

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

ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICO – QUÍMICA E PRODUÇÃO DE CARVÃO PARA ENERGIA**

Sorocaba

2018



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

ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: CARACTERIZAÇÃO  
FÍSICO – QUÍMICA E PRODUÇÃO DE CARVÃO PARA ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji

Coorientação: Prof. Dr. Walter R. Waldman

Sorocaba

2018

Durango Padilla, Elias Ricardo

Aproveitamento de resíduos agroindustriais: caracterização físico-química e produção de carvão para energia. / Elias Ricardo Durango Padilla. -- 2018.  
70 f. : 30 cm.

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

Orientador: Fábio Minoru Yamaji

Banca examinadora: Alessandra Luzia Da Róz, Luciano Donizeti Varanda  
Bibliografia

1. Pirólise. 2. Biomassa. 3. FTIR. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

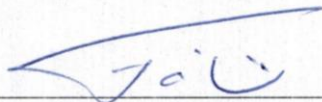
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**ELIAS RICARDO DURANGO PADILLA**

**“APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS:  
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PRODUÇÃO DE CARVÃO  
PARA ENERGIA”.**

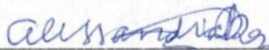
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 23 de fevereiro de 2018.

Orientador(a)



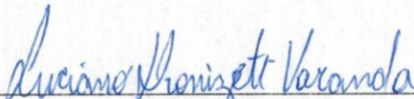
Prof. (a). Dr.(a) Fábio Minoru Yamaji  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Alessandra Luzia da Róz  
IFSP – Instituto Federal de São Paulo, campus Itapetininga.

Examinador(a)



Dr. Luciano Donizeti Varanda  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba





## **DEDICATÓRIA**

*Para mis padres que desde lejos me apoyaron, Blanca e Elías.*





## AGRADECIMIENTO

*A Dios que permitió hacer realidad mi sueño, dándome fuerzas, salud y determinación para llegar hasta aquí. También agradezco a Dios por las personas maravillosas que ha puesto en mi vida, con las cuales estoy eternamente agradecido.*

*A mis padres, Blanca y Elías. Gracias por el amor, el cariño y la preocupación. Por apoyar mis elecciones y entender que para realizar mi sueño era necesario renunciar a algunas cosas. Agradezco a mis hermanas sus consejos y amor que me han dado fuerzas para llegar hasta aquí y superar la nostalgia.*

*Agradezco a mi novia A Prie, por el apoyo, el cariño y la paciencia. Gracias por las horas de distracción y sonrisas que me hacen sentir en casa. Tú apareciste en mi vida por la más simple casualidad y se volviste tan especial.*

*Agradezco a toda mi familia que siempre me ha apoyado. Ustedes son mi fuerza, mi mayor inspiración.*

*Agradezco especialmente a mi orientador, Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji, por la confianza en mí depositada. Gracias por la enseñanza, orientación, dedicación, comprensión e incentivo fundamentales para la realización de este trabajo.*

*A mis queridos amigos, ustedes son una familia que construí en estos dos años: Gabi, Gabizona, Erick, Isaí, Texugo, Ana Larissa, Tatui, Joao Lucio. Los momentos fueron más agradables en compañía de ustedes. Gracias por todos los momentos, “As caronas”, ayudas y por haberme recibido tan bien.*

*Agradezco a todos los colegas del curso PPGCM y del laboratorio de Bioenergía e Materiais Lignocelulósicos, por el compañerismo y momentos de recreación.*

*A Thiago Cacuro y al Prof. Dr. Walter R. Waldman por la coorientación y el auxilio en los análisis de FTIR. Gracias por responder tan rápido a mi solicitud.*

*A Gabriela Belini por la ayuda en la realización de los ensayos de TG que fueron tan importante en ese trabajo. Al Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais y profesores. Las agencias de financiamiento, CNPQ, CAPES y FAPESP. No puedo dejar de agradecer a todos aquellos que directa o indirectamente contribuyeron a concretar este trabajo.*



## RESUMO

DURANGO PADILLA, Elias Ricardo. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: caracterização físico – química e produção de carvão para energia. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, 2018.

O carvão vegetal tem grande participação no mercado brasileiro, sendo a indústria de ferro-gusa o maior consumidor. Embora, sua produção seja a partir de madeira, outras fontes como a biomassa podem ser utilizadas como matéria-prima. O objetivo deste trabalho foi produzir carvão vegetal a partir de casca de coco, sabugo de milho e casca de eucalipto, como alternativa para substituir o carvão vegetal produzido a partir de madeira nativa e utilizado como fonte de energia na indústria. Foram utilizadas cinco temperaturas de pirólise: 300, 350, 400, 450 e 500°C. Todos os materiais foram caracterizados mediante análise imediata, poder calorífico superior (PCS), composição química, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). As amostras após a pirólise foram comparadas com a biomassa *in natura* para avaliar as mudanças nas características do combustível. Nos resultados da análise imediata observou-se, para todos os tipos de biomassa, um aumento estatisticamente significativo no teor de carbono fixo, e consequente diminuição no teor de materiais voláteis, com o aumento da temperatura. O aumento no PCS dos carvões possivelmente deveu-se ao fato do teor de carbono fixo ter aumentado após a pirólise. Os resultados de composição química e rendimento gravimétrico (RG) mostraram que quanto maior o teor de lignina e celulose na biomassa *in natura*, maior foi o RG dos carvões para todas as temperaturas utilizadas. Temperaturas de 300-350°C foram suficientes para produzir carvão vegetal com RG superior a 34% com possível aplicação residencial. Já produzir carvão vegetal com possível uso industrial (metalúrgico) precisou de temperaturas superiores a 400 °C dependendo do tipo de biomassa, porém com RG inferiores a 30%. Comprovou-se que os carvões produzidos a 450 e 500°C resultaram no maior PCS, porém, com menor RG, e menor rendimento energético (RE). As curvas de DTG e FTIR permitiram comprovar a degradação da hemicelulose e celulose nos carvões produzidos.

Palavras-chave: Pirólise. Biomassa. TG. FTIR.



## RESUMEN

DURANGO PADILLA, Elías Ricardo. Aprovechamiento de residuos agroindustriales: caracterización físico – química e producción de carbón para energía. 2018. 70 f. Tesis de Maestría (Maestría en Ciencia de los Materiales) – Universidade Federal de São Carlos, *campus Sorocaba*, 2018.

El carbón vegetal tiene gran participación en el mercado brasileño y es consumido actualmente en su mayoría por la industria de hierro fundido. Aunque su producción tradicional es a partir de madera, otras fuentes como la biomasa pueden ser utilizadas como materia prima. El objetivo de este trabajo fue producir carbón vegetal a partir de cáscara de coco, tuza de maíz y corteza de eucalipto, como alternativa para sustituir el carbón vegetal producido a partir de madera nativa y utilizado como fuente de energía en la industria. Se utilizaron cinco temperaturas de pirolisis: 300, 350, 400, 450 y 500°C. Todos los materiales se caracterizaron mediante análisis próximo, poder calorífico superior (PCS), composición química, termogravimetría (TG), termogravimetría derivada (DTG) y espectroscopia en el infrarrojo (FTIR). Las muestras después de la pirolisis se compararon con la biomasa *in natura* para evaluar los cambios en las características del combustible. En los resultados de análisis próximo se observó, para todos los tipos de biomasa, un aumento estadísticamente significativo en el contenido de carbono fijo, y consecuente disminución en el contenido de materiales volátiles, con el aumento de la temperatura. El aumento en el PCS de los carbones probablemente se debió al hecho del contenido de carbono fijo haber aumentado después de las pirolisis. Los resultados de composición química y rendimiento gravimétrico (RG) mostraron que cuanto mayor el contenido de lignina y celulosa en la biomasa *in natura*, mayor fue el RG de los carbones para todas las temperaturas utilizadas. Las temperaturas de 300-350°C fueron suficientes para producir carbón vegetal con RG superior al 34% con posible aplicación residencial. La producción de carbón vegetal con posible uso industrial (metalúrgico) necesitó temperaturas superiores a los 400°C dependiendo del tipo de biomasa, pero obtuvieron RG inferiores al 30%. Se comprobó que los carbones producidos a 450 y 500°C tuvieron el mayor PCS pero con bajo RG y rendimiento energético (RE). Las curvas de DTG y FTIR permitieron comprobar la degradación de la hemicelulosa y la celulosa en los carbones producidos.

Palabras claves: Pirolisis. Biomasa. TG. FTIR.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo nacional de carvão vegetal.....	27
Figura 2. Forno de tijolo de barro, conhecido localmente no Amazonas como “rabo quente”	28
Figura 3. Fornos de alvenaria com a adaptação brasileira.....	29
Figura 4. Representação estrutural das unidades precursoras da lignina. ....	31
Figura 5. Representação de uma macromolécula de lignina. ....	31
Figura 6. Representação da estrutura molecular da celulose e da sua unidade monomérica celobiose.....	32
Figura 7. Representação da estrutura química das unidades da hemicelulose .....	33
Figura 8. Materiais <i>in natura</i> (A), amostra investigada (B) e carvão vegetal (C).....	37
Figura 9. Montagem experimental para produção do carvão vegetal.....	41
Figura 10. Análise do PCS em função do rendimento gravimétrico dos carvões .....	49
Figura 11. Análise do carbono fixo em função do rendimento gravimétrico dos carvões. ....	49
Figura 12. Análise do rendimento energético em função do rendimento gravimétrico dos carvões.....	50
Figura 13. Análise do rendimento em carbono fixo em função do rendimento gravimétrico dos carvões.....	51
Figura 14. Análise comparativa das curvas TG da casca de coco e carvões.....	52
Figura 15. Análise comparativa das curvas TG do sabugo de milho e os carvões.....	52
Figura 16. Análise comparativa das curvas TG da casca de eucalipto e os carvões. ....	53
Figura 17. Análise comparativa das curvas DTG da casca de coco e carvões.....	55
Figura 18. Análise comparativa das curvas DTG do sabugo de milho e os carvões.....	56
Figura 19. Análise comparativa das curvas DTG da casca de eucalipto e os carvões. ....	57
Figura 20. Comparações entre os espectros FTIR da casca de coco e os carvões.....	58
Figura 21. Comparações entre os espectros FTIR do sabugo de milho e os carvões.....	59
Figura 22. Comparações entre os espectros FTIR da casca de eucalipto e os carvões. ....	59





## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características e classificação do carvão mineral brasileiro.....	26
Tabela 2. Composição química de distintos tipos de biomassa (base seca) .....	30
Tabela 3. Processamento de materiais de biomassa .....	34
Tabela 4. Tecnologias típicas de pirólise de biomassa, condições e principais produtos. ....	35
Tabela 5. Temperaturas de degradação térmica dos componentes da biomassa .....	36
Tabela 6. Amostras e tratamentos térmicos usados para a produção de carvão vegetal. ....	41
Tabela 7. Análise química da biomassa.....	45
Tabela 8. Análise imediata da biomassa e do carvão vegetal (base seca). ....	46
Tabela 9. Rendimentos gravimétrico, energético e carbono fixo (base seca). ....	48
Tabela 10. Dados obtidos das curvas TG / DTG das amostras de biomassa.....	54
Tabela 11. Dados obtidos das curvas TG / DTG das amostras de carvão vegetal .....	54



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society of Testing Materials
BEM	Balanço Energético Nacional
COAGRO	Coordenação de Agropecuária
CS	Teor de Alfa-Celulose
DTG	Termogravimetria Derivada
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
HC	Teor de Hemicelulose
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LI	Teor de Lignina Klason Insolúvel
LS	Teor de Lignina Solúvel em Ácido
LT	Teor de Lignina Total
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PCS	Poder Calorífico Superior
RG	Rendimento Gravimétrico
RE	Rendimento Energético
RCF	Rendimento em Carbono Fixo
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TGA	Análise Termogravimétrica
TG	Termogravimetria
TE	Teor de Extrativos Totais



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	21
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	25
2.1	BIOMASSA DO SETOR FLORESTAL E AGROINDUSTRIAL NO BRASIL	25
2.2	O CARVÃO MINERAL E VEGETAL NO BRASIL	26
2.2.1	<b>O Processo de Produção de Carvão Vegetal no Brasil</b>	28
2.3	BIOMASSA	29
2.4	ESTRUTURA QUÍMICA DA BIOMASSA	30
2.4.1	<b>Lignina</b>	30
2.4.2	<b>Celulose</b>	32
2.4.3	<b>Hemicelulose</b>	32
2.5	PROCESSAMENTO DA BIOMASSA	33
2.5.1	<b>Pirólise</b>	34
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	37
3.1	MATERIAIS	37
3.2	MÉTODOS	37
3.2.1	<b>Preparação dos Materiais</b>	37
3.2.2	<b>Análise Imediata da Biomassa</b>	38
3.2.3	<b>Composição Química da Biomassa</b>	38
3.2.3.1	Teor de Extrativos Totais (TE)	38
3.2.3.2	Teor de Lignina Total (LT)	39
3.2.3.3	Teor de Alfa-Celulose (CS)	40
3.2.3.4	Teor de Hemicelulose (HC)	40
3.2.4	<b>Produção do Carvão Vegetal</b>	41
3.2.5	<b>Análise Imediata do Carvão Vegetal</b>	42
3.2.6	<b>Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS)</b>	42
3.2.7	<b>Rendimentos dos Carvões Produzidos</b>	42
3.2.8	<b>Análise Termogravimétrica (TGA)</b>	43
3.2.9	<b>Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b>	43
3.2.10	<b>Análise Estatística</b>	43
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	45
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA	45

4.2	ANÁLISE IMEDIATA DA BIOMASSA E CARVÃO VEGETAL.....	45
4.3	RENDIMENTO DA CARBONIZAÇÃO.....	48
4.4	TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) ..	51
4.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR). .....	58
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>64</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil o carvão mineral em uso tem duas origens: o “carvão vapor” nacional ou carvão não coqueificável, usado nas caldeiras para produção de energia térmica ou vapor e o carvão metalúrgico com propriedades coqueificantes, predominantemente importado para produzir o coque usado na indústria siderúrgica (EPE, 2016). O carvão nacional é de baixa qualidade com impurezas de óxidos de enxofre que podem atingir até 7%, mas sua demanda para uso na geração de energia elétrica aumentou 9,4% em 2015, em relação ao ano anterior, devido a seu baixo preço comparado com outros combustíveis fósseis (EPE, 2016).

A produção de energia térmica a carvão mineral, em função dos seus impactos ambientais, tem sido fortemente questionada em todo o mundo uma vez que a intensidade de emissões de gases produtores do efeito estufa do carvão é significativamente superior à de outros combustíveis, como o gás natural e o óleo combustível. Além da sua contribuição ao “efeito estufa”, as impurezas do carvão provocam um fenômeno conhecido há mais de um século nas grandes cidades: o *smog*, camada de névoa escura altamente tóxica que causa problemas respiratórios nos seres vivos. Assim, existe uma preocupação recorrente quanto à utilização deste recurso e a sua substituição é uma busca constante por diversos setores industriais (GOLDEMBERG; LUCON, 2007).

Segundo Goldemberg e Lucon (2017), uma característica particular do Brasil é o desenvolvimento industrial em grande escala e a aplicação das tecnologias de energia de biomassa. Um bom exemplo disso é a produção de carvão vegetal utilizando plantações de eucaliptos como matéria-prima e sua aplicação na indústria siderúrgica. O carvão vegetal apresenta grande participação no mercado brasileiro, onde os setores que mais consumiram carvão vegetal em 2016 foram o ferro-gusa e aço (16,9%), industrial (3,9%) e residencial (1,9%) (EPE, 2016). A indústria de ferro-gusa e aço utiliza 14% da área total (7,8 milhões de hectares) plantadas no Brasil para a produção de carvão vegetal. Porém, apesar do decréscimo da produção de aço no Brasil desde 2011 e os altos rendimentos alcançados pela silvicultura brasileira, a produção de carvão vegetal ainda utiliza uma parcela significativa de madeira de florestas nativas como matéria-prima. Dados do IBÁ mostram que do carvão vegetal total consumido em 2015, 17,3 % foi produzido a partir de madeira oriunda de árvores nativas (EPE, 2016; IBÁ, 2016; SIMIONI et al., 2017).

De acordo com Tolmasquim (2016), o Brasil apresenta vantagens climáticas e geográficas para a utilização de recursos naturais para uso energético. Em 2016, as fontes renováveis representaram 41,2% da oferta interna de energia nacional. Nesse mesmo ano a lenha e o carvão vegetal apresentaram importante participação na matriz energética brasileira, ocupando a terceira posição, com 8,2% da oferta interna de energia (EPE, 2016). A lenha e resíduos da produção agroindustrial podem ser utilizados como matéria-prima para a geração de energia térmica. Mesmo com a liberação de CO<sub>2</sub> na queima, estes materiais durante seu crescimento e desenvolvimento promovem a fixação deste composto, sendo a principal vantagem, frente ao carvão mineral (CASSOL et al., 2016). A biomassa tem se tornado um importante recurso renovável devido a outros fatores atraentes como baixo custo de produção, independência sazonal e a facilidade de ser estocada e utilizada quando necessário (HANSTED et al., 2016).

De acordo com Antal e Grønli (2003), o carvão de biomassa é uma alternativa promissora para ser utilizado como redutor na produção de metais. Assim, no Brasil, existe um grande potencial para a produção de carvão vegetal a partir de biomassa devido ao setor florestal e agroindustrial brasileiro produzirem uma quantidade considerável deste material. Os resíduos que se destacam das florestas de eucalipto são as folhas, costaneiras, raízes e casca das árvores, gerados em diversos setores industriais (BRITO et al., 1979). Da atividade agrícola, destaca-se na cultura da cana-de-açúcar o bagaço e a palha, na soja os resíduos da palha, no milho (palha e sabugo), no arroz (casca e palha), no algodão (rama e caroço), no trigo (palha) e no coco (casca) (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015).

Por outro lado, o problema na produção do carvão vegetal no Brasil liga-se à questão tecnológica empregada na sua produção. O carvão vegetal ainda é hoje produzido da mesma forma como no século passado; onde a maioria dos fornos utilizados para carbonizar madeira não são mecanizados e as tecnologias utilizadas ainda permanecem desatualizadas (RUEDA et al., 2015). O modelo brasileiro mais comum usado para produzir carvão vegetal é o forno conhecido como "Rabo Quente", que representa pelo menos 95% dos fornos em operação (STEINER et al., 2009).

Os rendimentos de carvão vegetal são muito baixos, geralmente de 20% (base seca) e se obtêm um produto heterogêneo devido ao controle limitado do processo de carbonização (MUYLAERT et al., 1999; ROUSSET et al., 2011; RUEDA et al., 2015). Portanto, para



utilizar biomassa como matéria-prima na produção de carvão vegetal é importante destacar que a eficiência do processo deve ser melhorada sendo necessário investigar as mudanças do processo de produção considerando que a biomassa tem características diferentes da madeira.

A produção de carvão vegetal geralmente é realizada por meio de pirólise com temperaturas que variam entre 400 e 500°C. Uma das desvantagens da pirólise da biomassa é o baixo rendimento, que não alcança os 40% (LIN, 2006). Algumas técnicas de análise como a termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) possibilitam a visualização do registro da perda de massa da amostra quando submetida a um programa pré-estabelecido de aquecimento. Assim, o TG permite obter informações das reações que ocorrerem durante a pirólise. Parâmetros como composição química, razão de aquecimento e temperatura podem ser comparados nesta análise para determinar a correlação com o rendimento (CAMPOS, 2008).

Alguns estudos utilizam o TG acoplado à análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para analisar a pirólise, o qual permite simular as evoluções dos produtos sob uma variedade de condições de pirólise. Por outra parte, o FTIR por separado possibilita a análise qualitativa de compostos orgânicos, pois, cada grupo apresenta um modo de vibração característico, aparecendo em diferentes bandas do espectro, em frequências específicas. Assim, a técnica FTIR é comumente usada para determinar as mudanças que ocorrem nas ligações químicas e constituintes principais de compostos quando submetidos a tratamento químico ou térmico (BASSILAKIS et al., 2001; FANG; SMITH, 2016).

Em função da carência de madeira de origem não nativa para produção de carvão vegetal e o potencial aproveitável de biomassa no Brasil, o objetivo do trabalho foi produzir carvão vegetal a partir de casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.), sabugo de milho (*Zea mays* ssp.) e casca de eucalipto (*Eucalyptus* sp.), como alternativa promissora para substituir o carvão vegetal de madeira nativa utilizado na indústria como fonte de energia. Realizou-se também a caracterização dos materiais mediante as técnicas de FTIR e TG para estudar a influência da temperatura de pirólise nas propriedades do carvão vegetal.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 BIOMASSA DO SETOR FLORESTAL E AGROINDUSTRIAL NO BRASIL

A produtividade florestal brasileira é a mais elevada do mundo devido às condições naturais favoráveis e ao esforço técnico e científico realizado pelas instituições e empresas do setor papel e celulose (TOLMASQUIM, 2016). Os dois principais gêneros cultivados na silvicultura brasileira são o eucalipto e o pinus. O setor florestal com uma área de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas é responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no país. Os plantios de eucalipto ocupam 5,6 milhões de hectares e 17% estão localizados no estado de São Paulo (IBÁ, 2016).

A madeira proveniente das florestas plantadas é destinada, principalmente, para atender aos segmentos de celulose e papel, painéis de madeira e carvão vegetal para as indústrias siderúrgicas. De acordo com Fontes (1994), os resíduos do processamento da madeira podem ser classificados de quatro formas: serragem (resíduo originado de processos à partir da serra); cepilho (resíduo gerado na formação de móveis); lenha (resíduo com dimensão maior, como costaneiras ou aparas) e a casca da árvore gerada no processo de descascamento das toras.

No que se refere à produção agrícola, a safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas totalizou em 238,6 milhões de toneladas para 2017 (IBGE, 2017). A biomassa residual da atividade agrícola é uma consequência direta na mesma ordem de grandeza que a produção de grãos. Entre os principais resíduos estão o bagaço e palha-de-cana-de-açúcar, casca, sabugo de milho, ramos e caroço de algodão (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015).

Depois da cana-de-açúcar, a soja e o milho ocupam a segunda e a terceira posições na classificação das lavouras com maior produção. Segundo a Coordenação de Agropecuária (COAGRO), do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), considerando as duas safras o Brasil produziu 96,95 milhões de toneladas de milho nas safras 2016/17. Os resíduos agrícolas derivados da cultura do milho que permanecem no campo podem ser divididos em sabugo e colmo, folha e palha, sendo esta última a cobertura da espiga. Koopmans e Koppejan (1997) indicam uma produção de  $2,2 \text{ t}_{\text{Biomassa}}/\text{t}_{\text{Milho}}$ , com umidade em torno dos 11%, equivalente a  $1,96 \text{ t}_{\text{Biomassa}}/\text{t}_{\text{Milho}}$  (seca) resultando em cerca de 190 milhões de toneladas de biomassa seca geradas.

Outro resíduo considerado de grande volume vem da produção de coco verde. Cerca de 80 a 85% da massa do coco verde é representado pelas cascas (ROSA et al., 2001). No ano de 2017, numa área total de 1.845 hectares plantada no estado de São Paulo são esperados 23,44 milhões de frutos (IBGE, 2017). Estima-se que 70% de todos os resíduos gerados nas praias brasileiras sejam cascas de coco verde, provenientes principalmente do consumo da água de coco os quais geram sérios problemas urbanos quando descartados em locais impróprios como lixões clandestinos (COLLARES; PAULA, 2015).

## 2.2 O CARVÃO MINERAL E VEGETAL NO BRASIL

O Brasil não apresenta grandes reservas de carvão mineral, e as poucas reservas, além de pequenas, são de baixa qualidade, pois apresentam baixo poder calorífico e alto teor de cinzas (Tabela 1). Embora o carvão mineral brasileiro possua baixa qualidade, juntamente com o fato de ser altamente poluente, ainda continua sendo bastante utilizado para gerar energia elétrica em usinas termelétricas, resultado do baixo preço (TOLMASQUIM, 2017).

Tabela 1. Características e classificação do carvão mineral brasileiro

UF	Origem Mina	Classificação	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Enxofre (%)	PCS <sup>a</sup> (MJ/kg)
PR	Cambuí	Sub- betuminoso	30,0	45,0	6,0	20,31
	Sapopema	Sub- betuminoso	30,5	43,5	7,8	20,51
SC	Barro Branco	Linhito	21,4	62,1	4,3	11,30
	Bonito	Linhito	26,5	58,3	4,7	11,72
	Candiota	Linhito	23,3	52,5	1,6	13,39
RS	Santa Teresinha	Sub- betuminoso	28,0-30,0	41,0-49,5	0,5-1,9	15,90-18,00
	Morungava	Sub- betuminoso	27,5-30,5	40,0-49,0	0,6-2,0	15,49-18,84
	Charqueadas	Linhito	24,3	54,0	1,3	12,35
	Leão	Linhito	24,1	55,6	1,3	12,35
	Iruí	Linhito	23,1	52,0	2,5	13,39
	Capané	Linhito	29,5	52,0	0,8	12,97

<sup>a</sup> valor original em kcal/kg (fator de conversão utilizado 238,86 kcal/kg = 1MJ/kg)

Fonte: TOLMASQUIM, 2017.

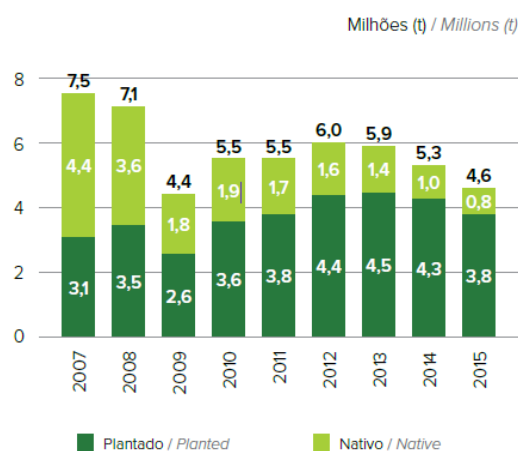
De acordo com o Balanço Energético Nacional na geração de energia elétrica, o carvão mineral utilizado é o carvão vapor (carvão não coqueificável), predominantemente de origem nacional, cujos estados produtores são Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A

demanda de carvão vapor para este uso final aumentou em 9,4% em 2015, em relação ao ano anterior. No caso do carvão metalúrgico (carvão coqueificável), registrou-se uma queda de 4,7% no consumo do setor siderúrgico em 2015 em decorrência da desaceleração do setor (EPE, 2016).

Apesar do crescimento da indústria metalúrgica no Brasil, a produção de aço está declinante desde 2011 (EPE, 2016). O baixo desempenho do setor siderúrgico brasileiro, forte demandante de recursos energéticos, tem provocando uma queda no consumo de carvão vegetal e carvão mineral. Embora o uso de carvão vegetal venha diminuindo nos últimos anos, em 2016 a lenha e o carvão vegetal apresentaram importante participação na matriz energética brasileira, ocupando a terceira posição, com 8,2% da oferta interna de energia. Sua utilização se destaca nos setores do ferro-gusa e aço, industrial e residencial, em 2016 (EPE, 2016).

Outro fator que merece destaque é a evolução da participação da madeira plantada na produção de carvão vegetal observada nos últimos anos. Da área total (7,8 milhões de hectares) plantada no Brasil em 2015, 14% pertence às empresas do segmento de siderurgia a carvão vegetal. Existem mais de 120 indústrias que utilizam carvão vegetal no processo de produção de ferro-gusa, de ferro-ligas e de aço (IBÁ, 2016). Entretanto, apesar dos altos rendimentos alcançados pela silvicultura brasileira, a Figura 1 mostra que do total do carvão vegetal consumido em 2015, 17,3% foi produzido a partir de madeira procedente da mata nativa (IBÁ, 2016; SIMIONI et al., 2017).

Figura 1. Consumo nacional de carvão vegetal.



Fonte : IBÁ, 2016

### 2.2.1 O Processo de Produção de Carvão Vegetal no Brasil

Atualmente, o carvão vegetal é produzido, em sua maioria, da mesma forma como era há um século. Pequenas empresas produtoras de carvão utilizam fornos de alvenaria melhorados que eram fornos de colmeia, estes conseguem rendimentos de carvão entre 31 e 35% em um ciclo operacional de oito dias. Mas o forno mais amplamente utilizado para produção de carvão no Brasil é conhecido como fornos de barro ou "Rabo Quente," apresentado na Figura 2 (ANTAL et al., 1996; BRITO, 1990; UHLIG, 2008).

Figura 2. Forno de tijolo de barro, conhecido localmente no Amazonas como “rabo quente”



Fonte: STEINER et al., 2009

Os sistemas com fonte interna de calor ou por combustão parcial (pirólise artesanal) caracterizam-se por serem predominantemente artesanais e são os mais amplamente difundidos em países em desenvolvimento. Quase todo carvão vegetal nacional é obtido por meio desses processos (BRITO, 1990). A tecnologia é primitiva, a queima é realizada mediante a admissão controlada de ar no interior da carga, a qual fornece o oxigênio necessário ao processo. Os gases resultantes normalmente são removidos por uma ou várias chaminés e não são aproveitados, o que tem resultado em baixa eficiência do processo. O rendimento é muito baixo, cerca de 200 a 250 kg de carvão por tonelada de madeira com 20 a 30% de umidade (BRITO, 1990; DUBOC et al., 2017).

No Brasil, certas empresas mantiveram a mesma metodologia de pirólise artesanal sob combustão direta, entretanto, com certos avanços tecnológicos. Tais fornos de alvenaria apresentados na Figura 3 possuem tecnologia de controle de emissões e reaproveitamento de gases, sendo mais corretos do ponto de vista ambiental e elevam a produtividade do processo

para até 34%, enquanto o processo artesanal aproveita, no máximo 25% da madeira (VITAL; PINTO, 2009).

Figura 3. Fornos de alvenaria com a adaptação brasileira.



Fonte: A Plantar Siderúrgica S.A. Disponível em: < <http://www.plantar.com.br/>>. Acesso em: 09 fev. 2018

### 2.3 BIOMASSA

De acordo com a terminologia utilizada na norma ASTM E1705-15, o termo “Biomassa” refere-se a todo material orgânico renovável, incluindo todo ou partes de plantas, árvores, organismos aquáticos, animais, algas e microorganismos. Quando considerada como fonte de energia, a biomassa pode ser subdividida em biomassa primária e secundária. Encaixam-se as plantas de crescimento rápido que podem ser usadas diretamente ou após um processo de conversão para a produção de energia como biomassa primária. E os resíduos após a produção de fibras, alimentos, produtos da agricultura e subprodutos da pecuária como biomassa secundária. Exemplos incluem resíduos agroindustriais (sabugo de milho, casca, palha de trigo e bagaço de cana-de-açúcar), indústrias florestais e algumas operações municipais (estrupe, serra, esgoto etc.) a partir dos quais a energia pode ser produzida.

Biomassa vegetal é uma composição estruturada de três famílias de compostos químicos: celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose e a celulose estão agrupadas formando a holocelulose, a qual dispõe as paredes das fibras. A lignina é um polímero tridimensional com finalidade de manter as fibras juntas. Além dos constituintes principais, outros materiais não estruturais (extrativos) estão presentes em menor quantidade (BERNABÉ et al., 2013; DEMIRBAS; ARIN, 2002; DORRESTIJN et al., 2000; MANZATO et al., 2017). A celulose é geralmente a maior fração, representando cerca de 40-60% da biomassa em massa; seguida da fração de hemicelulose e lignina que representam entre 20-

40% e 10-35% em massa do material, respectivamente. Os outros componentes (extrativos) estão presentes em até 10% (MANZATO et al., 2017; MCKENDRY, 2002; SPINACÉ et al., 2009; YANG et al., 2007). A composição química reportada na literatura de alguns tipos de biomassa é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química de distintos tipos de biomassa (base seca)

Biomassa	TE (%)	LI (%)	CS (%)	HC (%)	Cinzas (%)	Referência
Casca de coco	3,27	26,88	32,88	26,50	4,34	Gonçalves et al., (2014)
Sabugo de milho	3,50	15,00	50,50	31,00	1,1	Demirbas (2004)
Palha de milho	-	19,00	38,00	26,00	6,00	Singh et al., (2014)
Palha de trigo	1,20	22,6	35,40	21,60	4,4	Ertas et al., (2014)
Palha de cana-de-açúcar	7,02	21,28	33,77	27,38	6,23	Szczerbowski et al., (2014)
Bagaço de cana-de-açúcar	4,07	20,57	37,74	27,33	6,53	Szczerbowski et al., (2014)
Resíduos de eucalipto	12,37	20,00	36,22	25,12	1,30	Teixeira et al., (2016)

TE: teor de extrativos, LI: teor de lignina, CS: teor de alfa-celulose, HC teor de hemicelulose

## 2.4 ESTRUTURA QUÍMICA DA BIOMASSA

### 2.4.1 Lignina

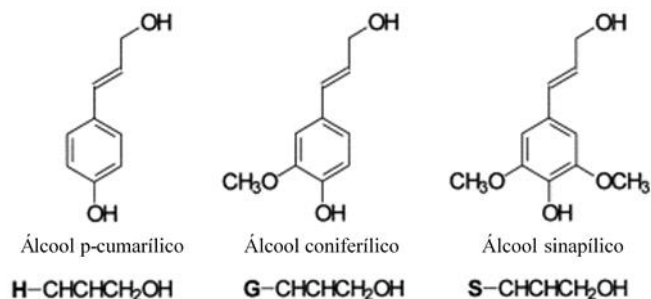
Sendo a lignina um dos três principais biopolímeros na parede celular das plantas sua função é reforçar a estrutura e proporcionar rigidez à árvore, possibilitando um crescimento vertical. Também adiciona toxicidade criando uma barreira à entrada de patógenos tornando-as impermeáveis (CÔTÉ, 1968; DORRESTIJN et al., 2000; HON, 1996).

De acordo com o conceito amplamente aceito, a lignina é um polímero tridimensional aromático de natureza fenólica, constituído por unidades de fenil-propano. Os monômeros de construção da lignina são uma cadeia de três carbonos anexada a anéis de seis átomos de carbono. Estes podem ter zero, um ou dois grupos metoxílicos ligados aos anéis, dando origem a três unidades precursoras: álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, mostrados na Figura 4. Assim, a lignina foi agrupada em vários tipos denominados lignina p-hidroxifenila (H), lignina guaiacila (G) e lignina siringila (S) (DERKACHEVA; SUKHOV,



2008; DORRESTIJN et al., 2000; FANG; SMITH, 2016; FANG et al., 2015; HON, 1996; LIN; DENCE, 1992; MCKENDRY, 2002).

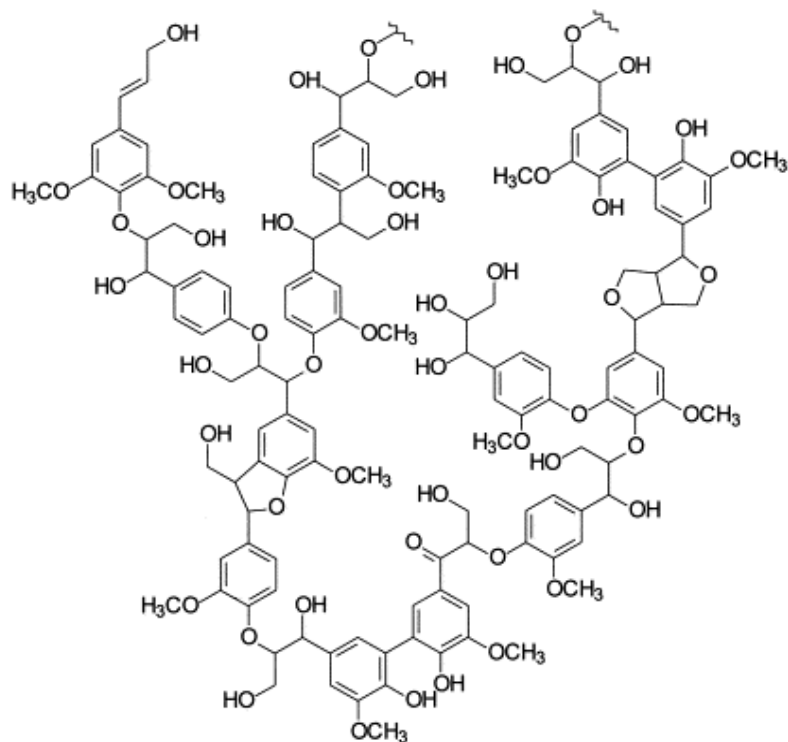
Figura 4. Representação estrutural das unidades precursoras da lignina.



Fonte: DORRESTIJN et al., 2000.

As proporções de cada estrutura diferem de uma espécie vegetal para outra, ou também na mesma espécie vegetal dependendo da fonte do polímero. A lignina H, G e S são encontradas em plantas como gramíneas; a ligninas de madeira moles ou coníferas (Softwood) consiste essencialmente do tipo G; enquanto as madeiras duras (hardwood) contem lignina tipo G e S. Em vista dessa diversidade, a estrutura química exata de qualquer lignina não pode ser completamente resolvida. Uma representação esquemática é dada na Figura 5 (DERKACHEVA; SUKHOV, 2008; DORRESTIJN et al., 2000; FANG; SMITH, 2016; FANG et al., 2015; HON, 1996; LIN; DENCE, 1992).

Figura 5. Representação de uma macromolécula de lignina.

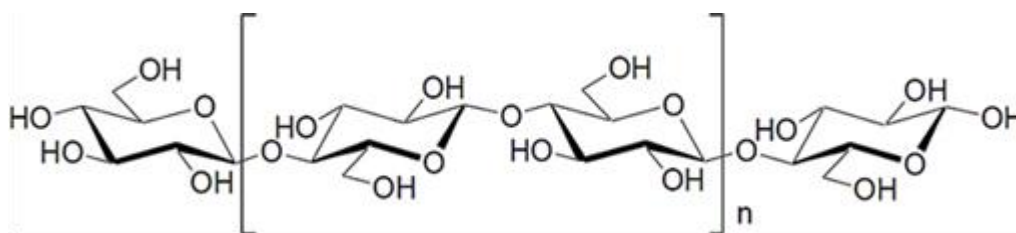


Fonte : DORRESTIJN et al., 2000

### 2.4.2 Celulose

A celulose é um polissacarídeo linear constituída por unidades de  $\beta$ -D-glucopirranose, as quais estão ligadas entre si por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (MANZATO et al., 2017; MCKENDRY, 2002; SPINACE et al., 2009). A designação *D* vem de dextrógiro (substância que tem a propriedade de desviar o plano de polarização da luz para a direita) e refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C2. A ligação  $\beta$  resulta na rotação de 180° do plano das unidades alternadas da glicose ocorrida entre a posição dos carbonos 1 e 4 (tipo 1,4). Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si, com um ângulo de 180° em relação a um mesmo plano, formam a unidade repetitiva da celulose, denominada a celobiose. A Figura 6 apresenta a estrutura da celobiose (KLEMM et al., 2015).

Figura 6. Representação da estrutura molecular da celulose e da sua unidade monomérica celobiose

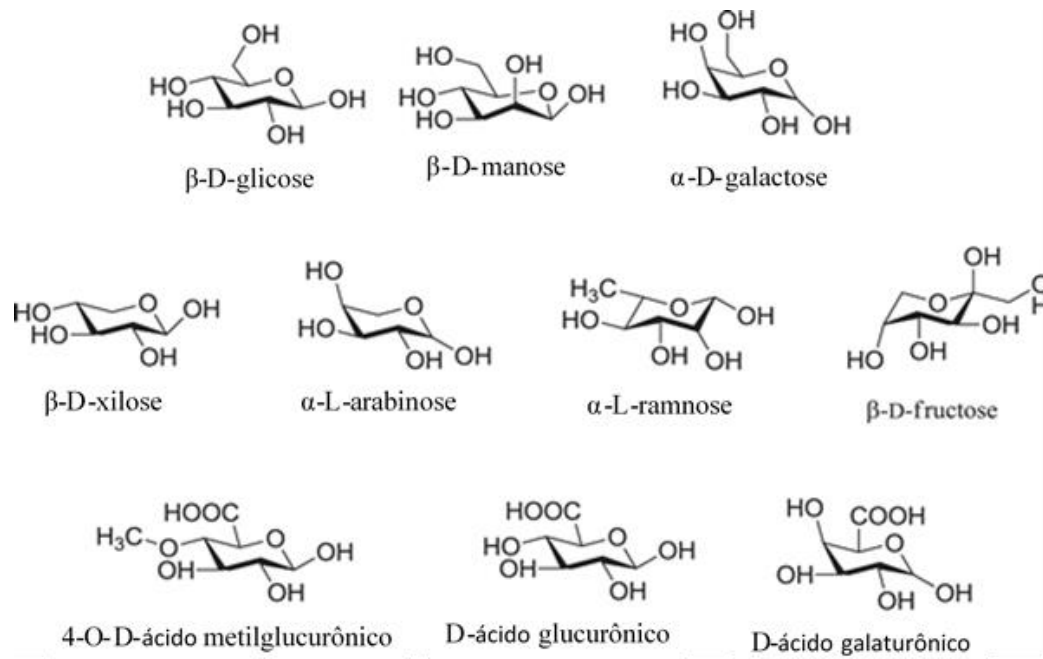


Fonte: MANZATO et al., 2017

### 2.4.3 Hemicelulose

A hemicelulose é uma mistura de polissacarídeos, composta quase que inteiramente de açúcares com ligações  $\beta$ - (1,4) que representam cerca de 20 a 30% em massa da biomassa. Este carboidrato polimérico é de baixo peso molecular (<30000) comparado com a celulose, e seu grau de polimerização é cerca de 100-200 unidades. A hemicelulose é composta por dois, tipos de açúcares, as hexoses e pentoses, além dos ácidos metilglucurônico e ácidos galaturônicos. Exemplos de hexoses e pentoses, são a glicose, manose, galactose, arabinose e xilose apresentados na Figura 7 (FANG et al., 2015; MCKENDRY, 2002; SINGH et al., 2014).

Figura 7. Representação da estrutura química das unidades da hemicelulose



Fonte: WANG et al., 2017.

A hemicelulose exerce importantes funções na regulação do crescimento das estruturas vegetais, atuando como ligantes entre celulose e lignina, possuindo pouca contribuição sobre a resistência mecânica das fibras. Devido à baixa massa molar a hemicelulose é mais facilmente hidrolisável em relação à celulose, e quando extraída de diferentes fontes vegetais geralmente mostra diferença nos detalhes estruturais entre espécies como o grau de polimerização (FANG, et al., 2015; FLAUZINO et al., 2013; LE FLOCH et al., 2015; MOREIRA, 2010).

## 2.5 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

Existe vários tipos de tecnologias para o processamento de biomassa, que resulta em uma ampla variedade de produtos para a geração de calor, energia elétrica e combustível. Na Tabela 3 são resumidas as três categorias principais dessas tecnologias que vão desde a combustão para obtenção de energia térmica até processos físico-químicos e bioquímicos complexos para a obtenção de combustíveis líquidos e gasosos (STREZOV; EVANS, 2015).

Tabela 3. Processamento de materiais de biomassa

Categoria	Processos	Produtos
Processamento termoquímico	Combustão	Calor Vapor Eletricidade
	Gasificação	Vapor Calor
	Processamento hidrotermal	Eletricidade Metano Hidrogênio
	Pirólise	Carvão vegetal / biochar Biogás Bio-óleo
Processamento bioquímico	Digestão anaeróbica	Biogás Lodos de digestores
	Fermentação/ destilação	Fermentado de etanol
Processamento físico-químico	Esterificação	Biodiesel

Fonte: STREZOV; EVANS, 2015.

Os processos termoquímicos têm algumas vantagens, como taxas de conversão mais rápidas e, no caso da combustão e a gasificação, podem utilizar as tecnologias já existentes dos combustíveis fósseis. No entanto, a combustão direta é a maneira antiga (pouco eficiente) de usar a biomassa. As tecnologias de conversão termoquímica de biomassa, como a pirólise e a gasificação, certamente são as opções mais importantes na atualidade (DEMIRBAS, 2004).

### 2.5.1 Pirólise

A pirólise é o processo em que ocorre degradação térmica da biomassa na ausência de oxigênio (atmosféricas inertes), o que resulta na produção de produtos de carvão vegetal (sólido), bio-óleo (líquido) e biogás (gás). A pirólise também ocorre como um passo intermediário na combustão e gasificação. Em outras palavras, a gasificação pode ser considerada uma extensão da pirólise, com a ausência de oxigênio como uma das principais diferenças entre elas (BROWN, 2011; DEMIRBAŞ, 2001; DEMIRBAS; ARIN, 2002; FANG et al., 2015; KLASS, 1998).

Dependendo das condições operacionais (temperatura de pirólise, razão de aquecimento, tamanho das partículas e tempo de residência), o processo de pirólise pode ser dividido em três subclasses: pirólise convencional (276 a 676 °C), pirólise rápida (576 a 976 °C) e pirólise instantânea (776 a 1226 °C). O processo pode ser ajustado para favorecer a

produção de carvão vegetal, bio-óleo ou biogás. Na Tabela 4 são descritos os principais parâmetros operacionais da pirólise e o principal produto obtido segundo a tecnologia utilizada (DEMIRBAS; ARIN, 2002; KLASS, 1998).

Tabela 4. Tecnologias típicas de pirólise de biomassa, condições e principais produtos.

Tipo de pirólise	Tempo de residência	Razão de aquecimento	Temperatura (°C)	Produto Principal
Convencional	Horas-dias	Muito lento	300-500	Carvão vegetal
	Horas	Lento	400-600	Carvão vegetal/ Bio-óleo/ Gás
Rápida	5-30 min	Médio	700-900	Carvão vegetal/ Gás
Instantânea	0,1-2 s	Alto	400-650	Bio-óleo
	<1 s	Alto	650-900	Bio-óleo/ Gás
	<1 s	Muito alto	1000-3000	Gás

Fonte: KLASS, 1998.

Estudos sobre produção de carvão vegetal utilizam temperatura de pirólise menores de 300 °C, onde esses processos são conhecidos como torrefação. A torrefação é o tratamento térmico realizado a temperaturas relativamente baixas (<300°C) em uma atmosfera inerte e razão de aquecimento muito lento, que visa melhorar as propriedades do material (madeira) ou produzir biochar (LIU; HAN, 2015; PARK et al., 2012; WANNAPEERA et al., 2011).

As condições operacionais do processo de torrefação favorecem o máximo rendimento gravimétrico, e o produto principal (biochar) tem finalidades como aditivo para melhorar a estrutura do solo (retenção de água e nutrientes) (LEHMANN et al., 2006; OKIMORI et al., 2003). Já o carvão vegetal produzido com temperaturas elevadas (>300 °C) é adequado para combustão por seu maior conteúdo energético ou uso como carbono metalúrgico e outros produtos de carbono especiais (ALVES; FIGUEIREDO, 1986).

Devido à complexidade na composição da biomassa, o comportamento de pirólise da biomassa pode ser melhor explicado analisando seus três componentes principais celulose, hemicelulose e lignina (LIU et al., 2008). A pirólise provoca mudanças significativas nas propriedades da biomassa devido à degradação térmica desses compostos. Diversos estudos concordam que a degradação térmica acontece na ordem hemicelulose>celulose>lignina e os

intervalos de temperaturas onde cada etapa acontece estão apresentados na Tabela 5 (DEMIRBAS; ARIN, 2002; DEMIRBAS, 2004; RAMIAH, 1970).

Tabela 5. Temperaturas de degradação térmica dos componentes da biomassa

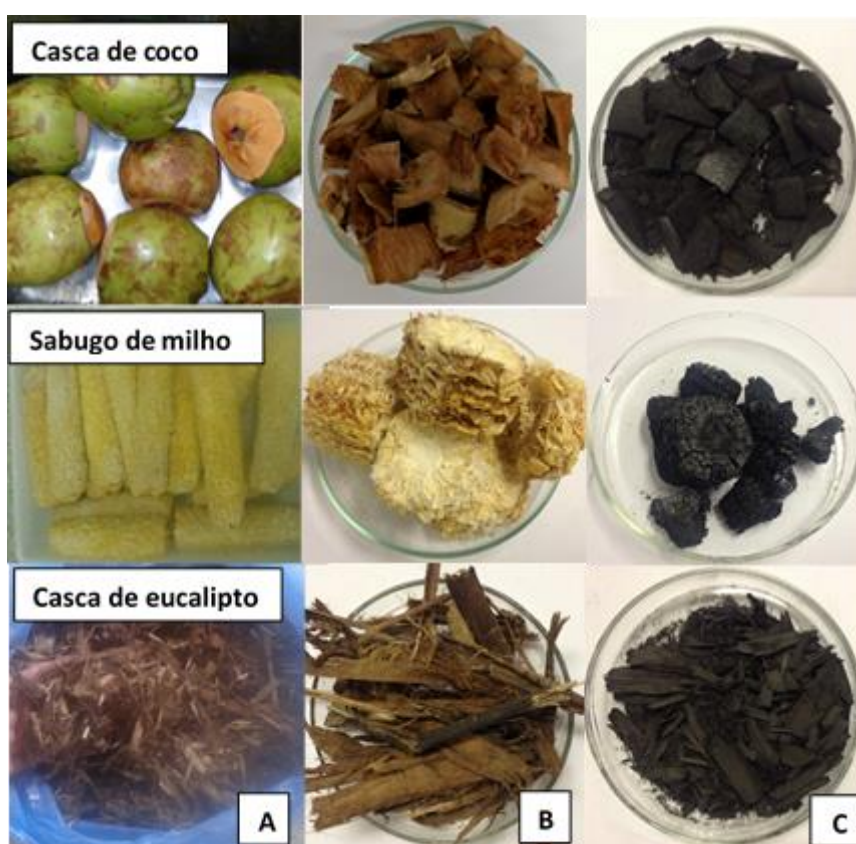
	Hemicelulose	Celulose	Lignina	Referência
Temperatura (°C)	197-257	236-347	276-496	Demirbas; Arin, (2002)
	220-315	315-400	160-900	Yang et al., (2007)
	140-310	295-380	320-440	Ramiah, (1970)
	160-200	240-350	280-500	Park et al., 2012
	150-350	275-350	250-500	Chen; Kuo, (2010)

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados foram a casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.), sabugo de milho (*Zea mays* ssp.) e casca de eucalipto (*Eucalyptus* sp.), apresentados na Figura 8. O sabugo de milho foi coletado em uma empresa produtora de pamonha localizada na cidade de Tatuí-SP, a casca de eucalipto foi fornecida por uma empresa de painéis da cidade de Salto-SP e a casca de coco verde coletada na cidade de Sorocaba-SP.

Figura 8. Materiais *in natura* (A), amostra investigada (B) e carvão vegetal (C).



#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Preparação dos Materiais

Após coleta, seleção e limpeza, os materiais foram pesados e secados de acordo com a norma ASTM E871-13, utilizando uma estufa com circulação de ar (marca Marconi, modelo MA-35). Os materiais foram mantidos nesta estufa a uma temperatura de  $103 \pm 1$  °C, retirado e pesado periodicamente e repetido o tratamento térmico até atingir massa constante. Após secagem, os materiais foram cortados manualmente em tamanhos de 2x1 cm (amostras investigadas) para produção de carvão vegetal por pirólise. Uma amostra de 100 g de cada material preparado por secagem em estufa ( $103 \pm 1$  °C) foi triturada utilizando um moinho de

facas tipo Willey (marca Marconi, modelo MA-340) e usada a granulometria inferior obtida em peneira de 20 mesh (0,85 mm) para análise imediata e composição química.

### 3.2.2 Análise Imediata da Biomassa

Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os cálculos em base seca. Amostras de aproximadamente 1 g foram inseridas em cadinhos previamente calcinados e introduzidos numa mufla (marca Jung, modelo 0212) à temperatura de  $950 \pm 20$  °C por 7 minutos. Após o aquecimento, os cadinhos foram esfriados em dessecador com sílica gel durante 30 minutos e pesados para logo ser determinado o teor de voláteis de acordo com a norma ASTM E872-13. Os cadinhos com as amostras foram introduzidos novamente na mufla previamente aquecida a 600 °C, durante 6 horas para determinação do teor de cinzas de acordo com a norma ASTM D1102-13. O teor de carbono fixo (CF) foi calculado usando a Equação 1.

$$CF = 100 - (C + V). \quad \text{Eq. 1}$$

Sendo: CF = teor de carbono fixo (%); C= teor de cinzas (%) e V= teor de voláteis (%).

### 3.2.3 Composição Química da Biomassa

Para a determinação da composição química da biomassa foram determinados os teores de extrativos totais TE (%), lignina total LT (%), lignina Klason insolúvel LI (%), lignina solúvel em ácido LS (%), alfa-celulose CS (%) e hemicelulose HC (%).

#### 3.2.3.1 Teor de Extrativos Totais (TE)

As extrações com solvente orgânico foram realizadas com base na norma ASTM E1690 -16. No processo foi utilizado uma mistura de ciclohexano etanol 1:1 como solvente. No sistema Soxhlet, 30 amostras (repetições) de aproximadamente 1 g de cada material seco foram submetidas a 24 ciclos contínuos de extração por um tempo total de 4,5 h. As mesmas amostras após secagem em estufa a  $103 \pm 1$  °C por 12h foram colocadas para extração com etanol a 99,9% de pureza, seguindo o mesmo procedimento anterior.

As extrações em água quente foram realizadas com base na norma ASTM D1110-13. As amostras obtidas anteriormente após a secagem passaram por extração utilizando água destilada a 80 °C por 3h no extrator Soxhlet para remoção dos componentes inorgânicos, açúcares e amidos. Todas as amostras foram secas em estufa a  $103 \pm 1$  °C por 12h antes de serem pesadas. O teor de extrativos em cada fase foi calculado como a percentagem de



material extraído da amostra. O TE (%) de cada material foi o valor resultante da soma dos teores de extrativos em solvente orgânico (ciclohexano e etanol) e extrativos em água quente.

### 3.2.3.2 Teor de Lignina Total (LT)

O LT (%) foi o valor resultante da soma do teor de lignina Klason insolúvel LI (%) e o teor de lignina solúvel em ácido LS (%). O LI (%) foi determinado em triplicata de acordo com a norma ASTM D1106–13. Utilizou-se aproximadamente 1 g de biomassa seca e sem extrativos. A amostra foi colocada em um bequer de 250 mL com 15 mL de solução de ácido sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 72% por 2h e mantida em agitação constante a 20 °C. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL com 300 mL de água destilada (concentração final de 3%), e aquecida em refluxo por 4 h. Em seguida, a solução foi filtrada em um funil de Büchner e utilizando uma bomba de vácuo. O resíduo insolúvel em ácido retido no funil foi seco em estufa a 70 °C durante 12 h. Coletou-se uma amostra do líquido filtrado para posterior análise de lignina solúvel em ácido LS (%). O LI (%) foi calculado usando a Equação 2.

$$LI (\%) = A \times 100 / W \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo: LI (%)=teor de lignina Klason insolúvel; A= massa da lignina (g) e W = massa da amostra seca e sem extrativos (g).

O LS (%) nas amostras de filtrado obtido anteriormente foi determinado de acordo com a norma TAPPI T250. A concentração de lignina solúvel nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta utilizando o espectrofotômetro UV-3600 marca Shimadzu equipado com células de quartzo de 1 cm de percurso óptico. As amostras foram diluídas com água destilada até o valor de absorvância medido em  $\lambda=205$  nm não excedeu 0,7. Uma solução com concentração de ácido igual à amostra em análise foi preparada e utilizada como referência. O LS (%) foi calculado usando a Equação 3.

$$LS (\%) = \frac{A_{205} \times df \times V}{b \times a} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo: LS (%)= teor de lignina solúvel em ácido; A<sub>205</sub> = absorvância a 205 nm; df = fator de diluição; b = comprimento do percurso óptico; V = volume total do filtrado obtido na determinação de LI (%) em L e W = massa da amostra seca e sem extrativos (g). Uma absorvância, a, de 110 L/g.cm foi utilizada.

### 3.2.3.3 Teor de Alfa-Celulose (CS)

A alfa celulose foi obtida após o tratamento da biomassa de acordo com a norma ASTM D1103-85. Em um Erlenmeyer de 500 mL, foram pesados 3 g de amostra seca e sem extrativos e adicionado 120 mL de água destilada. O sistema foi levado a um banho-maria com temperatura constante a 70 °C. Foram acrescentados à solução a cada hora, pelo período de 2 horas 2,5 g de clorito de sódio NaClO<sub>2</sub> e 1 mL de ácido acético glacial. O sistema foi mantido tampado durante o processo com o auxílio de um Erlenmeyer de 25 mL sob agitação constante. A reação prosseguiu por mais três horas e em seguida, o sistema foi resfriado em banho de gelo por aproximadamente 30 minutos, sendo então o conteúdo do balão filtrado em funil de Büchner e utilizando uma bomba de vácuo. O resíduo retido no funil contendo holocelulose foi lavado com água destilada e acetona, até atingir o pH neutro, para posteriormente ser seco em estufa a 103±1 °C por 12h. O teor de holocelulose obtido foi calculado em triplicata usando a Equação 4.

$$W_s (\%) = A \times 100 / W \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:  $W_s (\%)$ =teor de holocelulose;  $A$ = massa da holocelulose (g) e  $W$  = massa da amostra seca e sem extrativos (g).

Após a secagem do material obtido anteriormente, uma amostra de 1 g foi colocada em um almofariz e adicionado 15 mL de uma solução de hidróxido de sódio NaOH a 17,5%. Após 2 minutos de reação o sistema foi macerado por 8 minutos com o auxílio de um pistilo. Ao término, foram adicionados 40 mL de água destilada ao almofariz e em seguida a solução foi filtrada utilizando uma bomba de vácuo. O resíduo insolúvel contendo alfa celulose foi lavado diversas vezes com água destilada e seco em estufa a 103 ± 1 °C por 12h. O CS (%) foi calculado em triplicata usando a Equação 5.

$$CS (\%) = A \times 100 / W_s \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo:  $CS (\%)$ =teor de alfa celulose;  $A$ = massa de alfa celulose (g) e  $W_s$  = massa da amostra de holocelulose seca (g).

### 3.2.3.4 Teor de Hemicelulose (HC)

O HC (%) foi calculado a partir da diferença entre os teores de holocelulose e alfa-celulose, usando a Equação 6.

$$HC (\%) = W_s (\%) - CS (\%). \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo:  $HC (\%)$ = teor de hemicelulose;  $W_s (\%)$ = teor de holocelulose e  $CS (\%)$  teor de teor de alfa celulose.

### 3.2.4 Produção do Carvão Vegetal

Foram realizados cinco tratamentos térmicos com as amostras secas em estufa a  $103\pm 1^\circ\text{C}$  e cortadas nas dimensões 2x1 cm (amostras preparadas), variando a temperatura de pirólise para a produção do carvão vegetal, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Amostras e tratamentos térmicos usados para a produção de carvão vegetal.

Amostras investigadas			Temperatura de pirólise ( $^\circ\text{C}$ )
CC300	CS300	CE300	300
CC350	CS350	CE350	350
CC400	CS400	CE400	400
CC450	CS450	CE450	450
CC500	CS500	CE500	500

Onde: CCXXX, CSXXX e CEXXX – amostras de cascas de coco, sabugo de milho e casca de eucalipto pirolisadas ou carvões produzidos (biomassas carbonizadas)

Aproximadamente 20 g do material seco foi inserido em um recipiente metálico de massa conhecida. Em seguida, o conjunto (recipiente tampado com a amostra), foi introduzido em mufla (marca Jung, modelo 0212) e aquecido na razão de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até a temperatura de pirólise, a qual foi mantida durante 3h. Após o aquecimento, o conjunto foi resfriado ao ar livre, pesado e os carvões produzidos (amostras pirolisadas) transferidos para sacos de polietileno e fechados hermeticamente, para evitar alterações de propriedades em posteriores análises (Figura 9).

Figura 9. Montagem experimental para produção do carvão vegetal



O carvão vegetal em seguida foi referenciado como CCXXX, CSXXX e CEXXX para carvão produzido com casca de coco, sabugo de milho e casca de eucalipto, respectivamente. “XXX” corresponde à temperatura de pirólise utilizada no processo (Tabela 6).

### 3.2.5 Análise Imediata do Carvão Vegetal

Para a determinação do teor de voláteis dos cinco tipos de carvão vegetal produzidos utilizou-se cadinhos com aproximadamente 1 g de material seco, os quais foram posicionados na borda da mufla pré-aquecida a 950 °C permanecendo nesta posição por 3 min (em torno de 500 °C). Em seguida foram colocados no interior da mufla durante 6 min com a porta fechada. Após o aquecimento os cadinhos foram esfriados em dessecador com sílica gel durante 1h e pesados para ser determinado o teor de voláteis de acordo com a norma ASTM D1762-13.

Os cadinhos com as amostras foram introduzidos novamente na mufla pré-aquecida a 750 °C durante 6 h para determinação do teor de cinzas. O cálculo foi realizado de acordo com a norma ASTM D1762-13. O teor de carbono fixo (CF) foi calculado usando a Equação 1.

### 3.2.6 Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS)

O PCS de todos os materiais estudados (amostras preparadas e carvões vegetais produzidos) foi obtido com o auxílio do calorímetro (marca IKA modelo C200) de acordo a norma ASTM E711-04.

### 3.2.7 Rendimentos dos Carvões Produzidos

Os rendimentos gravimétricos (RG) foram calculados a partir das massas dos carvões produzidos e da massa das amostras secas em estufa a 103±1°C (amostras investigadas), usando a Equação 7.

$$RG = \frac{m_{trat}}{m_{nat}} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo: RG = rendimento gravimétrico (%);  $m_{trat}$  = massa do carvão produzido (g) e  $m_{nat}$ : massa da amostra investigada (g).

Com os resultados da análise imediata dos carvões vegetais e os valores de RG, foram calculados os rendimentos em carbono fixo, usando a Equação 8.

$$RCF = RG \times CF_{trat} \quad \text{Eq. 8}$$

Sendo: RCF=rendimento em carbono fixo (%); RG=rendimento gravimétrico (%) e  $CF_{trat}$  = carbono fixo do carvão produzido (%).

Com os valores de RG e de PCS dos materiais foram calculados os rendimentos energéticos (RE) de acordo com Park et al., (2012), usando a Equação 9.

$$RE = RG \times \frac{PCS_{trat}}{PCS_{nat}}$$

Eq. 9

Sendo: RE=rendimento energético (%); RG= rendimento gravimétrico (%); PCS<sub>trat</sub>= poder calorífico superior do carvão produzido (MJ/kg) e PCS<sub>nat</sub>: poder calorífico superior do material *in natura* seco (MJ/kg).

### 3.2.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica de todos os materiais foi analisada por termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) utilizando um analisador termogravimétrico (marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA). Para as análises termogravimétricas foram utilizadas aproximadamente 21 mg de amostra (material triturado ou carvão vegetal produzido) em panela de platina sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza com fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>. A razão de aquecimento foi de 20 °C.min<sup>-1</sup>, no intervalo de 50 a 700 °C.

### 3.2.9 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras (material triturado ou carvão vegetal produzido) foram analisadas por FTIR. Os espectros de absorbância foram realizados utilizando um espectrômetro (marca Thermo Scientific Nicolet™, modelo IR200), na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras. As pastilhas foram feitas misturando cada amostra seca em estufa a 103± 1°C com KBr em uma proporção 3:1 (m/m).

### 3.2.10 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa Statgraphics versão 15.2.05 e Excel 2013. Foi aplicado o teste de Bartlett para verificar homogeneidade dos dados. Foi utilizada a ANOVA para verificar se as médias dos ensaios apresentaram diferenças estatísticas significativas entre eles. Havendo diferença, foi aplicado o teste de comparação de médias Tukey para verificar qual valor foi significativamente diferente dos outros. Para todas as análises foi considerado o nível de significância de 95% ( $\alpha=0,05$ ).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BIOMASSA

Em geral, a biomassa é composta por três constituintes principais: celulose (CS), hemicelulose (HC) e lignina (LT) (FANG; SMITH, 2016; FANG et al., 2015). Dependendo da espécie, os teores em base seca desses constituintes podem atingir entre 40-55% de CS, 25-50% de HC e 15-35% de LT (MANZATO et al., 2017). Além dos três principais componentes, uma pequena fração de extrativos (TE) e cinzas também existe na biomassa considerados como componentes não estruturais (DORRESTIJN et al., 2000). Os resultados da caracterização da biomassa utilizada neste estudo é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7. Análise química da biomassa.

Biomassa	TE (%) <sup>a</sup>	LT (%) <sup>b</sup>	CS (%) <sup>b</sup>	HC (%) <sup>b</sup>
Casca de Coco	31,04 ± 1,06	34,36 ± 1,26	30,87 ± 0,33	30,01 ± 0,54
Sabugo de Milho	20,79 ± 0,99	20,22 ± 0,81	36,34 ± 4,31	43,04 ± 1,89
Casca de Eucalipto	9,82 ± 1,28	23,96 ± 1,23	61,82 ± 1,21	17,73 ± 4,17

<sup>a</sup> base seca

<sup>b</sup> base seca e livre de extrativos

Segundo Antal, (1983), a biomassa de origem agrícola geralmente tem maior teor de hemicelulose e menor teor de lignina do que a maioria das madeiras. Contudo, nos resultados observou-se que a casca de coco, considerado resíduo agroindustrial, teve maior teor de lignina que a casca de eucalipto. Observou-se também que o sabugo de milho é constituído por 43% de hemicelulose, isto explica a relação com as curvas termogravimétricas apresentadas no item 4.4. Segundo Yang et al., (2007) a lignina é muito mais resistente termicamente do que a celulose e hemicelulose. Portanto, espera-se que o sabugo de milho degrade com maior facilidade quando submetido a tratamentos térmicos, produzindo baixos rendimentos gravimétricos (RG), devido ao alto teor de hemicelulose contido neste material. Os resultados da análise química foram semelhantes aos encontrados pelos estudos apresentados na Tabela 2.

### 4.2 ANÁLISE IMEDIATA DA BIOMASSA E CARVÃO VEGETAL

Os resultados da análise imediata e o PCS de todos os materiais estudados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Análise imediata da biomassa e do carvão vegetal (base seca).

Material	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)	PCS (MJ/kg)
Casca de coco	75,48±1,71 a	2,90 ± 0,39 a	21,61 ± 1,47 a	18,67±0,02 a
CC300	37,95±1,08 b	5,63±0,48 b	56,42±0,48 b	25,84±0,20 b
CC350	30,66±1,06 c	5,37±0,12 b	63,97±1,04 c	26,41±0,16 c
CC400	22,43±0,40 d	5,89±0,12 b	71,68±0,45 d	27,52±0,05 d
CC450	18,29±0,43 e	5,24±0,34 b	76,47±0,75 e	29,31±0,18 e
CC500	14,94±0,57 f	5,67±0,17 b	79,39±0,54 f	29,59±0,05 e
Sabugo de milho	83,38 ± 1,01 a	2,48 ± 0,09 a	14,15 ± 1,08 a	18,94 ± 0,04 a
CS300	39,83±0,79 b	4,00±0,10 b	56,17±0,74 b	28,04±0,27 b
CS350	32,82±0,39 c	5,41±0,20 c	61,76±0,56 c	28,38±0,03 b
CS400	25,35±0,48 d	5,47±0,06 c	69,18±0,47 d	29,33±0,02 c
CS450	19,17±0,34 e	6,07±0,04 d	74,76±0,32 e	30,74±0,09 d
CS500	14,43±0,21 f	5,57±0,08 c	80,00±0,20 f	31,49±0,06 d
Casca de eucalipto	72,07 ± 1,76 a	5,44 ± 0,52 a	22,49 ± 1,77 a	18,22 ± 0,08 a
CE300	44,79±0,79 b	11,27±0,24 b	43,94±1,03 b	20,88±0,02 b
CE350	41,44±0,09 c	13,42±0,12 c	45,14±0,05 bc	20,35±0,05 c
CE400	34,83±0,77 d	17,76±0,26 d	47,41±0,63 c	20,22±0,10 c
CE450	28,05±0,68 e	16,93±0,38 d	55,02±0,78 d	22,62±0,24 d
CE500	24,07±0,21 f	17,68±0,04 d	58,25±0,22 e	22,94±0,11 d

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância de 95% ( $\alpha=0,05$ ) no teste Tukey.

De acordo com Antal et al., (1996), o uso final do carvão vegetal depende de sua qualidade. Por exemplo, para uso em metalurgia industrial, o carvão vegetal deve ter um teor de carbono fixo entre 85 – 90%, enquanto para uso residencial (cozinhar), um teor mínimo de materiais voláteis entre 20-30% e máximo de 40%. Na Tabela 8, pode ser observado que todos os materiais *in natura* apresentaram características energéticas como teor de voláteis elevado e teor de carbono fixo baixo, com consequentes baixos rendimentos nos processos de geração de energia, uma das principais desvantagens da biomassa para fins energéticos. Verificou-se que essas características energéticas foram melhoradas após ser submetida a biomassa *in natura* ao processo de pirólise.

Embora os carvões vegetais produzidos nos cinco tratamentos não tenham atingido a qualidade do carvão para metalurgia, apresentaram as características necessárias para o uso doméstico. A exceção foi CE300 e CE350 que tiveram teor de voláteis acima do máximo recomendado por Antal (40%), uma vez que a combustão direta de combustíveis com alto teor de voláteis e cinzas pode resultar na emissão de partículas finas causantes de problemas para a



saúde (GAO; WU, 2011). Comparando a biomassa *in natura* com seus respectivos carvões observou-se um aumento no teor de carbono fixo em todos os tratamentos, e consequente diminuição no teor de materiais voláteis, com o aumento da temperatura. Tal alteração deve-se ao fato de que com o aumento da temperatura de pirólise, os constituintes sofrem degradação com consequente perda de massa, concentrando o carbono, aumentando assim, o teor de carbono fixo. Os resultados são similares a diversos estudos realizados sobre pirólise de biomassa e madeira (DA RÓZ et al., 2015; DEMIRBAŞ, 2001; FAGBEMI et al., 2001; WANNAPEERA, 2011).

Entre todos os tipos de carvão vegetal, os produzidos a partir da casca de eucalipto apresentaram teor de cinzas superior ao 6,0%. A maior quantidade de cinzas observada na casca de eucalipto pode ser explicada por uma possível contaminação da casca (terra depositada) durante a colheita ou mesmo na estocagem ao ar livre no pátio da empresa. Após o corte da árvore, a tora é arrastada do local de corte, até a lateral da estrada ou pátio intermediário com consequente fixação de contaminação ao material, persistindo após a incineração como cinzas. Entretanto o teor de cinzas dos tipos de carvões estudados pode ser considerado baixo quando comparado com o teor de cinzas do carvão mineral brasileiro que equivale aproximadamente a 45%, sendo esta uma característica vantajosa do carvão vegetal de biomassa, pois equivale à redução dos sub-resíduos após utilização como combustível (TOLMASQUIM, 2017).

De modo geral, os resultados da Tabela 8 indicam que houve tendência de aumento estaticamente significativo no carbono fixo conforme a elevação da temperatura de pirólise. De acordo com Tabarés et al., (2000) o carbono fixo é o maior contribuinte de energia durante a combustão de biomassa. Assim, o aumento observado no PCS dos carvões estudados possivelmente deve-se ao fato do teor de carbono fixo ter aumentado após a pirólise. Observou-se a mesma tendência sem importar o tipo de biomassa utilizada, mas os aumentos do PCS foram estatisticamente significativos até uma temperatura de 450°C.

O PCS aumenta com o aumento do teor de carbono fixo e diminui com o aumento do teor de cinzas (DEMIRBAŞ, 1997; PROTÁSIO et al., 2011). Quando comparados os valores de PCS entre os tipos de biomassa, os resultados da Tabela 8 mostraram que os carvões produzidos a partir de casca de eucalipto apresentaram os menores valores de PCS. Este resultado tem relação direta com os resultados da análise imediata desta biomassa. Onde pode

ser observado que carvões de casca de eucalipto apresentaram os maiores teores de cinzas, resultando numa redução dos valores de PCS.

#### 4.3 RENDIMENTO DA CARBONIZAÇÃO

A Tabela 9 mostra o rendimento gravimétrico (RG), o rendimento energético (RE) e o rendimento em carbono fixo (RCF) dos carvões vegetais obtidos após o processo de pirólise de todos os materiais.

Tabela 9. Rendimentos gravimétrico, energético e carbono fixo (base seca).

Material	RG (%)	RE (%)	RCF (%)
Casca de coco			
CC300	48,05±0,80 a	66,50±1,56 a	27,22±0,01 a
CC350	39,46±0,72 b	55,81±1,31 b	25,23±0,12 b
CC400	36,99±0,12 c	54,51±0,23 b	26,61±0,01 c
CC450	35,30±0,45 cd	55,39±0,32 b	27,12±0,14 a
CC500	33,29±0,22 d	52,76±0,22 b	26,54±0,15 c
Sabugo de milho			
CS300	42,49±0,69 a	62,96±1,77 a	24,03±0,62 a
CS350	34,61±0,30 b	51,90±0,62 b	21,33±0,43 b
CS400	29,01±0,59 c	44,96±0,78 c	20,12±0,26 b
CS450	26,92±0,66 cd	43,72±1,11 c	20,16±0,43 b
CS500	26,57±0,59 d	44,27±1,00 c	21,29±0,45 b
Casca de eucalipto			
CE300	52,62±0,53 a	60,11±0,46 a	23,39±0,63 a
CE350	43,24±0,80 b	48,14±1,18 b	19,53±0,38 b
CE400	41,07±0,68 c	45,44±0,69 bc	19,59±0,10 b
CE450	35,99±0,19 d	44,54±0,86 c	19,94±0,08 b
CE500	32,60±0,11 e	40,91±0,07 d	18,99±0,04 b

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem estatisticamente entre si, ao nível de significância de 95% ( $\alpha=0,05$ ) no teste Tukey.

Os dados da Tabela 9 mostram que os rendimentos gravimétricos (RG) tiveram uma redução estatisticamente significativa com o aumento da temperatura de carbonização. Os resultados do RG estão de acordo com composição química da biomassa, quanto maior o teor de lignina e celulose (constituintes termicamente resistentes) na biomassa *in natura*, maior foi o rendimento gravimétrico. Observou-se a mesma tendência em outros estudos que realizaram pirólise em diferentes temperaturas, utilizando casca de coco, palha de arroz e bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima (ROUT et al. 2016; TSAI; LEE; CHANG, 2006). As Figuras 10 a 13 apresentam as análises dos dados mostrados nas Tabelas 8 e 9.

Figura 10. Análise do PCS em função do rendimento gravimétrico dos carvões

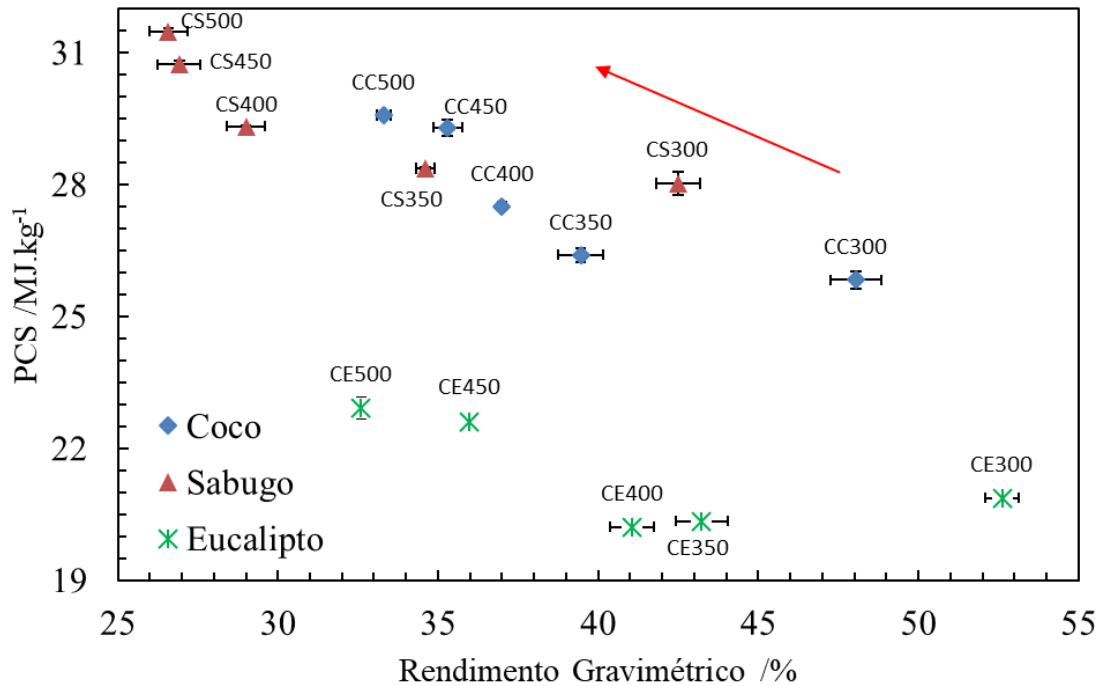
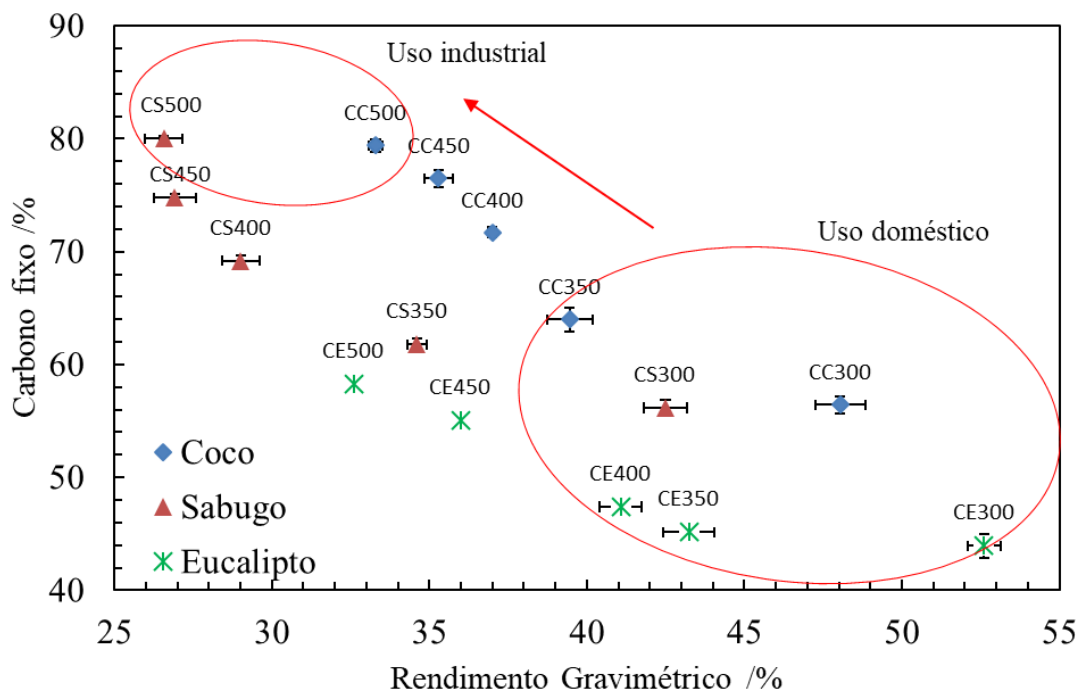


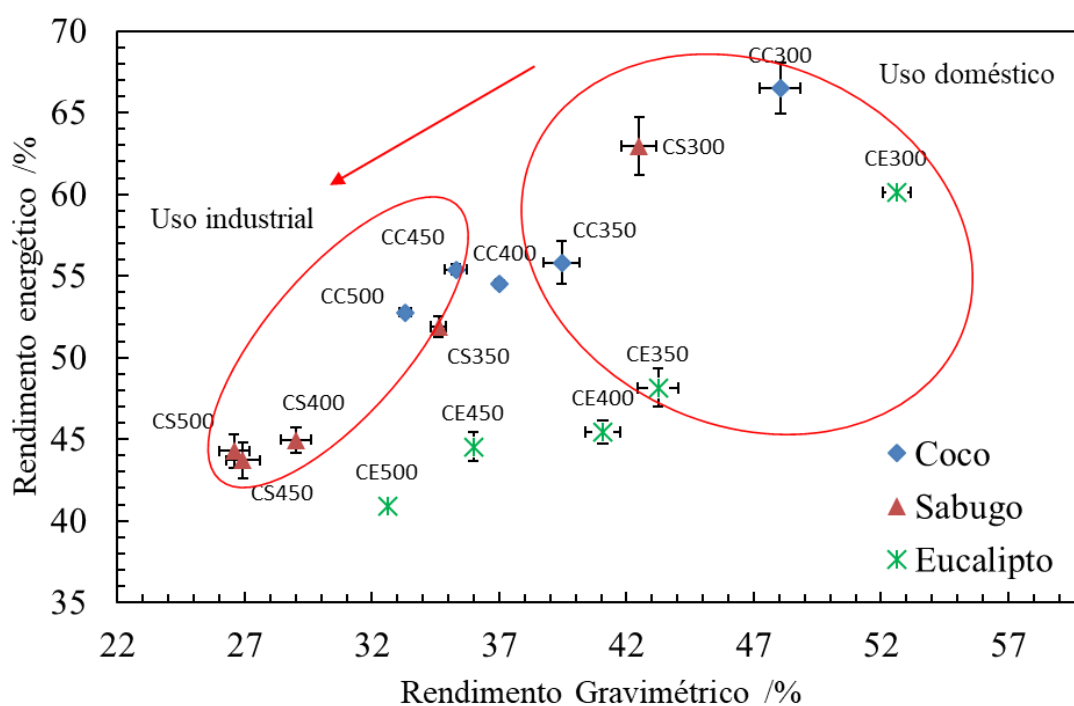
Figura 11. Análise do carbono fixo em função do rendimento gravimétrico dos carvões.



Nas Figuras 10 e 11 pode ser observado que o PCS e o teor de carbono fixo aumentam com o aumento da temperatura de pirólise. Os carvões de sabugo de milho e a casca de coco obtiveram os valores de PCS e teor de carbono fixo mais altos, atingindo quase os valores recomendados para uso metalúrgico. Entretanto, a produção desse tipo de carvão vegetal tem

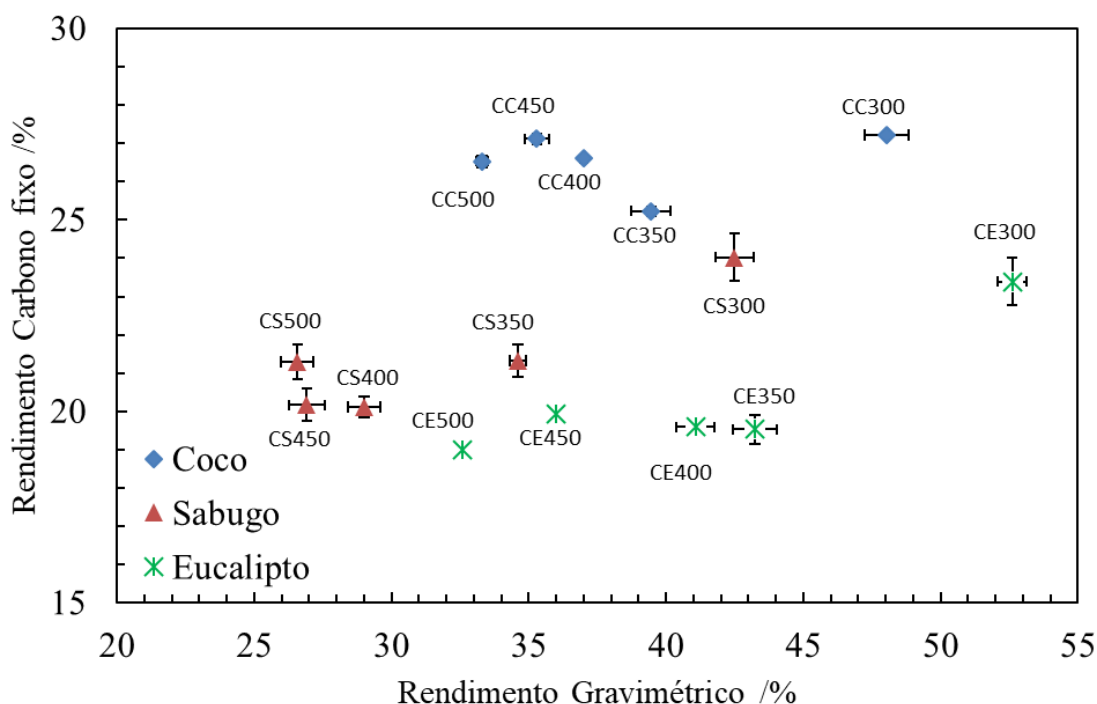
os RG mais baixos com perdas de mais de 50% do material. O carvão vegetal de eucalipto comercial apresenta teor de voláteis, cinzas, carbono fixo e PCS de 16,9%, 1,20%, 81,9% e 32,65 MJ/kg, respectivamente (DIAS; BRITO; ANDRADE, 2015). Dessa forma, o carvão vegetal de casca de coco e sabugo de milho produzido numa temperatura de até 350 °C, apresentam potencial para o uso residencial com características semelhantes ao carvão comercial de eucalipto.

Figura 12. Análise do rendimento energético em função do rendimento gravimétrico dos carvões.



Na Figura 12 pode ser observado que o RE tem uma tendência contrária ao PCS dos carvões, ou seja, o RE diminui com o aumento da temperatura de pirólise. Essa tendência manteve-se para todos os materiais estudados. Os resultados de análise imediata poderiam ser de interesse quando se deseja escolher as condições operacionais do processo de pirólise e a finalidade do carvão vegetal. Nas figuras 11 e 12 pode ser observado que para aplicação residencial, temperaturas de 300 a 350°C são suficientes para produzir carvão vegetal com RG superiores a 34%. A produção de carvão vegetal de uso industrial (metalúrgico) precisará de temperaturas superiores a 500°C dependendo do tipo de biomassa o qual implicará RG inferiores a 30%.

Figura 13. Análise do rendimento em carbono fixo em função do rendimento gravimétrico dos carvões.



A Figura 13 mostra a tendência do RCF dos carvões vegetais obtidos após o processo de pirólise de todos os materiais. Observou-se que não houve diferença estatisticamente significativa no RCF da biomassa carbonizadas com temperaturas superiores a 350°C (exceto para a casca de coco). Isso possivelmente aconteceu porque a maior degradação da biomassa acontece na faixa de 300-350°C (fração de hemicelulose e parte da celulose). Após acontecer a degradação da maior parte da biomassa, os ganhos no RCF acontecem em menor grau, possivelmente devido à maior resistência térmica da lignina.

#### 4.4 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A decomposição térmica durante a pirólise da biomassa e os carvões produzidos foi estudada utilizando as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), que fornecem uma correlação entre a perda de massa do material e a temperatura. A pirólise provoca a degradação térmica dos constituintes da biomassa (lignina, celulose e hemicelulose) e como resultado, as propriedades da biomassa mudam significativamente. Devido à diferença intrínseca nas estruturas químicas da hemicelulose, celulose e lignina, pode-se distinguir a degradação térmica de cada composto (CHEN; KUO, 2010). De acordo com Demirbas e Arin (2002), a degradação térmica acontece seguindo a ordem hemicelulose>celulose>lignina. Nas Figuras 14 a 16 são ilustradas as curvas de TG de todos os materiais estudados.

Figura 14. Análise comparativa das curvas TG da casca de coco e carvões.

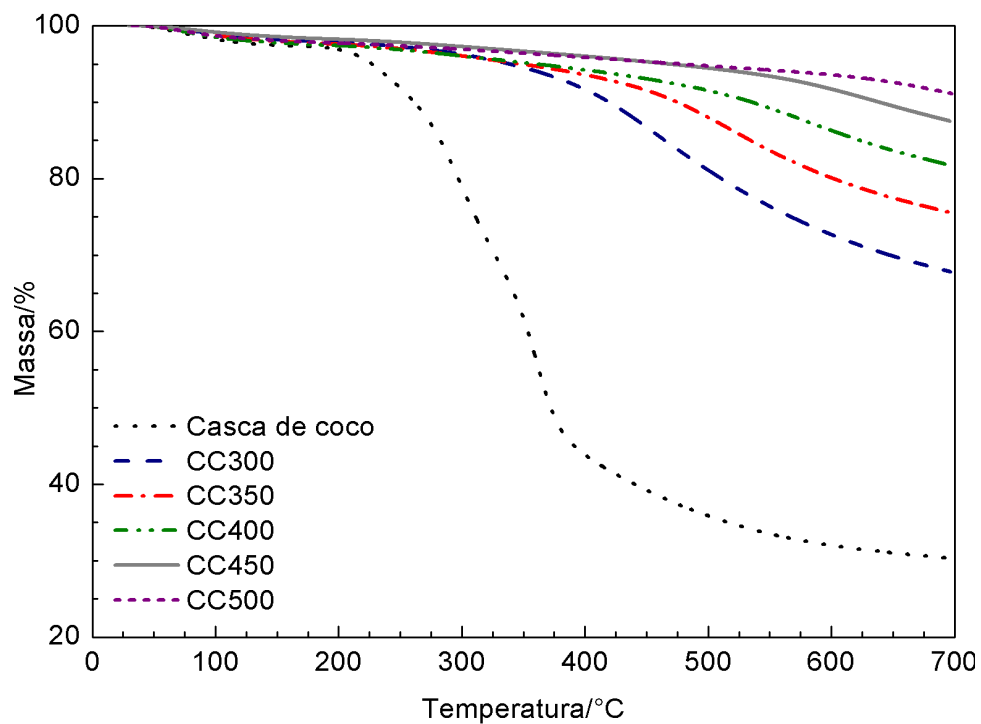


Figura 15. Análise comparativa das curvas TG do sabugo de milho e os carvões.

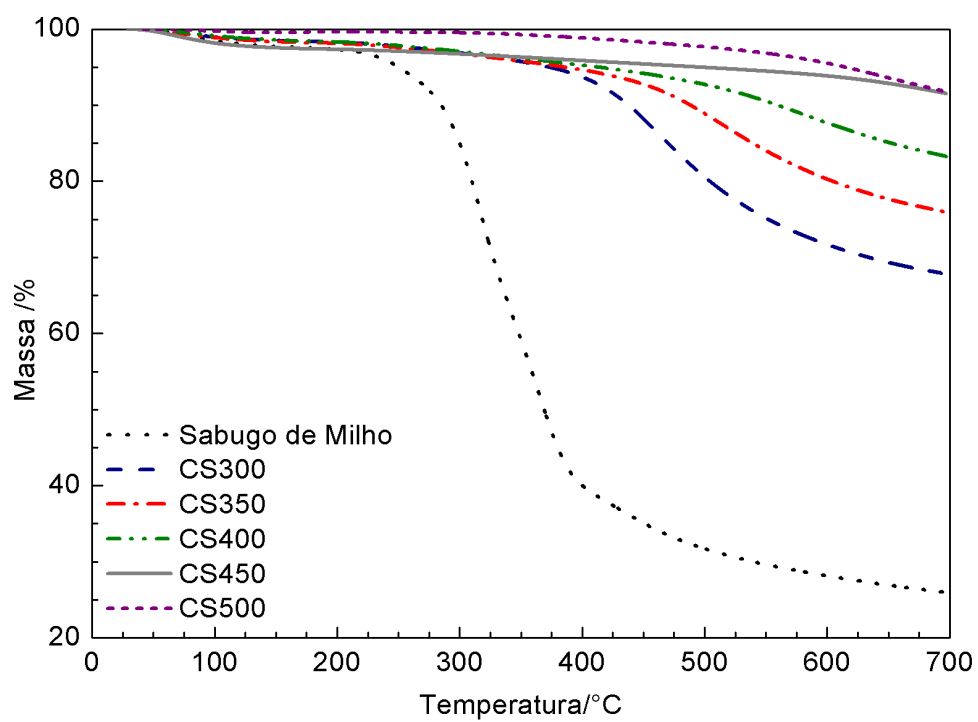
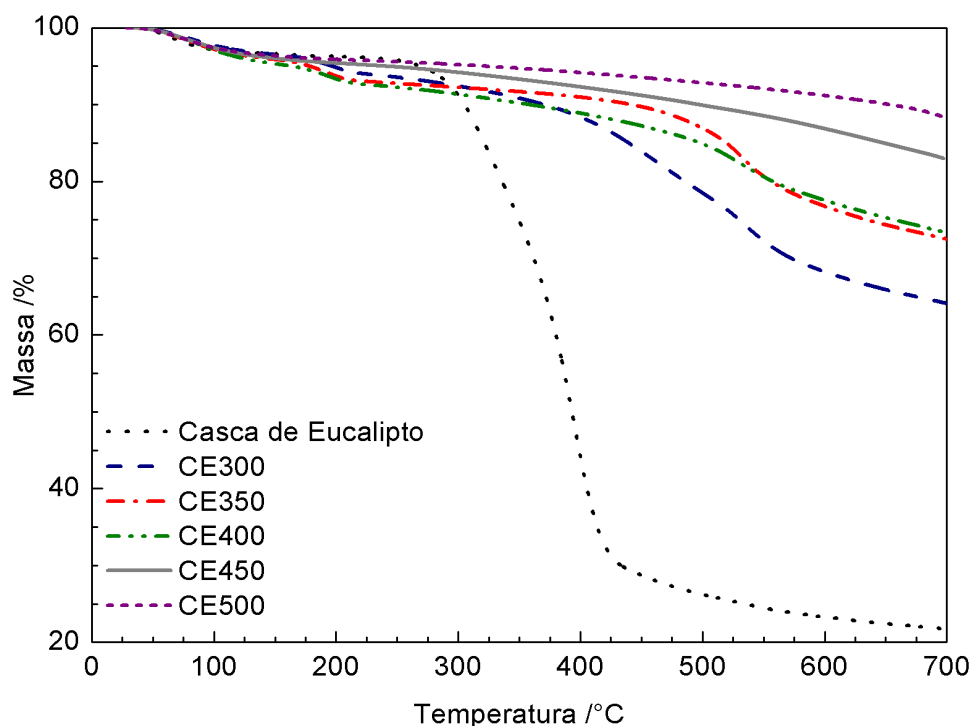


Figura 16. Análise comparativa das curvas TG da casca de eucalipto e os carvões.



Segundo Yang et al., (2007), a hemicelulose se descompõe na faixa de 220 a 315°C, assim esse constituinte possivelmente se degradou completamente durante a pirólise da biomassa, pois, a menor temperatura usada durante o processo foi de 300°C. Comparando as curvas de termogravimetria, verificou-se que quanto maior a temperatura de produção do carvão vegetal, menor é a porcentagem de perda de massa em atmosfera inerte a 700°C, devido à degradação progressiva dos constituintes termicamente menos estáveis como a hemicelulose durante a pirólise (DEMIRBAS, 2007), ou seja, observou-se que o processo de pirólise melhorou a estabilidade térmica dos carvões. Portanto, as diferenças na estabilidade dos tipos de carvão vegetal produzidos podem ser devido à diferença na sua produção (temperaturas diferentes) e consequente composição química. O mesmo padrão foi observado por Santos et al., (2016), ao estudar bio-carvão obtido a partir da pirólise de pellets de pinho em atmosfera de nitrogênio.

Utilizando a termogravimetria derivada podem ser observadas as temperaturas onde aconteceram as principais perdas de massa e as taxas de degradação máxima nos materiais estudados. Nas Figuras 17 a 19 são ilustradas as curvas de DTG de todos os materiais estudados. A perda de massa inicial em torno de 100 °C foi devido à evaporação da água que não se removeu durante a secagem (GUIMARÃES et al., 2009), consequentemente não foi incluída nas etapas de degradação. As Tabelas 10 e 11 apresentam as temperaturas onde

acontece a máxima perda de massa ( $T_{Pico\ max}$ ), após a perda de água, para as biomassas e os carvões preparados a diferentes temperaturas e o resíduo obtido a 700 °C.

Tabela 10. Dados obtidos das curvas TG / DTG das amostras de biomassa.

		Material		
		Casca de coco	Sabugo de milho	Casca de eucalipto
1° etapa	$T_{Pico\ max}$	297	316	319
	DTG (%/°C)	7,0	11,5	6,6
2° etapa	$T_{Pico\ max}$	360	365	395
	DTG (%/°C)	11,7	10,1	16,9
3° etapa	$T_{Pico\ max}$	*	439	541
	DTG (%/°C)	*	1,8	0,7
Resíduo (%)		30,4	26,4	21,9

\*Não detectado

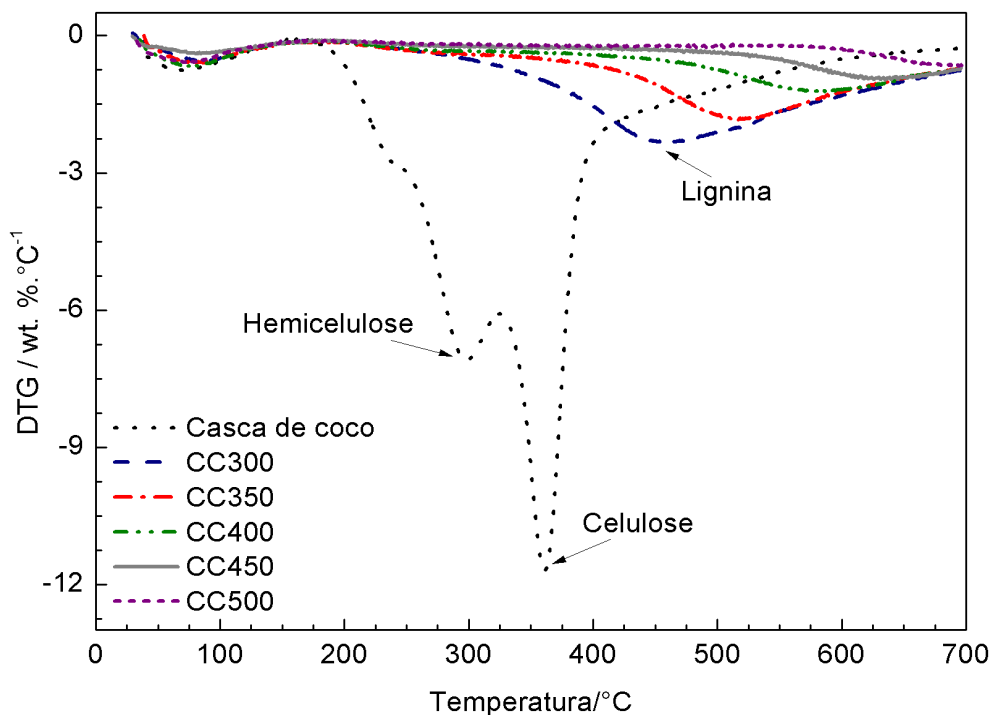
Tabela 11. Dados obtidos das curvas TG / DTG das amostras de carvão vegetal

		Material				
		CC300	CC350	CC400	CC450	CC500
1° etapa	$T_{Pico\ max}$	454	513	587	634	674
	DTG (%/°C)	2,5	1,8	1,2	0,9	0,7
	Resíduo (%)	68,2	75,8	82,1	87,9	91,2
		CS300	CS350	CS400	CS450	CS500
1° etapa	$T_{Pico\ max}$	464	516	582	644	688
	DTG (%/°C)	3,2	2,1	1,2	0,8	0,6
	Resíduo (%)	67,9	75,9	83,3	91,6	91,6
		CE300	CE350	CE400	CE450	CE500
1° etapa	$T_{Pico\ max}$	457	532	530	642	*
	DTG (%/°C)	2,2	3,3	1,9	0,8	*
2° etapa	$T_{Pico\ max}$	533	*	*	*	*
	DTG (%/°C)	2,9	*	*	*	*
	Resíduo (%)	64,1	72,4	73,4	82,7	88,2

\*Não detectado



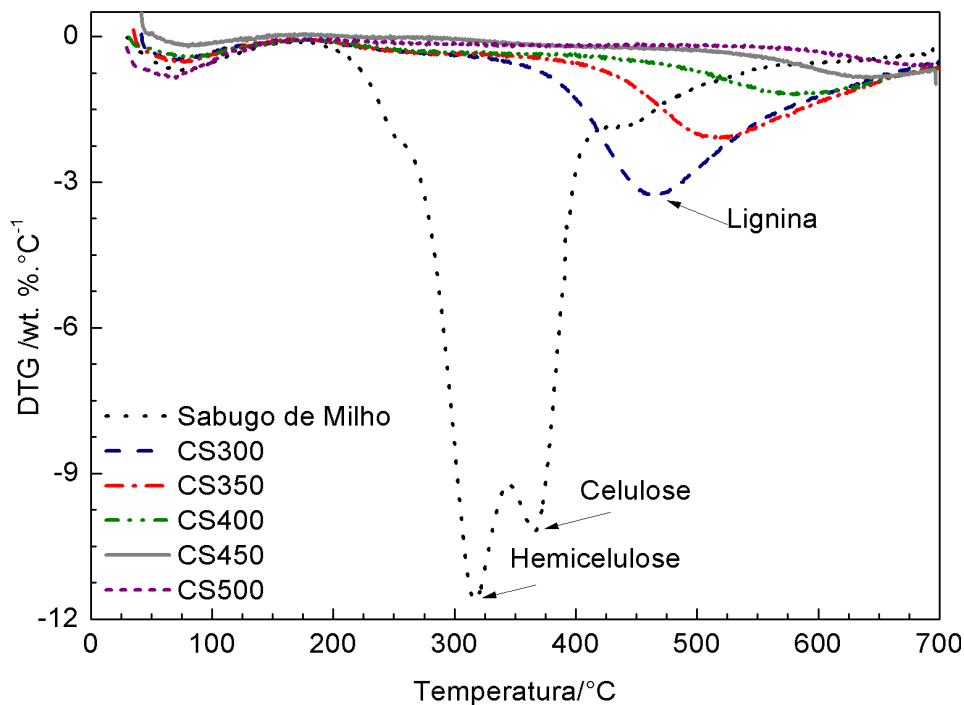
Figura 17. Análise comparativa das curvas DTG da casca de coco e carvões.



Na Figura 17, observou-se que a decomposição térmica da casca de coco aconteceu em duas etapas. A primeira perda de massa com uma degradação máxima em 297 °C pode ser devido à degradação da hemicelulose. Outra etapa foi observada com uma taxa de perda de massa máxima (11,7 %/°C) em 360 °C, possivelmente à degradação da celulose (CHEN; KUO, 2010; DEMIRBAS; ARIN, 2002; RAMIAH, 2007).

Vale notar que entre os tipos de biomassa só a casca de coco apresentou decomposição térmica em duas etapas, não mostrando o pico característico da degradação da lignina (após o pico duplo). Assim, supõe-se que esse composto degradou junto com os outros constituintes. Segundo Yang et al., (2007), a lignina degrada em uma ampla faixa de temperatura (160 a 900 °C), e o pico se sobrepõe ao da celulose. Ao final da corrida o material atingiu aproximadamente 30,4% de resíduos (carbono).

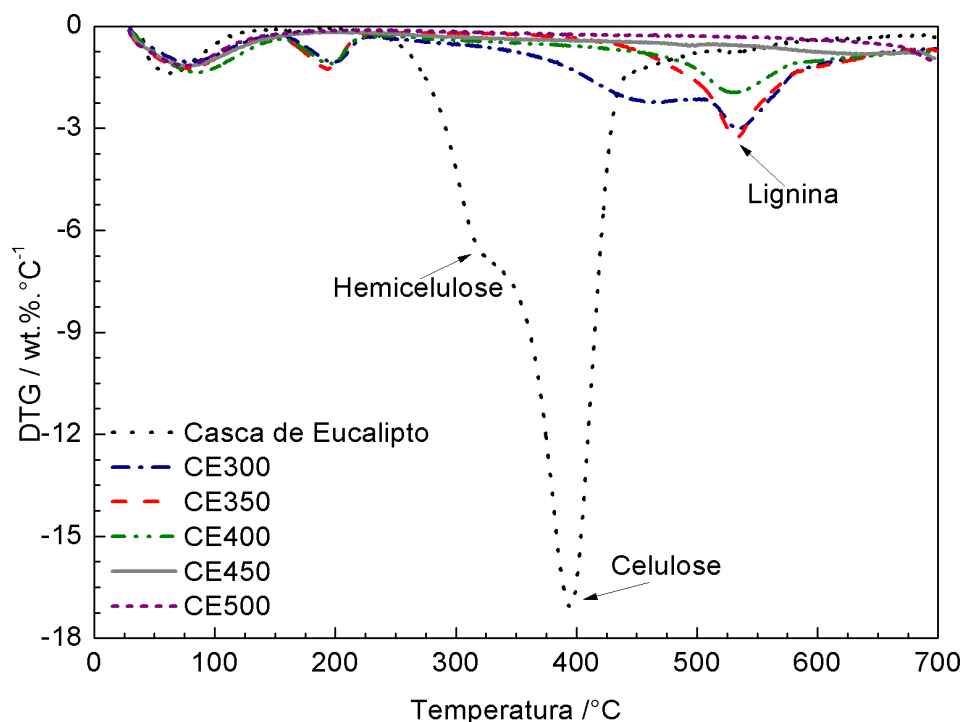
Figura 18. Análise comparativa das curvas DTG do sabugo de milho e os carvões.



Na Figura 18 observou-se que o sabugo de milho teve a maior degradação na primeira fase, corroborando com os dados da composição química do material. Isto pode ser explicado devido ao material apresentar 43,04 % de hemicelulose, ou seja, quase a metade da composição do material degradou na temperatura de 316 °C. Outras duas etapas foram observadas com uma taxa de perda de massa máxima de 10,1 e 1,8 %/°C em 365 e 439 °C respectivamente, possivelmente à degradação da celulose e parte da lignina. Após o pico duplo com a degradação gradual da lignina é formando um sólido residual rico em carbono, até atingir aproximadamente 26,4% em massa do material original em 700 °C.

A distribuição de pico duplo na curva de DTG da casca de coco e o sabugo de milho descreve a degradação de constituintes diferentes da biomassa. Essa distribuição desapareceu nas curvas de DTG dos carvões devido à degradação prévia de alguns constituintes da biomassa durante a pirólise. Observou-se que o pico de degradação máxima apresentado pelos carvões se tornou mais definido e foi deslocado a direita na medida em que a temperatura de pirólise aumentou. Esse comportamento foi observado nos carvões de casca de coco e sabugo de milho. Supõe-se que a temperatura média de pirólise utilizada (400°C) foi suficiente para degradar completamente a hemicelulose e celulose da casca de coco e do sabugo de milho, tornando o produto final (carvão vegetal) menos reativo ou termicamente mais resistente que o material *in natura*.

Figura 19. Análise comparativa das curvas DTG da casca de eucalipto e os carvões.



Na Figura 19 observou-se que a casca de eucalipto não apresentou uma distribuição de pico duplo definida, o pico da celulose sobrepõe o pico da hemicelulose. Isto também poderia estar relacionado com o baixo teor de hemicelulose apresentado pelo material (o menor de todos os materiais). A maior perda de massa aconteceu com uma taxa de perda de massa máxima de 16,9 %/°C em 395 °C, atribuída à degradação da celulose e parte da lignina. Uma leve perda de massas com uma taxa máxima de 0,7 %/°C aconteceu em 541 °C. A degradação da casca de eucalipto após o pico duplo indica a degradação gradual da lignina até atingir um resíduo sólido do material de aproximadamente 21,9% em 700°C.

Ao contrário dos dois materiais anteriores, na termogravimetria derivada dos carvões de casca de eucalipto (Figura 19), foi observado que no CE300 e CE400, além da evaporação de água em 100 °C, aconteceu outra perda de massa aproximadamente em 197 °C, que pode ser devido a um processo de desidratação que envolve a separação de um grupo hidroxila de um hidrogênio para formar água (RAMIAH, 1970). Nas curvas de DTG dos carvões, observou-se que para CE300 o pico de degradação da hemicelulose desapareceu e o pico da celulose diminuiu drasticamente, indicando que foram degradadas a hemicelulose e parte da celulose durante a pirólise.

Quando a temperatura de pirólise aumentou de 300 para 400 °C, o pico da celulose desapareceu nos carvões de casca de eucalipto o qual indica que a celulose foi também degradada no CE400. Para o CE500 todos os picos quase desaparecem indicando que a temperatura de pirólise utilizada (500°C) foi suficiente para degradar completamente os componentes principais da biomassa como corroborado pelos resultados de FTIR apresentados no item 4.5.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar as mudanças que ocorrem na estrutura química ou transformação de grupos funcionais à medida que a biomassa sofre tratamento térmico. Essas mudanças são, em grande parte, devido à degradação da hemicelulose e celulose na biomassa (IBRAHIM et al., 2013). Nas Figuras 20 a 22 podem ser observados os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) de todos os materiais estudados.

Figura 20. Comparações entre os espectros FTIR da casca de coco e os carvões.

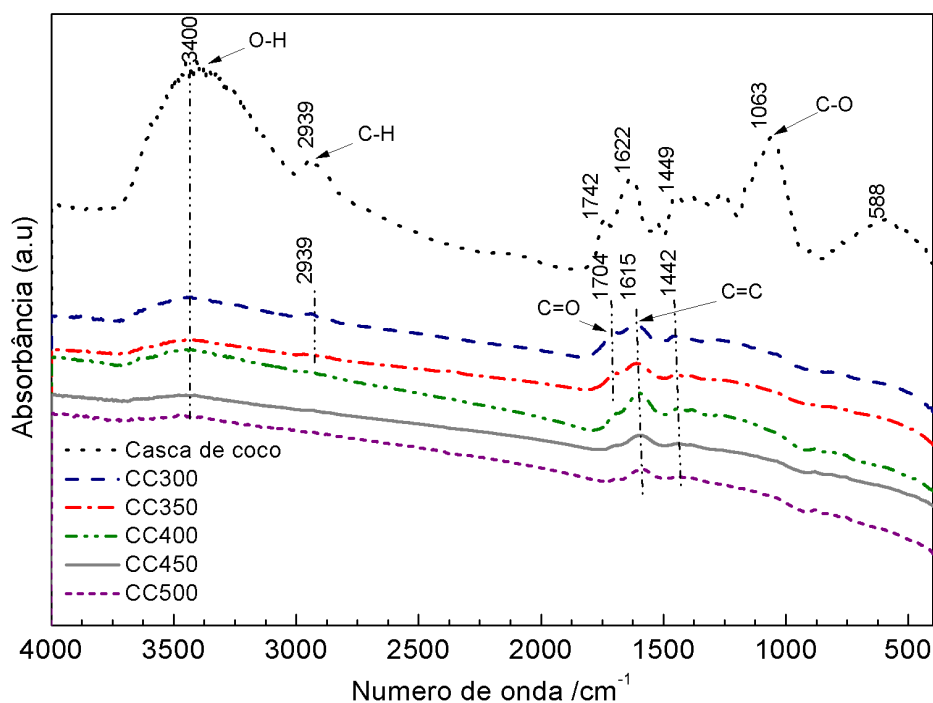


Figura 21. Comparações entre os espectros FTIR do sabugo de milho e os carvões.

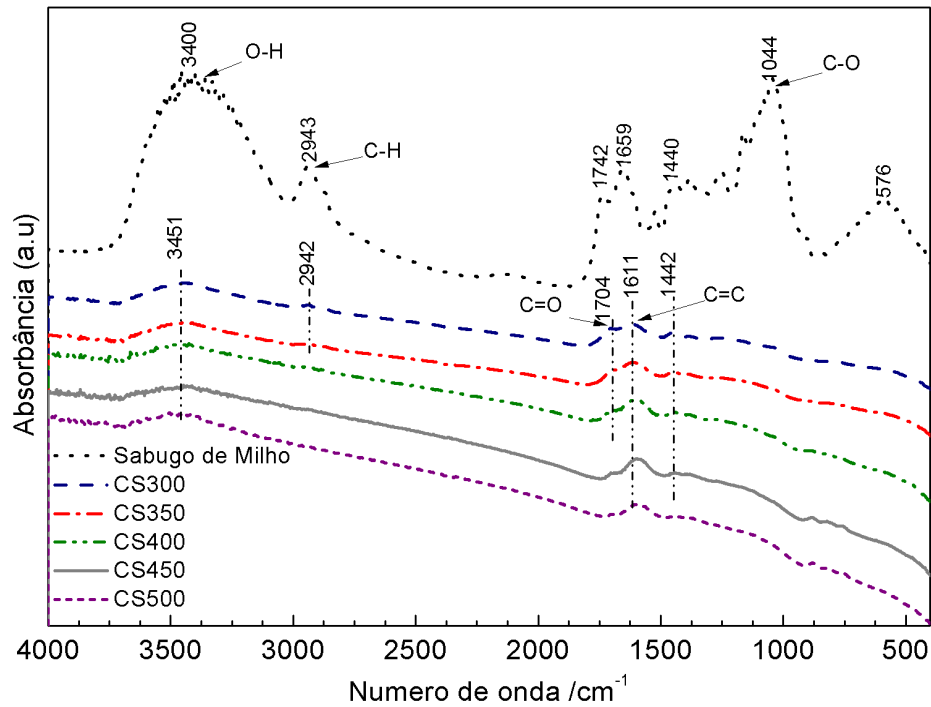
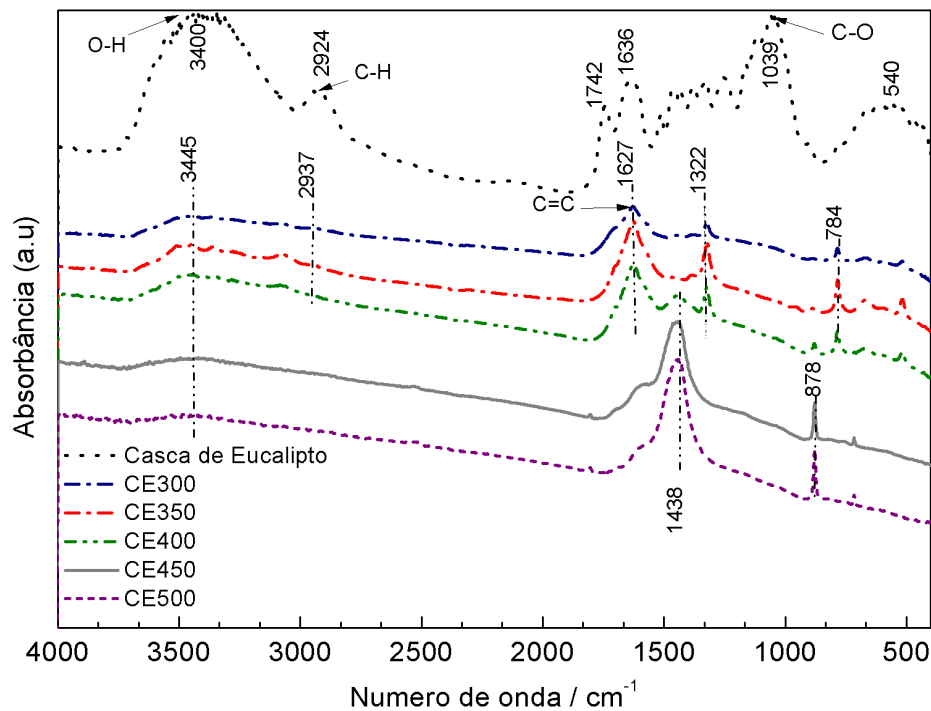


Figura 22. Comparações entre os espectros FTIR da casca de eucalipto e os carvões.



Observou-se que os materiais *in natura* mostraram espectros semelhantes com pequenas variações nos picos. Os principais grupos funcionais e as respectivas regiões de

absorção foram assim identificadas (IBRAHIM et al., 2013; PARK et al., 2012; SEVILLA, et al., 2011):

- deformação axial do grupo O-H ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) associado aos grupos funcionais de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos;
- deformação axial C-H alifático ( $2939\text{ cm}^{-1}$ ,  $2943\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$ );
- estiramento de C=O ( $1742\text{ cm}^{-1}$ );
- estiramento C=C de grupos aromáticos ( $1622\text{ cm}^{-1}$ ,  $1659\text{ cm}^{-1}$ ,  $1636\text{ cm}^{-1}$ );
- estiramento C-O de polissacarídeos (ligação glicosídica ou C-O-C, hidroxila ou C-OH) ( $1063\text{ cm}^{-1}$ ,  $1044\text{ cm}^{-1}$ ,  $1039\text{ cm}^{-1}$ ; cuja intensidade está relacionada à quantidade de celulose).

As análises dos carvões vegetais produzidos com casca de coco e sabugo de milho resultaram em espectros similares entre eles. Nota-se a diminuição do pico O-H, devido à desidratação da biomassa durante a pirólise, além da eliminação dos picos  $2939\text{ cm}^{-1}$ ,  $2943\text{ cm}^{-1}$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento de grupos alifáticos, possivelmente pela perda de voláteis da biomassa durante a pirólise (FANG; SMITH, 2016; YANG et al., 2007). Por outro lado, os espectros das amostras de carvão vegetal mostram uma variação na região entre  $400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , quando comparados com o espectro da biomassa.

O pico de absorbância, em torno de  $1611-1615\text{ cm}^{-1}$ , relativos às vibrações do grupo C=C aromáticos atribuídos à estrutura química da lignina, estão presentes no material original e persistem nos espectros dos carvões de coco e de sabugo de milho e no carvão de eucalipto preparado em até  $400^{\circ}\text{C}$ . Este comportamento pode ser devido a dois fatos isolados ou em conjunto: 1) manutenção da estrutura da lignina nestas condições de pirólise ou, 2) à formação de produtos de pirólise com anéis aromáticos em sua estrutura (DERKACHEVA; SUKHOV, 2008; FANG; SMITH, 2016; YANG et al., 2007)

É importante destacar o comportamento diferenciado do carvão de eucalipto (Figura 22). A banda em  $1627\text{ cm}^{-1}$  associada à estrutura da lignina, que persiste em até  $400^{\circ}\text{C}$ , tem diminuição acentuada e progressiva a maiores temperaturas, ao mesmo tempo em que ocorre o aumento da banda em  $1438\text{ cm}^{-1}$ . Outro destaque é relativo à banda em  $878\text{ cm}^{-1}$ , que tem intensidade progressiva em função da temperatura, aparecendo praticamente como ruído até

350°C e se consolidando como uma das bandas principais a partir de 450°C. Estes resultados apontam para a formação de um produto exclusivo obtido da pirólise deste material.

O aumento das bandas em 1438 e 878  $\text{cm}^{-1}$  associadas as vibrações de grupos aromáticos pode estar relacionado com poluentes residuais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que são gerados durante a pirólise da biomassa e permanecem no carvão vegetal (DUTTA et al. 2017; KEILUWEIT et al. 2012; ROUT et al. 2016). No desenvolvimento de carvão vegetal o aumento da temperatura de pirólise aumenta a aromaticidade devido eliminação de grupos alifáticos mais rapidamente do que a perda de aromáticos e à condensação de anéis aromáticos (MAFU et al., 2017). Em particular, os HAPs formados por tratamentos térmicos da biomassa tendem a se concentrar na fração de bio-óleo dos produtos de pirólise (DEMIRBAS, 2000; YU et al., 2007; ZENG et al., 2011), porém, estes compostos podem ficar presos ou depositados dentro dos poros do carvão vegetal durante o processo de resfriamento (BUSS et al., 2015).





## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados pode-se concluir que a casca de coco, sabugo de milho e casca de eucalipto podem ser utilizados na produção de carvão vegetal. Os resultados mostraram que os carvões produzidos apresentaram características adequadas para uso residencial, com exceção de CE300 e CE350 que apresentaram teor de voláteis acima do limite. Assim, as biomassas estudadas podem ser uma fonte de matéria-prima alternativa à madeira na produção de carvão vegetal.

Observou-se que o teor de carbono fixo aumentou com a temperatura de pirólise, mas o RG diminuiu. Esse comportamento permitiu classificar o tipo de carvão produzido dependendo das condições operacionais do processo de pirólise. Para aplicação residencial, temperaturas de 300 a 350°C são suficientes para produzir carvão vegetal com RG superiores a 34%. A produção de carvão vegetal de uso industrial (metalúrgico) precisará de temperaturas superiores a 500°C dependendo do tipo de biomassa, porém a produção deste tipo de carvão tem aproveitamentos baixos da matéria-prima ou RG inferiores a 30%.

Os resultados de TG e FTIR permitiram verificar que a estabilidade térmica dos carvões produzidos aumentou com a temperatura devido à degradação progressiva de constituintes da biomassa durante a pirólise. A manutenção dos picos de absorbância relativos às vibrações do grupo C=C aromáticos nos carvões produzidos deveu-se a manutenção da estrutura da lignina nas condições de pirólise ou à formação de produtos de pirólise com anéis aromáticos em sua estrutura.

Outros estudos deverão ser realizados para verificar a possibilidade de produção e aplicação do carvão vegetal a partir de biomassa como redutor na produção de ferro-gusa.

## REFERÊNCIAS

ALVES, S. S.; FIGUEIREDO, J. Fuel gas from a wood waste carbonization reactor. Fuel, v. 65, n. 12, p. 1709-1713. Dec. 1986.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E1705-15: Standard Terminology Relating to Biotechnology, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1102-13: Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1103-85: Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1985.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1106-13: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1110-13: Standard Test Methods for Water Solubility of Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- D1762-13: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E1690-16: Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E1705-15: Standard Terminology Relating to Biotechnology, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E711-04: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E871-13: Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- E872-13: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ANTAL JR, M. J. Biomass pyrolysis: a review of the literature part 1—carbohydrate pyrolysis. In: Böer, K. W.; Duffie, J. A. Advances in solar energy: An Annual Review of Research and Development, Vol 1. New York: Springer 1983. Cap 3. p. 61-111.

ANTAL, M. J. et al. High-yield biomass charcoal. Energy & Fuels, v. 10, n. 3, p. 652-658, Sept/Jan. 1996.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, Mar. 2003.

- BASSILAKIS, R. et al. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. Fuel, v. 80, n. 12, p. 1765-1786, Oct. 2001.
- BERNABÉ, G. A., et al. Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process. Journal of thermal analysis and calorimetry, v. 111, n. 1, p. 589-595. Jun. 2013.
- BRITO, J. O. Carvão vegetal no Brasil: questões econômicas e ambientais. Estudos Avançados, v. 4, n. 9, p. 221-227, May/Aug.1990.
- BRITO, J. O., et al. Avaliação das características dos resíduos de exploração florestal do eucalipto para fins energéticos. IPEF, Circular Técnica N° 62. 1979.
- BROWN, R. C. Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power. In: Brown, R. C. Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power. First Edition. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd. 2011. Cap 1, p. 1-12.
- BUSS, W. et al. Inherent organic compounds in biochar—their content, composition and potential toxic effects. Journal of environmental management, v. 156, p. 150-157. June 2015.
- CAMPOS, A. C. M. Carvão de Eucalyptus: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2018. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2008.
- CASSOL, H. L. G., et al. Redução de emissões de CO<sub>2</sub> pela produção de biocombustíveis a partir de óleo de dendê na Amazônia brasileira. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 46, n. 1, p. 135 - 144, jan.-mar. 2016.
- CHEN, W. H.; KUO, P. C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. Energy, v. 35, n. 6, p. 2580-2586. Jun. 2010.
- COLLARES, D.; PAULA, S. Propostas para o aproveitamento do potencial energético da casca do coco-verde. Informativo da Embrapa – Agroenergetico, N° 63, Jun. 2015.
- CÔTÉ, W. A. Chemical composition of wood. In. KOLLMAN, F. F. P.; CÔTÉ, W. A. Principles of wood science and technology: solid wood. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1968. Cap 2. p. 55-78.
- DA RÓZ, A. L., et al. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 19, n 8, p. 810–814, julho 2015.
- DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. Fuel, v. 76, n. 5. p. 431-434. Apr. 1997.
- DEMIRBAŞ, A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. Energy Conversion and Management, v. 42, n. 10, p. 1229-1238. July 2001.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in energy and combustion science, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004.

DEMIRBAS, A. Effect of temperature on pyrolysis products from biomass. Energy Sources, Part A, v. 29, n. 4, p. 329-336. Oct. 2007.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An Overview of Biomass Pyrolysis, Energy Sources, v. 24, n. 5, p. 471-482, May/July. 2002.

DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. Energy conversion and management, v. 41, n 6, p. 633-646. April 2000.

DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. Macromolecular Symposia. v. 265, n. 1, pp. 61-68. May. 2008.

DIAS JÚNIOR, A. F.; BRITO, J. O.; ANDRADE, C. R. GRANULOMETRIC INFLUENCE ON THE COMBUSTION OF CHARCOAL FOR BARBECUE. Revista Árvore v. 39, n. 6. p. 1127-1133, Nov./Dec. 2015.

DORRESTIJN, E., et al. The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 54, n. 1, p. 153-192. Mar. 2000.

DUBOC, E, et al. Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no Cerrado. Embrapa Cerrados. 37p. dez. 2017.

DUTTA, T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review. Gcb Bioenergy, v. 9, n. 6, p. 990-1004. April 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA-EPE. Balanco Energético Nacional 2016: Ano base 2015. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: < <https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA-EPE. Caracterização do uso da Energia no Setor Siderúrgico Brasileiro. Série estudos de energia, Nota Técnica 02/09. Abr. 2009. Disponível em: < <https://goo.gl/jNRGsp>>. Acesso em: 08 ago. 2017

ERTAS, M. et al. Enzymatic hydrolysis of autohydrolyzed wheat straw followed by refining to produce fermentable sugars. Bioresource technology, v. 152, p. 259-266, Jun. 2014.

FAGBEMI, L. et al. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. Applied energy, v. 69, n.4, p. 293-306, Aug. 2001.

FANG, Z. et al. Production of Biofuels and Chemicals with microwave. Vol. 3. Springer. 2015. 280p.

FANG, Z.; SMITH JR, R. L. Production of biofuels and chemicals from lignin. Vol. 6. Springer, June 2016, 442p.

FLAUZINO N. W. P. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - soy hulls. Industrial Crops and Products, v.42, p.480-488. Mar. 2013.

FLOCH, LE A. et al. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. Carbohydrate research, v. 417, p. 94-102. Nov. 2015.

FONTES, P. J. P. Auto-suficiência Energética em Serraria de Pinus e Aproveitamento dos Resíduos. 1994. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias). UFPR; Curitiba, 1994.

GAO, X; WU, H. Biochar as a fuel: 4. Emission behavior and characteristics of PM1 and PM10 from the combustion of pulverized biochar in a drop-tube furnace. Energy & Fuels, v. 25, n 6, p. 2702-2710. May 2011.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. Estudos avançados, v. 21, n. 59, p. 7-20, Nov. 2007.

GONÇALVES F. A. et al. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies. Fuel, v. 131, p. 66–76. Sept. 2014;

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. Industrial Crops and Products, v. 30, n. 3, p. 407-415. Nov. 2009.

HANSTED, A. L. S. et al. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. Fuel, v. 184, p. 180-184. Nov. 2016.

HON, D. N.-S. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, Marcel Dekker, New York, 1996. 370p.

IBRAHIM, R. H. H, et al. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 103, p. 21-30. Sep. 2013.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES-IBÁ. Da garantia de suprimento de matéria-prima para todos os usos da madeira – atuais de potenciais – a uma nova economia de baixo carbono, a solução passa pelas florestas plantadas. Relatório 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/frrRkh>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA- IBGE. Levantamento Sistemático da produção Agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil. Rio de Janeiro, v. 30 n.5, maio 2017. Disponível em: <<https://goo.gl/ZpEBih>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

KEILUWEIT, M, et al. Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. Environmental science & technology, v. 46, n 17, p. 9333-9341. July 2012.

KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego, California: Academic press. 1998. 669p.

- KLEMM, D., et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 22, p. 3358-3393. Apr. 2005
- KOOPMANS, A.; KOPPEJAN, J. Agricultural and forest residues-generation, utilization and availability. Paper presented at the regional consultation on modern applications of biomass energy, v. 6, n. 10. Jan. 1997.
- LEHMANN, J. et al. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review. Mitigation and adaptation strategies for global change, v. 11, n. 2, p. 395-419. Mar. 2006.
- LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. Fuel processing technology, v. 87, n. 6, p. 487-495, June 2006.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. Methods in lignin chemistry, Springer series in wood science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992. 594p.
- LIU, Q. et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 82, n. 1, p. 170-177. May. 2008.
- LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. Fuel, v. 158, p. 159-165. Oct. 2015.
- MAFU, L. D., et al. Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis. Bioresource technology, v. 243, p. 941-948. July 2017.
- MANZATO, L., et al. New approach for extraction of cellulose from tucumã's endocarp and its structural characterization. Journal of Molecular Structure, v. 1143, p. 229-234. Sept. 2017.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource technology, v. 83, n.1, p. 37-46. May. 2002.
- MOREIRA, F. K. V. Desenvolvimento de nanocomósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. 2010. 213p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.
- MUYLAERT, M. S., et al. The charcoal's production in Brazil—process efficiency and environmental effects. Renewable Energy, v. 16, n. 1-4, p. 1037-1040, Jan.-Feb. 1999.
- OKIMORI, Y. et al. Potential of CO<sub>2</sub> emission reductions by carbonizing biomass waste from industrial tree plantation in south Sumatra, Indonesia. Mitigation and adaptation strategies for global change, v. 8, n. 3, p. 261-280. Sept. 2003.
- PARK, S. W. et al. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: evaluation of fuel characteristics of the products. Energy, v. 45, n.1, p. 676-685. Sept. 2012.
- PORTUGAL-PEREIRA, J., et al. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. Biomass and Bioenergy, v. 81, p. 521-533, Oct. 2015.

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

RAMIAH, M. V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. Journal of Applied Polymer Science, v. 14, n. 5, p. 1323-1337. May. 1970.

ROSA, M. F. et al. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. Embrapa Agroindústria Tropical, Comunicado Técnico N° 54, p.1-6. Maio 2001.

ROUT, T. et al. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 3, p. 3696-3705. Sept. 2016.

ROUSSET, P., et al. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. Fuel processing technology, v. 92, n. 10, p. 1890-1897, Oct. 2011

RUEDA, C. V., et al. Charcoal production in the Argentine Dry Chaco: Where, how and who?. Energy for Sustainable Development, v. 27, p. 46-53, Aug. 2015.

SANTOS, L. B. et al. Energy evaluation of biochar obtained from the pyrolysis of pine pellets. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 126, n.3, p. 1879-1887. Dec. 2016.

SEVILLA, M. et al. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sub>2</sub>: chemical and structural properties of the carbonized products. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 7, p. 3152-3159. July 2011.

SIMIONI, F. S. et al. Evolução e concentração da produção de lenha e carvão vegetal da silvicultura no brasil. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 27, n. 2, p. 731-742, abr.-jun., 2017.

SINGH, R. et al. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 32, p. 713-728. Apr. 2014.

SPINACE, M. A. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. Carbohydrate Polymers, v. 77, n. 1, p. 47-53. May. 2009.

STEINER, C. et al. Corte e carbonização como uma alternativa ao corte e queima: estudos na Amazônia. Embrapa. Disponível em: < <https://goo.gl/FuJrj> >. Acesso em: 09 fev. 2018.

STREZOV, V.; EVANS, T. J. Biomass processing technologies. Broken Sound Parkway: CRC Press Taylor & Francis Group. 2015. 394p.

SZCZERBOWSKI, D. et al. Sugarcane biomass for biorefineries: comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. Carbohydrate polymers, v. 114, p. 95-101. Dec. 2014.

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

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY- T250: Acid-Soluble Lignin in Wood and Pulp, TAPPI Test Method, 1996.

TEIXEIRA, C. M. et al. Caracterização Química de Resíduos de Eucalyptus sp. de Floresta de Curta Rotação para a Produção de Bioenergia. Revista Virtual de Química, v. 8, n. 5. p. 1693-1701, Set. 2016.

TOLMASQUIM, M. T. Energia Renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica. Empresa de Pesquisa Energética-EPE: Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/RZrX78>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

TOLMASQUIM, M. T. Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. Empresa de Pesquisa Energética-EPE: Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/RX5nvx>>. Acesso em: 08 ago. 2017.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. Journal of analytical and applied pyrolysis v. 76, n. 1-2, p. 230-237, June 2006.

UHLIG, A. Lenha e carvão vegetal no Brasil: balanço oferta-demanda e métodos para a estimação do consumo. 2008. 156 f. Tese (Doutorado em Energia) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

VITAL, M. H. F.; PINTO, M. A. C. Condições para a sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, v.30, p. 237-297, set. 2009.

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

WANNAPEERA, J. et al. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, n.1, p. 99-105. Sept. 2011.

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

YU, F. et al. Physical and chemical properties of bio-oils from microwave pyrolysis of corn stover. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 137, n 1-12, p. 957-970. April 2007.

ZENG, L. et al. Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. Carbohydrate polymers, v. 83, n 4, p. 1553-1557. Feb. 2011.