



**ABRAÃO JOSÉ PEREIRA ALCÂNTARA**

**BRIQUETAGEM A FRIO E CARBONIZAÇÃO  
DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA  
CAFEEIRA**

**LAVRAS - MG  
2018**

**ABRAÃO JOSÉ PEREIRA ALCÂNTARA**

**BRIQUETAGEM A FRIO E CARBONIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA  
AGROINDÚSTRIA CAFEEIRA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Giovanni Francisco Rabelo  
Orientador

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes  
Coorientador

**LAVRAS - MG  
2018**

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

Alcântara, Abraão José Pereira.

Briquetagem a frio e carbonização de resíduos da agroindústria  
cafeeira / Abraão José Pereira Alcântara. - 2018.

120 p. : il.

Orientador: Giovanni Francisco Rabelo.

Coorientador: Lourival Marin Mendes.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Palha de café. 2. Briquete. 3. Carvão. I. Rabelo, Giovanni  
Francisco. II. Mendes, Lourival Marin. III. Título.

**ABRAÃO JOSÉ PEREIRA ALCÂNTARA**

**BRIQUETAGEM A FRIO E CARBONIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA  
AGROINDÚSTRIA CAFEIEIRA**

**BRIQUETTING AT ROOM TEMPERATURE AND CARBONIZATION  
OF COFFEE AGRO-INDUSTRY WASTE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de junho de 2018.

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Júnior      UFLA

Prof. Dr. David Cardoso Dourado                      UNIFESSPA

Prof. Dr. Giovanni Francisco Rabelo  
Orientador

Prof. Dr. Lourival Marin Mendes  
Coorientador

**LAVRAS - MG  
2018**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu Deus, sustentador de todas as coisas, pela palavra do Seu poder.

À minha família, pelo apoio em todos os momentos.

Aos professores Giovanni e Lourival, pela orientação, amizade e parceria. Aos professores Rafael Farinassi, Paulo Trugilho, Lizzy Veríssimo e Pedro Castro Neto, pelas contribuições e apoio nos experimentos. Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia de Biomateriais, pela transmissão de conhecimento durante esses dois anos.

Aos colegas da Uepam, do DCF e do DCA, que me auxiliaram na realização deste trabalho, especialmente: Carol, Thamirys, Maíra, Laércio e Caio.

A Capes, pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Objetivou-se, neste trabalho, propor uma opção renovável de combustível e avaliar seu potencial energético, por meio da produção e carbonização de briquetes produzidos com a palha de café (*Coffea arabica* L.) e diferentes concentrações de aglutinante (glicerina bruta). A briquetagem foi efetuada a frio, em molde usinado para o estudo. Foram realizadas as seguintes caracterizações: análise de umidade; análise de teor cinzas; análise de densidade a granel e aparente do briquete; análise de finos, determinação da resistência à compressão diametral, análise de expansão diametral e longitudinal; análise de poder calorífico; análise química imediata; análise dos constituintes químicos e elementar. A carbonização ocorreu a 450 °C, determinando-se os rendimentos gravimétricos, em bio-óleo e em gases condensáveis. Foram determinados também o balanço energético e os custos simplificados dos processos de produção dos briquetes. Os efeitos da concentração de aglutinante (0 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % e 25% m/m) sobre os teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas (%), o poder calorífico ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ), a densidade aparente dos briquetes ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), a resistência à compressão diametral (KPa), as expansões diametral e longitudinal, o teor de finos e os rendimentos da carbonização (teores de carvão, bio-óleo e gases não condensáveis) foram analisados utilizando o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições em cada tratamento. As análises demonstraram que uma pequena adição de glicerina bruta como aglutinante nos briquetes de palha de café pode aumentar a resistência à compressão diametral, diminuir a produção de finos e manter a densidade aparente, podendo, por outro lado, reduzir o poder calorífico, aumentar os teores de umidade e voláteis, e aumentar as expansões do material compactado. Embora os rendimentos gravimétricos não tenham sido afetados significativamente pela adição de aglutinante, o carvão produzido por briquetes de palha de café e glicerina bruta apresentou menor fragmentação. Portanto, os briquetes e carvão apresentaram potencial de utilização na geração de energia, produção de carvão ativado e biocarvões.

**Palavras-chave:** Palha de café. Glicerina bruta. Briquete. Carvão Vegetal.

## ABSTRACT

This study aimed to propose an alternative fuel and to evaluate its energy potential through the production and carbonization of briquettes made with coffee husks (*Coffea Arabica* L.) and mixtures using crude glycerin as a binder. The briquetting process was performed at room temperature, in a cylindrical mold produced for the study. Characterizations of moisture and ash contents, briquette apparent density, fines content, tensile strength by diametrical compression, diametrical and longitudinal expansion analysis, calorific value, and proximate and elemental analysis were performed on the briquettes. The carbonization process was performed at 450 °C and the gravimetric yields in charcoal, bio-oil and non-condensable gases were determined. The energy balance and the production of the briquettes costs were also determined. The effects of agglutination (0%, 5%, 10%, 15%, 20% and 25% w/w) on the variables moisture, volatile matter, fixed carbon and ash contents (%), briquette apparent density ( $\text{kg m}^{-3}$ ), resistance to diametrical compression (KPa), diametrical and longitudinal expansions (%), fines content and carbonization yields (charcoal, bio-oil and non-condensable gases) were evaluated through a completely randomized design, with three replications in each treatment. The results indicated that the addition of small amounts of crude glycerin as a binder of coffee husk briquettes might increase the resistance to diametrical compression, reduce the material fragmentation while keeping the apparent density. However, it reduced the calorific value, increase the moisture, volatile matter content, and the material expansions. Although the addition of glycerin did not affect significantly the gravimetric yields, the charcoal from coffee husk briquettes mixed with crude glycerin presented higher resistance to fragmentation. Thus, briquettes and charcoals produced in this study showed a potential use for bioenergy generation, activated carbon applications and biochar production.

**Keywords:** Coffee husk. Crude glycerine. Briquette. Charcoal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte. ....	20
Figura 3.2 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa. ....	22
Figura 3.3 - Grãos de café Arábica e Conilon. ....	25
Figura 3.4 - Estrutura do fruto do café. ....	26
Figura 3.5 - Resíduos da produção do café. ....	27
Figura 4.1 - Fluxograma de atividades. ....	44
Figura 4.2 - Palha de café antes da coleta. ....	45
Figura 4.3 - Moinho de facas. ....	46
Figura 4.4 - Estufa a vácuo. ....	46
Figura 4.5 - Projeto do molde briquetagem em centímetros. ....	48
Figura 4.6 - Molde usinado. ....	49
Figura 4.7 - Prensa e molde durante a briquetagem. ....	50
Figura 4.8 - Briquetes de palha de café com diferentes concentrações de glicerina. ....	50
Figura 4.9 - Alinhamento das placas. ....	54
Figura 4.10 - Briquetes antes da compressão. ....	55
Figura 4.11 - Início do ensaio. ....	55
Figura 4.12 - Ruptura do briquete. ....	56
Figura 4.13 - Capsula metálica de carbonização. ....	62
Figura 4.14 - Forno adaptado para a carbonização. ....	63
Figura 5.1 - Curvas termogravimétricas (TGA). ....	73
Figura 5.2 - Derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTG). ....	73
Figura 5.3 - Efeito da glicerina sobre o teor de umidade. ....	76
Figura 5.4 - Efeito da glicerina sobre o teor de voláteis. ....	77
Figura 5.5 - Efeito da glicerina sobre o teor de carbono fixo. ....	78

Figura 5.6 - Efeito da glicerina sobre o teor de cinzas. ....	79
Figura 5.7 - Efeito da glicerina sobre o PCS.....	82
Figura 5.8 - Efeito da glicerina sobre o PCI. ....	82
Figura 5.9 - Efeito da glicerina sobre a densidade aparente dos briquetes. ....	84
Figura 5.10 - Vazamento de material durante a briquetagem. ....	85
Figura 5.11 - Efeito da glicerina sobre a resistência à compressão diametral. ....	87
Figura 5.12 - Efeito da glicerina sobre a expansão diametral. ....	90
Figura 5.13 - Efeito da glicerina sobre a expansão longitudinal. ....	90
Figura 5.14 - Efeito da glicerina sobre o teor de finos. ....	91
Figura 5.15 - Efeito da glicerina sobre o rendimento gravimétrico. ....	93
Figura 5.16 - Efeito da glicerina sobre o rendimento em bio-óleo.....	94
Figura 5.17 - Efeito da glicerina sobre o rendimento em gases não condensáveis. ....	94
Figura 5.18 - Carvão vegetal de briquetes de palha de café sem aglutinante e palha, contendo 5% de glicerina bruta. ....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - PCS/PCI de biomassas lignocelulósicas. ....	32
Tabela 3.2 - Teor de umidade de biomassas lignocelulósicas. ....	34
Tabela 3.3 - Teor de voláteis (TV) e carbono fixo (TCF) de biomassas lignocelulósicas. ....	35
Tabela 3.4 - Teor de cinzas de biomassas lignocelulósicas. ....	36
Tabela 3.5 - Poder calorífico superior dos constituintes da parede celular de bagaço de cana-de-açúcar. ....	38
Tabela 3.6 - Teores de holocelulose, lignina e extrativos de biomassas lignocelulósicas. ....	39
Tabela 5.1 - Análise elementar de resíduos de café. ....	68
Tabela 5.2 - Valores dos constituintes de resíduos de café encontrados em literatura. ....	69
Tabela 5.3 - Análise de umidade. ....	70
Tabela 5.4 - Densidade a granel. ....	71
Tabela 5.5 - Composição granulométrica da palha de café utilizada nos briquetes. ....	72
Tabela 5.6 - Modelos obtidos para o teor umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas em função dos diferentes teores de glicerina. ....	76
Tabela 5.7 - Modelos obtidos para o poder calorífico superior e inferior e densidade aparente dos briquetes, em função dos diferentes teores de glicerina. ....	81
Tabela 5.8 - Modelos obtidos para a tensão máxima de compressão diametral, a expansão diametral, a expansão diametral e o teor de finos, em função dos diferentes teores de glicerina. ....	86

Tabela 5.9 - Altura máxima de empilhamento ( <i>H<sub>emax</sub></i> ) e número máximo de briquetes empilhados ( <i>N<sub>be</sub></i> ) em função dos diferentes teores de glicerina.....	89
Tabela 5.10 - Modelos obtidos para os rendimentos em bio-óleo e em gases não-condensáveis, em função dos diferentes teores de glicerina. ....	93
Tabela 5.11 - Balanço energético e Custo simplificado.....	97

## **APÊNDICE A**

Tabela 1 - Análise de regressão para as variáveis teor de umidade (%), teor de voláteis (%), teor de carbono fixo (%) e teor de cinzas (%), em função dos teores de glicerina ( <i>GLI</i> ).....	117
Tabela 2 - Análise de regressão para o poder calorífico superior (MJ/kg), poder calorífico inferior (MJ/kg), em função dos teores de glicerina ( <i>GLI</i> ). ....	118
Tabela 3 - Análise de regressão para as variáveis resistência à compressão diametral (MPa), expansão diametral (%), expansão longitudinal (%) e teor de finos (%), em função dos teores de glicerina ( <i>GLI</i> ). ....	119
Tabela 4 - Análise de regressão para as variáveis rendimento gravimétrico (%), rendimento em bio-óleo (%) e rendimento em gases não condensáveis (%), em função dos teores de glicerina ( <i>GLI</i> ).....	120

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Geral .....	17
2.2	Específicos .....	17
3	REVISÃO DE LITERATURA .....	19
3.1	Biomassa .....	19
3.1.1	Tecnologias de conversão de biomassa .....	21
3.1.2	Densificação de biomassa .....	23
3.2	Carbonização .....	24
3.3	Café.....	25
3.4	Aglutinantes utilizados na briquetagem .....	28
3.4.1	Glicerina bruta .....	29
3.5	Caracterização termoquímica e físico-mecânica da biomassa .....	31
3.5.1	Poder calorífico .....	31
3.5.2	Composição química imediata e Análise termogravimétrica .....	32
3.5.3	Análise dos constituintes químicos da biomassa .....	37
3.5.4	Análise Elementar .....	39
3.5.5	Classificação granulométrica .....	40
3.5.6	Densidade .....	40
3.5.7	Finos.....	41
3.5.8	Resistência à compressão diametral .....	41
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	43
4.1	Material .....	43
4.2	Metodologia .....	43
4.2.1	Delineamento experimental e análises estatísticas.....	46
4.2.2	Briquetagem .....	47
4.2.3	Análise elementar .....	51
4.2.4	Teor de umidade.....	51
4.2.5	Teor de cinzas .....	52
4.2.6	Densidade a granel, densidade aparente do briquete, expansões diametral e longitudinal e teor de finos .....	52
4.2.7	Resistência à compressão e empilhamento vertical máximo .....	53
4.2.8	Poder calorífico .....	57
4.2.9	Análise química imediata e Análise Termogravimétrica .....	58
4.2.10	Análise dos constituintes químicos.....	58
4.3	Carbonização e rendimentos .....	61
4.4	Balço energético e custo simplificado de produção .....	63
5	RESULTADOS.....	67

<b>5.1</b>	<b>Caracterização físico-química da palha de café <i>in natura</i> e glicerina .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Caracterização físico-química, térmica e mecânica dos briquetes .....</b>	<b>72</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Rendimentos da carbonização .....</b>	<b>92</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Balço energético e custo simplificado de produção .....</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>99</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>101</b>
	<b>APÊNDICE A - TABELAS DE ANÁLISE DE REGRESSÃO ..</b>	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As energias renováveis têm recebido, nos últimos anos, uma atenção considerável no mundo, em decorrência da necessidade de diminuição da dependência de combustíveis fósseis, caracterizados como não renováveis pelo elevado tempo necessário para sua transformação (milhões de anos) e responsáveis por grande parte das emissões de gases poluentes na atmosfera (HUANG; ZHOU; LIN, 2011).

Diante de tal necessidade, aumentam-se a importância de estudos que visam ao desenvolvimento tecnológico para a redução no uso de combustíveis não renováveis, por meio da variação das fontes energéticas. Uma matriz energética diversificada é mais independente e protegida contra fenômenos climáticos e menos poluente (PROTÁSIO, 2014).

Para ser um substituto viável de um combustível fóssil, um combustível alternativo deve não só oferecer benefícios ambientais superiores ao do combustível fóssil que ele substitui como também ser economicamente competitivo, ser produzível em quantidades suficientes para ter um impacto significativo sobre a demanda de energia, e também fornecer um ganho líquido de energia sobre as fontes utilizadas para produzi-lo (HILL et al., 2006).

Entre as fontes de energia renovável, a biomassa é uma opção alternativa para minimizar a intensidade das alterações climáticas provocadas pelo aquecimento global e representa uma escolha sustentável para o mercado e para a geração de empregos (NUNES; MATIAS; CATALÃO, 2016). As biomassas residuais são potenciais poluidoras do meio ambiente, se descartadas inadequadamente, entretanto, esse material pode ser utilizado na geração de energia (PROTÁSIO, 2014).

A International Renewable Energy Agency (IRENA, 2014) em seu relatório de Projeções de Demanda e Abastecimento de Bioenergia, afirmou que

se os 26 países que mais consomem energia no mundo (incluindo o Brasil) adotassem um programa de aumento da exploração do potencial de geração de energia sustentável, a biomassa seria responsável por 60,0% da energia renovável global até o ano de 2030.

Nos últimos anos, vêm sendo pesquisados processos de conversão de biomassa em combustível que se baseiam em tecnologias bioquímicas, catalíticas ou termoquímicas (SHEN et al., 2015). Encontra-se na literatura diversos estudos como: Melhorias no processo de produção de biocombustíveis de biomassa por meio da integração das instalações industriais que reduzem o consumo de energia; Redução do consumo de água por meio da sua reciclagem e reuso nas plantas de produção etanol; e Ferramentas que avaliam a melhor forma de conversão de biomassa em energia, baseando-se no menor consumo energético e custo (AHMETOVIĆ; MARTÍN; GROSSMANN, 2010; DORNBURG; FAAIJ; MEULEMAN, 2006; PFEFFER et al., 2007). A conversão da biomassa em biocombustíveis, produtos químicos, eletricidade e calor, a preços competitivos, pode ser feita em uma instalação chamada de Biorrefinaria (BASTOS, 2007).

Biomassas residuais de origem florestais e agrícolas podem ser utilizadas para a produção de briquetes (lenha ecológica) e *pellets* por meio de densificação (PAULA et al., 2011). Segundo Muazu, Borrion e Stegemann (2017), a densificação é uma conversão mecânica que objetiva aumentar a densidade energética da biomassa, reduzir os custos de transporte e espaço de armazenamento e assegurar um abastecimento uniforme de material nos equipamentos de conversão térmica. Garcia et al. (2016), ao pesquisarem sobre as tendências e desafios da indústria brasileira de *pellet* de origem florestal, apontaram que, em 12 anos (no período de 2004 a 2016), houve um aumento de oito vezes no número de companhias nacionais que produzem *pellets* agroflorestais. Segundo os autores, a viabilidade do uso de resíduos

agroflorestais é dependente da distância e logística da coleta, o que impacta nos custos de transportes.

A agropecuária brasileira apresenta relevância no quadro socioeconômico e contribuiu com a produção de 23,5% do produto interno bruto (PIB) de 2017, segundo dados da Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA, 2017). A elevada produção do setor tem impulsionado o aproveitamento e reaproveitamento de biomassas resultantes das suas diversas atividades. Entre os produtos cultivados no país, destaca-se o café, responsável em 2016 por cerca de 36,0% de toda a safra mundial, conforme dados da International Coffee Organization (ICO, 2017). O café ocupa, há pelo menos 1200 anos, um lugar importante na sociedade humana, tendo se tornado uma das bebidas farmacologicamente ativas mais consumidas e está entre as *commodities* mais valiosas do mundo (BAE et al., 2014). Dultra (2010) afirmou que as atividades de beneficiamento do café gera grandes quantidades de casca como resíduo, na proporção de 1:1 com o grãos. Portanto, é cada vez mais importante a realização de pesquisas em processos de transformação de biomassas residuais em biocombustíveis, visando a agregar valor a esse material, gerando crescimento econômico local e redução dos impactos ambientais.

Nessa linha, este trabalho contribui com um estudo da produção e carbonização de briquetes produzidos com a palha do café.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Produzir e carbonizar briquetes oriundos dos resíduos dos frutos de café (*Coffea arábica* L.).

### 2.2 Específicos

- a) Caracterizar físico-quimicamente a palha de café *in natura*;
- b) Produzir briquetes a partir da palha de café moída com e sem adição de aglutinante;
- c) Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de aglutinante nas propriedades termoquímicas e físico-mecânicas dos briquetes;
- d) Produzir carvão vegetal a partir dos briquetes de palha de café;
- e) Avaliar o efeito da adição de aglutinante nos rendimentos da carbonização;
- f) Realizar o balanço energético e estimar os custos simplificados do processo de confecção dos briquetes.



### 3 REVISÃO DE LITERATURA

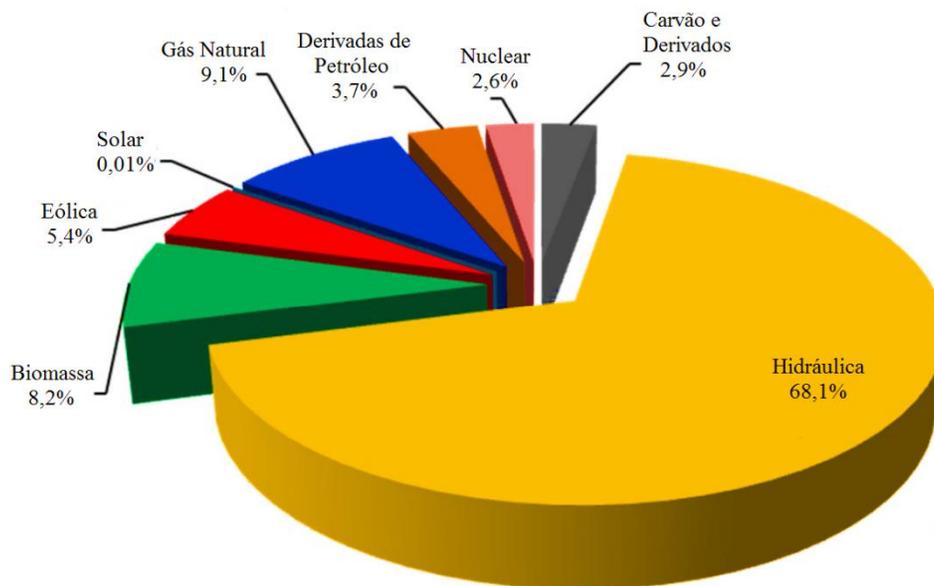
#### 3.1 Biomassa

A Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel) definiu a biomassa como “todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia” (BRASIL, 2005, p. 77).

Mckendry (2002b) limitou a sua definição aos materiais orgânicos que derivam de plantas (algas, árvores e frutos). Segundo o autor, ela é produzida por plantas verdes que convertem a luz solar em compostos para si por meio da fotossíntese. A energia solar é armazenada na forma de ligações químicas e quando tais ligações (entre carbonos, hidrogênios e oxigênios das moléculas adjacentes) são quebradas por digestão, combustão ou decomposição, essas substâncias liberam sua energia química armazenada. Lavado (2009) definiu a biomassa de modo semelhante e lembrou que a energia química oriunda da biomassa pode ser empregada nos mercados energéticos: térmico, elétrico e dos transportes. A energia térmica da biomassa está associada à sua queima direta para a geração de calor, geralmente em tarefas domésticas, comerciais ou industriais. Já o uso indireto da biomassa (sólida, líquida ou gasosa) para movimentar turbinas produz energia elétrica ou biocombustíveis.

A Empresa de Pesquisa Energética (EPE), vinculada ao Ministério de Minas e Energia do Brasil, disponibiliza anualmente o relatório final do Balanço Energético Nacional (BEN), contendo a contabilidade relativa à oferta e consumo de energia do país, e auxiliando o governo a planejar e acompanhar as atividades do setor energético. O relatório de 2017 mostrou que, durante o ano de 2016, a participação de fontes renováveis na matriz energética brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, sendo a biomassa responsável por 8,2% da energia elétrica produzida no país, conforme a Figura 3.1.

Figura 3.1 - Oferta interna de energia elétrica por fonte.



Fonte: Balanço... (2017).

Segundo Ramos e Nachiluk (2017), somente a energia do bagaço de cana-de-açúcar representa 76,8% do total de energia da biomassa na matriz energética brasileira. As usinas utilizam o bagaço residual da produção de açúcar e etanol como fonte de energia elétrica para a própria instalação e vendem o excedente para as concessionárias de distribuição.

Em relação aos benefícios da biomassa usada como combustível, Cunha (2008) e Lavado (2009) listaram algumas das vantagens do seu uso, quando comparados aos combustíveis fósseis:

- a) É uma fonte de energia renovável;
- b) É de baixo custo de aquisição;
- c) Pode-se utilizar resíduos de agricultura, de madeira e urbanos;

- d) Menores emissões de óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e fuligem em relação ao óleo combustível e carvão mineral.

Por outro lado, a biomassa apresenta menor poder calorífico e maior possibilidade de geração de material particulado para a atmosfera.

A resistência mecânica de biomassas sólidas muitas vezes é baixa, principalmente quando se misturam biomassas diferentes para o procedimento de briquetagem e peletização, dificultando o seu transporte e armazenamento. A adição de aglutinantes pode contornar esse problema e melhorar as propriedades mecânicas. Entretanto, o custo de aglutinantes pode elevar o custo final do processo (JIANG et al., 2016).

### **3.1.1 Tecnologias de conversão de biomassa**

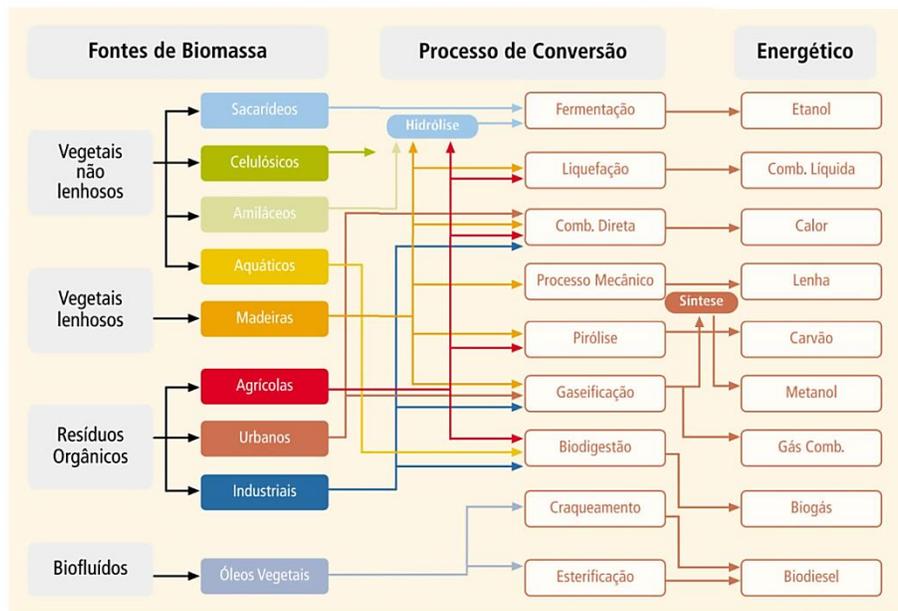
A conversão da biomassa em energia (também chamado de bioenergia) pode ser feita por meio de vários processos, que dependem de fatores como: o tipo de fonte de biomassa, a aplicação final e os requisitos de infraestrutura. Os dois principais processos tecnológicos que convertem a biomassa em energia são: termoquímicos e bioquímicos/biológicos. A extração mecânica (com esterificação) é enquadrada como um terceiro processo de produção de energia a partir de biomassa (MCKENDRY, 2002a).

Para a conversão termoquímica, os quatro processos mais comuns disponíveis são: Combustão, Pirólise e/ou carbonização, Gaseificação e Liquefação. Para conversão bioquímica, geralmente são utilizados dois processos: digestão (produção de biogás, que contém uma mistura de gás metano com dióxido de carbono) e fermentação (produção de etanol) (MCKENDRY, 2002a).

O impacto ambiental causado por uma cultura específica de biomassa para energia é também um critério importante do processo de seleção, junto do custo de biomassa por Gigajoule (GJ) de energia produzida (MCKENDRY, 2002a).

O diagrama de processamento energético da biomassa, fornecido pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), permitiu analisar, para uma determinada fonte, os tipos de combustíveis que podem ser obtidos mediante diversos processos de conversão, conforme apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.



Fonte: Brasil (2005).

### 3.1.2 Densificação de biomassa

Segundo Balatinecz (1983), o uso de biomassas processadas é mais profícuo do que a biomassa *in natura*. O material não fragmentado pode apresentar maior variabilidade do poder calorífico ao longo da queima e densidade energética inferior. Tal desvantagem influencia negativamente no controle das taxas de combustão, gaseificação e/ou pirólise, o que pode ocasionar queimas rápidas, sendo necessária uma realimentação frequente. Além disso, a baixa densidade das biomassas *in natura* acarreta problemas econômicos em função dos maiores volumes ou áreas requeridos para o armazenamento do material, e da logística (transporte e distribuição).

Uma das formas de aprimorar as características do material antes da conversão térmica é por meio de uma densificação. No processo de densificação, acontece uma compressão para remoção de espaços vazios inter e intraparticular, sendo as técnicas mais utilizadas: o enfardamento, a briquetagem e a peletização, em ordem crescente de complexidade do equipamento, necessidade de energia e custos (WERTHER et al., 2000).

Para densificação de biomassas do campo, como com palhas, talos e forragens, utiliza-se um equipamento hidráulico de prensagem conhecido como enfardadeira. Os processos de briquetagem e peletização são mais custosos, em decorrência do preço dos equipamentos utilizados (briquetadeira e peletizadora) e ao consumo de energia. Isso reflete no valor final dos combustíveis de biomassa produzidos e, portanto, devem promover um ganho líquido que justifique a densificação, sobretudo sob a perspectiva econômica (WERTHER et al., 2000).

As densidades alcançadas no processo de briquetagem e peletização são maiores do que as de enfardamento. Segundo Michelazzo e Braunbeck (2008), é

possível obterem-se densidades de *pellets* 7,5 vezes superiores à densidade da palhaço adensado por enfardamento.

O processo de densificação é influenciado pelas características da biomassa, dentre elas: teor de umidade, tamanho das partículas, forma, natureza fibrosa e teor de lignina (WERTHER et al., 2000).

### **3.2 Carbonização**

A carbonização é um processo de conversão térmica de biomassas em carvão vegetal, por meio da pirólise lenta (com temperaturas máximas em torno de 500 °C), em um meio com ausência ou restrição de ar. Os demais produtos energéticos da pirólise são: o bio-óleo e o gás combustível (MCKENDRY, 2002b). Protásio (2014) afirmou que, durante o processo de carbonização, os componentes moleculares da biomassa (extrativos, hemiceluloses, celulose e lignina) são degradados com o objetivo de aumentar o teor de carbono fixo no combustível sólido resultante do processo (carvão vegetal). As diferentes reações químicas e processos físicos da conversão de biomassas por carbonização são dependentes de variáveis, como o tempo, a temperatura final e a taxa de aquecimento.

O processo de carbonização produz gases não condensáveis e uma parcela que se condensa na forma de bio-óleo. O bio-óleo, também chamado de líquido pirolenhoso ou óleo de pirólise, é uma mistura de moléculas altamente oxigenadas, de tamanhos variados que derivam da despolimerização e fragmentação da holocelulose e lignina (BRIDGWATER, 2007). Uma grande quantidade de compostos orgânicos estão presentes na fração líquida, incluindo álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, derivados de açúcares e fenóis, assim como oligômeros derivados da lignina (CUNHA, 2013).

Em relação à produção brasileira de carvão vegetal, Costa (2012) afirmou que ainda é marcada pela baixa eficiência energética, carecendo também de um reaproveitamento dos gases liberados durante o processo de carbonização.

### 3.3 Café

O grão do café é um produto econômico amplamente consumido no mundo, especialmente na forma de infusão. É originado do cafeeiro (planta perene arbustiva) e possui como atributos notáveis o seu sabor e aroma, além dos efeitos nutritivos e estimulantes (FAHL et al., 1998).

Segundo a ICO (2013), o Brasil produziu em 2016 cerca de 36,0% dos grãos de café mundial, o equivalente a 55 milhões de sacas de 60kg. Já para o ano de 2017, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2017), estimou em seu relatório do acompanhamento da safra brasileira que o estado de Minas Gerais seria responsável por cerca de 54,4% de toda a produção de café.

Conforme os dados da Conab, as principais espécies de café cultivadas no país em 2017 foram: *Coffea arabica* (76,09%) e *Coffea canephora* (conilon) (23,9%), visualizados na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Grãos de café Arábica e Conilon.

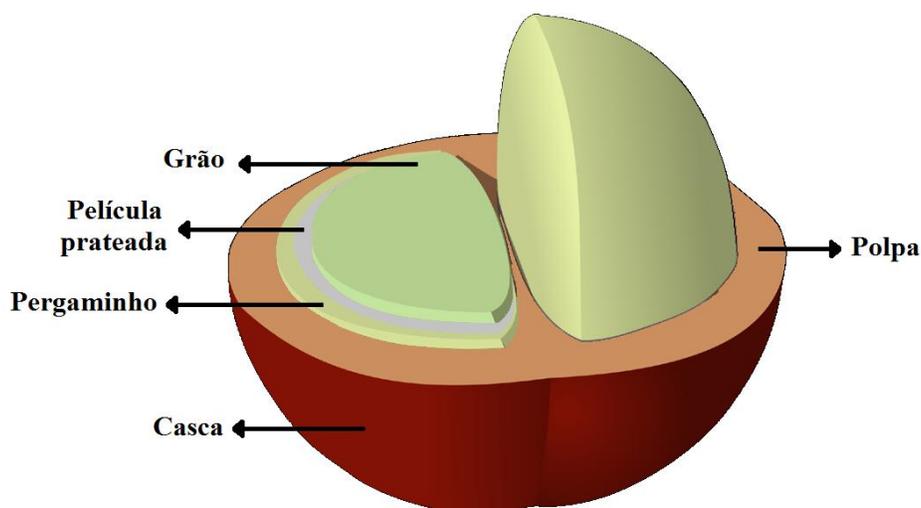


Fonte: Graogourmet (2017).

O grão do café possui em sua composição química alcaloides purínicos ou xantinas, ácidos orgânicos, flavonoides, diterpenos, salicilato de metila, EDTA, ácido benzoico, trigonelina, óleos essenciais, vitaminas e minerais (ORSINI, 2012). Segundo Brand et al. (2000), a casca do café possui carboidratos, proteínas, gorduras e fibras, o que a tornaria um bom suplemento alimentar para animais; entretanto, a presença de fatores antifisiológicos e antinutricionais, como a cafeína, os taninos e os polifenóis, a torna imprópria para tais aplicações.

O fruto do café (FIGURA 3.4) pode ser dividido em cinco partes diferentes: exocarpo (pele/casca), mesocarpo (polpa/mucilagem), endocarpo (pergaminho), endosperma (grão) e perisperma (película prateada). A película prateada geralmente é visualizada somente após o beneficiamento do grão cru (DURÁN et al., 2017).

Figura 3.4 - Estrutura do fruto do café.



Fonte: Coffeetroupe (2011).

Segundo Dias et al. (2012), os principais resíduos das etapas de produção do café são:

- a) Palhada - folhas e galhos da poda (campo);
- b) Casca do café despulpado (campo);
- c) Casca de café (unidade de beneficiamento);
- d) Borra da extração do café solúvel (indústria).

A quantidade estimada de palhas de café produzidas é de uma tonelada por tonelada de grão beneficiado, enquanto a produtividade de pergaminhos (endocarpo) é de 0,25 kg por tonelada de café beneficiado (DULTRA, 2010). Logo, esses resíduos (FIGURA 3.5) têm o potencial de serem reaproveitados para produção de briquetes, *pellets* ou na sua forma bruta.

Figura 3.5 - Resíduos da produção do café.



Fonte: Moloaabaycoffee (2018).

Encontram-se na literatura diferentes estudos sobre o aproveitamento dos resíduos do café, como: a produção de biogás oriundo de mistura de dejetos bovinos e casca; o tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café; a caracterização e carbonização de cascas dos grãos; a produção de briquetes de resíduos lignocelulósicos (madeira, pergaminho de café e caule do cafeeiro); a transformação dos resíduos lignocelulósicos da cafeicultura em *pellets* para geração de energia térmica; a utilização da palha de café como fonte orgânica de potássio e nitrogênio para adubação; dentre outros (ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2016; BRUNO; OLIVEIRA, 2008; FARIA et al., 2016; LISBOA, 2013; PAULA et al., 2011; VALE et al., 2007).

### **3.4 Aglutinantes utilizados na briquetagem**

Os aglutinantes são empregados em briquetes com a função de manter a adesão do produto, contribuindo para a interligação e coesão particular. A escolha de aglutinantes depende da relação custo e qualidade final desejada, de modo que o material não seja poluente, emissor de fumaça ou compostos tóxicos. Ao se adicionar o material ligante, é desejável que as características energéticas dos briquetes sejam mantidas, e os teores de voláteis e cinzas não aumentem (FONTES; QUIRINO; PASTORE JÚNIOR, 1991; ZANELLA; TARANTO, 2016).

É comum o uso de aglutinantes para briquetagem de carvão vegetal, enquanto a prensagem de biomassas *in natura* geralmente é realizada sem a adição de aglutinante, com elevadas pressões e temperaturas acima de 100°C (MORAIS et al., 2006). Kaliyan e Morey (2010) mencionaram que alguns aglutinantes são inerentes à própria biomassa (proteínas, amido, gordura, carboidratos solúveis em água) e são ativados por fatores como altas temperaturas ou umidade e a presença de vapor. Encontra-se, na literatura,

alguns exemplos de aglutinantes que são adicionados aos materiais, como: resina sintética, breu, cola de tanino, melação de cana, amido de milho, a fécula de mandioca, dentre outros (FONTES; QUIRINO; PASTORE JÚNIOR, 1991; ZANELLA; TARANTO, 2016).

### **3.4.1 Glicerina bruta**

Óleos e gorduras podem ser convertidos em biodiesel, mediante o processo de craqueamento, transesterificação ou esterificação. Na reação, o material oleoso reage com metanol (álcool metílico) ou etanol (álcool etílico), resultando em éster metílico ou etílico (biodiesel) e glicerina bruta (MATTOS, 2014; SILVA; FREITAS, 2008).

O biodiesel é um combustível alternativo cada vez mais popular no mundo por ser biodegradável, atóxico e significativamente menos dispendioso de ser produzido, quando comparado ao diesel de origem fóssil. Entretanto, para cada 10 galões de biodiesel produzidos, aproximadamente 1 galão de glicerina é gerado como subproduto do processo. Embora esse material já possua uso industrial, em alguns casos a quantidade significativa de glicerina produzida aumenta os custos de eliminação desse subproduto, em virtude do não aproveitamento (BRADY; TAM, 2009).

A glicerina bruta, em geral, é purificada pela destilação a vácuo, para aumentar o valor agregado ao produto, e reduzir o excesso de umidade, metanol, etanol e sais catalisadores (MENDES; SERRA, 2012). Quando destilada, a glicerina pura normalmente contém uma quantidade superior a 95% de glicerol. Segundo Mattos (2014), glicerol é o composto orgânico puro (>99%) Propano-1,2,3-triol, sendo um álcool trivalente com fórmula molecular  $C_3H_8O_3$ . É utilizado em medicamentos, alimentos, cosméticos, tecidos, explosivos, tabaco, lubrificantes, tintas, plásticos e na indústria de papel.

Anger et al. (2011) apontaram que a glicerina bruta proveniente de usinas de biodiesel apresentaram, em média, teores de glicerol que variam entre 40,0% a 90,0%, teores de sais de até 10,0%, teor de água (umidade) de até 8,0%, teores de matérias orgânicas não glicerol (MONG) inferiores a 3,0% e teores de metanol inferiores a 0,5%. Segundo Sequinel (2013), é comum a queima direta da glicerina bruta em caldeiras. Entretanto, quando esta possui elevados teores de sais, há o risco de deposição desse material nos equipamentos, podendo acarretar corrosão.

Outro inconveniente da queima direta da glicerina sem controle de temperatura, é o risco de desidratação do glicerol e formação de acroleína ou 2-propenal ( $C_3H_4O$ ), que embora seja matéria-prima de diversos compostos, como herbicidas, medicamentos e empregada na síntese de polímeros, é um aldeído nocivo à saúde humana. Para reduzir tal risco, é importante utilizar-se altas temperaturas de queima da glicerina, uma vez que a acroleína se decompõe acima de  $300^\circ C$  (POÇO; FREITAS; GOMES, 2011; SEQUINEL, 2013).

Alguns trabalhos disponíveis na literatura relataram o potencial de utilização de glicerina bruta, como aglutinante para a produção de briquetes de torta de mamona, torta de girassol e casca de moringa; a produção de *pellets* de resíduos de cascas de milho e palha de trigo; a produção de briquetes de finos de carvão vegetal. Investigou-se também o consumo energético durante a briquetagem de biomassas-glicerina com resíduos de casca de arroz, serragem, bagaço de cana-de-açúcar e folha da planta da cana-de-açúcar (BRADY; TAM, 2009; BRUGNERA, 2016; SAKKAMPANG; WONGWUTTANASATIAN, 2014; SANT'ANNA et al., 2012).

### **3.5 Caracterização termoquímica e físico-mecânica da biomassa**

Na caracterização de um combustível, diversos testes estão disponíveis. Sant'Anna et al. (2012) afirmaram que o potencial de um combustível sólido deve ser avaliado em função das suas características termoquímicas, como o poder calorífico. Já Ciampi (1992) referiu-se à composição elementar do material como um parâmetro importante na comprovação da viabilidade econômica e energética de um combustível.

#### **3.5.1 Poder calorífico**

Segundo Quéno et al. (2011), o poder calorífico representa a energia térmica produzida pelo combustível durante a sua combustão. Tal propriedade é expressa em joules (J) por grama (g), quilocaloria (kcal) por quilo (kg) ou calorias (cal) por grama (g) do material. Geralmente, é calculado utilizando-se uma bomba calorimétrica e representa uma das propriedades mais importantes de um combustível.

O poder calorífico pode ser classificado em superior e inferior. O poder calorífico superior (PCS) é determinado a volume constante, pela quantidade de calor extraído na combustão, de modo que a água formada no processo se condensa e o calor da condensação é recuperado. Já o poder calorífico inferior (PCI) é determinado considerando o calor extraído de modo efetivo, descontada a parcela de perda com a vaporização da água. Ou seja, no PCI, subtrai-se da energia liberada na reação a quantidade de energia liberada durante a condensação. Em projeto de máquinas térmicas, para efeito de dimensionamento, utiliza-se o PCI, por ser inadequada a condensação de água nos produtos, em razão da complexidade de sua remoção (DIAS et al., 2012; RENDEIRO et al., 2008).

Quirino (1991) mencionou que, em geral, os briquetes possuem densidade energética cinco vezes maior que a biomassa *in natura*, devido à compactação do material.

Na Tabela 3.1, encontram-se alguns valores de PCS e/ou PCI para diferentes biomassas:

Tabela 3.1 - PCS/PCI de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)	Referência
Casca de arroz	3.130	-	
Palhada de soja	4.328	-	Nones (2014)
Sabugo de milho	4.405	-	
Maravalha de eucalipto	4.616	-	
Endocarpo de macaúba	5.152	-	
Resíduos de coco	-	4.275	Dias et al. (2012)
Palha de cevada	3.881		
Casca de amendoim	-	4.190	
Resíduos de algodoeiro	4.436	-	
Capim-elefante	4.245	-	Pereira (2014)
Bagaço de cana-de-açúcar	4.369	-	
Palha de trigo	4.297	-	Horst (2013)

Fonte: Do autor (2018).

### 3.5.2 Composição química imediata e Análise termogravimétrica

Segundo Protásio (2014), a composição química imediata refere-se aos teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas da biomassa.

A umidade representa a proporção de água livre presente na biomassa. Nos combustíveis, a umidade atua como uma “impureza” do processo de queima e resulta na redução da energia térmica (CIAMPI, 1992). Se o material for seco

antes das análises, o teor de umidade encontrado será uma parcela residual do teor de umidade total. Isso ocorre, porque a umidade da biomassa é composta por duas parcelas: a umidade intrínseca, associada à composição do material, e a umidade extrínseca, relacionada às condições climáticas (GARCÍA et al., 2012).

Farinhaque (1981) e Lima, Abdala e Wenzel (2008) afirmaram que o poder calorífico é inversamente proporcional ao teor de umidade; assim, a umidade reduz a quantidade de calor liberado durante a queima, em razão do gasto de energia para aquecimento e vaporização da água livre.

Dias et al. (2012) mencionaram que os valores máximos de teor de umidade para queima de biomassa deve ficar na faixa entre 15,0 a 20,0%, para não prejudicar o calor da queima e, conseqüentemente, atingir menores temperaturas no interior de câmaras de combustão, o que influencia também a temperatura dos gases de exaustão. Segundo os mesmos autores, valores superiores a 15,0% podem aumentar a ruptura dos briquetes ou a deterioração biológica durante o transporte e estocagem. Em contrapartida, teores de umidade inferiores a 5,0% podem implicar em perda de massa do briquete, igualmente provocar a sua ruptura, além de aumentar a produção de finos durante o transporte e estocagem.

Na Tabela 3.2, apresentam-se alguns valores de teor de umidade para diferentes biomassas utilizadas na geração de energia.

Tabela 3.2 - Teor de umidade de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	TUbu <sup>1</sup> (%)	Referência
Casca de arroz	11,67	Nones (2014)
Palhada de soja	12,96	
Sabugo de milho	11,77	
Maravalha de eucalipto	12,35	
Casca de amendoim	6,92	Orsoletta (2017)
Resíduos de algodoeiro	12,09	Pereira (2014)
Capim-elefante	12,73	
Bagaço de cana-de-açúcar	6,44	
Palha de trigo	11,90	Horst (2013)

Fonte: Do autor (2018).

<sup>1</sup>: TUbu - teor de umidade em base úmida.

Os materiais voláteis da biomassa são liberados sob a forma de gases e vapores, a temperaturas específicas. O teor de voláteis junto com o teor de cinzas de um combustível é um parâmetro de avaliação no projeto e manutenção de plantas térmicas (FRIEDL et al., 2005). Geraldo (2012) afirmou que os voláteis influenciam nas etapas de ignição e início da combustão do material, expressando a facilidade com que o combustível pode ser inflamado e convertido termicamente. Na sua composição, estão presentes uma combinação de vários gases e líquidos, resultantes da degradação térmica dos constituintes químicos moleculares da biomassa, sendo os mais comuns: o H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, além dos alcatrões oriundos dos gases condensáveis (PROTÁSIO, 2014).

De acordo com Ciampi (1992), o teor de carbono fixo refere-se à fração sólida de material que resta na biomassa após a liberação dos materiais voláteis. Esse teor está diretamente relacionado às variáveis do processo do tratamento térmico utilizado e do teor de lignina da biomassa. O poder calorífico é

influenciado pelo carbono fixo, de modo que, quanto maior o seu teor, maior será o seu poder calorífico do material.

Na Tabela 3.3, estão listados valores de concentrações de voláteis e carbono fixo de diferentes biomassas:

Tabela 3.3 - Teor de voláteis (TV) e carbono fixo (TCF) de biomassas lignocelulósicas

Biomassa	TV (%)	TCF	Referência
Casca de arroz	67,99	17,38	Nones (2014)
Palhada de soja	76,86	14,20	
Sabugo de milho	79,76	18,69	
Maravalha de eucalipto	84,45	15,37	
Bagaço de cana-de-açúcar	82,33	16,87	Horst (2013)
Capim-elefante	80,20	19,10	
Palha de trigo	83,90	6,80	
Palha de milho	81,70	16,72	

Fonte: Do autor (2018).

As cinzas correspondem ao material mineral inorgânico que resta após a queima da biomassa em condições específicas (CIAMPI, 1992). Segundo Pinto (2011), o teor de cinzas em biomassas geralmente varia entre 0,5 a 12, 0%, sendo que esses teores são influenciados por contaminantes que possam ter sido adicionados ao material durante o manuseio e transporte.

Dultra (2010), ao analisar cinzas de casca de café, verificou altos percentuais de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, como o óxido de potássio  $K_2O$  (58,0%), óxido de cálcio  $CaO$  (22,0%) e óxido de magnésio  $MgO$  (5,7%), que possuem características de alta fusibilidade.

Segundo Mande (2009), um alto teor de cinzas no material pode resultar em corrosão de queimadores, além de deteriorar outros equipamentos por

abrasão. Nones (2014), ao abordar as cinzas de casca de arroz, afirmou que esse material apresenta percentuais de sílica superiores a 90,0%, podendo ser reaproveitado em massas cerâmicas visando à produção de refratários silicosos.

Na Tabela 3.4, encontram-se alguns valores do teor de cinzas para diferentes biomassas utilizadas na geração de energia.

Tabela 3.4 - Teor de cinzas de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Cinzas (%)	Referência
Casca de arroz	14,62	Nones (2014)
Palhada de soja	8,94	
Sabugo de milho	1,54	
Maravalha de eucalipto	0,17	
Casca de amendoim	6,2	Orsoletta (2017)
Resíduos de algodoeiro	6,01	Pereira (2014)
Capim-elefante	10,99	
Bagaço de cana-de-açúcar	1,76	
Palha de trigo	9,3	Horst (2013)

Fonte: Do autor (2018).

A análise termogravimétrica permite determinar os mecanismos da decomposição térmica de uma biomassa, tais como o seu comportamento e estabilidade térmica sob atmosferas inertes e/ou oxidantes (CARRIER et al., 2011). As variações mássicas em função do incremento de temperatura são representadas pelas curvas termogravimétricas (TG), enquanto a derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) representa a taxa de variação mássica à medida que se aquece o material. Segundo Silva (2012), as curvas termogravimétricas permitem verificar as faixas de temperaturas para as diferentes etapas de decomposição da biomassa, com a respectiva perda mássica associada.

### 3.5.3 Análise dos constituintes químicos da biomassa

Segundo Geraldo (2012), é possível classificar os principais componentes de biomassas vegetais em dois grupos: constituintes lignocelulósicos (componentes da parede celular) e constituintes orgânicos de baixa estabilidade (conteúdos celulares), sendo tais conteúdos: triglicerídeos, proteínas, açúcares, amido, pectinas; enquanto os constituintes da parede celular são: celulose, hemicelulose, lignina e minerais.

A celulose é um carboidrato (polissacarídeo) com o aspecto de polígono linear e estrutura organizada e cristalina (PHILIPP; ALMEIDA, 1988). É constituída pela junção de moléculas de D-glicose (uma hexose), por meio de ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, com elevado grau de polimerização e massa molar (HUANG; FU, 2013). A celulose é utilizada como base na fabricação de papel e apresenta um alto potencial de ser empregada na geração de energia e insumos químicos, em alternativa aos produtos oriundos de fontes não renováveis (MIRANDA, 2017).

Assim como a celulose, as hemiceluloses são polissacarídeos que, entretanto, possuem uma menor cadeia molecular que pode apresentar ramificações (PHILIPP; ALMEIDA, 1988). São polímeros heterogêneos associados quimicamente à celulose e à lignina, formado por uma mistura de pentoses, hexoses e/ou ácidos urânicos (MIRANDA, 2017). Possuem menor tolerância ao calor, em decorrência da facilidade de remoção das ramificações presentes na cadeia principal, durante o aquecimento, que se deterioram em material volátil (YANG et al., 2007).

A lignina é uma macromolécula aromática, tridimensional e amorfa, composta por unidades de fenilpropano. Em decorrência da sua estrutura, a lignina é mais estável termicamente, ou seja, apresenta menor diminuição mássica no decurso da pirólise (PROTÁSIO, 2014). Segundo Ribeiro (2016), a

lignina “cimentada” a parede celular e agrega resistência mecânica à planta, tornando-a mais rígida e resistente ao impacto, compressão e dobra. Ela também protege o vegetal contra doenças e auxilia no deslocamento de nutrientes e substâncias essenciais (FENGEL; WEGENER, 1984).

Os extrativos são formados por diversas substâncias, que estão associadas aos recursos de defesa das plantas e contribui para a geração de energia de biomassas, em razão da sua elevada inflamabilidade, baixa massa molecular e baixa energia de ativação (PROTÁSIO, 2014). O teor de extrativos encontrados em casca, folhas, frutos e sementes geralmente é superior aos teores encontrados nas fibras (FENGEL; WEGENER, 1984). Em aplicações visando à produção de compósitos, por exemplo, um alto teor de extrativos pode impactar negativamente no processo de cura.

Segundo Rendeiro et al. (2008), o agrupamento da celulose e hemicelulose é chamado de holocelulose. Durante o processo de pirólise, biomassas lignocelulósicas são submetidas à degradação térmica dos componentes, principalmente a holocelulose, a partir da sua remoção da matriz de carbono. Por ser termicamente mais estável, a lignina se converte na estrutura de carbono final (ROCHA; MESA; CORTEZ, 2004).

Peres (1997) afirmou que o teor de lignina da biomassa influencia no seu conteúdo energético, sendo o poder calorífico desse constituinte o mais elevado entre os componentes da parede celular, conforme a Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Poder calorífico superior dos constituintes da parede celular de bagaço de cana-de-açúcar.

Constituinte	Poder calorífico [MJ/kg]
Celulose	17,00
Hemicelulose	17,50
Lignina	20,10

Fonte: Peres (1997).

Na Tabela 3.6, encontram-se valores de holocelulose, lignina e extrativos de algumas biomassas:

Tabela 3.6 - Teores de holocelulose, lignina e extrativos de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Referência
Palha de feijão	70,17	21,74	5,58	Dionizio (2017)
Palha de arroz	60,58	21,06	4,38	
Capim-elefante	65,79	23,22	15,35	Pereira (2014)
Bagaço de cana-de-açúcar	77,74	20,50	19,68	
Resíduos de algodoeiro	71,74	22,25	14,66	
Serragem de madeira	62,86	27,47	9,71	
Palha de trigo	65,71	20,47	14,17	Horst (2013)
Palha de milho	66,18	20,83	13,38	
Epicarpo de coco babaçu	65,11	17,82	-	Franco (2010)

Fonte: Do autor (2018).

### 3.5.4 Análise Elementar

A análise elementar permite determinar os principais constituintes químicos de uma biomassa. Geralmente, são determinados os percentuais mássicos de carbono “C” hidrogênio “H”, nitrogênio “N”, oxigênio “O” e enxofre “S” (MARCELINO, 2017).

Durante a análise, o material é submetido à combustão completa em temperaturas na faixa de 900 a 1200 °C. Os gases oriundos do material, após homogeneização em câmara de mistura, são arrastados por gás inerte e separados para posterior análise num detector de condutividade térmica (MAIA, 2017).

Os teores dos constituintes químicos permitem estabelecer a relação ar-combustível e prever a composição dos gases de saída dos processos de combustão, pirólise ou gasificação (RENDEIRO et al., 2008).

### **3.5.5 Classificação granulométrica**

A granulometria utilizada no processo de briquetagem, influencia na resistência mecânica dos briquetes (COSTA et al., 2010). Segundo Assis (2008), aumentando-se a granulometria da biomassa, diminui-se a área superficial de contato particular e ocorre uma diminuição da eficiência de combustão. A produção de alcatrão, durante o processo de degradação térmica, também está relacionada à granulometria do material, refletindo-se no desempenho dos processos termoquímicos de conversão (GERALDO, 2012).

### **3.5.6 Densidade**

Harun e Afzal (2016) afirmaram que é possível que exista uma forte relação entre a densidade de biomassas e o teor de lignina. Embora uma alta umidade seja indesejada em biomassas lignocelulósicas, quanto maior o seu conteúdo, maior também será a densidade do material.

O valor das medidas de densidade (a granel e aparente do briquete) é determinado pela relação entre a massa de biomassa ocupada em determinado volume. Conhecendo-se o poder calorífico da biomassa, é possível estimar a densidade energética dos briquetes, sendo esta a relação entre energia e volume (PINHEIRO; RENDEIRO; PINHO, 2005).

### **3.5.7 Finos**

Material particulado (finos) desprende-se da biomassa durante o transporte e armazenamento. Essa desintegração de *pellets* e briquetes resulta na geração de finos no ambiente que, além da perda de receita por parte dos produtores, pode acarretar o fenômeno da atmosfera explosiva em locais confinados. Para contornar esse problema, aglutinantes são geralmente utilizados no processamento do material, resultando no melhoramento da qualidade dos grânulos, especialmente a durabilidade, e reduzindo o consumo específico de energia (TUMULURU; CONNER; HOOVER, 2016).

### **3.5.8 Resistência à compressão diametral**

Durante o transporte e armazenamento de briquetes, o material tende a ser empilhado. O teste de resistência à tração por compressão diametral é utilizado para corpos de prova cilíndricos e, além disso, permite determinar a altura limite e/ou a quantidade máxima de briquetes que podem ser empilhados na horizontal. No decorrer do teste, os esforços são aplicados até o rompimento do briquete, obtendo-se a tensão de compressão máxima suportada pelo material compactado (PADILLA et al., 2016).



## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

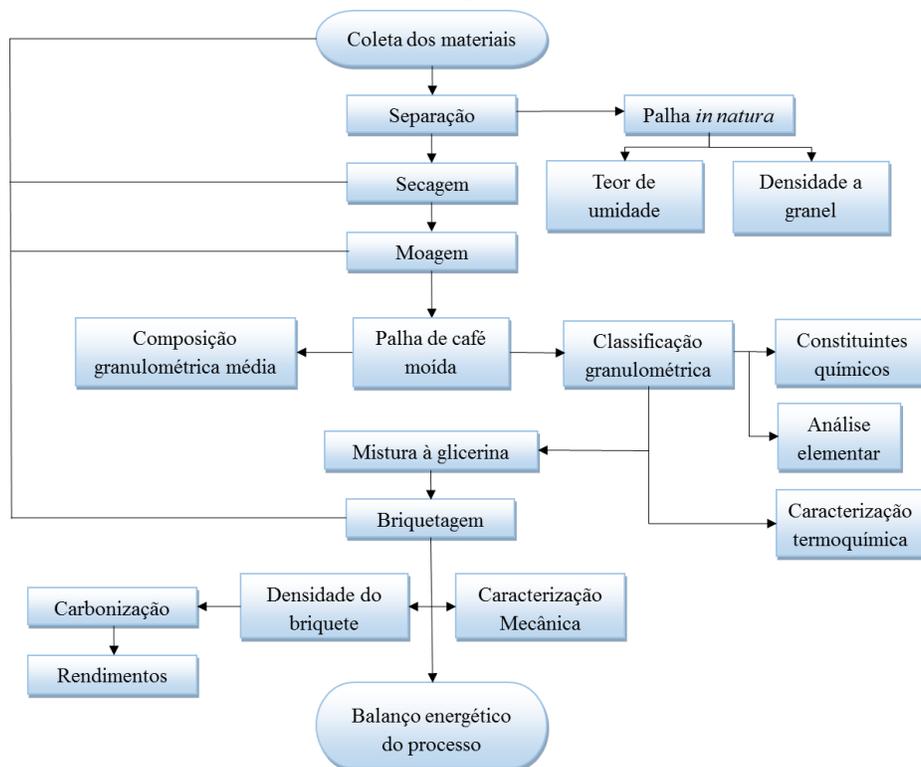
### **4.1 Material**

Foram utilizadas cascas de café arábica e glicerina bruta provenientes da Agência de Inovação do Café (InovaCafé) e do Laboratório de Pesquisas em Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, respectivamente, ambos situados na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Os experimentos de briquetagem, carbonização e caracterização foram realizados no Departamento de Ciências Florestais (DCF), Departamento de Ciências dos alimentos (DCA), Departamento de Química (DQI), Departamento de Engenharia (DEG) e na Unidade Experimental em Painéis de Madeira (UEPAM) da UFLA. As normas utilizadas na caracterização foram referentes à Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials* - ASTM), e Normas Europeias (*European Standards* - EN). Os parâmetros de qualidade estabelecidos pelo certificado *Norme Francaise* (NF) do grupo AFNOR foram empregados nas comparações e discussões dos resultados.

### **4.2 Metodologia**

Na Figura 4.1, apresenta-se um fluxograma simplificado das atividades realizadas durante o estudo.

Figura 4.1 - Fluxograma de atividades.



Fonte: Do autor (2018).

Após a coleta da biomassa (FIGURA 4.2), a palha de café foi acondicionada em sacos de rafia. Uma porção da biomassa *in natura* foi separada para a análise de umidade e determinação da densidade a granel, enquanto o restante foi pré-secada em estufa a 105 °C e, posteriormente, moída em um desintegrador de facas modelo de fabricação NOGUEIRA DPM-4 (FIGURA 4.3).

A palha de café moída foi submetida à classificação granulométrica utilizando-se peneiras com abertura de 18 Mesh (1,00 mm), 45 Mesh (0,35 mm), 60 Mesh (0,25 mm), 200 Mesh (0,074 mm) e 270 Mesh (0,053 mm), para a

realização das análises de poder calorífico, cinzas, elementar, constituintes químicos e imediata. Já para a determinação da composição granulométrica média da palha utilizada nos briquetes, empregou-se um classificador mecânico vibratório, com peneiras de aberturas 7 Mesh (2,83 mm), 18 Mesh (1,0 mm), 30 Mesh (0,59 mm) e 45 Mesh (0,35 mm).

Visando à remoção de resíduos de metanol, bem como à redução do teor de umidade da glicerina bruta antes da mistura com a palha de café, inicialmente o aglutinante foi aquecido em estufa a vácuo modelo TECNAL TE-395 (FIGURA 4.4) a 70°C durante 24 horas, conforme a metodologia adaptada de Mattos (2014) e Thompson e He (2006). A glicerina foi reaquecida em estufa a vácuo a 105°C por outras 24 horas.

Por fim, determinou-se a densidade da glicerina bruta e realizaram-se as misturas com palha de café para a confecção dos briquetes.

Figura 4.2 - Palha de café antes da coleta.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.3 - Moinho de facas.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.4 - Estufa a vácuo.



Fonte: Do autor (2018).

#### 4.2.1 Delineamento experimental e análises estatísticas

Visando a determinar o efeito do teor de glicerina (0, 5, 10, 15, 20 e 25 % m/m) sobre as variáveis respostas: teor de umidade, teor de voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas (%), poder calorífico (MJ/kg), resistência à compressão diametral (MPa), teor de finos (%), densidade aparente ( $\text{kg/m}^3$ ), expansão diametral (%) e longitudinal (%) dos briquetes, além dos rendimentos

da carbonização, foram conduzidos experimentos no Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), com três repetições.

Os resultados foram submetidos à análise de regressão, utilizando o programa Statistical Analysis System® versão 9.0, procedimento GLM (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA). A confiabilidade dos modelos estatísticos obtidos foi avaliada, verificando-se a falta de ajustamento do modelo (FAJ), o coeficiente de determinação  $R^2$ , o resultado das análises de variância (ANOVA) e o nível de significância estatístico ( $p < 0,05$ ) pelo teste de Fisher (F). Os coeficientes do modelo foram analisados empregando o procedimento GLM (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) e o nível de significância dos coeficientes da regressão foi obtido pelo teste de Student (t).

#### 4.2.2 Briquetagem

Para a briquetagem, foi desenvolvido um molde em aço no formato cilíndrico vazado (FIGURAS 4.5 e 4.6), com dimensões de 35,0 cm de comprimento, 6,0 cm de diâmetro externo e 0,8 cm de espessura, que facilitaram sua acoplagem em uma prensa hidráulica. Uma base retangular com 13,0 cm e 17,5 cm de arestas e quatros apoios diagonais foram soldadas ao tubo de aço para melhorar a estabilidade do conjunto durante a prensagem. Foi utilizado um cilindro maciço (tarugo) com comprimento de 43,0 cm e diâmetro 4,3 cm para prensar o material dentro do molde, num arranjo similar ao cilindro-pistão. O molde foi dimensionado para suportar nas paredes internas, uma pressão máxima de 78,14 MPa, conforme a Equação 4.1:

$$P = \frac{T \times t}{r} \quad (4.1)$$

Em que:

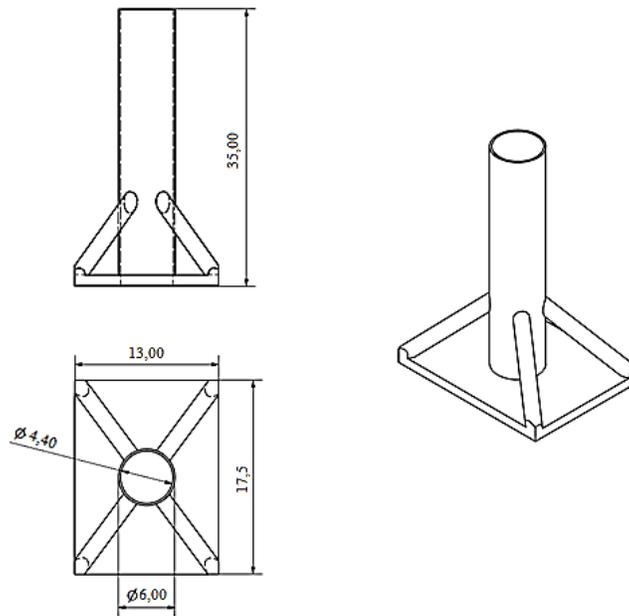
P = pressão circunferencial máxima (MPa);

T = tensão admissível do material (MPa);

r = interno (m);

t = espessura da parede do cilindro (m).

Figura 4.5 - Projeto do molde briquetagem em centímetros.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.6 - Molde usinado.



Fonte: Do autor (2018).

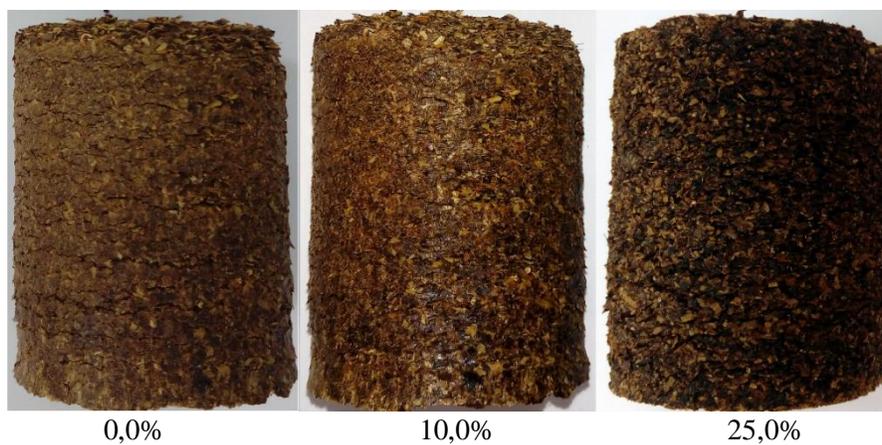
A briquetagem foi realizada por meio de uma prensa hidráulica, sem aquecimento, com carga de 27,74 MPa (12,5 Ton) para os briquetes com 0,0%, 5,0%, 10,0%, 15,0% e 20,0% de glicerina bruta. As misturas com teor de 25% de glicerina foram prensadas com carga inferior de 17,75 MPa (8 Ton), pela ocorrência de vazamentos nas extremidades do molde. O tempo médio de briquetagem foi de 40 segundos, as dimensões dos briquetes foram de  $(49,0 \pm 3,0)$  mm de diâmetro e  $(58,0 \pm 4,0)$  mm de comprimento e a massa de  $(100 \pm 1,0)$ g. Para a briquetagem da palha de café sem a adição de glicerina bruta, aplicou-se óleo de coco nas paredes do molde, visando a facilitar o desmolde do material. Utilizou-se uma prensa hidráulica modelo BOVENAU P30000 - 30 ST (FIGURA 4.7) para compactar o material (FIGURA 4.8), conforme metodologia adaptada de Sant'Anna et al. (2012).

Figura 4.6 - Prensa e molde durante a briquetagem.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.7 - Briquetes de palha de café com diferentes concentrações de glicerina.



Fonte: Do autor (2018).

### 4.2.3 Análise elementar

A análise química elementar foi realizada conforme a norma ASTM D5373 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM, 2008), utilizando o analisador elementar VARIO MICRO CUBE Elemental Micro Analyzer. Foram utilizadas amostras de  $(2,0 \pm 0,5)$ mg de palha de café previamente classificadas em granulometria de 200 Mesh (0,074 mm) a 270 Mesh (0,053 mm).

Foram determinados os percentuais mássicos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) da palha. O teor de oxigênio da amostra foi calculado por diferença, utilizando a Equação 4.2:

$$\% \text{Oxigênio} = (100 - \%C) - (\%H + \%N) - (\%S + \%cinzas) \quad (4.2)$$

### 4.2.4 Teor de umidade

A análise de umidade foi feita segundo a norma EN 14774-2 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - EN, 2009), em que amostras de  $(2,0 \pm 0,02)$  g de palha de café foram dispostas por 2 horas em estufa na temperatura de 105°C e, posteriormente, arrefecidas em dessecador por 20 minutos. Os procedimentos foram seguidos de pesagem em balança analítica. O teor de umidade foi calculado pela perda de peso das amostras, conforme a Equação 4.3:

$$Ubu = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (4.3)$$

Em que:

Ubu = teor de umidade em base úmida (%);

$m_i$  = massa inicial (gramas) da amostra;

$m_s$  = massa seca (gramas) da amostra.

#### 4.2.5 Teor de cinzas

A análise de cinzas foi feita segundo a norma adaptada ASTM D1102 - 1984 (ASTM, 2013), em que amostras de  $(1,0 \pm 0,1)$  g de palha de café e misturas com glicerina foram dispostas por 4 horas em forno mufla QUIMIS Q318M a 700 °C, arrefecidas até a temperatura de 100 °C, dispostas em dessecador por 20 minutos e, em seguida, pesadas em balança analítica. O teor de cinzas foi calculado pela razão entre peso final e o peso inicial das amostras, conforme a Equação 4.4:

$$C = \frac{m_{sc}}{m_{ic}} \times 100 \quad (4.4)$$

Em que:

C = teor de cinzas (%);

$m_{ic}$  = massa inicial (gramas) da amostra;

$m_{sc}$  = massa seca (gramas) da amostra.

#### 4.2.6 Densidade a granel, densidade aparente do briquete, expansões diametral e longitudinal e teor de finos

A densidade a granel da palha de café foi determinada segundo a norma ABNT NBR 6922 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 1981). Amostras de palha de café preencheram um recipiente cilíndrico com volume de 500 cm<sup>3</sup>. A densidade da glicerina bruta foi determinada

utilizando-se um picnômetro a 25 °C, conforme a norma ASTM D891 - 1995 (ASTM, 2004).

A densidade aparente dos briquetes foi determinada pela razão entre a massa das amostras pesada em balança analítica e os seus volumes, calculados com base em medições com um paquímetro digital (FURTADO et al., 2010). Após 10 dias de briquetagem, foram medidas as expansões diametrais e longitudinais dos briquetes.

O teor de finos do briquete foi determinado, utilizando-se a metodologia descrita por Geraldo (2012) com algumas adaptações. Amostras de  $(300 \pm 20)$  g de briquetes foram dispostas em peneira de abertura 7 Mesh (2,83 mm) sob agitação de 15 minutos, utilizando-se um classificador mecânico. O teor de finos foi calculado pela razão da massa do material não retida na peneira e da massa inicial de material, conforme a Equação 4.5:

$$Tf = \frac{m_{ff}}{m_{if}} \times 100 \quad (4.5)$$

Em que:

Tf = teor de finos (%);

m<sub>f</sub> = massa de finos que atravessou a peneira (gramas);

m<sub>i</sub> = massa inicial (gramas).

#### **4.2.7 Resistência à compressão e empilhamento vertical máximo**

O ensaio de compressão diametral dos briquetes foi feito segundo a norma adaptada ABNT NBR 7222 (ABNT, 1994). Os briquetes foram colados entre duas placas de madeira centradas por laser (FIGURAS 4.9 e 4.10), para melhorar a distribuição de carga no material durante o ensaio (FIGURA 4.11 e

4.12). Foi utilizada a máquina de tração universal AROTEC 300kN, com célula de carga de 6 kN e velocidade de 2 mm/min. A resistência à tração por compressão foi calculada pela Equação 4.6:

$$R_{cd} = \frac{2 \times F_{max}}{\pi \times d \times l} \quad (4.6)$$

Em que:

$R_{cd}$  = resistência à tração por compressão diametral (MPa);

$F_{max}$  = força máxima de compressão (N);

$d$  = diâmetro do briquete (mm);

$l$  = comprimento do briquete (mm).

Figura 4.8 - Alinhamento das placas.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.9 - Briquetes antes da compressão.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.10 - Início do ensaio.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.11 - Ruptura do briquete.



Fonte: Do autor (2018).

A altura de empilhamento máximo foi determinada, utilizando-se a metodologia empregada por Silva et al. (2015). Adotou-se o valor de 4,92 cm de diâmetro médio do briquete, conforme a Equação 4.7:

$$H_{max} = \frac{N_{be} \times 4,92}{100} \quad (4.7)$$

Em que:

$H_{max}$  = altura de empilhamento máximo (m);

$N_{be}$  = número de briquetes empilhados na vertical.

O número de briquetes empilhados na posição vertical foi determinado pela Equação 4.8, adotando-se um fator de segurança de 150,0% e massa média das amostras de briquetes de 100g:

$$Nbe = \frac{F \times 10,196}{fs \times 0,1} \quad (4.8)$$

Em que:

$Nbe$  = número de briquetes empilhados;

$F$  = força máxima (kN);

$fs$  = fator de segurança.

#### 4.2.8 Poder calorífico

A determinação do PCS foi feita segundo a norma ABNT NBR 8.633 (ABNT, 1984), utilizando-se o calorímetro digital automático IKA WERKE C200. Amostras de  $(0,3 \pm 0,02)$  g, que atravessaram a peneira de 40 Mesh (0,420 mm) e ficaram retidas na peneira de abertura 60 Mesh (0,250 mm), foram utilizadas na análise. Para o cálculo do PCI dos briquetes sem aglutinante, foi utilizado o valor do PCS, o teor de hidrogênio e o teor de umidade contido na palha do café, conforme a Equação 4.9:

$$PCI = PCS - 5,72 \times (9 \times H + U) \quad (4.9)$$

Onde:

PCI = Poder Calorífico Inferior (cal/g) ;

PCS = Poder Calorífico Superior (cal/g);

H = teor de hidrogênio da biomassa (g/g) ;

U = teor de umidade da biomassa (g H<sub>2</sub>O/g).

Já para o cálculo do PCI dos briquetes aglutinados com glicerina, foi utilizada a Equação 4.10, empregada por Moreira, Lima e Goulart (2012) e Nones (2014), adaptada de biomassas lenhosas com 6,0% de hidrogênio:

$$PCI = PCS - 324 \quad (4.10)$$

Em que:

PCI = Poder Calorífico Inferior (cal/g) ;

PCS = Poder Calorífico Superior (cal/g).

#### **4.2.9 Análise química imediata e Análise Termogravimétrica**

A análise imediata foi realizada segundo a norma ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986). Para a obtenção das curvas termogravimétricas, foi utilizado o analisador térmico Shimatzu DTG-60 TGA/DTG, fluxo de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e amostras de (5,0 ± 1,2) mg, que atravessaram a peneira de 200 Mesh (0,074 mm) e ficaram retidas na peneira de abertura 270 Mesh (0,053 mm).

#### **4.2.10 Análise dos constituintes químicos**

A análise dos constituintes químicos para a determinação dos teores de extrativos, lignina, holocelulose e celulose dividiu-se em quatro etapas:

- a) Análise de extrativos segundo a norma ABNT NBR 14853 (ABNT, 2010b): Amostras de (1,0 ± 0,1) g de palha de café mantidas por 4

horas em extrator soxhlet, utilizando-se acetona como solvente em refluxo. Após as 4 horas, o material foi submetido à lavagem em água destilada quente para retirada dos extrativos. O material foi seco em estufa a  $(105 \pm 2)$  °C por 12h. O Teor de extrativos solúveis em acetona foi determinado conforme a Equação 4.11:

$$Ext = \frac{(mie - me) \times 100}{mie} \quad (4.11)$$

Em que:

Ext = teor de extrativos (%);

mie = massa inicial (g);

me = massa da amostra livre de extrativos (g).

b) Análise de lignina insolúvel em ácido, segundo a norma ABNT NBR 7989 (ABNT, 2010a): Amostras de  $(1,0 \pm 0,01)$  g de palha de café livre de extrativos foram hidrolisadas em 15mL/amostra de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  (72,0% v/v). O material permaneceu em banho termostático por 2 horas à temperatura ambiente, seguido de mistura com 500 mL de água destilada e posterior fervura por 4 horas. Após a fervura, o material foi filtrado em cadinhos de vidro (porosidade 2) forrados com celulose. Em seguida, as amostras filtradas foram levadas à estufa a  $(105 \pm 2)$  °C por 12h e, posteriormente, pesadas. O Teor de lignina foi determinado conforme a Equação 4.12:

$$Lg = \frac{ml \times 100}{mil} \quad (4.12)$$

Em que:

Lg = teor de lignina (%);

ml = massa seca retida no cadinho (g);

mil = massa inicial da amostra livre de extrativos (g).

- c) Análise de holocelulose segundo metodologia de Browning (1963): Amostras de  $(2,0 \pm 0,05)$  g de palha de café seca livre de extrativos contidas em erlenmeyers de 250 mL foram adicionadas de 55 mL de água destilada, 2mL de clorito de sódio  $\text{NaClO}_2$  30,0% (m/v) e 2mL de ácido acético glacial  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:5, v/v). Os erlenmeyers foram vedados e colocados em banho termostatizado a  $(70,0 \pm 2)$  °C, durante 4 horas, adicionando-se 2mL de clorito de sódio e ácido acético, a cada 45 minutos. Logo após, a mistura foi filtrada em cadinhos de vidro (porosidade 2) e o material retido lavado com água destilada e 3 mL metanol. Após a filtragem, o material foi seco em estufa a  $(105 \pm 2)$  °C por 12h, pesado e determinado o teor de holocelulose, conforme a Equação 4.13:

$$Holo = \frac{mh \times 100}{mih} \quad (4.13)$$

Em que:

Holo = teor de holocelulose (%);

mh = massa seca retida no cadinho (g);

mih = massa inicial da amostra livre de extrativos (g).

- d) Análise de celulose segundo metodologia de Kennedy, Phillips e Williams (1987): Amostras de  $(1,0 \pm 0,01)$  g de holocelulose seca

foram adicionadas de 15mL de hidróxido de potássio KOH 24,0% (m/v) em béqueres de 100 mL. A mistura foi mantida em agitação por 15 horas à temperatura ambiente e, posteriormente, filtrada. A filtragem foi realizada em cadinhos de vidro (porosidade 2) utilizando-se água destilada, 4 ml de ácido acético 1,0% (v/v) e 2 mL de álcool etílico C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Em seguida, o material foi seco em estufa a (105 ± 2) °C por 12 h e pesado. O teor de celulose foi determinado conforme a Equação 4.14:

$$Cel = \frac{mc \times 100}{mic} \quad (4.14)$$

Em que:

Cel = teor de celulose (%);

mc = massa seca retida no cadinho (g);

mic = massa inicial da amostra de holocelulose (g).

O teor de hemicelulose foi determinado, subtraindo-se o teor de celulose do teor de holocelulose.

### 4.3 Carbonização e rendimentos

A carbonização dos briquetes de palha de café foi realizada em forno adaptado, segundo metodologia de Loureiro (2016). Foi utilizada uma cápsula metálica para conter os briquetes e limitar o contato com oxigênio dentro do forno (FIGURA 4.13). A cápsula foi conectada a uma curva metálica de 90° através de um furo no centro no forno. A outra extremidade da curva metálica foi acoplada a um condensador resfriado a água, para liquefazer o material volátil da carbonização. Na extremidade do condensador, foi conectado um

kitasato para coleta do bio-óleo (FIGURA 4.14). O tempo de retenção total dos briquetes no forno foi de 4 horas, com a temperatura máxima de 450 °C e incrementos de 1,67 °C min<sup>-1</sup>.

Os rendimentos gravimétricos da carbonização e os rendimentos em bio-óleo foram calculados a partir da massa inicial do briquete seco, em relação à massa de carvão e bio-óleo produzidos. O rendimento em gases não condensáveis foi obtido por diferença.

Figura 4.12 - Capsula metálica de carbonização.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 4.13 - Forno adaptado para a carbonização.



Fonte: Do autor (2018).

#### **4.4 Balanço energético e custo simplificado de produção**

O balanço energético do estudo foi realizado pela diferença entre o poder calorífico inferior e a energia consumida na confecção de 1kg de briquetes (Equação 4.15). Para a energia consumida, foi considerada a potência de operação (informada pelos fabricantes) dos equipamentos de secagem e

moagem, além do gasto calórico de 300 Kcal/h para a produção manual dos briquetes, conforme a Equação 4.16:

$$\Delta \text{ Energia} = PCI - CE \quad (4.15)$$

Em que:

$\Delta$  Energia = variação de energia (MJ/kg);

PCI = poder calorífico inferior (MJ/kg);

CE = consumo de energia elétrica (MJ/kg).

$$CE = (Pe \times te + Pm \times tm + Gc \times tp) \times 0,277 \quad (4.16)$$

Em que:

CE = consumo de energia elétrica (MJ/kg);

Pe = potência da estufa (kW);

te = tempo de secagem para produção de 1kg de briquete (h);

Pm = potência do moinho (kW);

tm = tempo de moagem para produção de 1kg de briquete (h);

Gc = gasto calórico para prensar 1kg de briquetes (kW);

tp = tempo de moagem para produção de 1kg de briquete (h).

O custo simplificado da produção dos briquetes foi obtido utilizando-se as cotações dos preços de palha de café a R\$ 80,00/tonelada (MFRURAL, 2017), de glicerina bruta a R\$ 250,00/tonelada (BIOMERCADO, 2017) e de energia elétrica a R\$ 0,50/kWh (COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS S.A. - CEMIG, 2017), conforme a Equação 4.17:

$$CS = (0,5 \times Ce) + (tpl \times 0,08) + (tg \times 0,25) \quad (4.17)$$

Em que:

CS = custo simplificado (R\$/kg);

Ce = consumo dos equipamentos (kWh);

tpl = teor de palha (%);

tg = teor de glicerina (%).



## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização físico-química da palha de café *in natura* e glicerina

Os resultados da análise elementar da palha de café estão apresentados na Tabela 5.1. Os teores de carbono e hidrogênio aumentam o poder calorífico de biomassas, enquanto maiores percentuais de oxigênio produzem o efeito oposto. Apesar de o enxofre contribuir para elevar o poder calorífico, a sua presença, juntamente com o nitrogênio, é indesejável, em virtude da formação de óxidos poluidores. Na reação de combustão completa, a queima do carbono, hidrogênio e enxofre resulta na formação de dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre, respectivamente (SENA, 2005). Segundo Vlassov (2001), é possível estimar os valores de poder calorífico por meio da correlação empírica proposta por Mendeleev, que leva em consideração os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre, conforme a Equação 5.1:

$$PCI \left[ \frac{kJ}{kg} \right] = (339 \times C) + (1030 \times H) - 109 \times (O - S) \quad (5.1)$$

A composição elementar da palha de café utilizada neste trabalho foi semelhante a outros valores encontrados na literatura (TABELA 5.1), com maiores variações apenas nas concentrações de nitrogênio.

Tabela 5.1 - Análise elementar de resíduos de café.

Material	Elementos (%)					Referência
	C	H	N	S	O*	
Palha de café	(45,26 ± 0,32)	(5,98 ± 0,06)	(2,82 ± 0,05)	(0,21 ± 0,01)	45,73	Este trabalho
Palha de café	43,34	5,55	2,25	-	48,86	Rambo (2013)
Palha de café	43,5	5,3	2,0	-	44,1	Silva (2012)
Pergaminho	47,2	6,9	0,5	0,2	45,1	Paula (2010)
Pergaminho	44,0	5,4	0,7	-	49,9	Brum (2007)

Fonte: Do autor (2018).

\* = teor de oxigênio obtido por diferença.

A composição elementar da palha foi comparada aos requisitos da certificação NF (que são referenciados pela norma NF EN 14961-1 de 2010) (NORME FRANCAISE - NF, 2010). Os teores de enxofre e nitrogênio recomendados pela NF não devem exceder 0,2% e 2,0%, respectivamente. Logo, os valores encontrados na palha de café foram superiores aos valores orientados por essa norma.

A caracterização dos constituintes químicos da palha pode ser vista na Tabela 5.2. Segundo Gibson (2012), os frutos geralmente não possuem uma parede secundária lignificada que é encontrada em madeiras e, por isso, apresentam um tecido parenquimático contendo açúcares e parede fina de apenas uma camada primária.

Os extrativos foram os constituintes de maior concentração na palha de café e são responsáveis pelo cheiro, cor e resistência natural ao apodrecimento (SILVA, 2012). Para a geração de energia, quanto maiores os teores de lignina e extrativos, maior o poder calorífico, uma vez que esses constituintes possuem menos oxigênio do que a holocelulose (RAMBO, 2013).

Em relação à proporção dos constituintes químicos da palha de café, encontrados na literatura referência, observa-se que os percentuais obtidos neste trabalho foram distintos para a lignina e holocelulose, à exceção do estudo de Brum (2007) e Freitas (2016). A holocelulose foi composta de  $(22,95 \pm 0,59)\%$  de celulose e  $(21,66 \pm 0,29)\%$  de hemicelulose. Quanto aos elevados percentuais de extrativos encontrados na palha, observa-se que esses teores foram similares aos reportados na literatura (TABELA 5.2). Segundo Freitas (2016), maiores variações no conteúdo de extrativos são evidenciadas quando se utilizam solventes diferentes durante a realização das análises, sendo a remoção com apenas água quente ou etanol, um método que extrai menor quantidade desses compostos. A variabilidade apresentada nos teores de lignina e holocelulose ocorre, principalmente, em virtude da heterogeneidade da biomassa vegetal, a qual é influenciada pelas condições climáticas, de plantio e do solo (BRADFORD et al., 2006).

Tabela 5.2 - Valores dos constituintes de resíduos de café encontrados em literatura.

Material	Extrativos (%)	Lignina (%)	Holocelulose (%)	Referência
Palha de café	$(32,12 \pm 0,23)$	$(19,31 \pm 0,80)$	$(44,62 \pm 0,78)$	Este trabalho
Palha de café	38,05	13,68	44,39	Freitas (2016)
Poupa de palha de café	26,00	17,55	52,50	Brum (2007)
Palha de café	34,41	13,23	32,12	Andrade (2009)

Fonte: Do autor (2018).

A análise de umidade da palha *in natura* apresentou o resultados dispostos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Análise de umidade.

Material	$U_{bu}$ (%)
Palha de café	$(7,97 \pm 0,69)$

Fonte: Do autor (2018).

$U_{bu}$ : teor de umidade em base úmida.

Teores de umidade da palha de café ligeiramente superiores (8,68% e 8,86%) foram encontrados por Faria et al. (2016) e Orsini (2012), respectivamente, ao estudarem pellets produzidos por resíduos de palha de café. As variações do teor de umidade podem estar associadas a fatores, como as condições de estocagem e armazenamento da biomassa. Segundo Motta et al. (2018), para a geração de energia, um alto teor de umidade do material diminui a temperatura de reação em reatores térmicos, afetando a conversão do carbono e a produção de gases de síntese.

Em relação ao pré-tratamento térmico empregado na glicerina bruta, verificou-se que, após 24 horas em estufa a vácuo a 70 °C, houve uma redução mássica média de  $(3,48 \pm 0,13)$  %, que pode ser atribuída à evaporação de álcool metílico (metanol). O material resultante, que permaneceu, mais uma vez por 24, horas na estufa a 105 °C, apresentou uma redução mássica média  $(12,52 \pm 0,19)$  %, que pode ser atribuída à perda de umidade da glicerina bruta, totalizando uma perda de massa (metanol + umidade) de 16,0%. Valores de 5,6% e 3,21% de metanol para a glicerina bruta foram encontrados por Castrillón et al. (2011) e Sequinel (2013), respectivamente. Já Melo (2012) e Zavarize (2012) utilizaram glicerina bruta com teores de umidade de 11,12% e 12,6%, respectivamente. O glicerol presente na glicerina bruta contribui para o aumento da umidade do material, uma vez que se trata de uma substância higroscópica (CHEN et al., 2009).

A NF (2010) certifica os briquetes de fontes agroindustriais cujo teor de umidade não excede a 16,0%. Logo, os briquetes produzidos, neste trabalho, com palha de café e aglutinante, atendem a esse quesito da regulamentação.

Na Tabela 5.4, são apresentados os resultados das medidas de densidade a granel da palha de café.

Tabela 5.4 - Densidade a granel.

Material	Dg (kg.m <sup>-3</sup> )
Palha de café	(258,80 ± 3,09)

Fonte: Do autor (2018).  
Dg: Densidade a granel.

Nos estudos de Dionizio (2017) e Vale et al. (2007), foram encontrados, respectivamente, valores de densidade de 389,26 kg.m<sup>-3</sup> e 116,95 kg.m<sup>-3</sup> para a casca de café.

A diferença nas medidas de densidade podem ser atribuídas às variações nos teores de umidade e no tamanho das partículas das palhas utilizadas nos estudos citados. Segundo Pereira (2014), a densificação das biomassas lignocelulósicas é necessária, em virtude das baixas densidades do material *in natura*. Material não compactado aumenta os custos de logística e reduz a eficiência de alimentação dos equipamentos de queima. Por outro lado, quanto maior o grau de compactação, maior será a energia consumida no processo (SILVA; MORAIS, 2008).

A densidade da glicerina bruta utilizada foi aferida em (1,25 ± 0,01) g.ml<sup>-1</sup>. D'Avino et al. (2015) e Melo (2012) estudaram amostras de glicerina bruta com densidades de 1,26 g.ml<sup>-1</sup> e 1,23 g.ml<sup>-1</sup>, respectivamente. Logo, os valores de densidade da glicerina encontrados, neste estudo, foram condizentes com esses valores disponíveis em literatura.

A granulometria média da palha de café utilizada na confecção dos briquetes foi composta majoritariamente por partículas com tamanhos entre 2,83 e 0,354 mm (7 e 45 Mesh), como pode ser visualizado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Composição granulométrica da palha de café utilizada nos briquetes.

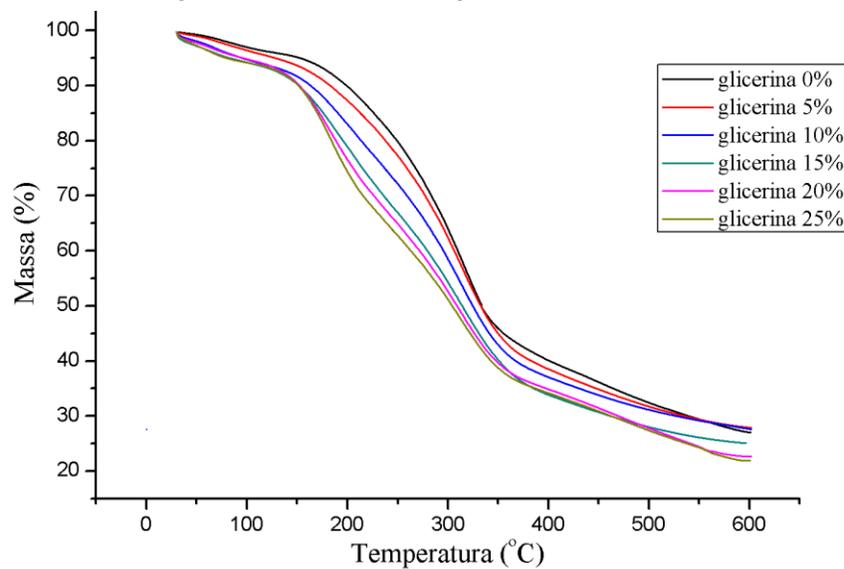
Granulometria (mm)	(%)
$\emptyset \geq 2,83$	$(0,13 \pm 0,01)$
$1,00 \leq \emptyset < 2,83$	$(18,67 \pm 1,80)$
$0,595 \leq \emptyset < 1,00$	$(37,92 \pm 1,12)$
$0,354 \leq \emptyset < 0,595$	$(33,52 \pm 0,74)$
$\emptyset < 0,354$	$(9,76 \pm 1,19)$

Fonte: Do autor (2018).

### 5.1.1 Caracterização físico-química, térmica e mecânica dos briquetes

As curvas termogravimétricas (TGA) e derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTG) dos briquetes, que representam as variações mássicas e a taxa de variação mássica em função da temperatura de aquecimento, respectivamente, são apresentadas na Figura 5.1 e 5.2.

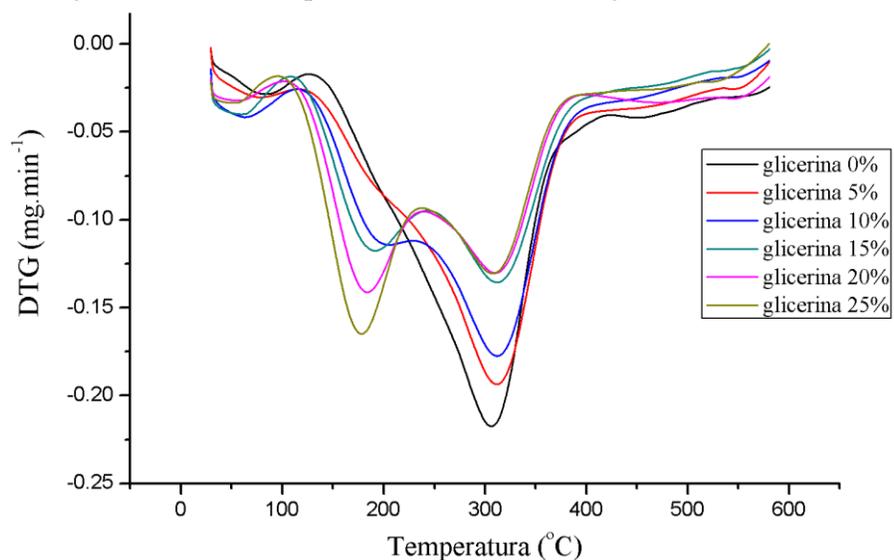
Figura 5.1 - Curvas termogravimétricas (TGA).



GL: Teor de glicerina bruta (%).

Fonte: Do autor (2018).

Figura 5.2 - Derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTG).



GL: Teor de glicerina bruta (%).

Fonte: Do autor (2018).

Verificam-se, nas Figuras 5.1 e 5.2, diferentes estágios de decomposição térmica dos materiais. Para amostra contendo apenas palha de café (0% glicerina), a decomposição térmica ocorreu essencialmente em três etapas principais, ao passo que nas misturas com palha e glicerina bruta, observa-se o aparecimento de uma etapa adicional.

Para todas as amostras, notou-se que, no intervalo de temperatura de 32°C a 127°C, há um estágio inicial correspondente à liberação de vapor de água (umidade) e ao início da volatilização de extrativos presentes na palha de café (RAMBO, 2013). Particularmente, nas amostras adicionadas de aglutinante, a remoção da umidade soma-se ao início de degradação do material orgânico volátil da glicerina bruta (BRUGNERA, 2016).

De acordo com a Figura 5.2, na faixa de temperatura entre 114°C e 230°C, observou-se um segundo estágio de degradação térmica nas amostras contendo glicerina bruta, o qual é intensificado com o incremento do teor de aglutinante. Esse evento está relacionado, principalmente, à degradação do glicerol e MONG, podendo durar até a temperatura de 345°C (BRUGNERA, 2016; CORDOBA, 2011). Nesse mesmo intervalo de temperatura, também ocorrem outras reações, como a despolimerização da hemicelulose presente na palha de café (KIM et al., 2006).

Na amostra sem aglutinante e nas misturas contendo 5%, 10% e 15% de glicerina bruta, o intervalo entre 127°C e 400°C englobou o estágio com as maiores intensidades de perdas gravimétricas (FIGURA 5.2). Nessa região, ocorre a reação principal de degradação dos carboidratos (holocelulose) da palha de café e reações secundárias, como a decomposição de extrativos, glicerol e MONG. Por outro lado, nas amostras contendo 20% e 25% de aglutinante, a reação principal ocorreu no intervalo entre 123°C e 230°C, em decorrência da degradação da glicerina, extrativos e parte dos constituintes da palha de café. O posterior aquecimento entre 230°C e 400°C resultou na continuação da

degradação da celulose, hemicelulose e glicerina, com perda mássica menos intensa. Para temperaturas superiores a 400°C, todas as amostras apresentaram decomposição térmica atenuada (FIGURA 5.2). Para essas temperaturas, a menor intensidade de perda mássica está associada à degradação da lignina, por essa apresentar maior estabilidade térmica (RAMBO et al., 2015).

Os incrementos na concentração de glicerina bruta nas amostras resultaram na redução da estabilidade térmica das amostras, como pode ser observado na Figura 5.1. Na amostra livre de glicerina, a reação principal iniciou-se na temperatura próxima a 150°C, ao passo que nas misturas contendo 25% de aglutinante, o início da reação principal ocorreu próximo a 114°C. Segundo Marcelino (2017), essa temperatura em que se aumenta subitamente a intensidade da degradação térmica equivale à temperatura de ignição do material.

Os resultados experimentais do teor de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas das misturas foram submetidos à análise de regressão, conforme apresentado na Tabela 1, do Apêndice A. Os modelos matemáticos obtidos na análise de regressão representam a relação entre a variável independente (teor de glicerina) e as variáveis dependentes (umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas), considerando-se apenas os parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ).

Os termos que não foram significados ( $p > 0,05$ ) foram agrupados no componente do erro experimental. Os modelos lineares dos parâmetros dependentes, em função dos diferentes teores de glicerina, são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Modelos obtidos para o teor umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas em função dos diferentes teores de glicerina.

Parâmetro	Modelo	R <sup>2</sup>
Umidade	$\hat{Y} = 5,2274 + 0,0851 \times X$	0,632
Voláteis	$\hat{Y} = 66,2619 + 0,1507 \times X$	0,675
Carbono fixo	$\hat{Y} = 23,0643 - 0,2128 \times X$	0,779
Cinzas	$\hat{Y} = 5,4464 - 0,0231 \times X$	0,405

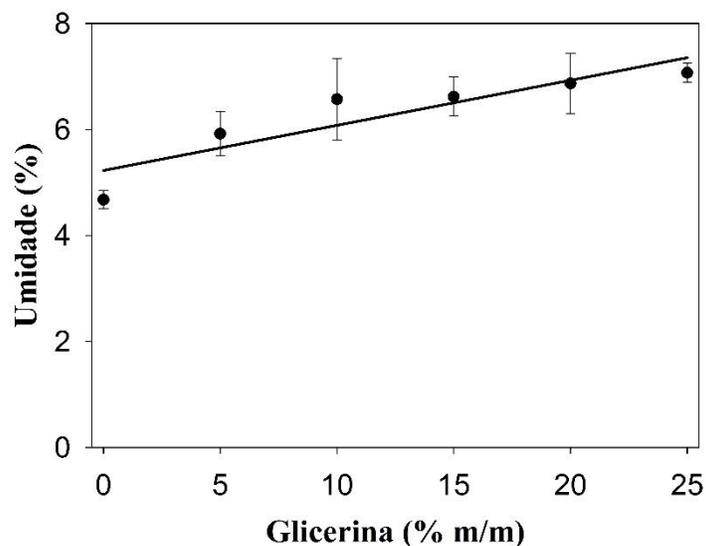
Fonte: Do autor (2018).

$\hat{Y}$ : parâmetro estimado pelo modelo;  $X$ : teor de glicerina adicionada aos briquetes, tendo os valores variado de 0 a 25 % (m/m).

Logo, o modelo linear não foi adequado para explicar apenas as variações dos teores de cinzas, visto que o valor de R<sup>2</sup> foi de 0,405.

O efeito da glicerina sobre o teor de umidade pode ser visualizado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Efeito da glicerina sobre o teor de umidade.



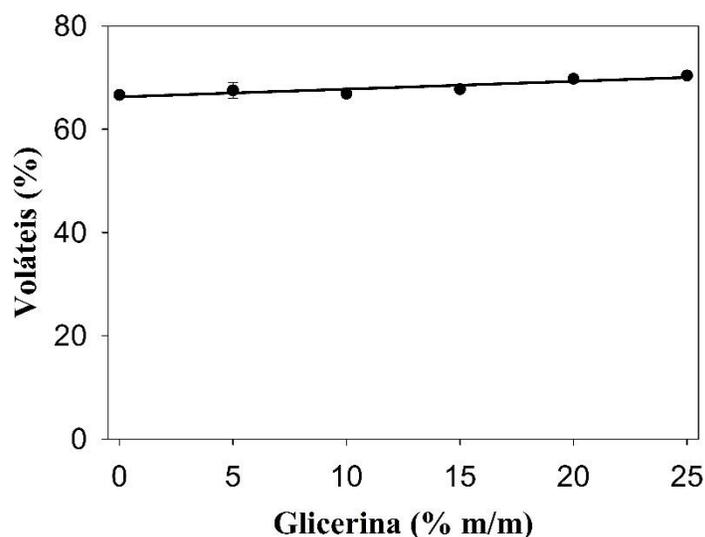
● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

É possível observar que, embora se tenha utilizado material pré-secado, o uso da glicerina bruta aumentou o teor de umidade evaporada das amostras, em virtude de o aglutinante possuir maior umidade do que a palha de café. Nas embalagens sem vedação à absorção de umidade, esse teor eleva-se, em razão da característica higroscópica do material (DIAS et al., 2012).

Em relação ao teor de voláteis, o efeito da glicerina pode ser observado na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Efeito da glicerina sobre o teor de voláteis.



● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

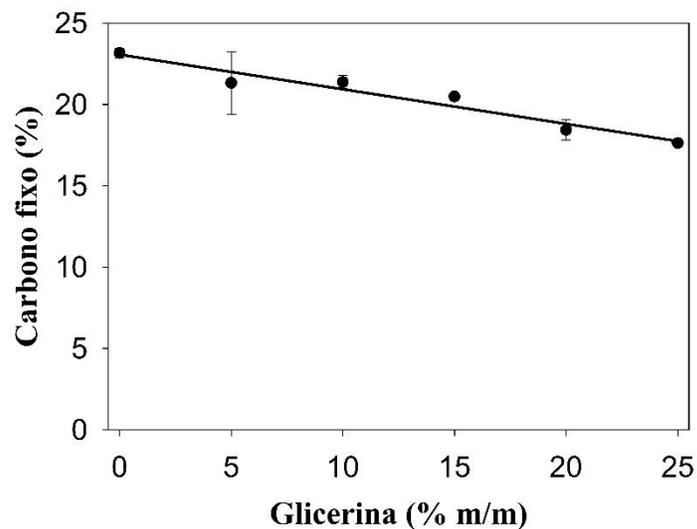
Assim como na análise de umidade, o incremento no teor da glicerina bruta influenciou no aumento da produção de materiais voláteis das amostras. Sant'Anna et al. (2012), ao produzirem briquetes de resíduos de frutas com glicerina bruta, também observaram que o aumento no teor de aglutinante elevou a produção de materiais voláteis, durante a análise imediata. Tal efeito pode

estar associado à degradação do glicerol e MONG, que ampliam a quantidade de matéria decomposta durante o aquecimento do material.

Faria et al. (2016) e Veiga (2016) obtiveram resultados com altos teores de materiais voláteis de 70,02 % e 73,82%, respectivamente, para resíduos da casca de café. O percentual encontrado neste trabalho (66,62%) foi ligeiramente inferior aos valores reportados. Segundo Özyüğüran e Yaman (2017), o alto teor de voláteis pode reduzir o poder calorífico do material, em virtude da diminuição do carbono fixo e da presença de gases não combustíveis na formação dos voláteis, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Os teores de carbono fixo das amostras em função do percentual de glicerina estão representados na Figura 5.5.

Figura 5.5 - Efeito da glicerina sobre o teor de carbono fixo.

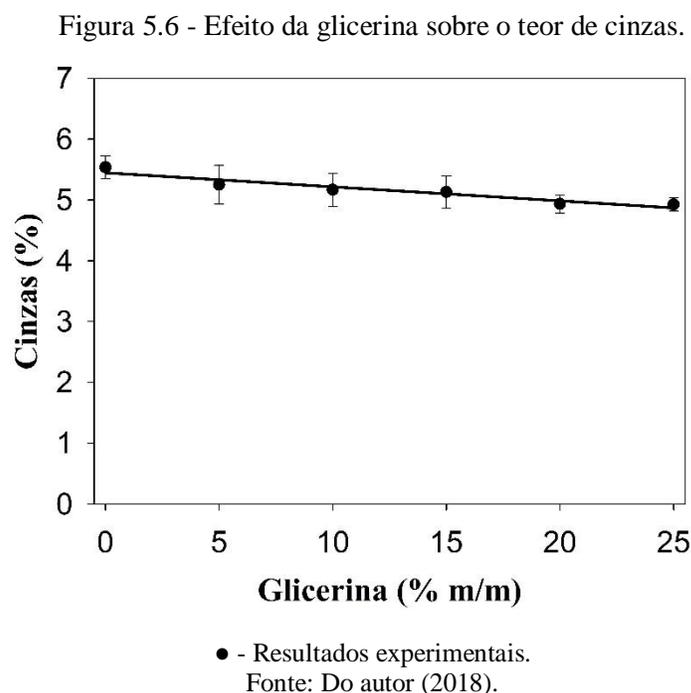


● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

O aumento do teor de glicerina bruta resultou em uma redução no teor carbono fixo das amostras. Esse efeito se associa ao aumento no teor de voláteis. Sant'Anna et al. (2012) observaram um efeito similar na produção de briquetes de biomassa residual com glicerina bruta. Faria et al. (2016) e Veiga (2016) utilizaram resíduos de café contendo, respectivamente, 22,12% e 18,90% de carbono fixo. Logo, o teor de carbono fixo para a palha de café encontrado neste trabalho (23,16%) foi próximo aos valores reportados em literatura.

Os teores de cinzas das amostras em função do teor de aglutinante estão representados graficamente na Figura 5.6.



Observa-se que o aumento nos teores de glicerina bruta ocasionou uma pequena redução no teor de cinzas das misturas. Faria et al. (2016) e Orsini (2012) encontraram valores superiores de cinzas na casca de café de 7,28 % e

6,6 %, respectivamente. Já Saenger et al. (2001) e Zerbinatti et al. (2014) obtiveram valores inferiores de 4,1% e 4,33% de cinzas na casca de café, respectivamente. Os valores encontrados neste trabalho para a palha (5,53%) estão dentro da faixa reportada na literatura.

Segundo Dultra (2010), as diferenças nos teores de cinzas podem ser bem notadas quando se alteram as condições de queima do material, a exemplo do que acontece em análises laboratoriais utilizando fornos mufla em contraste com os sistemas de leito fluidizado e alimentação contínua. Assim como a umidade, a variação no percentual de minerais presentes nas cinzas de biomassas pode ser afetada pelas condições de estocagem e armazenamento, além das características do solo e nutrientes que lhe são adicionados durante o plantio.

A NF (2010) estipula que o teor de cinzas máximo deve limitar-se a 8% da massa do material. Logo, o teor de cinzas dos briquetes com e sem aglutinantes estão de acordo com a certificação.

Os resultados experimentais de poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI) e densidade aparente dos briquetes foram submetidos à análise de regressão, conforme apresentado na Tabela 2, do Apêndice A. A análise de regressão aponta que as diferentes concentrações de glicerina empregadas nos briquetes exerceram influência significativa ( $p < 0,05$ ) nos resultados dessas variáveis.

Os modelos estatísticos em função dos diferentes teores de glicerina são apresentados da Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Modelos obtidos para o poder calorífico superior e inferior e densidade aparente dos briquetes, em função dos diferentes teores de glicerina.

<b>Parâmetro</b>	<b>Modelo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>Poder Calorífico Superior</i>	$\hat{Y} = 18,2944 - 0,0635 \times X$	0,778
<i>Poder Calorífico Inferior</i>	$\hat{Y} = 16,8743 - 0,0599 \times X$	0,799
<i>Densidade aparente dos briquetes</i>	$\hat{Y} = 844,8749 + 1,9281 \times X - 0,2035 \times X^2$	0,737

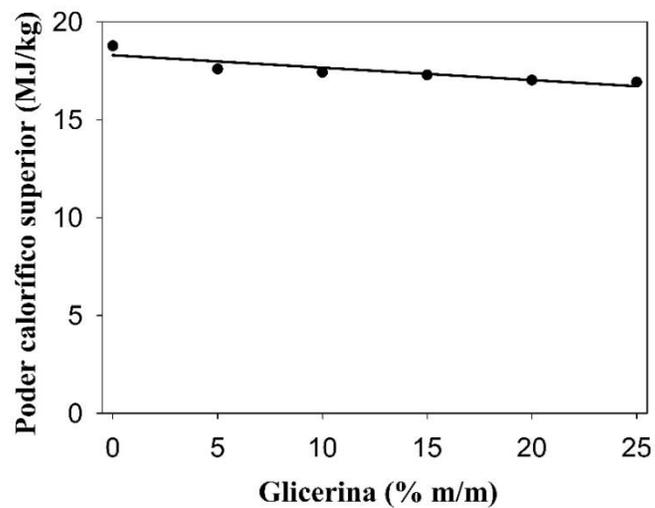
Fonte: Do autor (2018).

$\hat{Y}$ : parâmetro estimado pelo modelo;  $X$ : teor de glicerina adicionada aos briquetes, tendo os valores variados de 0 a 25 % (m/m).

Portanto, os modelos foram adequados para explicar as variações de poder calorífico superior, poder calorífico inferior e densidade aparente em função do conteúdo de glicerina dos briquetes, com valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,73.

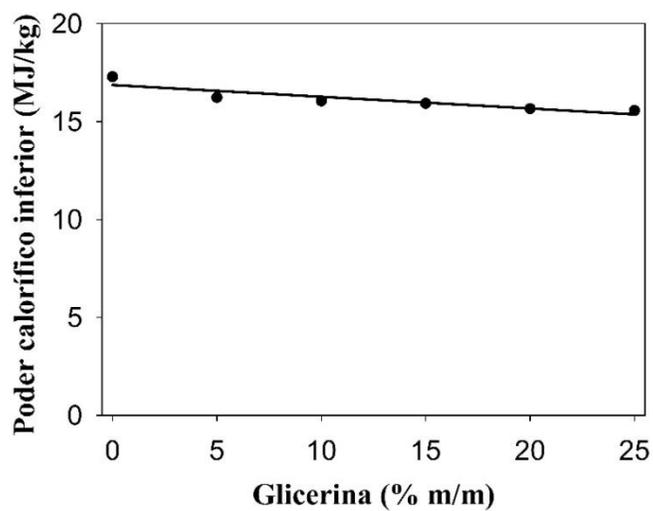
O efeito da glicerina sobre o PCS e PCI pode ser visualizado nas Figuras 5.7 e 5.8.

Figura 5.7 - Efeito da glicerina sobre o PCS.



● - Resultados experimentais.  
Fonte: Do autor (2018).

Figura 5.8 - Efeito da glicerina sobre o PCI.



● - Resultados experimentais.  
Fonte: Do autor (2018).

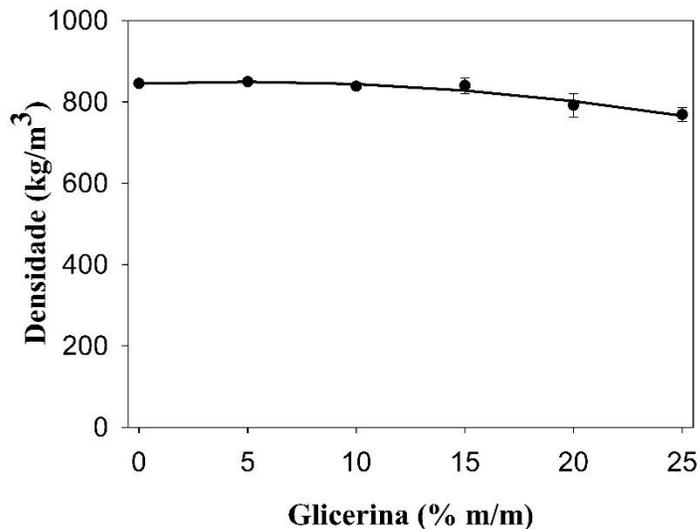
Observa-se que o aumento da glicerina bruta nas misturas reduziu o PCS e PCI das amostras, logo, as menores e maiores reduções ocorreram para os tratamentos com 5% e 25% de glicerina bruta, respectivamente. É possível que as impurezas e umidade presentes na glicerina bruta sejam responsáveis pela redução do poder calorífico dos briquetes, uma vez que os grupos hidroxila do glicerol absorvem umidade do ar, por meio de ligações de hidrogênio (SANT'ANNA et al., 2012).

Cieslinski (2014), Dionizio (2017) e Paula (2010) encontraram valores de PCS para a palha do café de 18,61, 18,28 e 18,59 MJ.kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Logo, o valor do PCS da palha de café observado neste trabalho (18,77 MJ.kg<sup>-1</sup>) foi condizente com a literatura.

A NF (2010) determina que o poder calorífico inferior dos briquetes de resíduos agrícolas não deve ser inferior a 14,5 MJ/kg. Assim, os valores de PCI para todos os tratamentos dos briquetes (com e sem glicerina) produzidos, neste trabalho, atendem ao valor exigido pela certificação.

O efeito da glicerina sobre a densidade dos briquetes pode ser visualizado na Figura 5.9.

Figura 5.9 - Efeito da glicerina sobre a densidade aparente dos briquetes.



● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

Constata-se, na Figura 5.9, que o aumento do teor de glicerina de 0% a 10% resulta em poucas alterações nos valores de densidade dos briquetes. Conhecendo-se a equação de regressão da densidade aparente foi determinado o seu ponto crítico (máximo), considerando a diferencial do termo  $\hat{Y}$  identicamente nula, conforme a Equação 5.2:

$$1,9281 - 0,4070 \times X = 0 \quad (5.2)$$

Resolvendo a Equação 5.2 obtém-se o valor de ponto máximo de 4,73% de glicerina, ou seja, a relação aglutinante/palha que produz briquetes com maior densidade aparente.

Durante a briquetagem das misturas contendo 15%, 20% e 25% de aglutinante, foi possível notar que resíduos de glicerina e palha permaneciam nas

paredes do molde, reduzindo a densidade dos briquetes em virtude da perda mássica. Ademais, os briquetes com 25% de glicerina bruta foram prensados com menor carga (17,75 MP) para evitar a ocorrência de vazamentos de material na parte inferior do molde (FIGURA 5.10), influenciando na taxa de compactação dos briquetes.

Figura 5.10 - Vazamento de material durante a briquetagem.



Fonte: Do autor (2018).

Ao se compararem as densidades a granel da palha de café *in natura* com a densidade aparente dos briquetes sem aglutinante, nota-se que a moagem seguida prensagem, efetivamente, aumentou aproximadamente 3,26 vezes a densidade do produto final.

Protásio et al. (2012) e Zerbinatti et al. (2014) produziram briquetes de resíduos de café com densidade aparente de 1.030 e 1.292 kg.m<sup>-3</sup>, respectivamente. Esses valores foram superiores aos resultados experimentais encontrados neste estudo (845,21 kg.m<sup>-3</sup>) para os briquetes sem aglutinante. As diferenças nesses valores possivelmente estão associadas ao equipamento de briquetagem (prensagem manual *versus* briquetadeira), às pressões de

prensagem e à ausência de aquecimento durante a briquetagem realizada neste trabalho.

A certificação NF (2010) determina que os briquetes devem possuir densidade mínima de  $900 \text{ kg.m}^{-3}$ , logo, os valores de densidade dos briquetes produzidos neste trabalho foram inferiores ao recomendado. A utilização de uma briquetadeira automatizada com maior controle e pressão da densificação poderia resultar na produção de materiais mais compactados.

Os resultados experimentais da resistência à compressão diametral, expansão diametral, expansão longitudinal e teor de finos dos briquetes foram submetidos à análise de regressão, conforme apresentado na Tabela 3, do Apêndice A. Os resultados apresentaram valores de probabilidade (do modelo) abaixo de 5%, ou seja, os diferentes teores de glicerina influenciaram significativamente os resultados dessas variáveis.

Os modelos estatísticos em função dos diferentes teores de glicerina, para essas variáveis dependentes, com parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ), são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Modelos obtidos para a tensão máxima de compressão diametral, a expansão diametral, a expansão longitudinal e o teor de finos, em função dos diferentes teores de glicerina.

Parâmetro	Modelo	R <sup>2</sup>
<i>Resistência à compressão diametral</i>	$\hat{Y} = 0,0617 + 0,00087 \times X - 0,00011 \times X^2$	0,723
<i>Expansão Diametral</i>	$\hat{Y} = 1,6247 + 0,1931 \times X$	0,598
<i>Expansão Longitudinal</i>	$\hat{Y} = 3,2420 + 0,5225 \times X$	0,817
<i>Teor de finos</i>	$\hat{Y} = 2,6064 - 0,3587 \times X + 0,0133 \times X^2$	0,806

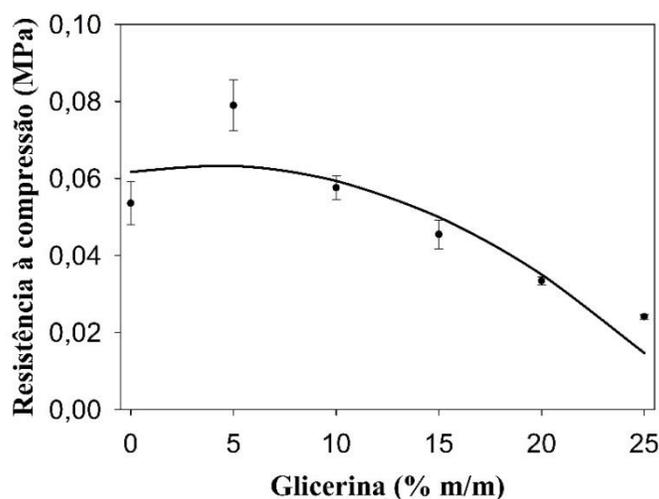
Fonte: Do autor (2018).

$\hat{Y}$ : parâmetro estimado pelo modelo; X: teor de glicerina adicionada aos briquetes, tendo os valores variado de 0 a 25 % (m/m).

Assim, para a resistência à compressão diametral, expansão longitudinal e teor de finos, os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,723, indicando um ajuste adequado dos modelos preditos.

O efeito da glicerina sobre a resistência à compressão diametral dos briquetes pode ser visualizado na Figura 5.11.

Figura 5.11 - Efeito da glicerina sobre a resistência à compressão diametral.



● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

Na Figura 5.11, demonstra-se uma relação entre o teor de glicerina e a resistência à compressão diametral. Os dados referentes aos tratamentos contendo de 0% à 5% de glicerina indicam uma região em que a adição de aglutinante, efetivamente, aumenta tensão máxima de compressão suportada pelos briquetes. Conhecendo-se a equação de regressão da resistência à compressão diametral foi determinado o seu ponto crítico (máximo), considerando a diferencial do termo  $\hat{Y}$  identicamente nula, conforme a equação 5.3:

$$0,00087 - 0,00022 \times X = 0 \quad (5.3)$$

Resolvendo a Equação 5.3 obtém-se o valor de ponto máximo de 3,95% de glicerina, ou seja, a relação aglutinante/palha que produz briquetes com maior resistência à compressão.

Observa-se que houve uma redução na resistência à compressão dos briquetes, contendo acima 10% de glicerina bruta. O aumento do teor de aglutinante resultou no aparecimento de fissuras nos briquetes, as quais se comportam como descontinuidades ou defeitos, durante a aplicação de carga, e podem estar relacionadas ao efeito da higroscopicidade na glicerina bruta. A menor pressão de compactação do material contendo 25% de glicerina bruta, conforme já mencionada, implicou em um briquete menos denso e menos resistente à compressão diametral.

Soares et al. (2015) encontraram um valor de tensão máxima de compressão diametral de 90 kPa para briquetes contendo 100% de borra de café, granulometrias entre 20 e 35 Mesh (0,84 a 0,5 mm) e prensados sem aquecimento com carga de 10 toneladas. Gonçalves et al. (2013) briquetaram serragem de eucalipto com granulometrias entre 10 e 20 Mesh (0,84 e 2,00 mm) sem aquecimento e carga de 12 toneladas, e obtiveram uma tensão máxima de compressão diametral de 500 kPa. Neste trabalho, os tratamentos com 0%, 5% e 10% de glicerina bruta produziram os melhores resultados (53,59%, 78,99% e 57,61%) para a resistência à compressão, respectivamente. As variações entre os valores encontrados em literatura e deste trabalho podem estar associadas à maior granulometria utilizada na confecção dos briquetes de palha e glicerina em relação aos briquetes de borra de café e serragem, à dessemelhança entre biomassas e à geometria dos briquetes.

Utilizando-se o modelo estatístico de resistência à compressão dos briquetes (TABELA 5.8), foi possível estimar a altura máxima de empilhamento e o número de briquetes empilhados, conforme a Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Altura máxima de empilhamento (*H<sub>max</sub>*) e número máximo de briquetes empilhados (*N<sub>be</sub>*) em função dos diferentes teores de glicerina.

<b>Ensaio</b>	<b>GLI (%)</b>	<b>H<sub>max</sub> (m)</b>	<b>N<sub>be</sub></b>
1	0	0,90	18
2	5,0	0,92	19
3	10,0	0,88	18
4	15,0	0,73	15
5	20,0	0,59	12
6	25,0	0,26	5

Fonte: Do autor (2018).

GLI: Teor de glicerina; *H<sub>max</sub>*: Altura máxima de empilhamento; *N<sub>be</sub>*: Número máximo de briquetes empilhados.

Tal qual a resistência à compressão diametral, as alturas máximas de empilhamento e o número de briquetes empilhados foram maiores para os tratamentos com teores de glicerina de 0%, 5% e 10%. Já para os briquetes com 15, 20 e 25% de glicerina, houve uma redução na altura máxima e no número de briquetes empilhados.

O efeito da glicerina sobre as expansões diametraais e longitudinaais pode ser observado nas Figuras 5.12 e 5.13.

Figura 5.12 - Efeito da glicerina sobre a expansão diametral.

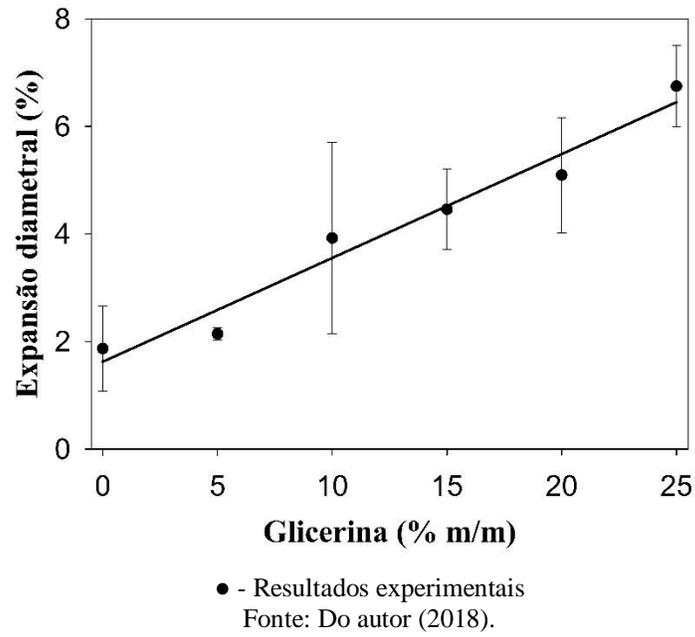
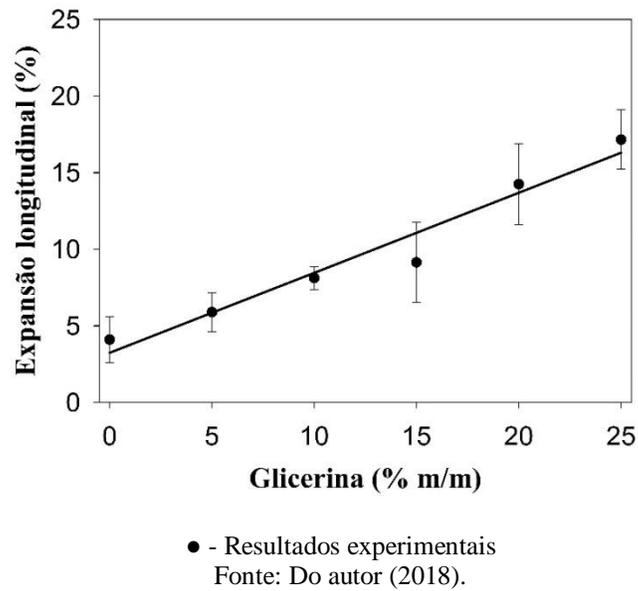


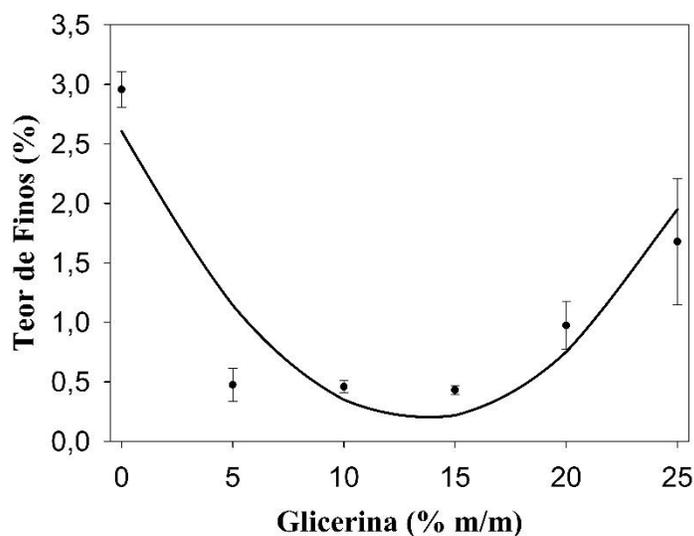
Figura 5.13 - Efeito da glicerina sobre a expansão longitudinal.



Observou-se que, 10 dias após a compactação, os briquetes apresentaram expansões diametrais e longitudinais. Quanto maior o teor de glicerina utilizado, maior foi o percentual de expansão. Assim como nas outras análises, é possível que o efeito da umidade nos briquetes, decorrente das ligações de hidrogênio que ocorrem na biomassa e principalmente no glicerol, e a menor pressão de compactação para o tratamento contendo 25% de glicerina, tenham contribuído para aumentar as expansões no material (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

O efeito da glicerina sobre o teor de finos é observado na Figura 5.14.

Figura 5.14 - Efeito da glicerina sobre o teor de finos.



● - Resultados experimentais

Fonte: Do autor (2018).

Verifica-se que o uso de até 15% de aglutinante, efetivamente, reduz a fragmentação dos briquetes. Por outro lado, o aumento no percentual de glicerina bruta acima de 15%, resulta em um acréscimo no teor de finos, em função do efeito da umidade que tende a expandir e fragmentar o material,

diminuindo sua resistência mecânica. Conhecendo-se a equação de regressão do teor de finos foi determinado o seu ponto crítico (máximo), considerando a diferencial do termo  $\hat{Y}$  identicamente nula, conforme a Equação 5.4:

$$-0,3587 + 0,0266 \times X = 0 \quad (5.4)$$

Resolvendo a Equação 5.4, obtém-se o valor de ponto máximo de 13,48% de glicerina, ou seja, a relação aglutinante/palha que produz briquetes com menor geração de finos.

### 5.1.2 Rendimentos da carbonização

Os resultados obtidos para o rendimento gravimétrico, rendimento em bio-óleo e rendimento em gases não condensáveis foram submetidos à análise de regressão (TABELA 4, APÊNDICE A), a fim de se verificar se houve um efeito significativo do teor de glicerina sobre essas variáveis respostas.

Como pode ser visto na Tabela 4, do Apêndice A, os resultados da análise de regressão para os parâmetros rendimento gravimétrico e rendimento em gases não condensáveis apresentaram valores de probabilidade (do modelo) acima de 5%, o que indica que os diferentes teores de glicerina bruta não afetaram significativamente os resultados dessas variáveis. Já para o rendimento em bio-óleo, observa-se que as diferentes concentrações de glicerina utilizadas nos briquetes exerceram influência significativa ( $p < 0,05$ ) nos resultados dessa variável.

Os modelos estatísticos em função dos diferentes teores de glicerina para o rendimento em bio-óleo e em gases não condensáveis, são apresentado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Modelos obtidos para os rendimentos em bio-óleo e em gases não-condensáveis, em função dos diferentes teores de glicerina.

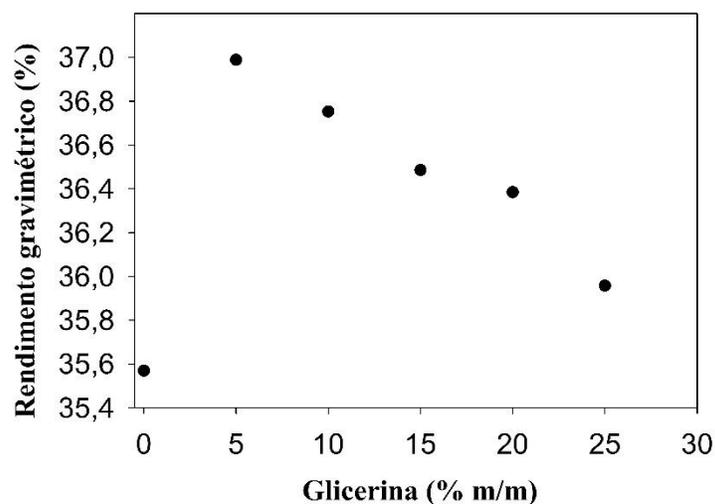
Parâmetro	Modelo	R <sup>2</sup>
Rendimento em bio-óleo	$\hat{Y} = 35,8929 - 0,3432 \times X$	0,680
Rendimento em gases não-condensáveis	$\hat{Y} = 27,7692 - 0,3469 \times X$	0,454

Fonte: Do autor (2018).

$\hat{Y}$ : parâmetro estimado pelo modelo;  $X$ : teor de glicerina adicionada aos briquetes, tendo os valores variado de 0 a 25 % (m/m).

Os efeitos da glicerina sobre os rendimentos da carbonização podem ser vistos nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17.

Figura 5.15 - Efeito da glicerina sobre o rendimento gravimétrico.



● - Resultados experimentais.

Fonte: Do autor (2018).

Figura 5.16 - Efeito da glicerina sobre o rendimento em bio-óleo.

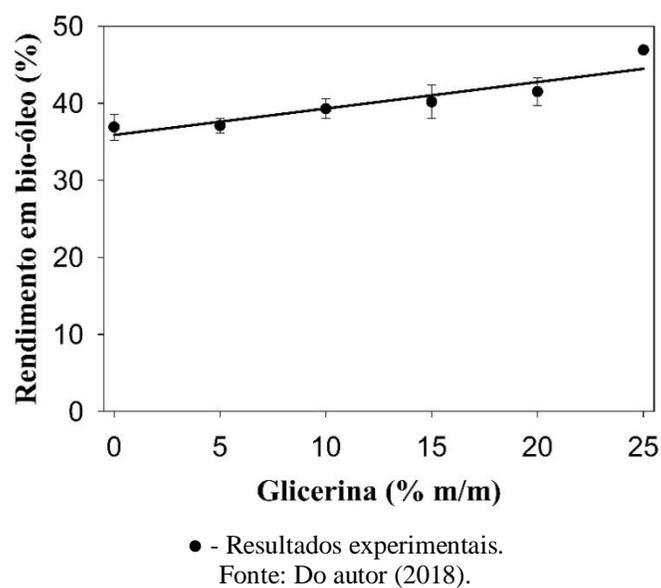
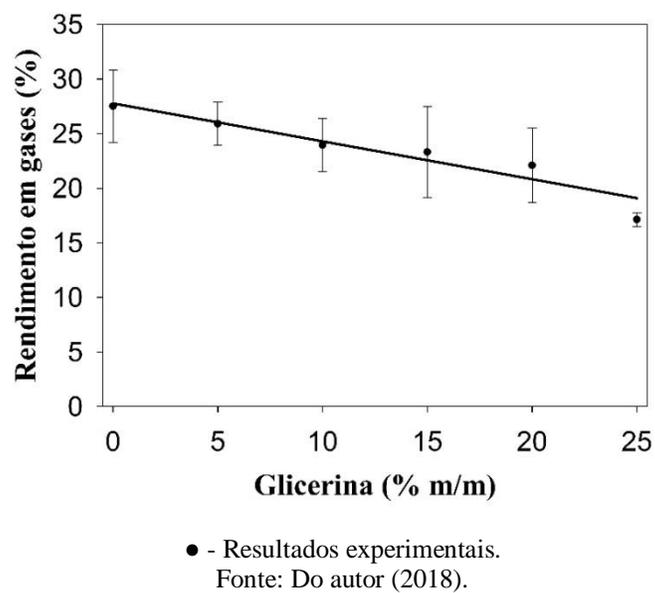


Figura 5.17 - Efeito da glicerina sobre o rendimento em gases não condensáveis.



Durante a decomposição do glicerol e MONG na presença de oxigênio, pode ocorrer a formação de um coque que se degrada em temperaturas superiores a 550 °C (CHAKINALA et al., 2010; CORDOBA, 2011). Segundo Castello e Fiori (2011), a gaseificação de glicerol em altas temperaturas e concentrações produz carbono sólido residual. Logo, é possível que o material sólido residual (coque), oriundo da degradação da glicerina bruta, estivesse presente no carvão dos briquetes aglutinados.

Nota-se também que, diferentemente dos rendimentos gravimétricos da carbonização (FIGURA 5.15), os resultados da análise imediata apresentaram uma pequena redução no teor de carbono fixo, à medida que se aumentou o teor de aglutinante (FIGURA 5.5). É possível que as diferenças entre a atmosfera inerte (TG) e com pouco oxigênio (Carbonização), a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> (TG) e 1,67 °C min<sup>-1</sup>(Carbonização) e os respectivos tempos e temperaturas máximas de residência influenciaram nas reações que ocorreram na glicerina bruta durante o aquecimento, refletindo nos percentuais dos produtos finais.

Merete et al. (2014) e Protásio et al. (2012) encontraram valores de 39,26% e 32,39%, respectivamente, para rendimentos gravimétricos de resíduos de café. Portanto, o valor encontrado para a palha neste trabalho ( $35,57 \pm 1,63$ ) % foi condizente com esses resultados.

É importante destacar que o emprego de aglutinante diminuiu a fragmentação do carvão e manteve a forma inicial dos briquetes ao final do processo, conforme a Figura 5.18.

Figura 5.18 - Carvão vegetal de briquetes de palha de café sem aglutinante e palha, contendo 5% de glicerina bruta.



Fonte: Do autor (2018).

O carvão fragmentado pode ser empregado nos solos de plantio (*biochar*), com o objetivo de melhorar suas características químicas, físicas e biológicas e aumentar a produtividade (YADAV et al., 2016). Em razão da elevada área superficial e capacidade de troca catiônica, esse material consegue adsorver contaminantes orgânicos e inorgânicos em sua superfície (BEESLEY et al., 2011; LEHMANN; JOSEPH, 2009). Quando é destinado para esse fim, o material é denominado de biocarvão (*biochar*).

A possibilidade de manuseio do carvão que não se fragmentou pode ser uma vantagem em aplicações de carvão ativado que demandam boa resistência mecânica (DEIANA et al., 2004). Para esses casos, a compactação do material e a presença do aglutinante podem implicar na necessidade de ativação do carbono, por meio do processo físico, uma vez que o método químico utiliza soluções de agentes químicos que podem interagir com a glicerina e reduzir o efeito da prensagem (WILLIAMS; REED, 2006). O carvão ativado é empregado

no tratamento de água e efluentes, fabricação de filtros de gases e catalisadores (NIKSIAR; NASERNEJAD, 2017).

Quanto aos rendimentos em bio-óleo e em gases não condensáveis, é possível verificar que a adição de glicerina resultou em um incremento da fração líquida e uma diminuição da fração gasosa. Esses efeitos podem estar associados à produção de compostos voláteis condensáveis oriundos da degradação da glicerina, que retornaram ao kitasato, após o arrefecimento. Adams et al. (2017) afirmaram que podem ser empregados métodos físicos, químicos e catalíticos para o tratamento do bio-óleo. Segundo Campos (2007), após a remoção do alcatrão e impurezas, é comum a utilização do bio-óleo no preparo de adubos e compostagem ou como aditivo alimentício. Já os gases não condensáveis podem ser aproveitados na produção de energia ou sintetizados em produtos químicos e combustíveis (COLLARD; CARRIER; GÖRGENS, 2016).

### 5.1.3 Balanço energético e custo simplificado de produção

O resultado do balanço energético e dos custos podem ser visualizados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Balanço energético e Custo simplificado.

Briquete (% de glicerina)	$\Delta$ Energia (MJ/kg)	Custo (R\$/kg)
B0	4,54	1,851
B5	3,48	1,859
B10	3,31	1,868
B15	3,18	1,876
B20	2,91	1,885
B25	2,81	1,893

Fonte: Do autor (2018).

Observa-se, na Tabela 5.19, que o uso de aglutinante reduziu os saldos energéticos dos tratamentos à medida que se aumentou o teor de glicerina, em decorrência da redução do PCI (FIGURA 5.8). Por outro lado, a briquetagem realizada à temperatura ambiente permitiu obter saldos energéticos positivos para todos os tratamentos.

Nota-se que a adição de glicerina bruta aumentou em cerca de R\$0,01/kg, por tratamento, os custos simplificados para a produção dos briquetes. Para os briquetes contendo até 10,0% de glicerina, esse aumento é inferior a 1,0% do custo simplificado, o que indica a viabilidade econômica no uso do aglutinante.

## 6 CONCLUSÃO

Os briquetes de palha de café produzidos neste trabalho, com prensagem a frio e aglutinados com até 5,0% glicerina bruta, apresentaram características mecânicas superiores ao do material livre de aglutinante, sobretudo na resistência à compressão diametral e na redução da geração de finos. O uso da glicerina resultou na diminuição do poder calorífico e no aumento da expansão do briquete, em razão da higroscopicidade da glicerina.

Em relação às características comerciais sugeridas pela Norma Francesa (NF), que são referenciadas pela norma NF EN 14961-1 (NF, 2010), os briquetes apresentaram teores de cinzas, umidade e poder calorífico adequados aos valores recomendados, enquanto a densidade aparente foi um pouco inferior. Já a palha de café *in natura*, apresentou teores de nitrogênio e enxofre um pouco superiores aos valores preconizados pela certificação.

A adição de glicerina bruta não afetou significativamente os rendimentos gravimétricos. Notou-se, contudo, que os briquetes aglutinados apresentaram maior resistência e menor fragmentação após a carbonização e, portanto, pode ser uma alternativa na produção de carvão ativado ou biocarvões.

Sob a perspectiva econômica, o uso de glicerina bruta como aglutinante na produção de briquetes de palha de café resulta em um pequeno aumento dos custos de material, que pode ser compensado pela dispensa do uso de aquecimento durante o processo de prensagem e conseqüente redução do consumo de energia elétrica.



## REFERÊNCIAS

- ADAMS, P. et al. Biomass conversion technologies. In: \_\_\_\_\_. **Greenhouse gas balances of bioenergy systems**. Cambridge: Academic, 2017. chap. 8, p. 107-139.
- AHMETOVIĆ, E.; MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. Optimization of energy and water consumption in corn: based ethanol plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 49, n. 17, p. 1-37, 2010.
- ALBUQUERQUE, L. S.; ARAÚJO, J. C. S. Biogas production by co-digestion using a mixture of cow. **Brazilian Journal of Production Engineering**, São Mateus, v. 2, p. 44-54, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D891/95(04)**: standard test methods for specific gravity, apparent, of liquid industrial chemicals. West Conshohocken, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1.102/84(13)**: standard test method for ash in wood. West Conshohocken, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5.373/08**: standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur in laboratory samples of coal. West Conshohocken, 2008.
- ANDRADE, A. P. S. **Análise química e avaliação do potencial alelopático da casca do café (*Coffea arabica*)**. 2009. 255 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- ANGER, S. et al. Development of a porous burner unit for glycerin utilization from biodiesel production by Supercritical Water Reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 13, p. 7877-7883, 2011.
- ASSIS, C. F. C. **Caracterização de carvão vegetal para a sua injeção em altos fornos a carvão vegetal de pequeno porte**. 2008. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6.922/81:** carvão vegetal: ensaios físicos determinação da massa específica (densidade a granel). Rio de Janeiro, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.222/94(11):** argamassa e concreto: determinação da resistência à tração por compressão diametral de corposdeprova cilíndricos. Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7.989/10:** pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro, 2010a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.112/86:** carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.633/84:** carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14.853/10:** madeira: determinação do material solúvel em etanol-tolueno, em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010b.

BAE, J. et al. Coffee and health. **Integrative Medicine Research**, New York, v. 3, n. 4, p. 189-191, 2014.

BALANÇO energético nacional: relatório final 2017. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2017.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf)>. Acesso em: 23 dez. 2017.

BALATINECZ, J. J. The potential role of densification in biomass utilization. In: CÔTÉ, W. A. (Ed.). **Biomass utilization: NATO Advanced Science Institutes**. Boston: Springer, 1983. p. 181-190. (Series A: Life Sciences, 67).

BASTOS, V. D. **Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias**. Rio de Janeiro: BNDES, 2007. v. 1, 299 p.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

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

BIOMERCADO. **Indicadores de preços médios: glicerina bruta**. Disponível em: <<http://www.biomercado.com.br/indicadoresPorProduto.php?produto=56>>. Acesso em: 23 dez. 2017.

BRADFORD, J. B. et al. The influence of climate, soils, weather, and land use on primary production and biomass seasonality in the US Great Plains. **Ecosystems**, New York, v. 9, n. 6, p. 934-950, 2006.

BRADY, S.; TAM, K. **Zero waste biodiesel: using glycerin and biomass to create renewable energy**. Riverside: Riverside Undergraduate Research, 2009.

BRAND, D. et al. Biological detoxification of coffee husk by filamentous fungi using a solid state fermentation system. **Enzyme and Microbial Technology**, London, v. 27, n. 1/2, p. 127-133, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica**. 2. ed. Brasília, DF, 2005. v. 2, 243 p.

BRIDGWATER, T. **Biomass pyrolysis: IEA bioenergy: T34:2007:01**. 2007. Disponível em: <<http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-34-Booklet.pdf>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. v. 1, 574 p.

BRUGNERA, A. B. **Estudo da produção de briquetes com resíduos da indústria de carvão com aglutinantes**. 2016. 72 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia)-Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2016.

BRUM, S. S. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BRUNO, M.; OLIVEIRA, R. A. Tratamento anaeróbio de águas residuárias do beneficiamento de café por via úmida em reatores UASB em dois estágios. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 2, p. 364-377, 2008.

CAMPOS, A. D. Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola. **Embrapa de Informação Tecnológica**, Brasília, DF, v. 65, p. 1-8, 2007.

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

CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic constraints. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 16, p. 7574-7582, 2011.

CASTRILLÓN, L. et al. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. **Bioresource Technology**, Essex, v. 102, n. 17, p. 7845-7849, 2011.

CHAKINALA, A. G. et al. Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 49, n. 3, p. 1113-1122, 2010.

CHEN, C. et al. Hydrogen bonding analysis of glycerol aqueous solutions: a molecular dynamics simulation study. **Journal of Molecular Liquids**, New York, v. 146, n. 1/2, p. 23-28, 2009.

CIAMPI, G. J. S. **Desenvolvimento de um calorímetro para a determinação do conteúdo energético de combustíveis sólidos**. 1992. 105 p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Energéticos)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

CIESLINSKI, J. E. F. **Estudo da emissão e do controle dos gases e particulados provenientes da queima de biomassa**. 2014. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

COFFEETROUPE. **Weighing and Hulling (Removing the Parchment)**. 2011. Disponível em: <<http://coffeetroupe.com/coffeetroupe/weighing-and-hulling-removing-the-parchment/>>. Acesso em: 26 jun. 2018.

COLLARD, F. X.; CARRIER, M.; GÖRGENS, J. F. Fractionation of lignocellulosic material with pyrolysis processing. In: \_\_\_\_\_. **Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery**. New York: Elsevier, 2016. p. 81-101.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS S.A. **Valores de tarifa e serviços**. Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <[http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores\\_de\\_tarifa\\_e\\_servicos.aspx](http://www.cemig.com.br/pt-br/atendimento/Paginas/valores_de_tarifa_e_servicos.aspx)>. Acesso em: 8 jan. 2018.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de café**. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17\\_09\\_21\\_17\\_00\\_05\\_cafe\\_setembro\\_2017.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_09_21_17_00_05_cafe_setembro_2017.pdf)>. Acesso em: 23 nov. 2017.

CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL. **PIB do agronegócio: balanço 2017**. Disponível em: <[http://www.cnabrazil.org.br/sites/default/files/sites/default/files/uploads/pib\\_agronegocio\\_balanco\\_2017.pdf](http://www.cnabrazil.org.br/sites/default/files/sites/default/files/uploads/pib_agronegocio_balanco_2017.pdf)>. Acesso em: 5 dez. 2017.

CORDOBA, A. Y. M. **Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. 270 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

COSTA, D. R. et al. Efeito da granulometria nas propriedades físico-mecânicas de briquetes de Pinus. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, 5., 2010, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2010. 1 CD-ROM.

COSTA, J. M. F. N. **Temperatura final de carbonização e queima dos gases na redução de metano, como base à geração de créditos de carbono**. 2012. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2012.

CUNHA, D. S. **Cenário actual das energias renováveis em Portugal**. 2008. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Gestão Industrial)-Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

CUNHA, M. E. **Caracterização de bio-óleo da pirólise da palha de cana-de-açúcar usando fracionamento em sistema pressurizado e cromatografia gasosa mono e bidimensional com detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar**. 2013. 145 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

D'AVINO, L. et al. Environmental implications of crude glycerin used in special products for the metalworking industry and in biodegradable mulching films. **Industrial Crops and Products**, London, v. 75, p. 29-35, 2015.

DEIANA, A. C. et al. Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 585-591, 2004.

DIAS, J. M. C. S. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: EMBRAPA Agroenergia, 2012. 132 p.

DIONIZIO, A. F. **Aproveitamento energético de resíduos agroindustriais no distrito federal**. 2017. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.

DORNBURG, V.; FAAIJ, A. P. C.; MEULEMAN, B. Optimising waste treatment systems: part A, methodology and technological data for optimising energy production and economic performance. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 68-88, 2006.

DULTRA, E. J. V. **Incorporação de cinzas de casca de café na produção de placas cerâmicas para revestimento**. 2010. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

DURÁN, C. A. A. et al. Café: aspectos gerais e seu aproveitamento para além da bebida. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 9, n. 1, p. 107-134, 2017.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 14774-2/09: solid biofuels: determination of moisture content: oven dry method: part 2, total moisture: simplified method**. Brussels, 2009.

FAHL, J. I. et al. **Instruções agrícolas para o estado de São Paulo: boletim 200**. 6. ed. Campinas: Instituto Agrônômico de Campinas, 1998.

FARIA, W. S. et al. Transformação dos resíduos lignocelulósicos da cafeicultura em pellets para geração de energia térmica. **Coffee Science**, Lavras, v. 11, n. 1, p. 137-147, 2016.

FARINHAQUE, R. **Influência da umidade no poder calorífico da madeira de bracatinga (*Mimosa scabrella*, Benth) e aspectos gerais da combustão**. Curitiba: FUPEF, 1981. (Série Técnica, 6).

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613 p.

FONTES, P. J. P.; QUIRINO, W. F.; PASTORE JÚNIOR, F. Aglutinantes para briquetagem de carvão vegetal. **Circular Técnica do LPF**, Brasília, DF, v. 1, n. 2, p. 30-35, jul./dez. 1991.

FRANCO, F. J. P. **Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi**: estudo do efeito do tratamento da fibra de coco babaçu em compósito com matriz. 2010. 77 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FREITAS, W. L. C. **Estudo da casca de café como matéria-prima em processos fermentativos**. 2016. 118 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial)-Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

FRIEDL, A. et al. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 544, n. 1/2, p. 191-198, July 2005.

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

GARCIA, D. P. et al. Trends and challenges of brazilian pellets industry originated from agroforestry. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 3, p. 233-240, 2016.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, Essex, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GERALDO, B. C. A. **Gaseificação da casca e da torta da mamona para produção de gás combustível**. 2012. 166 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

GIBSON, L. J. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. **Journal of The Royal Society Interface**, London, v. 9, n. 76, p. 2749-2766, 2012.

GONÇALVES, B. F. et al. Caracterização e comparação entre diferentes granulometrias de serragem de *Eucalyptus grandis* para confecção de briquetes. **Revista do Instituto Florestal**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 205-213, 2013.

GRAOGOURMET. **Diferença entre o café Arábica e o Conilon**. Disponível em: <<https://www.graogourmet.com/blog/qual-a-diferenca-entre-o-cafe-arabica-e-o-conilon/>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

HARUN, N. Y.; AFZAL, M. T. Effect of particle size on mechanical properties of pellets made from biomass blends. **Procedia Engineering**, New York, v. 148, p. 93-99, 2016.

HILL, J. et al. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.

HORST, D. J. **Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas**. 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2013.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: an alternative to conventional fuel. **Energy Procedia**, New York, v. 16, p. 1874-1885, 2011.

HUANG, Y.; FU, Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 5, p. 1095-1111, 2013.

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. **Total production by all exporting countries**. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/production.pdf>>. Acesso em: 3 nov. 2017.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Global bioenergy: supply and demand projections: a working paper for REmap 2030**. Abu Dhabi, 2014. 88 p.

JIANG, L. et al. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: energy input and pellet properties. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 126, p. 509-515, 2016.

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

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties**. New York: E. Horwood, 1987. 1130 p.

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

LAVADO, A. L. C. **Os actuais desafios da energia: implementação e utilização das energias renováveis**. 2009. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente)-Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: an introduction. **Biochar for Environmental Management - Science and Technology**, Victor, v. 1, p. 1-12, 2009.

LIMA, E. A.; ABDALA, E. M.; WENZEL, A. A. **Influência da umidade no poder calorífico superior da madeira**. Colombo: EMBRAPA, 2008. (Comunicado Técnico, 220).

LISBOA, I. P. **Liberação de nitrogênio e potássio da palha de café em função da adubação nitrogenada**. 2013. 82 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2013.

LOUREIRO, B. A. **Análise energética da Madeira e do carvão de híbridos entre *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson e *Corymbia torelliana* (F. Muell.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

MAIA, A. A. D. **A biomassa *Capsicum* spp. como fonte de bioenergia e adsorção de metais**. 2017. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais)-Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2017.

MANDE, S. P. Thermo chemical conversion of biomass. In: KISHORE, V. V. N. (Ed.). **Renewable energy engineering and technology**. New Delhi: The Energy and Resources Institute, 2009. p. 705-728.

MARCELINO, M. M. **Biomassa residual do coco para obtenção de energia e intermediários químicos via gaseificação: caracterização, modelagem e simulação**. 2017. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial)-Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

MATTOS, A. P. **Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queima do glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel**. 2014. 193 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass: part 1, overview of biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002a.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass: part 2, conversion technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, p. 47-54, 2002b.

MELO, D. S. **Viabilidade da glicerina bruta na alimentação de suínos em terminação**. 2012. 107 p. Dissertação (Mestrado em Zootecnia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, Nova Hamburgo, v. 13, n. 20, p. 1-9, 2012.

MERETE, W. et al. The potential of coffee husk and pulp as an alternative source of environmentally friendly energy. **East African Journal of Sciences**, Grahamstown, v. 8, p. 29-36, 2014.

MFRURAL. **Palha de café indicada para geração de energia em caldeiras/fornos ou para utilização como fertilizante agrícola**. Disponível em: <<http://www.mfrural.com.br/detalhe/casca-palha-de-cafe-seca-183126.aspx>>. Acesso em: 23 dez. 2017.

MICHELAZZO, M. B.; BRAUNBECK, O. A. Análise de seis sistemas de recolhimento do palhico na colheita mecânica da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 5, p. 546-552, 2008.

MIRANDA, M. S. **Sacarificação da celulose utilizando carvões funcionalizados**. 2017. 57 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

MOLOAABAYCOFFEE. **Keshir tea made from coffee husk**. Disponível em: <<https://i.pinimg.com/originals/c6/b6/1a/c6b61ad8ae647c8e39936074d86ea1a6.jpg>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

MORAIS, M. R. et al. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006. **Anais...** 2006. Disponível em: <[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000200025&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000200025&script=sci_arttext)>. Acesso em: 10 mar. 2017.

MOREIRA, J. M. M. A. P.; LIMA, E. A. de; GOULART, I. C. G. dos R. **Impacto do teor de umidade e da espécie florestal no custo da energia útil obtida a partir da queima da lenha.** Colombo: EMBRAPA Florestas, 2012. 5 p. (EMBRAPA Florestas. Comunicado Técnico, 293).

MOTTA, I. L. et al. Biomass gasification in fluidized beds: a review of biomass moisture content and operating pressure effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Golden, v. 94, p. 998-1023, May 2018.

MUAZU, R. I.; BORRION, A. L.; STEGEMANN, J. A. Life cycle assessment of biomass densification systems. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 107, p. 384-397, Oct. 2017.

NIKSIAR, A.; NASERNEJAD, B. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 106, p. 43-50, 2017.

NONES, D. L. **Cadeia produtiva de pellets e briquetes de biomassa residual para geração de energia em santa catarina.** 2014. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2014.

NORME FRANCAISE. **EN 14961-1 2010:** biocombustibles solides: classes et spécifications des combustibles. Paris, 2010.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Wood pellets as a sustainable energy alternative in Portugal. **Renewable Energy**, Oxford, v. 85, p. 1011-1016, 2016.

ORSINI, R. R. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio.** 2012. 159 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear)-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ORSOLETTA, G. D. **Aproveitamento tecnológico da casca de amendoim em processo de biossorção de corante têxtil**. 2017. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

ÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. **Energy Procedia**, New York, v. 107, p. 130-136, 2017.

PADILLA, E. R. D. et al. Production and physical-mechanical characterization of briquettes from coconut fiber and sugarcane straw. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 8, n. 5, p. 1334-1346, 2016.

PAULA, L. E. R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos**. 2014. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

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

PEREIRA, B. L. C. **Propriedades de pellets: biomassas, aditivos e tratamento térmico**. 2014. 74 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.

PERES, S. **Catalytic indirectly gasification of bagasse**. 1997. 400 p. Thesis (Ph.D.)-University of Florida, Gainesville, 1997.

PFEFFER, M. et al. Analysis and decrease of the energy demand of bioethanol-production by process integration. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 27, n. 16, p. 2657-2664, 2007. Special issue.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M. L. O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J. T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Energia**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 113-123, 2005.

PINTO, J. C. F. **Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado**. 2011. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ambiente)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

POÇO, J. G. R.; FREITAS, D. A.; GOMES, E. L. Produção de acroleína a partir da glicerina sobre catalisadores mássicos e peneiras moleculares (I) - zeólitas HZSM-5 e HUS-Y. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 16., 2011, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão, 2011. v. 1, p. 1-6.

PROTÁSIO, T. P. **Biomassa residual do coco babaçu: potencial de uso bioenergético nas Regiões Norte e Nordeste do Brasil.** 2014. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

PROTÁSIO, T. P. et al. 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.

QUÉNO, L. M. R. et al. Custo de produção das biomassas assas de eucalipto e capim-elefante para energia. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 3, p. 417-426, 2011.

QUIRINO, W. F. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal.** Brasília, DF: Secretaria do Meio Ambiente, 1991. (LPF - Série Técnica, 13).

RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimiometria para a obtenção de insumos químicos.** 2013. 182 p. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

RAMBO, M. K. D. et al. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**, Cascavel, v. 37, n. 3 p. 862-868, 2015.

RAMOS, R. C.; NACHILUK, K. Geração de bioenergia de biomassa da cana-de-açúcar nas usinas signatárias ao protocolo agroambiental paulista, safra 2015/2016. **Instituto de Economia Agrícola**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 1-7, 2017.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia.** Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2008. 193 p.

RIBEIRO, Y. B. **Solubilidade da madeira de *Eucalyptus* por meio da espectroscopia no infravermelho**. 2016. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

ROCHA, J. D.; MESA, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. **Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa**. Itajubá: UNIFEI, 2004. 22 p. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”.

SAENGER, M. et al. Combustion of coffee husks. **Renewable Energy**, Oxford, v. 23, n. 1, p. 103-121, 2001.

SAKKAMPANG, C.; WONGWUTTANASATIAN, T. Study of ratio of energy consumption and gained energy during briquetting process for glycerin-biomass briquette fuel. **Fuel**, London, v. 115, p. 186-189, 2014.

SANT’ANNA, M. C. S. et al. Caracterização de briquetes obtidos com resíduos da agroindústria. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 14, n. 3, p. 289-294, 2012.

SENA, F. R. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. 2005. 94 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SEQUINEL, R. **Caracterização físico-química da glicerina proveniente de usinas de biodiesel e determinação de metanol residual por CG com amostragem por Headspace estático**. 2013. 104 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

SHEN, Y. et al. A thermochemical-biochemical hybrid processing of lignocellulosic biomass for producing fuels and chemicals. **Biotechnology Advances**, New York, v. 33, n. 8, p. 1799-1813, 2015.

SILVA, D. A. et al. Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**, Curitiba, v. 45, n. 4, p. 713-722, 2015.

SILVA, J. P. **Caracterização da casca de café (*Coffea arabica* L.) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado**. 2012. 141 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SILVA, M. B.; MORAIS, A. S. Avaliação energética do bagaço de cana em diferentes níveis de umidade e graus de compactação. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 27., 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ENEGEP, 2008. 1 CD-ROM.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SOARES, L. et al. Utilização de resíduos de borra de café e serragem na moldagem de briquetes e avaliação de propriedades. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 2, p. 550-560, 2015.

THOMPSON, J. C.; HE, B. B. Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks. **Applied Engineering in Agriculture**, Saint Joseph, v. 22, n. 2, p. 261-265, 2006.

TUMULURU, J. S.; CONNER, C. C.; HOOVER, A. N. Method to produce durable pellets at lower energy consumption using high moisture corn stover and a corn starch binder in a flat die pellet mill. **Journal of Visualized Experiments**, Bethesda, v. 112, p. e54092, June 2016.

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

VEIGA, T. R. L. A. **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeiras de eucalipto**. 2016. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

VLIASSOV, D. **Combustíveis, combustão e câmaras de combustão**. Curitiba: Ed. UFPR, 2001.

WERTHER, J. et al. Combustion of agricultural residues. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 1-27, Feb. 2000.

WILLIAMS, P. T.; REED, A. R. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 144-152, 2006.

YADAV, A. et al. Vacuum pyrolysed biochar for soil amendment. **Resource-Efficient Technologies**, New York, v. 2, p. 177-185, 2016.

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

ZANELLA, K.; TARANTO, O. P. Influência da porcentagem da pectina na friabilidade do briquete de carvão vegetal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, 2016. 1 CD-ROM.

ZAVARIZE, K. C. **Utilização de glicerina proveniente da produção de biodiesel na dieta de frangos de corte Kelen**. 2012. 84 p. Tese (Doutorado em Ciência Animal e Pastagens)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2012.

ZERBINATTI, O. E. et al. Briquetagem de resíduos de cafeeiro conduzido no sistema safra zero. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 3, p. 1143-1152, 2014.

## APÊNDICE A - TABELAS DE ANÁLISE DE REGRESSÃO

Tabela 1 - Análise de regressão para as variáveis teor de umidade (%), teor de voláteis (%), teor de carbono fixo (%) e teor de cinzas (%), em função dos teores de glicerina (*GLI*).

	Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor F	Pr>F
<i>Umidade</i>	<i>GLI</i>	1	6,3431	6,3431	16,93	0,0063*
	FAJ	3	0,3263	0,1088	0,29	0,8312 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	7,7867	1,5573	4,16	0,0560 <sup>ns</sup>
	Erro	6	2,2475	0,3746		
	Total	11	10,0342			
<i>Teor de Voláteis</i>	<i>GLI</i>	1	19,8754	19,8754	22,32	<0,0032*
	<i>GLI x GLI</i>	1	2,0372	2,0372	2,29	0,1812 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	2,1759	0,7253	0,81	0,5310 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	24,0885	4,8177	5,41	0,0316*
	Erro	6	5,3437	0,8906		
<i>Carbono Fixo</i>	<i>GLI</i>	1	39,6119	39,6119	27,00	0,0020*
	<i>GLI x GLI</i>	1	0,2630	0,2630	0,18	0,6868 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	2,1425	0,7142	0,49	0,7039 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	42,0175	8,4035	5,73	0,0277*
	Erro	6	8,8037	1,4673		
<i>Cinzas</i>	<i>GLI</i>	1	0,699647	0,699647	8,75	0,0120*
	<i>GLI x GLI</i>	1	0,030437	0,030437	0,38	0,5488 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	0,039430	0,013143	0,16	0,9183 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	0,769514	0,153903	1,92	0,1637 <sup>ns</sup>
	Erro	12	0,959738	0,079978		
	Total	17	1,729252			

Fonte: Do autor (2018).

GL: Grau de liberdade; SQ: Soma de quadrado; QM: Quadrado médio; FAJ: Falta de ajuste.

\* significativo ( $p < 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

<sup>ns</sup> Não significativo ( $p > 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

Tabela 2 - Análise de regressão para o poder calorífico superior (MJ/kg), poder calorífico inferior (MJ/kg), em função dos teores de glicerina (GLI).

	Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor F	Pr>F
<i>Poder calorífico Superior</i>	<i>GLI</i>	1	3,525615	3,525615	623,34	<0,0001*
	FAJ	4	0,974653	0,243663	43,08	0,0001*
	Modelo	5	4,500268	0,900053	159,13	<0,0001*
	Erro	6	0,033935	0,005656		
	Total	11	4,534204			
<i>Poder calorífico Inferior</i>	<i>GLI</i>	1	3,146242	3,146242	556,87	<0,0001*
	FAJ	4	0,753451	0,188362	33,34	0,003*
	Modelo	5	3,899693	0,779938	138,05	<0,0001*
	Erro	6	0,033899	0,005649		
	Total	11	3,933593			
<i>Densidade aparente dos briquetes</i>	<i>GLI</i>	1	13110,60	13110,60	32,61	<0,0001*
	<i>GLI x GLI</i>	1	2900,106	2900,106	7,21	0,0198*
	FAJ	3	895,6505	298,5502	0,74	0,5470 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	16906,36	3381,272	8,41	0,0013*
	Erro	12	4824,997	402,0831		
	Total	17	21731,36			

Fonte: Do autor (2018).

GL: Grau de liberdade; SQ: Soma de quadrado; QM: Quadrado médio; FAJ: Falta de ajuste.

\* significativo ( $p < 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.<sup>ns</sup> Não significativo ( $p > 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

Tabela 3 - Análise de regressão para as variáveis resistência à compressão diametral (MPa), expansão diametral (%), expansão longitudinal (%) e teor de finos (%), em função dos teores de glicerina (*GLI*).

	Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor F	Pr>F
Resistência à compressão diametral	<i>GLI</i>	1	0,00312	0,00312	114,70	<0,0001*
	<i>GLI x GLI</i>	1	0,00068	0,00068	24,86	0,0004*
	FAJ	3	0,001153	0,00038	14,12	0,0004*
	Modelo	5	0,00495	0,00099	36,38	<0,0001*
	Erro	11	0,00030	0,000027		
	Total	16	0,00525			
Expansão Diametral	<i>GLI</i>	1	48,93806	48,93806	18,94	0,0009*
	<i>GLI x GLI</i>	1	0,189795	0,189795	0,07	0,7910 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	1,73603	0,57868	0,22	0,8779 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	50,86389	10,17278	3,94	0,0240*
	Erro	12	31,0012	2,58343		
	Total	17	81,86504			
Expansão Longitudinal	<i>GLI</i>	1	358,3722	358,3722	67,77	<0,0001*
	<i>GLI x GLI</i>	1	10,47687	10,47687	1,98	0,1846 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	6,48162	2,16054	0,41	0,7497 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	375,3307	75,0661	11,48	0,0003*
	Erro	12	63,4584	5,2882		
	Total	17	438,7891			
Teor de Finos	<i>GLI</i>	1	1,669431	1,669431	21,35	0,0007*
	<i>GLI x GLI</i>	1	10,95222	10,95222	140,06	<0,0001*
	FAJ	3	2,18104	2,18104	9,30	0,0024*
	Modelo	5	14,80268	2,960537	37,86	<0,0001*
	Erro	11	0,860177	0,078198		
	Total	16	15,66286			

Fonte: Do autor (2018).

GL: Grau de liberdade; SQ: Soma de quadrado; QM: Quadrado médio; FAJ: Falta de ajuste.

\* significativo ( $p < 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

<sup>ns</sup> Não significativo ( $p > 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

Tabela 4 - Análise de regressão para as variáveis rendimento gravimétrico (%), rendimento em bio-óleo (%) e rendimento em gases não condensáveis (%), em função dos teores de glicerina (*GLI*).

	Fonte de Variação	GL	SQ	QM	Valor F	Pr>F
<i>Rendimento gravimétrico</i>	<i>GLI</i>	1	0,015719	0,015719	0,00	0,9450 <sup>ns</sup>
	<i>GLI x GLI</i>	1	2,536326	2,536326	0,80	0,3895 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	1,335562	0,445187	0,14	0,9334 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	3,887606	0,777521	0,25	0,9333 <sup>ns</sup>
	Erro	11	34,76347	3,160321		
	Total	16	38,65108			
<i>Rendimento em bio-óleo</i>	<i>GLI</i>	1	135,1067	135,1067	36,31	<0,0001*
	<i>GLI x GLI</i>	1	13,94032	13,94032	3,75	0,0790 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	8,78327	2,92776	0,79	0,5259 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	157,8303	31,5661	8,48	0,0017*
	Erro	11	40,92785	3,72071		
	Total	16	198,7582			
<i>Rendimento em gases não-condensáveis</i>	<i>GLI</i>	1	138,0368	138,0368	10,05	0,0089*
	<i>GLI x GLI</i>	1	4,58624	4,58624	0,33	0,5750 <sup>ns</sup>
	FAJ	3	10,43869	3,47956	0,25	0,8574 <sup>ns</sup>
	Modelo	5	153,0617	30,6124	2,23	0,1245 <sup>ns</sup>
	Erro	11	151,0755	13,7341		
	Total	16	304,1373			

Fonte: Do autor (2018).

GL: Grau de liberdade; SQ: Soma de quadrado; QM: Quadrado médio; FAJ: Falta de ajuste.

\* significativo ( $p < 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.

<sup>ns</sup> Não significativo ( $p > 0,05$ ) ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F de Fisher.