

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LUIS RICARDO OLIVEIRA SANTOS

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DAS BIOMASSAS UTILIZADAS EM
FORNOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE TATUÍ-SP**

Sorocaba
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

LUIS RICARDO OLIVEIRA SANTOS

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DAS BIOMASSAS UTILIZADAS EM
FORNOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE TATUÍ-SP**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais. Área de concentração em Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji.
Co-Orientação: Dr^a. Mariana Provedel Martins.

Sorocaba
2015

Oliveira Santos, Luis Ricardo

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DAS BIOMASSAS
UTILIZADAS EM FORNOS CERÂMICOS NA REGIÃO DE TATUÍ-SP /
Luis Ricardo Oliveira Santos. -- 2015.
69 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Fábio Minoru Yamaji

Banca examinadora: Alessandra Luzia da Róz, Leandro Cardoso de
Morais

Bibliografia

1. Biomassa. 2. Caracterização de Materiais. 3. Fornos Cerâmicos. I.
Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

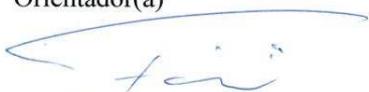
FOLHA DE APROVAÇÃO

LUIS RICARDO OLIVEIRA SANTOS

**“ANÁLISE DA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA DAS BIOMASSAS UTILIZADAS EM
FORNOS CERÂMICOS DA REGIÃO DE TATUÍ-SP”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 26 de fevereiro de 2015.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Fábio Minoru Yamaji
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Dr. (a) Alessandra Luzia da Róz
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Leandro Cardoso de Moraes
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho, campus Sorocaba



“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, eletricidade e energia atômica: a vontade”.

Albert Einstein.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, José e Ângela Maria, aos meus irmãos Paulo Renato, Marcelo e sua esposa Bruna e aos meus sobrinhos Leonardo, Letícia, Vitória e Valentini e aos Prof. Fábio Minoru Yamaji e Prof^a Mariana Provedel.

AGRADECIMENTO

A Deus primeiramente por me conceder saúde e sabedoria para vencer mais esta etapa de minha vida.

Aos meus pais José e Ângela Maria pelos preciosos ensinamentos de educação, carinho, respeito e incentivo para o meu crescimento.

Aos meus irmãos por sempre me apoiarem e me incentivarem em minhas escolhas.

A todos os meus familiares, sem exceção por sempre estarem ao meu lado, me dando forças e incentivando a cada vez mais alcançar voos maiores.

Ao Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, por primeiramente ser um grande mestre e amigo, por me aceitar como seu aluno e acreditar em meu potencial, sempre incentivando e orientando.

A Prof. Dr^a. Mariana Provedel, Co-orientadora e amiga, por aceitar o desafio de me auxiliar nesta caminhada e me direcionar para os melhores resultados.

A todos os amigos e alunos do Grupo de Biomassa e Bioenergia, em especial ao Walbert, João Lúcio, Ariane, Gabriela, Verônica, Paula, Renan, Roberto, Matheus, pela amizade, convivência e aprendizagem adquirida.

Às professoras Dra. Alessandra Da Róz, Dra. Mariana Provedel, ao prof. Dr. Leandro Moraes, por se dedicarem na correção e contribuírem nas sugestões e correções das metodologias utilizadas.

Aos meus amigos de moradia, Paulo, Arthur, Rafael, Murilo, Carlos, Leonardo, Renato, Vitor, Eduardo, Luan e Rodrigo, pela amizade e companheirismo.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da UFSCAR – Sorocaba, pelos conhecimentos repassados através das disciplinas.

A todos os amigos e alunos do curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais.

As Cerâmicas Mariah, Trevo, Básica e a Brancalhão Biomassa, pelas visitas técnicas realizadas e conhecimento adquirido.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo e apoio financeiro.

À todas as eventuais pessoas que contribuíram diretamente ou indiretamente, para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

SANTOS, L. R. O. *Análise da Eficiência Energética das Biomassas utilizadas em Fornos Cerâmicos na Região de Tatuí-SP*. 2015. 68p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba 2015.

A produção de energia na forma de calor a partir da queima de materiais lignocelulósicos constitui uma interessante forma de aproveitamento de resíduos. Contudo, necessita-se conhecer as características físico-químicas de um material antes de empregá-lo como biocombustível. Para um material obter aplicação para fins energéticos, o mesmo deve apresentar teor de umidade adequado, baixo teor de cinzas e alto poder calorífico, todos estes aliados à disponibilidade destes resíduos no mercado. Diversos fatores dificultam a utilização de resíduos lignocelulósicos como uma fonte principal de combustível como a falta de informação de suas características, baixa densidade, elevado teor de umidade e quantidade de cinzas. Este trabalho tem como objetivo caracterizar físico-quimicamente diferentes materiais visando seu uso para geração de energia. Os materiais utilizados para este trabalho foram: serragem de *Eucalyptus* sp., serragem de *Pinus* sp., serragem de *Seringueira* sp. e serragem de *Laranjeira* sp.. Foram realizadas as caracterizações físico-químicas como: densidade (a granel e por deslocamento de água), análise imediata (teor de umidade, teor de cinzas, teor de voláteis e teor de carbono fixo), poder calorífico superior e inferior, densidade energética, análise química dos materiais (teor de lignina insolúvel Klason, holocelulose, α -celulose e hemicelulose). Os materiais analisados apresentaram densidades que variaram de 174,46 para o *Eucalyptus* sp a 246,26 Kg.m⁻³ para o *Pinus* sp. Para o teor de cinzas os materiais apresentaram variação de 0,76 a 1,60%, sendo o *Eucalyptus* a apresentar o maior valor, assim como também a *Seringueira* sp apresentou o maior valor para os extrativos totais, que variaram entre 8 a 21,76%. Já a *Laranjeira* sp apresentou o maior teor de lignina Klason Insolúvel de 39,24%, valor este elevado em comparação com os outros materiais. O *Eucalyptus* sp foi o material que apresentou maior teor de holocelulose 60,29% e 42,72% para teor de α -celulose. A *Seringueira* para teor de hemicelulose apresentou o maior valor de 22,61%. Para poder calorífico superior (PCS) todos os materiais apresentaram valores no intervalo de 4527 Kcal.Kg⁻¹ a 4807 Kcal.Kg⁻¹. O *Pinus* sp. foi o material que apresentou o maior valor de 1.183,77 cal/cm³ para densidade energética, seguido pela *Seringueira* que apresentou o valor de 1.033,23 cal/cm³. Diante destes resultados podemos afirmar que todos 4 materiais apresentam em sua composição características que permitem o uso dos mesmos, como combustível. Para este trabalhos destacamos o *Pinus* sp, pois o mesmo foi o material que apresentou valores próximos aos desejáveis para biocombustíveis sólidos.

Palavras-chave: Biomassa. Resíduos. Análise Química Imediata.

ABSTRACT

SANTOS, L.R.O. *Analysis of Energy Efficiency of Biomass used in Ceramic Ovens Region Tatuí-SP*. 2015 68p. Thesis (MS in Materials Science) - Centre for Science and Technology for Sustainability, Federal University of São Carlos - Campus Sorocaba 2015/.

Energy production in the form of heat from the burning of lignocellulosic materials is an interesting form of waste recovery. However, one needs to know the physical and chemical characteristics of a material before use it as biofuel. To obtain a material application for energy purposes, it shall provide adequate moisture content, low ash content and high calorific value, all these combined with the availability of these residues in the market. Several factors hampering the use of lignocellulosic wastes as a main source of fuel as the lack of information on their characteristics, low density, high moisture content and ash content. This work aims to characterize physico-chemically different materials aiming its use for power generation. The materials used for this work were: Eucalyptus sp sawdust, sawdust of Pinus sp, sawdust Rubber sp... and sawdust Orange sp .. were conducted physico-chemical characterizations as: density (bulk and water displacement), immediate analysis (moisture content, ash content, volatile content and fixed carbon content), calorific value upper and lower energy density, chemical analysis of the materials (Klason lignin insoluble, holocellulose, α -cellulose and hemicellulose). The materials analyzed showed densities ranging from 174.46 to 246.26 Kg.m the Eucalyptus sp-3 for Pinus sp. For the ash content materials showed variation from 0.76 to 1.60%, the Eucalyptus to provide the highest value, as well as the Rubber sp presented the highest value for the extractives, ranging from 8-21, 76%. Already the Orange sp had the highest Klason lignin content Insoluble of 39.24% which is high compared to other materials. The Eucalyptus sp was the material with the highest holocellulose content 60.29% and 42.72% for α -cellulose content. The Rubber for hemicellulose content showed the highest value of 22.61%. For gross calorific value (PCS) all materials showed values in the range 4527 Kcal.Kg-1a 4807 Kcal.Kg-1. Pinus sp. was the material that presented the highest value of 1183.77 cal / cm³ for energy density, followed by the rubber tree that showed the value of 1033.23 cal / cm³. Based on our results we can say that all four materials present in its composition features that allow their use as fuel. For this work we highlight the Pinus sp, because it was the material that presented values close to desirable for solid biofuels.

Keywords: Biomass. Waste. Immediate. Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade de Celobiose.....	18
Figura 2- Representação das Principais Estruturas Constituintes das Hemiceluloses.....	19
Figura 3- Estrutura da lignina proposta por Nimz em 1974.....	20
Figura 4- Estrutura dos Três Precursores da Lignina.....	21
Figura 5- Associação dos Componentes da Parede Celular Vegetal. adaptado.....	21
Figura 6- Produtos de Cerâmica Vermelha da Região de Tatuí -SP.....	25
Figura 7- Vista Frontal do Forno de Chama Direta.....	26
Figura 8- Vista Lateral do Forno de Chama Direta.....	26
Figura 9- Vista Superior do Forno de Chama Direta.....	27
Figura 10- Empilhamento Manual dos Blocos Cerâmicos.....	27
Figura 11- Vista do Forno Abóboda Vazio.....	28
Figura 12- Forno Abóboda sendo Construído.....	29
Figura 13- Forno Abóboda com Alimentação Automatizada.....	30
Figura 14- Forno Abóboda com Alimentação Automatizada II.....	30
Figura 15- Vista Lateral do Forno Túnel sobre Trilhos.....	31
Figura 16- Vista do Forno Túnel sobre Trilhos Descarregado.....	32
Figura 17- Vista Geral do Forno Túnel sobre Trilhos.....	32
Figura 18- Vista do Detalhe das Paredes com Material Isolante Térmico.....	33
Figura 19- Vista do Forno Túnel com os Vagonetes sobre Trilhos.....	34
Figura 20- Sistema de Alimentação.....	34
Figura 21- Resíduos Coletados para Caracterização.....	35
Figura 22- Peneirador Vibratório Orbital.....	36
Figura 23- Balança Determinadora de Umidade.....	39
Figura 24- Moinho de Facas tipo Willey.....	40
Figura 25- Forno mufla modelo BHS marca Bravac.....	40
Figura 26- Extrator Soxhlet para obtenção de teor de extrativos.....	42
Figura 27- Balão de Refluxo por 4 horas.....	45
Figura 28- Bomba calorimétrica.....	49
Figura 29- Comparação entre os Materiais para Teor de Cinzas.....	55
Figura 30- Comparação entre os Materiais para Teor de Voláteis.....	55
Figura 31- Comparação entre os Materiais para Teor de Carbono Fixo.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Especificação da Peneira Utilizadas na Análise Granulométrica dos Resíduos.	37
Tabela 2- Classificação Granulométrica dos Materiais SE, SP, SS e SL.....	52
Tabela 3- Densidade a Granel dos Materiais	53
Tabela 4- Análise Imediata dos Materiais.....	54
Tabela 5- Teor de Extrativos em Água Quente, Cicloexano/Etanol (v:v) e Totais.....	57
Tabela 6- Teor de Lignina Insolúvel Klason	59
Tabela 7- Teor de Holocelulose, α -Celulose e Hemicelulose dos Materiais.....	60
Tabela 8- Poder Calorífico Superior (PCS) dos Materiais.....	61
Tabela 9- Poder Calorífico Inferior (PCI) dos Materiais.....	61
Tabela 10- Densidade Energética dos Materiais.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCS Poder calorífico superior

RPM Rotações por minuto

SP Espécie não especificada

ANOVA Análise de variância

UNESP Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

UFSCAR Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	BIOMASSA PARA ENERGIA	17
3.2	RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS	17
3.3	UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA	22
3.4	SETOR CERÂMICO	23
3.5	CERÂMICA VERMELHA	24
3.5.1	Tipos de Fornos Cerâmicos Encontrados na Região de Tatuí-SP	25
3.5.1.1	Forno de Chama Direta - "Caipira"	25
3.5.1.2	Forno Abóboda - "Paulistinha"	28
3.5.1.3	Forno Abóboda - Automatizado para Serragem e Cavacos de Madeira	29
3.5.1.4	Forno Túnel Móvel com Alimentação por Lenha	31
3.5.1.5	Forno Túnel Contínuo Alimentação por Serragem	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	35
4.2	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	36
4.3	DENSIDADE	37
4.3.1	Densidade a Granel	37
4.3.2	Densidade Pelo Método de Deslocação da Água	38
4.4	ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA	39
4.4.1	Teor de Umidade	39
4.4.2	Teor de Voláteis	39
4.4.3	Teor de Cinzas	41
4.4.4	Teor de Carbono Fixo	41
4.5	TEOR DE EXTRATIVOS	42
4.5.1	Teor de Extrativos Solúveis em Ciclohexano/Etanol	42
4.5.2	Teor de Extrativos Solúveis em Água Quente	43
4.6	TEOR DE LIGNINA INSOLÚVEL KLASON	44
4.7	TEOR DE HOLOCELULOSE	46
4.8	TEOR DE α -CELULOSE	47
4.9	TEOR DE HEMICELULOSE	48
4.10	PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)	49
4.11	PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)	49
4.12	DENSIDADE ENERGÉTICA	50
4.13	ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA) E TUCKEY	50
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	52
5.1.1	Classificação Granulométrica	52

5.1.2	Densidade a Granel	53
5.1.3	Análise Imediata da Matérias-Primas	54
5.1.4	Teor de Extrativos	57
5.1.5	Teor de Lignina Insolúvel Klason	58
5.1.6	Teor de Helocelulose, α-Celulose e Hemicelulose	59
5.1.7	Poder Calorífico Superior (PCS)	60
5.1.8	Poder Calorífico Inferior (PCI)	61
5.1.9	Densidade Energética dos Materiais	62
6	CONCLUSÕES	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, a população mundial dedicou-se à exploração do carvão e do petróleo como principais matrizes energéticas para mover maquinários e gerar calor, com a preocupação despertada nas últimas décadas, visando à preservação do meio ambiente, resultado das grandes emissões de CO₂ na atmosfera, tudo isso tem incentivado pesquisas científicas por alternativas sustentáveis e renováveis (GUEDES et al., 2010).

A utilização de biomassa para a geração de energia na forma de calor é vista como uma das alternativas à substituição dos combustíveis de origem fóssil. Um dos principais desafios nessa área é encontrar soluções para a utilização da biomassa de forma eficiente, além de conhecer as características de cada material a ser usado.

O Brasil, como um grande produtor de biomassa vegetal, tanto a cultivada quanto a proveniente de resíduo de processos agroindustriais, florestais e madeireiros, tem grande potencial para empregar e desenvolver técnicas para a conversão da biomassa em um biocombustível (LENÇO, 2010).

O aprimoramento dos métodos de produção de biocombustível sólido aliado à maciça oferta dos derivados de vegetais cultivados nacionalmente pode consolidá-lo como uma opção viável para a geração de bioenergia a partir da sua combustão em termoelétricas, com consequente produção de eletricidade tanto para aquecimento industrial quanto residencial (PIRES, 2013).

É extremamente importante conhecer as propriedades e características físico-químicas de um material antes de optar a empregá-lo como um biocombustível sólido. A análise do conjunto de resultados fornecidos pela caracterização da matéria-prima permite avaliá-la previamente e compreender seu comportamento durante a combustão e conhecer seu poder calorífico (LENÇO, 2010).

A composição química de um material lignocelulósico influencia diretamente seu desempenho energético, favorecendo ou desfavorecendo seu poder calorífico e seu comportamento durante a combustão (MORAIS, 2007). Na busca por materiais que apresentem características favoráveis ao emprego em combustão, na forma de um biocombustível sólido, este trabalho busca estudar as serragens de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp., *Seringueira* sp. e *Laranjeira* sp, empregando análises físico-químicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar físico e quimicamente as serragens de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp., *Seringueira* sp. e *Laranjeira* sp., em suas formas integrais e após moagem.

Os objetivos específicos deste trabalho consistem em: i) calcular as propriedades físicas, granulometria e realiza análise imediata (umidade, teor de cinza, voláteis, carbono fixo), poder calorífico superior e inferior da biomassa e densidade energética dos materiais. ii) calcular a caracterização química (teor de extrativos totais, teor de lignina, teor de holocelulose, teor de alfa-celulose e teor de hemicelulose), todos estes valores corrigidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA PARA ENERGIA

Segundo Omachi et al.(2004) a biomassa vegetal é todo material orgânico de origem não fóssil que possua energia química; isso inclui todos os tipos de vegetais, é toda matéria orgânica de origem vegetal que pode ser utilizada na geração de energia.

A biomassa vegetal é considerada fonte renovável de energia, entretanto nem sempre é utilizada de forma sustentável. As chamadas “biomassas tradicionais” são aquelas não sustentáveis, utilizadas de maneira rústica, em geral para aquecimento de ambientes em comunidades isoladas, como por exemplo, a lenha e o carvão obtidos a partir de florestas nativas. São consideradas “biomassas modernas” os biocombustíveis (etanol e biodiesel), madeira de reflorestamento, bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes utilizadas de maneira sustentável e eficiente (KAREKESI; COELHO; LATA, 2004).

Um grande reconhecimento da biomassa como uma fonte limpa e renovável de energia, com potencial crescente para substituir os combustíveis fósseis no mercado energético tem se difundido mundialmente. Vieira (2012) aponta que tanto em escala mundial como no Brasil, o potencial energético da biomassa é enorme, podendo se tornar uma das soluções para o fornecimento de eletricidade em comunidades isoladas, incentivando o desenvolvimento de atividades extrativistas sustentáveis que contribuam para o desenvolvimento destas comunidades.

A utilização de energias renováveis é conveniente, tanto ambientalmente como socioeconomicamente, uma vez que o desenvolvimento sustentável proporcionado abrange a conservação dos recursos naturais explorados, respeitando os ciclos de renovação e/ou reaproveitando os resíduos de processos já existentes (provenientes da indústria madeireira, celulose e papel, sucroalcooleira, etc.).

3.2 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Pode-se denominar como resíduo todo o material descartado durante ou após um processo produtivo, sendo possível empregá-lo como matéria-prima para diversos outros processos como na produção de biocombustíveis, o que reduz custos e agrega valor ao resíduo.

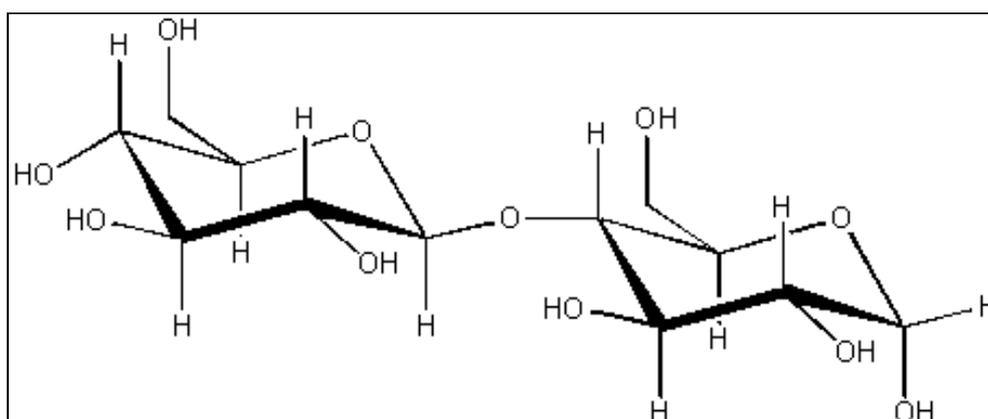
Segundo Eriksson e Prior (1990) os resíduos lignocelulósicos podem ser agrupados em três categorias principais:

- Resíduos agrícolas, gerados diretamente no campo durante a colheita da safra (por exemplo: a palha dos cereais);
- Resíduos florestais, gerados na exploração florestal (por exemplo: galhos, folhas e outros);
- Resíduos agroindustriais, gerados no beneficiamento de grãos, gramíneas e madeira (por exemplo: casca de arroz, casca de café, bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, etc.).

Os resíduos lignocelulósicos são assim chamados porque contêm na sua composição lignina e celulose. Os materiais lignocelulósicos representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal, a maior fonte de compostos orgânicos da biosfera. São constituídos por três frações principais que representam mais de 90% da massa seca total. São elas: celulose, hemiceluloses e lignina (PANDEY et al, 2000).

A celulose é um dos polímeros de origem vegetal mais abundante da terra, juntamente com a lignina, sendo o componente orgânico principal das fibras naturais. A porcentagem de celulose nos vegetais varia de acordo com a origem. A celulose é constituída de cadeias lineares formadas por unidades de celobiose interligadas com outras celobiose, por ligações beta 1-4 (Figura 1), formando um polímero de alta massa molar (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 1: Unidade de Celobiose



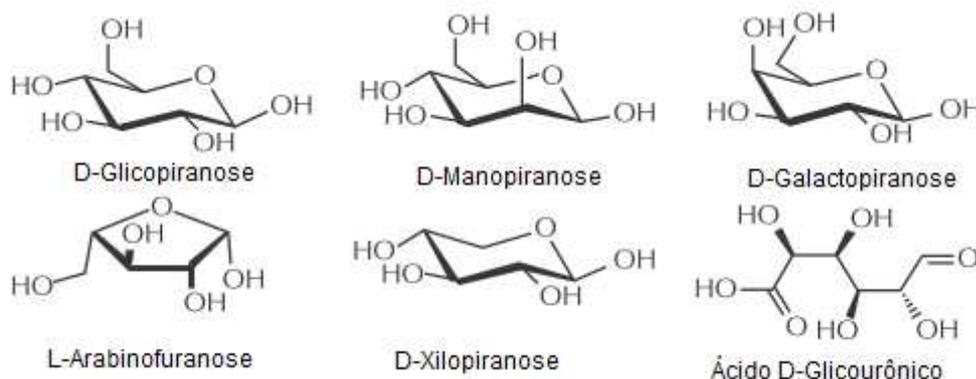
Fonte: (FENGEL; WEGENER, 1989).

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, correspondem a polissacarídeos com grau de polimerização menor (da ordem de 10 a 100 vezes) em relação ao da

celulose (FENGEL e WEGENER, 1989). As hemiceluloses diferem da celulose pela composição de várias unidades de açúcar, com cadeias moleculares menores e ramificadas.

Hemiceluloses encontram-se associadas à celulose e a lignina nas paredes celulares devido à formação de ligações hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina. (REN; SUN, 2010) As hemiceluloses representam um tipo de heteropolissacarídeo devido aos diferentes tipos de monossacarídeos presentes em suas estruturas complexas, que são compostas por glicose, xilose, manose, galactose, arabinose, fucose, ácido glucurônico, ácido galacturônico dependendo da fonte (figura 2) (REN; SUN, 2010).

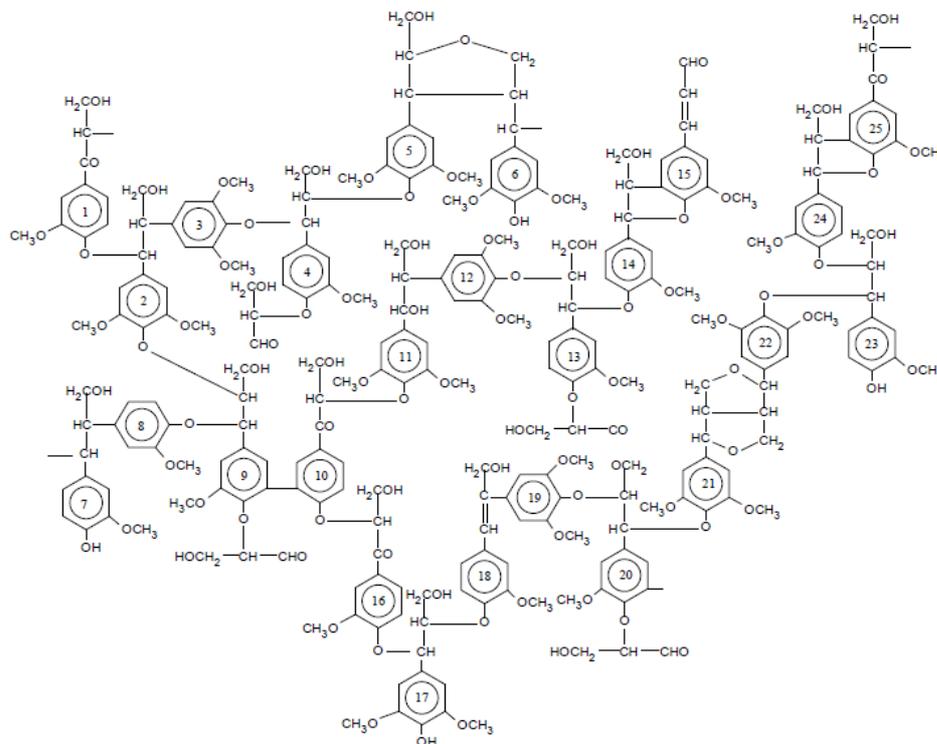
Figura 2: Representação das Principais Estruturas Constituintes das Hemiceluloses.



Fonte: (PIRES, 2013).

A lignina (Figura 3) é uma macromolécula, altamente ramificada que se constitui de grupos alifáticos e aromáticos, possui vários anéis fenilpropânicos, podendo conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes do grupo fenil (FENGEL e WEGENER, 1989; THOMAS et al., 2011). Na síntese das ligninas, as unidades precursoras possuem diversos pontos reativos ao longo de sua molécula, diversidade esta que resulta na possibilidade de formação de diferentes tipos de ligação entre as unidades precursoras, resultando numa grande variedade de ligações possíveis, formando diversos arranjos entre os monômeros. Isto explica a característica da lignina ser tão diferente entre as espécies, bem como dependente da região onde ela se encontra na planta.

Figura 3: Estrutura da Lignina Proposta por Nimz em 1974.

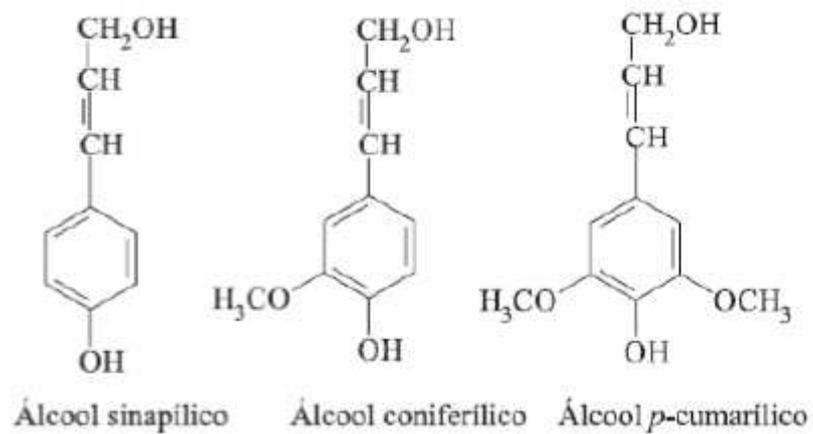


Fonte: (FENGEL; WEGENER, 1989).

No vegetal, a lignina encontra-se nos espaços existentes entre as microfibrilas, regiões amorfas e principalmente na lamela média. A associação dos três componentes: celulose, lignina e hemicelulose, que promove a estruturação da parede celular das fibras lignocelulósicas sugere que a celulose deve estar associada mais intimamente à hemicelulose e esta à lignina (MALHERB e CLOETE, 2002; BOTARO, 1996).

A lignina pode ser classificada como um polifenol. São formadas a partir de três precursores: alcoóis sinapílico, coniferílico e *p*-cumarílico, (XU, 2010), como apresentados na Figura 4.

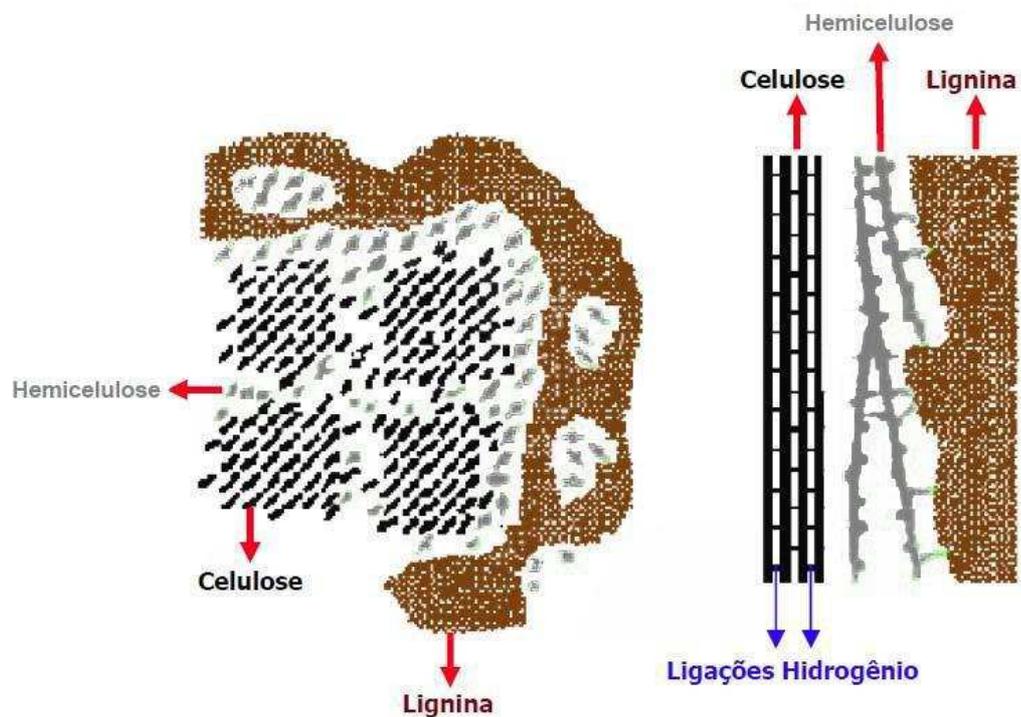
Figura 4: Estrutura dos Três Precursores da Lignina.



Fonte: (PIRES, 2013).

Esta associação entre celulose, hemicelulose e lignina dá origem a estrutura da parede celular das fibras lignocelulósicas (MALHERB, 2002).

Figura 5 - Associação dos Componentes da Parede Celular Vegetal, adaptado.



Fonte: (CHRISOSTOMO, 2011).

Os componentes inorgânicos minerais dos materiais lignocelulósicos, tem grande importância no desenvolvimento dos vegetais que são responsáveis pela formação de cinzas residuais no processo de combustão, e seu conteúdo em massa é inferior a 1%, para a maioria desses materiais.

Os extrativos presentes nos materiais lignocelulósicos são compostos solúveis em solventes orgânicos e água. Alguns dos extrativos presentes na madeira são precursores de outras substâncias químicas, alguns são formados em resposta a feridas, e alguns agem como parte de um mecanismo de defesa.

Os extrativos são compostos químicos da parede celular, geralmente formados a partir de graxas, ácidos graxos, alcoóis graxos, fenóis, terpenos, esteroides, resinas ácidas, resinas, ceras, e alguns outros tipos de compostos orgânicos. Estes compostos existem na forma de monômeros, dímeros e polímeros. Em geral as coníferas têm mais extrativos que as folhosas, estão localizado no cerne, e alguns são responsáveis pela cor, odor e durabilidade da madeira (SANTOS, 2008).

3.3 UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA.

Um resíduo lignocelulósico pode ser aproveitado como matéria-prima podendo ser utilizado como combustível na produção de calor, de vapor ou de eletricidade em geradores ou termelétricas (QUIRINO, 2003).

O aproveitamento de recursos naturais como fontes de energia renováveis a partir de resíduos da biomassa, proporcionando ganho da biomassa no mercado de energia e contribui para a redução de impactos ambientais provocados pela deposição inadequada desses resíduos no meio ambiente (VARELA et al. 1999).

De acordo com Srivastava et al.(1995), a utilização de resíduos lignocelulósicos (galhos, cascas, bagaço, serragem, etc.) como combustível representa uma interessante alternativa aos combustíveis sólidos tradicionais (lenha e carvão). O modo mais fácil e simples de utilizar o poder calorífico destes materiais é em sua combustão tal como se apresentam; entretanto, esta prática apresenta algumas desvantagens como:

i) a baixa densidade e muitos deles se encontram em forma de pó, provocando poeiras, tornando difícil e caro seu manuseio, transporte, armazenamento e uso como combustível.

ii) a elevada umidade, sendo necessário o gasto de 18 a 20% do calor gerado na combustão para secar a própria biomassa, perdendo-se, assim, grande parte de seu potencial energético.

iii) a heterogeneidade dos resíduos lignocelulósicos dificulta o seu controle de queima em aquecedores, caldeiras e fornos, e sua baixa densidade aumenta o custo de transporte, dificulta o seu armazenamento e a sua utilização (LI; LIU, 2000).

3.4 SETOR CERÂMICO

Classificação Geral do Setor Cerâmico

O setor cerâmico é extremamente heterogêneo e pode ser classificada, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, em nove segmentos diferentes, função das matérias-primas, propriedades e áreas de aplicação.

a) Cerâmica Vermelha: Compreende os materiais com coloração avermelhada, empregados na construção civil, tais como tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas, e utensílios de uso doméstico e decorativos.

b) Materiais de Revestimento (Placas Cerâmicas): São aqueles em forma de placas, usados na construção civil para revestimento de pisos, paredes, bancadas e piscinas, tanto em ambientes internos como em externos: azulejo, pastilha, lajota, piso, grês porcelanato etc.

c) Cerâmica Branca: Compreende os materiais constituídos por um corpo branco recoberto por camada vítrea transparente e incolor. Foram assim agrupados por causa da cor branca da massa, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. São as louças sanitárias, as de mesa, os isoladores elétricos e as cerâmicas artísticas, bem como as de finalidade química, elétrica, térmica e mecânica.

d) Materiais Refratários: Materiais com a capacidade de suportar ciclos repetidos de aquecimento e resfriamento, a temperaturas elevadas, o que envolve esforços mecânicos, ataques químicos e outras solicitações. Para suportá-las, vários tipos diferentes de refratários foram desenvolvidos, a partir de diversas matérias-primas ou associações entre elas. Dessa forma, podem ser categorizados quanto à matéria-prima ou ao componente químico principal: silicosos, aluminosos, silicoaluminosos, cromítico-magnesianos, zircônicos, dentre outros.

e) Isolantes Térmicos :Os isolantes podem ser classificados em: (a) isolantes térmicos não-refratários; e (b) fibras ou lâs cerâmicas, com características físicas que os permitem suportar temperaturas de utilização acima de 2000°C.

f) Fritas e Corantes: Frita é um vidro moído, fabricado a partir da fusão de diferentes matérias-primas. É aplicado à superfície do corpo cerâmico que, após a queima, adquire aspecto vítreo. Este acabamento é meramente estético, mas torna a peça impermeável e aumenta a resistência mecânica. Corantes são óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos, obtidos por calcinação e moagem, adicionados aos esmaltes (fritas) e aos biscoitos cerâmicos.

g) Abrasivos: Alguns abrasivos são obtidos a partir de matérias-primas cerâmicas e por processos semelhantes aos da cerâmica. Podem ser citados o óxido de alumínio eletrofundido e o carbetto de silício.

h) Vidro, Cimento e Cal: São três importantes segmentos cerâmicos que, por suas peculiaridades, não são, em geral, enquadrados como tal, e considerados como segmentos autônomos.

i) Cerâmica de Alta Tecnologia: O desenvolvimento da Ciência dos Materiais proporcionou o aprimoramento de materiais desenvolvidos a partir de matérias-primas sintéticas, de altíssima pureza, por meio de processos rigorosamente controlados. Podem ser classificados em: eletroeletrônicos, magnéticos, ópticos, químicos, térmicos, mecânicos, biológicos e nucleares.

3.5 CERÂMICA VERMELHA

Denomina-se por indústria de cerâmica vermelha a indústria de blocos, tijolos, telhas, tubos, ladrilhos, elementos vazados e outros. As matérias-primas empregadas nesta indústria são constituídas por argilas plásticas (caulinito-ilíticas) cujos componentes principais são os argilominerais (silicatos hidratados de alumínio), matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio. São retiradas, geralmente, das margens de rios, lagos ou de várzeas (SANTOS, 1989).

Segundo Bauer (2000) o emprego de materiais cerâmicos teve início nos tempos mais primitivos da história da Humanidade, pois como uma matéria-prima abundante na natureza, a argila teve sua utilização rapidamente difundida na fabricação de produtos

cerâmicos que são obtidos pela moldagem, secagem e cozimento de argilas ou de misturas contendo argilas.

No Brasil, a indústria cerâmica utiliza processos manuais ou mecânicos de moldagem que podem ser por prensagem ou extrusão. As temperaturas de queima oscilam entre 800°C a 1200°C, conforme a natureza da argila, do produto cerâmico, do forno utilizado e das condições econômicas do local (GOUVEIA, 2008).

Figura 6 – Produtos da Cerâmica Vermelha da Região de Tatuí-SP.



Fonte: ACERTAR 29/01/2015

3.5.1 Tipos de Fornos Cerâmicos Encontrados na Região de Tatuí-SP

3.5.1.1 Forno de Chama Direta – “Caipira”

São fornos nos quais a queima se dá de forma direta, sendo sua manutenção sim, formas de carregamento e descarregamento manual, pouca ou nenhuma tecnologia no processo produtivo. Sendo sua alimentação dos fornos de forma direta, sendo mantida a queima através de entradas, situadas em suas laterais.

Seu sistema de alimentação se dá através de material sólido no formato de lenha, sendo necessário o controle por parte do operador de forno. Este sistema de forno permanece de 24 a 30 horas em sua produção, sendo sua capacidade produtiva conforme a capacidade do forno, sua temperatura é variável e controlada pelo operador. O consumo de lenha é variável e varia de operador para operador, produto a ser fabricada, quantidade de material e de forma visual.

Figura 7: Vista Frontal do Forno de Chama Direta.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 8: Vista Lateral do Forno de Chama Direta.
Com Espaços para Alimentação por Lenha.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 9: Vista Superior do Forno de Chama Direta.
Sendo Fechado para Evitar Perda de Calor



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 10: Empilhamento Manual dos Blocos Cerâmicos.



Fonte: Autor 20/11/2014

3.5.1.2 Forno Abóboda – “Paulistinha”

Este modelo de forno cerâmico é bem difundido, e muito usual, devido suas características como: fácil manutenção e montagem, sistema de queima simples, formato circular no teto, para facilitar a circulação de ar dentro do forno. Possuindo em sua extensão 6 queimadores e são alimentados por lenha, com auxílio de um soprador de ar, que faz com que o calor seja disperso por toda área do forno.

Seu sistema de alimentação se dá através de material sólido no formato de lenha, sendo necessário o controle por parte do operador de forno. Este sistema de forno permanece de 30 a 40 horas em sua produção, sendo sua capacidade produtiva conforme a capacidade do forno, sua temperatura é variável e controlada pelo operador.

Este forno apresenta uma queima de produto mais uniforme, um controle na qualidade do produto, seguido pelo aproveitamento do ar quente para o setor de secagem dos novos tijolos, através de galerias subterrâneas, Apresentando baixa quantidade de perda, evitando trincas nos blocos. O consumo de lenha é variável e conforme controle do operador e percepção de queda na temperatura.

Figura 11: Vista do Forno Abóboda Vazio.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 12: Forno Abóboda sendo Construído.
E suas galerias para recirculação do ar quente



Fonte: Autor 20/11/2014

3.5.1.3 Forno Abóboda – Automatizado para Serragem e Cavacos de Madeira.

Este modelo de forno cerâmico é bem difundido e muito usual, devido suas características como: fácil manutenção e montagem, sistema de queima simples, formato circular no teto, para facilitar a circulação de ar dentro do forno. Possuindo em sua extensão 6 queimadores que são alimentados por serragem de madeira ou cavacos, com auxílio de um soprador de ar, já acoplado ao queimador do forno, que faz com que o calor seja disperso por toda área do forno.

Sua alimentação se faz por calhas transportadoras alimentando os queimadores por gravidade, sendo necessário o controle por parte do operador para controle do volume de material a ser consumido. Este sistema de forno permanece 30 horas em sua produção, sendo sua capacidade produtiva conforme a capacidade do forno, sua temperatura possibilita maior controle pelo operador.

Este forno apresenta uma queima de produto mais uniforme, um controle na qualidade do produto, seguido pelo aproveitamento do ar quente para o setor de secagem dos novos tijolos, através de galerias subterrâneas, Apresentando baixa

quantidade de perda, evitando trincas nos blocos. O consumo de serragem é variável e não controlado pelo operador, dificultando assim quantificar o consumo.

Figura 13: Forno Abóboda com Alimentação Automatizada.
Para serragem e cavacos de madeira.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 14: Forno Abóboda com Alimentação Automatizada II.
Para serragem e cavacos de madeira.



Fonte: Autor 20/11/2014

3.5.1.4 Forno Túnel Móvel com Alimentação por Lenha.

Este modelo de forno cerâmico apresenta um novo conceito, no qual a pilha de blocos se mantém posicionada e o forno realiza sobre trilhos a movimentação, para início de um novo processo de queima na próxima pilha de blocos. Sendo necessário apenas maior comprimento dos trilhos. Apresenta características particulares como de movimentação sobre trilhos por motores, equipamento robusto, versatilidade, fácil manuseio, sistema de queima simples e possibilidade de controle de temperatura através de painel. Desvantagens seria o custo elevado e necessidade de manutenção específica. Possui sistema de recirculação de ar, através do piso.

Sua alimentação se faz de forma manual usando lenha, sendo necessária a alimentação de forma manual por parte do operador. Este sistema de forno permanece de 28 a 36 horas em sua produção, sendo sua capacidade produtiva fixa em 50.000 peças/por Box.

Este forno apresenta uma queima de produto mais uniforme, menor consumo em comparativo com outros, um controle na qualidade do produto, seguido pelo aproveitamento do ar quente para o setor de secagem dos novos tijolos, através de galerias subterrâneas. Apresentando quantidade de perda em torno de 10%. Este forno apresenta sistema de isolamento para evitar a perda de temperatura, assim como espaço vazio entre os Box dos fornos, evitando assim a dilatação das paredes dos fornos.

Figura 15: Vista Lateral dos Fornos Túnel sobre Trilhos.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 16: Vista do Forno Túnel sobre Trilhos Descarregado.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 17: Vista Geral do Forno Túnel sobre Trilhos.



Fonte: Autor 20/11/2014

Figura 18: Vista do Detalhe das Paredes com Material Isolante Térmico.



Fonte: Autor 20/11/2014

3.5.1.5 Forno Túnel Contínuo Alimentação por Serragem

Este modelo de forno cerâmico é muito semelhante ao já citado túnel móvel, com a diferença de que ao invés do forno de movimentar, o que se movimenta por meio dos trilhos são os blocos por meio de vagonetas. Apresenta características particulares como de movimentação sobre trilhos dos vagonetes, produção contínua, equipamento robusto, difícil manuseio, necessita de treinamento específico e possibilidade de controle de temperatura pela sala de comandos. Desvantagens seria o custo elevado e necessidade de manutenção específica. Possui sistema de aquecimento gradual, evitando perdas na produtividade.

Sua alimentação se faz de forma automatizada utilizando serragem, como matéria prima, alimentados por sistemas automatizados e ar comprimido para auxílio da queima. Sendo sua queima realizada sob o teto do forno. Este sistema de forno fornece a cada hora 5.000 a 10.000 blocos/hora.

Este forno apresenta uma queima de produto mais uniforme, menor consumo em comparativo com outros, um controle na qualidade do produto. Este forno apresenta sistema de resfriamento no final de sua linha de produção, assim os blocos saem prontos para carregamento.

Figura 19: Vista do Forno Túnel com os Vagonetes sobre Trilhos.



Fonte: Google Imagens 08/08/2014

Figura 20: Sistema de Alimentação.

Por distribuição de serragem e ar comprimido por pontos de queima.



Fonte: Autor 20/11/2014

4. METODOLOGIA

As análises e as caracterizações deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba/SP.

Os resíduos foram armazenados em sacos de polietileno e mantidos lacrados desde a coleta até o momento das análises, para conservar suas condições físicas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A escolha dos resíduos estudados foi feita com base na pesquisa e visitas técnicas às cerâmicas e disponibilidade dos mesmos na região do município de Tatuí, no interior do estado de São Paulo. Foram estudados os seguintes resíduos: serragem de *Eucalyptus* sp (SE), serragem de *Pinus* sp (SP), serragem de *Laranjeira* sp (SL) e serragem de *Seringueira* sp (SS). e coletados na Cerâmica Básica, situada na cidade de Cesário Lange – SP, na cerâmica Trevo, situada na cidade de Tatuí –SP, na fazenda Nova Aliança, situada na cidade de Tatuí – SP e na empresa Brancalhão Biomassa, situada na cidade de Itapeva – SP, empresa que trabalha com a logística da biomassa, respectivamente.

A figura 21 apresenta os materiais analisados na forma integral, como são comercializados e armazenados nas cerâmicas.

Figura 21: Resíduos Coletados para Caracterização.

Materiais Analisados: SE – Serragem de *Eucalyptus* sp., SP – Serragem de *Pinus* sp., SS – Serragem de *Seringueira* sp., SL – Serragem de *Laranjeira*.



Fonte: Próprio Autor

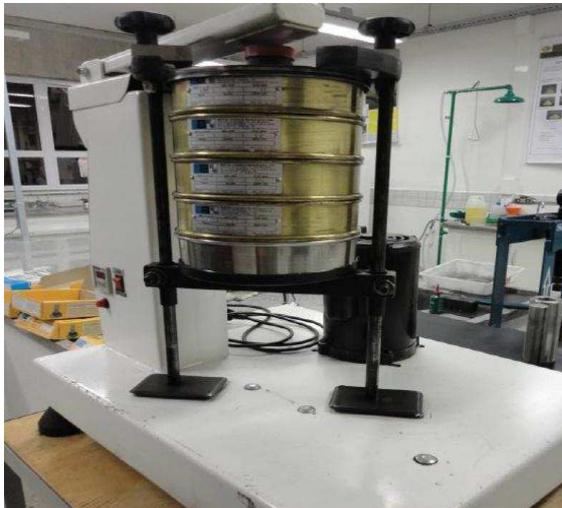
4.2 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

A classificação e distribuição das partículas possibilitou a separação das partículas do material de acordo com sua granulometria para ser utilizada separadamente, além de quantificar a proporção de cada tamanho de partícula.

A classificação granulométrica foi realizada de acordo com a norma NBR 7217 pela separação do material em peneiras com malhas de aberturas distintas em um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes no topo, modelo MA 750 (Figura 9), com sistema de agitação mecânico orbital com 250 rpm fixas, com um conjunto de peneiras com abertura de 20, 35, 60, 100 mesh. O tempo de vibração e peneiramento foi de aproximadamente 3 minutos para cada grama de material.

Para determinar a granulometria dos resíduos coletados utilizou-se uma amostra de 100g de material. Para a classificação dos resíduos usaram-se 4 peneiras com abertura de malha progressiva, sendo a maior abertura de 20 mesh (0,84 mm) e a abertura menor de 100 mesh (0,15 mm), como apresentado na Tabela 1.

Figura 22: Peneirador Vibratório Orbital



Fonte: Próprio Autor

Após pesagem do material retido em cada peneira, utilizou-se a equação (1) para o cálculo da granulometria.

$$gr = \frac{mr}{mt} * 100 \quad (1)$$

Onde:

gr: percentual granulométrica, em %;

mr: massa retida na respectiva peneira, em g;

mt: massa total analisada, em g;

100: Fator de conversão de unidade, adimensional.

Tabela 1 - Especificações das Peneiras Utilizadas na Análise Granulométrica dos Resíduos.

Aberturas (Mesh)	Aberturas (mm)
20	0,84
35	0,50
60	0,25
100	0,15
Fundo	< 0,15

4.3 DENSIDADE

4.3.1 Densidade a Granel

A densidade a granel dos resíduos foi determinada, utilizando a metodologia prescrita na norma NBR 6922. Foi utilizado um béquer de 1 litro de capacidade e de peso conhecido, sendo realizado este experimento em triplicata. Após a realização foi possível o cálculo empregando-se da equação (2).

$$\gamma_g = \frac{m_a}{V_r}$$

(2)

Onde:

γ_g = densidade a granel (kg.m⁻³)

m_a = massa da amostra no estado natural (kg)

V_r = volume do recipiente (m³)

4.3.2 Densidade Pelo Método de Deslocação de Água

A determinação da densidade pelo método da deslocação de água. Por este método é possível determinar a densidade usando um béquer de 1000ml, sendo pesado mo material a ser medido. Adiciona-se a este béquer um volume inicial de 500ml de água e anota-se o valor do volume final causado pelo material submerso. Repete-se este procedimento em triplicata. Após a realização foi possível o cálculo empregando-se da equação (3).

$$\gamma_g = \frac{m_a}{V_f - V_i}$$

(3)

4.4 ANÁLISE IMEDIATA

A análise química imediata de um combustível determina o teor de água do material (umidade), o teor de material que se queima no estado gasoso (material volátil) e no estado sólido (carbono fixo), e também o teor de material residual após a combustão (cinzas). As análises dos teores de voláteis, cinzas e carbono fixo foram realizadas em triplicatas e os resultados obtidos são a média dos valores aferidos com seus respectivos desvios padrão.

4.4.1 Teor de Umidade

O teor de umidade expressa, em percentual, à massa de H₂O contida no material, em relação à massa analisada completamente isenta de umidade.

Determinou-se o teor de umidade de cada material em balança determinadora de umidade, marca A&D Company, modelo MX – 50 (Figura 10), baseando-se na norma NBR 8112-86. A balança empregada mensura em porcentagem a perda de massa de uma amostra quando a mesma é submetida a uma programação de aquecimento. Utilizou-se, aproximadamente, 1,0g de amostra e aquecimento de 120°C.

Figura 23: Balança determinadora de umidade.



Fonte: Autoria própria

4.4.2 Teor de Voláteis

Para a determinação do teor de voláteis, com base na norma NBR 8112, os resíduos foram picados em um micro-moinho de facas tipo Willey da marca Marconi modelo MA 450 (figura 23), e secos em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2$ até massa constante. Utilizou-se aproximadamente 1,0g de amostra seca e com granulometria retida em 60 mesh (0,25 mm). A amostra foi acondicionada em um cadinho de porcelana e posicionada na porta de uma mufla (modelo BHS da marca Bravac - figura 24), previamente aquecida a 900°C , permanecendo nessa posição durante 3 minutos. Após este período, o cadinho foi colocado no interior da mufla a 900°C durante 7 minutos com a porta fechada. Após o aquecimento, o cadinho foi resfriado em dessecador com sílica gel até massa constante.

Figura 24: Moinho de Facas tipo Willey.



Fonte: Autoria própria

Figura 25: Forno Mufla modelo BHS marca Bravac.



Fonte: Autoria própria

O teor de material volátil foi determinado pela média dos valores obtidos, por triplicata, empregando-se a Equação 3.

$$MV = \frac{M1-M2}{M} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

MV = teor de material volátil (%)

$M1$ = massa inicial do cadinho com a amostra (g)

$M2$ = massa final do cadinho com a amostra (g)

M = massa da amostra seca (g)

4.4.3 Teor de Cinzas

Para a análise de teor de cinzas, conforme a norma TAPPI T211 om-93, pesou-se aproximadamente 1,0g de material seco e de granulometria retida em 60 mesh (0,25 mm) e acondicionou-se a amostra em um cadinho previamente tarado e calcinado a 600 °C. Levou-se o cadinho ao forno mufla (modelo BHS marca Bravac) a 600 °C por 3h. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido em dessecador até atingir a temperatura ambiente, aferindo-se a massa final. O teor de cinzas foi realizado em triplicata e determinado pela média dos valores calculados de acordo com a Equação 4:

$$CZ = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

CZ = teor de cinzas (%)

m_0 = massa do cadinho (g)

m_1 = massa do cadinho com a amostra após combustão (g)

m = massa da amostra seca (g)

4.4.4 Teor de Carbono Fixo

O percentual de carbono fixo refere-se à fração de material que se queima no estado sólido, isto é, tudo o que resta após a saída dos voláteis. O teor de carbono fixo dos materiais foi calculado segundo a norma NBR 8112, subtraindo-se da totalidade a soma dos teores de materiais voláteis e de cinzas, conforme a Equação 5.

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (5)$$

Onde:

CF = teor de carbono fixo (%)

CZ = teor de cinzas (%)

MV = teor de voláteis (%)

4.5 TEOR DE EXTRATIVOS

Os teores de extrativos totais foram determinados pela soma dos teores de extrativos solúveis em água quente, ciclohexano/etanol e etanol, obtidos para as serragens de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp., *Seringueira* sp. e *Laranjeira* sp.. A fig. 23 mostra o extrator Soxhlet.

Figura 26: Extrator Soxhlet para Obtenção do Teor de Extrativos.



Fonte: Autoria própria

4.5.1 Teor de Extrativos Solúveis em Cicloexano/Etanol

Os materiais foram submetidos à extração em sistema Soxhlet empregando-se uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, v/v) segundo a norma TAPPI T204 cm-97. Para cada extrator foi utilizado três sachês de cada, contendo aproximadamente 1,0g de amostra seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm), mantendo-se a extração por um total de 8 horas. Em seguida, as amostras foram retiradas do extrator e levadas à estufa em $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ para secagem. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

Posteriormente os materiais foram submetidos à extração em sistema Soxhlet com a solução de etanol, segundo a norma TAPPI T204 cm-97. Para cada material foi utilizado um envelope confeccionado de papel filtro contendo, aproximadamente, 1,0g de amostra seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm), mantendo-se a extração por um total de 4 horas. Em seguida, as amostras foram retiradas do extrator e levadas à estufa em $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ para secagem. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

O percentual de extrativos solúveis em cicloexano/etanol e etanol foram calculados conforme a Equação 6.

$$\%Ext_{\text{etanol/cicloexano}} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g)

m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g)

$\%Ext_{\text{etanol/cicloexano}}$ = porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de resíduos em cicloexano/etanol 1:1 (v/v).

4.5.2 Teor de Extrativos Solúveis em Água Quente

Para a determinação dos teores de extrativos solúveis em água quente das amostras utilizou-se um béquer com 1000 ml de água destilada, conforme a norma TAPPI T212

cm-98. Foram empregados 2 saquinhos saches, individuais para cada amostra, contendo aproximadamente 1,0 g de material com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm); o período total de extração foi de 1 hora. Ao término da extração, os saquinhos saches foram levados à estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2$ para secagem. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e depois do processo de extração.

O teor de extrativos solúveis em água quente, $\%Ext.H_2O$, foi calculado de acordo com a Equação 7:

$$\%Ext.H_2O = \left(\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:

m_1 = massa da amostra de resíduo seco antes da extração (g)

m_2 = massa da amostra de resíduo seco após a extração (g)

$\%Ext.H_2O$ = porcentagem do teor de extrativos solúveis das amostras de resíduos em H_2O quente.

4.6 TEOR DE LIGNINA KLASON INSOLÚVEL

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com o método TAPPI T222 om-98. Aproximadamente 1,0g de amostra sem extrativos, seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm) foi transferida para um erlenmeyer com capacidade de 250 mL e submetido à hidrólise com 15 mL de H_2SO_4 72% durante 2 horas em agitação magnética constante. Em seguida, transferiu-se a solução contida no erlenmeyer para um balão de refluxo de 1000 mL, utilizando 560 mL de água destilada para a lavagem do erlenmeyer, diluindo a solução ácida para 3%, e permanecendo em refluxo por 4 horas (figura 26).

Ao fim do refluxo e resfriamento da solução, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de Buchner. A lignina, retida no funil, foi seca em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2$ por um período de 4 horas, sendo em seguida resfriada em dessecador com sílica gel e pesada em balança analítica até massa constante.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 8:

$$\%Lignina = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (8)$$

Onde:

m_1 = massa de lignina Klason insolúvel seca (g)

m_2 = massa da amostra seca inicial (g)

$\%Lignina$ = Porcentagem do teor de lignina insolúvel das amostras de resíduos.

É importante lembrar que esses dados referem-se à massa da amostra seca e sem extrativos. Ou seja, é necessário realizar mais um cálculo, a fim de corrigir os valores que deverão constar na tabela de análise centesimal do material original, de acordo com a equação 9:

$$\frac{TLI\% \times [100 - (TE\% + TU\%)]}{100} = TLI\% \text{ corrigido} \quad (9)$$

TE% = Teor de extrativos (%);

TU% = Teor de Umidade (%);

TLI% corrigido = Teor de Lignina Insolúvel – corrigido (%).

Figura 27: Balão de Refluxo por 4 Horas.



Fonte: Autoria própria

4.7 TEOR DE HOLOCELULOSE

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se cerca de 3,0g de amostra (seca e sem extrativos) e 120 mL de água destilada. Em uma capela de exaustão, preparou-se um banho-maria, o qual se manteve uma temperatura constante a 70 °C. À solução foram acrescentados 2,5g de clorito de sódio (NaClO_2) e 1 mL de ácido acético glacial. O conjunto erlenmeyer-reagentes foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL e mantido em banho aquecido a 70 °C por uma hora sob agitação constante. Após esse tempo, adicionou-se 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, mantendo-se a temperatura por mais uma hora. Findo esse tempo, adicionou-se, mais uma vez, 2,5g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético e prosseguiu-se com o aquecimento do banho por mais três horas. Ao longo do aquecimento, ocorreu a liberação de cloro, como pôde ser notado pela formação de um gás amarelo-esverdeado dentro do erlenmeyer.

O conteúdo do balão foi transferido para um funil de Büchner, mantendo-se a agitação para o máximo aproveitamento da amostra. Utilizou-se água destilada para lavar o erlenmeyer e o material recolhido até pH próximo ao da água utilizada, de modo que não ocorressem perdas de holocelulose. Lavou-se o material retido ainda no funil com cerca de 20 mL de acetona e, posteriormente, com água destilada. O material retido no filtro foi seco em estufa a $105^\circ\text{C} \pm 2$ até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de holocelulose foi determinado empregando-se a Equação 10:

$$\text{TH}\% = \frac{\text{MFH} - \text{MF}}{\text{MA}} \times 100\% \quad (10)$$

Onde:

TH% = teor de holocelulose em porcentagem

MF = massa do papel filtro seco (g)

MA = massa da amostra inicial (g)

MFH = massa do papel filtro somada à massa de holocelulose após secagem em estufa (g)

Lembrando que esses dados se referem à massa da amostra seca e sem extrativos, faz-se necessário realizar mais um cálculo para corrigir o valor obtido no cálculo anterior e, assim, encontrar o teor real de holocelulose presente na amostra, conforme a Equação 11:

$$\text{TH\% corrigido} = \frac{\text{TH\%} \times [100 - (\text{TE\%} + \text{TU\%})]}{100} \quad (11)$$

Onde:

TH% corrigido = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

TH% = teor de holocelulose em porcentagem

TE% = teor de extrativos totais em porcentagem

TU% = teor de umidade da amostra inicial em porcentagem

4.8 TEOR DE α -CELULOSE

Colocou-se cerca de 1,0g da holocelulose obtida, previamente seca, em almofariz e adicionou-se 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Aguardou-se dois minutos de contato entre a solução e a celulose, e, então, começou-se a macerar o material por oito minutos com o auxílio de um pistilo. Terminado esse tempo, adicionou-se 40 mL de água destilada ao almofariz, e transferiu-se o conteúdo, quantitativamente, para o funil de Büchner; agitou-se e retiraram-se quaisquer resíduos da α -celulose da parede do almofariz com mais água destilada.

O papel filtro contendo a α -celulose retida foi levado para uma estufa a 105 °C até massa constante. Após a secagem, resfriou-se a amostra em dessecador para posterior pesagem.

O conteúdo de α -celulose foi determinado a partir da Equação 12:

$$\text{TA\%} = \frac{\text{MFA} - \text{MF}}{\text{MAH}} \times 100\% \quad (12)$$

Onde:

TA %= teor de α -celulose em porcentagem

MF = massa do funil limpo e seco (g)

MFA = massa do funil somada à massa de α -celulose (g)

MAH = massa da amostra de holocelulose (g)

Para a obtenção do teor corrigido de α -celulose ($TA_{\text{corrigido}}$), baseado no teor corrigido de holocelulose ($TH_{\text{corrigido}}$), realizou-se o cálculo apresentado na Equação 12:

$$TA_{\text{corrigido}} = \frac{(TH_{\text{corrigido}} \times TA)}{100} \quad (13)$$

Onde:

$TA_{\text{corrigido}}$ = teor corrigido de α -celulose em porcentagem

$TH_{\text{corrigido}}$ = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

TA = teor de α -celulose em porcentagem.

4.9 TEOR DE HEMICELULOSE

Calculou-se o teor corrigido de hemicelulose para cada resíduo a partir da diferença entre os teores corrigidos de α -celulose e holocelulose obtidos, como expressado na Equação 14.

$$TheC_{\text{corrigido}} = TH_{\text{corrigido}} - TA_{\text{corrigido}} \quad (14)$$

Onde:

$TheC_{\text{corrigido}}$ = teor corrigido de hemicelulose em porcentagem

$TH_{\text{corrigido}}$ = teor corrigido de holocelulose em porcentagem

$TA_{\text{corrigido}}$ = teor corrigido de α -celulose em porcentagem

4.10 PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS)

O poder calorífico é a energia contida no material e liberada na forma de calor por uma determinada massa em sua completa combustão. Para verificação do poder calorífico superior (PCS), foi introduzido aproximadamente 0,5 g de material isento de umidade no interior da bomba calorimétrica (figura 15).

Posteriormente, a bomba calorimétrica foi inserida no calorímetro adiabático marca Ika, modelo C-200 e de acordo com a norma ASTM D-5865 executou-se o procedimento de determinação do poder calorífico superior do material.

Figura 28 – Bomba Calorimétrica



Fonte: Autoria própria

O resultado foi expresso em J/g diretamente no visor do calorímetro.

4.11 PODER CALORÍFICO INFERIOR (PCI)

Neste processo, lembrando ainda que na análise, o combustível é testado com teor de umidade de 0%, ou seja, contendo somente o hidrogênio de constituição do combustível.

Como este valor é teórico, para efeitos práticos é calculado o poder calorífico inferior, neste método é descontada a energia para carga para a liberação do hidrogênio de constituição. Para cada combustível o valor é diferente, para madeiras o valor pode variar de 5,8 a 6,2% de hidrogênio, no entanto para efeitos práticos, utiliza-se o valor de 6%.

O PCI foi determinado a partir da Equação 15:

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 600 \times 9 \text{ H}/100 \quad (15)$$

Onde:

PCI = Poder Calorífico Inferior (J/g)

PCS = Poder Calorífico Superior (J/g)

H = % de hidrogênio no material (6% para madeira)

4.12 DENSIDADE ENERGÉTICA

A densidade energética é um importante parâmetro para combustíveis sólidos, pois avalia a quantidade de energia armazenada em um determinado volume de material.

Para a avaliação da densidade energética dos materiais, foram levados em consideração volume do material, bem como o seu poder calorífico.

A equação 15 possibilitou a obtenção dos valores expressos em cal/cm³.

$$\text{DE} = \text{DB} \times \text{PCS} \quad (16)$$

DE: Densidade Energética, em cal/cm³.

DB: Densidade Básica, em g/cm³;

PCS: Poder Calorífico Superior, em cal/g

4.13 ANÁLISE DA VARIÂNCIA (ANOVA) E TUCKEY

As análises de variância foram realizadas com assistência do programa Excel, e do software R. Foi verificada a diferença na variância pelo método de ANOVA, onde foi possível verificar se houve diferença estatística entre as médias, comparando-se o grau de liberdade, resíduo e valor f , com uma tabela de significância.

Quando os resultados da tabela apresentaram valores menores que o nível de significância usado, os tratamentos foram analisados pelo método Tukey de comparação aos pares para verificar os tratamentos que não apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

Para todas as análises foi considerado o nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Classificação Granulométrica

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises granulométricas da SE, SP, SS e da SL.

Tabela 2 – Classificação Granulométrica da Serragem de *Eucalyptus* sp., da Serragem de *Pinus* sp., da *Seringueira* e da Serragem da *Laranjeira*.

Peneiras		% Material retido			
Tyler (mesh)	Abertura (mm)	SE	SP	SS	SL
20	0,84	94,97	94,86	96,62	98,35
35	0,5	2,93	1,45	1,76	1,08
60	0,25	0,50	0,32	0,60	0,27
100	0,15	0,34	0,31	0,32	0,14
Fundo	< 0,15	0,23	0,25	0,21	0,12

Observou-se que de modo geral as amostras apresentaram proximidades em sua granulometria. A serragem de *Laranjeira*, apresentou partículas com dimensões maiores que as demais serragens de *Eucalyptus* sp., *Pinus* sp. e de *Seringueira* sp, provavelmente por se tratar de diferentes formas de picagem e moagem a que os resíduos foram submetidos.

5.1.2 Densidade a Granel

Os resultados obtidos na análise da densidade a granel dos resíduos na forma como se encontravam armazenados no laboratório sem prévia moagem ou peneiramento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Densidade a Granel dos Materiais

	Densidade a granel (Kg.m ⁻³)
SE	174,46
SL	201,33
SP	246,26
SS	220,73

Os resultados de densidade mostraram que a SP apresentou a maior densidade a granel, seguida pelo material SS, já o material SE, foi o que apresentou o menor valor para a densidade a granel em relação a todos os materiais. Para estes materiais foi realizado o método de densidade a granel, para obter seus respectivos valores, pois as amostras analisadas estavam em formatos de cavacos de madeira.

O material SL teve sua densidade determinada pelo método de deslocamento de água, devido suas amostras estar no formato de lenha e troncos.

O material SE apresentou valores inferiores aos demais, visto que por se tratar de um povoamento de madeiras para florestas energéticas, com curto ciclo de corte (3 a 5 anos), fator este que impacta diretamente em seu custo com transporte e em seu armazenamento, quando comparado com outros materiais.

Dentre os materiais a SP foi o material que apresentou maior densidade a granel, seguida pela SS, sendo que a diferença entre elas foi de apenas 25,53 kg.m⁻³. A diferença entre a densidades se deu entre o material SE e o SP que foi de 71,8 kg.m⁻³. Gentil (2008) reportou que a serragem de madeira, em geral, tem densidade a granel entre 100 kg.m⁻³ a 300 kg.m⁻³. Por se tratarem de espécies diferentes e com diferentes características, como porosidade da madeira, que é diretamente proporcional ao volume vazio de poros (SANTOS, 2008).

5.1.3 Análise Imediata das Matérias-Primas

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise imediata obtidos para os diferentes resíduos lignocelulósicos.

Tabela 4: Análise Imediata dos Materiais.

	Teor de Umidade (%)	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)	Teor de Carbono Fixo (%)
SE	11	82,56 ± 0,40 a	1,60 ± 0,62 a	15,83 ± 0,68 a
SL	11,20	82,78 ± 1,22 a	1,21 ± 0,31 a	16,00 ± 1,13 a
SP	10,40	83,61 ± 0,77 b	0,76 ± 0,23 a	15,62 ± 0,63 b
SS	12,72	78,44 ± 0,39 a	1,51 ± 0,51 a	20,03 ± 0,84 a

Uma vez que o teor de umidade no material contribui para a sua aplicação como biocombustível, visto que quanto menor seu teor de umidade, menor é o gasto de energia na forma de calor, na fase inicial da queima, não sendo necessário secar o material em primeira instância. Deve sempre optar materiais com baixos teores de umidade, a fim de obter maiores rendimentos em energia.

O teor de umidade presente no material SP – 10,40% assemelha-se ao valor encontrado por (PIRES, 2013) – 11,95%. E para o valor do teor de umidade para o SE – 11%, assemelham-se ao valor encontrado por (PINCELLI, 2011) – 10,4%. Para o material SL – 11,20% o valor encontrado está acima do encontrado por (VELASQUEZ,2012) – 5,7%, para o material SS – 12,72% não foi encontrada referência na literatura para comparação.

Figura 29: Comparação entre os materiais para teor de Cinzas.

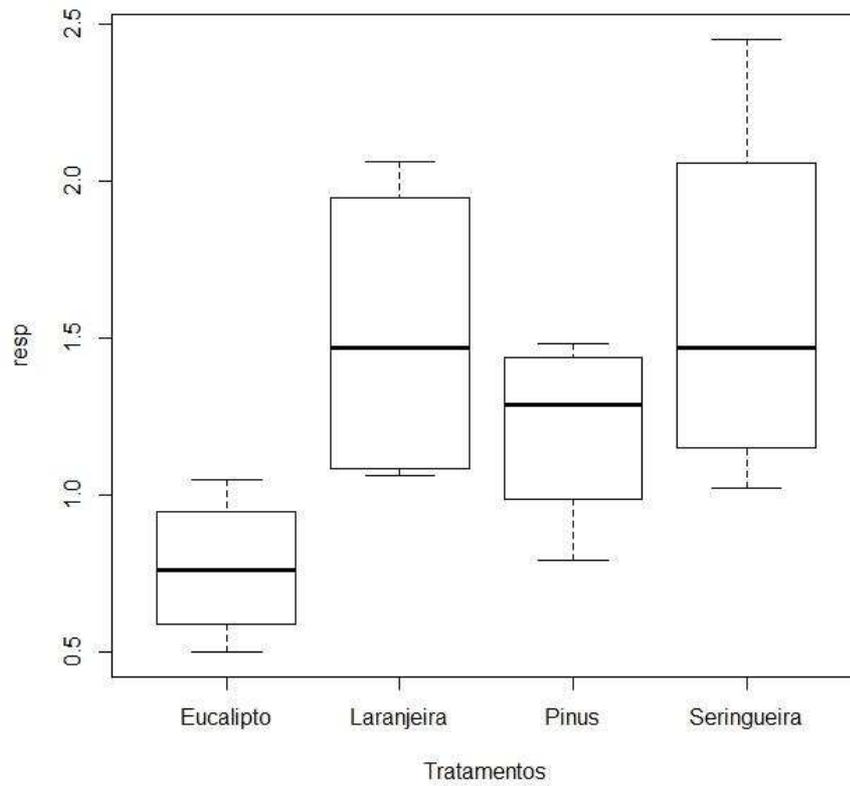


Figura 30: Comparação Entre os Materiais para Teor de Voláteis.

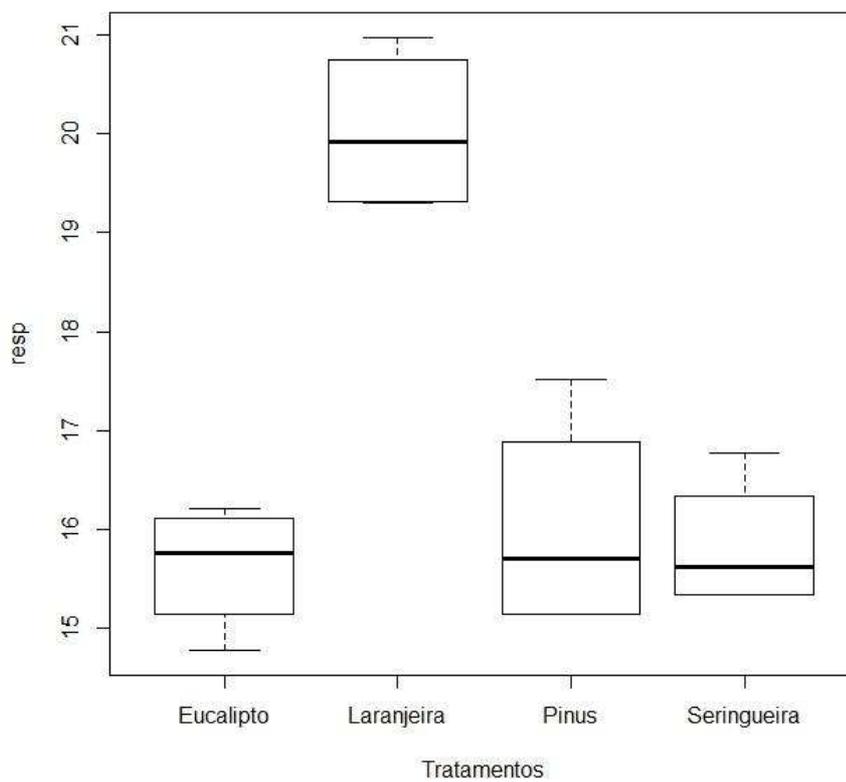
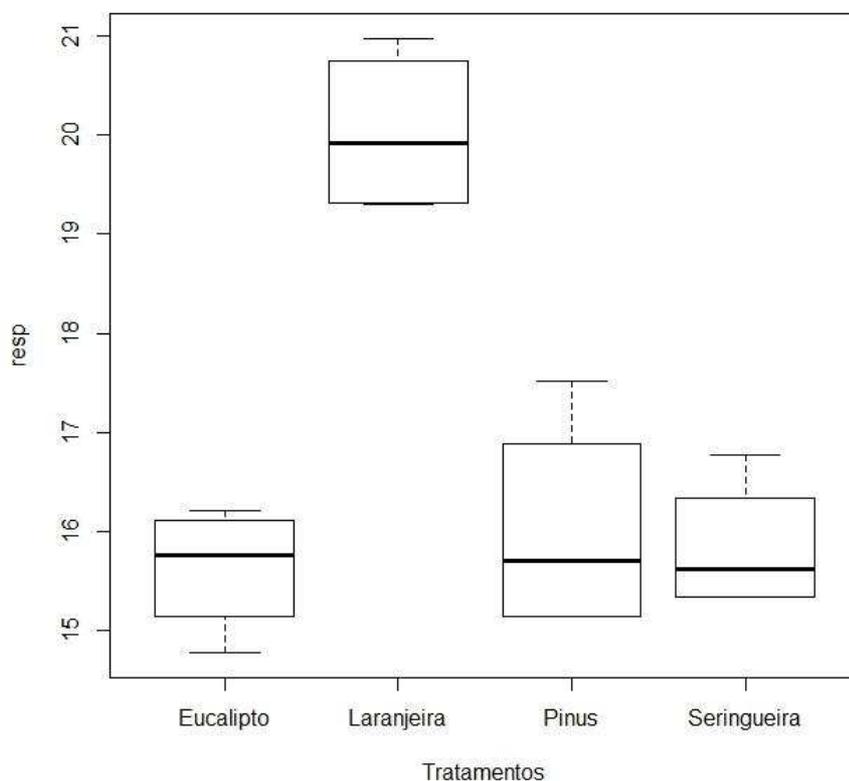


Figura 31: Comparação Entre os Materiais para Teor de Carbono Fixo.



O resultado dos teores de voláteis dos materiais SP. e de SE., apresentaram-se próximo aos valores encontrados por Chrisostomo (2011), que respectivamente obteve um teor igual a 82,76% e 83,48%. Confirmando o potencial para energia destes materiais.

Neste trabalho o material SS apresentou o menor valor de teor de voláteis, com 78,44%, em contrapartida o material SP apresentou o maior teor de voláteis 83,61%. Os teores de materiais voláteis e carbono fixo apresentados pelos materiais se encontram no intervalo determinado por Brito e Barrichello (1982), que preconizaram, em termos gerais, teores de matérias voláteis entre 75% a 85% e de carbono fixo entre 14% a 25% para a madeira.

De acordo com Vale (2000), combustíveis com elevados teores de voláteis podem apresentar uma queima acelerada, pois os gases eliminados, em forma de chama, propagam o calor por grande área de queima, queimando assim o combustível de forma mais acelerada, com desprendimento de seus gases. Sendo os materiais que apresentam menores teores de voláteis, os melhores indicados para o uso como fonte de energia.

O carbono fixo é a característica mais desejada para a biomassa, quando aplicada como combustível, pois durante a combustão ele proporciona uma queima mais lenta, o

que aumenta a durabilidade e rendimento energético do combustível nos fornos (TABARÉS et al., 2000). Os teores de carbono fixo das amostras analisadas neste trabalho encontraram-se dentro do intervalo determinado por Brito e Barrichello (1982), que registrou o teor de carbono fixo para madeiras em geral entre 14% a 25%.

O teor de cinzas de 1,60% encontrado neste trabalho para o material SE está acima dos encontrados na literatura, citado por (Brito & Barrichelo, 1978), que obtiveram teores de cinzas da madeira 0,31% para *Eucalyptus grandis*, assim como para (PIRES, 2013) – 0,46% o que nos leva a sugerir que o material poderia conter algum tipo de contaminação por impurezas, do tipo, sílica, metais e outros.

O material SP apresentou teor de cinzas de 0,76%, este valor se encontrado próximo ao valor reportado por (CHRISOSTOMO, 2011) – 0,45%, Essa diferença pode ter sido ocasionada pela presença de compostos inorgânicos contaminantes, provavelmente do local de colheita, corte e por presença de casca no material analisado.

Para o material SL foi encontrado o teor de 1,21%, valor considerado alto para utilização deste material para fins energéticos. O valor encontrado neste trabalho se mostrou menor do que o valor encontrado por (VELASQUEZ, 2012) – 3,02%. Sabendo que espécies com altos valores de cinzas tornam sua aplicação como combustível indesejável em alguns casos e conforme sua aplicação.

O material SS, foi o que apresentou maior de cinzas, em relação aos outros materiais 1,51%. O uso de materiais lignocelulósicos com valores para teor de cinzas elevados >1% pode inviabilizar a utilização deste resíduo como combustível em alguns sistemas de aquecimento, devido ao excesso de material residual ao fim da combustão, gerando uma maior manutenção.

5.1.4 Teor de Extrativos

Tabela 5: Teor de Extrativos em Água Quente, Cicloexano/Etanol (v:v) e Totais

	Solúveis em Água Quente (%)	Solúveis em Cicloexano/Etanol (%)	Totais (%)
SE	1,79	5,92	8,00 ± 0,27 b
SL	6,94	14,71	21,76 ± 0,79 a
SP	5,09	14,16	19,15 ± 0,64 b
SS	1,18	8,57	9,87 ± 1,05 c

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises do teor de extrativos solúveis em água quente e em cicloexano/etanol dos materiais estudados.

O teor de extrativos totais encontrado para o material SE 8,00% apresentou-se abaixo do teor obtido por PIRES (2013) de 11,31%. Os resultados obtidos para o teor de extrativos totais do material SP 19,15% apresentou-se maior que o valor encontrado por PIRES (2013) 11,63%.

O material SL foi a que apresentou maior teor de extrativos totais no valor de 21,76%. O material SS apresentou valores de extrativos totais de 9,87%, valor este encontrado no intervalo dos outros materiais. Faz se necessário a busca por artigos da literatura para fins de comparação.

Os extrativos presentes em materiais lignocelulósicos colaboram com o poder calorífico do biocombustível sólido, uma vez que possuem conteúdo energético em suas moléculas constituintes liberadas durante combustão (JARA, 1989). As análises das amostras mostrou que todas as matérias-primas contêm teores de extrativos totais, porém, a colaboração energética para o poder calorífico proveniente dos extrativos depende de sua composição química, e essa varia entre as fontes vegetais e de acordo com a idade e o tecido do material lignocelulósico submetido à combustão (SANTOS 2012). Todos os materiais analisados neste trabalho apresentaram valores expressivos de extrativos, que por sua vez podem colaborar efetivamente na queima destes materiais e contribuir com seu poder calorífico.

5.1.5 Teor de Lignina Klason Insolúvel

O resultado do teor de lignina Klason insolúvel, presentes nas matérias-primas analisadas estão apresentados na Tabela 6. Apresenta os valores corrigidos do teor de lignina Klason Insolúvel.

Tabela 6: Teor de Lignina Insolúvel Klason

	Lignina Insolúvel Klason (%)
SE	26,52 ± 3,28 c
SL	39,24 ± 0,14 a
SP	24,64 ± 2,71 bc
SS	20,49 ± 1,25 b

O teor de lignina varia de acordo com a espécie vegetal; em madeiras de coníferas (pinus) seu conteúdo é aproximadamente 30% e em madeiras de folhosas (eucalipto) pode variar de 15% a 24% (FENGEL; WEGENER, 1989).

Como já dito anteriormente, o percentual de lignina presente no material está diretamente relacionado ao seu poder calorífico, haja vista que a lignina é o grande contribuinte do potencial energético apresentado pelo biocombustível sólido durante a combustão, além de proporcionar uma queima mais lenta do combustível, devido a sua resistência térmica característica (JARA, 1989).

O material SE apresentou valores de 26,52% em seu teor de lignina, sendo este valor próximo a 29,50%, encontrado por (Oliveira et al., 2010) e pelo encontrado por (CHRISOSTOMO, 2011) – 25,44.

Já os valores encontrados para o material SP apresentaram valor de 24,64%, valor este abaixo do 32,35% e 27,65% encontrado por (Pires, 2013) e (Chrisostomo, 2011), respectivamente.

Para os materiais SS e SL, apresentaram respectivamente valores de 20,49% e 39,24%, sendo a SL, dentre as espécies analisadas a que apresentou o maior teor de Lignina Klason comparada com as demais espécies em estudo.

5.1.6 Teor de Holocelulose, α -Celulose e Hemicelulose.

Os resultados dos teores de holocelulose, α -celulose e hemicelulose, presentes nas matérias-primas estudadas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Teor de Holocelulose, α -celulose e hemicelulose dos materiais.

	Holocelulose (%)	α - celulose (%)	Hemicelulose (%)*
SE	60,29	42,72	17,57
SL	35,31	18,30	17,01
SP	51,38	30,36	21,01
SS	53,07	33,30	22,61

* Obtido pela diferença entre holocelulose e α -celulose.

O conteúdo de holocelulose obtido para o material SE, está próximo dos resultados percentuais de Pires (2013) – 63,21% e Trugilho, Lima e Mori (2003) – 61,52%. Seu teor de α -celulose – 42,72%, está semelhante ao encontrado por Pires (2013) – 41,71%, para o teor de hemicelulose o valor – 17,57% encontrado neste trabalho encontra-se abaixo do encontrado por Pires (2013) – 21,50%. Para o material SP, seu valor de holocelulose – 51,38%, encontrado neste trabalho está abaixo do encontrado por Pires (2013) – 62,10% e diferente do relatado por Balloni (2009), que obteve valor de 68,80% para holocelulose na madeira de *Pinus elliotii*, e o segundo inferior ao relatado por Fengel e Wegener (1989), que determinaram um percentual de 27% para hemicelulose de coníferas. De acordo com Fengel e Wegener (1989), o teor de α -celulose apresentado neste trabalho -30,36% estão baixo do percentual médio encontrado de 42%.

O material SS foi o que apresentou maior valor de hemicelulose – 22,61% e valor expressivo de holocelulose – 53,07%. Para o material SL em comparação aos demais materiais apresentaram valores para α -celulose – 18,30%, muito abaixo em comparação aos demais.

Valores percentuais representativos de α -celulose, podem representar uma vantagem na aplicação destes materiais no uso como biocombustível sólido, pois a α -celulose, contribui com o conteúdo de carbono fixo do material e apresenta maior estabilidade térmica, assim como a lignina (SEBIO-PUÑAL, 2012).

5.1.7 Poder Calorífico Superior (PCS)

O resultado médio do poder calorífico superior das matérias-primas analisadas está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Poder Calorífico Superior (PCS) das Amostras.

	Poder Calorífico Superior	
	Kcal.Kg⁻¹	MJ.Kg⁻¹
SE	4710	19,68
SL	4527	18,92
SP	4807	20,09
SS	4681	19,56

O valor do PCS obtido para o material SP – 4807 kcal.kg⁻¹ – superior ao encontrado por (BALLONI, 2009) – 4323 kcal.kg⁻¹ – para a madeira de *Pinus elliotti* e próximo ao encontrado por (CHRISISTOMO, 2013)- 4675 kcal.kg⁻¹ . O poder calorífico superior obtido pelo material SE. - 4710 kcal.kg⁻¹ – apresentam-se próximo ao valor encontrado por (Pires, 2013) que foi igual a 4415 kcal.kg⁻¹ e (QUIRINO, VALE, ANDRADE, ABREU, & AZEVEDO, 2005) que obteve um PCS igual 4629 kcal.kg⁻¹, para o *Eucalyptus gradis*, evidenciando o potencial do emprego do *Eucalyptus* sp. como biocombustível sólido. O valor encontrado para SS– 4681 kcal.kg⁻¹, aproxima-se do encontrado por (QUIRINO et al., 2005) para *Seringueira (Hevea guianensis)* – 4485 kcal.kg⁻¹. Já para a SL – 4527 kcal.kg⁻¹, assemelha-se ao encontrado por (QUIRINO et al., 2005) para a espécie – *Laranjeira do Cerrado (Stirax ferrugineus)* – 4755 kcal.kg⁻¹.

5.1.8 Poder Calorífico Inferior (PCI)

O resultado médio do poder calorífico superior das matérias-primas analisadas está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Poder Calorífico Inferior (PCI) dos Materiais.

	Poder Calorífico Inferior
	Kcal.Kg⁻¹
SE	4386
SL	4203
SP	4483
SS	4357

Os valores expostos na tabela PCI, ao contrário do PCS, determina a quantidade de energia disponível, quando não se considera o calor latente de condensação da umidade presente nos produtos de combustão, podendo assim dizer que o PCI se refere ao calor efetivamente possível de ser utilizado nos combustíveis, enquanto o PCS é em torno de 10 a 20% mais elevado, resultando de sua avaliação em laboratório. Para evaporar o H₂O formado, é consumido parte do seu calor gerado, resultado no poder calorífico inferior.

5.1.9 Densidade Energética dos Materiais

Tabela 10: Densidade Energética dos Materiais.

	PCS	Densidade Energética
	Kcal/Kg ⁻¹	cal/cm ³
SE	4710	821,70
SL	4527	911,42
SP	4807	1.183,77
SS	4681	1.033,23

Verificou-se que os resultados de poder calorífico dos materiais analisados, apresentaram-se com valores próximos, tendo uma variação do maior SP - 4483 Kcal/Kg⁻¹, para o menor que valor encontrado SL 4203 Kcal/Kg⁻¹. Já na avaliação da densidade energética o material SP se apresentou com o maior valor 1.183,77 cal/cm³, seguida pelo SS 1.033,23 cal/cm³. O material que apresentou a menor densidade energética foi o SE 821,70 cal/cm³, devido sua baixa densidade, caracterizada por ser utilizado neste trabalho uma espécie de rápido crescimento (3 a 5 anos), para fins energéticos.

6. CONCLUSÕES

As análises realizadas com os materiais SE, SL, SP e SS, possibilitaram um maior conhecimento sobre as características físico-químicas destes materiais, assim como obter dados para sua aplicação como biocombustível.

Os resultados mostraram que todos os materiais analisados podem ser, ou já são utilizados, para sua utilização como biocombustível.

Dentre os materiais, destacamos o *Eucalyptus* sp (SE) e o *Pinus* sp (SP), pois os mesmos apresentaram valores expressivos de PCS e PCI, de lignina Insolúvel Klason e de holocelulose, fatores estes que contribuem para o aumento no potencial energético do material.

A *Laranjeira* sp se mostrou com grande potencial para este uso, visto que esta espécie apresentou valores maiores para lignina insolúvel Klason, teor de extrativos totais, teor de carbono fixo, fatores que contribuem para a escolha do material para seu uso para fins energéticos, mas a *Laranjeira* sp apresentou, menor PCS comparado com os demais materiais, baixo teor de holocelulose, α -celulose e hemicelulose, além dos fatores que são indesejáveis para o processo de queima como elevado teor de cinzas e densidade moderadamente baixa. Além de se tratar de uma espécie com baixo rendimento em lenho para queima.

A espécie *Seringueira* sp se apresentou como um possível material em potencial para seu uso, pois apresentou teor de cinzas moderadamente baixo, PCS e PCI elevados e o maior teor de carbono fixo, baixo teor de material volátil, entre os materiais analisados, em comparativo com as espécies já conhecidas e elevada densidade básica, um dos fatores negativos para este material foi seu baixo teor de lignina insolúvel Klason.

Para o material *Pinus* sp, o mesmo se mostrou dentro da normalidade com suas análises, por se tratar de uma espécie bem difundida, e com grande potencial para seu uso energético.

Com este trabalho tornou-se possível observar a grande influência que os componentes físicos-químicos, exercem sobre os perfis de contribuição durante o processo de queima dos materiais, por meio das análises realizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da Madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 4, p. 803-811, out./dez. 2012.
- ALMEIDA, G.; BRITO, J. O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 24, p. 9778-9784, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D 7582**: standard test method for proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis. Philadelphia, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6922**: carvão vegetal – Determinação da densidade a granel. Rio de Janeiro, 1981.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7217**: agregados: determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal – Análise Imediata. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: - carvão vegetal - Determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO DAS CERÂMICAS DE TATUÍ E REGIÃO. **Acertar**. Disponível em: <www.acertar.org.br>. Acesso em: 29 jan. 2015.
- BALLONI, C. J. V. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliotti***. 2009. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Campus Experimental de Itapeva, Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’, Itapeva, 2009.
- BALOGH, D. T. **Efeito de variáveis do processo na deslignificação organossolve de *Eucalyptus grandis***. 1993. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- BARNETO, A. G. et al. Effects of the composting and the heating rate on biomass gasification. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, p. 951-957, 2009.
- BOTARO, V. R. **Deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar: fracionamento de benzilação das ligninas obtidas**. 1996. 167 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Aspectos técnicos da utilização da madeira e carvão vegetal como combustíveis. In: SEMINÁRIO DE ABASTECIMENTO

ENERGÉTICO INDUSTRIAL COM RECURSOS FLORESTAIS, 2., 1982, São Paulo. **Anais...** São Paulo: [s.n], 1982. p. 101-137.

BRITO, J. O.; Barrichelo, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: Análise Química Imediata da Madeira e da Casca. **IPEF**, [S.l.], v. 16, p. 63-70, 1978.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

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.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

COSTA, T. M. S.; MARTINELLI, J. R.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada a estudos de eficiência do bambu para processos de carbonização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: Dias de Sousa 2004. p. 7.

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

ERIKSSON, S.; PRIOR, M. **The briquetting of agricultural wastes for fuel**. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1990.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultra structure and reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. p. 66-105.

FILIPPETTO, D. **Briquetagem de resíduos vegetais: viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado**. 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

GUARIENTI, A. et al. Amostragem de madeiras de Eucalyptus saligna e E. globules para determinação de lignina Klason e extrativos totais. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 2000. p. 1-10.

GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz, 2004.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1989.

JENKINS, B. M. Fuel Properties for Biomass Materials. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATION AND MANAGEMENT OF ENERGY IN AGRICULTURE, 1., 1990, New Delhi. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 1990. p. 21-23.

KAREKESI, S.; COELHO, S. T.; LATA, K. Traditional biomass energy: improving its use and moving to modern energy use. In: INTERNATIONAL CONFERENCE FOR RENEWABLE ENERGIES, 2004, Bonn. Germany: Thematic Background Paper, 2004.

LENÇO, P. C. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia**. 2010. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

LI, Y.; LIU, H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 19, p. 177-186, 2000.

MALHERB, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [S.l.], v. 1, p. 105-114, 2002.

MORAIS, D. M. **Briquetes de resíduos ligno-celulósicos como potencial energético para a queima de blocos cerâmicos**: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o Distrito Federal. 2007. 265 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da Madeira de Pinus oocarpa Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behavior. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n.6, p. 653-669, 2004.

OMACHI, I. H. et al. Produção de biomassa florestal para exportação: o caso Amcel. **Revista Biomassa e Energia**, Viçosa, v. 1, n.1, p. 29-36, 2004.

O'SULLIVAN, C. A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PANDEY, A. et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, Essex, v. 74, p. 69-80, 2000.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética.** 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

PIRES, A. A. F. **Resíduos Lignocelulósicos para Biocombustível Sólido: Caracterização e Termogravimetria Aplicada.** 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, 2011.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 89, p. 100-106, 2005.

QUIRINO, W. F. **Utilização energética de resíduos vegetais.** Brasília: LPF/IBAMA, 2003.

REN, J. L.; SUN, R. C. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose.** Oxford: Elsevier, 2010. p. 73-76.

SRIVASTAVA, P. K.; MAHESHWARI, R. C.; OJHA, T. P. **Biomass briquetting and utilization.** New Delhi: Jain Brothers, 1995.

TABARÉS, J. L. M. et al. Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). **Fuel**, London, v. 79, n. 10, p. 1229-1237, 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T207 om-93.** [S.l.], 1993. (Tappi Test Methods).

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T212 om-98.** [S.l.], 1998. (Tappi Test Methods).

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Standard Method T222 om-88.** [S.l.], 1988. (Tappi Test Methods).

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 97-111, 1996.

VALE, A. T. **Caracterização da biomassa lenhosa de um cerrado sensu stricto da região de Brasília para o uso energético.** 2000. 111 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’, Botucatu, 2000.

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

VARELA, M.; LECHÓN, Y.; SAÉZ, R. Environmental and socioeconomic aspects in the strategic analysis of a biomass power plant integration. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, n. 17, p. 405-413, 1999.

VASCONCELOS, G. C. et al. Energia lignocelulósica da biomassa: uma perspectiva sustentável. **Revista Brasileira de Agroecologia**, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 1017-1020, fev. 2007. (resumos do II Congresso Brasileiro de Agroecologia).

YAMAJI, F. M. et al. Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Energia na Agricultura**, Botucatu, v. 28, p. 11, 2013.

ZEMKE, G. W. et al. Benzylcellulose from a cotton residue cellulose: characterization by thermal analyses and infrared spectroscopy. **International Journal of Polymeric Materials**, New York, v. 34, n. 3/4, p. 197-210, 1996.