dos carvões e da biomassa *in natura* segundo a ASTM E711-87 (ASTM, 2004). O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado com base na Equação 1.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (600 \times 9\text{H}/100) \quad (1)$$

Em que, PCI é o poder calorífico inferior (kcal kg^{-1}), PCS é o poder calorífico superior (kcal kg^{-1}) e H é o teor de hidrogênio (%).

Desta forma, os rendimentos energéticos foram obtidos tendo como base o PCS (RE_1) e o PCI (RE_2), conforme apresentado nas Equações 2 e 3 (BERGMAN et al., 2005).

$$RE_1 = RGC \times (PCS_{\text{carvão}}/PCS_{\text{nat}}) \quad (2)$$

$$RE_2 = RGC \times (PCI_{\text{carvão}}/PCI_{\text{nat}}) \quad (3)$$

Em que: RGC é o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%), $PCS_{\text{carvão}}$ e $PCI_{\text{carvão}}$ são os poderes caloríficos superior e inferior do carvão vegetal (kcal kg^{-1}), respectivamente, PCS_{nat} e PCI_{nat} são os poderes caloríficos superior e inferior da biomassa *in natura* (kcal kg^{-1}).

Foram realizadas análises de variância univariada e ajustes de modelos de regressão linear utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições, para todos os rendimentos calculados e considerando como fator de variação o efeito da temperatura final de carbonização.

De forma preliminar às análises de variância procedeu-se ao teste de homogeneidade de variâncias (teste de Bartlett a 5% de significância). Além disso, verificou-se a normalidade dos resíduos (teste Shapiro-Wilk a 5% de significância). Para todos os parâmetros avaliados não foram observados desvios em relação a esses pressupostos da análise.

Foi realizada, ainda, a análise de componentes principais (PCA) visando agrupar as temperaturas similares com base nos rendimentos da carbonização da casca do coco babaçu. A relação entre as variáveis (multicolinearidade) não é um problema nessa análise. Desta forma foram consideradas apenas as médias padronizadas (com variância unitária) de todos os rendimentos. Esse procedimento permite maior acurácia na análise (MINGOTI, 2005).

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o *software* R versão 3.0.1 (R CORE TEAM, 2013) por meio dos pacotes *ExpDes* (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2013) e *stats* (R CORE TEAM, 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento em carbono fixo que expressa a quantidade de carbono presente na biomassa *in natura* e que ficou retida no carvão vegetal não foi influenciado pela temperatura final de carbonização (Figura 2). O coeficiente de variação experimental encontrado para esse parâmetro foi de 1,20%.

Esse rendimento é obtido pelo produto do teor de carbono fixo e o rendimento gravimétrico em carvão vegetal e sabe-se que essas duas últimas variáveis apresentam correlação negativa (PROTÁSIO et al., 2011). Desta forma, no cálculo do rendimento em carbono fixo foi mantida uma proporcionalidade em que o rendimento em carvão tende a reduzir e o teor de carbono fixo tende a aumentar com a temperatura final de carbonização (TRUGILHO; SILVA, 2001; DEMIRBAS, 2004; VIEIRA et al., 2013).

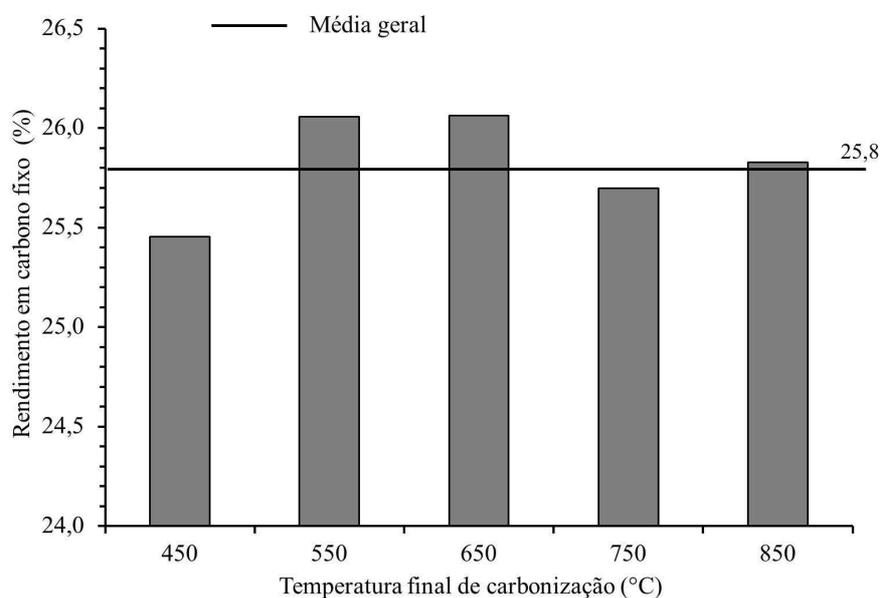


Figura 2. Rendimento em carbono fixo das carbonizações da casca do coco babaçu.

O rendimento em carbono fixo médio encontrado para a casca do coco babaçu foi de 25,8%, ou seja, a carbonização de 100 kg de casca, absolutamente seca, fornecerá 25,8 kg de carbono fixo. Esse valor é similar ao encontrado para a carbonização da madeira de clones de *Eucalyptus* aos 34, 42 e 68 meses de: 25,8%, 25,2% e 25,2%, respectivamente (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013a) e demonstra o potencial de produção de carbono fixo por meio da pirólise lenta dos resíduos do coco babaçu.

O rendimento em líquido pirolenhoso, que consiste de uma mistura complexa de ácido pirolenhoso e alcatrão insolúvel, também não apresentou diferenças significativas para as temperaturas finais de carbonização consideradas (Figura 3), sendo encontrado baixo coeficiente de variação experimental (4,50%). Esse resultado pode ser explicado pela constituição química da biomassa vegetal e a resistência diferenciada à degradação térmica dos componentes da parede celular.

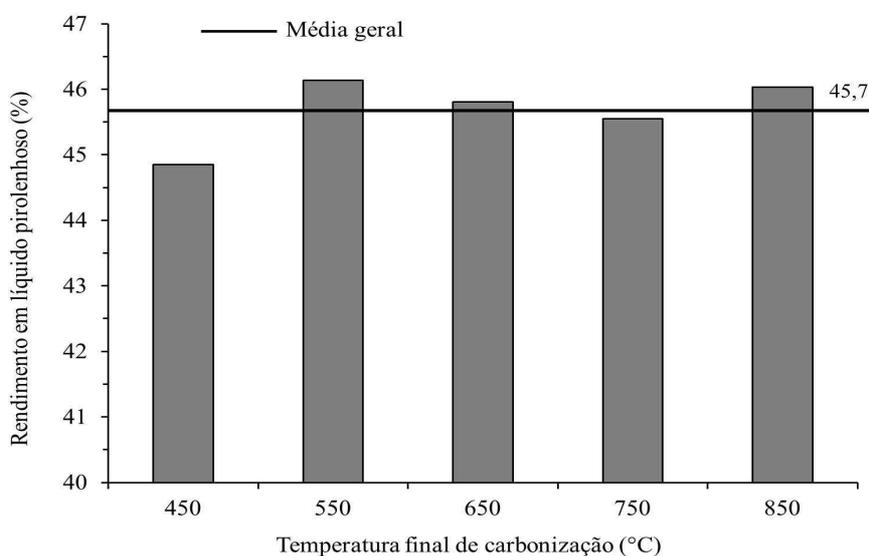


Figura 3. Rendimento em líquido pirolenhoso das carbonizações da casca do coco babaçu.

A celulose e as hemiceluloses (holocelulose) são os principais constituintes da biomassa responsáveis pela produção de gases durante a pirólise, pois apresentam menor resistência à degradação térmica e compõem a maior fração da parede celular (YANG et al., 2007; PROTÁSIO et al., 2013b). As hemiceluloses são degradadas entre as temperaturas de 220°C e 315°C e a celulose entre 315°C e 400°C (YANG et al., 2007), ou seja, em temperaturas inferiores às utilizadas nas carbonizações da casca do coco babaçu.

Entretanto, a lignina apesar de perder massa a temperaturas mais baixas, entre 150°C e 900°C (YANG et al., 2007), apresenta taxa de perda muito inferior aos demais componentes químicos da biomassa vegetal (BURHENNE et al., 2013).

O valor médio de rendimento em líquido pirolenhoso encontrado para a carbonização da casca do coco babaçu assemelha-se ao encontrado na literatura para clones de *Eucalyptus* aos 34, 42 e 68 meses de: 43,0%, 41,4% e 43,6%, respectivamente (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013a). Isso ocorreu possivelmente devido à similaridade no teor de holocelulose da madeira de *Eucalyptus* e da casca do coco babaçu.

Observou-se efeito significativo da temperatura final de carbonização para os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, em gases não condensáveis e para os rendimentos energéticos com base no PCS e no PCI. Os coeficientes de variação experimentais encontrados para essas variáveis foram de: 0,92%, 8,91%, 1,38% e 1,36%, respectivamente. Desta forma, podem-se analisar as temperaturas finais de carbonização visando maximizar a produtividade de carvão vegetal com qualidade para o uso nos altos fornos siderúrgicos e com as menores perdas energéticas envolvidas nesse processo.

O rendimento gravimétrico em carvão vegetal apresentou um decréscimo mais acentuado em temperaturas mais baixas e à medida que se aumentou a temperatura final de carbonização ocorreu uma tendência de

estabilização (Figura 4). Isso pode ser atribuído à intensa degradação térmica da holocelulose em temperaturas inferiores a 400°C. Nas temperaturas superiores a 600°C ocorre a principal fase de volatilização de H₂ que apresenta baixo peso molecular (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012), justificando, assim, a tendência de estabilização do rendimento em carvão vegetal. A lignina é o principal composto químico responsável pela formação desse gás combustível durante a pirólise (YANG et al., 2007).

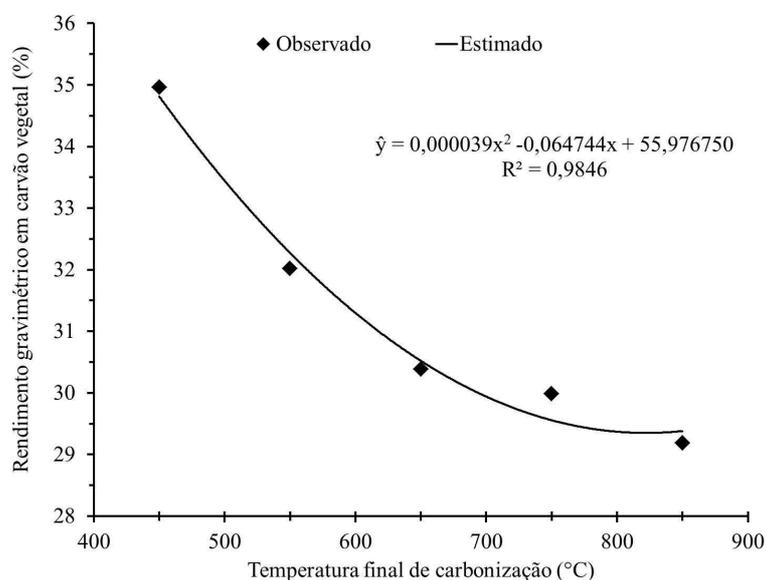


Figura 4. Rendimento gravimétrico em carvão vegetal em função da temperatura final de carbonização.

Vieira et al. (2013) observaram rendimento em carvão vegetal proveniente da madeira de *Eucalyptus microcorys* variando de 34 a 29% para as temperaturas de 500 a 900°C, respectivamente, e tendência de estabilização desse rendimento em temperaturas mais elevadas. Os autores afirmaram que esse resultado indica que a transformação da madeira em carvão vegetal ocorre

durante a primeira etapa da carbonização, até 500°C, e que entre 500°C e 900°C ocorre principalmente o rearranjo da estrutura química do carvão vegetal.

Observa-se que o modelo quadrático foi o que melhor explicou o efeito da temperatura final de carbonização no rendimento em carvão, sendo estatisticamente significativo pelo teste F (p-valor<0,01) e apresentou todos os coeficientes significativos pelo teste t (p-valor<0,01). Obtendo-se a primeira derivada dessa função quadrática e igualando o resultado a zero, tem-se o ponto de inflexão da curva em 830°C, que nesse caso é um ponto de mínimo, pois a segunda derivada informa que a função é positiva definida.

Para a temperatura final de 450°C e taxa de 1.67°C min⁻¹ o rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de *Eucalyptus* aos 34, 42 e 68 meses de idade é em média 32% (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013a), ou seja, inferior em aproximadamente 9% ao observado para a casca do coco babaçu. Esse resultado pode ser atribuído a diferenças qualitativas da lignina do coco babaçu comparativamente à madeira de *Eucalyptus* e demonstram a viabilidade de produção de carvão vegetal a partir desse material lignocelulósico.

A lignina de folhosas apresenta maiores quantidades da unidade precursora siringil (álcool trans-sinapílico) do que guaiacil (álcool trans-coniferílico) em proporção variável (NUNES et al., 2010). Já a lignina de angiospermas monocotiledôneas, como o babaçu, é composta pelas unidades siringil, guaiacil e cumaril (álcool trans-p-cumárico), sendo que a unidade siringil se apresenta em menores quantidades (NOWAKOWSKI et al., 2010). Logo, pode-se esperar maior condensação da lignina do coco babaçu e, conseqüentemente, favorecer o rendimento em carvão vegetal.

Observa-se que o modelo linear simples foi o que melhor explicou a influência da temperatura final de carbonização no rendimento em gases não condensáveis (Figura 5). Os resultados indicam que a cada aumento de 1°C na

temperatura ocorre um acréscimo de aproximadamente 0,012% no rendimento em gases não condensáveis.

À medida que a temperatura aumenta os constituintes orgânicos da biomassa são degradados, volatilizados e originam produtos secundários, sendo que uma fração dos gases é condensada e uma quantidade menor é liberada na atmosfera. Os principais componentes desses gases não condensáveis são: CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos de baixa massa molecular (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012).

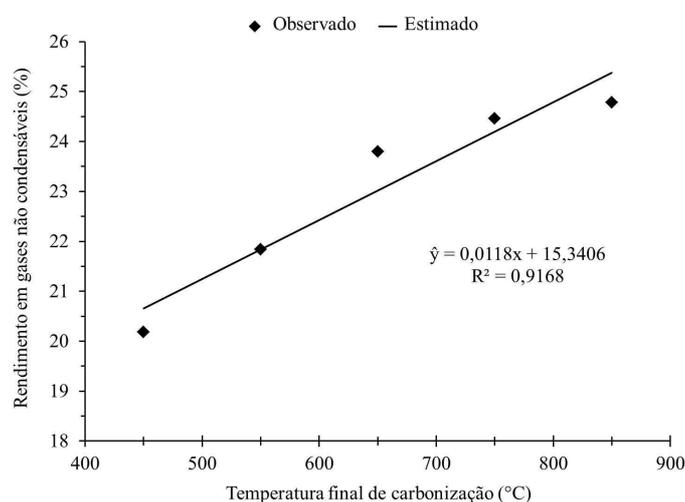


Figura 5. Rendimento em gases não condensáveis das carbonizações dos resíduos do coco babaçu.

O CO₂ apresenta pico máximo de liberação entre 450°C e 500°C e decresce substancialmente com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto a concentração de CO aumenta devido à decomposição da celulose e lignina (AMUTIO et al., 2012). Isso ocorre porque o CO₂ é produzido principalmente pela degradação das carboxilas (R-COOH) presentes nas hemiceluloses (AMUTIO et al., 2012).

A liberação de H₂ inicia-se à temperaturas superiores a 400°C com volatilização mais acentuada a partir de 600°C (YANG et al., 2007; AMUTIO et al., 2012), sendo a lignina o principal componente da biomassa responsável pela formação desse gás combustível durante a carbonização (YANG et al., 2007). Já a produção de CH₄ ocorre expressivamente entre as temperaturas de 500-600°C e, assim como a volatilização de H₂, pode ser relacionado aos anéis aromáticos da lignina e aos grupos funcionais O-CH₃ (YANG et al., 2007).

Logo, quanto menor o rendimento em gases não condensáveis menores serão as emissões de gases combustíveis, bem como de gases causadores de efeito estufa para a atmosfera. Neste sentido, visando mitigar os efeitos dessas emissões pode-se optar pela combustão completa dos gases oriundos da carbonização e emitir somente CO₂ e H₂O, haja vista que as plantas durante o seu crescimento poderão absorver o dióxido de carbono e transformá-lo em biomassa pelo processo fotossintético. O uso do carvão vegetal do coco babaçu poderia contribuir para a preservação das matas nativas e diminuição das emissões de CO₂, uma vez que a palmeira não é cortada, em contraste com o que acontece na produção convencional de carvão de madeira (EMMERICH; LUENGO, 1996).

Para as temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C e 900°C Vieira et al. (2013) relataram rendimento em gases não condensáveis para a carbonização da madeira de *Eucalyptus microcorys* de 23%, 29%, 22%, 24% e 29%, respectivamente, ou seja, superiores àqueles obtidos para o carvão vegetal da casca do coco babaçu. Esse resultado pode ser considerado vantajoso e reforça o potencial da biomassa residual estudada para a produção de carvão vegetal com menor impacto ambiental, conforme discutido anteriormente.

Os modelos de regressão quadráticos foram o que melhor explicaram o efeito da temperatura final de carbonização nos rendimentos energéticos (Figura 6), sendo significativos pelo teste F ($p < 0,01$). Todos os coeficientes dos modelos

também foram significativos pelo teste t ($p < 0,01$). A tendência encontrada foi similar à obtida para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, uma vez que nos cálculos dessas eficiências energéticas é considerada a produtividade de carvão vegetal.

Observa-se que o rendimento energético calculado com base no PCI foi maior que o rendimento energético obtido com base no PCS. Isso pode ser explicado devido à volatilização de hidrogênio da constituição química da biomassa durante a pirólise e a maior concentração de carbono no carvão. Protásio et al. (2013b) observaram teor de hidrogênio na madeira de clones de *Eucalyptus* de 6,3% e, Protásio et al. (2013a) carbonizando a mesma madeira, considerando a temperatura final de 450°C, relataram teor de hidrogênio no carvão de 3,1%.

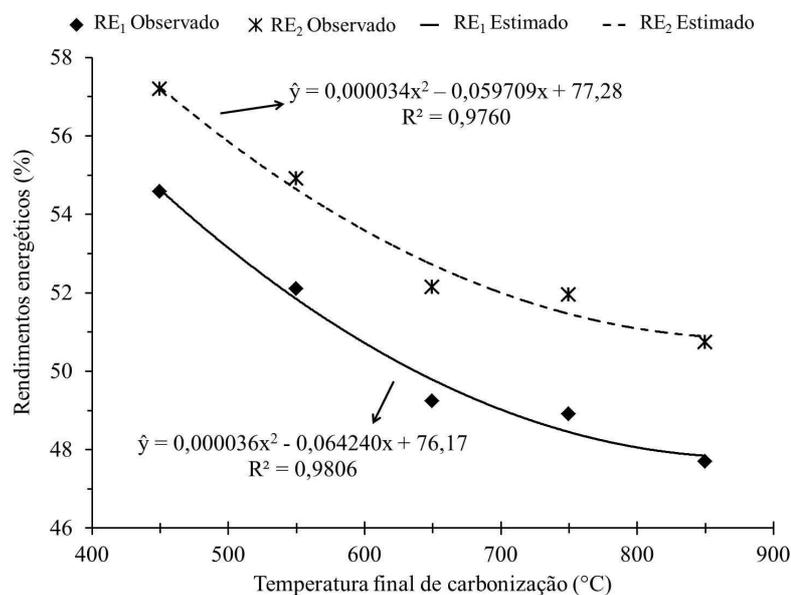


Figura 6. Rendimentos energéticos em função da temperatura final de carbonização.

Logo, o PCS e PCI do carvão vegetal tendem a ser semelhantes e a relação entre o PCI do carvão vegetal e da biomassa *in natura* é maior que a relação entre o PCS desses combustíveis (PROTÁSIO et al., 2013^a, 2013b). O PCI é calculado em base seca e desconsidera a quantidade de energia necessária para evaporar a água formada pelo hidrogênio contido na constituição química do material.

Os rendimentos energéticos obtidos podem ser considerados satisfatórios, com perdas entre 45% a 52% (base PCS) e entre 43% a 49% (base PCI) para as temperaturas de 450°C a 850°C, respectivamente. No entanto, os gases combustíveis oriundos da carbonização podem ser reaproveitados na geração de energia e contribuir decisivamente para aumentar a eficiência do processo de conversão da biomassa em carvão vegetal.

Quanto à análise de componentes principais (Figura 7) observa-se que as temperaturas mais baixas (450°C e 550°C) apresentaram maiores rendimentos em carvão com as menores perdas de energia, sendo o contrário encontrado para as temperaturas de 750°C e 850°C. Essas duas últimas temperaturas de carbonização podem ser consideradas similares e produziram a maior quantidade de gases não condensáveis. Logo, visando obter maiores rendimentos em carvão e diminuir o gasto energético da carbonização pode-se utilizar a temperatura final de 750°C em detrimento da de 850°C. A temperatura de 650°C pode ser considerada intermediária em relação às demais.

Os três componentes principais obtidos explicaram 99,9% da variância total dos dados. Portanto, as informações mais relevantes dos dados amostrais originais estão contidas nesses três componentes.

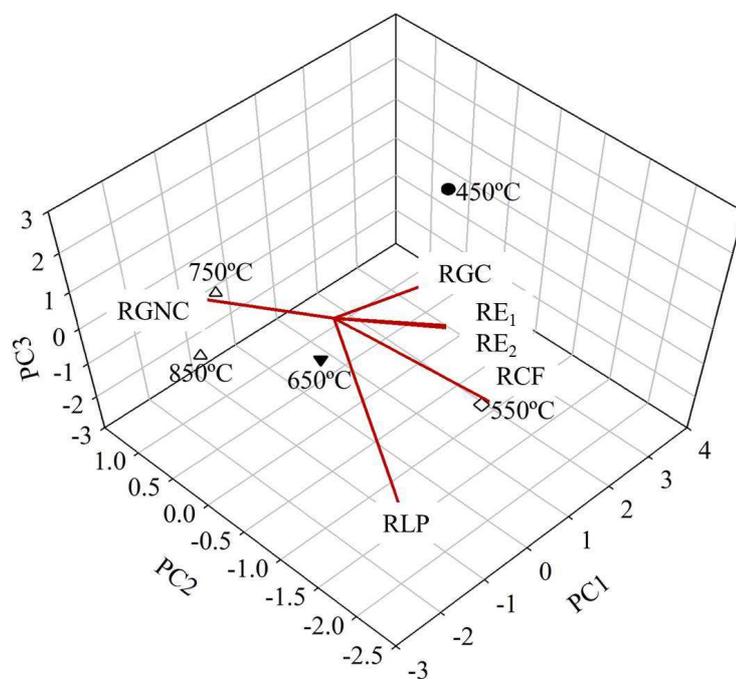


Figura 7. Escores e autovetores dos componentes principais um (PC1), dois (PC2) e três (PC3). RGC: rendimento gravimétrico em carvão vegetal; RE₁ e RE₂: rendimentos energéticos 1 e 2, respectivamente; RLP: rendimento em líquido pirolenhoso; RGNC: rendimento em gases não condensáveis; RCF: rendimento em carbono fixo.

CONCLUSÕES

O uso da casca do babaçu pode ser altamente viável para a produção de carvão vegetal. Isso poderá contribuir para o desenvolvimento econômico das comunidades extrativistas, que sobrevivem da coleta do coco babaçu, por meio do aproveitamento desse material residual e comercialização de um produto de maior valor agregado.

O rendimento em carvão e os rendimentos energéticos diminuíram de forma mais acentuada nas baixas temperaturas, com tendência de estabilização nas temperaturas mais elevadas. Os rendimentos em carbono fixo e líquido pirolenhoso não foram afetados significativamente pela temperatura final de carbonização.

As temperaturas finais de 750°C e 850°C foram consideradas similares, enquanto as temperaturas mais baixas (450°C e 550°C) não formaram um único grupo e diferiram das demais. Já a temperatura de 650°C produziu carvão com rendimentos intermediários.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Fapemig (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. **E711-87: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter**. Philadelphia: ASTM International, 2004. 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. **D 1762- 84: standard test method for chemical analysis of wood charcoal**. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.

AMUTIO, M. et al. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, Mechelen, v. 59, p. 23– 31, 2012.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF 2012: ano base 2011**. Brasília, DF: ABRAF, 2012. 145 p.

BERGMAN, P. C. A. et al. **Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass**. Netherlands: ECN, 2005. 51 p.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.10, p. 177–184, 2013.

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

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA.
Babaçu: Programa Nacional de Pesquisa. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

FERREIRA, E. B., CAVALCANTI, P. P., NOGUEIRA, D. A. **ExpDes: Experimental Designs package**. R package version 1.1.2. 2013. Available from: <http://cran.r-project.org/web/packages/ExpDes/index.html>. Accessed 14 jul. 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – Sidra. Available from: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=29&i=P&c=291>. Accessed 14 jul. 2013.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 297p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Plano de ação para prevenção e controle do desmatamento e das queimadas: cerrado**. Brasília: MMA, 2011. 200 p.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 319 – 330, 2011.

NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A.V.; ELLIOTT, D.C., MEIER, D.; WILD, P. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, London, v. 88, n. 1, p. 53–72, 2010.

NUNES, C. A.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A.; COLODETTE, J. L.; GOUVEIA, A. F. G. Determination of *Eucalyptus* spp. lignin S/G ratio: A comparison between methods. **Bioresource Technology**, v.101, n.11, p. 4056–4061, 2010.

PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 68, p. 295–07, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 317-326, 2012.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.; GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, p. 137-149, 2013a.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 97, 2013b.

R CORE TEAM. **R**: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2013. Available from: <http://www.R-project.org/>. Accessed 14 jul. 2013.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 32, n. 9, p. 857 – 864, 2008.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 2, n. 1-2, p. 45-53, 2001.

VIEIRA, R. S.; LIMA, J. T.; MONTEIRO, T. C.; SELVATTI, T. S.; BARAÚNA, E. E. P.; NAPOLI, A. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, v. 19, n. 1, p.59-64, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

ARTIGO 3 Qualidade e avaliação energética do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu para uso siderúrgico

Quality and energy assessment of charcoal from babassu nut residues for use in the steel industry

Thiago de Paula Protásio¹, Paulo Fernando Trugilho¹, Marcela Gomes da Silva²
e Alfredo Napoli³

¹Universidade Federal de Lavras - UFLA, Departamento de Ciências Florestais, Câmpus Universitário s/n, Caixa Postal: 3037, Lavras – MG, Brasil. *Autor correspondente: depaulaprotasio@gmail.com - Telefone: + 55 35 9223 – 0472.

²Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA, Avenida Tancredo Neves, n. 2501, Caixa Postal: 917, Belém – PA, Brasil.

³Centre de Coopération Internationale En Recherche Agronomique Pour Le Développement - CIRAD, Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Unit (BioWooEB), Montpellier, France.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do carvão vegetal da casca do coco babaçu destinado ao uso siderúrgico em função da temperatura final de carbonização. Foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes da casca do coco babaçu (epicarpo, mesocarpo e endocarpo). A temperatura inicial do ensaio foi de 100°C e as temperaturas finais foram de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, considerando-se uma taxa de aquecimento de 100°C h⁻¹. Para os carvões produzidos foram determinadas as seguintes propriedades: densidade relativa aparente, densidades energéticas e estoque de carbono fixo, além das composições químicas (imediata e elementar) e os poderes caloríficos (superior e inferior). O carvão vegetal da casca do coco babaçu apresentou elevados valores de densidade aparente e de densidade energética e é passível de substituir o carvão mineral na siderurgia. O efeito da temperatura final de carbonização foi pronunciado para todas as características avaliadas, com exceção do teor de nitrogênio.

Palavras-chave: biomassa alternativa, energia renovável, biorredutor, temperatura.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the quality of charcoal from babassu nut shell designed to be used in the steel industry, in function of the final carbonization temperature. The three layers that make up the babassu nut shell (epicarp, mesocarp and endocarp) were used together. The initial temperature of the test was 100°C and the final temperatures were: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C and 850°C, considering a heating rate of 100°C h⁻¹. For the coals produced, the following properties were determined: apparent relative density, energy densities and fixed carbon stock, besides chemical compositions (immediate and elementary) and heating values (higher and lower). Charcoal from babassu nut shell showed high values of apparent density and energy density, and is a potential replacement for coal in the steel industry. The effect of the final carbonization temperature was pronounced for all characteristics evaluated, except for the nitrogen content.

Keywords: alternative biomass, renewable energy, bio-reducer, temperature

INTRODUÇÃO

O Brasil é o único país no mundo que utiliza em grande escala o carvão vegetal como agente de dupla finalidade nos altos fornos siderúrgicos. Contudo, os plantios homogêneos de *Eucalyptus* não são capazes de suprir a demanda de carvão vegetal das siderúrgicas, ou seja, há um déficit desse combustível oriundo de fontes sustentáveis.

Desta forma, tornam-se necessárias pesquisas relacionadas à avaliação de biomassas regionais e alternativas que possam ser utilizadas na produção de carvão vegetal, que atendam às especificações da siderurgia brasileira, como o coco babaçu.

O babaçu é uma palmeira perenifólia e heliófita considerada o maior recurso oleífero nativo no mundo e ocorre naturalmente no Brasil e em outros países da América, como o México, Peru, Colômbia e Bolívia (EMBRAPA, 1984). Essa palmeira refere-se a três gêneros da família Arecaceae: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, entretanto a espécie *Orbignya phalerata* Mart. é a mais comum e de ampla ocorrência (TEIXEIRA, 2008).

Quanto à zona bioclimática de ocorrência do babaçu no Brasil pode-se dizer que compreende três distintos regimes ecológicos: Floresta Amazônica úmida, Cerrado e Caatinga, ou seja, é uma espécie pioneira com grande plasticidade e adaptabilidade.

Atualmente, o babaçu é explorado visando à utilização do óleo presente nas amêndoas para o uso cosmético, culinário ou combustível, sendo a casca um resíduo do processo de quebra manual.

Nos últimos anos o Nordeste brasileiro tem sido responsável pela maior produção de amêndoas do coco babaçu, correspondendo a praticamente o total da produção brasileira. O Maranhão é o maior produtor dessa região e, conseqüentemente, do Brasil, correspondendo a 94% da produção nacional

(IBGE, 2013). Esse estado apresenta 9.458.000 ha de babaçuais, ou seja, aproximadamente 65% da área nacional que é de 14.563.000 ha nativos (EMBRAPA, 1984).

Segundo Dias et al. (2012) a produção nacional de resíduos do coco babaçu (casca) é de 1.409.016 toneladas. Já Teixeira (2008) estimou um potencial brasileiro superior a seis milhões de toneladas de resíduos, sendo o Maranhão o estado com maior potencial (92%). Por isso, o uso da casca do coco babaçu no Maranhão, para a produção de carvão vegetal, poderia ser fundamental para atender a demanda das três usinas siderúrgicas ali localizadas.

Diante da considerável oferta de resíduos do coco babaçu no território brasileiro e da escassez de pesquisas relacionadas à análise dessa biomassa, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do carvão vegetal da casca do coco babaçu destinado ao uso siderúrgico, em função da temperatura final de carbonização.

MATERIAL E MÉTODOS

Para as carbonizações foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes da casca do coco babaçu, ou seja, o epicarpo, mesocarpo e o endocarpo. O material foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, estado do Tocantins, e é proveniente da quebra manual do coco realizada pelas comunidades locais.

As carbonizações foram realizadas em um forno elétrico (mufla), sendo utilizado em cada ensaio aproximadamente 500 g de casca de coco babaçu. As amostras foram previamente secas em estufa a 103 ± 2 °C.

A temperatura inicial do ensaio foi de 100°C e as temperaturas finais foram de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, considerando-se uma taxa de aquecimento de $1,67^\circ\text{C min}^{-1}$ (100°C h^{-1}). O forno elétrico permaneceu estabilizado nas temperaturas finais por 30 minutos.

Para cada temperatura final foram realizadas quatro repetições. O procedimento utilizado nas carbonizações laboratoriais é semelhante ao encontrado na literatura para a madeira de *Eucalyptus* (PEREIRA et al., 2012; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013).

A densidade relativa aparente (DRA) do carvão vegetal foi determinada de acordo com o método hidrostático, por meio de imersão em água, conforme descrito na NBR 11941 (ABNT, 2003).

O poder calorífico superior do carvão (PCS) foi obtido em duplicata, em um calorímetro digital IKA C-200® segundo as normas ASTM E711-87 (ASTM, 2004). O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado com base na Eq. 1, desconsiderando a quantidade de energia necessária para evaporar a água formada durante a combustão completa do carvão vegetal.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - (600 \times 9\text{H}/100) \quad (1)$$

em que: PCI é o poder calorífico inferior (kcal kg^{-1}), PCS é o poder calorífico superior (kcal kg^{-1}) e H é o teor de hidrogênio (%).

As densidades energéticas foram obtidas pelo produto do PCS e PCI pela densidade relativa aparente do carvão vegetal, conforme realizado por Pereira et al. (2012) e Protásio et al. (2013), enquanto que o estoque em carbono fixo no carvão vegetal por unidade de volume (ECF) foi calculado multiplicando-se a densidade relativa aparente pelo teor de carbono fixo no carvão, ou seja, da mesma forma que Protásio et al. (2013).

Foi realizada a análise química imediata nos carvões produzidos visando à determinação da umidade, teores de materiais voláteis (TMV), cinzas (TCZ) e, por diferença, de carbono fixo (TCF), conforme procedimento estabelecido na ASTM D1762-84 (ASTM, 2007).

Para a análise química elementar, as amostras foram trituradas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh. A quantificação dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S), em relação à massa seca de carvão, foi realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube) em duplicata.

O teor de oxigênio foi obtido por diferença, ou seja, desconsiderando-se os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cinzas. Esse procedimento também foi utilizado por Titiladunayo, Mcdonald e Fapetu (2012) e Protásio et al. (2013). Foram determinadas, ainda, as razões molares H/C, N/C e O/C, bem como as fórmulas empíricas dos carvões produzidos, com base nas massas molares desses elementos químicos.

Foram realizadas análises de variância univariadas e ajustes de modelos de regressão linear utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC),

com quatro repetições e considerando como fator de variação a temperatura final de carbonização.

De forma preliminar às análises de variância procedeu-se ao teste de homogeneidade de variâncias (teste de Bartlett a 5% de significância). Além disso, verificou-se a normalidade dos resíduos (teste Shapiro-Wilk a 5% de significância). Para todos os parâmetros avaliados não foram observados desvios em relação a esses pressupostos da análise.

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o software R versão 3.0.1 (R Core Team, 2013) por meio dos pacotes *ExpDes* (Ferreira; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2013) e *stats* (R CORE TEAM, 2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físicas do carvão vegetal

O efeito da temperatura final de carbonização foi significativo para a densidade relativa aparente, estoque de carbono fixo e para as densidades energéticas, conforme pode ser observado na Tabela 1. Os baixos coeficientes de variação encontrados nas análises de variância comprovam a precisão do experimento realizado. Além disso, observou-se que os coeficientes dos modelos ajustados foram significativos pelo teste t.

Tabela 1. Modelos ajustados para a estimativa da densidade relativa aparente (DRA – kg m⁻³), do estoque de carbono fixo (ECF – kg m⁻³) e das densidades energéticas (DE_{PCS} e DE_{PCI} - GJ m⁻³)

| Propriedade | Equação | R ² | CVe |
|-------------------|---|----------------|------|
| DRA | $\hat{Y}_i = -2,938.10^3 + 6,968.10^6 (1/X_i) - 4,352.10^9 (1/X_i^2) + 8,689.10^{11} (1/X_i^3)$ | 0,74** | 3,83 |
| ECF | $\hat{Y}_i = -2,102.10^3 + 5,232.10^6 (1/X_i) - 3,269.10^9 (1/X_i^2) + 6,424.10^{11} (1/X_i^3)$ | 0,89** | 3,74 |
| DE _{PCS} | $\hat{Y}_i = -7,727.10^1 + 1,881.10^5 (1/X_i) - 1,171.10^8 (1/X_i^2) + 2,321.10^{10} (1/X_i^3)$ | 0,78** | 3,94 |
| DE _{PCI} | $\hat{Y}_i = -7,657.10^1 + 1,865.10^5 (1/X_i) - 1,163.10^8 (1/X_i^2) + 2,304.10^{10} (1/X_i^3)$ | 0,81** | 3,97 |

X_i: temperatura final de carbonização (°C); R²: coeficiente de determinação; CVe: coeficiente de variação experimental (%); **: significativo a 1% pelo Teste F.

Observa-se que a densidade relativa aparente do carvão vegetal decresceu até 550°C e a partir dessa temperatura de carbonização aumentou consideravelmente (Figura 1), permitindo, assim, o ajuste de um modelo polinomial de terceiro grau (Tabela 1). Esse resultado também foi constatado por Trugilho & Silva (2001).

A perda de massa causada pela liberação dos materiais voláteis entre as temperaturas de 300°C e 500°C é bem maior que a redução das dimensões do carvão, o que justifica o decréscimo da densidade relativa aparente. Já a partir de 600°C ocorre o contrário, ou seja, a perda de massa é inferior à contração

volumétrica do carvão vegetal (TRUGILHO; SILVA, 2001). Este fato ocorre principalmente devido à volatilização de H_2 que apresenta baixa massa molecular (YANG et al., 2007).

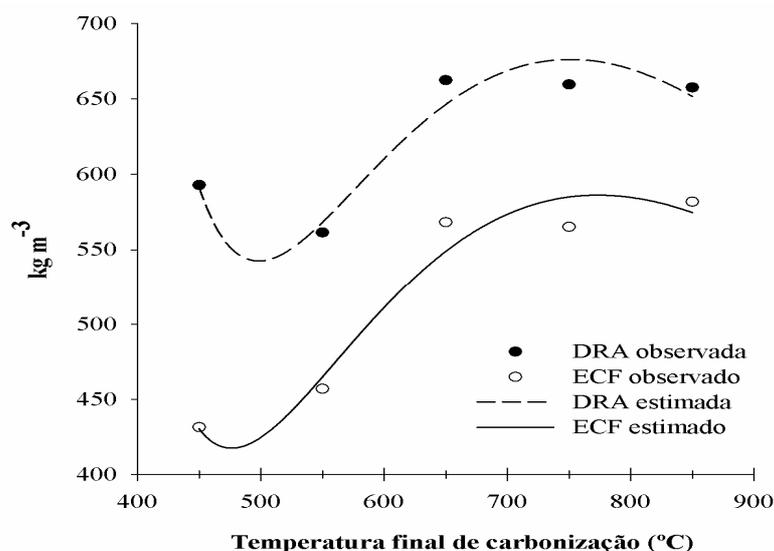


Figura 1. Efeito da temperatura final de carbonização na densidade relativa aparente (DRA) e no estoque de carbono fixo (ECF) do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu

Para o estoque de carbono fixo por unidade de volume (Figura 1) e para as densidades energéticas (Figura 2), em função da temperatura final de carbonização, o comportamento foi similar ao encontrado para a densidade relativa aparente, o que demonstra a influência positiva da densidade do carvão vegetal sobre essas características.

Para o carvão vegetal de clones jovens de *Eucalyptus* sp. de 42 meses, produzido na temperatura final de 450°C e taxa de 1,67°C min⁻¹, Protásio et al. (2013) observaram densidade relativa aparente média de 340 kg m⁻³, estoque de carbono fixo médio de 267 kg m⁻³ e densidade energética (base PCS) de 10,49

GJ m^{-3} , ou seja, valores inferiores em aproximadamente 74%, 61% e 63%, respectivamente, aos obtidos para o resíduo do coco de babaçu.

Pereira et al. (2012) observaram densidade relativa aparente para o carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla*, aos 90 meses, produzido na temperatura final de 450°C e taxa de aquecimento do forno de $1,67^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 400 kg m^{-3} e densidade energética (base PCS) de 13 GJ m^{-3} , valores inferiores aos observados neste trabalho em 48% e 32%, respectivamente.

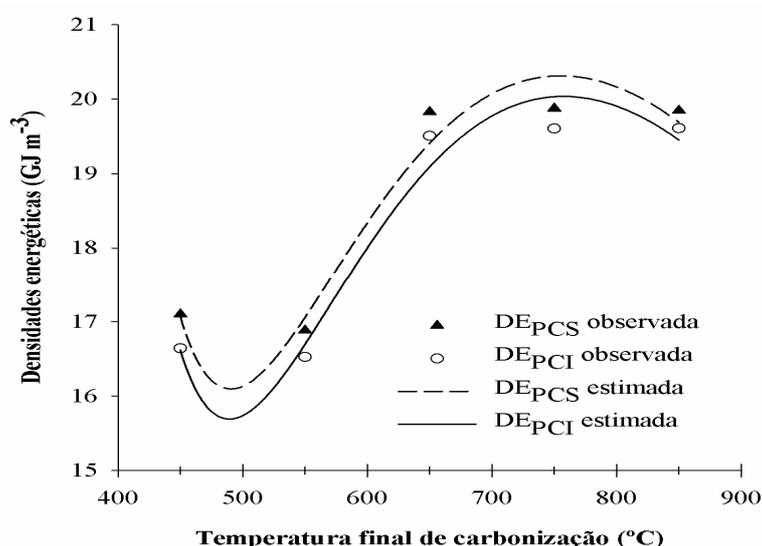


Figura 2. Efeito da temperatura final de carbonização nas densidades energéticas do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu

Esses resultados demonstram a potencialidade do uso do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu na siderurgia brasileira, uma vez que a grande dificuldade do uso do carvão vegetal de madeira refere-se a dois fatores restritivos: a baixa densidade e a baixa resistência à compressão (EMMERICH; LUENGO, 1996).

Composição química imediata do carvão vegetal

O efeito da temperatura final de carbonização foi estatisticamente significativo para a composição química imediata do carvão vegetal (Tabela 2). As análises de variância apresentaram baixos coeficientes de variação. Os modelos ajustados apresentaram elevado coeficiente de determinação e todos os coeficientes significativos a 5% pelo teste t.

Tabela 2. Modelos ajustados para a estimativa dos teores de materiais voláteis (TMV), cinzas (TCZ) e carbono fixo e um resumo das análises de variância.

| Propriedade | Equação | R ² | CVe |
|-------------|--|----------------|------|
| TMV (%) | $\hat{Y}_i = 92,467067 - 0,220291X_i + 0,0001397 X_i^2$ | 0,99** | 3,39 |
| TCZ (%) | $\hat{Y}_i = 0,00001351 + 0,00279219 X_i + 0,00003242 X_i^2 - 0,000000003 X_i^3$ | 0,93** | 7,44 |
| TCF (%) | $\hat{Y}_i = 13,51024188 + 0,1846379 X_i - 0,0001146 X_i^2$ | 0,96** | 0,59 |

X_i: temperatura final de carbonização (°C); R²: coeficiente de determinação; CVe: coeficiente de variação experimental (%); *: significativo a 1% pelo Teste F.

A Figura 3 ilustra o aumento mais acentuado do teor de carbono fixo do carvão vegetal até 650°C e, a partir daí, o incremento é bem menor. Para o teor de materiais voláteis ocorreu o contrário, ou seja, diminuição com a temperatura final de carbonização e tendência de estabilização em temperaturas superiores a 650°C. Esses resultados assemelham-se aos obtidos por Griessacher, Antrekowitsch e Steinlechner (2012).

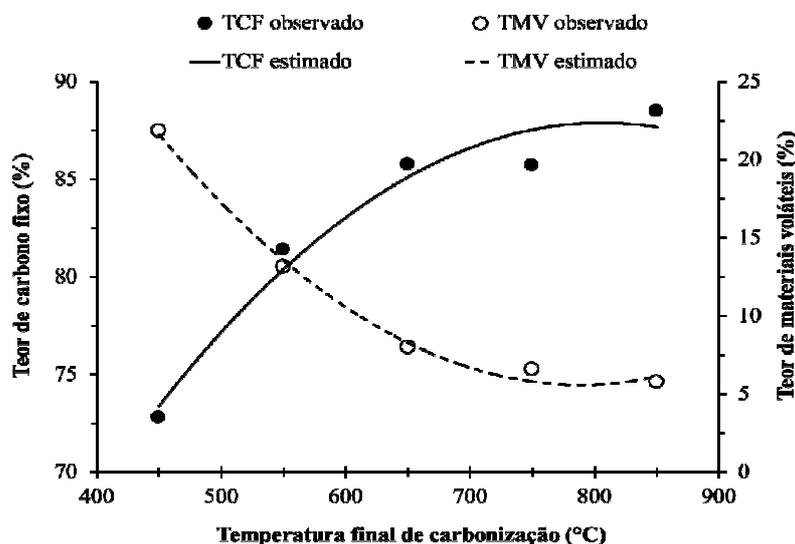


Figura 3. Teores de carbono fixo (TCF) e materiais voláteis do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu em função da temperatura final de carbonização

O carvão vegetal produzido, considerando a temperatura final de 450°C, apresentou 73% de carbono fixo, ou seja, inferior aos 75% exigidos pela siderurgia brasileira. Desta forma, recomenda-se o uso siderúrgico do carvão vegetal do coco babaçu obtido em temperaturas de carbonização superiores a 500°C.

O carbono fixo mais elevado, além de ser vantajoso para o uso siderúrgico do carvão vegetal, permite prolongar o tempo de queima desse combustível nos aparelhos destinados à conversão energética. Isso poderá resultar no acréscimo da eficiência do uso do calor produzido pelas reações de oxidação do carvão.

Observa-se um aumento relativo no teor de cinzas no carvão vegetal até a temperatura de 750°C e posterior decréscimo até a temperatura de 850°C (Figura 4). Essa diminuição pode ser explicada pela ignição de algum

componente mineral nessa faixa de temperatura. Esse mesmo resultado foi observado por Trugilho & Silva (2001).

Comparativamente ao carvão mineral que apresenta teores de cinzas de 8,1% a 21,4% (WARD; ZHONGSENG; GURBA, 2008; BRAGATO et al., 2012) pode-se afirmar que o carvão vegetal do babaçu apresenta baixos teores de elementos minerais. Isso é uma grande vantagem para o uso do carvão vegetal da casca do coco babaçu como biorredutor na siderurgia, pois, dependendo de sua composição as cinzas podem prejudicar as propriedades mecânicas do ferro-gusa (PEREIRA et al., 2013), aumentar a corrosão dos equipamentos e diminuir o valor calórico do combustível.

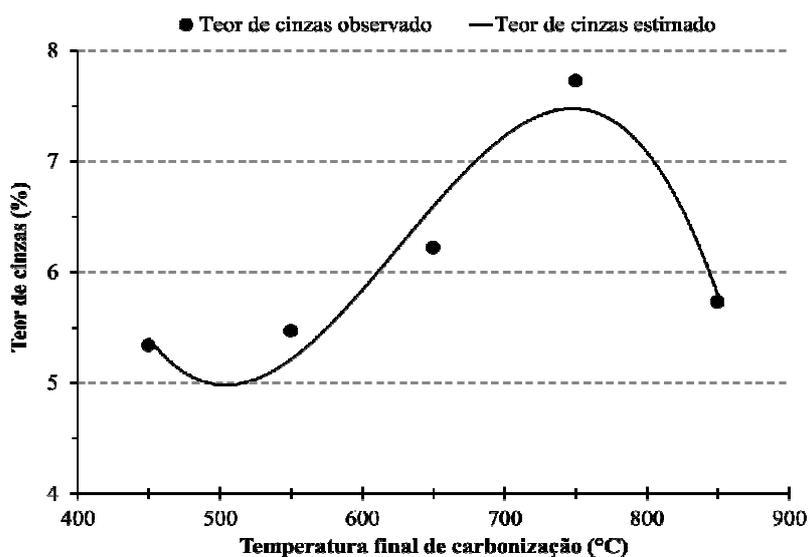


Figura 4. Teor de cinzas do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu em função da temperatura final de carbonização.

Composição química elementar do carvão vegetal

Observa-se, na Tabela 3, que o efeito da temperatura final de carbonização foi significativo para os teores de carbono, oxigênio, hidrogênio e enxofre bem como para as razões molares H/C e O/C.

Esse resultado também pode ser constatado analisando-se as fórmulas empíricas dos carvões produzidos nas temperaturas finais de 450°C ($\text{CH}_{0,54}\text{O}_{0,14}\text{N}_{0,01}$), 550°C ($\text{CH}_{0,41}\text{O}_{0,07}\text{N}_{0,01}$), 650°C ($\text{CH}_{0,31}\text{O}_{0,06}\text{N}_{0,01}$), 750°C ($\text{CH}_{0,25}\text{O}_{0,03}\text{N}_{0,01}$) e 850°C ($\text{CH}_{0,22}\text{O}_{0,02}\text{N}_{0,01}$).

As equações obtidas apresentaram todos os coeficientes significativos a 5% de significância pelo teste t, com exceção do β_0 do modelo ajustado para o teor de enxofre, além de elevados coeficientes de determinação.

Para o enxofre, observou-se, ainda, elevado coeficiente de variação (Tabela 3). Este fato ocorreu devido às pequenas quantidades desse mineral no carvão vegetal, logo, pequenas variações resultam em elevados coeficiente de variação.

Tabela 3. Modelos ajustados para a estimativa dos teores dos componentes elementares e das razões molares H/C e O/C, bem como um resumo das análises de variância realizadas.

| Propriedade | Equação | R ² | CVe |
|----------------|---|----------------|-------|
| Carbono (%) | $\hat{Y}_i = 47,006432 + 0,086150 X_i - 0,000044 X_i^2$ | 0,92** | 1,52 |
| Oxigênio (%) | $\hat{Y}_i = 50,225565 - 0,109985 X_i + 0,000064 X_i^2$ | 0,94** | 16,43 |
| Hidrogênio (%) | $\hat{Y}_i = 8,580250 - 0,015005 X_i + 0,000008 X_i^2$ | 0,99** | 5,53 |
| Enxofre (%) | $\hat{Y}_i = -0,0211250 + 0,0001025 X_i$ | 0,94** | 34,17 |
| Nitrogênio | - | - | 7,94 |
| Razão H/C | $\hat{Y}_i = 1,5421251 - 0,0029821 X_i + 0,0000017 X_i^2$ | 0,99** | 5,49 |
| Razão O/C | $\hat{Y}_i = 0,5181875 - 0,0011729 X_i + 0,0000007 X_i^2$ | 0,94** | 19,35 |

X_i : temperatura final de carbonização (°C); R²: coeficiente de determinação; CVe: coeficiente de variação experimental (%); **: significativo a 1% pelo Teste F.

O acréscimo do teor de carbono e decréscimo do teor de oxigênio no carvão vegetal com o aumento da temperatura final de carbonização pode ser observado na Figura 5. Esse resultado corrobora com o observado por Amutio et al. (2012) e Titiadunayo, McDonald e Fapetu (2012).

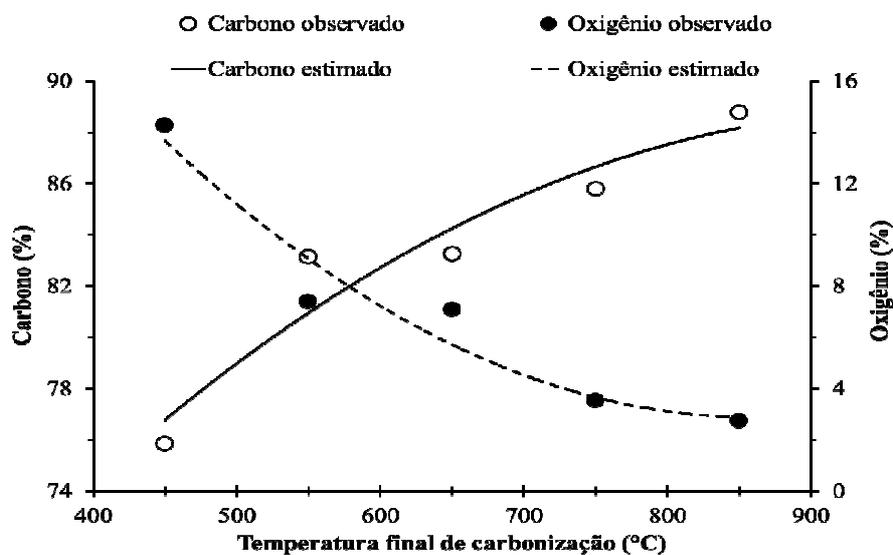


Figura 5. Teores de carbono e oxigênio do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu em função da temperatura final de carbonização

Observa-se que há uma tendência de estabilização dos teores de carbono e oxigênio em temperaturas superiores a 800°C. Titiadunayo, McDonald e Fapetu (2012) relatam que em temperaturas mais elevadas ocorre um rearranjo das estruturas física e química do carvão vegetal e que isso confere ao combustível uma maior estabilidade mecânica e energética.

O objetivo principal da carbonização é concentrar carbono e diminuir o teor de oxigênio e, conseqüentemente, melhorar o desempenho energético do carvão. Sabe-se, que aproximadamente 90% do oxigênio presente na biomassa vegetal é volatilizado devido à carbonização, enquanto 60% do carbono

permanece retido (PEREIRA et al., 2013), considerando a temperatura final de 450°C.

Desta forma, o aumento da temperatura beneficia o uso energético e siderúrgico do carvão vegetal, pois o carbono é o principal elemento químico combustível e está associado positivamente ao poder calorífico (Protásio et al., 2011), além de ser essencial na redução do minério de ferro.

Para o teor de nitrogênio não se observou efeito da temperatura final de carbonização (Tabela 3), sendo encontrado o valor médio de 1,13% ($\pm 0,10$), diferindo do encontrado por Titiladunayo, Mcdonald e Fapetu (2012). Possivelmente, isso pode ter ocorrido devido ao tipo de reator, taxa de aquecimento e biomassas utilizadas pelos autores.

Apesar do aumento do teor de enxofre com a temperatura final de carbonização pode-se observar que o incremento desse elemento no carvão vegetal foi mínimo, ou seja, apenas 0,0001% a cada 1°C (Tabela 3 e Figura 6). Isso certamente ocorreu devido às pequenas quantidades de enxofre na biomassa *in natura*.

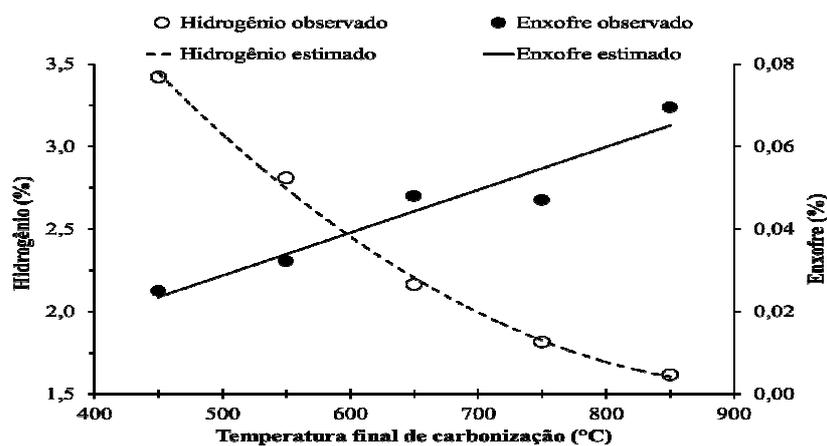


Figura 6. Teores de hidrogênio e enxofre do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu em função da temperatura final de carbonização

O carvão mineral, amplamente utilizado nas usinas siderúrgicas e nas termelétricas, apresenta teores de nitrogênio e enxofre de 2,12% e 6,29%, respectivamente (WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008), ou seja, valores muito superiores aos encontrados para o carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu independentemente da temperatura de carbonização considerada.

Sabe-se que durante a combustão completa do carvão esses elementos são convertidos em óxidos tóxicos (NO_x e SO_x) e, conseqüentemente, contribuem para a poluição atmosférica. Além disso, o enxofre é um contaminante do ferro-gusa e prejudica as suas propriedades mecânicas.

Quanto ao teor de hidrogênio no carvão vegetal (Figura 6) observa-se redução acentuada com o acréscimo da temperatura final de carbonização, sendo encontrados 3,4% para a temperatura de 450°C e 1,6% para a temperatura de 850°C, assemelhando-se às tendências encontradas por Titiladunayo, Mcdonald e Fapetu (2012).

Na Figura 7 pode-se observar a redução acentuada das razões molares H/C e O/C em temperaturas mais baixas e tendência de estabilização em temperaturas elevadas.

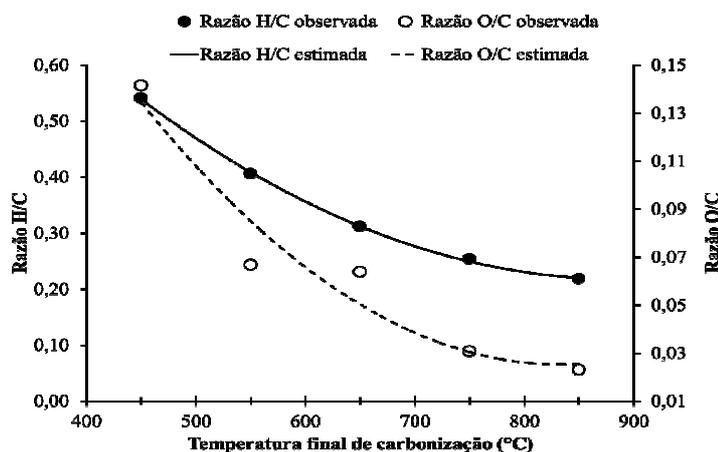


Figura 7. Efeito da temperatura final de carbonização nas razões molares H/C e O/C do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu

Esse resultado pode ser explicado em decorrência do aumento do teor de carbono e diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio no carvão vegetal com a temperatura final de carbonização, conforme apresentado nas Figuras 5 e 6.

Do ponto de vista energético deseja-se minimizar o teor de oxigênio no carvão vegetal e maximizar a quantidade de carbono e, conseqüentemente, as relações H/C e O/C serão reduzidas.

Poder calorífico do carvão vegetal

O efeito da temperatura final de carbonização foi estatisticamente significativo para os poderes caloríficos avaliados (Tabela 4 e Figura 8).

Analisando-se a Figura 8 percebe-se que há uma tendência de estabilização do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior em temperaturas mais elevadas. Esse resultado ocorreu em virtude das tendências observadas para os teores de carbono elementar, de carbono fixo e de oxigênio, bem como para as razões molares H/C e O/C do carvão vegetal em função da temperatura final de carbonização.

Tabela 4. Modelos ajustados para a estimativa do poder calorífico superior (PCS) e do poder calorífico inferior (PCI), bem como um resumo das análises de variância realizadas.

| Propriedade | Equação | R ² | CVe (%) |
|----------------------------|---|----------------|---------|
| PCS (MJ kg ⁻¹) | $\hat{Y}_i = 22,289811 + 0,021316 X_i - 0,000014 X_i^2$ | 0,83* | 1,23 |
| PCI (MJ kg ⁻¹) | $\hat{Y}_i = 20,357373 + 0,024671 X_i - 0,000016 X_i^2$ | 0,90** | 1,23 |

X_i: temperatura final de carbonização (°C); R²: coeficiente de determinação; CVe: coeficiente de variação experimental; Fc: F calculado da análise de variância; *: significativo a 5% pelo Teste F; **: significativo a 1% pelo Teste F

Protásio et al. (2013) encontraram poderes caloríficos superior e inferior para o carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* sp., aos 42 meses de idade e carbonizados em laboratório na temperatura final de 450°C, de 30,91 e 30,20 MJ kg⁻¹, respectivamente. Esses valores estão próximos aos encontrados para o

carvão vegetal do coco babaçu, produzido nessa mesma temperatura final de carbonização, e demonstram que essa matéria-prima apresenta aptidão energética similar ao carvão vegetal de *Eucalyptus*.

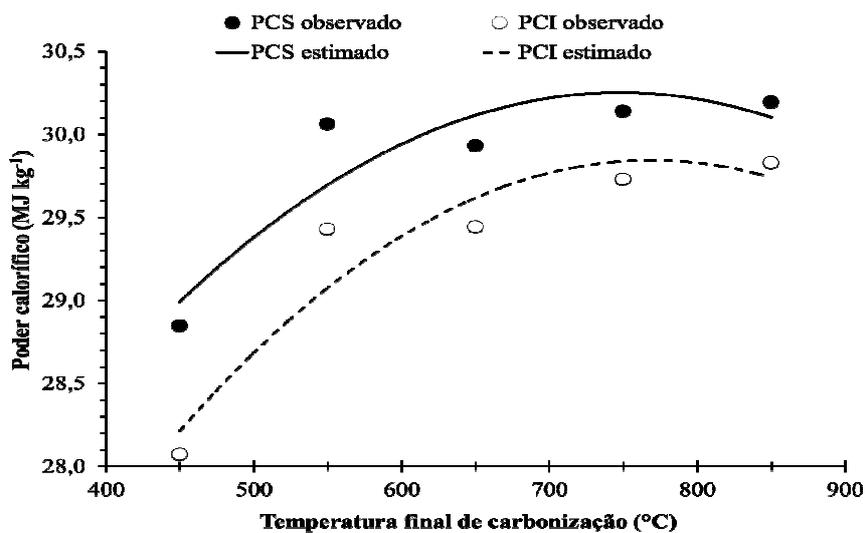


Figura 8. Efeito da temperatura final de carbonização no poder calorífico superior (PCS) e no poder calorífico inferior (PCI) do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu.

CONCLUSÕES

O carvão vegetal da casca do coco babaçu apresentou elevados valores de densidade aparente e de densidade energética, além de uma composição química adequada ao uso industrial, podendo ser considerado como um potencial substituto do carvão mineral na siderurgia.

O efeito da temperatura final de carbonização foi pronunciado para todas as características avaliadas no carvão vegetal, com exceção do teor de nitrogênio.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudos do primeiro autor (processo 132431/2013-0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. **ASTM E711-87**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. Philadelphia: ASTM International, 2004. 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. **ASTM D 1762-84**: Standard method for chemical analyses of wood charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.

AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 59, p. 23– 31, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: 2003. 6p.

BRAGATO, M.; JOSHI, K.; CARLSON, J. B.; TENÓRIO, J. A. S.; LEVENDIS, Y. A. Combustion of coal, bagasse and blends thereof: Part II: Speciation of PAH emissions. **Fuel**, v. 96, p. 51–58, 2012.

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e pletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, p.41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

FERREIRA, E. B., CAVALCANTI, P. P., NOGUEIRA, D. A. **ExpDes**: Experimental Designs package. R package version 1.1.2. 2013. Disponível em: <http://cran.r-project.org/web/packages/ExpDes/index.html>. Acesso em 26 nov. 2013.

GRIESSACHER, T.; ANTREKOWITSCH, J.; STEINLECHNER, S. Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling. **Biomass and Bioenergy**, v.39, p.139-146, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.
Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA. Extração vegetal. 2013.
Disponível em:
<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=18&i=P&c=289>.
Acesso em 26 nov. 2013.

PEREIRA, B. L. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARVALHO, A. M. M. L.;
CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, L. C.; VITAL, B. R. Quality of wood and
charcoal from *Eucalyptus* clones for ironmaster use. **International Journal of
Forestry Research**, v. 2012, p. 1-8, 2012.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.;
COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of
chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal
properties. **Bioresources**, v. 8, p. 4574-4592, 2013.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.;
TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder
calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa
vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.31, p.122-133, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.;
GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones
de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33,
p. 137-149, 2013.

R CORE TEAM. **R**: A language and environment for statistical computing. R
Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2013. Disponível em:
<http://www.R-project.org/>. Acesso em 26 nov. 2013.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass.
Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 857-864, 2008.

TITILADUNAYO, I. F.; MCDONALD, A. G.; FAPETU, O. P. Effect of
temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a
pyrolysis process. **Waste and Biomass Valorization**, v. 3, p.311-318, 2012.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de
carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá
(*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, v. 2, p. 45-53, 2001.

WARD, C. R.; ZHONGSHENG, L.; GURBA, L. W. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, v. 75, p.157-165, 2008.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, p. 1781–1788, 2007.

ARTIGO 4 Combustão da biomassa e do carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu

Thiago de Paula Protásio¹, Paulo Fernando Trugilho¹, Kátia Monteiro Novack²,
Mario Guimarães Junior³, Alfredo Napoli⁴, Maria Lúcia Bianchi⁵

¹Universidade Federal de Lavras/UFLA – Departamento de Ciências Florestais/DCF – Cx. P. 3037 – 37200-000 – Lavras – MG – Brasil – depaulaprotasio@gmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto/UFOP, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas/Departamento de Química - Ouro Preto - MG – Brasil

³Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET-MG – Departamento de Eletromecânica – Araxá – MG – Brasil

⁴Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique Pour Le Développement - CIRAD, Biomass, Wood, Energy, Bioproducts Unit (BioWooEB), Montpellier, France

⁵Universidade Federal de Lavras/UFLA – Departamento de Química/DQI – Lavras – MG – Brasil

RESUMO

Neste estudo foram utilizadas as análises termogravimétricas (TGA), térmica diferencial (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para: (1) avaliar a combustão da biomassa residual do coco babaçu; (2) avaliar a combustão do carvão vegetal produzido a partir dessa biomassa, considerando diferentes temperaturas finais de carbonização, e; (3) verificar o efeito da temperatura final de carbonização na estabilidade térmica do carvão vegetal e no seu desempenho na combustão. A casca do coco babaçu foi carbonizada em um forno elétrico (mufla) considerando as temperaturas finais de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C. As análises térmicas foram realizadas em atmosfera de ar sintético e, para avaliar as características da combustão do carvão vegetal e da biomassa *in natura* foi considerada a temperatura de ignição (T_i), a temperatura final da combustão (T_f), o índice característico da combustão (S), o índice de ignição (D_i), o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (t_p) e o tempo de ignição (t_{ig}). A combustão da casca do coco babaçu ocorreu em três fases distintas e observou-se que esse material lignocelulósico apresenta aptidão para a produção direta de calor. O aumento da temperatura final de carbonização causou um aumento da temperatura de ignição, da temperatura final da combustão, do tempo de ignição e do tempo correspondente à máxima taxa de combustão. Já o índice característico da combustão (S) e o índice de ignição (D_i) diminuíram para os carvões produzidos em altas temperaturas. Os resultados indicam que o aumento da temperatura de carbonização causa uma diminuição da reatividade da combustão e, conseqüentemente, os carvões produzidos em temperaturas mais baixas são mais fáceis de inflamar e apresentam melhor desempenho na ignição.

Palavras-chave: biomassa alternativa, energia renovável, análises térmicas, ignição.

ABSTRACT

In this study, thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to: (1) evaluate the combustion of the residual biomass from babassu nut, (2) evaluate the combustion of charcoal produced from this biomass, considering different final carbonization temperatures and (3) determine the effect of the final carbonization temperature on the thermal stability of charcoal and on its performance in combustion. Babassu nut shell was carbonized in an electric furnace (muffle), considering the following final temperatures: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C and 850°C. Thermal analyzes were performed in synthetic air atmosphere and, in order to evaluate the characteristics of charcoal combustion and fresh biomass, the ignition temperature (T_i), final combustion temperature (T_f), characteristic combustion rate (S), ignition index (D_i), time corresponding to the maximum combustion rate (t_p) and ignition time (t_{ig}) were considered. The combustion of the babassu nut shell occurred in three distinct phases and it was observed that this lignocellulosic material has the ability for the direct production of heat. The increase in the final carbonization temperature caused an increase in the ignition temperature, as well as in the final combustion temperature, the ignition time and the time corresponding to the maximum combustion rate. On the other hand, the characteristic combustion index (S) and the ignition index (D_i) decreased for charcoals produced at high temperatures. The results indicate that the increase in the carbonization temperature causes a decrease in combustion reactivity and, consequently, the charcoals produced at lower temperatures are easier to ignite and exhibit better performance in ignition.

Keywords: alternative biomass, renewable energy, thermal analysis, ignition

INTRODUÇÃO

Tradicionalmente a madeira é utilizada como fonte de bioenergia de forma direta, por meio da combustão completa, ou para a produção de carvão vegetal de uso doméstico ou siderúrgico. No entanto, nos últimos anos, pesquisas têm sido desenvolvidas visando o aproveitamento de resíduos lignocelulósicos para essa finalidade, pois esses materiais vegetais também apresentam componentes orgânicos que podem ser oxidados e gerar energia de forma sustentável e eficiente.

No Brasil, especificamente, essas pesquisas são amplamente difundidas (ARANTES et al., 2008; PAULA et al., 2011a; PAULA et al., 2011b; PROTÁSIO et al., 2011a; PROTÁSIO et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b), pois o país apresenta grande diversidade na produção agrícola e florestal e conseqüentemente significativa geração de biomassa residual. Dentre as principais biomassas utilizadas atualmente no Brasil pode-se destacar o bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) e a madeira de *Eucalyptus* spp.

Neste sentido, a investigação científica de biomassas disponíveis localmente, como o coco babaçu, pode ser decisiva para o correto e mais eficiente uso da energia desses materiais lignocelulósicos. A palmeira do babaçu é perenifólia, heliófita e pioneira e ocorre naturalmente no Brasil e em outros países da América e refere-se a três distintos gêneros da família Arecaceae: *Scheelea*, *Attalea* e *Orbignya*, mas a espécie *Orbignya phalerata* Mart. é a mais comum e de ampla ocorrência (TEIXEIRA, 2008).

Atualmente, o coco babaçu é explorado visando a retirada das amêndoas para a produção de óleo vegetal, sendo que a casca é um resíduo do processo de quebra manual realizado pelas “quebradeiras do coco babaçu” (PORRO; VEIGA; MOTA, 2011).

O fruto é constituído de 12% de epicarpo, 23% de mesocarpo e 58% de endocarpo, ou seja, 93% do coco são considerados resíduos (casca). Portanto, a

cada tonelada de coco babaçu tem-se 930 kg de biomassa residual que pode ser destinada para a geração direta de calor em sistemas industriais ou residenciais, bem como para a produção de carvão vegetal (EMBRAPA, 1984; EMMERICH; LUENGO, 1996; DIAS et al., 2012).

Quanto à disponibilidade de biomassa do coco babaçu para o uso bioenergético, Teixeira (2008) estimou um potencial superior a seis milhões de toneladas por ano, sendo o Maranhão o estado com a maior possibilidade de aproveitamento dessa biomassa. Esse estado apresenta 9.458.000 ha de babaçuais nativos, ou seja, aproximadamente 65% da área nacional (EMBRAPA, 1984).

Apesar da possibilidade de uso da biomassa do coco babaçu e do carvão vegetal dela produzido para a geração direta de energia há uma escassez de trabalhos relacionados à combustão desses combustíveis. Sabe-se que dentre os diversos processos de conversão da biomassa em energia, a combustão direta merece destaque por se tratar do processo mais antigo, mais difundido comercialmente e a forma mais simples de obtenção de calor (NOGUEIRA; LORA, 2003; BRAND, 2010).

Dentre as formas de avaliar esse processo de oxidação da biomassa vegetal podem-se utilizar as análises termogravimétrica (TGA), térmica diferencial (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Essas análises térmicas têm sido utilizadas para avaliar a decomposição dos componentes orgânicos da biomassa, verificar se as reações que ocorrem são endotérmicas ou exotérmicas, avaliar o desempenho do material durante o processo de oxidação e a facilidade de ignição (TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000; XIANG-GUO et al., 2006; QIAN et al., 2012; LI et al., 2013; LIU et al., 2013; MAGDZIARZ; WILK, 2013; MOON et al., 2013; KAI et al., 2011; FERNANDES et al., 2013; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013).

Neste estudo foram utilizadas as análises termogravimétricas (TGA), térmica diferencial (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para: (1) avaliar a combustão da biomassa residual do coco babaçu; (2) avaliar a combustão do carvão vegetal produzido a partir dessa biomassa, considerando diferentes temperaturas finais de carbonização, e; (3) verificar o efeito da temperatura final de carbonização na estabilidade térmica do carvão vegetal e no seu desempenho na combustão.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas conjuntamente as três camadas constituintes do coco babaçu, ou seja, o epicarpo, o mesocarpo e o endocarpo (Figura 1). O material foi coletado na zona rural do município de Sítio Novo do Tocantins, estado do Tocantins e é proveniente da quebra manual do coco.

A biomassa *in natura* foi processada em um moinho de martelos, homogeneizada e classificada em peneiras de 40, 60 e 200 mesh.



Figura 1. Fragmentos do coco babaçu utilizados na carbonização e o carvão vegetal obtido na temperatura final de 450°C.

As carbonizações foram realizadas em um forno elétrico (mufla) com condensador resfriado à água e frasco coletor de gases condensáveis (líquido pirolenhoso). Foram utilizados em cada ensaio aproximadamente 500 g de casca do coco babaçu. As amostras foram previamente secas em estufa a 103 ± 2 °C.

A temperatura inicial do forno foi de 100°C e as temperaturas finais foram de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, considerando-se uma taxa de aquecimento de $1,67^\circ\text{C min}^{-1}$ (100°C h^{-1}). O forno elétrico permaneceu estabilizado nas temperaturas finais por 30 minutos. O tempo total das

carbonizações foi de quatro, cinco, seis, sete e oito horas para as temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, respectivamente.

Para cada temperatura final foram realizadas quatro repetições. O procedimento utilizado nas carbonizações laboratoriais é semelhante ao encontrado na literatura para a madeira (NEVES et al., 2011; ASSIS et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2011b; PROTÁSIO et al., 2013).

O carvão vegetal foi devidamente moído e classificado em peneiras de 40, 60 e 200 mesh, sendo consideradas amostras compostas pelas quatro repetições para a realização das análises térmicas (TGA e DTA).

Para a análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizadas amostras com fração granulométrica que passou pela peneira de 60 mesh e ficou retida na peneira de 200 mesh.

As análises térmicas (TGA e DTA) foram realizadas em atmosfera de ar sintético (fluxo de 100 mL min⁻¹) em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments.

Para as análises termogravimétrica e térmica diferencial realizadas no carvão vegetal, as amostras de aproximadamente 6 mg foram submetidas a um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 1.000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Já para a biomassa *in natura* essas análises foram realizadas até aproximadamente 550°C, pois, a partir dessa temperatura não há mais matéria orgânica passível de oxidação.

Utilizando-se a primeira derivada da curva TGA (DrTGA), que estabelece a perda de massa em função da temperatura, foi possível identificar a taxa de perda de massa por minuto e os estágios característicos da combustão da biomassa *in natura* e do carvão vegetal.

Para avaliar as características da combustão desses combustíveis foram consideradas a temperatura de ignição (T_i), a temperatura final da combustão

(T_f), o índice característico da combustão (S), o índice de ignição (D_i), o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (t_p), o tempo de ignição (t_{ig}), a taxa máxima de combustão e a taxa média de combustão.

Neste estudo, a temperatura de ignição foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão aumenta $1\% \text{ min}^{-1}$, iniciando-se o maior processo de combustão (WANG et al., 2011; WANG et al., 2012a; MOON et al., 2013). Já a temperatura final da combustão foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão diminui $1\% \text{ min}^{-1}$ e refere-se ao final do maior processo de combustão (WANG et al., 2011; WANG et al., 2012a; MOON et al., 2013).

O índice característico da combustão (S) foi obtido por meio da Eq. 1 (QIAN et al., 2012; LIU et al., 2013; MOON et al., 2013):

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{médio}}}{T_i^2 \times T_f} \quad (1)$$

Em que: $(dm/dt)_{\text{máx}}$ é a taxa de combustão máxima ($\% \text{ min}^{-1}$); $(dm/dt)_{\text{médio}}$ é a taxa de combustão média; T_i é a temperatura de ignição ($^{\circ}\text{C}$) e T_f é a temperatura final da combustão ($^{\circ}\text{C}$).

Já o índice de ignição (D_i) foi obtido por meio da Eq. 2 (XIANG-GUO et al., 2006):

$$D_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}}}{t_p \times t_{ig}} \quad (2)$$

Em que: $(dm/dt)_{\text{máx}}$ é a taxa de combustão máxima ($\% \text{ min}^{-1}$); t_p é o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (min) e t_{ig} é o tempo de ignição (min).

Para o melhor entendimento da combustão da biomassa *in natura* e do carvão vegetal produzido foi realizada a análise química imediata visando à quantificação dos teores de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e, por diferença, de carbono fixo (CF), segundo as diretrizes da norma ASTM D 1762-84 (ASTM, 2007).

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial foi realizado apenas para a biomassa *in natura*, sendo utilizado o equipamento DSC 2010 da TA Instruments. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em recipientes de alumínio. Como amostra padrão utilizou-se o recipiente vazio. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura ambiente até 550°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético de 70 mL min^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Biomassa *in natura*

A perda de massa em função da temperatura (curva TGA) e a curva DrTGA (derivada primeira da curva TGA) da combustão da casca do coco babaçu *in natura* podem ser visualizadas na Figura 2.

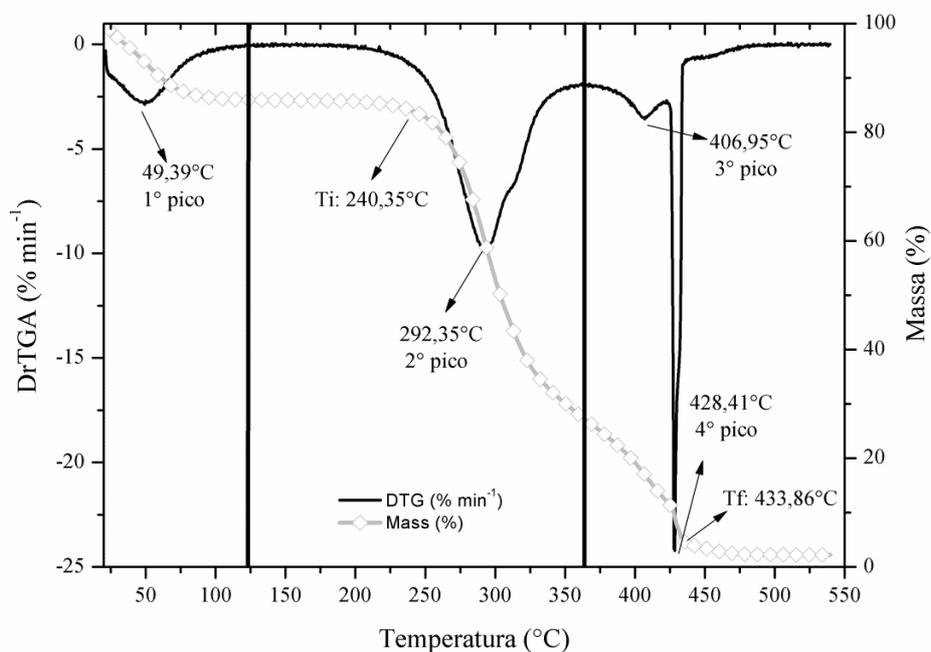


Figura 2. Curvas TGA e DrTGA da combustão da casca do coco babaçu *in natura*.

Observa-se que a temperatura de ignição (T_i) da casca do coco babaçu foi de 240,35°C e a temperatura final da combustão (T_f) foi de 433,86°C. Essas temperaturas são consideravelmente inferiores às observadas para o carvão

vegetal (SAHU et al., 2010), pois a relação materiais voláteis/carbono fixo da casca do coco babaçu é elevada (3,95).

Desta forma observou-se que o tempo de ignição da biomassa *in natura* foi baixo (22,8 min), as taxas de combustão máxima e média foram elevadas e iguais a 24,2246% min⁻¹ e 1,8498% min⁻¹, respectivamente.

O índice característico da combustão (S) e o índice de ignição (D_i) também foram elevados: 17,88 x 10⁻⁷ %²/(min² °C³) e 25,74 x 10⁻³ % min⁻³, respectivamente, e demonstram a performance da casca do coco babaçu durante o processo de combustão. Sahu et al. (2010), avaliando a ignição da casca de arroz pirolisada em 450°C encontrou índice D_i de 3,54 x 10⁻³ % min⁻³, ou seja, inferior ao encontrado para a biomassa *in natura* do coco babaçu. Esse resultado demonstra a maior facilidade de ignição do material lignocelulósico estudado, comparativamente ao carvão vegetal de casca de arroz avaliado por Sahu et al. (2010).

Observam-se, ainda, três estágios de degradação térmica da biomassa *in natura*. O primeiro estágio ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 125°C e corresponde à secagem da amostra com pico de perda de massa em 49,39°C. Nesta fase a perda de massa referente à umidade foi de 14,05%.

O segundo estágio, fase de desvolatilização dos componentes majoritários que formam a biomassa (LI et al., 2013), inicia-se logo em seguida, após um ligeiro período de estabilidade térmica e se estende até aproximadamente 360°C, com pico de degradação térmica em 292,35°C.

Resultado semelhante foi observado por Fernandes et al. (2013) para folhas de bananeira parcialmente secas. Os autores observaram pico na fase de desvolatilização em aproximadamente 300°C. Magdziarz e Wilk (2013) analisando pellets de madeira observaram que essa fase se estendeu até 350°C.

López-González et al. (2013) também observaram pico de degradação nessa fase para a madeira de *Eucalyptus* em 290°C, por meio da análise

termogravimétrica realizada em atmosfera de ar sintético. Esse resultado demonstra o potencial de uso da casca do coco babaçu na produção direta de energia para aquecimento, cocção de alimentos ou geração de bioeletricidade, uma vez que a biomassa do gênero *Eucalyptus* spp. é amplamente utilizada no Brasil como fonte de bioenergia.

A fase de desvolatilização corresponde à degradação das hemiceluloses, da celulose e parte da lignina, resultando, assim, na liberação e ignição dos materiais voláteis (combustão homogênea) levando à formação do resíduo sólido de carbono ou carvão vegetal (KAI et al., 2011; FERNANDES et al., 2013; MAGDZIARZ; WILK, 2013). Desta forma, a taxa de perda de massa da amostra foi acentuada, uma vez que os carboidratos apresentam baixa resistência à degradação térmica. A perda de massa nessa fase foi de 58%.

Segundo López-González et al. (2013) entre as temperaturas de 180°C e 388°C ocorre intensa degradação das hemiceluloses e da celulose, pois os açúcares presentes na biomassa vegetal se degradam em temperaturas baixas, corroborando com os resultados encontrados para a casca do coco babaçu. De acordo com Kai et al. (2011), um elevado teor de celulose promove maior desvolatilização e aumenta a taxa de decomposição térmica em temperaturas mais baixas.

Quanto ao terceiro estágio observa-se um pico estreito em 428,41°C relacionado à decomposição da lignina residual e oxidação incandescente do carbono fixo formado na segunda e terceira fases. Esse estágio corresponde à combustão homogênea dos gases liberados pela decomposição da lignina e à combustão heterogênea do carbono sólido (FANG et al., 2006; KAI et al., 2011; MAGDZIARZ; WILK, 2013; MOON et al., 2013).

Logo, nessa fase a perda de massa foi inferior ao estágio anterior e correspondeu a 25,79%. Observa-se, ainda, um ligeiro pico de degradação em 406,95°C correspondente à transição da combustão da celulose e da lignina.

A lignina é o principal contribuinte nesta fase, pois é a principal biomolécula responsável na formação do carvão vegetal, devido a sua maior estabilidade térmica comparativamente à celulose e às hemiceluloses. A macromolécula de lignina apresenta ligações C-C entre as unidades de fenilpropano que resultam na estabilidade térmica da sua matriz predominantemente aromática e tridimensional (SANCHEZ-SILVA et al., 2012; KAI et al., 2011; GANI; NARUSE, 2007; YANG et al., 2007; SHARMA et al., 2004).

Kai et al. (2011) observaram que a combustão da lignina ocorre em ampla faixa de temperatura (152°C a 700°C), mas a taxa de perda de massa em temperaturas mais baixas é mínima (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013). Desta forma, o resíduo sólido resultante da combustão dessa macromolécula é de aproximadamente 9% e superior aos demais componentes estruturais da biomassa vegetal (KAI et al., 2011).

Além disso, o carbono fixo representa a fração do combustível que queima no estado sólido e, dessa forma, está associado positivamente à estabilidade térmica e à menor perda de massa da biomassa (PROTÁSIO et al., 2013b).

Quanto à matéria inorgânica (cinzas) proveniente da combustão do coco babaçu encontrou-se aproximadamente 2%, sendo que esse valor pode ser considerado baixo comparativamente ao carvão mineral amplamente utilizado no mundo para a geração de eletricidade nas termelétricas e para aquecimento residencial. Ward, Zhongsheng e Gurba (2008) relataram teores de cinzas de até 21,4% em amostras de carvão mineral. Pela análise química imediata o valor obtido foi de 1,73%, ou seja, próximo ao observado pela análise termogravimétrica.

Esse resultado pode ser considerado uma grande vantagem do uso da casca do coco babaçu na geração direta de energia, pois as cinzas prejudicam

consideravelmente a ignição, a inflamabilidade, o poder calorífico, aumentam as perdas energéticas devido ao aquecimento dos minerais e contribuem para a corrosão das caldeiras, fogões ou demais sistemas de conversão utilizados (AKKAYA, 2009; TAN; LAGERKVIST, 2011; REIS et al., 2012; WANG et al., 2012b; BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013; FERNANDES et al., 2013).

Nas Figuras 3 e 4 podem ser visualizadas a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) da combustão da casca do coco babaçu *in natura*, respectivamente.

Observa-se uma fase endotérmica referente à energia necessária para evaporar a umidade da amostra, com pico em 62,78°C e 51,84°C para a análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial, respectivamente. A partir de 250°C as reações tornam-se exotérmicas para as duas análises realizadas devido à liberação de energia pela combustão da matéria orgânica.

Fernandes et al. (2013) observaram para folhas de bananeira destinadas ao uso energético que as reações tornaram-se exotérmicas a partir de 150°C, tanto para amostras úmidas quanto para secas. Possivelmente, isso ocorreu devido a menor estabilidade térmica desse resíduo lignocelulósico comparativamente à casca do coco babaçu.

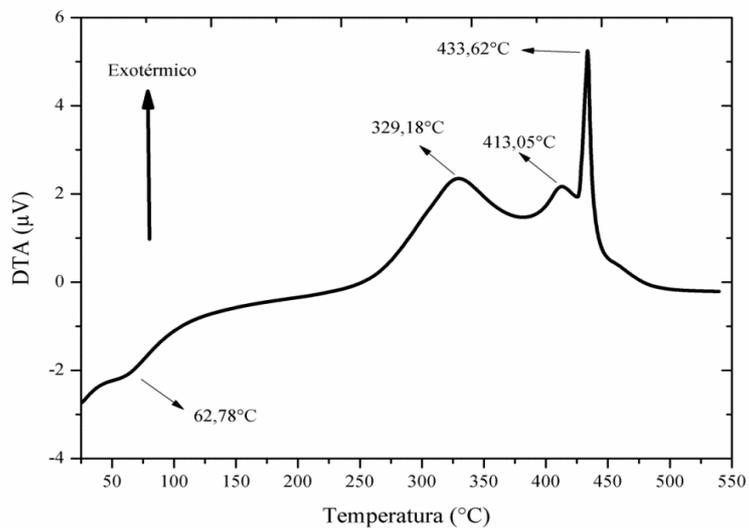


Figura 3. Análise térmica diferencial (DTA) da combustão da casca do coco babaçu *in natura*.

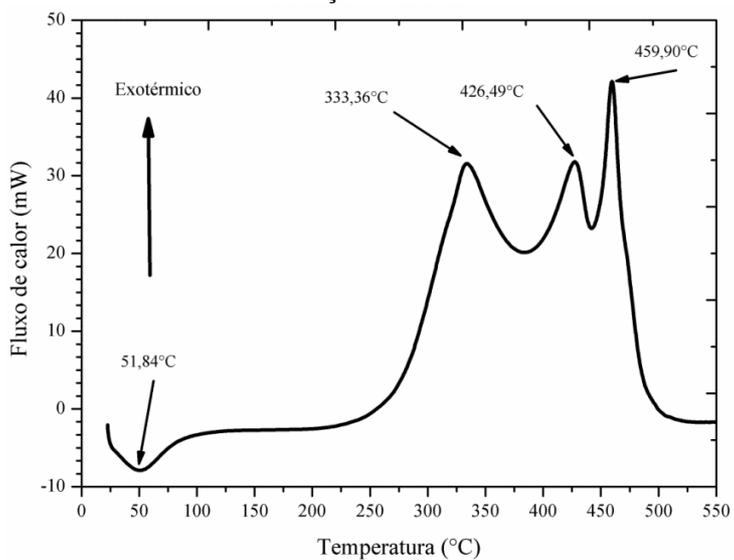


Figura 4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da combustão da casca do coco babaçu *in natura*.

Para a curva DTA observam-se dois pontos principais de máxima diferença de temperatura da combustão da casca do coco babaçu em 329,18°C e

433,62°C e um ponto menor em 413,05°C. O primeiro pico pode ser atribuído à combustão da celulose e das hemiceluloses por meio da emissão de voláteis e formação do carvão vegetal (TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000). Posteriormente, ocorre uma fase de transição da combustão da celulose residual e da lignina, resultando em um pico menor. Após essa fase ocorre intensa degradação da lignina e oxidação do carbono fixo.

Fernandes et al. (2013) observaram dois eventos exotérmicos para a combustão das folhas de bananeira. Os autores observaram um primeiro evento entre 150°C e 400°C e o atribuíram à queima das hemiceluloses e da celulose e o segundo evento entre 400°C e 500°C, característico da combustão da lignina, corroborando com o encontrado neste trabalho.

Observa-se, ainda, que os picos encontrados na curva DTA são correspondentes àqueles encontrados nas curvas TGA e DTG (Figura 2), ou seja, à medida que a amostra perde massa ocorre intensa liberação de energia, uma vez que ocorre a quebra das biomoléculas e oxidação dos principais elementos químicos combustíveis (C e H).

De forma semelhante ao encontrado na curva DTA, observam-se três picos exotérmicos bem definidos para a curva DSC em 333,36°C, 426,49°C e 459,90°C referentes à combustão da casca do coco babaçu (Figura 4). Certamente, os dois primeiros picos estão relacionados principalmente à energia liberada pela decomposição da celulose e das hemiceluloses em materiais voláteis e o terceiro pico à energia liberada pela decomposição da lignina residual e carbono fixo, conforme discutido anteriormente.

Para a combustão da madeira de *Pinus densiflora*, Tsujiyama e Miyamori (2000) observaram na curva DSC dois principais picos em 340°C e 475°C e um pico menor em 450°C, assemelhando-se ao observado neste trabalho.

Vale ressaltar que as diferenças encontradas para as temperaturas de pico nas curvas DSC e DTA podem ser atribuídas às distintas técnicas realizadas, mas as tendências encontradas são similares. Sabe-se que na análise térmica diferencial (DTA) a amostra analisada é comparada à referência e tem-se, assim, a diferença de temperatura entre elas. Já na calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem-se a quantidade de energia absorvida ou liberada pela amostra comparativamente à referência.

Carvão vegetal da casca do coco babaçu

A perda de massa em função da temperatura (curva TGA) da combustão do carvão vegetal da casca do coco babaçu, produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização, pode ser visualizada na Figura 5.

Observa-se que na etapa inicial da combustão relativa à secagem do combustível há uma tendência de diminuição da estabilidade dos carvões vegetais produzidos nas temperaturas mais elevadas (650°C, 750°C e 850°C), comparativamente aos carvões obtidos nas temperaturas mais baixas (450°C e 550°C). Provavelmente, isso ocorreu devido a um aumento da higroscopicidade e, conseqüentemente, da umidade do carvão vegetal com o aumento da temperatura final de carbonização, corroborando com os resultados de Vilas Boas et al. (2010).

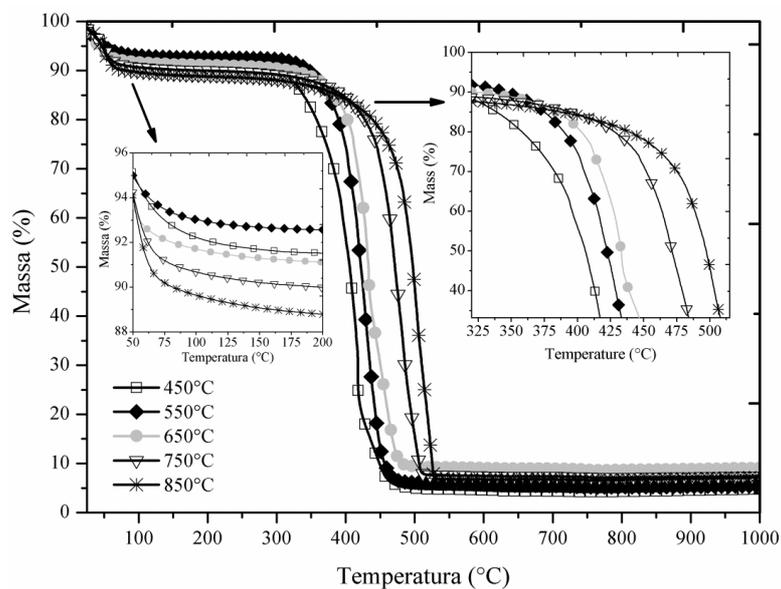


Figura 5. Curvas TGA da combustão do carvão vegetal da casca do coco babaçu produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização.

Após a fase da secagem observa-se um incremento na estabilidade térmica do carvão vegetal com o aumento da temperatura final de carbonização, resultando, assim, em um deslocamento dos picos de máxima perda de massa para as regiões de alta temperatura (Figura 6), aumento da temperatura de ignição e da temperatura final da combustão (Figuras 7 e 8) e diminuição do índice característico da combustão e do índice de ignição (Tabela 1).

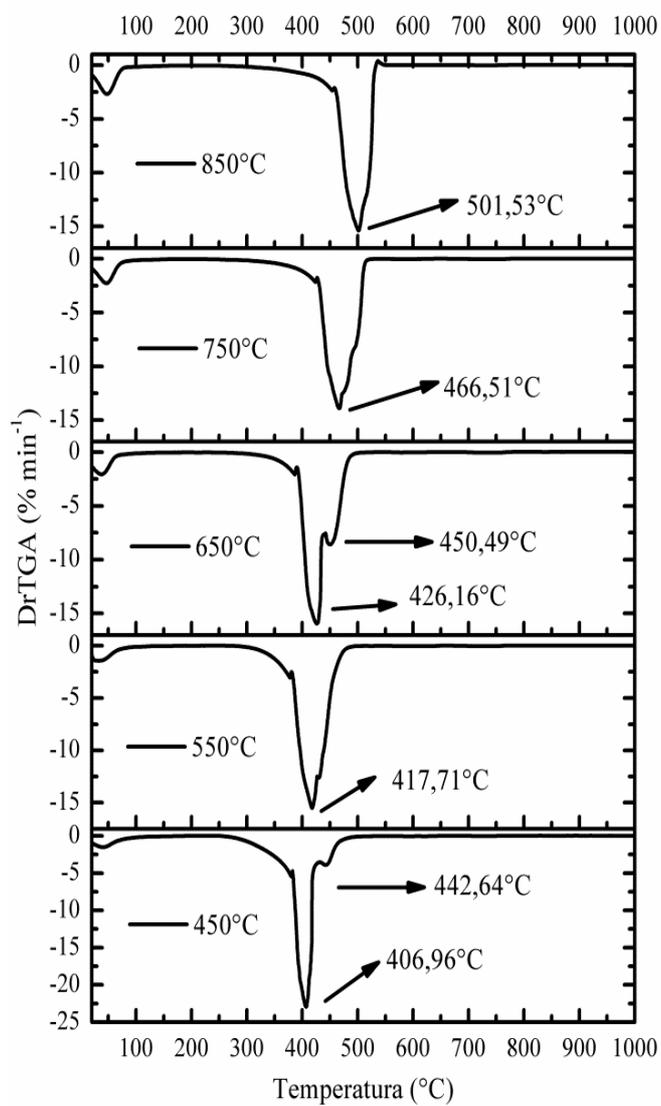


Figura 6. Curvas DrTGA da combustão do carvão vegetal da casca do coco babaçu produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização.

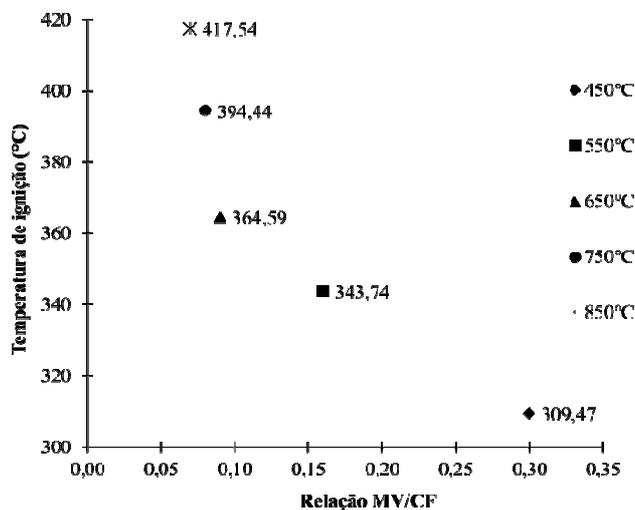


Figura 7. Relação entre a temperatura de ignição e a relação materiais voláteis/carbono fixo do carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas de carbonização.

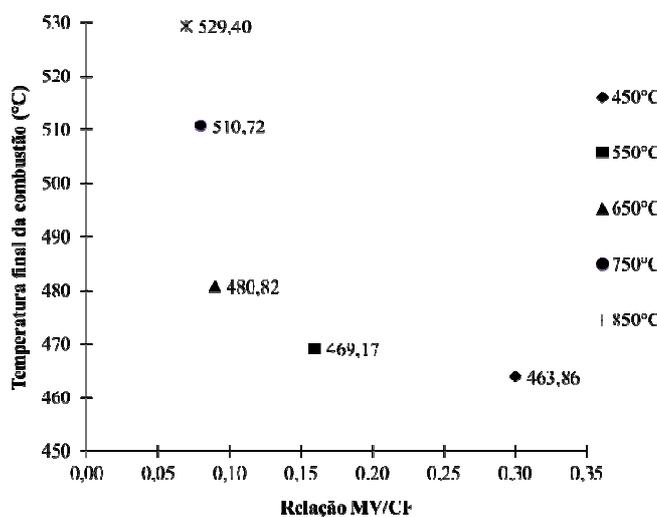


Figura 8. Relação entre a temperatura final da combustão e a relação materiais voláteis/carbono fixo do carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas de carbonização.

Vale ressaltar que o índice característico da combustão (S) reflete a reatividade da combustão do carvão vegetal durante toda a reação de oxidação

(XIONG et al., 2014) e quanto maior esse índice melhor é a performance do combustível durante a combustão (QIAN et al., 2012). Já o carvão vegetal com maior índice de ignição apresenta maior facilidade de inflamar (QIAN et al., 2012).

Xiong et al. (2014) também observaram aumento da temperatura de ignição e da temperatura final e diminuição do índice característico da combustão com o aumento da temperatura final de carbonização para serragem de bambu, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho. Resultado semelhante foi obtido por Qian et al. (2012) para o carvão mineral pirolisado em diferentes temperaturas.

Esse resultado pode ser explicado pela constituição química dos carvões vegetais, especialmente a relação materiais voláteis/carbono fixo. Sabe-se que há uma tendência de diminuição do teor de materiais voláteis e aumento do teor de carbono fixo e, conseqüentemente, diminuição da relação MV/CF com o aumento da temperatura final de carbonização (GRIESSACHER ANTREKOWITSCH; STEINLECHNER, 2012; TITILADUNAYO; MCDONALD; FAPETU, 2012; XIONG et al., 2014).

A maior quantidade e a emissão rápida de materiais voláteis são fatores que contribuem decisivamente para acelerar a ignição do combustível em uma temperatura inferior (MOON et al., 2013). Logo, a diminuição da relação MV/CF com o aumento da temperatura final de carbonização explica o aumento do tempo de ignição e do tempo correspondente à maior taxa de combustão, bem como a diminuição dos índices S e D_i (Tabela 1).

Esses resultados indicam que o aumento da temperatura de carbonização causa uma diminuição da reatividade e, conseqüentemente, os carvões produzidos em temperaturas mais baixas são mais fáceis de inflamar e apresentam melhor desempenho na ignição (QIAN et al., 2012). A diminuição do índice característico da combustão (S) e do índice de ignição (D_i) indica que

os carvões vegetais produzidos em temperaturas mais baixas têm melhor combustibilidade e são mais facilmente queimados (QIAN et al., 2012).

Além disso, observa-se que o carvão vegetal produzido na temperatura final de 450°C apresentou a maior taxa de combustão máxima (22,9423% min⁻¹), em decorrência da maior relação MV/CF. Quando o carvão vegetal é aquecido os materiais voláteis são emitidos e se misturam com o oxigênio do ar promovendo a combustão homogênea e elevando o consumo de massa, justificando, assim, o resultado encontrado.

Tabela 1. Parâmetros característicos da combustão do carvão vegetal da casca do coco babaçu

| Temp | MV/CF | (dm/dt) _{máx} (% min ⁻¹) | (dm/dt) _{médio} (% min ⁻¹) | t _p (min) | t _{ig} (min) | S x 10 ⁻⁷ % ² / (min ² °C ³) | D _i x 10 ⁻³ (% min ⁻³) |
|-------|-------|--|--|-------------------------|--------------------------|---|---|
| 450°C | 0,30 | 22,9423 | 0,9548 | 38,5 | 30,0 | 4,93 | 19,86 |
| 550°C | 0,16 | 15,5070 | 0,9541 | 39,3 | 33,1 | 2,67 | 11,94 |
| 650°C | 0,09 | 15,9396 | 0,9129 | 40,5 | 35,7 | 2,28 | 11,04 |
| 750°C | 0,08 | 13,8978 | 0,9281 | 44,5 | 38,7 | 1,62 | 8,08 |
| 850°C | 0,07 | 15,3760 | 0,9337 | 48,1 | 40,8 | 1,56 | 7,82 |

Temp: temperatura final de carbonização; MV/CF: relação materiais voláteis/carbono fixo; (dm/dt)_{máx}: taxa de combustão máxima; (dm/dt)_{médio}: taxa de combustão média; t_p: tempo correspondente à maior taxa de combustão; t_{ig}: tempo de ignição; S: índice característico da combustão D_i: índice de ignição.

Para o carvão vegetal produzido a partir da serragem de bambu na temperatura de 500°C, Xiong et al. (2014) encontraram índice característico da combustão (S) de 2,71 x 10⁻⁷ %²/(min² °C³), assemelhando-se ao observado para o carvão vegetal da casca do coco babaçu na temperatura final de carbonização de 550°C.

Já Qian et al. (2012), avaliando amostras de carvão mineral pirolisado nas temperaturas finais de 450°C, 550°C e 650°C encontraram índices característicos da combustão de 1,24 x 10⁻⁷, 1,23 x 10⁻⁷ e 9,40 x 10⁻⁸ %²/(min²

°C³). Esses valores são consideravelmente inferiores ao observado para o carvão vegetal dos resíduos do coco babaçu nas mesmas temperaturas finais de pirólise e evidenciam a potencialidade de uso energético do carvão vegetal avaliado, especialmente para a geração direta de calor em sistemas residenciais ou industriais.

Quanto ao índice de ignição, Xiang-guo et al. (2006) relataram o valor de $8,1 \times 10^{-3} \% \text{ min}^{-3}$ para o carvão mineral, sendo esse valor inferior ao observado para os carvões da casca do coco babaçu produzidos nas temperaturas de 450°C, 550°C e 650°C. Isso indica uma maior facilidade de ignição do carvão vegetal do coco babaçu obtido nessas temperaturas finais de carbonização e evidencia o potencial desse combustível para a queima direta.

Na Figura 9 pode-se visualizar a análise térmica diferencial da combustão do carvão vegetal da casca do coco babaçu em diferentes temperaturas finais de carbonização.

Observa-se, que a partir de 222,56°C, 251,95°C, 283,02°C, 277,23°C e 298,70°C, as reações tornam-se exotérmicas para os carvões produzidos nas temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C e 850°C, respectivamente.

Percebe-se, de maneira geral, uma tendência de aumento da temperatura na qual se iniciam as reações exotérmicas em função da temperatura final de carbonização. Como discutido anteriormente para as curvas TGA (Figura 5), isso certamente ocorreu devido ao aumento da umidade do carvão vegetal com o incremento da temperatura final de carbonização.

Pelas curvas DTA nota-se que ocorreu apenas um estágio principal e exotérmico característico da combustão dos carvões vegetais e à medida que se aumentou a temperatura final de carbonização ocorreu um deslocamento da temperatura de pico para as regiões de alta temperatura. Esses picos, por sua vez, correspondem aos observados nas curvas DrTGA (Figura 6).

Para os carvões vegetais produzidos nas temperaturas finais de 450°C e 650°C observou-se um ligeiro pico exotérmico em 446,30°C e 450,49°C, respectivamente. Esse resultado pode ser atribuído a co-combustão dos materiais voláteis e do carbono sólido.

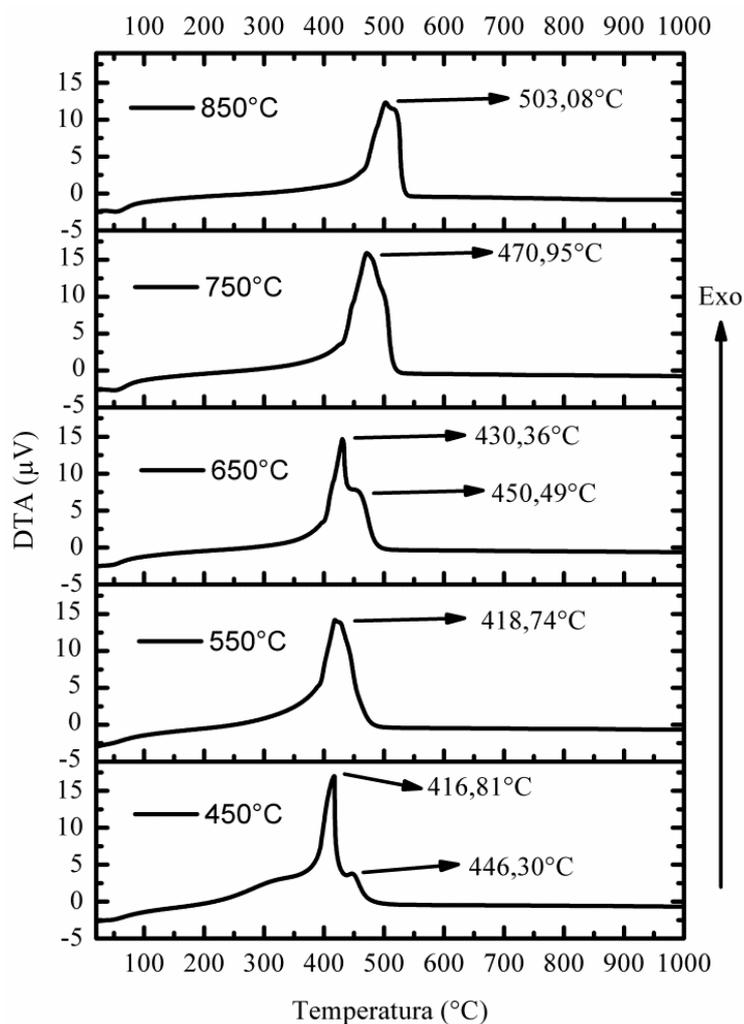


Figura 9. Análise térmica diferencial (DTA) da combustão do carvão vegetal casca do coco babaçu produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização.

CONCLUSÕES

A combustão da casca do coco babaçu ocorreu em três fases distintas e observou-se que esse material lignocelulósico apresenta aptidão para a produção direta de calor, em decorrência da sua baixa temperatura de ignição e dos altos índices S e D_i , além de um baixo tempo de ignição.

Há uma tendência de diminuição da estabilidade dos carvões vegetais produzidos nas temperaturas mais elevadas (650°C, 750°C e 850°C), comparativamente aos carvões obtidos nas temperaturas mais baixas (450°C e 550°C) na etapa inicial da combustão (secagem).

Após a fase de secagem há um aumento da estabilidade térmica dos carvões com o incremento da temperatura final de carbonização.

O aumento da temperatura final de carbonização causou um aumento da temperatura de ignição, da temperatura final da combustão, do tempo de ignição e do tempo correspondente à máxima taxa de combustão. Já o índice característico da combustão (S) e o índice de ignição (D_i) diminuíram para os carvões produzidos em altas temperaturas.

A combustão do carvão vegetal ocorreu em apenas um estágio principal e exotérmico e, à medida que se aumentou a temperatura final de carbonização ocorreu um deslocamento da temperatura de pico para as regiões de maior temperatura.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudos do primeiro autor (processo 132431/2013-0) e à Profa. Dra. Kátia Monteiro Novack da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pela ajuda laboratorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKKAYA, A. V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 2, p. 165–170, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM.D 1762- 84: standard test method for chemical analysis of wood charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2p.

ARANTES, M. D. C. et al. Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 4, p. 525-533, 2008.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; CARRILLO-PARRA, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R. G.; CORRAL-RIVAS, J. J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxylla* Humb. & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. **Industrial Crops and Products**, Washington, v.42, p.169– 174, 2013.

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

DIAS, J. M. C. S.; SOUZA, D. T.; BRAGA, M.; ONOYOMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e pêletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2012. 130 p.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 10, n. 1, p. 41-44, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Babaçu**: Programa Nacional de Pesquisa. Departamento de Orientação e Apoio à Programação de Pesquisa: Brasília, 1984. 89p.

FANG, M.X.; SHEN, D. K.; LI, Y. X.; YU, C. J.; LUO, Z. Y.; CEN, K. F. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.77, n.1, p.22-27, 2006.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v.75, p.603–608, 2013.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GRIESSACHER, T.; ANTREKOWITSCH, J.; STEINLECHNER, S. Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v.39, p.139-146, 2012.

KAI, X.; YANG, Y.; HUANG, Y.; SUN, Y.; HE, Y.; LI, R. The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal. **Digital Manufacturing and Automation**, Zhangjiajie, p. 1274–1278, 2011.

LI, L.; ZHAO, N.; FU, X.; SHAO, M.; QIN, S. Thermogravimetric and kinetic analysis of *Spirulina* wastes under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, Essex, v.140, p. 152–157, 2013.

LIU, X.; CHEN, M.; YU, D. Oxygen enriched co-combustion characteristics of herbaceous biomass and bituminous coal. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 569, p. 17– 24, 2013.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J. L.; SANCHES-SILVA, L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v.143, p.562–574, 2013.

MAGDZIARZ, A; WILK, M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v.75, p. 425–430, 2013.

MOON, C.; SUNG, Y.; AHN, S.; KIM, T.; CHOI, G.; KIM, D. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 47, p. 232–240, 2013.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319 – 330, 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. 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.; TRUGILHO, P. F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O.; BALIZA, A. E. R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 103-112, 2011b.

PORRO, N.; VEIGA, I.; MOTA, D. Traditional communities in the Brazilian Amazon and the emergence of new political identities: the struggle of the *quebradeiras de coco babaçu* – babassu breaker woman. **Journal of Cultural Geography**, v. 28, n. 1, p.123-146, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; ALVES, I. C. N.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; BALIZA, A. E. R. Compactação de biomassa vegetal visando à produção de biocombustíveis sólidos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v.31, n. 68, p.273-283, 2011a.

PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 295– 07, 2011b.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; MENDES, R. F.; RIBEIRO, M. X.; TRUGILHO, P. F.; LEITE, E. R. S. Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 11, p.1252-1258, 2012.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.; GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 33, n. 74, p. 137– 149, 2013a.

PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; MENDES, R. F.; TRUGILHO, P. F. Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 37, n. 3, p. 221-228, 2013b.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012.

SAHU, S. G.; SARKAR, P.; CHAKRABORTY, N.; ADAK, A. K. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n.3, p. 369-378, 2010.

SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZALEZ, D.; VILLASEÑOR, J.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v.109, p.163-172, 2012.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN1, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, London, v. 83, n.11-12, p. 1469-82, 2004.

TAN, Z.; LAGERKVIST, A. Phosphorous recovery from the biomass ash: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 15, n. 8, p. 3588-3602, 2011.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 32, n. 9, p. 857 – 864, 2008.

TITILADUNAYO, I. F.; MCDONALD, A. G.; FAPETU, O. P. Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. **Waste and Biomass Valorization**, Secaucus, v. 3, n.3, p.311-318, 2012.

TSUJIYAMA, SHO-ICHI; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v.351, p.177-181, 2000.

VILAS BOAS, M. A.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; MARTINS, M. A. Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 481- 490, 2010.

XIANG-GUO, L.; BAO-GUO, M.; LI, X.; ZHEN-WU, H.; XIN-GANG, W. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 441, p. 79–83, 2006.

XIONG, S.; ZHANG, S.; WU, Q.; DONG, A.; CHEN, C. Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation. **Bioresource Technology**, Essex, v.152, p.86–92, 2014.

WANG, C.; LIU, Y.; ZHANG, X. CHE, D. A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China. **Energy & Fuels**, Washington, v. 25, p. 3634–3645, 2011.

WANG, C.; LIU, Y.; ZHANG, X. CHE. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. **Applied Energy**, London, v. 97, p. 264–273, 2012a.

WANG, L.; HUSTAD, J. E.; SKREIBERG, O.; SKJEVRAK, G.; GRONLI, M. A critical review on additives to reduce ash related operation problems in biomass combustion applications. **Energy Procedia**, Amsterdam, v.20, p.20 – 29, 2012b.

WARD, C. R.; ZHONGSHENG, L.; GURBA, L. W. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 75, p.157–165, 2008.

QIAN, W.; XIE, Q.; HUANG, Y.; DANG, J.; SUN, K.; YANG, Q.; WANG, J. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, v.22, p. 645–650, 2012.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v.86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pelos resultados obtidos neste trabalho, pesquisadores, produtores e o governo brasileiro poderão ser alertados para desafios, oportunidades e avanços da tecnologia para o uso e exploração dos babaçuais como fonte bioenergética que poderá contribuir ainda mais para a diversificação e descentralização da matriz energética das regiões Norte e Nordeste do Brasil.

Por meio desta pesquisa foi possível verificar que a casca do coco babaçu apresentou significativo potencial energético, principalmente devido à sua elevada densidade energética comparativamente a várias biomassas comumente utilizadas no Brasil para a geração de energia, como o bagaço de cana e a madeira de eucalipto.

Os resultados encontrados demonstraram que o uso da casca do babaçu como fonte de bioenergia, especialmente para a produção direta de calor e carvão vegetal, pode ser altamente viável e sustentável, haja vista as suas características químicas e térmicas aliadas a um baixo teor de cinzas e um excelente desempenho na combustão e pirólise.

Isso poderá contribuir decisivamente para o desenvolvimento econômico das comunidades extrativistas que sobrevivem da coleta e quebra manual do coco babaçu, por meio da comercialização de um produto de maior valor agregado e, assim, incentivar as pessoas a permanecerem nas suas comunidades e diminuir o êxodo rural.

Para o carvão vegetal da casca do coco babaçu as principais vantagens detectadas, comparativamente ao carvão vegetal de madeira, foram sua elevada densidade aparente e energética e alto estoque de carbono fixo por volume.

Os autores deste trabalho acadêmico acreditam que a casca do coco babaçu, até então considerada como um resíduo passa a ser uma matéria-prima

excelente para a produção de carvão vegetal, com características tecnológicas satisfatórias para a produção de ferro-gusa e aço.

Portanto, fica evidente a necessidade de pesquisas futuras para verificar a potencialidade de uso da casca e do carvão vegetal do coco babaçu na produção de outros tipos de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos e, conseqüentemente, a diversificação do uso bioenergético dessa biomassa residual, bem como a avaliação da fusibilidade das cinzas desses combustíveis e da reatividade do carvão vegetal.