

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
“PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS”

DIEGO ALEIXO DA SILVA

A interdependência linear do poder calorífico superior em função da
análise imediata em materiais lignocelulósicos

Sorocaba
2019

DIEGO ALEIXO DA SILVA

**A INTERDEPENDÊNCIA LINEAR DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR EM
FUNÇÃO DA ANÁLISE IMEDIATA EM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e uso de recursos renováveis, para obtenção do título de mestre em Planejamento e uso de recursos renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Fabio Minoru Yamaji
Co-orientação: Franciane Andrade de Pádua

Sorocaba
2019

Silva, Diego Aleixo da

A interdependência linear do poder calorífico superior em função da análise imediata em materiais lignocelulósicos / Diego Aleixo da Silva. -- 2019.

119 f. : 30 cm.

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

Orientador: Fábio Minoru Yamaji

Banca examinadora: Luciano Donizeti Varanda, Carlos Roberto Sette Junior

Bibliografia

1. Biomassa e bioenergia. 2. Análise imediata. 3. Poder Calorífico Superior. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

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

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

DIEGO ALEIXO DA SILVA

**A INTERDEPENDÊNCIA LINEAR ENTRE O PODER
CALORÍFICO SUPERIOR E A ANÁLISE IMEDIATA**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de
mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.
Universidade Federal de São Carlos.
Sorocaba, 01 de março de 2019.**

Orientador:



Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
Presidente da banca examinadora – UFSCar Sorocaba

Examinadores:



Dr. Luciano Donizeti Varanda
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar Sorocaba

Certifico que a sessão de defesa foi realizada com a participação à distância do Dr. Carlos Roberto Sette Junior (Universidade Federal de Goiás) e, depois das arguições e deliberações realizadas, o participante à distância está de acordo com o conteúdo do parecer da comissão examinadora redigido no relatório de Defesa de Dissertação de Diego Aleixo da Silva.



Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
Presidente da banca examinadora

Dedicatória

A Deus, aos meus pais Hélio e Célia pelo amor e incentivo em todas as etapas da minha vida. Ao meu namorado Ivan pelo suporte nos momentos de maior turbulência durante o mestrado. E ao meu orientador pela amizade, paciência e confiança que me depositou.

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda força, oportunidade e fé que tem me dados para vencer os desafios;

As meus pais, Hélio e Celia, aos meus irmãos Dayanne e Lazaro pelos momentos em família. E ao meu cunhado Alex e sobrinhos Bryan e Brenda;

Ao meu namorado e companheiro Ivan pelo apoio, carinho e incentivo que tem me dado durante este projeto;

Ao meu orientador Fábio Yamaji pela oportunidade deste Mestrado, por toda a orientação e confiança em mim depositada;

A minha coorientadora Franciane Andrade de Pádua pela atenção, amizade, disponibilidade e suporte que foram oferecidos;

Aos meus amigos e companheiros do Grupo de Pesquisa Biomassas e Bioenergia; Ana Larissa, Elias Ricardo, Erick Cruz, Gabriela Tami, Gabriela Belini, Isaí Euan, Letícia, Luciano, Luís Ricardo, João Otávio, João Lúcio e demais. Agradeço a amizade de todos, os conselhos e a colaboração em artigos e demais trabalhos;

Em especial as amigas Gabriela Tami e Ana Larissa. A primeira pela ideia e a crença na escolha do projeto, indiretamente foi uma coorientadora deste trabalho. A segunda pelo suporte material, afinal mais da metade do trabalho foi redigido em seu antigo computador, que foi a mim presenteado. A ambas pela nossa história desde 2009, quando iniciávamos o curso de Engenharia Florestal na UFSCar;

Aos alunos de iniciação científica Rayanne, Gabriel, Natália e Carol pela ajuda. Em especial ao estagiário Frederico (UEG), que foi fundamental na execução das últimas análises e pelos sábios conselhos;

Aos amigos Luiz Philippe, Harvey, Andrés e Thiago Cacuro da antiga república Brasilômbia. Ao qual vivenciamos momentos de aprendizado e descontrações;

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos (GPML);

A secretária do PPGPUR Luciana pelo suporte oferecido nestes dois anos;

A Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação de Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis;

A CAPES pela bolsa concedida;

A todos que de alguma maneira contribuíram na realização deste projeto.

RESUMO

As características químicas dos resíduos lignocelulósicos influenciam diretamente na qualidade de um biocombustível. O poder calorífico superior (PCS) e a análise imediata (teores de materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (TCF) e teor de cinzas (TC)) oferecem informações importantes da biomassa destinada a queima. Em trabalhos literários é comum os autores criarem modelos de PCS em função da análise imediata. Entretanto, a correlação linear dessas variáveis não está bem demonstrada. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi analisar a correlação do PCS em função das variáveis da análise imediata de diferentes biomassas lignocelulósicas. O trabalho foi dividido em capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a biomassa, a caracterização para fins energéticos, normatizações, correlações entre PCS e a análise imediata. No Capítulo 2 foram testadas se há diferença entre o uso de diferentes normas de TMV. No Capítulo 3 foi criado um banco de dados para diferentes biomassas pirolisadas. Foram analisadas as correlações bivariadas entre o PCS e as variáveis da análise imediata. Como sub-objetivos deste capítulo foram pirolisadas biomassas residuais de *Eucalyptus urograndis* em diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400, 500 e 600 ° C). Também foram pirolisados 10 materiais lignocelulósicos diferentes a 300 ° C, por duas horas. No primeiro sub-objetivo foi testada a influência da temperatura nas características energéticas de um mesmo material (PCS, TCF, TMV, TC e Tempo de Degradação Térmica (TDT)) e no segundo a influência de diferentes matérias nas características energéticas. No Capítulo 4 foi criado um banco de dados para biomassas “in natura”. Foram analisadas as correlações bivariadas entre o PCS e as variáveis da análise imediata. Com sub-objetivos deste capítulo foram coletadas 10 biomassas “in natura” e testados a precisão de seis modelos de PCS disponíveis na literatura. Foram analisadas características energéticas, além da densidade a granel (DG) e o pico de degradação térmica (PDT). Foram analisadas as influências destes parâmetros através de uma matriz de correlação linear. No Capítulo 5 foi apresentado uma conclusão geral. Os resultados mostraram que se deve tomar cuidado ao comparar normas de TMV, pois quatro normas diferentes resultaram em valores com médias diferentes para um mesmo material. Somente duas normas apresentaram valores iguais a 5% de significância. Os dados da literatura mostraram haver uma correlação linear populacional entre o PCS e o TCF para diferentes biomassas pirolisadas, entretanto não há correlação entre o PCS e o TMV. O

uso de temperaturas diferentes na pirólise de um mesmo material melhorou as características energéticas do material. Também houve correlação linear positiva do TDT com o PCS e TCF e uma correlação linear negativa com o TMV. Para materiais diferentes o TDT não se correlacionou com nenhuma variável analisada. Somente o TCF e o PCS apresentaram correlação linear positiva ao considerar diferentes biomassas pirolisadas. Os dados da literatura mostraram que não há uma correlação linear entre o PCS e as variáveis da análise imediata. Ainda o TDT não se correlacionou com o TCF e TMV. A análise de diferentes modelos mostrou que muitos modelos de PCS podem produzir erros de predição inviáveis para os dados testados. Conclui-se se que há interdependência linear entre o PCS e as variáveis da análise imediata para diferentes biomassas “in natura”. E há interdependência linear entre o PCS e o TMV para diferentes biomassas pirolisadas sobre as mesmas condições.

Palavras-chave: Bioenergia, carbono fixo, teor de materiais voláteis, teor de cinzas.

ABSTRACT

The chemical characteristics of lignocellulosic residues influence the quality of biofuel. Higher heating value (PCS) and proximate analysis (volatile matter (TMV), fixed carbon (TCF) and ash content (TC)) give information of the biomass for burning. In literary works it is common for authors to create PCS models based on proximate analysis. However, the linear correlation of these variables is not well demonstrated. Thus, the objective of this research was to analyze the correlation of PCS as a function of the variables of the proximate analysis of different lignocellulosic biomasses. The work was divided into chapters. Chapter 1 presents a literature review on biomass, energy characterization, standard, correlations between PCS and proximate analysis. In Chapter 2 was tested whether there is a difference between the use of different TMV standards. In Chapter 3 a database was created for different pyrolysed biomasses. The bivariate correlations between the PCS and the variables of the proximate analysis were analyzed. With sub-objectives of this chapter residual biomass of *Eucalyptus urograndis* pyrolyzed in different temperatures (100, 200, 300, 400, 500 and 600 ° C). Ten different lignocellulosic materials were also pyrolyzed at 300 ° C for two hours. In the first sub-objective, the influence of temperature on the energy characteristics of the same material (PCS, TCF, TMV, TCF and Thermal Degradation Time (DTT)) was tested, and in the second, the influence of different materials on the energy characteristics was tested. In Chapter 4, a database for "in natura" biomass was created. The bivariate correlations between the PCS and the variables of proximate analysis were tested. With sub-objectives of this chapter 10 "in natura" biomass were collected and the accuracy of six PCS models of the literature were tested. Energy characteristics were analyzed in addition to bulk density (DG) and peak thermal degradation (PDT). The influences of these parameters were analyzed through a linear correlation matrix. A general conclusion was given in Chapter 5. The results showed that care should be taken when comparing TMV standards, since four different standards resulted in values with different mean values for the same material. Only two standards presented same values to 5% of significance. The literature data showed a linear population correlation between PCS and TCF for different pyrolysed biomasses, however there is no correlation between PCS and TMV. The use of different temperatures in the pyrolysis of a same material improved the energetic characteristics of the material. There was also a positive linear correlation between DTT and PCS and TCF

and a negative linear correlation with TMV. For different materials DTT did not correlate with any analyzed variable. Only TCF and PCS presented positive linear correlation when considering different pyrolysed biomasses. The literature data showed that there is no linear correlation between the PCS and the variables of the proximate analysis. Still DTT did not correlate with TCF and TMV. The analysis of different models showed that many models of PCS can produce prediction errors for the own data tested. It is concluded that there is linear interdependence between the PCS and the variables of the proximate analysis for different "in natura" biomasses. And there is linear interdependence between PCS and TMV for different pyrolysed biomasses under the same conditions.

Keywords: Bioenergy, fixed carbon, volatiles content, ash content.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01	16
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS E BIOMASSA	18
2.2 BIOMASSAS NO BRASIL	19
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	19
2.4 EFEITO DA PIRÓLISE NA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	25
2.5 ANÁLISE IMEDIATA	26
2.6 PODER CALORÍFICO	35
2.7 CORRELAÇÃO	37
2.8 CORRELAÇÃO ENTRE O PCS E A ANÁLISE IMEDIATA	39
3 CONCLUSÃO	41
4 REFERÊNCIAS	41
CAPÍTULO 02	53
1 INTRODUÇÃO	54
2 MATERIAL E MÉTODOS	56
2.1 Coleta do material vegetal	56
2.2 Determinação do teor de materiais voláteis	56
2.3 Tratamento Estatístico	57
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4 CONCLUSÕES	60
5 REFERÊNCIAS	60
CAPITULO 3	63
1 INTRODUÇÃO	65
2 MATERIAL E MÉTODOS	66
2.1 PROCESSAMENO DE DADOS DA LITERATURA	66
2.2 EFEITO DA PIROLISE NA BIOMASSA	67
2.3 O EFEITO DE MESMAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE EM BIOMASSAS DIFERENTES	67
2.4 VARIÁVEIS DO ESTUDO	68
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.1 PROCESSAMENO DE DADOS DA LITERATURA	71
3.2 EFEITO DA PIRÓLISE EM UMA BIOMASSA RESIDUAL	74

3.3 O EFEITO DE MESMAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE EM BIOMASSAS DIFERENTES	76
4 CONCLUSÃO	78
5 REFERÊNCIAS.....	79
CAPITULO 4	84
1 INTRODUÇÃO	86
MATERIAIS E METODOS	88
2.1 PROCESSAMENO DE DADOS DA LITERATURA.....	88
2.2 PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DAS BIOMASSAS UTILIZADAS.	89
2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	94
3 RESULTADOS	95
3.1 PROCESSAMENO DE DADOS DA LITERATURA.....	95
3.2 PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DAS BIOMASSAS UTILIZADAS	101
3.3 PCS ESTIMADO EM MODELOS DA LITERATURA.....	105
4 CONCLUSÃO	108
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
CAPÍTULO 05	118

CAPÍTULO 01

1 INTRODUÇÃO

A biomassa tem ganhado grande destaque no cenário mundial como importante fonte energética. Principalmente no que diz respeito ao seu caráter alternativo e substitutivo ao uso dos combustíveis fósseis (GOLDEMBERG, 2017; WEC, 2016). Biomassa é todo material orgânico não-fossilizado e biodegradável oriundo de plantas, animais e microrganismos (DEMIRBAS, 2009; EPE, 2017; WEC, 2016).

Dada a natureza heterogênea de biomassas lignocelulósicas, sua composição química influencia diretamente o seu desempenho energético. O maior conhecimento sobre sua composição química das biomassas pode melhorar a eficiência energética de diferentes materiais (GOLDEMBERG, 2017; NAKASHIMA et al., 2017).

Nesse contexto, existem parâmetros energéticos que avaliam o potencial comburente das biomassas. Os mais importantes consistem no teor de umidade, na análise do poder calorífico e na análise imediata (teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2004; NAKASHIMA et al., 2017).

A umidade limita a destinação de biomassas durante a queima, pois diminui a capacidade de combustão do material. Sendo que 50% de umidade (na base úmida) é o valor limitante recomendado do biocombustível. Também, a alta umidade atrai a atividade microbiana e atrapalha na moagem da biomassa (GARCÍA et al., 2012; NOGUEIRA et al., 2000; PERMCHART; KOUPRIANOV, 2004;)

De acordo com Demirbas (2004) e Obernberger et al. (2004), o poder calorífico expressa a quantidade de energia liberada (cal ou J) por unidade de massa (g) ou volume (m^3). O poder calorífico superior reflete na quantidade de energia do combustível, incluindo a energia usada para a vaporização de água do material. Esta é a propriedade mais importante de um combustível (AHMARUZZAMAN, 2008; GILLESPIE et al., 2013; WAHID et al., 2017).

A análise imediata consiste na determinação do teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo. O teor de cinzas reflete na quantidade de massa inerte e que não sofre degradação térmica (NAKASHIMA et al., 2014, SILVA; BRITO, 1989). É responsável por gerar grandes prejuízos, como o encrustamento na parede interna de caldeiras e o descarte em aterros sanitários (AHMARUZZAMAN, 2008; DEMIRBAS, 2004; LAXMINARAYAN et al., 2018; POINOT et al., 2018). O teor de materiais voláteis do carvão é formada por hidrocarbonetos leves, monóxidos, dióxido de carbono e hidrogênio (SILVA; BRITO, 1989). Uma alta concentração de gases inflamáveis facilita a reatividade da combustão, porém impede que temperaturas elevadas sejam alcançadas (NOGUEIRA et al., 2000; OBERNBERGER; THEK, 2004). O carbono fixo é a variável de maior interesse do carvão vegetal, pois quanto maior seu teor, melhor é o carvão (SILVA; BRITO, 1989). Esse parâmetro energético é o que mais influência no poder calorífico da biomassa (SILVA et al., 2014; TABARÉS et al., 2000).

Muitos estudos no Brasil têm adaptado as normas da análise imediata do carvão vegetal como forma de caracterizar biomassas primária. Ainda a literatura internacional cita diferentes modelos para calcular o poder calorífico em função da análise imediata (AHMARUZZAMAN, 2008; GARCÍA et al., 2012; AYŞEÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; SILVA et al., 2014; YIN, 2011; WAHID et al., 2017). Porém, a base de dados apresenta algumas inconsistências. Categorias de biocombustíveis com propriedades químicas diferentes que são misturas. Como combustíveis fósseis, carvões vegetais, resíduos lignocelulósicos e resíduos sólidos urbanos. Além disso, as normas para o cálculo de análise imediata apresentam diferentes metodologias.

Este trabalho buscou revisar as correlações lineares entre as características da análise imediata dos materiais lignocelulósicos com o poder calorífico de diversas biomassas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS E BIOMASSA

Com a revolução industrial houve um uso intenso dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural), o que desencadeou uma dependência energética mundial. Considerando o tempo necessário para a reposição desses recursos, e também, seus reflexos ambientais negativos, uma solução seria a suplementação e a diversificação por outros tipos de recursos na matriz energética (EUROPEAN COMMISSION, 2016; MACKAY, 2009). Os recursos renováveis, incluindo a biomassa, podem oferecer uma alternativa de planejamento a longo prazo para solucionar esse quadro (GOLDEMBERG, 2017; TIETENBERG; LEWIS, 2009).

Muitas das energias renováveis são dependentes de fatores morfoclimáticos específicos, o que as tornam fontes dispersas e isoladas, quando se considera a criação de grandes usinas (LEITE, 2007). Por exemplo, a otimização de produção de energia por usinas hidroelétrica é dependente de uma grande disponibilidade de malha hídrica e de chuvas concentradas. A construção de usinas eólicas e solares só são viáveis em regiões com uma alta incidência de ventos constantes e uma alta taxa de radiação solar, respectivamente. Nos casos citados, quando as condições climáticas são desfavoráveis a capacidade máxima instalada na geração de energia não é atingida (EPE, 2017).

Já a biomassa, se manejada de forma correta, pode ser cultivada em diversas regiões do globo. Estima-se que, anualmente, são produzidas cerca de 220 Gt de biomassa no mundo, pelo processo de fotossíntese (NOGUEIRA et al., 2000). A escolha da espécie e a disponibilidade da tecnologia garantem a presença de diferentes tipos de culturas no planeta (CORTEZ et al., 2008).

A origem do tipo de cultura energética pode ser florestal, agrícola, pecuário, bem como de subprodutos ou resíduos destes e resíduos sólidos urbanos (CORTEZ et al., 2008). No cenário mundial, o uso da lenha e do carvão vegetal ainda é o principal recurso energético de países subdesenvolvidos. Entretanto, a capacidade da biomassa de capturar e sequestrar carbono tem atraído pesquisas em países desenvolvidos. Pois a substituição

dos combustíveis fósseis pela biomassa, poderia reduzir em até dez vezes as emissões de gases de efeito estufa (ROSILLO-CALLE et al., 2005).

2.2 BIOMASSAS NO BRASIL

No Brasil, a biomassa foi a fonte primária mais utilizada das energias renováveis em 2016. Essa fonte foi aproveitada no funcionamento de caldeiras, fornos, sistemas de calefação e no transporte. As principais biomassas promissoras para a geração de energia elétrica (capacidade instalada) são o bagaço de cana-de-açúcar, o capim elefante, o carvão vegetal, a casca de arroz, o licor negro, os óleos vegetais e os resíduos de madeira (EPE, 2017).

As usinas sucroalcooleiras produziram 127 milhões de GJ em 2016, somente com aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar (EPE, 2017). A maior parte do bagaço foi utilizado no aquecimento de caldeiras e geração de energia elétrica. Seu potencial energético em relação à produção de biocombustível tem sido amplamente estudado, entretanto visando a transformação da sua forma *primária* em etanol de segunda geração (LINO, 2015).

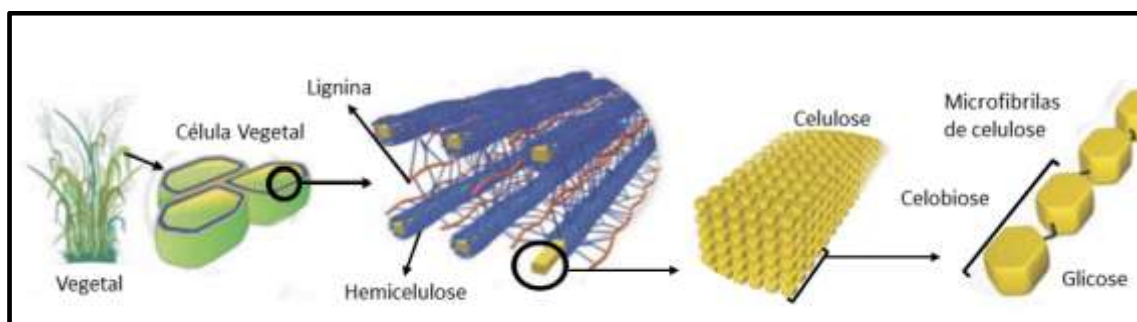
Em relação ao uso da lenha como combustível, só a indústria de árvores plantadas produziu 67,5 milhões de GJ em 2016. Sendo que foram reaproveitados 9,3 milhões de toneladas de resíduos na forma de cavacos, serragem e licor negro, destinados à queima em caldeiras. Esse valor representa 66% dos resíduos gerados dentro das indústrias de árvores plantadas (IBA, 2017).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A designação de resíduos lignocelulósicos é explicada pela presença de três macromoléculas (celulose, hemicelulose e lignina), a qual associam na parede celular de todos os vegetais (Figura 1). Onde as fibras de celulose se encontram emaranhadas em uma matriz amorfa de polioses (hemicelulose) e lignina (FURTADO et al., 2012; LIU, 2010; SANTOS et al., 2012; SHURONG et al., 2017; VASSELEV et al., 2012).

A concentração dessas três macromoléculas apresenta diferentes proporções, variando em função do tipo de tecido vegetativo formado. Além de variar dentro e fora da espécie, principalmente por razões de diferentes condições evolutivas e edafoclimáticas (FAGAN et al., 2011; FENGEL; WEGENER, 1989; FRIEDL et al., 2005; LIN et al., 2018).

Figura 1 - Esquema de nível celular ao molecular dos resíduos lignocelulósicos.



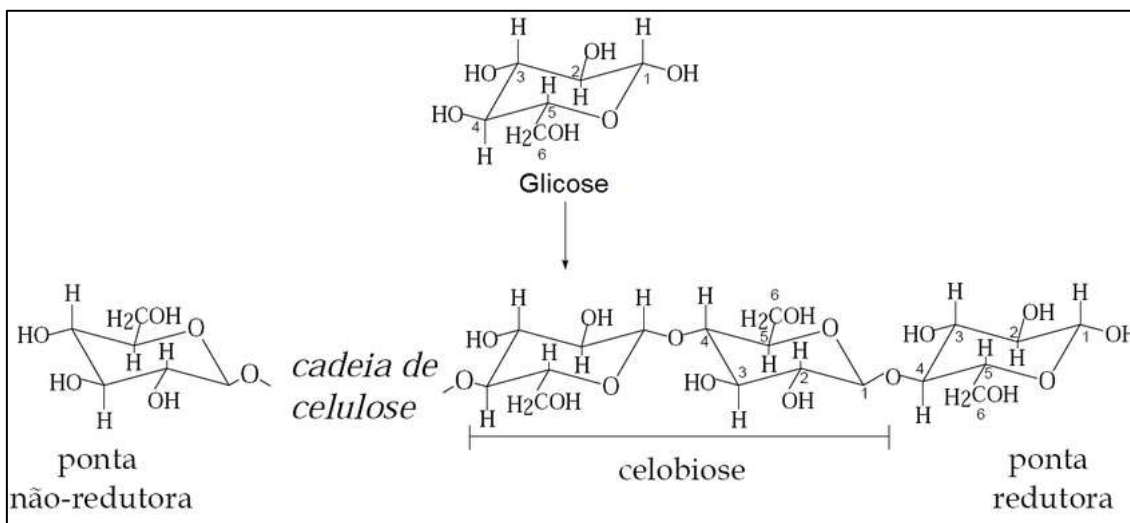
Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2012 apud KONDO (1997).

A celulose (Figura 2) é um polímero linear de elevado peso molecular construído exclusivamente de B-D-glicose. Nos vegetais representa o maior componente estrutural das paredes celulares. A junção de duas moléculas de B-D-glicose forma a celobiose, que é monômero da celulose (OUELLETTE; RAWN, 2015).

A celulose apresenta função de sustentação nas paredes celulares dos vegetais, sua característica de substância insolúvel em água é importante para manter sua função estrutural intacta nos vegetais (OGEDA; PETRI, 2010). De forma geral, a quantidade de celulose nas biomassas em geral varia de 35 à 50%, na base seca (FENGEL; WEGENER, 1989; HASAN et al., 2018; SANTOS et al., 2012). De acordo com Vassilev et al. (2012), observa-se grandes concentrações de celulose em troncos lenhosos, no colmo de gramíneas e talos de herbáceas. Já a menor concentração está presente em galhos finos, cascas e folhas de árvores.

A celulose durante o processo de pirólise, inicia sua degradação após a hemicelulose iniciar sua degradação (CHEN et al., 2018; DHYANI; BHASKAR, 2018; SEYE et al., 2003).

Figura 2 - Trecho esquemático de uma molécula de celulose. Detalhe para a celobiose no centro da imagem.

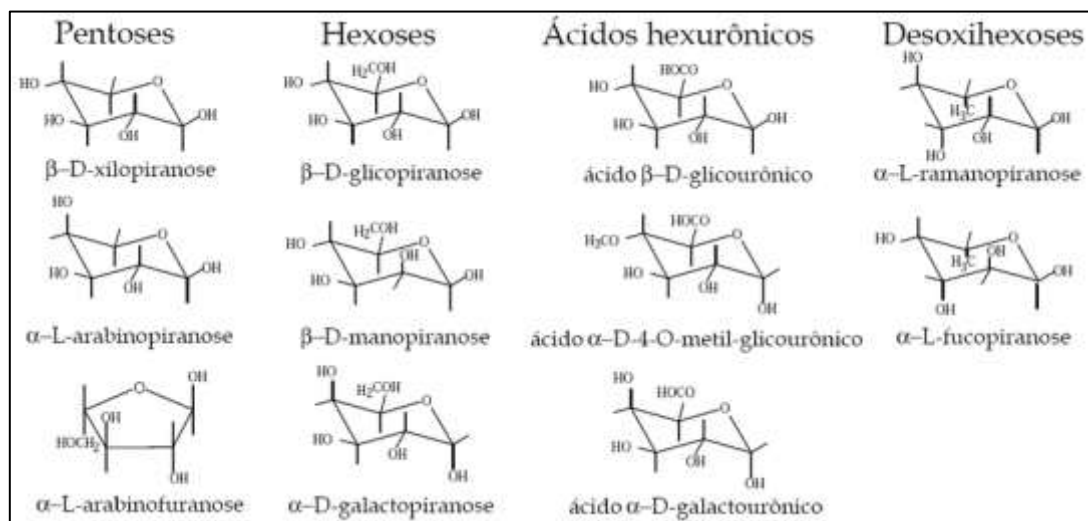


Fonte: Novo (2012).

A hemicelulose (Figura 3) é constituída principalmente de monossacarídeos de hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (xilose e arabinose). Seus açúcares possuem de cinco e seis carbonos com ligações laterais ramificadas (DHYANI; BHASKAR, 2018; FENGEL; WEGENER, 1989; LIN et al., 2018). As hemiceluloses atuam como uma matriz de reforço estrutural entre a celulose e a lignina. Também ajuda a manter a estabilidade na parede celular, isso ocorre devido a ligações de hidrogênio com a celulose e ligações covalentes com a lignina (FENGEL; WEGENER, 1989; OGEDA; PETRI, 2010)

Constitui-se um polímero hetero-açúcar de baixa massa molar localizado na incrustação da celulose e lignina (LIU, 2010). Representa de 10 a 30% da biomassa seca de madeiras, sendo que nas biomassa herbáceas possuem de 20 a 40% de hemicelulose (CEBREIRO et al., 2017; HASSAN 2018; SANTOS et al., 2012; VASSELEV et al., 2012). De acordo com Vassilev et al. (2012), observa-se uma maior concentração de hemiceluloses nos galhos finos de madeira, folhas, cascas. Já a menor concentração nos talos de herbáceas, colmo de gramíneas e frutos secos.

Figura 3 - Principais monossacarídeos precursores da hemicelulose.



Fonte: Novo (2012).

De acordo com Cebreiro e colaboradores (2017), a hemicelulose pode ser considerada um biocombustível de alto valor agregado, juntamente com a lignina descartadas no processo de polpação da celulose. Entretanto, no processo de pirólise de uma biomassa, a decomposição total da hemicelulose ocorre em temperaturas menores, sendo a primeira macromolécula a ser degradada (CHEN et al., 2018; SEYE et al., 2003).

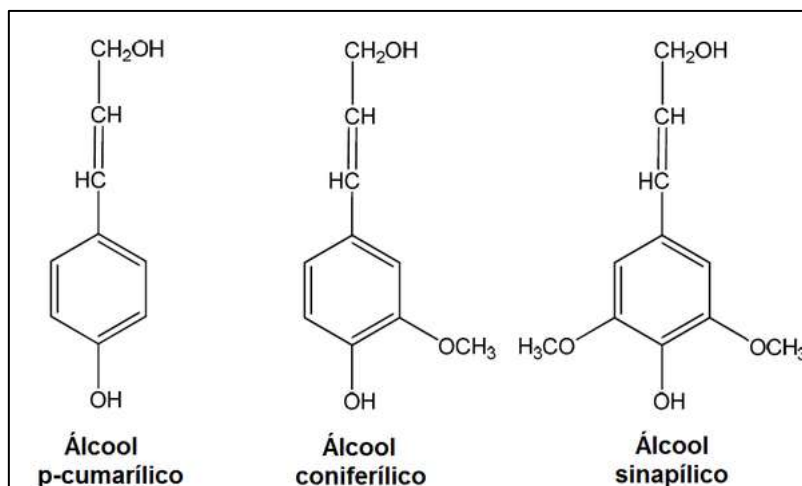
O teor de holocelulose é representado como a soma do teor de celulose e polioses (hemicelulose) nos materiais lignocelulósicos (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; ALVAREZ et al., 2018). Nas biomassas em geral o teor de holocelulose é maior do que o teor de lignina (JAUHAINEN et al., 2004).

A lignina é um componente macromolecular aromático formado por unidades de fenilpropano, o qual forma um heteropolímero amorfo. As unidades básicas de fenilpropanos (Figura 4) são o álcool sinapílico, o álcool p-cumarílico e o álcool coferílico (FENGEL; WEGENER, 1989; SUN et al., 2013). A presença de lignina na parede celular, a torna mais resistente à penetração de patógenos e inibe a produção de metabólitos secretados pelo patógeno, em virtude da toxicidade dos compostos fenólicos (FENGEL; WEGENER, 1989; STARGALIM et al., 2011).

A quantidade de lignina nas biomassas em geral varia de 10 à 40%, na base seca (HASSAN et al., 2018; SANTOS et al., 2012). São encontradas grandes concentrações

nas cascas de madeiras, frutos secos e palhas. Já a menor concentração está presente no talo de herbáceas e nos colmos de gramíneas (VASSILEV et al., 2012).

Figura 4 - Principais unidades fenilpropanóides precursoras da lignina.



Fonte: Novo (2012).

A lignina presente na estrutura lignocelulósica de madeiras de folhosas contém uma mistura majoritária de precursores de guaiacil (G, ou álcool coniferílico) e siringil (S, ou álcool sinapílico). Já nas madeiras de coníferas, as unidades guaiacil é predominante (WILD et al., 2009). Nas gramíneas, as unidades p-hidroxifenila (H) são mais abundantes que as encontradas nas madeiras, entretanto numa proporção menor que a guaiacil e siringil (LINO, 2015). Maiores quantidades de guaiacil na estrutura da lignina resulta em um maior rendimento gravimétrico do carvão vegetal, pois é mais resistente durante o processo de pirólise (SANTOS et al., 2016; SOARES et al., 2014).

A lignina é densamente mais energética que a hemicelulose e a celulose, pois sua relação carbono/oxigênio é duas vezes maior. A lignina é a última macromolécula a ser degradada totalmente em processo de pirólise (CHEN et al., 2018; DHYANI; BHASKAR, 2018; LIU, 2010).

Assim, materiais lignocelulósicos com maior concentração de lignina resulta em um melhor rendimento para a produção de carvão vegetal, já uma baixa concentração de lignina é indicado para a produção de bio-óleo (SEYE et al., 2003; SOARES et al., 2014).

A energia de ligação nos compostos aromáticos é superior em relação a outros hidrocarbonetos de mesma massa (PAPIRER et al., 1999). Tal fato justifica a resistência de degradação térmica da lignina em relação aos outros macrocomponentes da biomassa.

Na literatura ainda não há consenso das temperaturas de degradação térmica dos três macrocomponentes lignocelulósicos, devido a variedade dos tipos diferentes de biomassas lignocelulósicas. Entretanto, a partir de alguns trabalhos é possível estabelecer uma cronologia de queima. A hemicelulose começa a ser degradada quando a temperatura da reação atinge 183 ° C. Em 235 ° C, as moléculas mais frágeis da lignina começam a se degradar. A 291 ° C, se inicia a degradação das moléculas da celulose. A 343 ° C, a hemicelulose foi totalmente degradada. Em seguida, a 379 ° C, toda celulose é degradada. E por fim, a 696 ° C, a lignina é totalmente consumida (Tabela 01).

Tabela 1 - Temperatura de degradação térmicas dos três principais macrocomponentes lignocelulósicos. Casca de coco (A), macromoléculas lignocelulósicas isoladas (B), madeira, bambu e casca de coco (C), talos de milho (D) e cavacos de madeira (E).

Material:	Celulose (° C)	Hemicelulose (° C)	Lignina (° C)	Autor:
A	323 a 389	139 a 323	390 a 762	MA et al., 2015
B	315 a 400	220 a 315	160 a 900	YANG et al., 2007
C	275 a 350	150 a 350	250 a 500	CHEN; KUO, 2010
D	293 a 376	206 a 349	195 a 420	LV; WU, 2012
E	250 a 380	200 a 380	180 a 900	GAŠPAROVIČ ET AL., 2009
	291 a 379	183 a 343	235 a 696	Média

2.4 EFEITO DA PIRÓLISE NA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A pirólise tem sido amplamente estudada como forma de melhorar a eficiência energética de diversos materiais lignocelulósicos. A partir desse processo são produzidos carvões e outros subprodutos energéticos, como uma fração líquida, conhecida como licor pirolenhoso, e uma fração de gases inflamáveis (PADILHA et al., 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL; 2016).

O processo de carbonização envolve grandes temperaturas e degrada mais eficientemente os polímeros de materiais lignocelulósicos, além de produzir uma maior concentração de carbono fixo no carvão vegetal e reduzir a concentração de materiais voláteis. Porém, o aumento da temperatura e o aumento do tempo de residência implica em um baixo rendimento gravimétrico, ou aproveitamento final da biomassa (DEMIRBAS, 2009; RAMALHO et al, 2017; SOLAR et al, 2016).

A pirólise implica na quebra da ligação carbono-carbono da biomassa. Conseqüentemente, resulta na formação das ligações carbono-oxigênio, principalmente nos gases produzidos. É um procedimento de oxidação-redução no qual uma parte da biomassa é reduzida a carbono. Já a outra parte (gases) é oxidada e hidrolisada dando origem a carboidratos, cetonas, fenóis, álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, entre outros (FELIX et al., 2018; HUANG et al., 2015). O ciclo de produção de carvão vegetal leva de sete dias de aquecimento e cinco a sete dias de resfriamento (LIN, 2006). Os gases são compostos principalmente por CO, CO₂, hidrogênio e hidrocarbonetos de baixa massa molar (GARCÍA et al., 2012). Já o carvão forma um sólido rico em cadeias aromáticas, poroso e altamente reativo (HUANG et al., 2015; LIN, 2006).

O carvão vegetal é produzido por pirólise em ambiente anaeróbico, em temperaturas que variam entre 400 e 500 °C. Uma das desvantagens desse processo é o baixo rendimento (aproximadamente 40%) (LIN, 2006; PADILHA et al., 2018). Segundo dados da FAO (Food and Agriculture Organization), o Brasil é o maior produtor de carvão vegetal do mundo. Em 2017 foi responsável por 10,40% da produção mundial (FAO, 2018).

2.5 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata divide um combustível na fração orgânica e inorgânica. Na fração orgânica encontram-se os materiais que sofrem a combustão, resultando em liberação de energia (reação exotérmica). É representada pela composição gasosa (material volátil) e sólida (carbono fixo) dos combustíveis (CHRISOSTOMO, 2011; GARCÍA 2012; NAKASHIMA et al., 2017).

Na fração inorgânica encontra-se os materiais inertes, ou seja, que não sofrem transformações químicas. Porém, realizam mudança de estado físico, ao absorver energia na combustão (reação endotérmica). A água e os minerais presentes, representam a umidade e o teor de cinzas dos combustíveis (CHRISOSTOMO, 2011; GARCÍA et al., 2012; NAKASHIMA et al., 2014; NAKASHIMA et al., 2017, SILVA; BRITO, 1989).

Segundo GARCÍA et al. (2012), o teor de materiais voláteis da biomassa reflete nos gases inflamáveis (hidrogênio e hidrocarbonetos leves e alcatrão) e nos gases não inflamáveis (água, monóxido de carbono, dióxido de carbono). No carvão vegetal, sua composição é de hidrocarbonetos leves, monóxidos, dióxido de carbono e hidrogênio (SILVA; BRITO, 1989;). A alta quantidade de gases inflamáveis aumenta a reatividade e a velocidade da combustão, dificultando assim que sejam atingidas temperaturas elevadas (NOGUEIRA et al., 2000; OBERNBERGER; THEK, 2004).

O carbono fixo é a variável de maior interesse do carvão vegetal, pois quanto maior seu teor, melhor é o carvão (SILVA; BRITO, 1989). De acordo com Nogueira et al. (2000) reflete na fração carbonizada, também conhecida como coque, formada por compostos que não são digeridos com facilidade por microrganismos. É o carbono que participará das reações de combustão, após a eliminação de todo conteúdo de voláteis (ASTM D121, 2015; DHYANI; BHASKAR, 2018; RILEY, 2014). Esse parâmetro energético é o que mais influência no poder calorífico da biomassa (SILVA et al., 2014; TABARÉS et al, 2000;).

A umidade durante a combustão utiliza parte da energia para o processo de vaporização da água. Isso diminui a quantidade de calor que é aproveitada pelo sistema (DEMIRBAS, 2004, DEMIRBAS, 2005; FURTADO et al., 2012; HANSTED et al., 2016). Sua importância se dá como um limitante na destinação de biomassas durante a queima. Por exemplo, o bagaço de cana, a serragem, o licor negro e a borra de café, só

são adequadas para a queima em caldeiras, quando há um limite de 50% de umidade na base úmida (NOGUEIRA et al., 2000; PERMCHART; KROUPRIANOV, 2004). Por último, o alto teor de água dificulta a moagem da biomassa e atrai atividade microbiana, diminuindo a capacidade de combustão do material (GARCÍA et al.; 2012).

Os principais resíduos minerais das cinzas são o cálcio, potássio, ferro, sílicas e outros óxidos minerais (NAKASHIMA et al., 2014, SILVA; BRITO, 1989). Em temperaturas elevadas, as cinzas podem entrar em estado de fusão e se aderirem a parede interna de caldeiras, ocasionando grandes prejuízos (AHMARUZZAMAN, 2008; DEMIRBAS, 2004). Além disso, boa parte das cinzas é descartada em aterros sanitários, oferecendo riscos à saúde humana e ao meio ambiente (LAXMINARAYAN et al., 2018; POINOT et al., 2018).

Características energéticas desejáveis para biomassa consistem em um elevado carbono fixo, e características indesejáveis consistem em um elevado teor de cinzas e teor de umidade (BILANDZIJA et al., 2018; SILVA; BRITO, 1989).

De acordo com a literatura, o teor de materiais voláteis da maioria dos materiais lignocelulósicos varia de 63 à 82%. O teor de carbono fixo tem um valor máximo de 26% e valor mínimo de 12%. O teor de cinzas varia de 0,1 a 17% e o poder calorífico superior tem oscilado ente 14 a 20,5 MJ.kg⁻¹ (Tabela 02).

Tabela 02 - Dados da literatura a respeito da análise imediata e o poder calorífico de materiais lignocelulósicos. Teor de materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (TCF), teor de cinzas (TC) e número de biomassas (n).

TMV (%)	TCF (%)	TC (%)	n	Autor:
61 a 76	14 a 21	0,9 a 15	020	CUIPING et al., 2004
56 a 77	8 a 21	0,7 a 21	005	HAYKIRI-AÇMA, 2003
65 a 85	15 a 25	02 a 10	200	GARCÍA et al.; 2012
61 a 84	11 a 38	01 a 23	022	DEMIRBAS, 2004
70 a 87	11 a 25	0,1 a 16	027	AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017
63 a 82	12 a 26	0,1 a 17	055	Média

Existem diversas normas para a determinação da análise imediata em materiais lignocelulósicos. De acordo com Zhang et al., (2017) uma norma tem por objetivo

orientar a cerca de procedimentos ordenados que servem de uso comum e repetido. Assim, serve como metodologia comparativa em pesquisas e atividades empresariais. No Brasil a norma mais conhecida é NBR 8112 de 1986, ditada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). E internacionalmente a norma mais conhecida é a ASTM D1762 de 1984, regida pela American Society for Testing and Materials. São as normas mais antigas e normatizadas para analisar o carvão vegetal.

2.5.1 ABNT NBR 8112

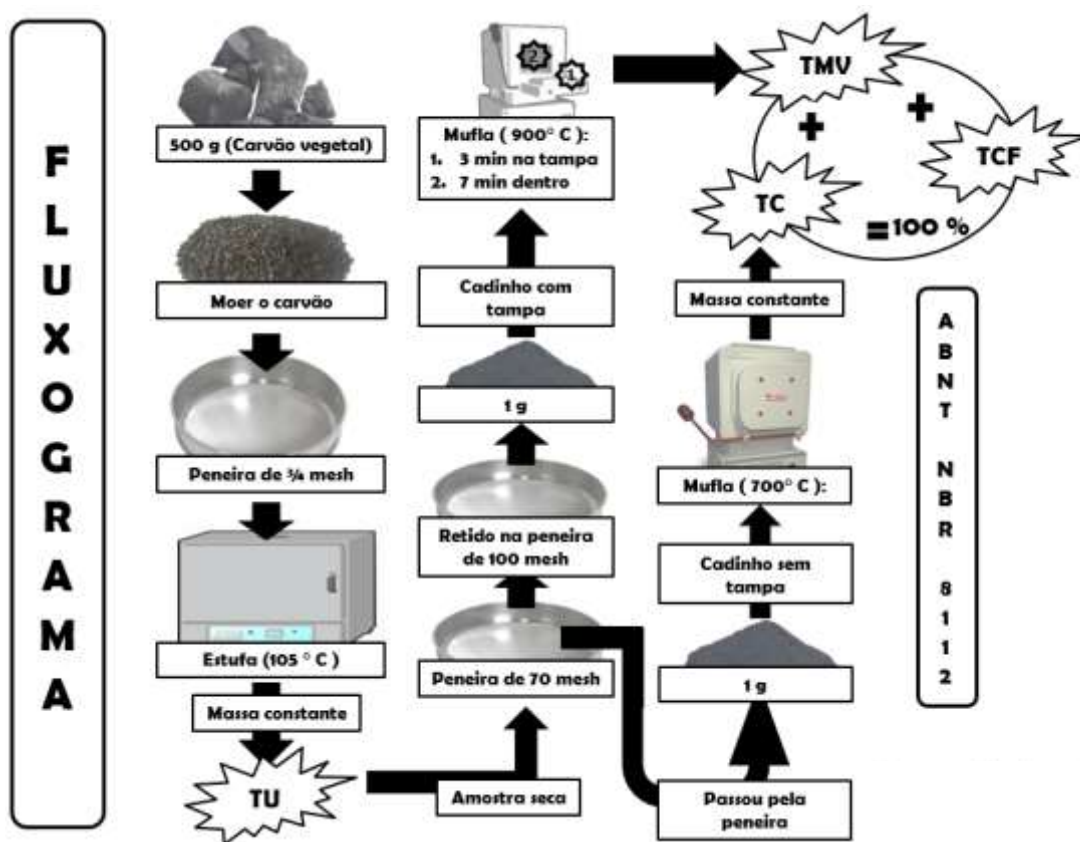
Na ABNT NBR 8112 são descritos os procedimentos para a determinação da umidade, de voláteis, de cinzas e de carbono fixo realizados em duplicatas (Figura 5). Para análise da umidade são necessários no mínimo 500 g de material, com granulometria inferior a 19 mm ($\frac{3}{4}$ mesh). O material deve ser acondicionado em uma estufa (105 °C) até que seja atingida massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 5% em relação a última mensuração de massa.

Para a determinação do teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, a umidade da amostra é retirada. No teor de materiais voláteis são necessários partículas com granulometria entre 0,15 a 0,21 mm (70 a 100 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em cadinho calcinado e com tampa. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (900 °C) em duas posições diferentes. Primeiro 3 minutos na tampa da mufla (próxima a entrada do equipamento), em seguida, 7 minutos dentro da mufla fechada. A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 2%.

No teor de cinzas são necessários no mínimo um grama de material, com granulometria inferior a 0,21 mm (70 mesh). O material deve ser colocado em cadinho calcinado. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (700 °C) até que seja atingida massa constante, ou uma diferença máxima de 10% em relação a última mensuração de massa.

O carbono fixo é aferido pela diferença entre 100% do material inicial pela soma do teor de materiais voláteis e cinzas.

Figura 5 – Fluxograma da análise imediata do carvão vegetal pela ABNT. Teor de umidade (TU); Teor de materiais voláteis (TMV), Teor de carbono fixo (TCF) e Teor de cinzas (TC).



Fonte: Do autor.

2.5.2 ASTM D1762

Na ASTM D1762 são descritos os procedimentos para a determinação da umidade, de voláteis e de cinzas realizados em duplicatas (Figura 6). O material utilizado para todas as análises deve apresentar uma granulometria inferior a 0,85 mm (20 mesh), sendo que não pode apresentar mais de 56,40% de partículas inferiores a 0,15 mm (100 mesh). Os cadinhos utilizados devem ser calcinados a 750 °C por 10 minutos. Os valores das duplicatas não podem diferir 0,1% para a umidade, 0,5% para os materiais voláteis e 0,1% para as cinzas.

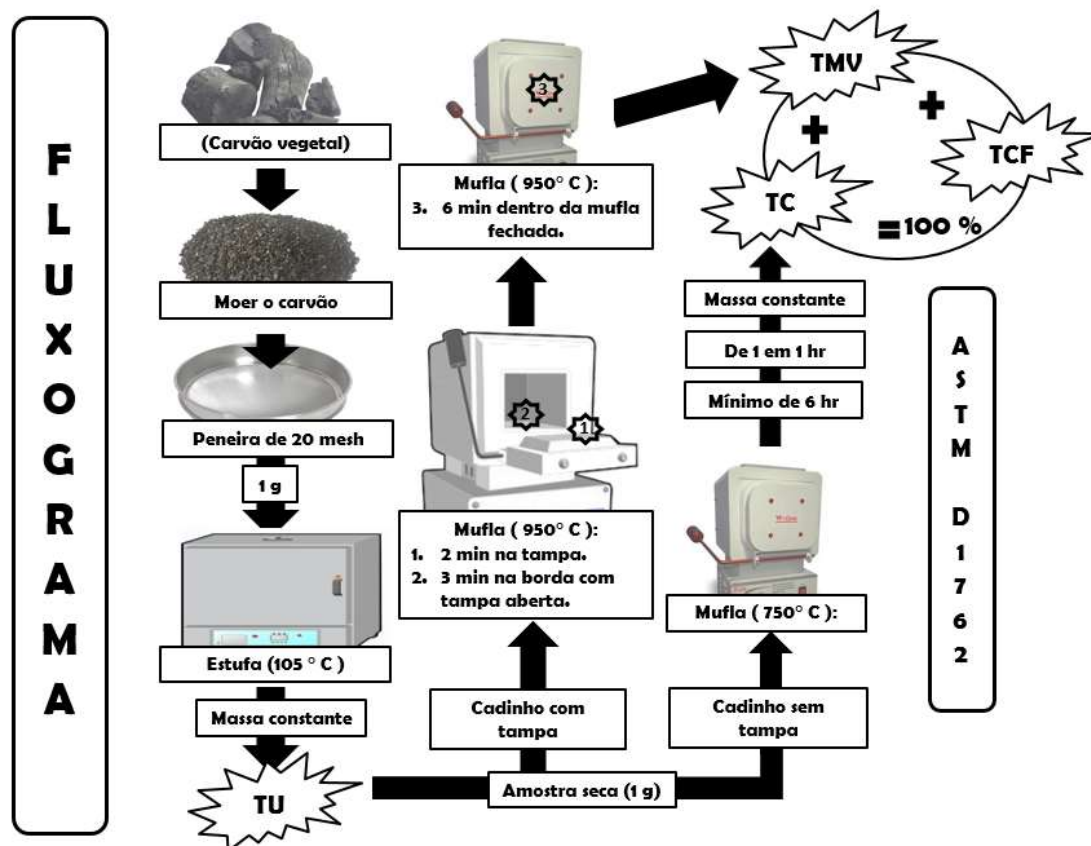
Para análise da umidade são necessários partículas com granulometria inferior a 0,85 mm (20 mesh). O material (1 g) deve ser acondicionado em uma estufa (105 °C) por

no mínimo duas horas, até que seja atingida massa constante. Ou uma diferença máxima de 0,5 mg em relação a última mensuração de massa.

Para a determinação do teor de materiais voláteis e cinzas toda a umidade da amostra é retirada. No teor de materiais voláteis são necessários partículas com granulometria inferior a 0,85 mm (20 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em cadinho calcinado e com tampa. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (950 °C) em três posições diferentes, afim de evitar o arraste de partículas sólidas. Primeiramente, 2 minutos na tampa da mufla (próxima a entrada do equipamento), 3 minutos na mufla com a tampa aberta, e por fim, 6 minutos dentro da mufla com a tampa fechada. A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 0,5%.

No teor de cinzas é necessário que o material apresenta granulometria inferior a 0,85 mm (20 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em cadinho calcinado. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (750 °C) por no mínimo seis horas, até que seja atingida massa constante. Ou uma diferença máxima de 0,5 mg em relação a última mensuração de massa, pesada a cada hora.

Figura 6 – Fluxograma da análise imediata do carvão vegetal pela ASTM. Teor de umidade (TU); Teor de materiais voláteis (TMV), Teor de carbono fixo (TCF) e Teor de cinzas (TC).



Fonte: Do autor.

2.5.3 OUTRAS NORMAS PARA MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A ASTM E871 de 1982, estabelece procedimentos para a análise de umidade em partículas de madeira (Tabela 03). Devem ser coletadas no mínimo 10 kg de material, o qual por um sistema de homogeneização cai para 50 g, com granulometria inferior a 0,25 mm (60 mesh). O material deve ser acondicionado em uma estufa (103 °C) por no mínimo 16 h. O material é pesado a cada 2 h ou até que seja atingida massa constante. Ou, uma diferença máxima de 0,2 % em relação a última mensuração de massa.

A ASTM E872, de 1982, estabelece procedimentos para a análise de materiais voláteis em partículas de madeira. Devem ser coletadas, no mínimo, 10 kg de material, o qual é homogeneizado. Destes, são separados aproximadamente 50 g de material para

análise granulométrica. A granulometria deve ser inferior a 1 mm (18 mesh). A amostra (1 g) deve ser colocada em cadinho calcinado e com tampa. Permanecer por 7 minutos dentro de um mufla vertical fechada (950 °C). A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 0,3 %. A umidade encontrada pela norma ASTM E871(1982) influencia este procedimento, sendo uma variável no cálculo no conteúdo de materiais voláteis.

Em trabalhos mais antigos são encontrados dados de análise imediata de biomassas, aos quais foram realizadas com uma norma específica para combustíveis fósseis (ASTM D3175). Sheng & Azevedo (2005), Uzun et al. (2017) e Yin (2011) agruparam, da literatura, dados de análise imediata que utilizaram desta norma. O proposto destes trabalhos foi modelar o poder calorífico em função da análise imediata de diversas biomassas.

A ASTM D3175, de 2011, estabelece procedimentos para a análise de materiais voláteis em partículas de coque de petróleo e carvão mineral. Para esta análise é necessário um material com granulometria inferior a 0,250 mm (60 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em cadinho calcinado. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (950±20 °C) por 7 minutos dentro e fechada de um mufla com entrada vertical.

Tabela 03 - Normas para a determinação do teor de **VOLÁTEIS** em biomassas lignocelulósicas.

Método:	Material:	Massa (g):	Granulometria (mesh):	Temperatura (°C):	Tempo espera (min):
ASTM E872*	PDM	1	x> 18	950 ± 20	(3) 7
ASTM D3175*	CP&CM	1	x> 60	950 ± 20	(3) 7
ISO 18123**	BS	1	x> 18	900 ± 10	(3) 7

*Mufla com entrada vertical., ** Mufla com entrada horizontal, Posições na mufla (), tampa da mufla (1); borda interna da mufla (2), dentro da mufla fechada (3). Partículas de madeira (PDM), Coque de petróleo e carvão mineral (CP&CM), Biocombustíveis sólidos (BS).

A ASTM E1755, de 2001, estabelece procedimentos para a análise de cinzas em partículas de biomassa (Tabela 04). No teor de cinzas é necessário um material com

granulometria menor que 0,85 mm (20 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em cadinho calcinado a 575 °C, durante 10 minutos. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (575 °C) por no mínimo três horas, ou até que seja atingida massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 0,3 mg em relação a última mensuração de massa, pesada a cada hora.

A ASTM D1102, de 1984, estabelece procedimentos para a análise de cinzas na madeira sólida. No teor de cinzas é necessário um material com granulometria inferior a 0,425 mm (40 mesh). O material (2 g) deve ser colocado em cadinho calcinado a 600 °C, durante 10 minutos. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (590±10 °C) por no mínimo 30 minutos, ou até que seja atingida massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 0,2 mg em relação a última mensuração de massa, pesada a cada 30 minutos.

A ASTM E1534, de 1983, estabelece procedimentos para a análise de cinzas em partículas de madeira. Para esta análise é necessário um material com granulometria inferior a 0,25 mm (60 mesh). O material (2 g) deve ser colocado em cadinho calcinado. Os mesmos devem ser acondicionados em uma mufla (590±10 °C) por no mínimo 30 minutos, ou até que seja atingida massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 0,2 mg em relação a última mensuração de massa, pesada a cada 30 minutos. A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 0,5 %.

Existem normas europeias, ditadas pela European Committee for Standardization (CEN) para biocombustíveis sólidos. São as normas conhecidas como International Organization for Standardization (ISO). As normas EN ISO 18134-1 (2017), EN ISO 18134-2 (2017) e a EN ISO 18134-3 (2015) norteiam sobre a determinação da umidade.

A EN ISO 18134-1 (2017) e EN ISO 18134-2 (2017) estipulam que devem ser coletados no mínimo 2 kg de material com granulometria não definida, o qual é homogeneizado. Em laboratório, são separadas 500 g das partículas maiores que 30 mm. Na norma EN ISO 18134-3 (2015), a granulometria do material deve ser menor que 1 mm (18 mesh) e a massa utilizada é de um grama. A amostra deve ser acondicionada em uma estufa (105±2 °C) até que atinja massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 0,2 % em relação a última mensuração de massa, pesada a cada 60 minutos.

A EN ISO 18122 (2015) normatiza procedimentos para o cálculo de cinzas. É necessário um material, com granulometria inferior a 1 mm (18 mesh). O material (1 g)

deve ser colocado em cadinho calcinado (550 °C) e acondicionados em uma mufla. Inicialmente em temperatura crescente até 250 °C (5 °C/min), mantendo por mais 60 minutos a 250 °C e posteriormente por 60 minutos, até atingir 550 °C. Por último, mantem-se a amostra por no mínimo 120 minutos a 550 °C, até que atinja massa constante. Ou seja, uma diferença máxima de 0,2 mg em relação a última mensuração de massa, pesada a cada 30 minutos. A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 0,2 %. A umidade encontrada pela norma EN ISO 18134-3 (2015) é uma variável do cálculo do teor de cinzas.

O conteúdo de voláteis é estipulado pela norma EN ISO 18123 (2014). É necessário um material com granulometria inferior a 1 mm (18 mesh). O material (1 g) deve ser colocado em um cadinho com tampa calcinado (900 °C). O conjunto deverá permanecer por 7 minutos dentro de uma mufla (900 °C). A diferença máxima entre as duplicatas não pode ser maior que 3 %. A umidade encontrada pela norma EN ISO 18134-3 (2015) influencia no cálculo desta norma, sendo utilizada como uma variável para calcular o teor de materiais voláteis.

Tabela 04 - Normas para a determinação do teor de **CINZAS** em biomassas lignocelulósicas

Método:	Material:	Massa (g):	Gran. (mesh)	Txa. (°C/min)	Temperatura (°C):	Tempo do patamar (h):
A D1102	MS	2	x> 40	lenta	0 » 590(1)	0,5(1)
A E1755	PB	1	x> 20	10	0 » 250(1) » 575(2)	0,5(1), 3(2)
A E1534	PM	2	x> 60	lenta	0 » 590(1)	0,5(1)
I 18122	BS	1	x> 18	5	0 » 250(1) » 550(2)	1(1), 3(2)

ASTM (A), ISO (I), Madeira sólida (MS), Partículas de Biomassa (PB), Partículas de madeira (PM), Biocombustíveis sólidos (BS), Granulometria (Gran.), Descrição de Temperatura (Temp.), Informações do Patamar (1 e 2), Correr (») em uma Taxa de Temperatura (Txa.).

Com relação as normas ASTM e as ISO, para biomassas, não foram encontradas normas para determinação de carbono fixo. Somente na ASTM D3172 de 1989 é encontrada um método para o cálculo do carbono fixo. Entretanto, é uma norma específica para carvão mineral e coque de petróleo.

2.6 PODER CALORÍFICO

A quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa ou de volume comburente define o poder calorífico (DEMIRBAS, 2004, OBERNBERGER et al., 2004). Sua unidade pode ser expressa em kJ.kg^{-1} ou kJ.m^{-3} no sistema internacional de unidades. Quando a energia gasta na liberação de água na combustão é desconsiderada, o poder calorífico é classificado como inferior (PCI). Quando essa energia é considerada, o poder calorífico é superior (PCS). A entalpia de vaporização da água formada é o que diferencia as duas unidades (CORTEZ et al., 2008).

O poder calorífico reflete na mais importante variável energética de um combustível (Tabela 05). Porém exige de um equipamento caro e uma mão de obra qualificada, conhecido como calorímetro ou bomba calorimétrica (AHMARUZZAMAN, 2008; GILLESPIE et al., 2013; WAHID et al., 2017).

No carvão vegetal, em média, o poder calorífico superior é de 30 MJ/kg (GARCIA et al., 2012; NOGUEIRA et. al., 2000; SÁNCHEZ; MIGUEL, 2016). Nos materiais lignocelulósicos assume um valor mínimo de 14 MJ.kg^{-1} de resíduo e valor máximo de $20,5 \text{ MJ/kg}$. Valores esses, que consideram materiais lignocelulósicos com menor conteúdo de lignina, como herbáceas até materiais lenhosos. Em biomassas que passam por um tratamento térmico, ou pirólise, esse valor é de 23 a 80 MJ.kg^{-1} (DEMIRBAS, 2004).

Tabela 05 - Dados da literatura do poder calorífico superior (PCS) de materiais lignocelulósicos primários. Número de biomassas (n).

PCS (MJ.kg^{-1})	n	Autor:
14 a 20,0	020	CUIPING et al., 2004
15 a 20,0	005	HAYKIRI-AÇMA, 2003
17 a 20,0	200	GARCÍA et al.; 2012
14 a 21,0	022	DEMIRBAS, 2004
14 a 21,0	027	AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017
14 a 20,5	055	Média

O poder calorífico superior pode ser determinado através de uma bomba calorimétrica adiabática. O equipamento utiliza água para a análise, mantido o calor específico da água ($1 \text{ cal.}(\text{g.}^\circ\text{C})^{-1}$), como uma constante, é possível determinar o poder calorífico de outros combustíveis. A temperatura da água é limitada de 18 a 23 °C, como recomendação técnica do equipamento. Também, é necessário a pressurização de 30 bar de oxigênio no vaso do calorimétrico, onde é inserido cada amostra. O calor gerado pela combustão da amostra, é captado pela água, o qual oferece uma variação de temperatura para aquecer a água. Como a quantidade de calor necessária para aquecer o vaso em 1° C (capacidade calorífica), é conhecida pelo equipamento, o PCS em volume constante pode ser calculado.

As normas de poder calorífico superior exigem que as amostras estejam secas. É usado um grama de material, devidamente homogeneizado. A ABNT NBR 8633, de 1984, estabelece procedimentos para a análise do poder calorífico superior em amostras de carvão vegetal. Sua exigência é que a granulometria das amostras estejam entre 0,425 e 0,250 mm (40 e 60 mesh).

A ASTM E711, de 1987, estabelece procedimentos para a análise do poder calorífico superior em amostras de combustíveis derivados de resíduos. Estabelece que 95% dos resíduos devem passar pela peneira de 10 mesh, para escolher uma fração desejada. Na literatura, a faixa granulométrica para análise é bem diversificada e não tem seguido um padrão (ÁLVAREZ et al., 2015; JITTABUT, 2015; MATHERI et al., 2018; NAKASHIMA et al., 2017; TACON, 2018).

A EN ISO 18125 (2017) normatiza procedimento para o cálculo do poder calorífico de biocombustíveis sólidos em uma bomba calorimétrica. A amostra deve ser peletizada. Para isso, utilizam-se partículas entre 0,50 e 0,25 mm (35 e 60 mesh). A força aplicada deve ser de 10 ton. O diâmetro da amostra peletizada é de 13 mm, com massa de $1 \pm 0,1 \text{ g}$. A umidade encontrada pela norma EN ISO 18134-3 (2015) influencia no cálculo desta norma, sendo utilizada no cálculo do poder calorífico.

2.7 CORRELAÇÃO

Um dos ramos da estatística consiste em investigar a relação entre variáveis. Uma determinada variável (y) pode ser de difícil mensuração. Uma alternativa é encontrar uma variável (x) de fácil predição e que possua relação com y. O estudo da regressão avalia esse comportamento. Basicamente o objetivo desta ferramenta matemática é obter uma equação. Assim, a relação entre uma variável resposta (y) pode ser explicada por uma variável (x₁) ou mais variáveis explicativas (x_(n+1)). O que permite estimar valores da variável de interesse (y), que é de difícil acesso (DOWNING; CLARK, 2006; LEVINE et al., 2013).

Se duas variáveis possuem uma relação, seu comportamento poderá ser linear ou não linear. Graficamente, quando a relação entre y e x produz linhas retilíneas seu comportamento é conhecido como linear. A detecção de linhas curvilíneas pode expressar um comportamento não linear entre y e x.

O coeficiente de correlação de linear (ρ) ou coeficiente de correlação de Pearson mede o grau da correlação linear entre duas variáveis quantitativas. Ele reflete na intensidade de uma relação linear entre dois conjuntos de dados (Eq 01). Quando ρ é igual a 1, isso reflete em uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis. Ou seja, se y aumenta x também aumenta. Se ρ é igual a - 1, a correlação é negativa perfeita entre as duas variáveis. Assim, se uma aumenta, a outra sempre diminui. Quando ρ é igual a 0 as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra (DOWNING; CLARK, 2006; LEVINE et al., 2013).

$$\rho = \frac{\left[\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i \sum y_i)}{n} \right]}{\sqrt{\left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \left[\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} \right]}} \quad \text{Eq (01)}$$

Algumas conclusões podem ser tomadas a respeito de ρ (MUKAKA, 2012):

$$0,9 \leq | \rho | \leq 1,0 - \text{a correlação é muito forte.}$$

$0,7 \leq | \rho | < 0,9$ - a correlação é forte.

$0,5 \leq | \rho | < 0,7$ - a correlação é moderada

$0,3 \leq | \rho | < 0,5$ - a correlação é fraca.

$0,0 \leq | \rho | < 0,3$ - a correlação é ausente

O quadrado de ρ fornece o coeficiente de determinação da reta (R^2). Ele expressa o grau de ajuste dos dados de y e x . Se r^2 é igual a 1, o ajuste é perfeito, se é igual a 0 o ajuste é fraco. Ele reflete na quantidade das varrições de y que podem ser explicados pelas variações de x (DOWNING; CLARK, 2006).

Ressalva-se que nas conclusões acima, acerca das classes correlação dadas por Mukaka (2012), só podem serem aferidas para uma população se o conjunto de dados apresentar distribuição normal bivariada. Pois a estatística t calculada pela ANOVA (análise de variância) seguirá de forma confiável apenas com a validação desse pressuposto (LOGAN, 2010; GOUVÊA et al., 2012). A distribuição t possui uma função densidade em forma de sino, porém tem caudas mais alongadas do que a distribuição normal, ou seja, uma variável aleatória t tem maior probabilidade de aceitar valores muito distantes de 0 (DOWNING; CLARK, 2006; LEVINE et al., 2013). Outros pressupostos importantes para a ANOVA são a aleatoriedade, independência das amostras e homogeneidade de variância entre os grupos.

A distribuição normal bivariada pode ser testada através do teste de normalidade multivariada. Existem diferentes testes para normalidade multivariada. O software RStudio Version 1.1.453 é um programa gratuito e oferece pacotes para diferentes testes estatísticos (LOGAN, 2010; KORKMAZ et al., 2018). O pacote MVA é um deles e oferece testes para a normalidade multivariada como o teste de Mardia, de Henze-Zirklers e de Royston (KORKMAZ et al., 2014).

O teste de Mardia é fundamentado em dois testes principais. No teste de Mardia Skewness para verificar a assimetria em extensões multivariadas e no teste de Mardia Kurtosis para verificar o achatamento em extensões multivariadas. O teste de Henze-Zirklers fundamenta-se na distância de Mahalanobis entre cada observação e o centróide da distribuição e entre as observações. O quadrado de Shapiro-Wilk é utilizado no teste de Royston para testar a normalidade multivariada (KORKMAZ et al, 2014). Sendo que

o teste de Shapiro-Wilk é testado para verificar a distribuição normal univariada. Em todos os casos, o pressuposto é aceito quando $p\text{-valor} > 0,05$ (LOGAN, 2010; KORKMAZ et al., 2018).

Com a confirmação da distribuição normal bivariada e a correlação linear entre y e x a análise de regressão pode ser efetuada a um nível populacional. Todavia, para que o modelo tenha validade ele deverá atender a mais quatro pressupostos. A relação linear entre as variáveis, independência dos erros, distribuição normal dos erros e por fim, homoscedasticidade, ou homogeneidade de variâncias (DOWNING; CLARK, 2006; LEVINE et al., 2013; GOUVÊA et al., 2012; LOGAN, 2010).

2.8 CORRELAÇÃO ENTRE O PCS E A ANÁLISE IMEDIATA

Na literatura, existe uma diversidade de equações linear simples e análise de regressão linear múltipla que correlacionam as variáveis da análise imediata ao poder calorífico superior de materiais lignocelulósicos (Tabela 06). Os modelos visam prever os resultados do poder calorífico em função da análise imediata (AHMARUZZAMAN, 2008; GILLESPIE et al., 2013; WAHID et al., 2017).

De uma maneira geral, a maioria dos trabalhos assumem como positivas a influência do carbono fixo e o teor de materiais voláteis na resposta do poder calorífico superior. A umidade e o teor de cinzas possuem uma correlação negativa com o poder calorífico (AHMARUZZAMAN, 2008; DEMIRBAŞ, 1997; FURTADO et al., 2012; GARCÍA et al., 2012; ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; POSOM et al., 2016; SHENG; AZEVEDO, 2005; SILVA et al., 2014; YANG et al., 2017; YIN, 2011)

Entretanto, o carbono fixo e o teor de materiais voláteis têm mostrado uma correlação (ρ) variável em alguns modelos. Assumindo correlações negativas e contrariando o que é descrito na literatura (CORDERO et al., 2001; KATHIRAVALE et al., 2003; ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017). Com relação a correlação negativa dos teores de umidade e de cinzas sobre o poder calorífico superior, os modelos têm se mostrado unânimes.

Tabela 06 - Equações do poder calorífico superior (PCS) a partir das variáveis predictoras da análise imediata de diferentes materiais com fins energéticos (carvão mineral, coque, carvão vegetal, biomassas lignocelulósicas e resíduos sólidos urbanos).

Equação:	Biocombustíveis recomendados:	Nt:	Autor:
$PCS = a - bTMV - cTCF - dTC$	Diferentes biomassas residuais	27	Ref 1
$PCS = -a + bTMV + cTCF$	Diferentes biomassas residuais	27	Ref 1
$PCS = a - cTCF - dTC$	Diferentes biomassas residuais	27	Ref 1
$PCS = a + bTMV - dTC$	Diferentes biomassas residuais	27	Ref 1
$PCS = bTMV + cTCF$	Diferentes biomassas residuais	44	Ref 2
$PCS = a - bTMV - dTC$	Diferentes biomassas residuais e carvões	24	Ref 3
$PCS = bTMV - cTCF - a$	Resíduos sólidos urbanos	30	Ref 4
$PCS = bTMV + cTCF + a$	Diferentes biomassas residuais	16	Ref 5
$PCS = a - dTC$	Diferentes biochars residuais	24	Ref 6
$PCS = c(TCF) + a$	Diferentes biomassas residuais	16	Ref 7
$PCS = a - dTC$	Diferentes biomassas residuais	209	Ref 8
$PCS = cTCF + bTMV - dTC$	Carvões de diferentes resíduos	13	Ref 9
$PCS = a - bTMV - dTC$	Carvões de diferentes resíduos	13	Ref 9

Teor de materiais voláteis (TMV); Teor de carbono fixo (TCF); Teor de cinzas (TC); Teor de umidade (TU); Número total de amostras, ou biomassas diferentes (Nt); Coeficientes das variáveis (a, b, c, d, e), Ref 1 (Özyuguran; Yaman, 2017), Ref 2 (Yin, 2011), Ref 3 (Cordero et al., 2001), Ref 4 (Kathiravale et al., 2003), Ref 5 (Phichai et al., 2013), Ref 6 (Yang et al., 2017), Ref 7 (Demirbaş, 1997), Ref 8 (Sheng; Azevedo, 2005), Ref 9 (Ahmaruzzaman, 2008).

De acordo com Mukaka (2012), uma variável pode apresentar uma correlação fraca ($0,3 \leq |\rho| \leq 0,5$), moderada ($0,5 < |\rho| < 0,7$) e forte ($0,7 \leq |\rho| < 0,9$). Sheng; Azevedo (2005) e Yang et al., (2017) encontraram correlações fortes entre teor de cinzas e o poder calorífico superior. Em relação a umidade, Posom et al., (2016) encontraram uma correlação forte para explicar as variações no poder calorífico.

Para carbono fixo, Yang et al. (2017) encontraram uma correlação moderada e uma correlação fraca para o teor de materiais voláteis, ao associarem ao poder calorífico superior de biocarvões. Sheng; Azevedo (2005) encontraram uma correlação muito fraca para o carbono fixo e uma correlação moderada para o teor de materiais voláteis em função do poder calorífico de biomassas.

Em pellets de *Leucaena leucocephala*, o aumento de 10% na umidade, resultou em uma diminuição de $1,59 \text{ MJ.kg}^{-1}$ no poder calorífico superior (POSOM et al., 2016). Em biochars de resíduos florestais e agrícolas, o aumento de 10% no teor de cinzas,

resultou em uma diminuição de $30,52 \text{ MJ.kg}^{-1}$ no poder calorífico superior (YANG et al., 2017).

3 CONCLUSÃO

A biomassa como fonte energética apresenta uma composição química extremamente heterogênea em relação a outros combustíveis. Isso teve um reflexo na diversidade de metodologias nas análises imediatas para esse biocombustível. Ou seja, diferentes metodologias que vêm apresentando temperaturas, procedimentos e, em alguns casos, equipamentos diferentes. Isso, dificulta uma padronização universal dos resultados. No Brasil a ABNT NBR 8112, norma para análise imediata em carvão vegetal, foi cancelada em 2015. E pode ser resultado dessa falta de padronização na comunidade científica.

O poder calorífico superior é associado na literatura com base em resultados da análise imediata. Também é modelado em função dessa análise, que é mais simples e barata. Entretanto, os sinais dos coeficientes de correlação para o carbono fixo e teor de materiais voláteis tem divergido na maioria dos modelos. Colocando assim, em dúvida a existência da correlação linear entre o PCS e o TCF, ou o TMV para biomassas diferentes.

4 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112** – carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 5 p., 1986.

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

AGUSTIN-SALAZAR, S.; CERRUTI, P.; MEDINA-JUÁREZ, L. A.; SCARINZI, G.; MALINCONICO, M.; SOTO-VALDEZ, H.; GAMEZ-MEZA, N. Lignin and holocellulose from pecan nutshell as reinforcing fillers in poly (lactic acid) biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 115, p. 727-736, 2018.

AHMARUZZAMAN, M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 11, p. 5043-5050, 2008.

ÁLVAREZ, A.; CACHERO, S.; GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, C.; MONTEJO-BERNARDO, J.; PIZARRO, C.; BUENO, J. L. Novel method for holocellulose analysis of non-woody biomass wastes, **Carbohydrate Polymers**. v. 189, p. 250-256, 2018.

ÁLVAREZ, A.; PIZARRO, C.; GARCÍA, R.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation based on structural analysis. **Industrial Crops and Products**. v. 77, p. 983-991, 2015.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **D121-15** Standard Terminology of Coal and Coke, 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- **D1762-13**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **D3175-11**: Standard for Volatile Matter in the Analyse Sample of Coal and Coke, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **E1534-93**: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

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- **E1755-01**: Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

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.

AYŞEÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. **Energy Procedia**. v. 107, n. 1, p. 130-136, 2017.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**. v. 31, n.8, p. 2035-2041, 2008.

BILANDZIJA, N.; VOCA, N.; JELCIC, B.; JURISIC, V.; MATIN, A.; GRUBOR, M.; KRICKA, T. Evaluation of Croatian agricultural solid biomass energy potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 93, p. 225-230, 2018.

CEBREIROS, F.; GUIGOU, M. D.; CABRERA, M. N. Integrated forest biorefineries: Recovery of acetic acid as a by-product from eucalyptus wood hemicellulosic hydrolysates by solvent extraction. **Industrial Crops and Products**. v. 109, p. 101-108, 2017.

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, 2010.

CHEN, D.; GAO, A.; CEN, K.; ZHANG, J.; CAO, X.; MA, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228-237, 2018.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. 2008. 80 f. Tese (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2008.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**. v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMES, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 1 ed., 733 p., 2008.

CUIPING, L.; CHUANGZHI, W.; YANYONGJIE.; HAITAO, H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. **Biomass and Bioenergy**. v. 27, n. 2, p. 119-130, 2004.

DEMIRBAŞ, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997.

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

DEMIRBAS, A. Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 171-192, 2005

DEMIRBAS, A. Fuels from Biomass. In: **Biohydrogen Green Energy and Technology**. London: Springer, v. 1, n. 1, p. 43-44, 2009.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. v. 129, p. 695-716, 2018.

DOWNING, D.; CLARK, J. **Estatística aplicada**. São Paulo: Saraiva, 2 ed, 351p., 2006.

Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Balanco Energético Nacional 2017**: ano base 2016. EPE Brasil, Brasil - Rio de Janeiro: EPE, 269 p, 2017.

European Commision (EC). **Communication from the commission to the european parliament and the council**. Brussels, 2016. Disponível em: <<https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/EN/1-2016-110-EN-F1-1.PDF>> Acessado em 25 jul. 2018.

FAGAN, C C.; EVERARD, C. D.; MCDONNELL, K. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 8, p. 5200-5206, 2011.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Forestry Production and Trade**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>>. Acessado em 27 jun. 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: New York, 612p., 1989.

FÉLIX, C. R. O.; AZEVEDO JÚNIOR, A. F.; FREITAS, C. C.; PIRES, C. A. M.; TEIXEIRA, V.; FRETAY, R.; BRANDÃO, S. T. Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Matéria**. v. 22, n.1, 11 p., 2017.

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

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de *Pinus taeda* em diferentes idades. **Revista Árvore**. v.36, n.3, p.577-582, 2012.

GAŠPAROVIČ, L.; KOREŇOVÁ, Z.; JELEMENSKÝ, L. Kinetic study of wood chips decomposition by TGA. **Chemical Papers**. v. 64, n. 2, p 174–181, 2010.

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

GILLESPIEA, G. D.; EVERARD, C. D.; FAGAN, C. C.; MCDONNELL, K. P. Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis. **Fuel**. v. 111, n. 1., p. 771-777, 2013.

GOLDEMBERG, J. Atualidade e Perspectivas no Uso de Biomassa para Geração de Energia. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 15-28, 2017.

GOUVÊA, M. A.; PREARO, L. C.; ROMEIRO, M. do C. Avaliação da adequação de aplicação de técnicas multivariadas em estudos do comportamento do consumidor em teses e dissertações de duas instituições de ensino superior. **Revista de Administração (São Paulo)**. v. 47, n. 2, p. 338-355, 2012.

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, ed. 15, pag. 180-184, 2016.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**. v. 262, p. 310-318, 2018.

HAYKIRI-AÇMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion and Management**. v. 44, n. 1, p. 155-162, 2003.

HUANG, Y.; WEI, L.; JULSON, J.; GAO, Y.; ZHAO, X. Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, n. 1, p. 148-155, 2015.

Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ. **Relatório 2017**. Brasília: IBÁ, 80 p., 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION **EN-ISO - 18122**: Solid biofuels - Determination of ash content, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO - 18123**: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO - 18125**: Solid biofuels - Determination of calorific value, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO - 18134-1**: Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- 18134-2: Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified method, **EN-ISO**, 2017.

JAUHAINEN, J.; CONESA, J. A.; Font, R.; Martín-Gullón, I. Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 72, n. 1, p. 9-15, 2004.

JITTABUT, P. Physical and Thermal Properties of Briquette Fuels from Rice Straw and Sugarcane Leaves by Mixing Molasses. **Energy Procedia**, v. 79, p. 2-9, 2015.

KATHIRAVALE, S.; YUNUS, M. N. M.; SOPIAN, K.; SAMSUDDIN, A. H.; RAHMAN, R. A. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. **Fuel**, v. 82, n. 9, p. 1119-1125, 2003.

KONDO, T.; J. Part B: Polym. Physics. In: **Polymer Science** v. 35, 717 p., 1997.

KORKMAZ, S.; GOKSULUK, D.; ZARARSIZ, G. MVN: An R Package for Assessing Multivariate Normality. **Contributed Research Articles, The R Journal**. v. 6, n. 2, p. 151-162, 2014.

LAXMINARAYAN, Y.; JENSEN, P. A.; WU, H.; FRANDBSEN, F. J.; SANDER, B.; GLARBORG, P. Biomass fly ash deposition in an entrained flow reactor. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 23, 2018.

LEITE, A. D. A questão global da energia. In: **A energia do Brasil**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2.ed, pag. 34-46, 2007.

LEVINE, D. M.; STEPHAN, D. F; KREHBIEL, T. C.; BERENSON, M. L. Estatística - Teoria e Aplicações: Usando o Microsoft® Excel em Português. In: **Análise de Variância**. Rio de Janeiro: LTC, 6. ed, pag. 390-431, 2013.

LEVINE, D. M.; STEPHAN, D. F; KREHBIEL, T. C.; BERENSON, M. L. Estatística - Teoria e Aplicações: Usando o Microsoft® Excel em Português. In: **Regressão Linear Simples**. Rio de Janeiro: LTC, 6. ed, pag. 480-517, 2013.

LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, 87, n. 6, p. 487-495, 2006.

LIN, X.; WU, Z.; ZHANG, C.; LIU, S.; NIE, S. Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass. **Industrial Crops and Products**. v. 120, n. 1, p. 16-24, 2018.

LIU, S. Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. **Biotechnology Advances**. v. 28, n. 5, p. 563-582, 2010.

LINO, A. G. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**. 2015. 108 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

LOGAN, M. Biostatistical design and analysis using R : a practical. In: **Chapter 8 - Correlation and simple linear regression**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1. ed, p. 167-184, 2010.

LV, G; WU, S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 97, p. 11-18, 2012.

MACKAY, D. J. C. **Sustainable energy** - Without hot air. UIT: Cambridge, UK, 308 p., e ed., 2009.

MA, Z.; CHEN, D.; GU, J. BAO, B.; ZHANG, Q. Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**. v. 89, p. 251-259, 2015.

MATHERI, A. N.; NTULI, F.; NGILA, J. C.; SEODIGENG, T., ZVINOWANDA, C.; NJENGA, C. K. Quantitative characterization of carbonaceous and lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 92, p. 9-16, 2018.

MUKAKA M. A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal** . v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**. v. 9. n. 1, p 150-162, 2017.

NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; SILVA, D. A.; CHRISOSTOMO, W.; YAMAJI, F. M. aproveitamento de resíduos vegetais para a produção de briquetes. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 34, p. 22-29, 2014.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**. Brasília: AEEL, 1 ed., 144 p., 2000.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. 139 f. Tese (Mestrado em Química) , Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

OUELLETTE, R. J.; RAWN, J. D. Chapter 13: Carbohydrates. Ouellette, R. J.; Rawn, J. D. In: **Principles of Organic Chemistry**. Elsevier, p. 343-370, 2015.

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

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**. v. 33, n.7, p.1549-1558, 2010.

PAPIRER, E.; BRENDLE, E.; OZIL, F.; BALARD, H. Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography. **Carbon**. v. 37, n. 8, p. 1265-1274, 1999.

PADILHA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Potencial energético da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. **Revista Virtual de Química** v. 10, n. 2, 12 p., 2018.

PERMCHART, W.; KOUPRIANOV, V. I. Emission Performance and Combustion Efficiency of a Conical Fluidized-Bed Combustor Firing Various Biomass Fuels. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 1., p. 83-91, 2004.

PHICHAJ K.; PRAGROBPONDEE P.; KHUMPART T.; HIRUNPRADITKOON S. Prediction heating values of lignocellulosics from biomass characteristics. *Int. J. Chem. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, v.7, p. 214–217, 2013.

POINOT, T.; LARACY, M. E.; APONTE, C.; JENNINGS, H. M.; OCHSENDORF, J. A.; OLIVETTI, E. A. Beneficial use of boiler ash in alkali-activated bricks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 1-10, 2018.

POSOM, J.; SHRESTHA, A.; SAECHUA, W.; SIRISOMBOON, P. Rapid non-destructive evaluation of moisture content and higher heating value of *Leucaena leucocephala* pellets using near infrared spectroscopy. **Energy**. v. 107, p. 464-472, 2016.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. R. G.; ANDRADE, J. M.; NAPOLI, A. Potential of near-infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. **Energy Fuels**. v. 31, ed. 2, p. 1593–1599, 2017.

RILEY, J. T. Chapter 5: Proximate Analysis. In: **Routine coal and coke analysis**. Baltimore: ASTM, ed. 2, 29 -47, 2014.

ROSILLO-CALLE, FRANK.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: UNICAMP, 1 ed., 447 p., 2005.

SÁNCHEZ, F.; MIGUEL, G. S. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. **Biomass and Bioenergy**. v. 92, p. 1-11, 2016.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**. v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**. v. 26, n. 2, p.657-669. 2016.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMES, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: **Proceedings of the III. Encontro de Energia no Meio Rural**, 2000, Campinas (SP, Brazil) [online]. 2003.

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

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**. v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Qualidade do carvão vegetal de madeiras amazônicas – Balbina. **ACTA Amazônica**. v. 19, n. 1, p. 525-530, 1989.

SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 62, n. 1, p. 33-86, 2017.

SOARES, V. C.; BIANCHI, L. M.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**. v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOLAR, J.; MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; Lopez-Urionabarrenechea, A.; Rodriguez, N.; Aguirre, I.; Adrados, A. Influence of temperature and residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416-423, 2016.

STANGARLIN, J. R.; KUHN, O. J.; TOLEDO, M. V.; PORTZ, R. L.; SCHWAN-ESTRADA, K. R. F.; PASCHOLATI, S. F. A defesa vegetal contra fitopatógenos. **Scientia Agraria Paranaensis**. v. 10, n. 1, p. 18-46, 2011.

SUN, H.; LI, Y.; FENG, S.; ZOU, W.; GUO, K.; FAN, C.; SI, S.; PENG, L. Analysis of five rice 4-coumarate:coenzyme A ligase enzyme activity and stress response for potential roles in lignin and flavonoid biosynthesis in rice. **Biochemical and Biophysical Research Communications**. v. 430, n. 3, p. 1151-1156, 2013.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, **Fuel**. v. 94, n. 1, p. 1-33, 2012.

TABARÉS, J. L. M.; ORTIZ, E.; GRANADA, E.; VIAR, F. P. Feasibility study of energy use for densificated lignocellulosic material (briquettes). **Fuel**, 79, 1229-1237, 2000.

TACON, M. S. N. **Caracterização de biomassas cítricas visando a sua utilização para fins energéticos**. 2018. 125 f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica, na Área de térmica e e fluídos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

TIETENBERG, T. H.; LEWIS, L. **Environmental; Natural Resource Economics**. Boston: Pearson, 8 ed., 640 p., 2009.

UZUN, H.; YILDIZ, Z.; GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 122 - 130, 2017.

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

YANG, X.; WANG, H.; STRONG, J.; XU, S.; LIU, S.; LU, K.; SHENG, K.; GUO, J.; CHE, L.; HE, L.; OK, Y. S.; YUAN, G.; SHEN, Y.; CHEN, X. Thermal Properties of Biochars Derived from Waste Biomass Generated by Agricultural and Forestry Sectors. **Energies**. v. 10, n. 4, p. 469 -481, 2017.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011.

WAHID, F. R. A. A.; SALEH, S.; SAMAD, N. A. F. A. Estimation of Higher Heating Value of Torrefied Palm Oil Wastes from Proximate Analysis. **Energy Procedia**. v. 138, n. 1, p. 307-312, 2017.

WEC. WORLD ENERGY COUNCIL. Bioenergy. In: **World energy resources** 2016. London, 24 ed.,62 p. 2016. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/>>. Acesso em: 07 jul. 2018.

WILD, P.J.; UIL, H.; REITH, J.H.; KIEL, J.H.A.; HEERES, H.J. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 85, n. 2, p. 124-133, 2009.

Zhang, Z.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Ahmad, R.; Pemberton-Pigott, C.; Annegarn, H.; Dong, R. Systematic and conceptual errors in standards and protocols for thermal performance of biomass stoves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 1343-1354, 2017.

CAPÍTULO 02

A DIFERENÇA DE NORMAS PARA A DETERMINAÇÃO DE VOLÁTEIS NOS BIOCOMBÚSTIVEIS LIGNOCELULÓSICOS

Resumo

O teor de materiais voláteis de um biocombustível oferece um importante parâmetro energético. Em biomassas lignocelulósicas esse valor pode corresponder de 65 a 85% da massa seca do material. Existem diferentes normas para o cálculo desta variável: NBR, ASTM e ISO. Na literatura, observa-se que muitos trabalhos têm utilizado dados de teor de voláteis para o desenvolvimento de modelos de regressão. Entretanto, muitas vezes os dados foram obtidos utilizando-se diferentes normas. Assim, o objetivo do presente trabalho foi verificar se normas diferentes para a determinação de materiais voláteis apresentam o mesmo valor para uma mesma amostra. Para isto, foi utilizada a palha de cana-de-açúcar como amostra representativa. Foram testadas cinco normas diferentes (NBR 8112, ASTM D1762, ASTM E872, ASTM D3175 e ISO 18123). As normas foram obtidas do acervo CAPES. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, constituído por cinco tratamentos e cinco repetições. O maior valor de teor de materiais voláteis encontrado foi de 78,62%, (norma ASTM E872) e o menor valor foi de 70,32% (ASTM D3175). O menor desvio-padrão foi evidenciado nas metodologias que necessitam da mufla com entrada vertical das amostras. Os resultados mostraram que somente duas normas (ASTM E872 e ISO 18123) apresentaram os mesmos resultados, sendo as outras normas diferentes entre si ao nível de 5% de significância. Portanto, diferentes normas para a determinação de teor de voláteis produzem resultados diferentes

Palavras-chave: palha de cana-de-açúcar; ASTM; NBR; ISO; biomassa.

*The difference of standards for the determination of volatiles in solid biofuels
lignocellulosic*

Abstract

The biofuel volatile matter offers an important energetic parameter. In lignocellulosics biomass this value may correspond to 65 to 85% of the dry mass of the material. Also, there are different standards for the calculation of this variable: NBR, ASTM and ISO. In the literature, it is observed that many papers have accumulated data of volatiles to develop models. Therefore, several times the data obtained were performed under the different standards. Thus, the objective was to verify if different standards of volatile materials present the same result for the same sample. Sugar cane straw was used as the representative sample. Five different standards were tested (NBR 8112, ASTM D1762, ASTM E872, ASTM D3175 and ISO 18123). The standards were obtained from CAPES collection. The experimental design was completely randomized, constituting five treatments with five replications per treatment. The highest value of volatiles found was 78.62% (ASTM E872) and the lowest value was 70.32% (ASTM D3175). The lowest standard deviation was evidenced in the methodologies that require the muffle furnace with vertical entry of the samples. The results showed that only ASTM E872 and ISO 18123 presented the same values and the other standards presented different results at 5% level of significance. Therefore, different standards for volatiles matters produce different results.

Keywords: Sugar cane straw; ASTM; NBR; ISO; biomass.

1 INTRODUÇÃO

Existem parâmetros energéticos que avaliam o potencial dos biocombustíveis sólidos. A análise imediata consiste em uma ferramenta simples, baixo custo e bastante utilizada (ABNT NBR 8112, 1986; ASTM D1762, 1984). Neste método o material seco é fracionado em três partes: teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo (HANSTED et al., 2016; NAKASHIMA et al., 2017; ÖZYUĞURAN & YAMAN, 2017; POSOM et al., 2016; SILVA et al., 2015; SMITH et al., 2019; YANG et al., 2017).

Em biocombustíveis não pirolisados, como resíduos lignocelulósicos, os materiais voláteis podem representar entre 65 a 85% do material. O teor de carbono fixo oscila de 15 a 25% e o teor de cinzas pode representar de 0,1 a 10%, dependendo do seu grau de impurezas (GARCÍA et al.; 2012; NAKASHIMA et al., 2017).

O teor de materiais voláteis da biomassa corresponde a maior composição do material in natura. Sua composição química consiste em gases inflamáveis (hidrogênio, hidrocarbonetos leves e alcatrão) e em gases não inflamáveis (água, monóxido de carbono, dióxido de carbono). Uma alta concentração de gases inflamáveis facilita a reatividade da combustão, porém impede que temperaturas elevadas sejam alcançadas (GARCÍA et al.; 2012; NOGUEIRA et al., 2000; OBERNBERGER & THEK, 2004).

Existem diferentes tipos de normas para o cálculo do teor de materiais voláteis. Os procedimentos são adotados de acordo como o tipo combustível sólido analisado. A ASTM D3175 (2011) normatiza diretrizes para o ensaio de materiais voláteis para o carvão mineral e coque de petróleo. A NBR 8112 (1984) e a ASTM D1762 (1984) são específicas para carvão vegetal. A ASTM E872 (1982) adota procedimentos para partículas de madeira e a ISO 18123 (2014) para biocombustíveis sólidos.

As normas possuem variações metodológicas, como a granulometria da amostra utilizada, tipo de entrada na mufla (horizontal ou vertical), tempo de ensaio e posicionamento no equipamento. Na literatura é possível observar que não há um consenso para a determinação de teor de voláteis de biomassas vegetais. Observou-se que cada autor utiliza uma determinada norma ou mesmo adaptações destas (THY et al., 2009; ZHANG et al., 2017). Ainda, é comum encontrar trabalhos reunindo informações de análise imediata e poder calorífico de outros autores para criar modelos, sem considerar o tipo de norma utilizada pelas diferentes fontes reunidas (HOSSEINPOUR et al., 2017; UZUN et al., 2017; YIN, 2011).

Como exemplo pode ser citado o modelo para estimar o poder calorífico superior de diferentes biomassas proposto por UZUN et al. (2017). Ao fazer uma consulta das fontes citadas das normas utilizadas para uma mesma amostra (palha de trigo), é possível encontrar dados que foram feitos de acordo com a norma ASTM D3175 (2011) e outro com a norma ASTM E872 (1982).

O objetivo do presente estudo foi verificar a influência do uso de diferentes normas para a determinação do teor de materiais voláteis num mesmo material

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta do material vegetal

O material escolhido para a determinação do teor de materiais voláteis foi a palha de cana-de-açúcar, devido à disponibilidade e busca de uma caracterização para o melhor aproveitamento do material. Foram utilizadas cinco normas para determinação do teor de voláteis: NBR 8112, ASTM D1762, ASTM E872, ASTM D3175 e ISO 18123.

A palha de cana-de-açúcar foi coletada na “Fazenda Corredeira” localizada na cidade de Ibaté/SP (21.9547° S, 47.9967° S). A fazenda tem uma área de 800 ha de cana-de-açúcar. A variedade de palha de cana-de-açúcar coletada foi a RB 867515.

Foram coletados 5 kg de material. O mesmo foi seco em estufa a 105°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) por 24h a fim de reduzir o seu alto teor de umidade inicial. Posteriormente, foi armazenado em sacos de polietileno a temperatura ambiente. A moagem das biomassas foi realizada separadamente em um moinho de facas tipo Willey, Marconi -MA 340, utilizando velocidade fixa de 1750 rpm e peneira de abertura de 10 MESH.

2.2 Determinação do teor de materiais voláteis

Para a determinação dos teores de materiais voláteis utilizou-se amostras secas a 105° ($\pm 2^\circ\text{C}$) até obter massa constante. Foi considerado cada norma utilizada como um tratamento experimental, totalizando cinco tratamentos.

Foi utilizado uma mufla (marca Jung, modelo 0212) com entrada horizontal e uma mufla (marca Jung, modelo 0212) com entrada vertical. Foi utilizado um grama de amostra para cada ensaio. Os mesmos foram colocados em cadinhos com tampa, após serem calcinados a 700°C por um tempo de 30 minutos.

Os procedimentos das análises foram feitos de acordo com os diferentes tipos de requisitos das normas, como granulometria, temperatura, tempo e posicionamento dentro do equipamento (Tabela 1).

Tabela 1 - Resumo das normas testadas para a determinação do teor de materiais voláteis.

Tratamentos:	Material	Granulometria (mesh)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
NBR 8112*	Carvão vegetal	70 <x≤ 100	(2) 900, (3) 900	(2) 3, (3) 7
ASTM D1762*	Carvão vegetal	0 <x≤ 20	(1) 300, (2) 500, (3) 950	(1) 2, (2) 3, (3) 6
ASTM E872**	Partículas de madeira	0<x≤ 18	950 ± 20 (3)	(3) 7
ASTM D3175**	Carvão mineral e coque	0<x< 60	950 ± 20 (3)	(3) 7
ISO 18123*	Biocombustíveis sólidos	0<x≤ 18	900 ± 10 (3)	(3) 7

Legenda: Valores entre parênteses indicam a posição dos cadinhos na mufla: na tampa da mufla (1); borda interna da mufla (2) e dentro da mufla fechada (3). Mufla com entrada horizontal (*) e vertical (**).

O cálculo do teor de materiais voláteis foi resumido em uma mesma fórmula, atendendo os princípios das normas utilizadas (equação 1).

$$tv(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} x(100) \quad (1)$$

em que: TMV = teor de materiais voláteis (%); m_i = massa inicial (g); m_f = massa após o final da análise (g).

2.3 Tratamento Estatístico

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, constituindo por cinco tratamentos, com cinco repetições por tratamento. Os dados coletados foram submetidos ao Teste de Shapiro-Wilk (pressuposto: normalidade dos resíduos), ao Teste de Bartlett (pressuposto: homogeneidade de variância), à análise de variância (ANOVA) e ao Teste de Tukey. Os dados foram processados e calculados com o software Tinn-R®, versão 2.14.2.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O maior valor para o teor de materiais voláteis de palha de cana-de-açúcar foi encontrado quando utilizado a norma ASTM E872 (78,62%). O menor valor foi encontrado pela norma ASTM D3175 (70,32%). A norma ASTM E872 foi a que apresentou o menor desvio padrão (0,18), diferentemente da norma ASTM D1762 que

apresentou o maior desvio padrão (0,35). O menor desvio padrão apresentado pela norma ASTM E872 pode ser justificado pela entrada vertical da mufla, com menor abertura da tampa e conseqüentemente menor oscilação na perda de calor (Tabela 2).

Os resíduos da ANOVA apresentaram distribuição normal (pvalor = 0,50; Teste de Shapiro-Wilk), bem com homogeneidade de variância (pvalor = 0,78; Teste de Bartlett). A hipótese nula, de que não havia diferença entre as normas foi descartada ao nível de 0,01% de significância. Ou seja, os testes mostraram que existe diferença estatisticamente significativa no teor de materiais voláteis determinados por cinco normas diferentes.

O teste Tukey revelou que somente a ISO 18123 e a ASTM E872 não diferem entre si, sendo as outras normas diferem entre si, ao nível de 5% de significância.

Observou-se que considerando os dados da ISO 18123 e da ASTM E872 como valores de uma mesma população amostral, os dados apresentaram uma distribuição normal (pvalor = 0,99; Teste de Shapiro-Wilk). Entretanto, ao considerar todas normas testadas como iguais, essa característica é totalmente perdida (pvalor = 0,00; Teste de Shapiro-Wilk). Já ao aplicar o teste individualmente, de acordo com a norma adotada, os valores seguiram uma distribuição normal (pvalor > 0,05; Teste de Shapiro-Wilk).

Tabela 2 - Estatística descritiva das diferentes normas utilizadas para a determinação do teor de materiais voláteis.

Tratamentos:	Média (%)	Variância	Desvio padrão (%)	Coefficiente de variação (%)
ISO 18123	78,58 ^a	0,08	0,28	35,44
NBR 8112	69,19 ^b	0,10	0,32	45,75
ASTM E872	78,62 ^a	0,03	0,18	22,35
ASTM D3175	70,32 ^c	0,09	0,30	42,23
ASTM D1762	74,01 ^d	0,13	0,35	47,89

Legenda: Médias seguidas pela mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Os resultados colocam em dúvida a determinação do teor de materiais voláteis obtidos por diferentes normas, considerando um mesmo tipo de material analisado. O uso da norma ISO 18123 ou ASTM E872 são indicadas para materiais lignocelulósicos não pirolisados. Essas são as normas indicadas para o material utilizado nesse estudo (palha de cana-de-açúcar *in natura*), ou seja, material não pirolisado. Como resultado, as duas normas apresentaram valores considerados estatisticamente iguais.

As demais normas são para materiais pirolisados e combustíveis fósseis, portanto, não adequadas para materiais in natura. Todas as demais normas utilizadas apresentaram resultados estatisticamente diferentes para teor de voláteis.

Assim, reunir informações do teor de materiais voláteis de diferentes fontes, sem uma padronização de normas pode produzir resultados não confiáveis. Na literatura, não é raro encontrar artigos que apresentam teor de materiais voláteis sem considerar a norma mais adequada (HOSSEINPOUR et al., 2017; SHENG; AZEVEDO, 2005; UZUN et al., 2017; YIN, 2011).

Como exemplo podem ser citados o ajuste de modelos para determinação de poder calorífico que utilizam o teor de materiais voláteis no modelo. Observou-se que os dados da variável independente (teor de voláteis) não apresentam distribuição normal dos dados. Isso pode indicar que os procedimentos não ocorreram sob as mesmas condições. Ou seja, o uso de normas diferentes resulta em médias distintas. Ferindo um princípio importante da estatística experimental (BARBIN, 1994; QUINN & KEOUGH, 2002; MORETTIN, 2010).

Ao analisar os dados de teor de materiais voláteis reunidos por Yin (2011) e os dados (diversas fontes) de Uzun et al. (2017) aplicou-se o Teste de Shapiro-Wilk para verificar a distribuição dos dados utilizados. Como resultado observou-se a não distribuição normal dos dados ($p\text{valor} = 0,00$). Isso pode ser explicado, uma vez que foram utilizadas diferentes normas para a determinação do teor de voláteis. Entretanto, ao separar os dados utilizados por fontes de um mesmo autor (usando uma única norma) foi possível observar uma distribuição normal dos dados ($p\text{valor} > 0,05$).

Na base de dados de Sheng & Azevedo (2005) e Yin (2011) foram encontrados dados de teor de materiais voláteis de biomassas residuais obtidos de acordo com a norma para partículas de madeira (ASTM E872) e outros obtidos com norma para o carvão mineral (ASTM D3175). Ou seja, foram utilizadas diferentes normas para determinar o teor de materiais voláteis.

Thy et al. (2009) mostrou que muito dos problemas de amostragem são severamente negligenciados na literatura de biocombustíveis lignocelulósicos. Ainda, observou-se na literatura que os ensaios são realizados com adaptações das normas, o que dificulta as comparações amostrais, mesmo quando se considera um mesmo ensaio (ALLER et al., 2017; GARCIA et al., 2013; ZHANG et al., 2017).

4 CONCLUSÕES

O teor de materiais voláteis da palha de cana-de-açúcar pode variar dependendo da norma utilizada. Cada norma apresenta suas particularidades que podem interferir nos resultados.

Os dados da literatura mostram que a determinação do teor de materiais voláteis é realizada utilizando-se diferentes normas.

Conclui-se, que houve influência no resultado do teor de materiais voláteis para um mesmo material, quando submetido a diferentes normas.

Assim, deve-se atentar na escolha da norma mais adequada ao material para determinação do teor de voláteis.

5 REFERÊNCIAS

ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified method for proximate analysis of biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 335-342, 2017.

BARBIN, D. **Planejamento e Análise Estatística de Experimentos Agronômicos**. 2013. Piracicaba: ESALQ, 1 ed., 1994, 135 p.

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

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

HANSTED, A. L. S.; NAKASHIMA, G. T.; MARTINS, M. P.; YAMAMOTO, H.; YAMAJI, F. M. Comparative analyses of fast growing species in different moisture content for high quality solid fuel production. **Fuel**, v. 184, n. 15, p. 180 - 184, 2016.

HOSSEINPOUR, S.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; MEHRPOOYA, M. Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis by using iterative neural network-adapted partial least squares (INNPLS). **Energy**, v. 138, p. 473-479, 2017.

MORETTIN, P. A. **Estatística básica: probabilidade, inferência, volume único**. São Paulo: Pearson, 2010, 375 p.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**. v. 9, e. 1, p 150 - 162, 2017.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**. Brasília: AEEL, 1 ed., 2000, 144 p.

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

ÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. **Energy Procedia**, v. 107, n. 1, p. 130 - 136, 2017.

POSOM, J.; SHRESTHA, A.; SAECHUA, W.; SIRISOMBOON, P. Rapid non-destructive evaluation of moisture content and higher heating value of *Leucaena leucocephala* pellets using near infrared spectroscopy. **Energy**, v. 107, p. 464 - 472, 2016.

QUINN, G. P.; KEOUGH, M. J. **Experimental Design and Data Analysis for Biologists**. Cambridge: Cambridge University Press p. 72-110, 2 ed. 2010, p 537.

SÃO PAULO. Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002. **Dispõe sobre a eliminação gradativa da queima da palha da cana-de-açúcar e dá providências correlatas**. Diário Oficial do Estado, São Paulo, SP, dezenove de setembro de 2002. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2002/lei-11241-19.09.2002.html>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

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

SILVA, D. A.; YAMAJI, F. M.; DE BARROS, J. L. Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**, v. 45, n. 4, p. 713 - 722, 2015.

SMITH, A. K. G.; ALESI, L. S.; VARANDA, L. D.; SILVA, D. A.; SANTOS, L. O.; YAMAJI, F. M. Production and evaluation of briquetes from urban pruning residue and sugarcane bagasse. **AGRIAMB**, v.23, n.2, p.138 - 143, 2019.

THY, P.; ESBENSEN, K.H.; JENKINS, B.M. On representative sampling and reliable chemical characterization in thermal biomass conversion studies. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 11, p.1513-1519, 2009.

UZUN, H.; YILDIZ, Z.; GOLDFARB, J. L.; CEYLAN, S. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 122 - 130, 2017.

ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; AHMAD, R.; PEMBERTON-PIGOTT, C.; ANNEGARN, H.; DONG, R. Systematic and conceptual errors in standards and protocols for thermal performance of biomass stoves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 1343-1354, 2017.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128 - 1132, 2011.

YANG, X.; WANG, H.; STRONG, J.; XU, S.; LIU, S.; LU, K.; SHENG, K.; GUO, J.; CHE, L.; HE, L.; OK, Y. S.; YUAN, G.; SHEN, Y.; CHEN, X. Thermal Properties of Biochars Derived from Waste Biomass Generated by Agricultural and Forestry Sectors. **Energies**, v. 10, n. 4, p. 469 - 481, 2017.

CAPITULO 3

A INTERDEPENDÊNCIA LINEAR DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR EM FUNÇÃO DO TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS EM BIOMASSAS PIROLIZADAS

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal de florestas plantadas. O poder calorífico (PCS) e a análise imediata oferecem informações sobre a queima das biomassas. Existem diversos modelos de correlação de PCS em função da análise imediata para diferentes biomassas. Entretanto, a relação entre as variáveis se mostra confusa, com coeficientes negativos e positivos oscilantes. O objetivo foi analisar as correlações lineares entre a o PCS e as variáveis da análise imediata em biomassas pirolizadas. Foram selecionados dados da literatura e também foram realizados alguns tratamentos experimentais. O primeiro tratamento testou a influência da temperatura na pirólise de *E. grandis* x *E. urophylla*. No segundo tratamento foram pirolizadas dez biomassas diferentes a 300 ° C, por duas horas. Foram analisadas variáveis como PCS, dados da análise imediata e o tempo de degradação térmica (TDT). Os resultados mostraram que os dados literários não apresentaram uma distribuição normal bivariada. O que compromete o ajuste dos modelos. A influência da temperatura para um mesmo material (eucalipto) mostrou correlação do PCS com TCF e TMV. Para biomassas diferentes, houve correlação linear positiva entre o PCS e o TCF, e correlação linear negativa entre o TCF e TMV. Como conclusão há correlação entre o PCS e TCF para diferentes biomassas pirolizadas, Entretanto, não há correlação linear entre o PCS e TMV para diferentes biomassas pirolizadas.

Palavras-chave: carvão vegetal, teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis, teor de cinzas

Linear interdependence of the higher heating value regarding volatile matter in pyrolysed biomasses

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer of charcoal from wood reforestation. This biofuel has important chemical characteristics. The residence time, the temperature and the energy value are parameter that evaluate the best use for pyrolysed biomass. The higher heating value (PCS) and the proximate analysis (volatile matter (TMV), fixed carbon (TCF) and ash content) provide information about biomass burning. In the literature, PCS models have been observed as a function of the proximate analysis, for different biomasses. However, the relationship between the variables is confused, because of the oscillation observed. Thus, the objective was to analyze the linear correlations between the PCS and the variables of the proximate analysis in pyrolysed biomasses. The data were selected from the literature and also some experimental treatments were performed. The first treatment tested the influence of temperature on residual biomass of *E. grandis* x *E. urophylla*. The second treatment, ten different biomasses were pyrolyzed at 300° C for two hours. Variables such as PCS, the data obtained from the proximate analysis and the time of thermal degradation (TDT) were analyzed. The results showed that a set of several literary data do not come with a normal bivariate distribution. This makes it difficult to extrapolate characteristics for a set of pyrolysed biomasses. The influence of temperature on the same sample made all variables correlational. TDT presented correlation with all variables. For different biomasses, there was only a positive linear correlation between PCS and TCF, and a negative linear correlation between TCF and TMV. For DTT, there was no correlation. In conclusion, there is a correlation between PCS and TCF, but there is no linear correlation between PCS and TMV for characteristics of different pyrolysed biomasses.

Key-words: Charcoal biomass, fixed carbon, volatile content, ash content.

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de carvão vegetal, através de florestas plantadas, foi de 52,54 Mt em 2016. O Brasil foi responsável por 10,47% da produção mundial, sendo o primeiro colocado no ranking mundial (EPE, 2017; FAO, 2018). O abastecimento de indústrias de bases consumiu 84% da produção nacional de carvão vegetal. Os setores industriais que mais consumiram foram o de ferro gusa e aço (69,5%), de ferro-liga (10,6%), de cimento (2,8%) e de químicos (0,5%) (EPE, 2017).

O carvão vegetal gera o calor necessário à operação de alto-fornos em siderúrgicas. Também atua como agente redutor na produção de metais (SHURONG et al., 2017). A facilidade de manuseio e estocagem do carvão vegetal, a baixa quantidade de enxofre e as cinzas são características vantajosas frente ao uso do carvão mineral (ANTAL; GRONLI, 2003).

A pirólise tem sido amplamente estudada como forma de melhorar a eficiência energética de diversos resíduos lignocelulósicos. Além dos carvões pode se obter outros subprodutos energéticos, como uma fração líquida, ou licor pirolenhoso, e uma fração gasosa, ou metano e hidrogênio (PADILHA et al., 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL; 2016).

O processo de carbonização promove uma maior concentração de carbono fixo no carvão vegetal e reduz a concentração de materiais voláteis. Porém, o aumento da temperatura e do tempo de residência implica em um baixo rendimento gravimétrico (DEMIRBAS, 2009; RAMALHO et al, 2017; SOLAR et al, 2016).

O uso de diferentes temperaturas no processo de pirólise influencia no poder calorífico, teor de carbono fixo, voláteis e cinzas. O aumento de temperatura, resulta na queda do rendimento gravimétrico do carvão e no aumento do teor de cinzas (PADILHA et al., 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL; 2016; WANNAPEERA et al., 2011).

A melhora do poder calorífico é o resultado da escolha do valor de temperatura utilizado na pirólise. E este se correlaciona de forma positiva com carbono fixo e de forma negativa com o teor de materiais voláteis (PADILHA et al., 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL, 2016; SOARES et al., 2014).

Considerando espécies lignocelulósicas diferentes em uma mesma temperatura de pirólise, o rendimento gravimétrico do carvão se correlaciona positivamente com teor de

lignina das espécies e o carbono fixo do carvão. Essa correlação é negativa com os teores de voláteis e de cinzas dos carvões (BRITO; BARRICHELO, 1977; SOARES et al., 2014). O teor de carbono fixo e o poder calorífico tem correlação negativa com o teor de materiais voláteis para carvão vegetal (Soares et al., 2014). O PCS é o mais importante dos parâmetros energéticos.

O objetivo deste trabalho foi analisar as correlações entre a análise imediata e o poder calorífico superior de carvões vegetais com dados da literatura e com dados experimentais. Um segundo objetivo foi testar a influência da temperatura na pirólise de um mesmo material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PROCESSAMENTO DE DADOS DA LITERATURA

A primeira etapa do estudo foi verificar a existência da correlação linear do poder calorífico superior (PCS) com as variáveis da análise imediata, utilizando de dados da literatura.

Os dados foram obtidos por meio de levantamento bibliográfico de biomassas lignocelulósicas. Nos bancos de dados foram selecionadas somente materiais lignocelulósicos pirolisados. Foi testado a distribuição normal bivariada dos dados. Em seguida foi testado a correlação linear de Pearson com um nível de 5% de significância.

A análise de correlação foi realizada somente para as variáveis que atingiram o pressuposto de distribuição normal bivariada. Ou seja, dados que podem retratar mais fielmente a realidade de uma população com as variáveis analisadas (PCS, TMV, TCF e TC).

2.2 EFEITO DA PIRÓLISE NA BIOMASSA

Foram separados aproximadamente 50g de resíduos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* (sem casca) da empresa Eucatex. Todos materiais foram secos ($105 \pm 2^\circ\text{C}$) e passaram por um moinho tipo Willey.

O tamanho das partículas foi o material retido na peneira de 10 Mesh. Em seguida 9 gramas de cada amostra, em três cadinhos separados, foram pirolisadas em uma mufla (Jung, modelo LF0212) a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400, 500 e 600°C) por um tempo de 2 horas. Foram utilizados cadinhos com tampas, calcinados a 600°C .

Em seguida foram determinadas todas as variáveis de estudo do item 2.4. E por fim, foi gerado uma matriz de correlação linear com todas as variáveis.

2.3 O EFEITO DE MESMAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE EM BIOMASSAS DIFERENTES

Foram selecionadas dez biomassas residuais, de processamentos agroflorestais; *E. grandis* x *E. urophylla*, *Dendrocalamus giganteus*, *Ficus elástica*, *Pinus elliotti*, *Tectona grandis*, *Poincianella pluviosa*, *Gochnatia polymorpha*, *Schizolobium parahyba*, bagaço de cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar (Tabela 01). Todos materiais foram secos ($105 \pm 2^\circ\text{C}$) e passaram por um moinho tipo Willey.

O tamanho mínimo das partículas obtidos foi de 10 Mesh. Em seguida 9 gramas de cada amostra, em três cadinho separados, foram pirolisadas em uma mufla (Jung, modelo LF0212) a 300°C , durante um tempo total de 2 horas. Foram utilizados cadinhos com tampas, calcinados a 600°C .

Em seguida foram determinadas todas as variáveis de estudo do item 2.4. E por fim, foi gerado uma matriz de correlação linear com todas as variáveis.

Tabela 1 – Informações acerca das diferentes biomassas coletadas.

Biomassas:	Casca:	Origem:	Idade aprox. na colheita (anos)
<i>E. grandis x urophylla</i>	Aus.	Eucatex (Salto-SP)	06
<i>D. giganteus</i>	Pres.	Fazenda “Céu” (Pernambuco)	05
<i>F. elástica</i>	Pres.	Poda urbana (Ourinhos-SP)	15
<i>P. elliotti</i>	Pres.	FLONA (Capão Bonito-SP)	50
<i>T. grandis</i>	Aus.	Serraria (Mato Grosso)	25
<i>P. pluviosa</i>	Pres.	Poda urbana (Sorocaba-SP)	25
<i>G. polymorpha</i>	Aus.	Serraria (Sorocaba-SP)	25
<i>S. parahyba</i>	Aus.	UFSCar (Sorocaba-SP)	3,2
Bag. de cana-de-açúcar	-----	Fazenda “Corredeira” (Ibaté-SP)	1,5
Pal. de cana-de-açúcar	-----	Fazenda “Corredeira” (Ibaté-SP)	1,5

Legenda. Bagaço (Bag), Palha (Pal), Aproximadamente (aprox.), Ausente (Aus.), Presente (Pres.)

2.4 VARIÁVEIS DO ESTUDO

2.4.1 ANÁLISE IMEDIATA

Para a análise imediata utilizou a mufla Jung modelo LF0212. Os ensaios da análise imediata foram realizados segundo a norma ASTM D1762 (1984), para a determinação do teor de cinzas e de voláteis. O cálculo do teor de carbono fixo foi realizado a partir da diferença destes teores, considerando a análise imediata como 100% da composição química do material.

Para o cálculo do teor de cinzas (Equação 1) das amostras, três cadinhos foram previamente calcinados. Foram inseridos aproximadamente um grama de amostra em cada cadinho. Os mesmos foram submetidos em uma mufla com temperatura de $590 \pm 10^\circ\text{C}$. O tempo de ensaio foi de 6 horas.

$$TC(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Onde: TC = teor de cinzas; m_i = massa inicial (g); m_f = massa após 6 horas na mufla (g)

O cálculo do teor de materiais voláteis (Equação 2) exigiu a calcinação de três cadinhos com tampas. Foram inseridos aproximadamente um grama de amostra em cada

cadinho. Os mesmos foram submetidos a uma mufla com entrada vertical, previamente tampados, com uma temperatura de $950 \pm 20^\circ\text{C}$. O tempo de ensaio foi de 7 minutos.

$$TMV(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Onde: TMV = teor de materiais voláteis; m_i = massa inicial (g); m_f = massa após 7 min na mufla (g)

O cálculo do teor de carbono fixo (Equação 03) é dependente das equações 1 e 2.

$$TCF(\%) = 100 - (TC + TMV) \quad \text{Eq (3)}$$

Onde: TCF = teor de carbono fixo; TC = teor de cinzas (%); TMV = teor de materiais voláteis (%);

2.4.2 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Os ensaios de poder calorífico superior (PCS) foram realizados com amostras secas e com granulometria inferior a 20 Mesh. O valor do poder calorífico superior (PCS) das amostras foi determinado pela bomba calorimétrica (modelo IKA C 200). O equipamento utiliza aproximadamente 2 L de água por análise. A temperatura da água é limitada de 18 a 23° C, como recomendação técnica do equipamento. Também, é necessário a pressurização de 30 bar de oxigênio no vaso de calorimétrico, onde é inserido cada amostra. Esses requisitos atendem as exigências da norma ASTM D5865 (2013). O calor gerado pela combustão da amostra, é captado pela água, o qual oferece uma variação de temperatura para aquecer a água. Como a quantidade de calor necessária para aquecer o vaso em 1° C (capacidade calorífica) é conhecida pelo equipamento, o PCS em volume constante pode ser calculado (Equação 4).

$$PCS(J.g^{-1}) = \frac{C_x \Delta T}{m} \quad \text{Eq (4)}$$

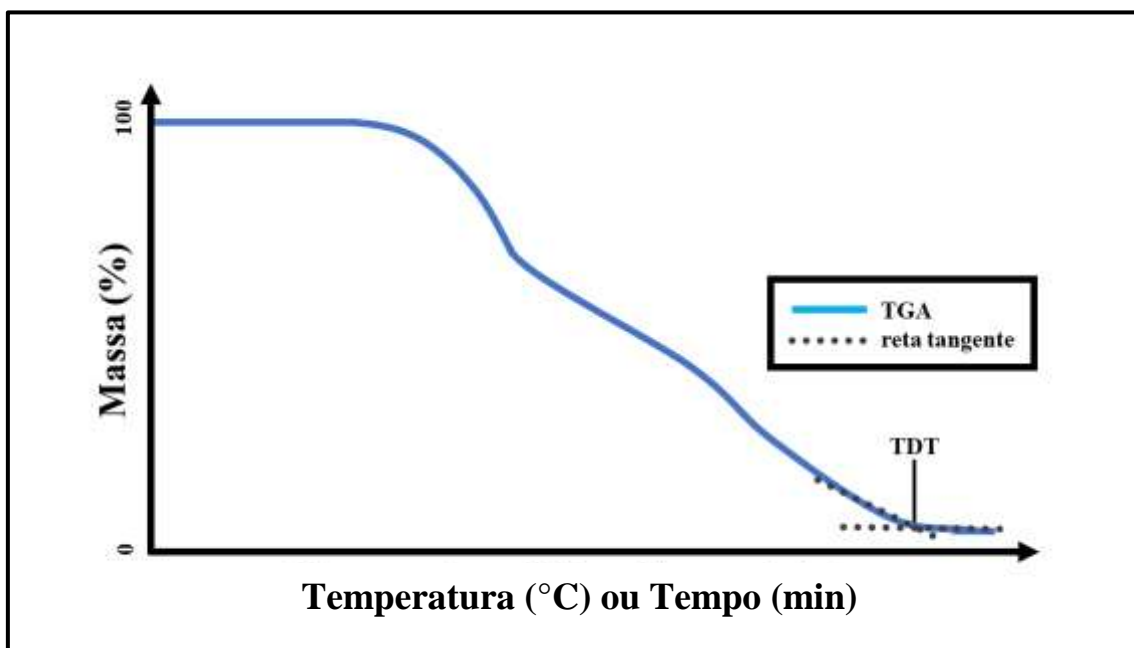
Onde: PCS = Poder calorífico superior; C = capacidade calorífica (J/K); ΔT = variação de temperatura para aquecer a água (K); m = massa da amostra (g).

2.4.3 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA APLICADA

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento TGA (marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA) para descrever o tempo de degradação térmica (TDT) das biomassas. Foram utilizadas aproximadamente 8,5 mg de amostra seca em cada análise (granulometria inferior a 20 Mesh). A atmosfera utilizada foi de oxigênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 20 °C.min⁻¹, no intervalo de 30 a 750 °C.

O TDT foi considerado pela intersecção da tangente da reta-horizontal final com a tangente da curva antes de alcançar estabilidade horizontal da TGA (Figura 01).

Figura 01 - Análise de Termogravimetria Aplicada (TGA) em biomassas residuais secas. Tempo de degradação térmica (TDT).



FONTE - De autoria própria.

2.4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

O experimento 2.2 seguiu um delineamento inteiramente casualizado, com seis tratamentos para um mesmo material (*E. grandis* x *E. urophylla*). Tendo como principal fator de análise a temperatura na resposta das variáveis amostras.

O experimento 2.3 seguiu um delineamento inteiramente casualizado, com dez tratamentos para as dez biomassas pirolisadas, tendo como principal fator a diferença de materiais na resposta das variáveis amostras.

Todos os dados foram processados e calculados com o auxílio do software RStudio Version 1.1.453. Os pacotes utilizados foram o “MVN”, “readr”, “dplyr”, “tibble”, “ggplot2”, “car” e “agricolae”.

Para o teste de normalidade bivariada foi utilizado o pacote MNV. Para isto, foram aplicados os seguintes testes:

- Royston test for Multivariate Normality;
- Henze-Zirkler test for Multivariate Normality;
- Mardia Skewness test for Multivariate Normality;
- Mardia Kurtosis test for Multivariate Normality;

A correlação de Pearson foi testada ao nível de 5% de significância, somente para as variáveis que apresentaram distribuição normal multivariada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PROCESSAMENTO DE DADOS DA LITERATURA

Foram coletadas informações de 170 amostras de carvões vegetais. Ao todo foram pesquisados 16 trabalhos científicos, sendo 6 dissertações de universidades federais e 10 artigos. Observou-se que cada estudo adotou um tipo de norma diferente. As normas utilizadas para a análise imediata do carvão vegetal foram: a NBR 8112, ASTM D 1762

(2013), TAPPI T 264 om -88 (1996), D172-84 (2007) e CETEC (1994). As normas encontradas para a determinação do poder calorífico superior foram: NBR 8633, DIN 51900, ASTM D 2015(66) e ASTM E711-04

Foram agrupados os dados que seguiram mesma norma para a análise imediata (NBR 8112), mesma norma de PCS (NBR 8633) e temperatura de pirólise de 450 ° C. Assim, fez-se um total de 54 amostras (6 trabalhos). Entretanto, o agrupamento dos dados resultou na quebra do pressuposto de distribuição normal bivariada dos dados, nos quatro testes (p -valor = 0).

As normas deveriam ter como finalidade estabelecer um método que possibilite a comparação entre pesquisas metodológicas similares. Mas para isso, deve-se respeitar o protocolo estabelecido, sem modificações. Entretanto, existe uma série de normas para atender biomassas específicas ou equipamentos específicos, o que dificulta uma comparação dos resultados. Muitos autores realizam adaptações nas normas, aumentando a variabilidade. Assim, já foram relatadas na literatura a dificuldade de comparar os resultados de trabalhos, ainda que tenham utilizado a mesma norma (ALLER et al., 2017; GARCIA et al., 2013; VELÁZQUEZ- MARTÍ et al., 2018; ZHANG et al., 2017).

Outra fonte de variabilidade pode ser a metodologia utilizada na produção do carvão. Na base de dados não foram considerados o tempo de pirólise, as rampas de aquecimento e a taxa de aquecimento. Condições divergentes, podem configurar em tratamentos diferentes, inviabilizando a homogeneidade de condições ao se compararem as amostras de um determinado experimento (BARBIN, 1994).

Para eliminar a variabilidade na metodologia foram analisados alguns trabalhos individuais. Os dados foram selecionados para trabalhos que atendessem um mínimo de 10 amostras diferentes, e que foram pirolisadas nas mesmas condições (Tabela 02). Observa-se que o pressuposto de distribuição normal bivariada foi atendido para PCS em função do TC nas três referências analisadas. Para os dados de Barcelos (2007) o pressuposto de normalidade bivariada foi atendido para todas as variáveis da análise imediata.

Tabela 02 - Resultados dos testes de normalidade bivariada. Análise imediata associada como resposta ao PCS de várias biomassas lignocelulósicas.

Teste de normalidade bivariada (p-valor):													
Ref:	N:	PCS ~ TCF				PCS ~ TMV				PCS ~ TC			
		T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
01	23	0,23	0,04	0,54	0,43	0,25	0,04	0,53	0,42	0,32	0,46	0,15	0,66
02	10	0,06	0,03	0,46	0,58	0,20	0,31	0,04	0,80	0,14	0,24	0,06	0,88
03	10	0,35	0,90	0,64	0,68	0,27	0,96	0,52	0,74	0,23	0,64	0,49	0,56

Legenda. Ref (Referência); 01 (SILVA; BRITO, 1989); 02 (VALE et al., 2001); 03 (BARCELOS, 2007); Valores em negrito demonstram um p-valor > 0,05 e confirmam os pre-supostos; Teste de Royston para normalidade multivariada (T1); Teste de Henze-Zirkler para normalidade multivariada (T2); Teste de Mardia Skewness para normalidade multivariada (T3); Teste Mardia Kurtosis para normalidade multivariada (T4); Em função de (~); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC); Tamanho da amostra (N).

Observa-se que houve correlação linear entre o PCS em função do TC nos dados de Barcelos (2007). Os trabalhos de Silva e Brito (1989) e Vale et al. (2001) não apresentaram correlação entre PCS e TC. Isso se deve ao fato que o TC encontrado nos dois trabalhos foram de 2,93 e 3,63% e podem ser considerados baixos e não suficientes para interferir no PCS. Já, nos dados de Barcelos (2007) uma amostra apresentou 6,69% de TC, ou seja, o dobro do valor dos trabalhos anteriores. Esse valor pode ter sido suficiente para tornar significativa a correlação linear negativa do PCS com o TC. A correlação linear entre o PCS e TCF foi encontrada nos dados de Barcelos (2007). Já para o TMV não foi encontrada correlação linear com o PCS.

Tabela 03 – Significância positiva (+) e negativa (-) dos valores do coeficiente de correlação de Pearson do PCS (Y) em função da análise imediata (TCF, TMV ou TC).

Ref:	Var.(Y)	TCF	TMV	TC
01	PCS	*	*	- 0,01
02	PCS	*	*	- 0,61
03	PCS	+ 0,82 (R² = 0,67)	- 0,29	- 0,92 (R² = 0,85)

Legenda: Ref (Referência); 01 (SILVA; BRITO, 1989); 02 (VALE et al., 2001); 03 (BARCELOS, 2007); Valores em negrito apresentam correlação ao nível de 5% de significância; R² (Coeficiente de determinação linear); S_{yx} (Erro padrão residual); * (sem distribuição normal bivariada nos quatro testes); valores em negrito possuem correlação ao nível de 5% de significância.

Segundo Chaves et al (2013), Silva (2014), e Vale et al. (2001) há uma correlação linear positiva entre o PCS e o TCF em carvões vegetais. E uma correlação linear negativa entre o PCS e o TMV e o TC (VALE et al.; 2001) . Entretanto, nos seus dados não foi encontrada uma correlação significativa entre o PCS e o TMV (Tabela 3). Ainda, nos seus gráficos de dispersão do PCS em função das variáveis de interesse, sugere-se que o número de amostras tenha variado. Trugilho et al. (1991) não encontrou correlação linear entre o PCS e as variáveis da análise imediata, ao analisar carvões de 12 biomassas lenhosas diferentes. Jesus et al. (2011) também não encontrou nenhuma correlação linear entre o PCS e as variáveis da análise imediata para carvões de cinco espécies do gênero *Eucalyptus*.

Phichai et al., 2013 considera que maiores TMV contribuem para a liberação de energia na biomassa. Já Vale et al. (2001) considera uma relação contrária para a produção de carvão, em relação ao PCS.

3.2 EFEITO DA PIRÓLISE EM UMA BIOMASSA RESIDUAL

As biomassas in natura possuem maior TMV que os carvões. No processo de carbonização de biomassas, são retirados voláteis como o CO, CO₂ e H₂O (gases não inflamáveis). Isso, seria responsável por favorecer o aumento do PCS em carvões vegetais (DEMIRBAS, 2004). Ainda, de acordo com Sánchez & San Miguel (2016) o TCF não

permanece constante durante todo o processo de carbonização, mas parte do TMV da biomassa original é convertida em TCF, que é termicamente mais estável.

Tabela 4 – Valores médios do PCS, TDT e variáveis da análise imediata para a biomassa residual de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Temperaturas (C°):	PCS (MJ.kg⁻¹)	TMV (%)	TCF (%)	TC (%)	TDT (min)
100	18,93	84,51	12,38	3,11	27,63
200	19,09	75,88	22,82	1,30	29,09
300	22,08	61,00	37,15	1,85	29,49
400	25,79	26,83	68,93	4,24	30,56
500	31,06	12,53	82,71	4,76	32,27
600	31,66	06,96	87,68	5,35	34,51

Legenda. Tempo de Degradação Térmica (TDT); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC).

A carbonização por meio da pirólise, resulta em um sólido poroso com características de PCS (25 a 30 MJ.kg⁻¹) semelhante de carvões minerais (KWAPINSKI et al., 2010). De acordo com Ciolkosz & Wallace (2011) ocorre a redução efetiva dos grupos funcionais contendo oxigênio, melhora no teor de carbono e PCS. Há um aumento de ligações C-C e C-H, as quais tem maior capacidade de liberar energia em relação as ligações O-H e C-O em maiores quantidades nas biomassas in natura (BEM; RAGAUSKAS, 2012).

O uso de diferentes temperaturas no processo de pirólise para determinada biomassa influencia no PCS e nas variáveis da análise imediata (Tabela 4). Ou seja, tende a elevar o PCS, o TCF e a diminuir o TMV. A degradação e a volatilização (H₂O, CO₂, CO) provocadas pelo aumento de temperatura, resulta na queda do rendimento gravimétrico do carvão e no aumento do TC (PADILHA et al., 2018; SÁNCHEZ; MIGUEL, 2016; WANNAPEERA et al., 2011).

A consequência da melhora do PCS é o resultado de tratamento térmico, no qual a biomassa é submetida, assim como todas as outras variáveis energéticas (Tabela 5). Observa-se correlação do PCS positiva com o TCF e uma correlação negativa com o TMV (MIGUEL, 2016; SOARES et al., 2014).

Tabela 5 – Correlações lineares entre as propriedades de biomassa residual de *E. grandis* x *E. urophylla*. Pirólise realizada em diferentes temperaturas.

	TDT	PCS	TMV	TCF	TC
TDT	1,00				
PCS	0,95	1,00			
TMV	-0,93	-0,98	1,00		
TCF	0,93	0,98	-0,99	1,00	
TC	0,93	0,99	-0,99	0,99	1,00

Legenda. Valores em negrito assumem uma correlação linear ao nível 0,05 de significância. Tempo de Degradação Térmica (TDT); Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Cinzas (TC); Teor de Carbono Fixo (TTCF); Poder Calorífico Superior (PCS).

3.3 O EFEITO DE MESMAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE EM BIOMASSAS DIFERENTES

Os resultados da pirólise das biomassas podem são exibidas na Tabela 6. As melhores características energéticas, como PCS, TCF e TMV foram exibidos pela espécie *D. giganteus*. A *P. pluviosa* apresentou o melhor TC e a *G. polymorpha* apresentou o melhor TDT. O *D. giganteus* é uma das muitas variedades de bambu. Segundo Dhyani & Bhaskar (2018) os bambus podem exibir de 21 a 31% de lignina, enquanto espécies lenhosas de folhosas apresentam em média 21,7% e coníferas 26,8% de lignina.

De acordo com Brito & Barrichelo (1977) o TCF é correlacionado diretamente ao teor de lignina da biomassa. Sendo o teor de lignina correlacionado ao rendimento gravimétrico do carvão. Considerando, que muitos autores (CHAVES et al, 2013; SILVA, 2014; VALE et al. 2001) correlacionam como positiva a relação entre o TCF e o PCS, isso refletiu nas melhores qualidades para o *D. giganteus*.

A lignina é última macromolécula a ser degradada termicamente e na literatura é dada fator positivo no rendimento de carvões vegetais (CHEN et al., 2018; DHYANI; BHASKAR, 2018; LIU, 2010).

Tabela 6 – Valores médios do PCS, TDT e variáveis da análise imediata para diferentes biomassas residuais. Pirólise realizada a 300 °C por duas horas.

Biomassas:	PCS (MJ.kg⁻¹)	TMV (%)	TCF (%)	TC (%)	TDT (min)
<i>E. grandis x urophylla</i>	22,08	61,00	37,15	01,85	28,64
<i>P. pluviosa</i>	22,38	64,01	35,40	00,59	30,46
Bag. de cana-de-açúcar	21,28	54,93	35,51	09,56	30,00
<i>T. grandis</i>	23,57	52,23	44,45	03,32	30,46
<i>P. elliotti</i>	23,87	59,87	39,77	00,36	32,24
Pal. de cana-de-açúcar	22,35	47,31	42,48	10,21	29,20
<i>F. elástica</i>	23,50	60,49	37,36	02,15	27,86
<i>G. polymorpha</i>	22,91	54,79	42,98	02,23	32,50
<i>S. parahyba</i>	24,05	45,02	51,12	03,85	28,47
<i>D. giganteus</i>	25,92	39,46	56,84	03,70	29,20

Legenda. Bagaço (Bag); Palha (Pal); Tempo de Degradação Térmica (TDT); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC).

De acordo com VASSILEV et al (2012) estruturas vegetativas como a palha, apresentam um maior teor de lignina. Isso explica o fato de a palha de cana-de-açúcar ter alcançado um TCF superior a algumas espécies lenhosas. O seu PCS só não foi elevado porque o seu elevado TC influenciou negativamente o PCS.

As diferentes amostras analisadas apresentaram uma correlação linear positiva entre o PCS e o TCF (Tabela 7). Os resultados confirmam a correlação linear descrita em muitos trabalho da literatura (AHMARUZZAMAN, 2008; CHAVES et al., 2013; SILVA, 2014; VALE et al., 2001).

Outra correlação linear significativa bastante citada na literatura é a relação negativa do TCF com o TMV (GARCIA et al., 2014; CHAVES et al., 2013; SILVA, 2014; VALE et al., 2001). Para um material isento de TC o cálculo do TCF seria dado pela diferença de 100% da amostra seca menos o TMV. E isso, explica a correlação forte entre as duas variáveis.

Tabela 7 – Correlações lineares entre as características energéticas de diferentes tipos de biomassas residuais. Pirólise realizada a 300 °C por duas horas.

	TDT	PCS	TMV	TCF	TC
TDT	1,00				
PCS	-0,08	1,00			
TMV	0,24	-0,58	1,00		
TCF	-0,14	0,84	-0,90	1,00	
TC	-0,26	-0,36	-0,46	0,04	1,00

Legenda. Valores em negrito assumem uma correlação linear ao nível 0,05 de significância. Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Carbono Fixo (TTCF); Tempo de Degradação Térmica (TDT); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Cinzas (TC).

Uma correlação que esperaria ser significativa era o TDT com o TCF e o TMV. O que ocorreu somente com efeito de diferentes temperaturas para um mesmo material (Tabela 4). De acordo com Garcia et al., (2014) e Chaves et al. (2013) quanto maior o TFC maior o tempo de combustão da biomassa. Um maior TMV influenciaria na alta reatividade da amostra, reduzindo o tempo de combustão (GARCIA et al., 2012).

4 CONCLUSÃO

Existem várias normas com diferentes procedimentos para caracterização da biomassa, o que dificulta uma comparação dos resultados.

Adaptações das normas muitas vezes não são descritas nos artigos.

Foi evidenciada uma correlação linear entre PCS e TCF para biomassa pirolisada sob as mesmas condições.

O TDT não apresentou correlação com o TCF e o TMV para diferentes biomassas.

Para um mesmo material pirolisado observou-se uma correlação linear positiva do TDT com o TCF e linear negativa com o TMV.

5 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112** – carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 5 p., 1986.

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

AHMARUZZAMAN, M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 11, p. 5043-5050, 2008.

ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified method for proximate analysis of biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 335-342, 2017.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **D121-15** Standard Terminology of Coal and Coke, 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- **D2015-00**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. p. 1619–1640, 2003.

BARBIN, D. Planejamento e Análise Estatística de Experimentos Agronômicos. 2013. Piracicaba: ESALQ, 1 ed., 1994, 135 p.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia do infravermelho próximo**. 2007. 162 f. Dissertação (Doctor Scientiae) – Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

BEM, H, RAGAUSKAS A. J. Torrefaction of loblolly pine. **Green Chemistry**. v. 14, n. 1, p. 72–6, 2012.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: i. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF** n.14, p. 9-20, 1977.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC. Carvão vegetal: destilação; carvoejamento; propriedades; controle de qualidade. **Série de Publicações Técnicas CETEC** , n. 6, 175 p., 1982.

CHAVES, A. M. B.; DO VALE, A. T. ;MELIDO, R. C. N.; ZOCH. V. P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de Eucalyptus spp. **Enciclopédia biosfera**. v. 9, n. 17, p. 533-542, 2013.

CHEN, D.; GAO, A.; CEN, K.; ZHANG, J.; CAO, X.; MA, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228-237, 2018.

CIOLKOSZ, D.; WALLACE, R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production. **Biofuels Bioproducts Biorefining**. v. 5, n. 3, p. 17–29, 2011.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – **DIN 51900-1**: determinin the gross calorific value of solid and liquid fuels using the bomb calorimeter, and calculation of net calorific value- part 1: General information, 2000.

DEMIRBAS, A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. **Fuel**, v. 76, n. 5, p. 431-434, 1997.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 30, n. 1., p. 219–230, 2004.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. v. 129, p. 695-716, 2018.

Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Balanco Energético Nacional 2017**: ano base 2016. EPE Brasil, Brasil - Rio de Janeiro: EPE, 269 p, 2017.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Forestry Production and Trade**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>>. Acessado em 27 jun. 2018.

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de pinus taeda em diferentes idades. **Revista Árvore**. v.36, n.3, p.577-582, 2012.

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

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

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, n. 2, p. 1139-1147, 2014.

JESUS, M. S.; COSTA, L. J.; FERREIRA, J. C.; FREITAS, F. P.; SANTOS, L. C. ROCHA, M. F. V. Caracterização energética de diferentes espécies de eucalyptus. **Floresta**, v. 47, n. 1, p. 11 – 16, 2017.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C.M.P.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P.; ADLEY, C.; LEAHY, J.J.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Biochar from biomass and waste. **Waste Biomass Valorization**. v. 1, n. 2, p. 177-189, 2010.

LIU, S. Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. **Biotechnology Advances**. v. 28, n. 5, p. 563-582, 2010.

PADILHA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Potencial energético da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 12 p., 2018.

PHICHAJ K.; PRAGROBPONDEE P.; KHUMPART T.; HIRUNPRADITKOON S. Prediction heating values of lignocellulosics from biomass characteristics. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v.7, p. 214–217, 2013.

POSOM, J.; SHRESTHA, A.; SAECHUA, W.; SIRISOMBOON, P. Rapid non-destructive evaluation of moisture content and higher heating value of *Leucaena leucocephala* pellets using near infrared spectroscopy. **Energy**. v. 107, p. 464-472, 2016.

QUINN, G. P.; KEOUGH, M. J. 2002. Chapter 5 - Correlation and regression. In: Quinn, G. P.; Keough, M. J. **Experimental Design and Data Analysis for Biologists**. Cambridge University Press p. 72-110, 2010.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. R. G.; ANDRADE, J. M.; NAPOLI, A. Potential of near-infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. **Energy Fuels**, v.31, n. 2, p 1593–1599, 2017.

SÁNCHEZ, F.; SAN MIGUEL, G. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. **Biomass and Bioenergy**. v. 92, n. 1, p. 1-11, 2016.

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

SHURONG, W.; GONGXIN, D.; HAIPING, Y.; ZHONGYANG, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 62, n. 1, p. 33-86, 2017.

SILVA, C. J. **Densidade básica e potencial energético de espécies lenhosas do cerrado do estado de Tocantins**. 2014. 80 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**. v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Qualidade do carvão vegetal de madeiras amazônicas – Balbina. **ACTA Amazônica**. v. 19, n. 1, p. 525-530, 1989.

SOARES, V. C.; BIANCHI, L. M.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**. v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOLAR, J.; MARCO, I.; CABALLERO, B. M.; LOPEZ-URIONABARRENECHEA, A.; RODRIGUEZ, N.; AGUIRRE, I.; ADRADOS, A. Influence of temperature and

residence time in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, p. 416-423, 2016.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A.; FRAZÃO, F. L.; REGAZZI, A. J. Caracterização de espécies nativas e exóticas amazônicas e do carvão vegetal. **Árvore**, v. 15, n. 2, p. 144-151, 1991.

VALE, A. T.; COSTA, A. F.; GONÇALVEZ, J. C.; NOGUEIRA, M. Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do Cerrado. **Árvore**, v. 25, n. 89, p. 89-95, 2001.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, **Fuel**. v. 94, n. 1, p. 1-33, 2012.

VELÁZQUEZ-MARTÍ, B.; GAIBOR-CHÁVEZ, J.; NIÑO-RUIZ, Z.; CORTÉS-ROJAS, E. Development of biomass fast proximate analysis by thermogravimetric scale. **Renewable Energy**, v. 126, p. 954-959, 2018.

WANNAPEERA, J.; FUNGTAMMASAN, B.; WORASUWANNARAK, N. 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, 2011.

YANG, X.; WANG, H.; STRONG, J.; XU, S.; LIU, S.; LU, K.; SHENG, K.; GUO, J.; CHE, L.; HE, L.; OK, Y. S.; YUAN, G.; SHEN, Y.; CHEN, X. Thermal Properties of Biochars Derived from Waste Biomass Generated by Agricultural and Forestry Sectors. **Energies**. v. 10, n. 4, p. 469 -481, 2017.

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011.

ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; AHMAD, R.; PEMBERTON-PIGOTT, C.; ANNEGARN, H.; DONG, R. Systematic and conceptual errors in standards and protocols for thermal performance of biomass stoves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 1343-1354, 2017.

CAPITULO 4

A INTERDEPENDÊNCIA LINEAR DO PODER CALORÍFICO SUPERIOR COM A ANÁLISE IMEDIATA EM BIOMASSAS RESIDUAIS

Resumo

A análise imediata (teor de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas) consiste em uma técnica acessível e barata para caracterizar biomassas destinadas a geração de energia. Na literatura existem diferentes normas para biomassas lignocelulósicas. O poder calorífico superior (PCS) consiste na característica mais importante de um combustível. Entretanto, para a sua determinação necessita de um equipamento mais caro e sofisticado. Assim, muitos trabalhos científicos propuseram modelos de regressão de PCS em função da análise imediata, afim de oferecer uma forma barata e acessível a muitos pesquisadores. Entretanto, a correlação dessas variáveis não está bem demonstrada. Assim, o objetivo principal desse estudo foi analisar a correlação linear do poder calorífico superior (PCS) em função da análise imediata em dados da literatura internacional. Como propósito complementar foi testado a correlação linear de sete variáveis energéticas em 10 biomassas lignocelulósicas. E também foi testado a precisão de modelos de PCS da literatura nos dados experimentais. Para as análises foram coletados dados a partir de artigos internacionais. Os dados foram filtrados em biomassas “*in natura*”. Somente os dados que apresentassem distribuição normal bivariada foram testadas as correlações lineares do PCS com a análise imediata. Dez biomassas foram processadas de acordo com as normas ASTM E872 e ASTM E1534. A partir delas foram encontrados os teores de materiais voláteis (TMV) e os teores de cinzas (TC). Utilizando-se da granulometria exigida pela ASTM E872, foram encontrados o PCS, a densidade a granel (DG), o tempo de degradação térmica (TDT) e o pico de degradação térmica (PDT) das amostras. Foi realizada uma matriz de correlação linear das variáveis mensuradas. Seis modelos de PCS foram selecionados na literatura. Estes foram avaliados de acordo com a sua precisão aos estimarem os valores das 10 biomassas caracterizadas. Observou-se que muitos dados da literatura para biomassas não apresentaram distribuição normal bivariada. Dados que atenderam essa condição não evidenciaram correlação linear do PCS com a TCF. A

correlação linear do PCS com TMV se mostrou fraca a moderada. Os dados das 10 biomassas caracterizadas confirmaram a interdependência linear do PCS com o TCF e o TMV. Ainda o TDT não apresentou correlação linear com o TCF e o TMV. Já o PDT apresentou correlação linear com o TCF, TMV e DG. Os modelos testados apresentaram um erro, no qual mais da metade das biomassas utilizadas poderiam ser caracterizadas com os mesmos valores de PCS. Assim há não como afirmar que quanto maior PCS, maior será o TCF em biomassas *in natura*. A mesma relação é válida entre o PCS e o TMV e também do TDT com o TCF e o TMV.

Palavras-chave: Bioenergia, poder calorífico superior, carbono fixo, teor de materiais voláteis.

linear interdependence of the higher heating value regarding proximate analysis in residual biomasses

Abstract

Proximate analysis (volatile content, fixed carbon and ash content) is an accessible technique and lower cost technique for characterizing biomass for energy generation. In the literature there are different standards for lignocellulosic biomasses. Higher heating value (PCS) consists in the most important quality of a fuel. However, it need of more expensive and sophisticated equipment. Thus, many papers have proposed regression models of PCS in function of the proximate analysis. It to offer an inexpensive and accessible form to many researchers. However, the correlation of these variables is not well demonstrated. Thus, the objective of this study was to analyze the linear correlation of the upper calorific value (PCS) in function of the production of immediate data in the international literature. As a complementary complement, a linear of seven energetic variables was tested in 10 lignocellulosic biomasses. And the accuracy of PCS models from the literature in the experimental data was also tested. For the reviews were collected the information of international articles. The data were filtered on *in natura* biomasses. The data that presented the normal distribution were compared as linear correlations of PCS with an immediate analysis. 10 biomasses were processed according to ASTM E872 and ASTM E1534. Volatile tissue (TMV) and ash content (TC). Using the granulometry required by ASTM E872, the PCS, the thermal degradation time (TDT) and the thermal degradation peak (PDT) of the samples were found. A linear correlation matrix of the

variables was constructed. Six PCS models were selected in the literature. These were evaluated according to their precision to the values of the 10 characterized biomasses. It was observed that many literature data for biomasses are not the normal bivariate of the distribution. Data seeking this condition are not linear from PCS with TCF. PCS linear having with TMV has risen weakly to moderate. Data from the 10 characterized biomasses confirm an interdependent linearity of PCS with TCF and TMV. Still DTT was not linearly submitted to TCF and TMV. The PDT presented linear with the TCF, TMV and DG. The models tested were an error, in which biomasses are most frequently performed and characterized with their own PCS values. The PCS, the higher the TCF in natural biomass. The other relationship is made between the PCS and the TMV and also the TDT with the TCF and the TMV.

Keywords: Bioenergy, higher heating value, fixed carbon, volatiles content.

1 INTRODUÇÃO

O uso de resíduos lignocelulósicos industriais tem se mostrado uma fonte barata para a geração de energia (YIN, 2011), além de dar uma destinação aos restos da produção. E eliminar o caráter de passivo ambiental, caso os resíduos fossem descartados em aterros (Laxminarayan et al., 2018; Poinot et al., 2018). O uso de bioenergia representou 14% de todas as fontes energéticas consumidas no mundo (WEC, 2016).

Entretanto, quando se leva em consideração o uso de biomassas como um combustível algumas características precisam ser consideradas, pois sua composição química é amplamente heterogênea. Pois, a presença em diferentes proporções de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (orgânicos e inorgânicos) possuem relações intra e inter-específicas. Ou seja, variam de espécie para espécie e até mesmo dentro da espécie (FAGAN et al., 2011; FENGEL; WEGENER, 1989; FRIEDL et al., 2005; LIN et al., 2018).

As condições edafoclimáticas e a idade são capazes de afetar totalmente a composição química de clones. Reis e seus colaboradores (2012) observaram que em clones de *E. urophylla* os teores de hidrogênio e as relações C/H foram afetados pelo local de plantio. Também houve diferenças nos teores de cinzas, rendimentos gravimétricos e carbono fixo dos carvões produzidos. Isso reflete na complexidade dos materiais

lignocelulósicos, pois inclusive nos mesmos materiais genéticos podem se observar diferenças químicas. Além de que, a formação de diferentes tecidos como folhas, frutos, cascas, palhas, madeira, colmo e ponteiros aumentam sua complexidade química. E isso pode refletir na sua característica energética.

Dentre as características energéticas mais importantes para a biomassa consistem na umidade, no poder calorífico superior (PCS), no teor de materiais voláteis (TMV), o teor de carbono fixo (TCF) e teor de cinzas (TC) calculados através da análise imediata (EROL et al., 2010; GARCÍA et al., 2012; YIN, 2011). Sendo que o poder calorífico reflete na mais importante variável energética de um combustível. Porém, exige um equipamento caro e uma mão de obra qualificada, conhecido como calorímetro ou bomba calorimétrica (AHMARUZZAMAN, 2008; GILLESPIE et al., 2013; WAHID et al., 2017).

A umidade e a análise imediata exigem de equipamentos mais baratos e menos sofisticados. Assim, muitos trabalhos na literatura têm descrito diferentes fórmulas de cálculo do poder calorífico superior de biomassas a partir de análises mais acessíveis, associando a umidade e a análise imediata como variáveis dos modelos (GILLESPIE et al., 2013; SETYAWATI et al., 2015; YIN, 2011).

O poder calorífico expressa a quantidade de energia liberada por uma unidade de massa ou volume. Sua unidade pode ser expressa em kJ.kg^{-1} ou kJ.m^{-3} no sistema internacional de unidades (DEMIRBAS, 2004; EROL et al., 2010; GILLESPIE et al., 2013; OBERNBERGER et al., 2004). Quando a energia gasta na liberação de água na combustão é desconsiderada, o poder calorífico é classificado como inferior. Quando essa energia é considerada, o poder calorífico é superior (NOGUEIRA et al., 2000; YIN, 2011).

O PCS da biomassa é influenciado negativamente pela umidade. No caso de biomassa verde, no qual os teores de umidade são elevados, isso acaba por reduzir em muito seu potencial energético (AHMARUZZAMAN, 2008; DEMIRBAS, 2004; DEMIRBAS, 2009; FURTADO et al., 2012; HANSTED et al., 2016; ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; ZANETTI et al., 2017). Assim o teor de umidade é um limitante na destinação de biomassas como um combustível. Pois segundo Nogueira et al. (2000), a serragem, o licor negro e a borra de café, só são adequadas para a queima em caldeiras, quando há um limite de 50% de umidade na base úmida.

O TC influencia negativamente o poder calorífico das biomassas, pois o material inerte ocupa espaço e diminui a porcentagem do material comburente ativo (AHMARUZZAMAN, 2008; GILLESPIE et al., 2013). Em algumas biomassas o acréscimo de 1% no teor de cinzas resulta na diminuição de 0,2 Mj.kg-1 no poder calorífico superior (JENKINS et al., 1998; CASSIDA et al., 2005). Além de que, quando as cinzas entram em ponto de fusão no interior de caldeiras, para da energia para a transição de fase é retirada da energia de queima da biomassa (ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017). Fora isso ocasiona problemas de manutenção do equipamento, ao se encrustar no interior de caldeiras (LAXMINARAYAN et al., 2018; POINOT et al., 2018).

No carvão vegetal, a qualidade de maior interesse reflete no TCF, pois quanto maior seu teor melhor é o carvão (SILVA; BRITO, 1989; WAHID et al., 2017). O TMV elevado aumenta a reatividade de combustão pela liberação de gases inflamáveis (AHMARUZZAMAN, 2008; GARCÍA et al., 2012). Segundo a literatura, o TCF e o TMV são correlacionados positivamente ao PCS da biomassa (AHMARUZZAMAN, 2008; GARCÍA et al., 2012; ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; SILVA et al., 2014; YIN, 2011).

Entretanto, ao analisar um conjunto de funções estimadoras do PCS a partir do TMV e o TCF suas correlações tem se invertido. Ou seja, vem apresentando correlação negativa com o poder PCS (CORDERO et al., 2001; GILLESPIE et al., 2013; KATHIRAVALE et al., 2003; ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017)

Assim, o objetivo específico deste trabalho foi revisar as correlações lineares entre as características energéticas de biomassas diferentes com dados da literatura e em dados próprios. Um segundo objetivo foi testar alguns modelos de PCS da literatura.

2 MATERIAIS E METODOS

2.1 PROCESSAMENO DE DADOS DA LITERATURA

A primeira etapa do estudo foi verificar a existência da correlação linear do poder calorífico superior com as variáveis da análise imediata, utilizando de dados da literatura.

Os dados foram obtidos por meio de levantamento bibliográfico de biomassas lignocelulósicas. Nos bancos de dados foram selecionadas somente materiais lignocelulósicos *in natura*. Foi testado a distribuição normal bivariada dos dados. Em seguida foi testado a correlação linear de Pearson com um nível de 5% de significância.

A análise de correlação foi realizada somente para as variáveis que atingiram o pressuposto de distribuição normal bivariada. Ou seja, dados que podem retratar mais fielmente a realidade de uma população com as variáveis analisadas (PCS, TMV, TCF e TC).

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS BIOMASSAS UTILIZADAS

2.2.1 BIOMASSAS UTILIZADAS

Foram selecionadas dez biomassas residuais, de processamentos agroflorestais; *E. grandis x E. urophylla*, *Dendrocalamus giganteus*, *Ficus elastica*, *Pinus elliotti*, *Tectona grandis*, *Poincianella pluviosa*, *Gochnatia polymorpha*, *Schizolobium parahyba*, bagaço de cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar (Tabela 1). Todos materiais foram secos ($105 \pm 2^\circ\text{C}$) e passaram por um moinho tipo willey. O tamanho mínimo das partículas obtidos foi de 10 MESH.

Tabela 1 – Informações acerca das diferentes biomassas coletadas.

Biomassas:	Casca:	Origem:	Idade aprox. na colheita (anos)
<i>E. grandis x urophylla</i>	Aus.	Eucatex (Salto-SP)	06
<i>D. giganteus</i>	Pres.	Desconhecida	05
<i>F. elástica</i>	Pres.	Poda urbana (Ourinhos-SP)	25
<i>P. elliotti</i>	Pres.	FLONA (Capão Bonito-SP)	50
<i>T. grandis</i>	Aus.	Serraria (Mato Grosso)	25
<i>P. pluviosa</i>	Pres.	Poda urbana (Sorocaba-SP)	25
<i>G. polymorpha</i>	Aus.	Serraria (Sorocaba-SP)	25
<i>S. parahyba</i>	Aus.	UFSCar (Sorocaba-SP)	3,2
Bag. de cana-de-açúcar	-----	Fazenda corredeira (Ibaté-SP)	1,5
Pal. de cana-de-açúcar	-----	Fazenda corredeira (Ibaté-SP)	1,5

Legenda. Bagaço (Bag), Palha (Pal), Aproximadamente (aprox.), Ausente (Aus.), Presente (Pres.)

2.2.2 ANÁLISE IMEDIATA

Para a análise imediata utilizou a mufla Jung modelo LF0212. Os ensaios da análise imediata foram realizados segundo as normas ASTM E872 (1982) e ASTM E1534 (1983), para a determinação do teor de cinzas e de voláteis, respectivamente. O cálculo do teor de carbono fixo foi realizado a partir da diferença destes teores, considerando a análise imediata como 100% da composição química do material.

Para o cálculo do teor de cinzas (Equação 1) das amostras, três cadinhos foram previamente calcinados. Foram inseridos aproximadamente um grama de amostra em cada cadinho. Os mesmos foram submetidos em uma mufla com temperatura de $590 \pm 10^\circ\text{C}$. O tempo de ensaio foi de 6 horas.

$$TC(\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

Onde: TC = teor de cinzas; m_i = massa inicial (g); m_f = massa após 6 horas na mufla (g)

O cálculo do teor de materiais voláteis (Equação 2) exigiu a calcinação de três cadinhos com tampas. Foram inseridos aproximadamente um grama de amostra em cada cadinho. Os mesmos foram submetidos a uma mufla com entrada vertical, previamente tampados, com uma temperatura de $950 \pm 20^\circ\text{C}$. O tempo de ensaio foi de 7 minutos.

$$TMV(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Onde: TMV = teor de materiais voláteis; m_i = massa inicial (g); m_f = massa após 7 min na mufla (g)

O cálculo do teor de carbono fixo (Equação 03) é dependente das equações 1 e 2. Relembrando que, a análise imediata fraciona a amostra seca em três elementos químicos descritivos (teor de cinzas, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo). Assim, o teor de carbono fixo é considerado a porcentagem necessária para atingir 100% da amostra inicial, pressupondo, que valores do teor de cinzas e de voláteis já foram calculados.

$$TCF(\%) = 100 - (tc + tv) \quad \text{Eq (3)}$$

Onde: TCF = teor de carbono fixo; tc = teor de cinzas (%); TMV = teor de materiais voláteis (%);

2.2.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Os ensaios de poder calorífico superior (PCS) foram realizados com amostras secas e com granulometria superior a 20 MESH. O valor do poder calorífico superior (PCS) das amostras foi determinado pela bomba calorimétrica (modelo IKA C 200). O equipamento utiliza aproximadamente 2 L de água por análise. A temperatura da água é limitada de 18 a 23° C, como recomendação técnica do equipamento. Também, é necessário a pressurização de 30 bar de oxigênio no vaso de calorimétrico, onde é inserido cada amostra. Esses requisitos atendem as exigências da norma ASTM D5865 (2013). O calor gerado pela combustão da amostra, é captado pela água, o qual oferece uma variação de temperatura para aquecer a água. Como a quantidade de calor necessária para aquecer o vaso em 1° C (capacidade calorífica) é conhecida pelo equipamento, o PCS em volume constante pode ser calculado (Equação 4).

$$PCS(J.g^{-1}) = \frac{C_x \Delta T}{m} \quad \text{Eq (4)}$$

Onde: PCS = Poder calorífico superior; C = capacidade calorífica (J/K); ΔT = variação de temperatura para aquecer a água (K); m = massa da amostra (g).

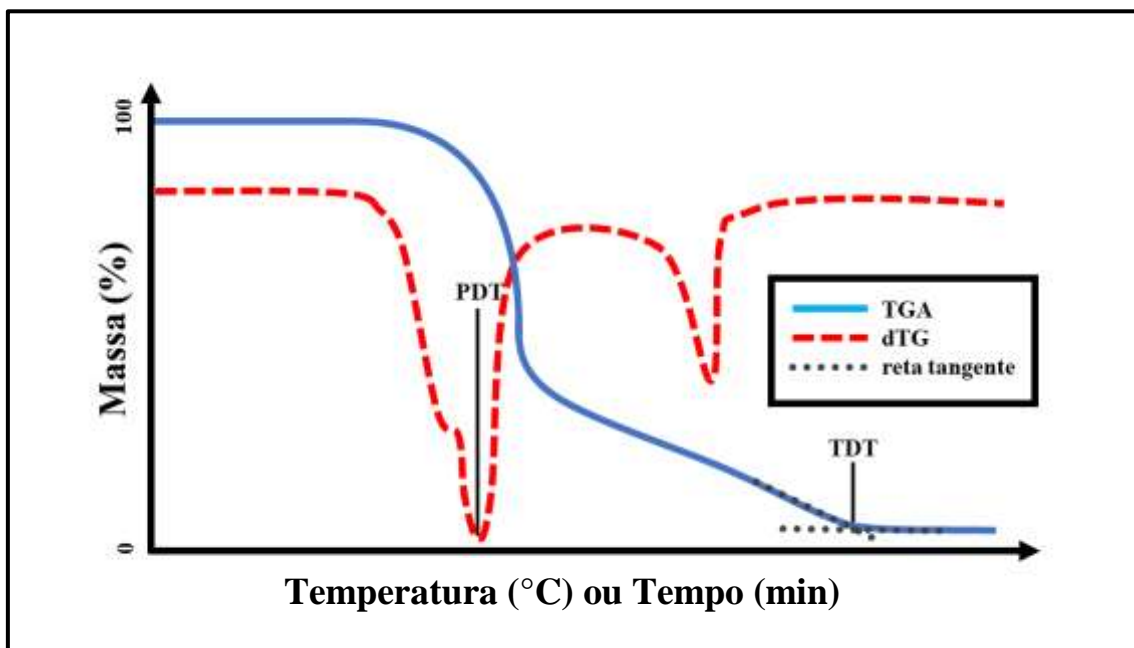
2.2.4 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA APLICADA

Utilizou-se o estudo da termogravimetria aplicada (TGA) através de um TGA (marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA), para descrever o tempo de degradação térmica (TDT) e o pico de degradação térmica (PDT) das biomassas. Foram utilizadas aproximadamente 8,5 mg de amostra seca em cada análise (granulometria superior a 20 MESH). A atmosfera utilizada foi de oxigênio, com fluxo de 20 mL.min⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 20 °C.min⁻¹, no intervalo de 30 a 750 °C, ou até virar cinzas. Ou seja, momento em que a curva se torna uma reta horizontal.

O TDT foi considerado pela intersecção da tangente da reta-horizontal (abaixo de 50% de massa) com a tangente da curva antes de alcançar estabilidade horizontal da TGA (Figura 01). Já o PDT, foi considerado como a temperatura, no qual, obteve-se a maior

taxa de degradação das amostras, exibida a partir da derivada das curvas de TGA (dTG) das amostras.

Figura 01 - Análise de Termogravimetria Aplicada (TGA) em biomassas residuais secas. Derivada da TGA (dTG). Pico de degradação térmica (PDT). Tempo de degradação térmica (TDT).



FONTE - De autoria própria.

2.2.5 DENSIDADE A GRANEL

Calculou-se a densidade a granel (DG) das biomassas. A fração granulométrica da biomassa utilizada foi superior a 20 MESH. Utilizou-se uma proveta de 100 ml e uma balança de 0,01 g de precisão. A massa isenta de umidade foi relacionada ao volume da amostra, até atingir a margem de 100 ml da proveta (Equação 5).

$$DG(kg.m^{-3}) = \left(\frac{m}{v}\right) \times 1000 \quad \text{Eq (5)}$$

Onde: DG = Densidade a granel; m = massa seca (g); v = volume (cm³).

2.3 PCS ESTIMADO EM MODELOS DA LITERATURA

As partir dos dados da análise imediata das 10 biomassas foram testados modelos estimadores de PCS (tabela 02). Os modelos foram avaliados de acordo com o erro padrão residual (S_{yx}), o coeficiente de determinação linear (R^2) e o coeficiente de de determinação ajustado ($R^2_{ajus.}$).

Tabela 02 - Modelos de preditores de PCS em função das variáveis da análise imediata para biomassas residuais.

Fonte	Modelos:
Ayşeözyuguran; Yaman 2017	$PCS = -17,507 + 0,3985TMV + 0,2875TCF$
Phichai et al., 2013	$PCS = 157,34(TMV + TCF) + 4243,97$
Callejón-Ferre	$PCS = -2,057 - 0,092A + 0,279TMV$
Yin, 2011	$PCS = 0,1905TMV + 0,2521TCF$
Demirbaş, 1997	$PCS = 0,196TCF + 14,120$
Ghugare et al., 2014:	$PCS = 0,365TCF + 0,131TMV + \left(\frac{1,397}{TCF}\right) +$ $\left(\frac{328,568TVM}{10283,138 + 0,531(TCF)^3TC - 6,863(TCF)^2TC}\right)$

Legenda. Poder calorífico superior (PCS); Teor de materiais voláteis (TMV); Teor de carbono fixo (TCF); Teor de cinzas (TC).

Foi testado desvio padrão oferecido pela bomba calorimétrica utilizada nos experimentos (modelo IKA C 200). Para isto, foram testadas 7 amostras de um mesmo material de característica lignocelulósica (palha de cana-de-açúcar). O resultado será comparado com erro padrão residual de modelos ajustados com os materiais analisados.

2.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os dados foram processados e calculados com o auxílio do software RStudio Version 1.1.453. Os pacotes utilizados foram o “MVN”, “readr”, “dplyr”, “tibble”, “ggplot2”, “car” e “agricolae”.

2.4.1 PROCESSAMENTO DE DADOS DA LITERATURA

Para o teste de distribuição normalidade bivariada foi utilizado o pacote MNV. Esse tipo de teste garante que as correlações encontradas podem ser extrapoladas para outras biomassas *in natura*. Para isto, foram aplicados os seguintes testes:

- Royston test for Multivariate Normality;
- Henze-Zirkler test for Multivariate Normality;
- Mardia Skewness test for Multivariate Normality;
- Mardia Kurtosis test for Multivariate Normality;

A correlação de Pearson foi testada ao nível de 5% de significância, somente para as variáveis que apresentaram distribuição normal bivariada em todos os testes.

De acordo com Mukaka (2012) algumas conclusões podem ser tomadas a respeito do coeficiente de correlação (ρ):

$0,9 \leq \rho \leq 1,0$	correlação muito forte.
$0,7 \leq \rho < 0,9$	correlação forte
$0,5 \leq \rho < 0,7$	correlação moderada
$0,3 \leq \rho < 0,5$	correlação fraca
$0,0 \leq \rho < 0,3$	correlação muito fraca

2.4.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS BIOMASSAS

Os experimentos seguiram um delineamento inteiramente casualizado, com dez tratamentos (biomassas residuais). Foram validados os dados do PCS, TMV e TCF das biomassas, ao qual apresentaram um mínimo de três repetições por amostra. Prosseguiu-se com a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. A homogeneidade de variância e de normalidade dos resíduos foram adotados como pressupostos de validação dos resultados. Para isto, foram aplicados o teste de Shapiro-Wilk e o teste de Levene, ao nível mínimo de 5% de significância.

Foi testada a correlação linear de Pearson entre as características físico-químicas das biomassas residuais. A distribuição normal bivariada foi adotada como pressuposto para a validação dos resultados e extrapolação dos dados para uma população de amostras lignocelulósicas.

3 RESULTADOS

3.1 PROCESSAMENTO DE DADOS DA LITERATURA

Foram descartados dados de PCS e da análise imediata de algumas amostras. Combustíveis líquidos, carvões, macromoléculas lignocelulósicas isoladas, coques de petróleo, resíduos sólidos urbanos (RSU) misturado com biomassas lignocelulósicas in natura de alguns trabalhos coletados (GARCIA et al., 2014; HOSSEINPOUR et al., 2017; JENKINS et al, 1998).

Como ficou sugerido no capítulo 2, coletar variáveis da análise imediata realizadas com normas diferentes resulta em médias diferentes. Os dados de Garcia et al. (2012), Hosseinpour et al., (2017) e Yin (2011) infelizmente não levaram tal pressuposto em consideração. Entretanto são os dados que forneceram os maiores tamanhos amostrais de biomassas lignocelulósicas. Tais informações foram coletados de diversas fontes literárias, em que as normas eram diferentes para o cálculo de uma mesma variável. Isto,

pode ter resultado na não normalidade univariada dos dados de PCS, TMV, TCF e TC (Teste Shapiro Wilk; p-valor \cong 0,00). O que por sua vez refletiu na não normalidade bivariada (TMV, TCF e TC). Levando em consideração a combinação do PCS com as univariáveis da análise imediata. (Tabela 03).

De acordo com Logan (2010), as correlações dadas a respeito de duas variáveis só podem ser extrapoladas para uma população, com um nível mínimo de significância, somente se o conjunto de dados exibirem distribuição normal bivariada. Uma forma de aferir isto, é observar se dados Y e X apresentam distribuições normais isoladamente. Ainda a estatística t e F calculada seguirá de forma confiável apenas com a validação desse pressuposto (GOUVÊA et al., 2012; LEVINE et al., 2013; LOGAN 2010). Assim, os dados sem este pressuposto não foram calculados suas correlações.

Ainda, foram encontrados nos dados de Hosseinpour et al., (2017), valores duplicados de amostras. Um exemplo são as amostras 284 e 79 (restos de bambu); 108 e 57 (casca de coco) e outras que possuíam os mesmos valores de PCS, TCF, TMV e TC. Isso quebra o pressuposto de aleatoriedade e independência das amostras ao realizar do teste t e F, o que pode comprometer a estatística do teste em uma ANOVA (GOUVÊA et al., 2012; LEVINE et al., 2013). Mesmo assim, buscou se eliminar os invéses (dados duplicados) e os materiais não lignocelulósicos in natura. O que resultou em uma base de dados reduzida de 350 para 187 amostras

Nos dados de Garcia et al (2014), foi retirado uma amostra de carvão vegetal. Pois é um tipo de material lignocelulósico que sofreu um tratamento térmico para melhorar suas características energéticas. Diferentemente das biomassas in natura, o qual são uma mistura complexa de compostos químicos, o que oferece uma grande dificuldade na modelagem matemática do PCS (AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN; 2017; GARCIA et al., 2014). Entretanto, mesmo assim a condição de normalidade bivariada não foi atendida.

Tabela 03 - Resultados dos testes de normalidade bivariada. Análise imediata associada como resposta ao PCS de várias biomassas lignocelulósicas.

		Teste de normalidade bivariada (p-valor):											
Ref :	N:	PCS ~ TCF				PCS ~ TMV				PCS ~ TC			
		T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
01	016	0,14	0,04	0,09	0,42	0,18	0,02	0,01	0,12	0,01	0,00	0,00	0,09
02	099	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
03	187	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
04	053	0,00	0,00	0,00	0,21	0,01	0,01	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00
05	039	0,32	0,12	0,34	0,22	0,39	0,46	0,59	0,34	0,04	0,01	0,15	0,40
06	027	0,29	0,14	0,17	0,36	0,40	0,08	0,67	0,20	0,06	0,07	0,39	0,55
07	154	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
08	021	0,30	0,49	0,70	0,31	0,07	0,17	0,06	0,16	0,01	0,01	0,12	0,66
09	021	0,83	0,64	0,65	0,69	0,83	0,88	0,52	0,63	0,02	0,03	0,23	0,84

Legenda. Ref (Referência); 01 (CORDERO et al., 2001); 02 (GARCIA et al., 2014); 03 (HOSSEINPOUR et al., 2017); 04 (YIN, 2017); 05 (OZYUGURAN et al., 2018); 06 (AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017); 07 (GARCIA et al., 2014); 08 (JENKINS et al, 1998); 09 (FEITOSA NETO et al, 2006); Valores em negrito demonstram um p-valor > 0,05 e confirmam os pré-supostos. Teste de Royston para normalidade multivariada (T1); Teste de Henze-Zirkler para normalidade multivariada (T2); Teste de Mardia Skewness para normalidade multivariada (T3); Teste Mardia Kurtosis para normalidade multivariada (T4); Em função de (~); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC); Tamanho da amostra (N).

Somente os autores que realizaram procedimentos experimentais próprios atenderam a premissa de distribuição normal bivariada para o PCS e o TCF ou com o TMV (AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017; FEITOSA NETO et al, 2006; JENKIS et al, 1998; OZYUGURAN et al., 2018). Com exceção de Cordero et al. (2001), onde só foi observada o cumprimento da premissa entre o PCS e o TCF.

Isso mostra como não é seguro coletar dados de diversas fontes, pois as normas podem divergir e, ou mesmo terem sido adaptadas. Zhang et al., (2017) e Thy et al., (2009) relataram que muitas dos procedimentos adotadas por normas vem sendo negligenciados na literatura internacional.

Ayşeözyüğuran & Yaman (2017) relatou um novo método de modelagem baseados em redes neurais artificiais (ANFIS). Ainda, afirmou que essa técnica necessita de muitos dados experimentais para validar o modelo previsto. Entretanto, nota-se que esses dados vêm se sendo alimentados por diversos dados na literatura. Um modelo de ANFIS é o modelo de Hosseinpour et al. (2017), o qual haviam dados duplicados e dados sem normalidade para PCS, TCF, TMV e TC.

Akkaya (2016) também uso o método ANFIS, porém, acumulando dados da literatura. Ao aproveitar dados de Nhuchhen & Salam (2012), este já havia reunido dados de outros autores. Ao analisar dois dados para uma mesma amostra (palha de arroz) deste último autor. Uma amostra havia feita de acordo com a norma ASTM D 3175 (1989) segundo Parikh et al (2005). E mesma biomassa havia sido feito de acordo com a norma ASTM E872E (1897) por Jenkins et al (1998). Ressalta que Parikh et al (2005) também reuniu dados de outros nove trabalhos diferentes.

Outro detalhe experimental equivocado é que nos dados dos modelos preditores do PCS de biomassas primárias incluíram em seus dados amostras de carvões vegetais, carvões minerais, ou até mesmo macromoléculas isoladas, como celulose e lignina (AHMARUZZAMAN, 2008; CORDERO et al., 2001; DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2004; HOSSEINPOUR et al., 2017). A composição da biomassa é muito mais heterogênea a qualquer outro material, apresentando diversas substâncias diferentes e macromoléculas associadas (FAGAN et al., 2011; FENGEL; WEGENER, 1989; FRIEDL et al., 2005; LIN et al., 2018).

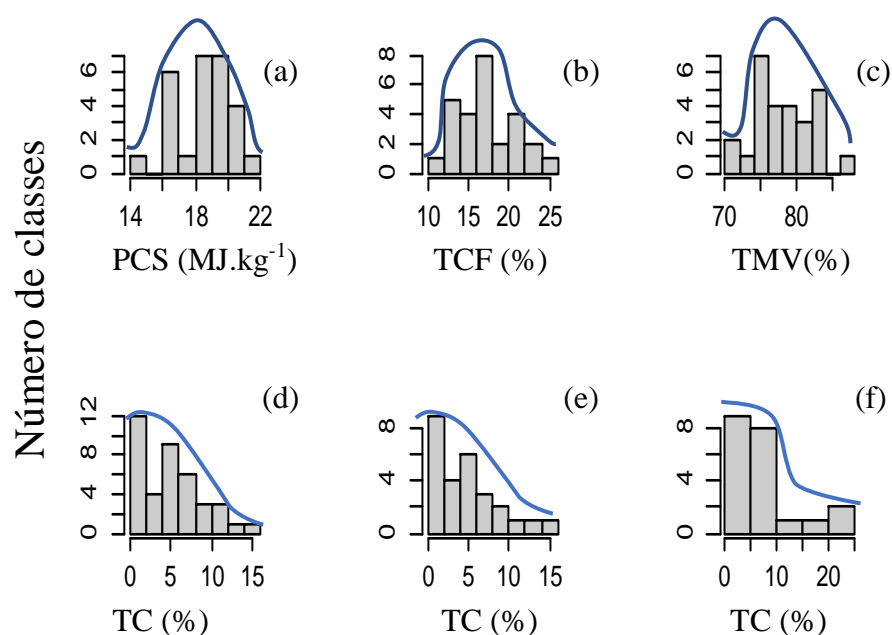
Um exemplo disso, é que a inserção amostral de materiais quimicamente mais homogêneos em modelos de biomassas primárias, tendeu a aumentar o R^2 . Cordero et al. (2001) incluíram carvões vegetais em seu modelo de PCS para biomassas diversas. Os carvões foram pirolisados em diferentes temperaturas, de 300 a 700 °C. O resultado foi o aumento do coeficiente de determinação R^2 ($R^2=0,03$ usando apenas biomassa e $R^2=0,96$ incluindo os carvões). Assim o tratamento térmico é que acaba tendo maior influência no aumento da correlação das amostras.

O TC de todos dados examinados não apresentou distribuição normal univariada (Teste de Shapiro-Wilk; p-valor < 0,05) como as outras variáveis (figura 2). Isso, comprometeu a distribuição normal bivariada com o PCS na maioria dos dados. Como as biomassas são em sua maioria residuais, as amostras não ficam livre de impurezas. Assim,

tal resultado já era esperado. O peneiramento indicado pelas normas deveria minimizar tal efeito. Porém, os resultados mostram que isso dificilmente ocorre. Assim, quanto maior o grau de contaminação das amostras, maiores são os valores extremos de TC.

Assim o tipo de distribuição do TC acaba não sendo simétrica. Neste caso, a distribuição tem cauda longa a direita, ou sua assimetria é para à direita (DOWNIG; CLARK, 2006). O que acaba por criar uma calda assimétrica e deslocada para a direita, com valores distantes de zero (figura 3). Somente nos dados de Ayşeözyüğuran & Yaman (2017) os valores de TC combinados com o PCS resultaram na distribuição normal bivariada.

Figura 2- Histograma do PCS (a), TCF (b), TMV (c) e TC (d, e, f) para diversas biomassas residuais.



Fonte: Dados de AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN (2017) (a; b; c; e); dados adaptados de OZYUGURAN et al. (2018) (d); dados adaptados de JENKINS et al. (1998) (f).

Tabela 04 – Significância positiva (+) e negativa (-) dos valores do coeficiente de correlação de Pearson do PCS (Y) em função da análise imediata (TCF, TMV ou TC).

Ref:	Var.(Y)	TCF	TMV	TC
01	PCS	+ 0,49	**	**
02	PCS	+ 0,05	+ 0,39 ($R^2 = 0,15$; $S_{yx} = 1,70$)	**
03	PCS	+ 0,19	+ 0,73 ($R^2 = 0,53$; *)	- 0,88 ($R^2 = 0,78$; $S_{yx} = 0,78$)
04	PCS	+ 0,27	+ 0,70 ($R^2 = 0,50$; $S_{yx} = 1,20$)	**
05	PCS	+ 0,06	+ 0,11	**

Legenda: Ref (Referência); 01 (CORDERO et al.; 2001); 02 (OZYUGURAN et al.;2018); 03 (AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN; 2017); 04 (JENKINS et al; 1998); 05 (FEITOSA NETO et al; 2006); Valores em negrito apresentam correlação ao nível de 5% de significância; R^2 (Coeficiente de determinação linear); S_{yx} (Erro padrão residual); * (Resíduos sem homogeneidade de variância); ** (sem distribuição normal bivariada); valores em negrito possuem correlação ao nível de 5% de significância.

Todas as fontes que foram testadas as correlações realizaram seus procedimentos de acordo com a ASTM, com exceção de Feitosa Neto et al (2006) que utilizou das normas ABNT. Não foram encontradas correlações entre o PCS e TCF ao nível de 5 % de significância (Tabela 4). Somente Dermirbas (1997) encontrou uma correlação entre o PCS e o TCF ($R^2 = 0,83$), ao propor um modelo de regressão linear simples do PCS. A correlação entre o PCS e o TMV não apresentou um consenso. Em uma referência analisada não houve correlação, em outra houve uma correlação fraca e por fim, em duas apresentaram correlações moderadas. O TC foi o único que apresentou uma correlação forte.

Ayşeözyuğuran & Yaman (2017), Chaves et al (2013), Gillespie et al (2013) e Phichai et al., 2013 afirmam que o TCF apresenta correlação positiva com o PCS. Contudo, o TMV tender a camuflar seu efeito, devido a a sua fração de gases não combustíveis (CO₂ e H₂O). Ainda a biomassa in natura pode apresentar de 60 a 80% de seu peso seco em TMV (CUIPING et al., 2004; GARCÍA et al.; 2012; HAYKIRI-AÇMA, 2003; AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017).

De acordo com Yang et al., (2007) na decomposição separada da celulose, hemicelulose e lignina (de 200 a 800 °C) foram produzidos gases como H₂, CH₄, C₂H₄, CO, CO₂ e C₂H₆. Considerando seus dados, no conjunto total das três macromoléculas, o

rendimento de gases não inflamáveis (CO e CO₂) foi de 52,34 % e de 47,66% de gases inflamáveis (H₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆). Assim, dependendo do tipo de biocombustível lignocelulósico estes valores podem oscilarem. Contudo, não há uma divisão de TMV inflamáveis e não inflamáveis através da análise imediata isso tem dificultado a modelagem de PCS. Isso pode explicar o fato do coeficiente do TMV apresentar valores positivos e negativos dependendo da autoria do modelo proposto (CORDERO et al., 2001; GILLESPIE et al., 2013; KATHIRAVALE et al., 2003; AYŞEÖZYUGURAN; YAMAN, 2017). No ajuste do modelo, sugere que se os dados de TMV apresentam uma maior proporção de gases inflamáveis isso resultara num coeficiente positivo. Caso contrario o coeficiente será negativo.

Assim, como o TCF apresenta uma faixa muito pequena (de 12 a 25%) nas biomassas in natura (CUIPING et al., 2004; GARCÍA et al.; 2012; HAYKIRI-AÇMA, 2003; AYŞEÖZYUGURAN; YAMAN, 2017) seu valor não apresenta correlação linear direta com o PCS. A detecção de correlações moderadas do PCS com o TMV, pode estar vinculada a sua fração de gases inflamáveis e devido a sua maior representatividade (até 80%) na composição das biomassas in natura.

De acordo com Sheng e Azevedo (2005) a análise imediata fornece apenas uma composição empírica da biomassa, diferentemente da análise elementar. Ainda, o carbono fixo não é obtido experimentalmente como o teor de materiais voláteis e cinzas, por isso está sujeita a erros (Garcia et al., 2012).

3.2 PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DAS BIOMASSAS UTILIZADAS

Os valores mensurados para a densidade a granel (DG), tempo de degradação térmica (TDT) e pico de degradação térmica (PDT) das 10 espécies analisadas estão dispostos na Tabela 5.

A espécie com maior valor de DG foi a *T. grandis* (215,49 Kg.m⁻¹) e menor a *D. giganteus* (81,61 Kg.m⁻¹). Fator esse devido ao tipo de tecido vegetativo. As espécies arbóreas possuem um caule diferenciado dos outros vegetais, conhecidos como estrutura lenhosa. A maior longevidade e o crescimento secundário garantem uma maior fixação de CO₂, quando comparado a outros tecidos vegetativos (KERBAUY, 2009). Já o bambu

e a cana-de-açúcar formam um caule conhecido como colmo. O qual não apresentam crescimento secundário e envelhecem precocemente em relação as espécies lenhosas (TEDESCHI, 2011).

Tabela 5 – Valores médios das características físico-químicas das biomassas testadas.

Amostra:	DG (kg.m⁻³)	TDT (min)	PDT (°C)
<i>Dendrocalamus giganteus</i>	81,61	28,60	351,53
<i>Fícus elástica</i>	169,94	27,57	371,78
<i>Pinus elliotti</i>	178,64	30,07	403,37
<i>Eucalipto urograndis</i>	126,89	27,81	386,47
<i>Tectona grandis</i>	215,49	30,31	392,16
<i>Poincianella pluviosa</i>	163,27	29,25	391,95
<i>Gochnatia polymorpha</i>	169,99	31,86	387,91
<i>Schizolobium parahyba</i>	151,22	26,82	364,11
Bagaço de cana-de-açúcar	136,50	28,94	382,10
Palha de cana-de-açúcar	161,82	29,03	369,37
Média	155,54 (±35,5)	29,03 (±1,5)	380,08 (±15,6)

Legenda. Valores em parêntese representam o desvio padrão (±). Densidade a Granel (DG); Tempo de Degradação Térmica (min); Pico de Degradação Térmica (PDT).

O TDT das biomassas foi de 29 minutos em média (tabela 4). A *G. polymorpha* foi a que apresentou maior tempo de degradação (31,86 min). A *S. parahyba* foi a que teve seu tempo de degradação reduzido (26,82 min). Esta amostra foi uma das biomassas que apresentou menor densidade frente as biomassas lenhosas (151,22 kg.m⁻³). Ainda, sua idade de corte foi de 3,17 anos. Valor este inferior as demais espécies lenhosas. Em plantios de restauração, é uma espécie pioneira que tem um maior arranque de crescimento e uma morte pré-matura em relação as outras espécies. Tende a ter uma densidade básica inferior as espécies secundárias e tardias (LORENZI, 2008).

De acordo com VASSILEV et al. (2012) as estruturas vegetativas como a palha, apresentam maior teor de lignina. Isso pode explicar o fato do TDT da palha de cana ter sido superior as amostras lenhosas *S. parahyba* e ao *E. grandis x urophylla*. Pois, a lignina é a última macromolécula a ser degradada (CHEN et al., 2018; DHYANI; BHASKAR, 2018; LIU, 2010). O que pode ter resultado no maior TDT da palha de cana-de-açúcar.

Ainda, no caso das espécies lenhosas citadas, uma das características de suas fibras é presença de lenho juvenil, dada a idade de corte (3,1 e 6 anos). O que resulta em

paredes finas das fibras e na maior quantidade de vasos (SETTE JR, 2012). Isso pode ter resultado nos menores DG e TDT. Ramos et al. (2012) mostrou que o *Eucalyptus grandis* passa a produzir somente lenho adulto depois do 11º ano.

O *P. elliotii* foi a biomassa que exigiu maior temperatura para atingir a maior taxa de degradação (PDT) do material e apresentou a segunda maior DG. Foi o material lignocelulósico de maior idade de corte (50 anos). A idade é responsável pelo aumento da densidade básica em espécies lenhosas (SETTE JR, 2012), o que pode ter resultado no aumento da espessura da parede dos traqueídeos do *P. elliotii*. Assim uma maior DG sugere uma maior quantidade de carbono para ser degradada na TGA. O que refletiu em temperaturas mais elevadas para atingir uma taxa máxima de degradação, ou PDT.

A presença de óleo resinas pode ter refletido no maior TMV do *P. elliotii* em relação as outras biomassas (Tabela 6). Pois espécies do gênero *Pinus* possuem elevado teor de óleo resina. E a fração comercial denominada goma de terebintina é caracterizada como a fração volátil do material (MONTEIRO et al., 2016).

A faixa de PCS das biomassas variou de 17,52 a 20,25 MJ.kg⁻¹. (Tabela 5). Em termos de PCS não houve diferença nos valores para cinco biomassas (grupo b). Sendo que quatro destas apresentaram resultados de TCF com valores diferentes ao nível de 5 % de significância (b, c, e, f). Não necessariamente a amostra que teve o maior PCS (*P. pluviosa*) obteve o maior TCF (*D. giganteus*). Com relação ao TMV há cinco espécies diferentes para as biomassas de PCS do grupo b, ao nível de 5% de significância. O teor de cinzas, não foi validado no teste de Shapiro-wilk (significância de 0,05) não apresentaram normalidade na distribuição dos resíduos.

Tabela 6 – Valores médios do PCS e das variáveis da análise imediata para 10 biomassas residuais.

Biomassas:	PCS (MJ.kg⁻¹)	TMV (%)	TCF (%)	TC (%)
<i>Poincianella pluviosa</i>	20,25 a	83,85 c	15,29 c	0,86
<i>Pinus elliottii</i>	19,73 b	88,18 a	11,40 f	0,43
<i>Schizolobium parahyba</i>	19,52 b	81,21 h	15,07 c	3,72
<i>Ficus elastica</i>	19,50 b	81,69 g	16,17 b	2,14
<i>Tectona grandis</i>	19,45 bc	82,60 e	12,71 e	4,69
<i>Gochnatia polymorpha</i>	19,33 bc	82,15 f	15,19 c	2,65
<i>Dendrocalamus giganteus</i>	18,99 cd	79,28 i	17,71 a	3,00
<i>Eucalipto urograndis</i>	18,81 d	84,51 b	12,38 e	3,11
Palha de cana-de-açúcar	18,07 e	78,56 j	14,55 d	6,89
Bagaço de cana-de-açúcar	17,52 f	83,20 d	11,23 f	5,57
Média	19,12(± 0,8)	82,52(± 2,7)	14,17(± 2,2)	3,31(± 2,0)

Legenda. Valores em parêntese representam o desvio padrão. Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC).

As correlações entre as propriedades físico-químicas da biomassa são apresentadas na Tabela 7. O PDT se correlacionou positivamente ao TMV, com a DG e negativamente como o teor de carbono fixo. O TC se correlacionou negativamente como o PCS. O TMV se correlacionou negativamente com o TCF. Não houve correlação entre o TDT com o TCF e o TMV.

Tabela 7 – Correlações lineares entre as propriedades em dez biomassas residuais.

	TDT	PCS	TMV	TCF	TC	DG	PDT
TDT	1,00						
PCS	0,10	1,00					
TMV	0,23	0,35	1,00				
TCF	-0,24	0,31	-0,69	1,00			
TC	-0,10	-0,81	-0,63	-0,13	1,00		
DG	0,43	0,36	0,32	-0,39	-0,04	1,00	
PDT	0,56	0,29	0,84	-0,73	-0,38	0,65	1,00

Legenda. Valores em negrito assumem uma correlação ao nível 0,05 de significância. Tempo de Degradação Térmica (TDT); Poder Calorífico Superior (PCS); Teor de Materiais Voláteis (TMV); Teor de Carbono Fixo (TCF); Teor de Cinzas (TC); Densidade a Granel (DG); Pico de Degradação Térmica.

Segundo Garcia et al., (2014) e Chaves et al. (2013) quanto maior for o TFC maior será o tempo de residência até o final da combustão. Um maior TMV ajuda na ignição em temperaturas menores (alta reatividade), o que conseqüentemente reduz o tempo de combustão (Garcia et al., 2012). O TDT não validou tal pressuposto com o TCF e o TMV. Segundo Silva (2014) o TCF é mais associado ao teor de lignina da biomassa.

As análises de TGA são voltadas para determinar a temperatura de degradação de materiais lignocelulósicos, a fim de se obterem os teores de hemicelulose, celulose e lignina (YANG et al., 2007; SEYE et al., 2003). Estudos que analisem o tempo da reação em materiais lignocelulósicos não foram encontrados.

A correlação negativa de PCS e TC era esperada assim como nos estudos de Sheng & Azevedo (2005) e Yang et al., (2017). A ausência de correlação entre o PCS e TCF e uma correlação extremamente baixa entre PCS e TMV ($R^2=0,31$) foi constatada por Sheng & Azevedo (2005). Silva (2014) não encontrou correlação entre o PCS com o TCF e TMV, ao analisar 34 espécies lenhosas. Este só encontrou correlação negativa do TCF com o TMV, mesmo comportamento do presente estudo ($R^2=0,48$).

O PDT remete a região no TGA onde há o evento com maior degradação de massa dos materiais. O TMV nas biomassas corresponde a maior fração do material na análise imediata (GARCIA et al., 2012). Observa-se que houve uma correlação positiva entre as duas variáveis. O TCF tem uma relação inversa com o TMV, a mesma relação foi obtida com o PDT, pois corresponde a região do TMV, que pode ser vinculada ao TGA.

A DG não apresentou correlação com PCS. Mas apresentou correlação com o PDT. Sugerindo assim, que matérias mais densos exigem temperaturas mais elevadas para alcançarem grandes perdas de massa.

3.3 PCS ESTIMADO EM MODELOS DA LITERATURA

O modelo proposto por Cordeiro et al. (2014) não foi avaliado, pois incluiu a variável umidade (TU) no modelo; $PCS (j.g^{-1}) = 1,73 \times 10^4 - 117,51TC + 165,551TCF - 232,69TU$. Esse modelo parece contraditório, pois o PCS é calculado considerando o material totalmente seco ($105 \pm 2 C^\circ$). O modelo tenta mostrar o cálculo em condições de uso, pois o material normalmente se encontra com certa quantidade de umidade.

A figura 03 apresenta o R^2 , $R^2_{ajus.}$ e o S_{yx} dos modelos testados para o conjunto das dez amostras analisadas. O modelo de Yin (2011) foi o que apresentou os menores R^2 , $R^2_{ajus.}$ e o S_{yx} . Sendo este melhor modelo preditivo para as biomassas ensaiadas analisadas.

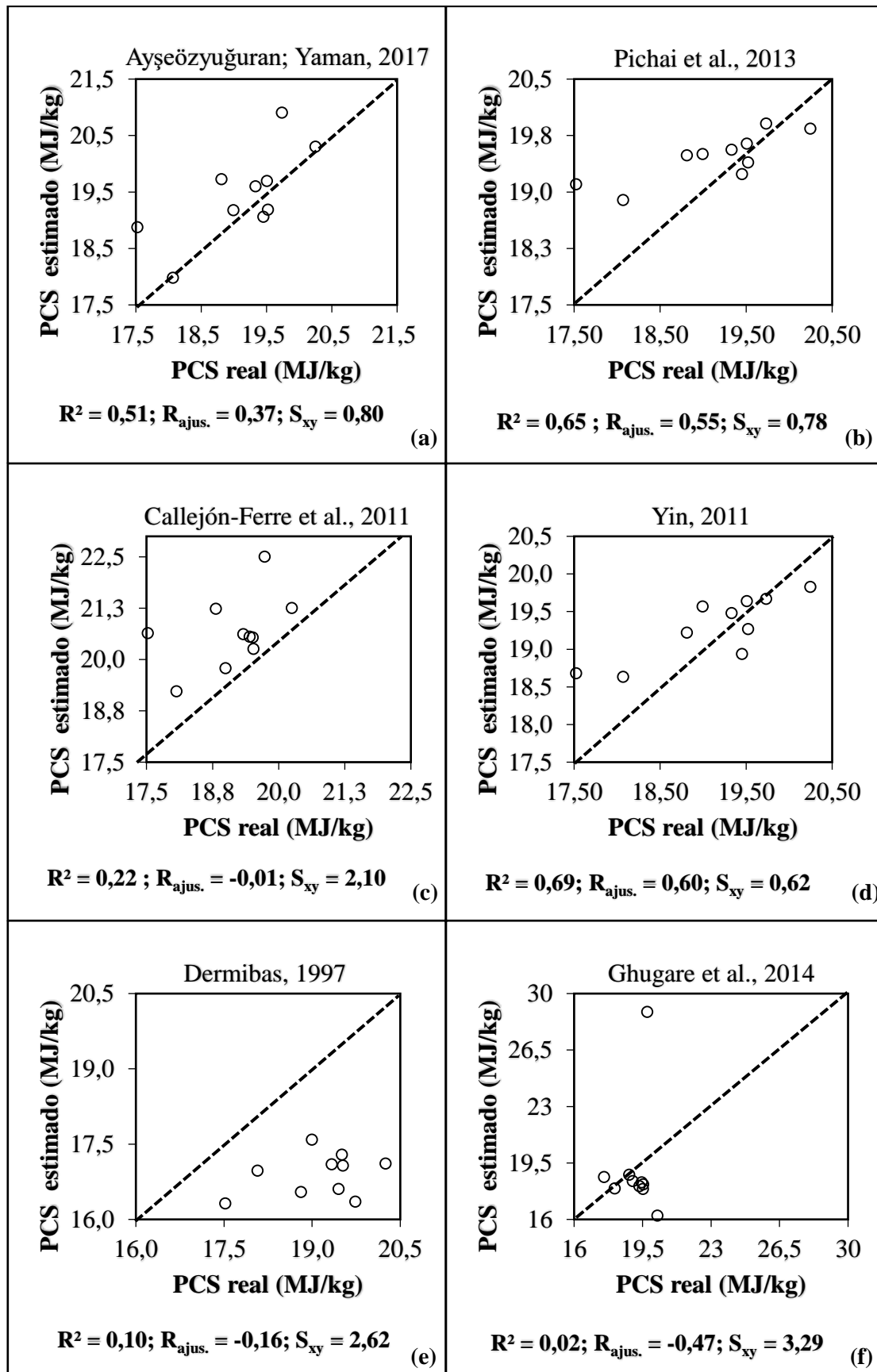
O $R^2_{ajus.}$ encontrou três modelos que resultaram em valores negativos (CALLEJÓN-FERRE et al., 2011; DERMIBAS, 1997; GHUGARE et al., 2014). O que significa que estes modelos não se mostraram adequados para estimar o PCS das amostras analisadas, pois as variações nos PCS reais que podem ser explicadas pelos modelos foram praticamente nulas.

Akkaya (2016) considerou que a relação do PCS com a análise imediata é não linear. Ela utilizou da modelagem fuzzy ANFIS (Adaptive Neuro Fuzzy Inference System) em 444 amostras lignocelulósicas para indicar um melhor modelo não linear. Para isto, utilizou várias equações e dados da literatura. Como resultado indicou o modelo não linear de Ghugare et al (2014). Este autor também utilizou da mesma técnica fuzzy de modelagem. Analisou 382 amostras de biomassas coletadas em três base de dados. Como conclusão, recomendou que seu modelo seria recomendado para biomassas com PCS entre 25 e 36 MJ.kg⁻¹. Entretanto, a maior parte dos dados dos dois autores apresentaram um PCS inferiores a 25 MJ.kg⁻¹.

Ayşeözyuğuran e Yaman (2017) recomendaram o uso de seu modelo para biomassas com mais de 20 MJ.kg⁻¹. Entretanto, o ajuste do modelo foi realizado usando 80% de amostras com um PCS inferior ao recomendado.

Dados da literatura mostram que o valor de PCS de biomassas in natura oscila de 14 a 20,5 MJ.kg⁻¹ (CUIPING et al., 2004; GARCÍA et al.; 2012; HAYKIRI-AÇMA, 2003; AYŞEÖZYUĞURAN; YAMAN, 2017). Isso sugere os modelos apresentados (recomendados para PCS acima de 20 MJ) não são adequados para biomassas in natura. Obtendo um com um S_{yx} de 3,29 MJ.kg⁻¹ no modelo de Ghugare et al (2014). Pois como o intervalo de confiança de PCS das biomassas estudadas foi de 2,73 MJ.kg⁻¹, as biomassas poderiam ter os mesmos valores.

Figura 3 - Gráficos de paridade dos PCSs desejados versus aqueles estimados por seis modelos baseados em análise imediata.



Nhuchen e Abdul Salam (2012) criaram um modelo para a predição de PCS. Utilizaram dados da literatura de resíduos lignocelulósicos, carvões vegetais e carvões minerais. O estudo indicou que os maiores erros pertenciam a resíduos lignocelulósicos e outras espécies de biomassa. Resultados relativamente melhores foram encontrados no caso de amostras de carvão.

O modelo de Dermibas (1997) considerou somente o TCF como único parâmetro no modelo para determinar o PCS. O resultado mostrou-se inviável (S_{yx} de 2,62 MJ.kg⁻¹). Seu modelo subestimou todos os valores reais do PCS. O modelo confirma a dúvida sobre a existência de correlação entre o PCS e o TCF. Já, o modelo de Callejón-Ferre et al. (2011) superestimou todos os valores de PCS.

A análise do PCS da palha de cana-de-açúcar revelou que o desvio padrão foi de $\pm 0,195$ MJ.kg⁻¹. Assim, um modelo com S_{yx} igual ou abaixo deste desvio seria equiparável a bomba calorimétrica. O modelo poderia oferecer uma opção técnica e economicamente mais viável e acessível, dado o alto custo do equipamento (Callejón-Ferre, 2011; Cordero, 2001).

Porém, considerando o erro apresentado pelo melhor modelo examinado (figura-3d), o desvio padrão do PCS das biomassas estudadas foi de $\pm 0,8$ MJ.kg⁻¹ (tabela-05) e o erro do modelo (S_{yx}) foi de $\pm 0,62$ MJ.kg⁻¹. Entretanto, não foi possível identificar quais biomassas foram utilizadas para o ajuste do modelo.

4 CONCLUSÃO

Para biomassas in natura não foram encontradas correlações lineares entre o PCS e o TCF. Isso pode ser justificado pelo TCF nas biomassas ser considerado baixo (15 a 25%). Assim, como TCF apresenta uma composição muito pequena (de 15 a 25%) neste tipo de material, supõe-se que ele não é suficiente forte para apresentar uma correlação linear com o PCS.

Para o PCS e o TMV foram encontradas correlações lineares ausentes, fracas e moderadas. O TMV das biomassas apresenta uma maior concentração (de 65 a 85%). O TMV é composto por gases inflamáveis (favorecem o PCS) e gases não inflamáveis (H₂O, CO₂) que agem no sentido oposto.

Os dados experimentais chegaram nos mesmos resultados acerca de PCS e TCF. No experimento o TMV não apresentou correlação linear com o PCS. O alto TCF e baixo TMV não apresentaram correlações lineares com o TDT. Contrariando, uma hipótese que é muito difundida na literatura, com relação ao tempo de queima. A alta DG de biomassas se associou positivamente com o PDT. Ainda, houve correlação entre o TMV e TCF com o PDT.

Os modelos de PCS disponíveis na literatura apresentaram erros padrões residuais elevados ao ajustar os dados com as amostras estudadas e um $R_{ajustado}$ nulo ou negativo. O que pode ser devido a baixa correlação linear do TCF e TMV com o PCS.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112** – carvão vegetal – análise imediata. Rio de Janeiro, 5 p., 1986.

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

AHMARUZZAMAN, M. Proximate analyses and predicting HHV of chars obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with coal, plastics and biomass. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 11, p. 5043-5050, 2008.

ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified method for proximate analysis of biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 335-342, 2017.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **D121-15**: Standard Terminology of Coal and Coke, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2015.

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

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

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **E1534-93**: Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2013.

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

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS- **E1755-01**: Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2015.

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

AKKAYA, E. ANFIS based prediction model for biomass heating value using proximate analysis components. **Fuel**. v. 180, n. 1., p. 687-693, 2016.

AYŞEÖZYUĞURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. **Energy Procedia**. v. 107, n. 1, p. 130-136, 2017.

CASSIDA, K. A.; MUIR, J. P.; HUSSEY, M. A.; READ, J. C.; VENUTO, B. C.; OCUMPAUGH, W. R. Biofuel Component Concentrations and Yields of Switchgrass in South Central U.S. Environments. **Crop Science**, v. 45, p. 682-692, 2005.

Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada (CEPA). **Capítulo 24 – Carvão mineral**. In: Energia. Disponível em: <<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>>. Acessado em 08 ago. 2018.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**. v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.

CHAVES, A. M. B.; DO VALE, A. T. ;MELIDO, R. C. N.; ZOCH. V. P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de Eucalyptus spp. **Enciclopédia biosfera**. v. 9, n. 17, p. 533-542, 2013.

CHEN, D.; GAO, A.; CEN, K.; ZHANG, J.; CAO, X.; MA, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energy Conversion and Management**, v. 169, p. 228-237, 2018.

CUIPING, L.; CHUANGZHI, W.; YANYONGJIE.; HAITAO, H. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China. **Biomass and Bioenergy**. v. 27, n. 2, p. 119-130, 2004.

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

DEMIRBAS, A. Fuels from Biomass. In: **Biohydrogen. Green Energy and Technology**. London: Springer, v. 1, n. 1, p. 43-44, 2009.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**. v. 129, p. 695-716, 2018.

DOWNING, D.; CLARK; J. Estatística aplicada. In: **Estatística descritiva**. São Paulo: Saraiva, 2 ed, p. 6-30, 2002.

Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Balço Energético Nacional 2017**: ano base 2016. EPE Brasil, Brasil - Rio de Janeiro: EPE, 269 p, 2017.

FAGAN, C C.; EVERARD, C. D.; MCDONNELL, K. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**. v. 102, n. 8, p. 5200-5206, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: New York, 612p., 1989.

FEITOSA NETTO, G. B.; OLIVEIRA, A. G. de P, COUTINHO, H. W. M., Manoel NOGUEIRA, M. F. M.; RENDEIRO, G. Caracterização energética de biomassas amazônicas.. In: **ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6.**, 2006, Campinas. Proceedings online... Available from: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022006000100035&lng=en&nrm=abn>. Acessado em 10 fev. 2019.

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

FURTADO, T. S.; FERREIRA, J. C.; BRAND, M. A.; NEVES, M. D. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de pinus taeda em diferentes idades. **Revista Árvore**. v.36, n.3, p.577-582, 2012.

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

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

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**, v. 117, n. 2, p. 1139-1147, 2014.

GOUVÊA, M. A.; PREARO, L. C.; ROMEIRO, M. do C. Avaliação da adequação de aplicação de técnicas multivariadas em estudos do comportamento do consumidor em teses e dissertações de duas instituições de ensino superior. **Revista de Administração** (São Paulo). v. 47, n. 2, p. 338-355, 2012.

GHUGARE, S.B.; TIWARY, S.; ELANGO VAN, V.; TAMBE, S. S. Prediction of Higher Heating Value of Solid Biomass Fuels Using Artificial Intelligence Formalisms. **BioEnergy Research**. v. 7, n. 2, 681–692, 2014.

HAYKIRI-AÇMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion and Management**. v. 44, n. 1, p. 155-162, 2003.

HOSSEINPOUR, S.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; MEHRPOOYA, M. Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis by using iterative neural network-adapted partial least squares (INNPLS). **Energy**, v. 138, p. 473-479, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO 18122**: Solid biofuels - Determination of ash content, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO 18123**: Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO 18125**: Solid biofuels - Determination of calorific value, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO 18134-1**: Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 1: Total moisture - Reference method, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- **EN-ISO 18134-2**: Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven dry method - Part 2: Total moisture - Simplified method, 2017.

KATHIRAVALE, S.; YUNUS, M. N. M.; SOPIAN, K.; SAMSUDDIN, A. H.; RAHMAN, R. A. Modeling the heating value of Municipal Solid Waste. **Fuel**, v. 82, n. 9, p. 1119-1125, 2003.

KERBAUY, G. B. *Fisiologia Vegetal*. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 2009, 452p.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES JR, T.R.; MILES, T.R. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**. v. 54, n. 1–3, p. 17-46,1998.

LAXMINARAYAN, Y.; JENSEN, P. A.; WU, H.; FRANDSEN, F. J.; SANDER, B.; GLARBORG, P. Biomass fly ash deposition in an entrained flow reactor. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 23, 2018.

LEVINE, D. M.; STEPHAN, D. F; KREHBIEL, T. C.; BERENSON, M. L. Estatística - Teoria e Aplicações: Usando o Microsoft® Excel em Português. In: **Análise de Variância**. Rio de Janeiro: LTC, 6. ed, pag. 390-431, 2013.

LIN, X.; WU, Z.; ZHANG, C.; LIU, S.; NIE, S. Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass. **Industrial Crops and Products**. v. 120, n. 1, p. 16-24, 2018.

LIU, S. Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis. **Biotechnology Advances**. V. 28, n, 5, p. 563-582, 2010.

LOGAN, M. Biostatistical design and analysis using R : a practical. In: Chapter 8 - **Correlation and simple linear regression**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1. ed, p. 167-184, 2010.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras**: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. Nova Odessa: Instituto Plantarum, v. 1, ed. 5, 384p., 2008.

MENEZES, S. O. **Rochas**: manual fácil de estudo e classificação. São Paulo: Oficina de textos, ed. 1., p. 10-19, 2014.

MUKAKA M. A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research. **Malawi Medical Journal** . v. 24, n. 3, p. 69-71, 2012.

MONTEIRO, C. H. B.; FREIRE NETO, A. O. L.; OLIVEIRA, J. B. X.; MONTEIRO, L. S.; IAPICHINI, J. E. C. B.; RODRIGUES, C. F. C.; FREITAS, J. A.; PONTINHA, A. A. S.; LARA, J. H. Mortalidade de *Pinus caribaea* var. *caribaea* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis* na produção resineira e pecuária, na região Norte de Minas Gerais, Brasil. **PUBVET**, v.10, n.1, p.105-110, 2016.

NAKASHIMA, G. T.; ADHMANN, I. C. S.; HANSTED, A. L. S.; BELINI, G. B.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Materiais Lignocelulósicos: Caracterização e Produção de Briquetes. **Revista Virtual de Química**. v. 9. n. 1, p 150-162, 2017.

NHUCHHEN, D. R.; SALAM, P. A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. **Fuel**. v. 99, n. 1, p. 55-63, 2012.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. **Dendroenergia**: Fundamentos e Aplicações. Brasília: AEEL, 1 ed., 144 p., 2000.

OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. **Fuel**, v. 214, p. 640-646, 2018.

PAPIRER, E.; BRENDLE, E.; OZIL, F.; BALARD, H. Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography. **Carbon**. v. 37, n. 8, p. 1265-1274, 1999.

PADILHA, E. R. D.; BELINI, G. B.; NAKASHIMA, G. T.; WALDMAN, W. R.; YAMAJI, F. M. Potencial energético da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2 , 12 p., 2018.

PARIKH, J., CHANNIWALA, S., & GHOSAL, G.. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487 - 494, 2005.

PHICHAJ K.; PRAGROBPONDEE P.; KHUMPART T.; HIRUNPRADITKOON S. Prediction heating values of lignocellulosics from biomass characteristics. **International**

Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, v.7, p. 214–217, 2013.

POINOT, T.; LARACY, M. E.; APONTE, C.; JENNINGS, H. M.; OCHSENDORF, J. A.; OLIVETTI, E. A. Beneficial use of boiler ash in alkali-activated bricks. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, p. 1-10, 2018.

QUINN, G. P.; KEOUGH, M. J. 2002. Chapter 5 - Correlation and regression. In: Quinn, G. P.; Keough, M. J. **Experimental Design and Data Analysis for Biologists**. Cambridge University Press p. 72-110, 2010.

RAMOS, L. M. A.; LATORRACA, J.V.F. ; PASTRO, M. S. ; SOUZA, M. T. ; GARCIA, R. A. ; CARVALHO, A. M. . Variação radial dos caracteres anatômicos da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill Ex Maiden e idade de transição entre lenho juvenil e adulto. **Scientia Forestalis**. Piracicaba: IPEF, v. 39, p. 411-418, 2011.

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

SÁNCHEZ, F.; MIGUEL, G. S. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. **Biomass and Bioenergy**. v. 92, p. 1-11, 2016.

SETTE JR, C. R.; OLIVEIRA, I. R.; TOMAZELLO FILHO, M.; YAMAJI, F. M.; LACLAU, J. P. Efeito da idade e posição de amostragem na densidade e características anatômicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v.36, n.6, p.1183-1190, 2012.

SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GOMES, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: **Proceedings of the III**. Encontro de Energia no Meio Rural, 2000, Campinas (SP, Brazil) [online]. 2003.

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

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**. v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O. Qualidade do carvão vegetal de madeiras amazônicas – Balbina. **ACTA Amazônica**. v. 19, n. 1, p. 525-530, 1989.

SILVA, C. J. **DENSIDADE BÁSICA E POTENCIAL ENERGÉTICO DE ESPÉCIES LENHOSAS DO CERRADO DO ESTADO DE TOCANTINS**. 2014. 80 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Florestais) – Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SOARES, V. C.; BIANCHI, L. M.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**. v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

TEDESCHI, S. P. **O uso do bambu: o papel da cadeia produtiva no setor moveleiro e da construção civil no Brasil**. 2011. 159 f. Tese (Mestrado em Multidisciplinar) - Programa de Pós-graduação em Ciência, Tecnologia e Sociedade São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

THY, P.; ESBENSEN, K.H.; JENKINS, B.M. On representative sampling and reliable chemical characterization in thermal biomass conversion studies. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 11, p.1513-1519, 2009.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, **Fuel**. v. 94, n. 1, p. 1-33, 2012.

VELÁZQUEZ-MARTÍ, B.; GAIBOR-CHÁVEZ, J.; NIÑO-RUIZ, Z.; CORTÉS-ROJAS, E. Development of biomass fast proximate analysis by thermogravimetric scale. **Renewable Energy**, v. 126, p. 954-959, 2018.

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

YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011.

WAHID, F. R. A. A.; SALEH, S.; SAMAD, N. A. F. A. Estimation of Higher Heating Value of Torrefied Palm Oil Wastes from Proximate Analysis. **Energy Procedia**. v. 138, n. 1, p. 307-312, 2017.

WEC. WORLD ENERGY COUNCIL. Bioenergy. In: **World energy resources** 2016. London, 24 ed.,62 p. 2016. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org/>>. Acesso em: 07 jul. 2018.

ZHANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; AHMAD, R.; PEMBERTON-PIGOTT, C.; ANNEGARN, H.; DONG, R. Systematic and conceptual errors in standards and protocols for thermal performance of biomass stoves. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 1343-1354, 2017.

CAPÍTULO 05

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existem vários modelos que tentam explicar a correlação do PCS em função do TCF e o TMV para biomassas primárias. Para o ajuste de modelos muitos autores têm coletados dados da literatura sem se ater se as diferentes normas resultam nos mesmos valores. O capítulo 2 mostrou que há diferença entre para quatro tipos normas de TMV. Sugerindo que os dados utilizados nos modelos, não obedeceram ao princípio de homogeneidade de condições amostrais para a coleta do TMV.

No capítulo 3 foi demonstrado que a temperatura na pirólise de uma mesma biomassa resulta na correlação de todas as características energéticas (PCS, TCF, TMV, TC, TDT). O TDT se correlacionou linearmente positivo com o TCF e negativamente com TMV. O TDT simulou o tempo de residência de um combustível e confirmou uma correlação muito citada na literatura. Ainda neste capítulo, para biomassas diferentes submetidas as mesmas condições de pirólises, os dados da literatura e das amostras testadas demonstraram que há uma correlação linear entre o PCS e TCF. Com relação ao TMV houve interdependência linear com o PCS. O TDT não apresentou correlação linear com o TCF e TMV.

No capítulo 4 dados da literatura internacional demonstraram que o PCS possui interdependência linear com as variáveis da análise imediata. Nos dados experimentais a mesma relação foi obtida. Houve somente correlação linear negativa entre o TCF e o TMV. O TDT não se correlacionou com o TCF e o TMV.

O PDT, por sua vez, se correlacionou positivamente com o TMV e a DG. O PDT reflete em um ponto da região gráfica do TGA onde há a maior degradação do material, ou seja, pode ser considerada como a região do TMV, que representa maior porcentagem em biomassas *in natura*. Assim, houve uma correlação entre duas metodologias diferentes para uma mesma variável (TGA e análise imediata). Quanto maior a DG em uma biomassa, maior será temperatura necessária para atingir o PDT.

A predição de valores de PCS com valores das 10 biomassas analisadas demonstrou que alguns modelos se mostraram ineficientes para ajustar aos valores reais.

Gerando um R ajustado negativo, demonstrou que o poder predição do modelo é praticamente nulo.

Em termos de inovação o trabalho propõe o uso de duas variáveis novas e não citadas na literatura que são o TDT e o PDT.