

LILIAN CRISTINA DE SOUZA MADALENA

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE BRIQUETES DE
FEIJÃO GUANDU (*Cajanus cajan*) SILG 2009 SUBMETIDOS À
TORREFAÇÃO**

CASCADEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2019

LILIAN CRISTINA DE SOUZA MADALENA

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E ENERGÉTICA DE BRIQUETES DE
FEIJÃO GUANDU (*Cajanus cajan*) SILG 2009 SUBMETIDOS À
TORREFAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia de Energia na Agricultura da Universidade Estadual do Oeste do Paraná para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura.

Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo
Coorientadora: Prof. Dra. Adriana Ferla de Oliveira

CASCVEL
PARANÁ – BRASIL
MARÇO – 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Madalena, Lillian Cristina de Souza

Análise físico-química e energética de briquetes de feijão guandu (*Cajanus cajan*) SIIG 2009 submetidos à torrefação / Lillian Cristina de Souza Madalena; orientador(a), Elisandro Pires Frigo; coorientador(a), Adriana Ferla de Oliveira, 2019.

90 f.

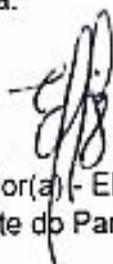
Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, 2019.

1. biomassa. 2. biocombustível sólido. 3. energia. I. Frigo, Elisandro Pires. II. Oliveira, Adriana Ferla de. III. Título.

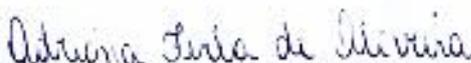
LILIAN CRISTINA DE SOUZA MADALENA

Análise físico-química e energética de briquetes de feijão guandu (*Cajanus cajan*)
SILG 2009 submetidos à torrefação

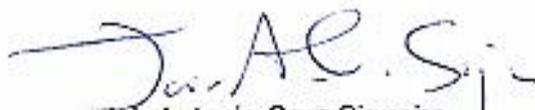
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, linha de pesquisa Biomassa e Culturas Energéticas, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Elisandro Pires Frigo
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Adriana Ferla de Oliveira
Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina (UFPR)



Jair Antonio Cruz Siqueira
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)



Dilemara Cristina Zenatti
Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina (UFPR)

Cascavel, 26 de março de 2019

*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original”.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus que me deu forças nos momentos mais difíceis para nunca desistir.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura pela oportunidade e pelo conhecimento transmitido.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Código de Financiamento 001, por me contemplar com uma bolsista que serviu com um incentivo neste trabalho.

A Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina por ter sido a responsável pela germinação dessa semente de sonho plantada há anos e também pela disponibilização dos meios para realizar a pesquisa.

Ao professor Dr. Elisandro Pires Frigo, por ter me dado a oportunidade e aceitado me orientar. Em especial, a professora Dra. Adriana Ferla de Oliveira, como minha coorientadora deu todo um apoio técnico me auxiliando a atravessar esse ciclo.

Aos técnicos de laboratório do bloco de química da UFPR, em especial Aline Bavaresco alguém que realmente faz a diferença por onde passa.

Aos meus familiares, namorado e amigos que sempre me incentivaram e apoiaram nesta jornada. E, em especial, à minha mãe que, em nenhum momento, duvidou que eu conseguiria. Quero agradecer ao meu colega Pablo Chang pela ajuda e os ensinamentos de vida.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma me apoiaram a continuar nessa caminhada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa.....	4
Figura 2 - Variedade de feijão guandu SILG 2009	7
Figura 3 - Feijão guandu SILG 2009, vista dentro do cultivar.....	8
Figura 4 - Representação da estrutura das fibrilas.....	9
Figura 5 - Fragmentos da cadeia molecular da celulose	9
Figura 6 - Principais estruturas constituintes das hemicelulose	11
Figura 7 - Principais unidades aromáticas da molécula na lignina	12
Figura 8 - Detalhes da prensa de parafuso cônico.....	15
Figura 9 - Mudanças nos componentes da biomassa durante o processo da degradação térmica.....	22
Figura 10 – Briquetes de feijão guandu.....	24
Figura 11 - Briquetes de feijão guandu.	25
Figura 12 - Briquetes de feijão guandu.	25
Figura 13 – Discos de amostras dos briquetes.	25
Figura 14 – Preparo das amostras.	26
Figura 15 - Esquema das análises.	27
Figura 16 – Esquema de extração das amostras.	28
Figura 17 – Equipamentos para determinação do poder calorífico.	33
Figura 18 – Reator usado para os tratamentos térmicos.	35
Figura 19 – Equipamentos e materiais usados na torrefação.	35
Figura 20 – Visão externa da mufla fechada.	36
Figura 21 - Sistemas utilizados para coleta dos gases e condensáveis.....	37
Figura 22 – Sistema de circulação.	38
Figura 23 – Gráfico de Pareto para o teor de lignina.....	49
Figura 24 – Superfície de resposta para o teor de lignina.....	50
Figura 25 - Gráfico de Pareto para teor de umidade.	53
Figura 26 - Gráfico de Pareto para o teor de materiais voláteis.	54
Figura 27 - Superfície de resposta para teor de materiais voláteis.	56
Figura 28 - Gráfico de Pareto para o teor carbono fixo.	57

Figura 29 - Superfície de resposta para o teor de carbono fixo.....	59
Figura 30 - Gráfico de Pareto para o teor de cinzas.....	60
Figura 31 - Superfície de resposta para teor de cinzas.....	61
Figura 32 - Gráfico de Pareto para o teor de poder calorífico superior.	64
Figura 33 - Superfície de resposta para o teor de poder calorífico superior.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química de algumas fontes.....	14
Tabela 2 – Análise imediata da biomassa e briquete misto de feijão guandu	18
Tabela 3 - Combustíveis sólidos e suas diferentes propriedades	23
Tabela 4 - Rampa de aquecimento para análise de cinzas.....	32
Tabela 5 - Fatores experimentais e variáveis codificadas do delineamento	38
Tabela 6 – Delineamento fatorial.....	39
Tabela 7 – Resultados para caracterização química.....	40
Tabela 8 – Resultados da análise imediata.....	42
Tabela 9 – Resultados para PCS, densidade aparente e energética.....	46
Tabela 10 – Matriz do planejamento 3 ² completo e resultados para teor de lignina..	48
Tabela 11 – Estimativa dos efeitos para o teor de lignina	49
Tabela 12 – Análise de variância do teor de lignina	50
Tabela 13 – Matriz do planejamento 3 ² completo e resultados da análise imediata .	51
Tabela 14 – Estimativa dos efeitos para o teor de umidade.....	52
Tabela 15 – Estimativa dos efeitos para o teor de materiais voláteis.....	54
Tabela 16 – Análise de variância para teor de materiais voláteis.....	55
Tabela 17 – Estimativa dos efeitos para o teor de carbono fixo	57
Tabela 18 - Análise de variância para teor de carbono fixo.	58
Tabela 19 – Estimativa dos efeitos para o teor de cinzas	60
Tabela 20 – Análise de variância para teor de cinzas	61
Tabela 21 - Matriz do planejamento 3 ² completo e resultados para PCS.....	63
Tabela 22 – Estimativa dos efeitos para o teor de poder calorífico superior	63
Tabela 23 – Análise de variância para teor de poder calorífico superior	64
Tabela 24 – Dados do tratamento mais eficaz	65

MADALENA, Lilian Cristina de Souza. Ma. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, março, 2019. **Análise físico-química e energética de briquetes de feijão guandu (*Cajanus cajan*) Silg 2009 submetidos à torrefação** Orientador: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo. Coorientadora: Prof. Dra. Adriana Ferla de Oliveira.

RESUMO

As fontes energéticas renováveis vêm ganhando a cada dia mais espaço na matriz energética mundial. A biomassa lignocelulósica, como a biomassa florestal, serragem de madeira, poda urbana, resíduos agrícolas etc., poderia ser melhor aproveitada se submetida aos processos disponíveis para produção de biocombustíveis sólidos. Dentre os processos que podem melhorar as características energéticas da biomassa *in natura* destaca-se a briquetagem e a torrefação. O feijão guandu possui, sendo uma forrageira lenhosa, características físico-químicas e energéticas interessantes, além de boa produção de biomassa. O objetivo deste trabalho foi analisar e avaliar as propriedades físico-químicas e energéticas de briquetes de feijão guandu (*Cajanus cajan*) SILG 2009 *in natura* e submetidos à torrefação. O experimento foi conduzido em escala de laboratório, onde foram testadas como variáveis independentes: temperatura (200, 250 e 300 °C), taxa de aquecimento (1,5; 3,0 e 4,5 °C/min.) e tempo de reação (1, 2 e 3 h) e como variáveis dependentes: caracterização química (teores de lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose), análise química imediata (teores de umidade, carbono fixo, materiais voláteis e cinzas), densidade aparente e energética, poder calorífico superior. O tratamento 6, com temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento 4,5 °C/min. e tempo de residência de 1 h se destacou entre os tratamentos. Com uma redução de 46,3% do teor de materiais voláteis, um aumento de 177,8% de teor de carbono fixo e aumento do poder calorífico em 42,5%. Conclui-se que o uso do processo de briquetagem, associado a torrefação, vem só a ampliar o aproveitamento desses resíduos, e impulsionando o consumo deste combustível sólido. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa, biocombustível sólido, energia.

MADALENA, Lilian Cristina de Souza. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, March, 2019. **Physicochemical and energetic analysis of pigeon pea briquettes (*Cajanus cajan*) SILG 2009 submitted to roasting**. Advisor: Prof. Dr. Elisandro Pires Frigo. Co-Advisor: Prof. Dra. Adriana Ferla de Oliveira.

ABSTRACT

Renewable energy sources are gaining more space in the global energy matrix every day. Lignocellulosic biomass, such as forest biomass, wood sawdust, urban pruning, agricultural waste, etc., could be better used if subjected to the processes available for the production of solid biofuels. Among the processes that can improve the energetic characteristics of the in Natura biomass, briquetting and roasting are highlighted. The pigeon pea has, being a woody forage, interesting physicochemical and energetic characteristic, besides good biomass production. The objective of this work was to analyze and evaluate the physicochemical and energetic properties of pigeon pea briquettes (*Cajanus cajan*) SILG 2009 *in natura* and subjected to roasting. The experiment was conducted on a laboratory scale, where they were tested as independent variables: temperature (200, 250 and 300 °c), heating rate (1.5; 3.0 and 4.5 °c/min.) and reaction time (1, 2 and 3 h) and as dependent variables: chemical characterization (Lignin, Holocelulose, cellulose and hemicellulose contents), Immediate chemical analysis (moisture content, fixed carbon, volatile and ash materials), apparent and energetic density, superior calorific power. Treatment 6, with temperature of 300 ° C, heating rate 4.5 ° C/min. and residence time of 1 H stood out among the treatments. With a reduction of 46.3% of the volatile material content, an increase of 177.8% of fixed carbon content and increase of calorific power by 42.5%. It is concluded that the use of the briquetting process, associated with roasting, is only expanding the use of these residues, and boosting the consumption of this solid fuel. The present work was carried out with the support of the coordination of improvement of higher education personnel-Brazil (CAPES)-Financing code 001.

KEYWORDS: biomass, solid biofuel, energy.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	3
1.2 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biomassa para energia.....	4
2.2 Cultura do feijão guandu	6
2.3 Composição química da biomassa.....	8
2.3.1 Celulose	9
2.3.2 Hemicelulose	10
2.3.3 Lignina.....	12
2.3.4 Extrativos.....	13
2.3.5 Componentes inorgânicos.....	13
2.3.6 Holocelulose.....	13
2.4 Densificação	14
2.5 Caracterização da biomassa	16
2.5.1 Composição química imediata	16
2.6 Poder Calorífico.....	18
2.7 Densidade	19
2.8 Pirólise.....	19
2.8.1 Torrefação	20
3. MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 Caracterização química.....	27
3.1.1 Determinação do teor de lignina.....	28
3.1.2 Determinação do teor de holocelulose	29
3.1.3 Determinação do teor de celulose.....	29
3.1.4 Determinação do teor de hemicelulose	30
3.2 Análise química imediata.....	30
3.2.1 Determinação do teor de umidade	31
3.2.2 Determinação do teor de materiais voláteis	31
3.2.3 Determinação do teor de cinzas.....	32

3.2.4 Determinação do teor de carbono fixo	32
3.3 Determinação do poder calorífico superior.....	33
3.4 Densidade aparente e energética	33
3.5 Torrefação	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Caracterização Química dos briquetes de feijão guandu in natura	40
4.2. Avaliação da análise imediata dos briquetes de feijão guandu in natura	42
4.3 Resultados dos teores de poder calorífico superior dos briquetes in natura	45
4.4 Resultados para densidade aparente e energética dos briquetes in natura.....	46
4.5 Resultados das análises dos briquetes de feijão guandu torreficadas	47
4.5.1 Caracterização química dos briquetes de feijão guandu torreficados	47
4.5.2 Resultado da análise imediata para as amostras torreficadas	51
4.5.3 Resultado da determinação do poder calorífico superior para as amostras torreficadas.....	62
5. CONCLUSÃO	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, a necessidade de mudanças, quanto ao uso das fontes energéticas não renováveis utilizadas até aqui, trouxe uma instabilidade no tocante à oferta energética mundial, o que impulsionou a busca por novas alternativas energéticas com aspectos renováveis para suprir essa demanda (RAMALHO; SILVA; CÂNDIDO, 2013). De acordo o Ministério de Minas e Energia - MME (2018a), segundo o relatório síntese do Balanço Energético Nacional com base 2017, a participação dos combustíveis renováveis na matriz energética mundial foi de 13,7%, em 2015, e a na matriz brasileira foi de 42,9%, em 2017.

Uma alternativa energética importante entre as renováveis é a biomassa, que é econômica, disponível e pode reduzir as emissões de CO₂, sendo uma tecnologia comprovada (TRUBETSKAYA *et al.*, 2019). Ela pode ser proveniente de vegetais não lenhosos, lenhosos, resíduos orgânicos e biofluidos (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008). Para a produção de energia, a biomassa é muito utilizada como insumo, pois os materiais lignocelulósicos são os mais utilizados, principalmente os de origem agrícola e florestal (SILVA *et al.*, 2018a).

A biomassa bruta tem características como heterogeneidade, higroscopicidade, altos teores de umidade, baixos valores de poder calorífico e densidade aparente. Os percentuais referentes às características variam conforme a origem da biomassa, o que interfere na eficiência energética e gera problemas com armazenagem, manipulação, transporte, volume e custos (FELFLI *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2018a). As biomassas são matérias-primas com potencial para diferentes aplicações, sendo necessários estudos para uma melhor utilização como, por exemplo, geração de energia térmica, pois podem levar a significativos problemas ambientais (VIEIRA *et al.*, 2018).

O aproveitamento dos resíduos da biomassa para produção de briquetes e pellets é uma boa alternativa, pois agrega valor a essa matéria-prima e possibilita o desenvolvimento da cadeia produtiva (TEIXEIRA *et al.*, 2018). O processo de densificação para obtenção de combustíveis sólidos como briquetes e pellets ocorre a partir da compactação de resíduos de origem lignocelulósicos, com o objetivo de gerar produtos com melhores características em relação aos resíduos originais (DIAS *et al.*, 2012). Já são usados há algum tempo e os produtos originados para uso energético são utilizados principalmente em indústrias, cerâmicas, olarias, laticínios,

padarias, pizzarias, residências (DIAS *et al.*, 2012; CARVALHO; PEREIRA; SOUZA, 2013).

Uma outra forma de melhorar as características físicas e químicas da biomassa são os tratamentos termoquímicos, como a torrefação que obtém bons rendimentos trabalhando com diferentes tempos de aquecimento, temperaturas e taxas de aquecimento (SINGH; SARKAR; CHAKRABORTY, 2019). A torrefação produz um material com alto teor de carbono, com uma maior densidade energética e menor teor de oxigênio (MEDIC *et al.*, 2012; TRUBETSKAYA *et al.*, 2019).

A associação do processo de densificação com a torrefação traz vantagens em relação a biomassa utilizada como matéria-prima, pois proporciona um aumento das características hidrofóbicas, pela redução da umidade, estabilidade de armazenamento, aumento da densidade energética o que gera uma economia nos custos logísticos (LORA; VENTURINI; ANDRADE, 2013; PROSKURINA *et al.*, 2017).

Estudos relacionados com a biomassa bruta e torrificada se baseiam, em grande parte, nos resíduos agrícolas mais tradicionais como bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e palha de trigo, o que acaba deixando espaço para novas culturas e seus resíduos como, por exemplo, o feijão guandu (DAMARIS, 2007; SINGH; SARKAR; CHAKRABORTY, 2019). O maior produtor e consumidor de feijão guandu é a Índia, bem como seus resíduos em uma safra razoavelmente alta podem chegar a 2,9 toneladas por hectare (CARDOEN *et al.*, 2015).

No Brasil, as condições edafoclimáticas, terras aráveis em disponibilidade e produção de biomassa lignocelulósica em diversidade e grandes quantidades geram um potencial para essa cadeia produtiva de biomassa torrificada se desenvolver e se consolidar. Além de ser uma alternativa para aumentar o interesse pelo uso da biomassa e a torná-la mais competitiva no cenário energético, já que recentemente seu uso na produção de energia vem declinando (SILVA *et al.*, 2018a).

A busca cada vez maior por matéria-prima que possa servir de fonte de energia é uma motivação para o aumento do uso de materiais lignocelulósicos para produção de combustíveis sólidos, assim com processos de conversão que potencializem a eficácia energética desse produto final. O feijão guandu não concorre com outras culturas já utilizadas na área, bem como tem potencial de produção de massa por ser um recurso renovável com benefícios ambientais, que traz o intuito de ampliar o conhecimento sobre o potencial dessa planta. Por esses fatores, observa-se a

necessidade de testar diferentes tratamentos térmicos com o intuito de melhorar as características energéticas do combustível sólido em questão.

1.1 Objetivo Geral

Considerando o exposto acima, este trabalho teve por objetivo analisar e avaliar briquetes produzidos a partir de feijão guandu (*Cajanus cajan*) SILG 2009, quanto às suas propriedades físico-químicas e energética, antes e depois da aplicação de diferentes tratamentos térmicos.

1.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterização dos briquetes *in natura* e torrificados;
- b) Avaliar a influência das variáveis: temperatura, tempo e taxa de aquecimento, nos diferentes tratamentos térmicos utilizados;
- c) Verificar qual melhor tratamento para uma melhor eficiência energética.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomassa para energia

A biomassa é um material de origem orgânica produzido direta ou indiretamente pelo processo de fotossíntese (AKPINAR *et al.* 2008). Por se tratar de matéria orgânica aproveitada na produção de energia, permite o reaproveitamento de resíduos a partir da facilidade de conversão, transporte e armazenamento, além do seu baixo custo (BIOMASSA BR, 2017). Por meio da conversão de métodos biológicos, físicos ou químicos, consegue-se transformar e potencializar a energia contida na biomassa gerando, assim, combustíveis sólidos, líquidos e gasosos. Com isso, transformando resíduos com baixo potencial energético em um produto com melhores características e maior viabilidade econômica, como se vê alguns exemplos na Figura 1 (AÇMA, 2003).

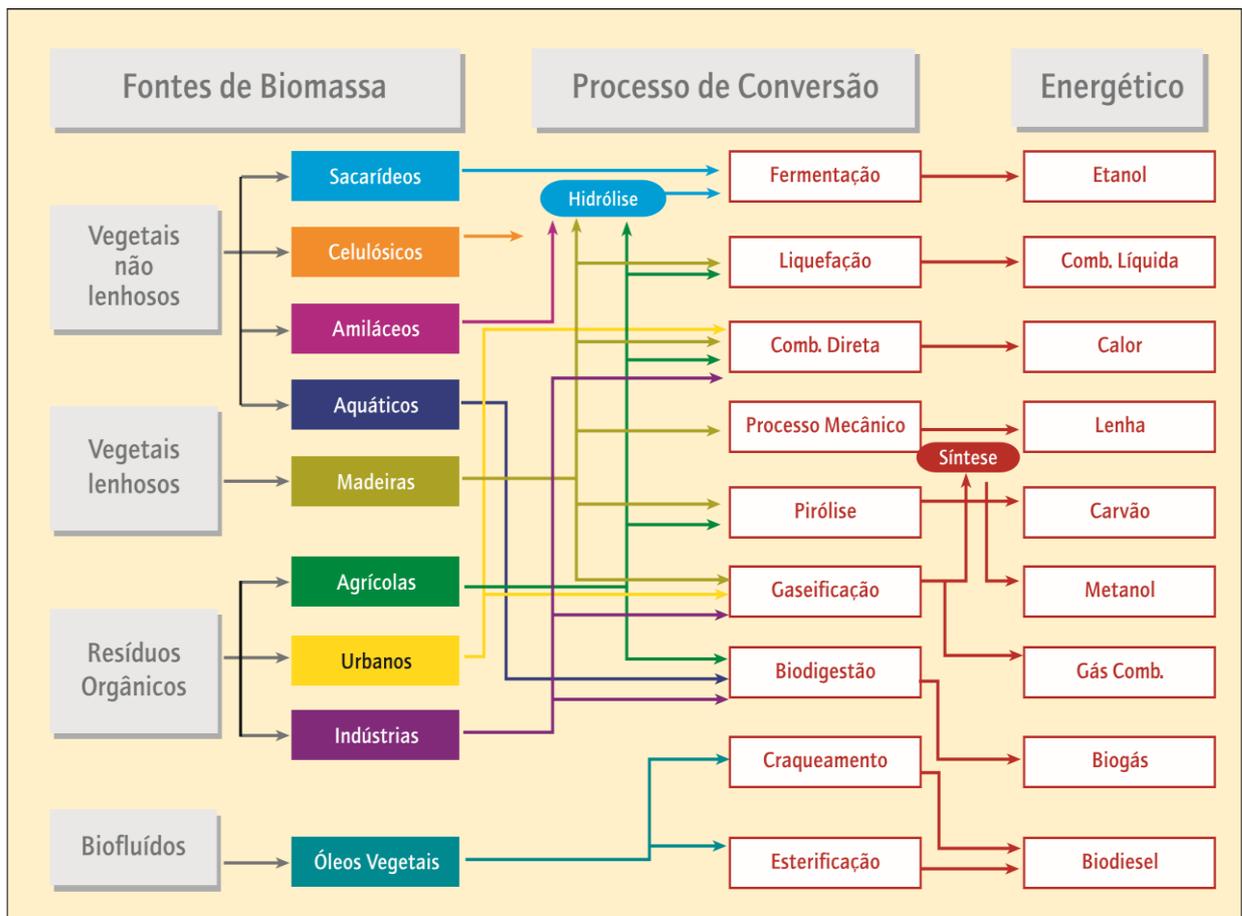


Figura 1 - Diagrama esquemático dos processos de conversão energética da biomassa

Fonte: ANEEL (20-?).

Conforme a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação - FAO (2017b), a madeira representa 6% da oferta total mundial de energia primária e ainda hoje é uma fonte renovável de grande importância. Dentro desse percentual brasileiro de energia renovável, a lenha e carvão vegetal representam 8,0%, enquanto a lenha e outras renováveis (eólica, solar, biodiesel, outras biomassas, biogás, gás industrial de carvão vegetal) representam 5,9% (MME, 2018a).

Segundo o Ministério de Minas e Energia – MME (2018b), o relatório final do balanço energética nacional - base 2017, o uso da lenha é dividido em alguns dos seguintes setores: cerâmica 48,6%; agropecuário 30,0%; residencial 24,5%; papel e celulose 15,7%; setor industrial 8,6%; alimentos e bebidas 9,5%; têxtil 6,9%; comercial 1,1%; indústria química 0,7%, entre outros setores. Para o uso do carvão vegetal, destaca-se o setor industrial ferro ligas 37,5%, ferro gusa e aço 14,6%; para o uso de lenha 51% é utilizado na indústria de papel e celulose.

Em 2017, os valores mundiais relacionados com produção e comercialização de produtos florestais foram de 1.890 milhões de m³ de combustível de madeira, 1.907 milhões de m³ de madeira redonda industrial e 33 milhões de toneladas de pellets de madeira, entre outros (FAO, 2017a). Conforme o Sistema Nacional de Informações Florestais – SNIF (2016), na produção anual de produtos madeireiros em 2014, a produção de briquetes, lenhas ou carvões foi de 74.487 toneladas e de resíduos de madeira foi de 2.811.593 toneladas, estes dados foram obtidos a partir da declaração dos produtores.

Em fornos convencionais, a madeira e as biomassas cruas têm uma combustão incompleta, devido ao seu teor de umidade, o que gera fumaça, que é prejudicial para o meio ambiente, equipamentos e para a saúde, o que leva também a uma baixa eficiência energética. A lenha comparada com as lascas de madeira tem a desvantagem do volume que ocupa e sua impossibilidade de uso em sistemas pequenos automatizados com combustão controlada e algumas das desvantagens das lascas de madeira são suas perdas durante o armazenamento (CALPEA, 2009; GUO; SONG; BUHAIN, 2015).

A biomassa de origem florestal gera no campo resíduos como casca, tocos, cavacos e, na indústria que utiliza madeira como matéria-prima, gera de 5 a 20% de resíduos, principalmente a serragem (DIAS *et al.*, 2012; KHARDIWAR *et al.*, 2013). No Brasil, são as maiores fontes de produção de combustíveis sólidos e em muitas

aplicações, tanto os briquetes quanto os pellets são considerados os substitutos diretos da lenha (DIAS *et al.*, 2012).

Na colheita, assim como no processamento dos produtos agrícolas há uma produção de resíduos (considerados subprodutos) que, quando não destinados de maneira apropriada, geram um fluxo de resíduos inadequados ao meio ambiente (CARDOEN *et al.*, 2015). Segundo Khardiwar *et al.* (2013), esse tipo de resíduo está disponível com facilidade, são ecologicamente corretos e podem figurar como uma alternativa promissora. Outros resíduos usados como matéria-prima para produção de briquetes são as cascas de algodão, arroz, amendoim, café, sabugo, palha de milho, palha e vagem de feijão, bagaço e palha de cana-de-açúcar, cascas e caroço de palmáceas, excesso de biomassa de gramíneas forrageiras, entre outros (DIAS *et al.*, 2012).

Quanto ao uso de forrageiras, destacam-se as forrageiras como capim-elefante com produção de massa seca de até 90 t/ha/ano, do gênero braquiária em torno de 10 t/ha/ano e *Panicum maximum* acima de 50 t/ha/ano (NOGUEIRA; LORA, 2003; DIAS *et al.*, 2012). O feijão guandu tem um grande potencial de produção de biomassa (REMANANDAN, 1990). Para Gangil (2014), o caule do feijão guandu, na visão dos agricultores, não gera rendimento financeiro e é considerado um material de desperdício, pois necessita gastar para limpar os resíduos do campo levando, muitas vezes, às práticas prejudiciais ao meio ambiente nos países em desenvolvimento. Não observando a oportunidade de conversão desse resíduo do caule do feijão guandu em um biocombustível sólido e potencial substituto da lenha, além de gerar substancial ganho econômico.

2.2 Cultura do feijão guandu

A forrageira *Cajanus cajan* (L.) Millsp. pertencente à família *Fabaceae*, conhecida popularmente como feijão guandu, é originária do norte do subcontinente indiano e se expandiu muitos anos a.C. em parte da África, atingindo logo depois Ásia, América Latina e Caribe (KHOURY *et al.*, 2015). Em razão da sua expansão, obteve importância como fonte de alimento humano ao chegar ao Brasil pela rota dos escravos (SEIFFERT; THIAGO, 1983). Para Rao, Coleman e Mayeux (2002), na importância alimentar, o feijão guandu ocupa mundialmente o sexto lugar, sendo usado na Ásia como fonte para a alimentação humana e animal.

É uma planta arbustiva ereta que se adequa a alguns sistemas de plantio, sendo tolerante ao calor, desenvolve-se melhor na faixa de 18 a 30 °C, bem como cresce em uma faixa de precipitações entre 500 a 1500 mm. Além disso, não tolera umidade excessiva nas raízes, é resistente à seca, tolera geadas leves, adapta-se a solos pouco férteis e tem capacidade na fixação de grande quantidade de nitrogênio auxiliando, assim, em áreas degradadas com ciclos perenes de vida curta ou anuais. Pode atingir alturas entre 1 a 4 m com grande capacidade de produção de massa seca e proteína por área (SEIFFERT; THIAGO, 1983; CALEGARI, 1995; AMABILE; FANCELLI; CARVALHO, 2000; MALLIKARJUNA; SAXENA; JADHAV, 2011). A Figura 2 ilustra uma variedade de feijão guandu SILG 2009.



Figura 2 - Variedade de feijão guandu SILG 2009

Fonte: GUERINI (2016).

De acordo com Calegari (1995), o feijão Guandu tem apresentado um bom comportamento em todo Paraná, com ciclos que variam entre 150 a 360 dias e com um rendimento podendo chegar a 1000 a 1200 kg/ha. O guandu tem como finalidade ser utilizado para cobertura e produção de sementes. Por isso, recomenda-se a época de plantio entre setembro e janeiro. Já para o guandu anão esse período seria entre outubro e janeiro, para cobertura, e de outubro a dezembro, para semente. A Figura 3 ilustra a visão interna da variedade de feijão guandu SILG 2009.



Figura 3 - Feijão guandu SILG 2009, vista dentro do cultivar

Fonte: GUERINI (2016).

Sua cultura é usada como adubo verde, suas vagens e folhas são utilizadas como forragem e sua haste como material de construção e combustível (MALLIKARJUNA; SAXENA; JADHAV, 2011; KHOURY *et al.*, 2015). Conforme Amabile; Fancelli; Carvalho (2000), é também utilizado como quebra-vento e como fonte de alimentação humana e animal. Ademais, pode ser usado em rotação e associação de cultivos, banco de proteínas, produção de grãos, consorciado com gramíneas anuais (CALEGARI, 1995).

2.3 Composição química da biomassa

A biomassa lignocelulósica é formada por celulose, hemicelulose e lignina, ou seja, constituintes de alta massa molar, por extrativos e compostos inorgânicos que englobam os constituintes de baixa massa molar (BRITO *et al.*, 2014). Além disso, a celulose é um componente estrutural e a hemicelulose (polioses) e a lignina são componentes subestruturais, enquanto os extrativos e compostos inorgânicos têm funções fisiológicas, protetoras e de reserva demonstradas na Figura 4 (KLOCK; ANDRADE, 2013; SILVA *et al.*, 2018a).

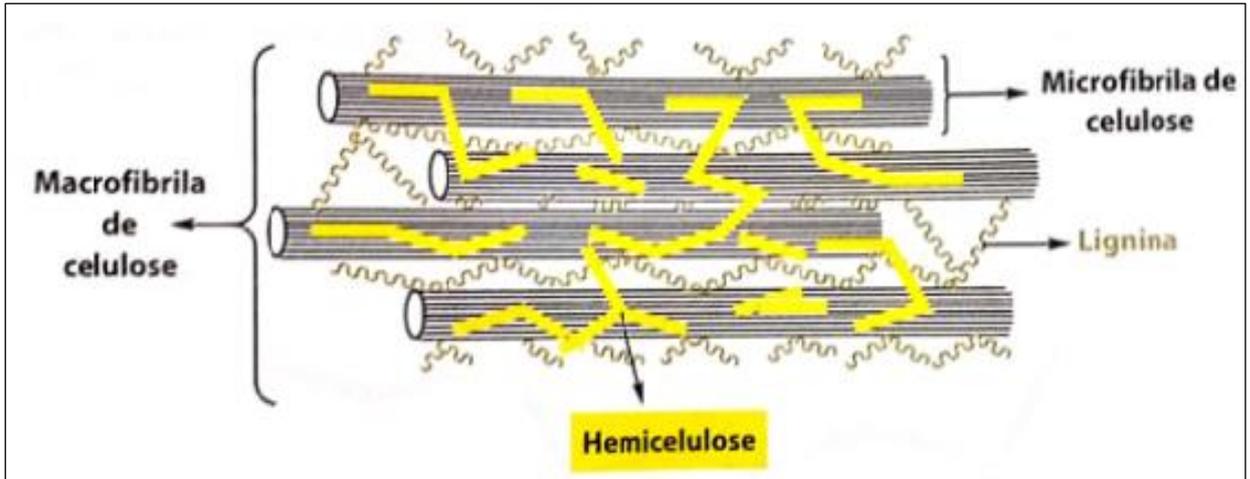


Figura 4 - Representação da estrutura das fibrilas
Fonte: WASTOWSKI (2018).

2.3.1 Celulose

A celulose é um polímero natural de alto peso molecular, o maior constituinte da parede celular dos vegetais e o mais importante componente. É um polissacarídeo formado por unidades de β -D-glicopiranosose que, por meio da união de ligações de β -1,4-glicosídicas, forma um polímero linear de β -D-glicose, pois sua unidade repetitiva é a celobiose ou anidroglicose sindiótica. Na sua estrutura, possui regiões cristalinas e amorfas, não tem ramificações entre suas cadeias e forma pontes de hidrogênio inter e intramoleculares em razão de seus grupos hidroxilas. A celulose é insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos e álcalis diluídos e à temperatura ambiente (KLOCK; ANDRADE, 2013; WASTOWSKI, 2018). Na Figura 5, observa-se fragmentos da cadeia molecular da celulose.

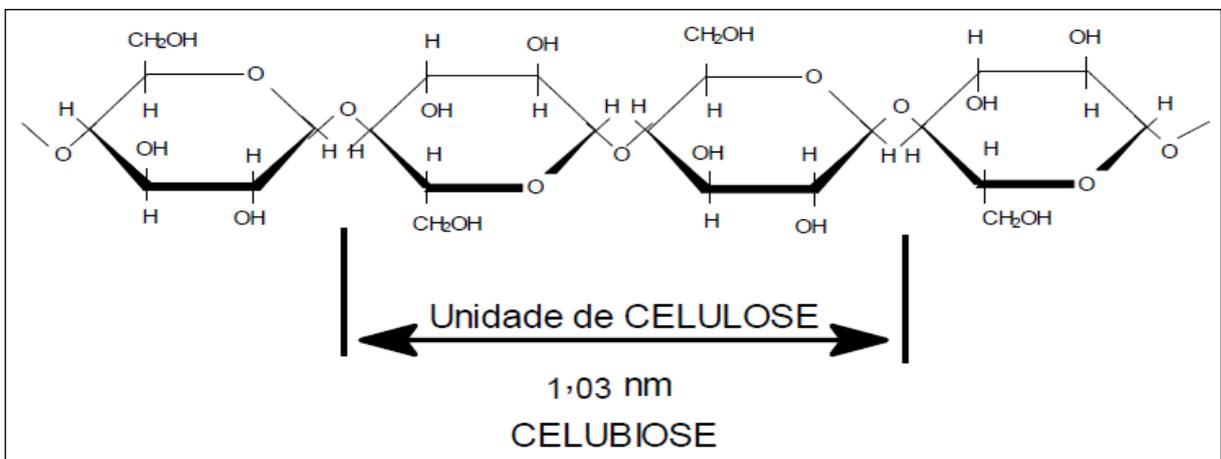


Figura 5 - Fragmentos da cadeia molecular da celulose
Fonte: Adaptado de KLOCK; ANDRADE (2013).

De acordo com Mckendry (2002) dentro da composição da biomassa lignocelulósica, a celulose representa 40 a 60%, para Pereira *et al.* (2013) esse percentual é de 40 a 45%.

2.3.2 Hemicelulose

A hemicelulose, também conhecida como poliose, representa um grupo heterogêneo de polissacarídeos associados a celulose e que tem uma baixa massa molecular como pentoses, hexoses, ácidos urônicos e desoxihexoses com cadeias moleculares mais curtas, podendo existir ramificações. Na sua estrutura, possui somente regiões amorfas e tem um alto potencial de ligação com a água, o que as torna mais solúveis e degradáveis. Na madeira, as principais hemiceluloses são Arabinogalactanas, Arabinoglucocouranoxilanas, Galactoglucomananas, Glucomananas e Glucouranoxilanas (KLOCK; ANDRADE, 2013; WASTOWSKI, 2018). Conforme Mckendry (2002), a hemicelulose representa de 20 a 40% da massa seca na biomassa lignocelulósica. Pereira *et al.* (2013) aponta, por sua vez, de 20 a 30% para madeiras. Na Figura 6, visualiza-se as principais estruturas constituintes das hemicelulose (projeções Haworth).

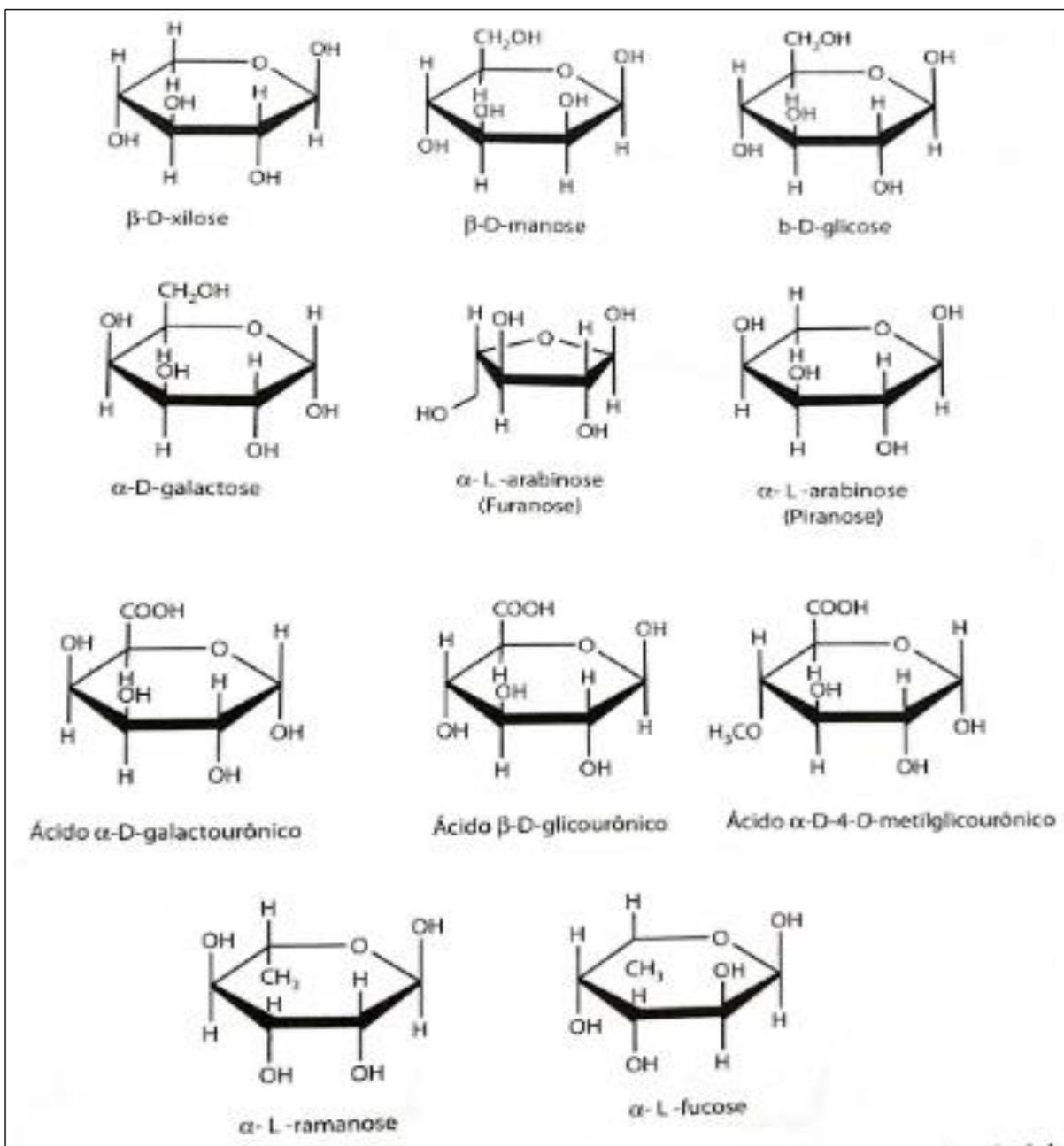


Figura 6 - Principais estruturas constituintes das hemicelulose

Fonte: WASTOWSKI (2018) *apud* adaptado Fengel; Wegener (1989).

A importância das polioses se dá principalmente por conta das suas características que facilitam a absorção de água, o que contribui para o intumescimento, flexibilidade das fibras e mobilidade interna, aumento das ligações das fibras, redução de tempo no refino da pasta celulósica, aumento da área específica e perda da elasticidade na secagem, isto é, todas propriedades importantes para a pasta celulósica (KLOCK; ANDRADE, 2013).

2.3.3 Lignina

A lignina tem uma origem polimérica e tridimensional extremamente complexa, amorfa, heterogênea, com ramificações, polifenólica (polimerização desidrogenativa), insolúvel em água (hidrófoba), polimeriza em presença de ácidos, dissolve-se à quente em solução de NaOH, oxida-se facilmente em Cl₂, ClO₂, NaOCl, H₂O₂, O₂ e O₃ (KLOCK; ANDRADE, 2013; VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013; WASTOWSKI, 2018). As ligninas são separadas em três classes: lignina de coníferas (guaiacila (G), de folhosas (guaiacila/siringila (GS) e de gramíneas (cumarila/guaiacila/siringila (HGS), tal como demonstrado na Figura 7.

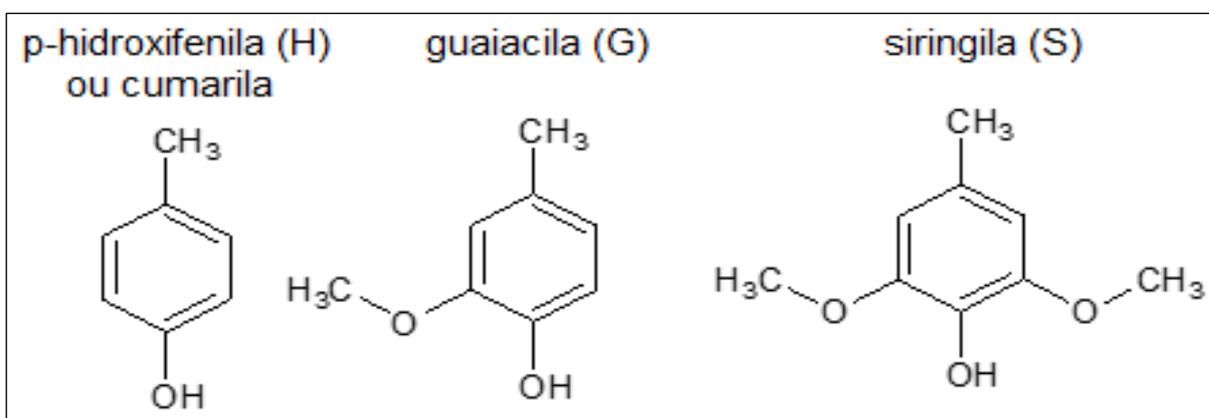


Figura 7 - Principais unidades aromáticas da molécula na lignina
Fonte: CARVALHO *et al.* (2009).

A lignina age como um agente protetor dos tecidos das plantas contra microorganismos, sendo que na parede celular contribui para rigidez, dando resistência mecânica, impermeabilidade e tem uma função adesiva entre as fibras. Tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólicos (PAES *et al.*, 2013; WASTOWSKI, 2018). Para biomassa lignocelulósica, Mckendry (2002) sugere que o percentual de lignina fique entre 10 a 25% de seu peso para biomassa lignocelulósica. Já Wastowski (2018) cita teores de 27 a 33% em resinosas, 18 a 25% em madeiras folhosas e 17 a 24% em gramíneas. Existem vários fatores que alteram essa porcentagem de lignina e sua composição como, por exemplo, idade das plantas entre as espécies e dentro da mesma espécie (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013). O fato de a lignina ter uma proporção maior de carbono e hidrogênio, em relação à celulose e hemicelulose, confere a ela um percentual maior no poder calorífico superior (BRAND, 2010).

2.3.4 Extrativos

São materiais que não fazem parte da formação estrutural da madeira e têm baixo peso molecular, baixo grau de polimerização, afetam propriedades físicas da madeira, são solúveis em solventes (neutros) e água, sendo seus principais representantes os terpenóides, esteróis, gorduras, ceras, fenóis, resinas, entre outros (SJÖSTRÖM, 1992).

São responsáveis por algumas características da madeira como: permeabilidade, inflamabilidade, densidade, dureza, cor, cheiro, gosto, propriedades abrasivas, resistência aos fungos, insetos, microorganismos e ao apodrecimento. Suas principais funções são como materiais de proteção, reserva e hormônio vegetal (KLOCK; ANDRADE, 2013; WASTOWSKI, 2018). De acordo com Vital, Carneiro e Pereira (2013), os extrativos nas espécies de *Eucalyptus* representam 4 a 8% da massa seca da madeira. Os extrativos podem constituir de 5 a 8% das madeiras coníferas e 2 a 4% folhosas, com uma concentração maior nas cascas (WASTOWSKI, 2018). Para Karunanithy *et al.* (2012), os extrativos para biomassa de serragem e feijão guandu é de 7,5 e 6,1%, enquanto para briquete 4,2 e 13,9%.

2.3.5 Componentes inorgânicos

Os percentuais de minerais da madeira, normalmente, são expressos pelo teor de cinzas que tem uma porcentagem entre 0,2 a 0,5% para madeiras (zonas temperadas), mas podem ter valores mais altos para madeiras tropicais. Os principais minerais encontrados nas cinzas são K, Ca, Mg e são obtidos na incineração na forma de óxidos (KLOCK; ANDRADE, 2013). Quanto maior o percentual de minerais na biomassa, maior é a produção de cinzas e, conseqüentemente, menor o poder calorífico. Além de poder ocorrer na combustão danos com aos equipamentos e tubulações pelas incrustações que esse material gera (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013).

2.3.6 Holocelulose

Conforme Klock e Andrade (2013), depois da retirada da lignina da madeira, a holocelulose é usada para designar o produto. Quando se trata de holocelulose, ao

efetuar a deslignificação, é preciso que alguns critérios sejam seguidos, isto é, que haja uma mínima degradação oxidativa e hidrolítica da celulose, bem como ocorra uma mínima perda de polissacarídeos e que o residual de lignina seja baixo. Na Tabela 1, verifica-se a composição química de algumas biomassas detalhando que o feijão guandu, citado por Silva (2008), é da variedade Fava Larga, assim como foram utilizados também os ramos e folhas.

Tabela 1 - Composição química de algumas fontes

Fonte	Composição %		
	Celulose	Hemicelulose	Lignina
<i>E. grandis</i>	40,2	15,7	26,9
<i>E. globulus</i>	46,3	17,1	22,9
Madeira	40-50	28	26
Feijão Guandu ¹	28,4	18,5	9,5

Fonte: Adaptado WASTOWSKI (2018); ¹SILVA (2008).

2.4 Densificação

O processo de densificação traz uma melhora significativa para os resíduos referentes ao seu transporte, manuseio, armazenamento, redução do volume disposto no ambiente aumentando a sua densidade, bem como aumento do poder calorífico e a redução dos impactos ambientais que esse subproduto exposto poderia gerar, todas características que agregam valor a esse resíduo (VALE; GENTIL, 2008; MYTHILI; VENKATACHALAM, 2013; KARUNANITHY *et al.*, 2013; KHARDIWAR *et al.*, 2013). É um processo muito eficiente que melhora as características físicas e energéticas dos resíduos, visto que a biomassa vegetal densificada transforma resíduos em combustíveis sólidos como briquetes ou pellets (QUIRINO, 2004; PROTÁSIO *et al.*, 2011b).

A biomassa residual, ou não, com reduzida granulometria em condições de pressão e alta temperatura, é levada a se tornar mais homogênea e com maior poder de combustão disponível. Características como uma boa resistência a compressões, alta densidade e um bom poder calorífico contribuem para a produção e o controle da qualidade desse material (FELFLI *et al.*, 2011; OLIVEIRA, 2016).

Entre as etapas necessárias para produção de briquetes, temos a escolha da matéria-prima e suas características, como granulometria, densidade e umidade entre 5 a 10%. Outra etapa seria a secagem para que o resíduo utilizado se estabeleça dentro de uma umidade ideal, para um melhor rendimento, mas esse procedimento pode acarretar gastos (DIAS *et al.*, 2012). Para Oliveira (2016), o percentual de umidade do briquete é de 8 a 15%.

A moagem dos resíduos tem por finalidade diminuir as partículas até ficar em uma granulometria adequada para os parâmetros exigidos, com melhor compactação e durabilidade do briquete. O tamanho da partícula interfere na densidade dos briquetes, bem como sugere dimensões entre 8 a 10 mm para sistema maiores e 15 mm para a compactação (ERIKSSON; PRIOR, 1990). O peneiramento vai selecionar as partículas desejadas e dispensar as que não se amoldam ao processo. Os briquetes têm seu diâmetro entre 50 a 100 mm e comprimento entre 250 a 400 mm e pellets têm seu diâmetro entre 6 a 16 mm e comprimento de 25 a 30 mm (DIAS *et al.*, 2012).

Dependendo do resíduo empregado haverá, ou não, necessidade de um aglutinante que vai auxiliar na aderência das partículas. Conforme Dias *et al.* (2012) indicam, adicionar de 0,5 a 5% (em peso) faz com que ocorra melhor aderência e ocasiona uma melhor resistência mecânica. Conforme Salame (1992), os briquetes podem ter, ou não, adição de ligantes e também ter, ou não, tratamento térmico posterior. A Figura 8 ilustra uma prensa de parafuso cônico usada para briquetagem.

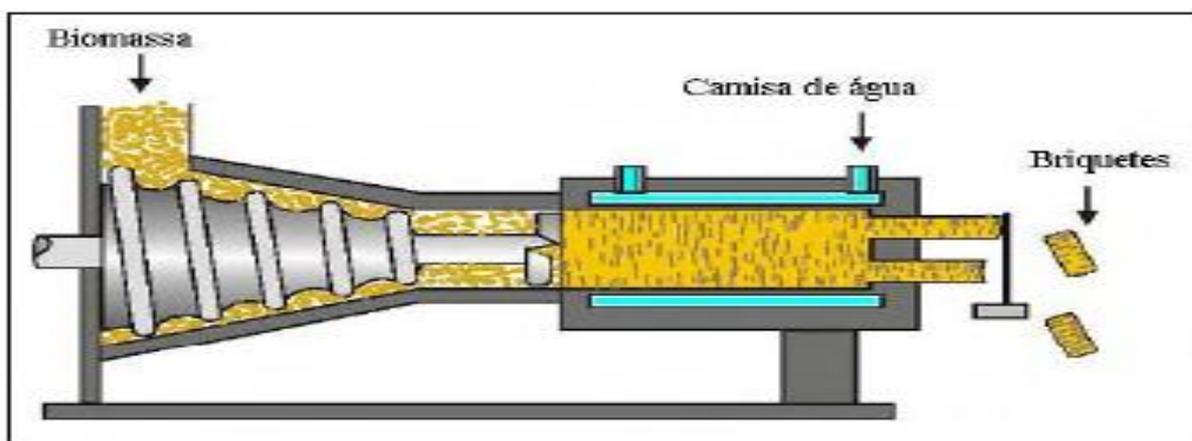


Figura 8 - Detalhes da prensa de parafuso cônico
Fonte: BHATTACHARYA, SETT; SHRESTHA (1989).

A temperatura para compactação interfere em parâmetros finais do produto, além de gerar maior consumo energético. Dias *et al.* (2012) sugerem não ultrapassar 220 °C, mas depende de diferentes fatores. De acordo com Oliveira (2016), o briquete é mais econômico do que a lenha, pois 2 t ou 6,6 m³ de lenha são equivalentes a 1 t ou 1,6 m³ de briquete, o que significa $\frac{1}{4}$ do volume da lenha e $\frac{1}{2}$ do peso.

2.5 Caracterização da biomassa

É de suma importância o conhecimento quanto à composição físico-química e energética da matéria-prima a ser utilizada para produzir os biocombustíveis sólidos. Isso para obtenção de boa qualidade, eficiência, valor econômico agregado e redução dos efeitos ao meio ambiente (FERNANDES, 2015). As normas utilizadas para análise de carvão para produção de pellets e briquetes são as mesmas aplicadas nos biocombustíveis sólidos para seus parâmetros de qualidade (DIAS *et al.*, 2012).

2.5.1 Composição química imediata

Correspondendo a composição química imediata, temos a determinação do teor de umidade (W), teor de materiais voláteis (V), carbono fixo (CF) e cinzas (Cz). Cortez, Lora e Ayarza (2008) apontam que “a composição química imediata se refere ao conteúdo percentual, baseado na massa do combustível”. Conforme Nogueira e Lora (2003), “o teor de umidade é a medida da quantidade de água livre na biomassa e que pode ser avaliada pela diferença entre pesos de uma amostra, antes e logo após ser submetida à secagem”.

No caso de biocombustíveis sólidos, é muito importante a determinação dos valores relacionados com o teor de umidade presente na biomassa a ser utilizada como matéria-prima, pois pode influenciar em muitos fatores o produto final, como a densidade, durabilidade e armazenamento (KARUNANITHY *et al.*, 2012). Altos teores de umidade estão relacionados com a redução no tempo de estocagem por conta da degradação da biomassa, a proliferação de fungos e rompimento do briquete, além da redução da quantidade de energia útil do combustível (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999; DIAS *et al.*, 2012). Do mesmo modo, maiores gastos energéticos para eliminação desta umidade interferem diretamente no poder calorífico e no processo de combustão (LOO; KOPPEJAN, 2008).

Khan *et al.* (2009) evidenciam que há necessidade de um dimensionamento maior quanto ao uso de equipamentos em razão da elevada produção de gases de combustão causados pela potência de instalação gerada por altos níveis de uso combustíveis, isso pela necessidade de redução desse teor de umidade, devido a alteração que a mesma causa em relação ao poder calorífico do produto. Com isso, é possível que ocorram explosões em decorrência da formação de vapor e excesso de umidade, assim como o material muito seco dificulta a liga entre as partículas (OLIVEIRA, 2016). Bhattacharya, Sett e Shrestha (1989) recomendam teores de umidade entre 8 a 12%. No trabalho de Karunanithy *et al.* (2012), o teor de umidade está entre 4,9 a 9,2% para briquetes de diferentes matérias-primas.

Os materiais voláteis contribuem negativamente com o poder calorífico do produto (TRUGILHO; SILVA, 2001). Para Khan *et al.* (2009), nesse processo são liberados vapores de água, CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves. Essa volatilização acontece muito rápido diminuindo, assim, o tempo de permanência dos combustíveis dentro do processo de combustão e influenciando na redução da eficiência energética da biomassa (CHAVES *et al.*, 2013). O teor de materiais voláteis tem relação com a ignição de queima no processo de combustão da matéria empregada (CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008). Williams *et al.* (2012) relatam uma participação de aproximadamente 70% dos materiais voláteis no desenvolvimento da combustão.

Existe uma relação entre a quantidade de carbono fixo e materiais voláteis, que interfere diretamente no poder calorífico. Portanto, quanto maior for o teor de carbono fixo, maior será o tempo de queima e sua eficiência (CHAVES *et al.*, 2013).

Possíveis causadores de cinzas são os compostos inorgânicos absorvidos do ambiente externo por meio das contaminações ocorridas durante a colheita, transporte e manuseio (LOO; KOPPEJAN, 2008). Essas cinzas são indesejáveis, pois contribuem diminuindo o poder calorífico e pela sua ação abrasiva nos equipamentos metálicos e redução do seu tempo de vida útil (PROTASIO *et al.*, 2011a). Segundo Karunanithy *et al.* (2012), o teor de cinzas para biomassa de serragem é de 5,3% e feijão guandu é de 3,2%, enquanto para briquete da mesma matéria-prima 3,9% e 4,2%, respectivamente. Na Tabela 2, podem ser visualizados os resultados da composição química imediata de biomassa de feijão guandu e composição de briquete de carvão com feijão guandu.

Tabela 2 – Análise imediata da biomassa e briquete misto de feijão guandu

Feijão Guandu	W ¹	V	CF	Cz	PC
			%		MJ/kg
Toco	9,0	68,0	13,5	9,5	24,330
Ramos	10,0	69,0	13,5	7,5	17,075
Folhas	9,0	65,0	15,5	10,5	23,556
Carvão	8,90	21,70	41,20	29,0	17,728
Briquete de Carvão (80%) Guandu (20%)	8,93	30,96	34,86	25,25	19,046

W¹: teor de água;; V: teor de materiais voláteis; CF: teor de carbono fixo; PC: poder calorífico. Fonte: Adaptado de DAHARIYA (2013).

Conforme explicitado, no estudo de Dahariya (2013) é possível constatar que o briquete de Carvão (80%) e feijão guandu (20%) obtiveram menores percentuais quanto ao teor de materiais voláteis e maiores percentuais de teor de carbono fixo que em relação às biomassas de feijão guandu, o que é um fator positivo e benéfico para o combustível, bem como a redução no teor de cinzas em relação ao carvão.

2.6 Poder Calorífico

O poder calorífico está diretamente ligado ao teor de umidade. Pode ser definido como a quantidade de energia que é liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa do material combustível. Esse poder calorífico se subdivide em: a) poder calorífico superior (PCS), que contabiliza o calor latente que age na evaporação da água presente, ou seja, o valor total da energia liberada quando ocorre a combustão; b) poder calorífico inferior (PCI), que não considera esse calor latente (NOGUEIRA; LORA, 2003; CORTEZ; LORA; AYARZA, 2008; SÁNCHEZ, 2010).

A presença de hidrogênio na composição do material analisado interfere diretamente na formação de água por ele reagir com o oxigênio presente. Isso ocorre durante o processo de combustão e, por esse motivo, se observa o valor de poder calorífico inferior. Tem-se referência de 6% de teor de hidrogênio na maioria dos resíduos agroindustriais e madeireiros, isso em base seca e ausência de cinzas. Derivado do PCI, o poder calorífico útil (PCU), que considera o teor de umidade existente, nos dá valores mais reais referentes do poder calorífico em si (QUAAK; KNOEF; STASSEN, 1999; VALE *et al.*, 2007). A determinação do PCS acontece em uma bomba calorimétrica, pois se tem um controle de temperatura e umidade

(SÁNCHEZ, 2010; NOGUEIRA; LORA, 2003). De acordo com Protásio *et al.* (2011b), o PCS é de 18,46 MJ/kg para briquetes de serragem de eucalipto.

2.7 Densidade

A densidade real ou verdadeira corresponde à densidade da parede celular vegetal, cujo valor é igual a 1530 kg/m^3 , independente da espécie. A densidade básica é aquela que considera a madeira como massa real completamente seca e o volume verde ou completamente saturado de água; a densidade básica é, pois sempre aparente, podendo ser absoluta ou relativa (PANSIN; ZEEUW, 1980). A densidade aparente para briquetes é de 500 a 1200 kg/m^3 e densidade a granel é difícil exceder 500 kg/m^3 (DERMIBAS; SAHIN-DERMIBAS, 2009).

Nogueira e Lora (2003) salientam que “a baixa densidade da biomassa se torna inviável economicamente o transporte a longas distâncias e armazenamento”. Uma possível alternativa seria a densificação, também chamada de briquetagem ou pelletização, dos resíduos gerados. Para Dias *et al.* (2012), “a densidade é um parâmetro importante na compactação, pois, quanto maior a densidade, maior a razão energia/volume”, o que também facilita a logística, estocagem e manipulação deste produto. A densidade energética diz respeito a energia liberada de um determinado volume de um combustível, após a sua combustão completa (BRAND, 2010). Sua importância provém exatamente do possível uso energético desse combustível, visto que quanto maior a quantidade de energia por unidade de volume, maior a densidade energética (Protásio *et al.*, 2011b). Rajkumar e Venkatachalam (2013) destacam que a densidade para biomassa de feijão guandu (caule) é de 180 kg/m^3 e a densidade a granel do briquete (100%) da mesma matéria-prima é de 1380 kg/m^3 .

2.8 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico que com frequência é empregado na produção de energia e, em sínteses químicas, consiste na degradação térmica da biomassa, com ausência de oxigênio (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; YAMAN, 2004; UDDIN; DAUD; ABBAS, 2013). Na concepção de Brand (2010), Carneiro *et al.* (2013) e Silva *et al.* (2018b), este processo tem como objetivo a fixação e aumento do teor de carbono na massa resultante e gera subprodutos gasosos, líquidos e sólidos.

Dos constituintes, a hemicelulose é a primeira a se degradar, seguida da celulose e lignina. Conforme as variadas temperaturas e tempo de residência da biomassa, ocorrem muitas reações químicas e físicas, as quais liberam gases condensáveis, não condensáveis, líquidos orgânicos e vapor de água (CARNEIRO *et al.*, 2013).

A pirólise rápida ocorre em tempo moderado de resistência, temperaturas entre 300 a 600 °C, taxas altas de aquecimento e controle na presença de oxigênio, com consequente formação de bio-óleo com até 80% de rendimento (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; MÜLLER *et al.*, 2013). Para Nachenius *et al.* (2013), a pirólise rápida é um processo utilizado para que o bio-óleo, seu produto líquido, tenha um rendimento máximo, com um poder calorífico expressivo, além das suas facilidades quanto à biomassa convencional e produtos específicos.

Pirólise lenta ou suave é um processo que ocorre em tempo elevado de residência do produto no meio reacional, temperaturas inferiores a 500 °C, taxas baixas de aquecimento e controle na presença de oxigênio, processo bem conhecido na produção de carvão, também conhecido como torrefação (CARNEIRO *et al.*, 2013). Nachenius *et al.* (2013) ressaltam que o processo de pirólise lenta tem seu objetivo no produto sólido e seus rendimentos.

Dentro desse processo termoquímico, então, existe a torrefação seca e a úmida, sendo que basicamente o processo de torrefação seca consiste em temperaturas entre 200 a 300 °C, com tempo de 30 a 60 minutos e o mínimo de oxigênio ou ambiente inerte (ACHARYA; DUTTA, 2013; SILVA *et al.*, 2018a). A torrefação úmida ou hidrotérmica tem suas temperaturas entre 150 a 260 °C, por 5 minutos a várias horas, em alta pressão, e ocorre dentro de um reator com o controle do aquecimento da água ou vapor. A desvantagem dessa técnica em relação a seca é a dificuldades técnicas, financeira e ambientais em relação a sua implementação, além de comercialmente o processo ser praticamente inexistente (LIBRA *et al.*, 2011; ACHARYA; DUTTA; MINARETE, 2015; SILVA *et al.*, 2018a).

2.8.1 Torrefação

Apesar da biomassa torrificada ter um maior rendimento em massa do que em relação a pirólise tradicional e ter seus índices melhorados, tanto para queima direta quanto para insumo em processos energéticos, essa tecnologia de torrefação tem seu desenvolvimento comercial na fase inicial (SILVA *et al.*, 2018a). Entre as

características que influenciam na torrefação, temos: o tipo de matéria-prima, umidade (ideal 10%), granulometria, teor de oxigênio, tempo de residência, pressão, temperatura de reação e taxa de aquecimento (TUMULURU *et al.*, 2011).

Em baixas temperaturas, as ramificações existentes nas hemicelulose são as primeiras a ser removidas e degradadas, por terem uma menor estabilidade térmica, visto que tal processo ocorre entre 200 a 300 °C, sendo os maiores picos (SANTOS *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2018a). Conforme Lora, Venturini e Andrade (2013), durante a torrefação a hemicelulose passa por algumas fases, melhor demonstradas na Figura 10, tendo fases iguais a celulose, mas que ocorrem em diferentes temperaturas. Para Shen, Gu e Bridgwater (2010), com a torrefação das hemicelulose é degradado o ácido acético, 1,4 anidro-D-xilanopiranosose e furfural, pequenas frações de metanol, acetona e gerado CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos. Vital, Carneiro e Pereira (2013) evidenciam que a hemicelulose contribui em torno de 10% no rendimento do carvão vegetal. Silva *et al.* (2018a) destacam que essa eliminação das hemicelulose diminui a reatividade melhorando a estabilidade térmica, reduz a adsorção de água, bem como eleva a proporção dos compostos com maior teor de carbono e energia da biomassa torrificada.

A celulose é relativamente estável até 294 °C ocorrendo degradação térmica de 294 a 370 °C com formação de resíduo sólido mais estável e liberação de gases inflamáveis, tendo uma produção de 30% de líquidos até 300 °C. Ocorrendo a produção de butano-diona, ácido acético, metanol, propenal e acetaldeído a partir de uma reação exotérmica, quando aquecidos acima de sua temperatura de ignição e ao contato com oxigênio, o que libera calor em razão da degradação térmica da celulose. Os produtos gerados a partir dessa decomposição, em sua maioria, são solúveis em água e compõe o licor negro, pois há uma pequena fração insolúvel conhecida como alcatrão (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013).

Para Wastowski (2018), a lignina tem sua degradação inicial a partir de 160 °C, pois as reações ocorrem lentamente e a temperatura final é de 450 °C. Conforme com Lora, Venturini e Andrade (2013), durante a torrefação a lignina passa por fases em relação a hemicelulose e a celulose, mas que ocorrem em diferentes temperaturas, além de ter uma fase a mais, que é a de transição vítrea/amolecimento. A fase de transição vítrea varia conforme a origem e método aplicado, ficando entre 135 a 190 °C (WASTOWSKI, 2018).

O resultado desse tratamento é uma fração sólida intermediária entre a matéria-prima e o carvão resultante de uma carbonização em altas temperaturas. Trazendo como características desse produto final uma homogeneidade, moabilidade, diminuição na quantidade dos teores de voláteis, oxigênio e umidade, um aumento do carbono e energia, assim como a redução da higroscopicidade (MEDIC *et al.*, 2012). Todas as mudanças dos componentes da biomassa descritos acima estão demonstradas na Figura 9.

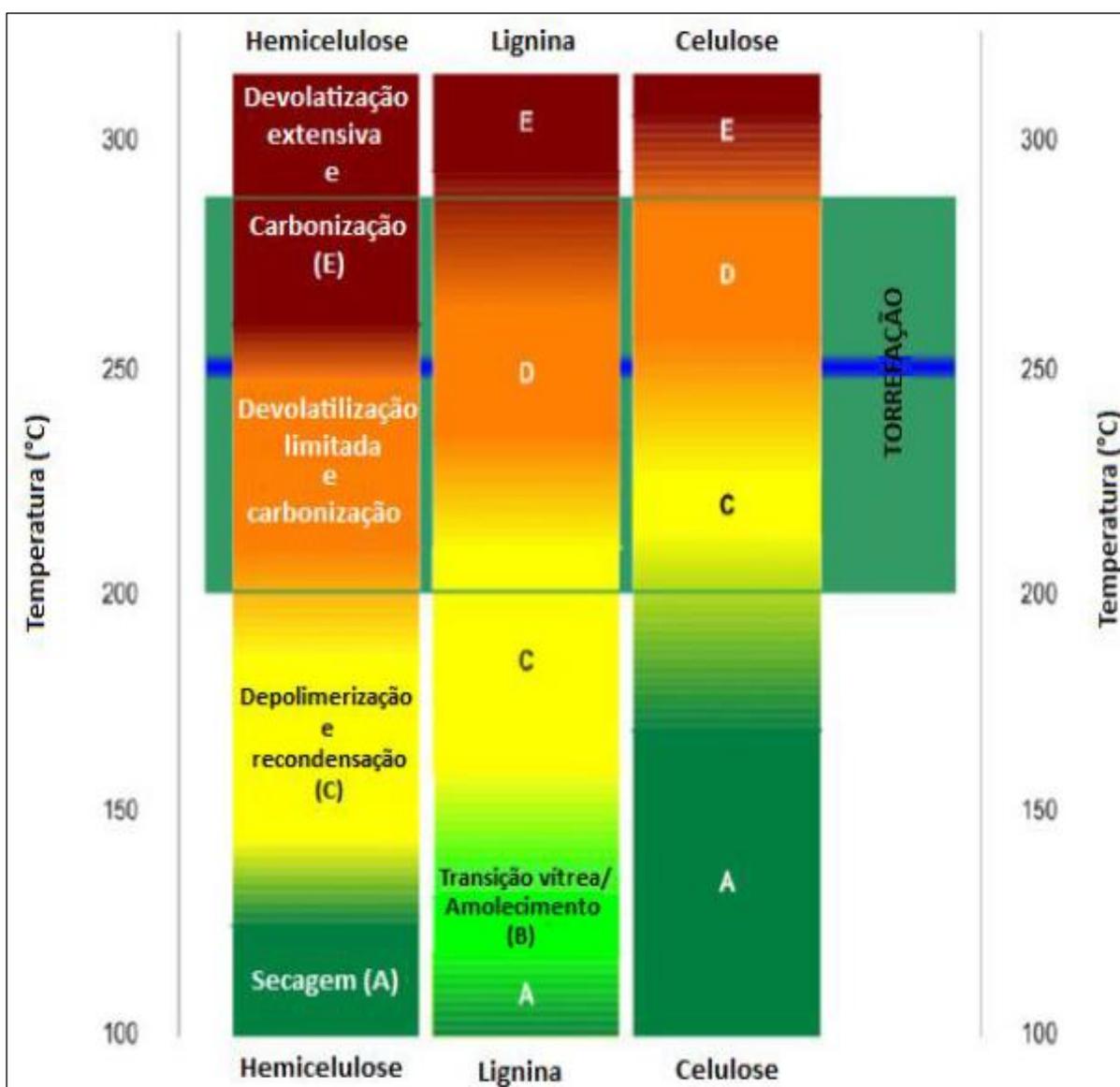


Figura 9 - Mudanças nos componentes da biomassa durante o processo da degradação térmica

Fonte: Modificado de BERGMAN *et al.* (2005).

Na Tabela 3, encontram-se algumas propriedades de diferentes combustíveis sólidos *in natura*, torrificados e carbonizados para comparação e demonstração da melhora energética do combustível com aplicação do processo térmico.

Tabela 3 - Combustíveis sólidos e suas diferentes propriedades

Combustível	W ¹ (%)	V (%)	CF (%)	PCS MJ/kg	Densidade (kg/m ³)	Densidade Energética (MJ/m ³)
Madeira	30-45	70-75	20-25	9-12	2000-25000	20000-30000
Pellets de madeira	7-10	70-75	20-25	15-16	55000-75000	75000-104000
Pellets de madeira (torrificada)	1-5	55-65	28-35	20-24	75000-85000	150000-187000
Carvão vegetal	1-5	10-12	85-87	30-32	~20000	6000-64000
Carvão mineral	10-15	15-30	50-55	23-28	8000-85000	184000-238000

W¹: teor de água;; V: teor de materiais voláteis; CF: teor de carbono fixo; PCS: poder calorífico superior. Fonte: Adaptado de KLEINSCHMIDT (2011).

O que as unidades de instalação podem oferecer não é suficiente para suprir a demanda por biomassa torrificada, sendo os segmentos de cogeração elétrica, gaseificação, produção de bio-óleo, produção de briquetes e pellets, no futuro a aumentar esse consumo (REZA *et al.*, 2014; WILD, HEKTOR; JÚNIOR, 2016). No Brasil, o processo está em fase de desenvolvimento nas universidades, mas é considerado um país com potencial para atender essa demanda (SILVA *et al.*, 2016).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os briquetes usados no experimento foram adquiridos prontos na UFPR - Universidade Federal do Paraná – setor Palotina, a origem dos briquetes é proveniente de um outro projeto. Segue a descrição de algumas informações sobre os briquetes de feijão guandu, os quais são compostos de caule, galhos e folhas. Para a densificação da biomassa, foi utilizado uma briquetadeira da marca LIPPEL, modelo BL 95/210, potência 55 kW, com capacidade de produção de 1.200 a 1.800 kg/h, pressão de 48,94 kgf cm, temperatura interna de 250 °C, sem uso de aglutinante. Foram selecionados aleatoriamente e alguns deles estão representados nas Figuras de 10 a 12.



Figura 10 – Briquetes de feijão guandu.



Figura 11 - Briquetes de feijão guandu.



Figura 12 - Briquetes de feijão guandu.

O preparo das amostras foi executado no Laboratório de Química Orgânica da UFPR – setor Palotina, foram utilizados 11 briquetes e de cada um foram cortados dois discos, de 1 e 2 cm para utilização em diferentes análises (Figura 13).



Figura 13 – Discos de amostras dos briquetes.
(A) Disco de 1 cm, (B) Disco de 2 cm.

Os discos de 1 cm foram divididos em quatro quadrantes, dois destes quadrantes foram usados para representar a amostra *in natura*, na sequência triturados, moídos em um micro moinho Willye, modelo Star FT 48 da marca Fortinox e selecionados em conjunto de peneiras 40-60 mesh, conforme a ASTM D-293-96 (ASTM, 2010), representados na Figura 14. O mesmo procedimento foi feito com os discos de 2 cm, usados na torrefação, após a execução de cada tratamento térmico.



Figura 14 – Preparo das amostras.

(A) Divisão dos quadrantes, (B) Trituração das amostras.

A realização de análises físico-químicas e energéticas dos briquetes *in natura* e torreficados possibilitam a verificação das características dos briquetes antes e após o tratamento térmico. Com base na análise destes resultados poderá se avaliar a influência das variáveis: temperatura, tempo e taxa de aquecimento, nos diferentes tratamentos térmicos utilizados e o melhor tratamento. Na Figura 15, estão apresentadas as normas utilizadas, nas quais, algumas foram adaptadas.

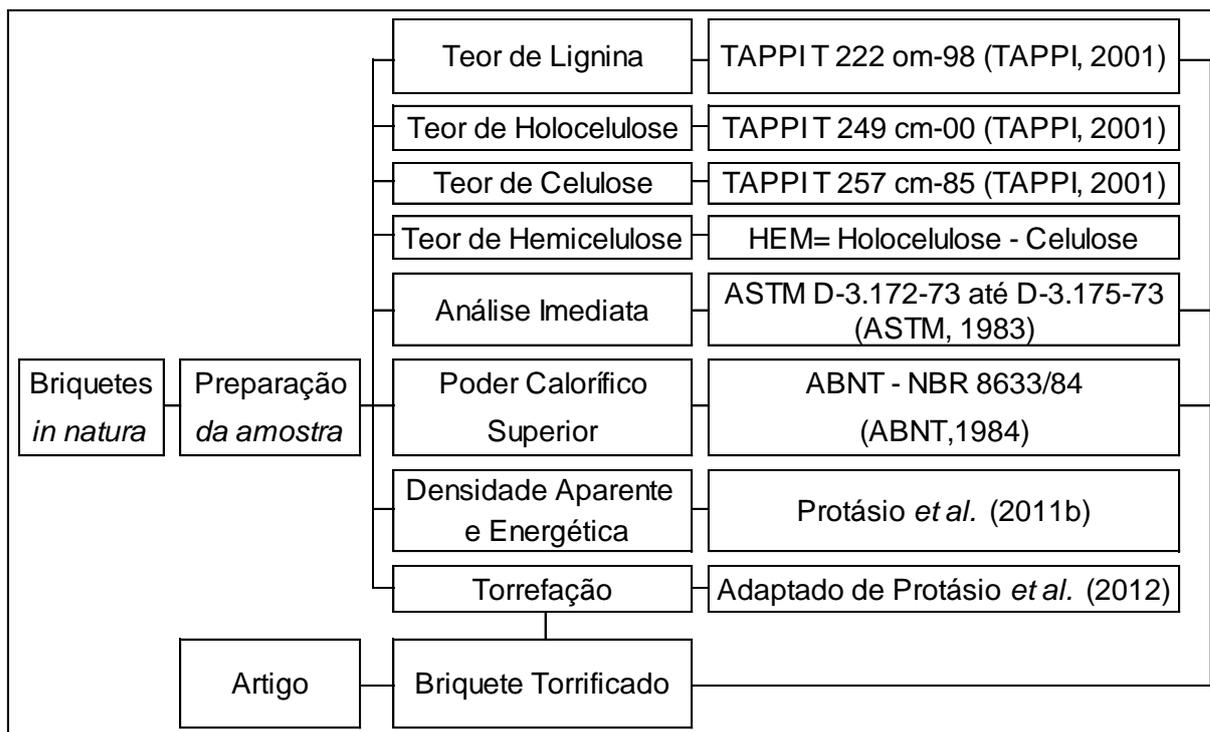


Figura 15 - Esquema das análises.

3.1 Caracterização química

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica e Geral da UFPR – setor Palotina. O preparo das amostras para as análises solicitou que fosse pesado 1 g de amostra para lignina e 2 g para holocelulose, assim como fosse depositado em sachês de papel filtro separadamente. Em seguida, foram usados extratores Soxhlet conectados na sua parte superior aos condensadores de refluxo e na sua parte inferior em balões de fundo chato para armazenamento dos reagentes, todos colocados sobre uma bateria Sebelin para aquecimento, representados na Figura 16. Ocorreu uma extração em álcool-tolueno e, em seguida, em álcool 96°, ambos por 8 horas. Todas as análises foram realizadas em triplicatas e, após esse procedimento, os sachês das amostras passaram por 3 lavagens com água fervendo durante 1 hora cada e, posteriormente, foram secas.



Figura 16 – Esquema de extração das amostras.

(A) Condensador de refluxo, (B) Extratores Soxhlet com as amostras, (C) Balão de fundo chato com os reagentes, (D) Bateria Sebelin.

3.1.1 Determinação do teor de lignina

As análises para determinação do teor lignina foram realizadas com a adaptação da norma TAPPI T 222 om-98 (TAPPI, 2001). As amostras dos sachês resultantes do preparo foram transferidas para um béquer de 50 mL e adicionou-se 15 mL de H₂SO₄ 72% (previamente resfriados a 10-12 °C) e mantidos em banho termostático a 18-20 °C durante 2 horas. Em seguida, as amostras foram transferidas para um erlenmeyer de 1 L usando 560 mL de água destilada e mantidos em banho-maria a 100 °C por 4 horas. Após a espera para sedimentação desse material, as amostras foram filtradas em papel filtro pesado, secas em estufa a 105 °C por 8 horas, colocadas em dessecador até seu resfriamento e pesadas. A porcentagem do teor lignina foi calculada utilizando a Equação 1.

$$LIG = \left(\frac{p.residuo}{1} \right) \times 100 \quad (Equação 1)$$

Onde:

LIG= lignina (%);

p. resíduo= peso do resíduo (peso total final – tara).

3.1.2 Determinação do teor de holocelulose

As análises para determinação do teor de holocelulose foram realizadas com a adaptação da norma TAPPI T249 cm-00 (TAPPI, 2001). As amostras dos saquinhos resultantes do preparo anterior foram transferidas para um erlenmeyer de 125 mL e adicionado 5 mL de água destilada, 3 mL de clorito de sódio (NaClO₂ 20%) e 2 mL de ácido acético (1:5). Em seguida, foram colocados os erlenmeyers em banho termostático a 70 °C e a cada 45 minutos adicionou-se 3 mL de NaClO₂ 20% e 2 mL de ácido acético, totalizando 5 repetições. Após esse processo, as amostras foram filtradas com 250 mL de água destilada em papel filtro pesado, secas em estufa a 105 °C por 12 horas, colocadas no dessecador até seu resfriamento e pesadas. A porcentagem do teor holocelulose foi calculada utilizando a Equação 2.

$$HO = \left(\frac{p.residuo}{2}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

HO= holocelulose (%);

p. resíduo= peso do resíduo (peso total final – tara).

3.1.3 Determinação do teor de celulose

As análises para determinação do teor de celulose foram realizadas com a adaptação da norma TAPPI T 257 cm-85 (TAPPI, 2001). Transferiu-se 1 g do material resultante da determinação da holocelulose para um béquer de 100 mL, adicionou-se 15 mL de hidróxido de potássio a 24%. Em seguida, colocou-se em agitação por 15 horas, em temperatura ambiente em um shaker no Laboratório de Química Geral da UFPR – setor Palotina. Após esse processo, essas amostras foram filtradas em papel filtro pesado e lavadas com 500 mL de água destilada, com 50 mL de ácido acético 1% e 50 mL de etanol. A celulose resultante foi seca em estufa a 70 °C por 12 horas.

Após esse período, a temperatura foi aumentada para 105 °C por 4 horas e, em seguida, as amostras foram colocadas no dessecador até seu resfriamento e pesadas. Para a determinação do teor de celulose, foi utilizada a Equação 3.

$$CEL = \left(\frac{m_{cel}}{m_{holo}}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

CEL= celulose (%);

m_{cel}= massa de celulose seca (g);

m_{holo}= massa da holocelulose seca (g).

3.1.4 Determinação do teor de hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose ocorreu pela diferença de resultados de holocelulose e celulose e utilizando a Equação 4.

$$HEM = holo - cel \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

HEM= hemicelulose (%);

holo= holocelulose (%);

cel= celulose (%).

3.2 Análise química imediata

Na análise química imediata foram analisados os teores de umidade (W), materiais voláteis (V), carbono fixo (TC) cinzas (Cz), realizados conforme a norma para carvões e madeiras de alta densidade ASTM D-3.172-73 até D-3175-73 (ASTM, 1983). Todas as análises foram executadas nos Laboratórios de Química orgânica e Analítica da UFPR – setor Palotina, sendo realizadas em triplicatas para as amostras de briquetes *in natura* e após os tratamentos térmicos.

3.2.1 Determinação do teor de umidade

Os cadinhos e suas tampas foram calcinados em mufla a 950 °C por 1 hora e, em seguida, colocados em dessecador até seu resfriamento e pesados. Posteriormente, foi adicionada 1 g de amostra e realizou-se a pesagem novamente, os cadinhos destampados com amostra foram colocados na estufa a 105 °C por 2 horas e após resfriamento em dessecador, pesados para obtenção da massa seca. O procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. O teor de umidade foi obtido pela diferença entre as massas da amostra, antes e depois de serem submetida à secagem, por meio da Equação 5.

$$W = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

W= teor de umidade (% b.u.);

m₀= massa da amostra úmida (g);

m₁= massa da amostra seca (g).

3.2.2 Determinação do teor de materiais voláteis

Após o processo anterior de determinação da umidade, os cadinhos tampados e com suas respectivas amostras foram colocados em uma mufla pré-aquecida a 950 °C por 6 minutos, um de cada vez, e depois armazenados em dessecador até seu resfriamento e pesados. O teor de voláteis determinado pela Equação 6.

$$V = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

V = teor de voláteis (% b.s.);

m₁= massa da amostra seca (g);

m₂ = massa da amostra restante após decorrida a análise (massa de carbono e cinzas, em g).

3.2.3 Determinação do teor de cinzas

Já sem umidade e os voláteis, os cadinhos destampados e suas tampas foram colocados na mufla e utilizando temperaturas, tempo de aquecimento e rampa de aquecimento (Tabela 4), sendo mantidos por 2 horas na temperatura final, em seguida colocados no dessecador até o seu resfriamento e pesados.

Tabela 4 - Rampa de aquecimento para análise de cinzas

Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (min.)	Rampa de aquecimento (°C/min.)
0-500	60	8
500-750	60	4

Ao final, dentro do cadinho restaram somente as cinzas resultantes da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos, sendo o teor de cinzas calculado pela Equação 7.

$$Cz = \left(\frac{m3}{m1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Cz = teor de cinzas (% b.s.);

m1 = massa amostra seca (g);

m3= massa das cinzas resultantes.

3.2.4 Determinação do teor de carbono fixo

A determinação do teor de carbono fixo foi obtida diretamente pela diferença entre os valores do teor de voláteis e teor de cinzas, através da Equação 8.

$$TC = \left(\frac{m2 - m3}{m1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

TC= teor de carbono fixo (% b.s.);

m1= massa da amostra seca (g);

m2= massa do carbono e cinzas (g);

m3= massa das cinzas resultantes (g);

3.3 Determinação do poder calorífico superior

As determinações dos valores de poder calorífico superior foram realizadas conforme a norma ABNT - NBR 8633/84 (ABNT, 1984) para carvão vegetal. A partir da utilização da prensa de empelotamento da marca IKA - Werke GmbH & Co KG (Figura 17), foram prensados corpos de prova para amostras *in natura* e secas a 105 °C por 4 horas. As amostras torrificadas foram colocadas em cápsulas em razão da impossibilidade de compactação. Todas as análises foram feitas em duplicatas, com a utilização de bomba calorimétrica automática de marca IKA C5003 control.

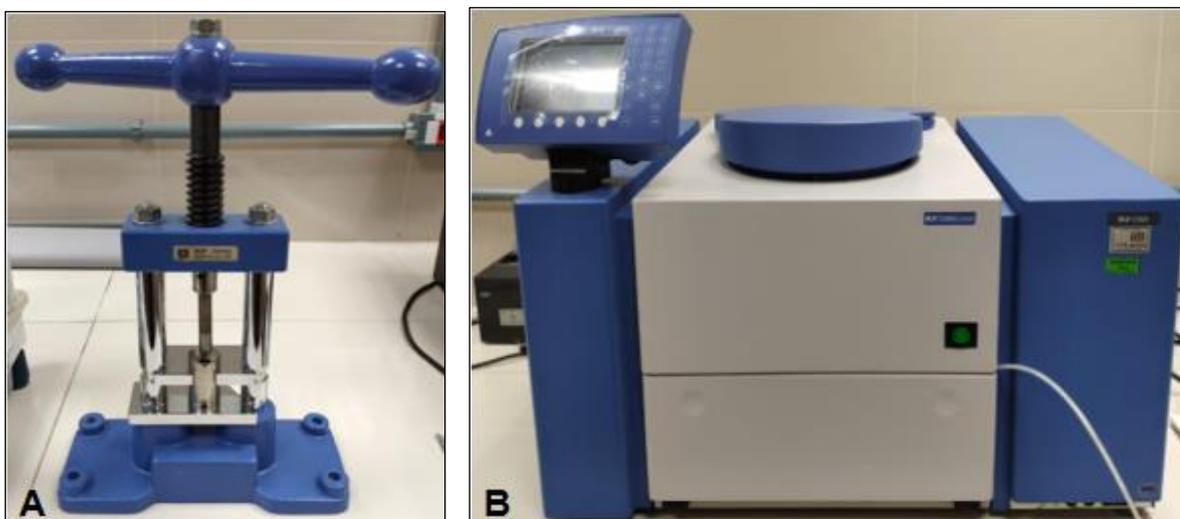


Figura 17 – Equipamentos para determinação do poder calorífico.
(A) Prensa de empelotamento; (B) Bomba calorimétrica.

3.4 Densidade aparente e energética

A partir do disco de 2 cm retirado de cada briquete foram obtidas as medidas da circunferência e altura de cada um e através das equações 9 e 10 foi determinado o volume de cada amostra.

$$C = 2\pi r \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

C= circunferência (m);

π = 3,14;

r= raio.

A relação entre a massa e seu respectivo volume determina a densidade aparente (REZENDE; ESCOBEDO; FERRAZ, 1988).

$$v = \pi r^2 \cdot h \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

v= volume (m³);

π= 3,14;

r= raio (m);

h= altura (m).

A massa da amostra foi pesada em balança da marca Shimadzu, modelo BL 3200H e para a determinação da densidade aparente foi utilizada a Equação 11.

$$D1 = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

D1= densidade aparente (kg/m³);

m= massa (kg);

v= volume (m³).

A densidade energética foi calculada multiplicando os valores do poder calorífico superior pelos valores de densidade aparente encontrados nas análises anteriores de casa amostra, utilizando a equação 12 (PROTÁSIO *et al.*, 2011b).

$$D2 = PCS \cdot D1 \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

D2= densidade energética (MJ/m³);

PCS= poder calorífico (MJ/Kg);

D1= densidade aparente (kg/m³).

3.5 Torrefação

Foi produzido um reator de aço, com paredes de 0,5 cm de espessura, 20,5 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro, com uma tampa de rosquear com um orifício ao centro

para a passagem de uma haste de metal, com capacidade para comportar um briquete inteiro, que serviu para armazenar as amostras a serem analisadas e a suportar as diferentes temperaturas dentro da mufla nos tratamentos térmicos (Figura 18).

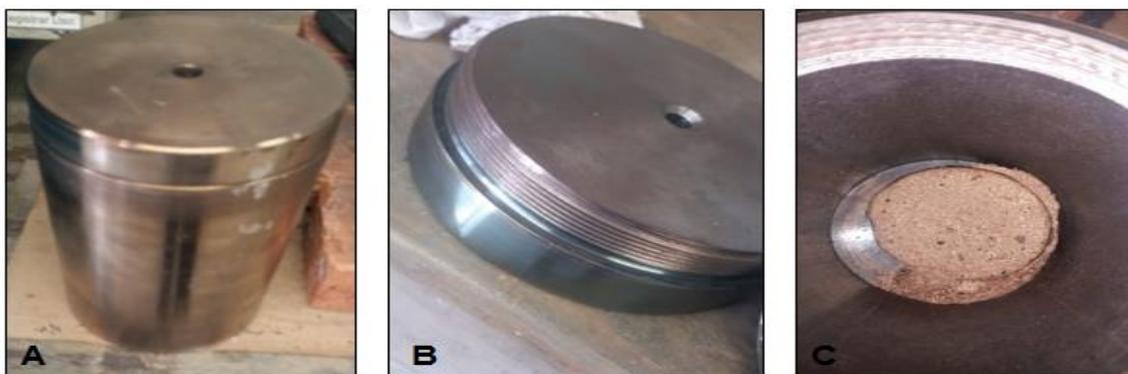


Figura 18 – Reator usado para os tratamentos térmicos.
(A) Reator fechado; (B) tampa do reator; (C) reator aberto com amostra.

Foram utilizados como amostras discos de 2 cm de cada briquete para serem usados na torrefação. O reator fechado é posicionado na horizontal dentro da mufla, já com a amostra dentro, escorado em uma placa metálica para centralização do reator na mufla e posterior encaixe de uma haste metálica no orifício localizado ao centro da tampa do reator, sendo rosqueada na tampa. A haste serve para a saída dos gases e condensáveis (Figura 19).

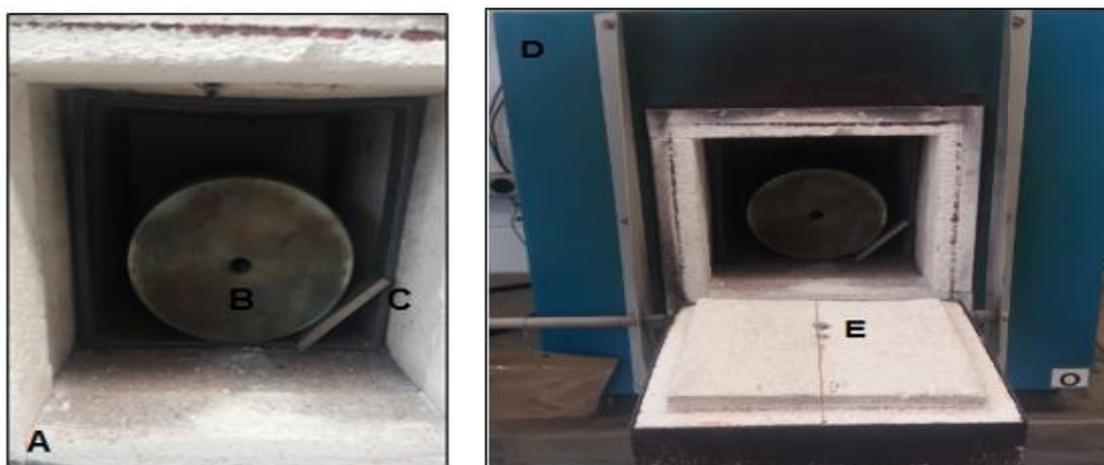


Figura 19 – Equipamentos e materiais usados na torrefação.
(A) Visão interna da mufla; (B) Reator com orifício central para encaixe da haste metálica; (C) Placa metálica para escoro; (D) Visão externa da mufla; (E) Orifício na porta da mufla para passagem da haste metálica.

Já com a mufla fechada, com o reator fechado dentro, inseriu-se a haste metálica pelo orifício central da porta na mufla até o orifício central na tampa do reator, onde a haste foi rosqueada para ficar vedada de forma que os gases e condensáveis não entre em contato com a parte interna da mufla (Figura 20).



Figura 20 – Visão externa da mufla fechada.

(A) Orifício na porta da mufla para passagem da haste; (B) Haste de metálica; (C) Extremidade da haste de encaixe do sistema de coleta de gases e condensáveis.

Na Figura 21, visualiza-se o sistema montado para coleta dos gases e condensáveis oriundos do processo de torrefação. A extremidade da haste metálica está integrada ao sistema de coleta que se interliga primeiro a um pedaço de mangueira de calibre maior e, em seguida, a uma de calibre menor, conectada na sua outra extremidade a uma pipeta anexada a uma rolha de borracha usada para vedar a entrada do condensador e facilitar a passagem do resíduo resultante da torrefação, assim como para facilitar na hora de desmontar o sistema para retirada dos resíduos. Na outra extremidade do condensador, está conectado o balão redondo de três bocas, que armazena os resíduos do processo, visto que uma das bocas do balão é vedada com uma tampa e na outra extremidade é vedada com uma tampa furada para conexão da mangueira que leva os gases do processo para outro ambiente. Condensador e balão estão fixados com uma presilha para reforçar a conexão e por garras a um suporte universal.

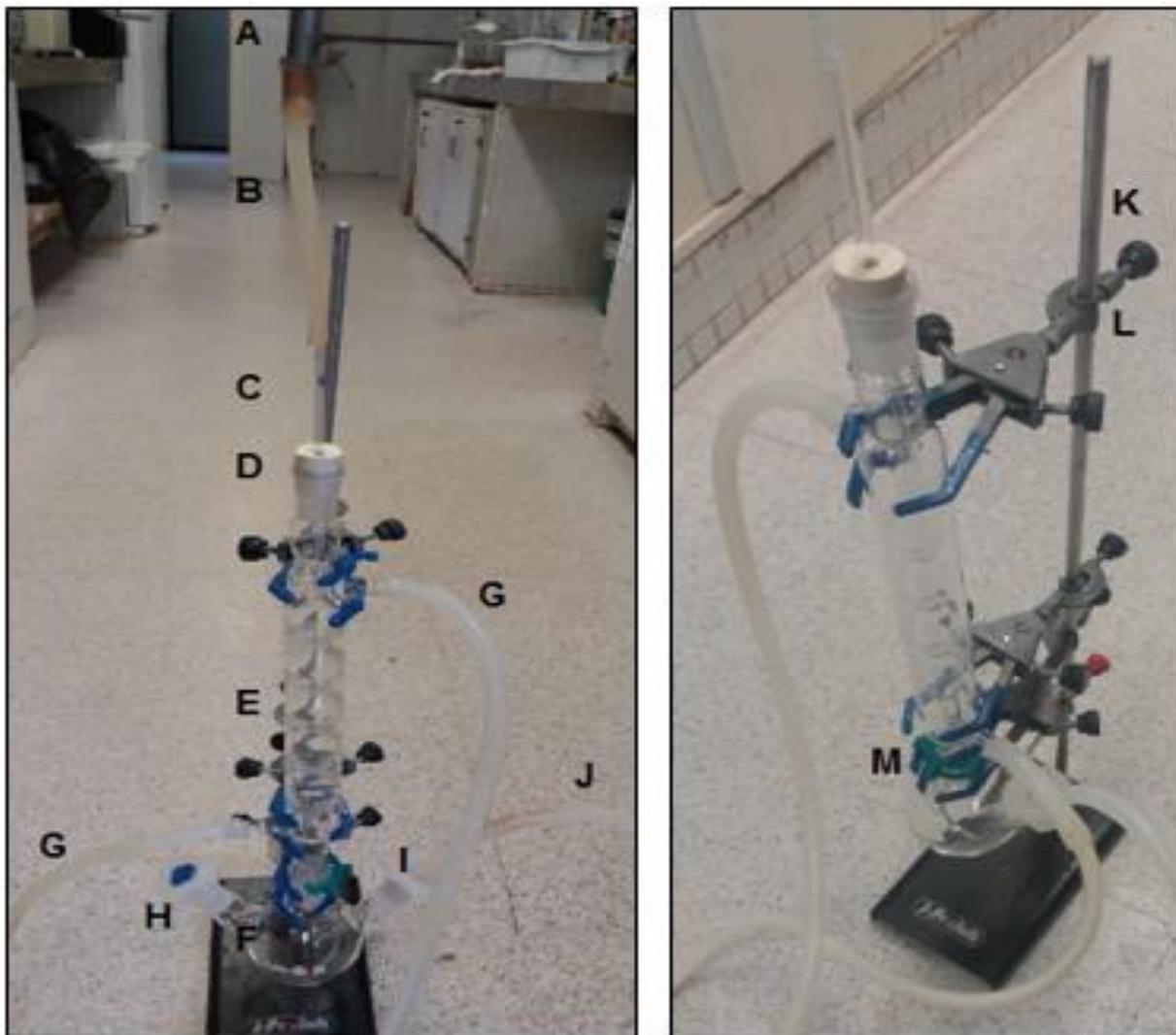


Figura 21 - Sistemas utilizados para coleta dos gases e condensáveis.

(A) Haste metálica; (B) Mangueiras de conexão; (C) Pipeta; (D) Rolha de borracha; (E) Condensador; (F) Balão redondo; (G) Mangueiras para sistema de circulação; (H) Tampa de balão para vedar a saída de gases; (I) Tampa de balão furada para conexão de mangueira (J) Mangueira para saída de gases; (K) Suporte universal; (L) Garras; (M) Presilha.

No condensador existe também mangueiras conectadas interligadas a um sistema de circulação de água para resfriamento, que tem um motor para forçar a circulação da água e gelo para mantê-la resfriada (Figura 22).

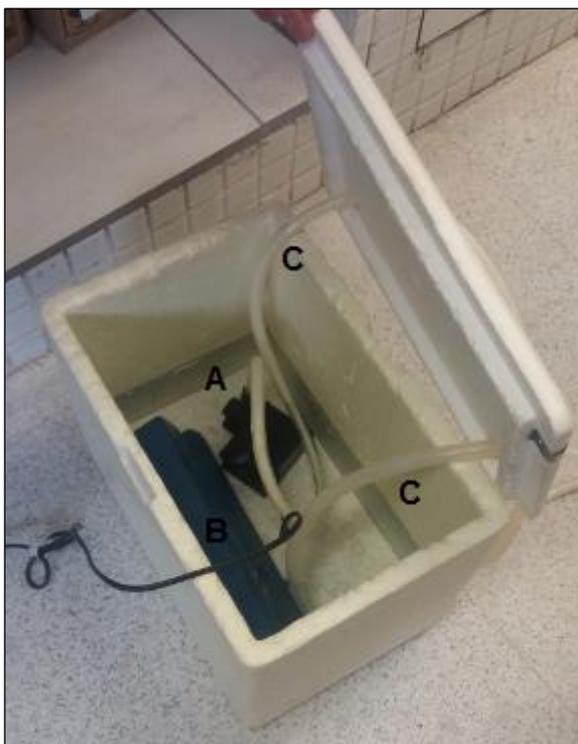


Figura 22 – Sistema de circulação.
(A) Motor; (B) Gelo; (C) Mangueiras de conexão no condensador.

3.6 Delineamento experimental e análise estatística dos dados

Para realização dos tratamentos térmicos das amostras dos briquetes de feijão guandu, foi proposta a utilização de um planejamento fatorial 3^2 , sendo as variáveis independentes: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo (h) e taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$), com os níveis -1 e +1 e com três repetições no ponto central, resultando em onze ensaios. Quanto às variáveis dependentes: teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas, lignina, poder calorífico. Na Tabela 5, estão demonstrados os fatores experimentais e variáveis codificadas do delineamento.

Tabela 5 - Fatores experimentais e variáveis codificadas do delineamento

Fatores Experimentais	Variáveis codificadas		
	-1	0	1
T ($^{\circ}\text{C}$)	200	250	300
t (h)	1	2	3
tx ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	1,5	3	4,5

T: temperatura, t: tempo, tx: taxa de aquecimento.

Na Tabela 6 estão demonstrados o planejamento fatorial utilizados para testar as amostras de briquete de feijão guandu.

Tabela 6 – Delineamento fatorial

Tratamentos		T °C		t (h)		tx (°C/min.)
1	-1	200	-1	1	-1	1,5
2	1	300	-1	1	-1	1,5
3	-1	200	1	3	-1	1,5
4	1	300	1	3	-1	1,5
5	-1	200	-1	1	1	4,5
6	1	300	-1	1	1	4,5
7	-1	200	1	3	1	4,5
8	1	300	1	3	1	4,5
9	0	250	0	2	0	3
10	0	250	0	2	0	3
11	0	250	0	2	0	3

T: temperatura, t: tempo, tx: taxa de aquecimento.

Para os resultados das análises das amostras *in natura*, os dados experimentais foram tabulados e submetidos a análise de variância (ANOVA) e a posteriori ao Teste de Tukey a um nível de significância de 5%, utilizando o programa SISVAR 5.6.

Para os resultados das análises das amostras torrificadas foi utilizado o software STATISTICA 5.1 para determinar o efeito das variáveis independentes, o cálculo dos coeficientes de regressão, análise de variância (ANOVA), utilizando-se do teste F a 5% de probabilidade e a obtenção dos gráficos de superfície de resposta sobre as variáveis respostas (lignina, teor de umidade, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo, teor de cinzas, poder calorífico superior).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização Química dos briquetes de feijão guandu *in natura*

Na caracterização química determinou-se os teores de lignina, holocelulose, celulose e hemicelulose (Tabela 7). Nos resultados para teor de lignina, a amostra 5 (16,21%) apresentou valor superior aos demais e diferiu das amostras 7 e 11, com os menores teores de lignina 12,70% e 12,65%, respectivamente. Os valores para lignina foram de 12,65% (amostra11) a 16,21% (amostra 5). De acordo com Silva (2001), para *E. grandis* de diferentes idades esse percentual fica entre 15 a 22%. Para Mckendry (2002), quanto à biomassa lignocelulósica esse percentual é de 10 a 25%. Segundo Ramos e Paula *et al.* (2011), o teor de lignina para serragem de madeira é de 21,88%. Para Karunanithy *et al.* (2012), o teor para biomassa de feijão guandu é de 24,2% e para briquete da mesma matéria-prima é de 21%. Na concepção de Couto e Müller (2013), o teor de lignina para *E. grandis* é de 23,9% e conforme Wastowski (2018), para madeira, é de 26%, *E. globulus* é de 22,9% e para *E. grandis* é de 26,9%.

Tabela 7 – Resultados para caracterização química

A ¹	Lig (%)	Desv.	Holo (%)	Desv.	Cel (%)	Desv.	Hemi (%)	Desv.
1	15,05	±0,10	56,02	±0,14	36,91	±0,63	18,87	±0,69
2	15,61	±0,38	55,90	±0,39	38,74	±0,10	16,52	±0,64
3	15,55	±0,49	56,47	±0,32	35,62	±0,29	20,34	±0,74
4	15,89	±0,60	52,94	±2,28	37,79	±0,67	13,98	±2,58
5	16,21	±0,35	64,37	±0,01	37,70	±0,28	24,44	±0,22
6	13,88	±0,32	52,51	±0,42	37,66	±0,46	13,73	±0,06
7	12,70	±0,89	50,50	±0,64	40,85	±0,41	10,04	±0,14
8	15,11	±0,11	51,67	±0,20	40,21	±0,09	10,10	±0,15
9	13,04	±1,29	52,74	±0,56	38,35	±0,59	12,81	±1,08
10	13,86	±0,78	54,37	±0,30	37,39	±0,55	15,18	±0,01
11	12,65	±0,34	54,99	±0,48	38,08	±0,33	14,02	±0,10

A¹: amostra; Lig: lignina; Desv.: desvio padrão; Holo: holocelulose; Cel: celulose; Hemi: hemicelulose. Nota: Média seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Turkey, com significância de 5% (p<0,05).

Os valores citados pelos autores acerca de seus respectivos resíduos, para o teor de lignina, de um modo geral, são maiores do que os encontrados neste trabalho, com exceção dos citados por Mckendry (2002). Para Veloso *et al.* (1992), as diferenças no percentual de lignina podem ocorrer em razão da variação na

composição química de uma planta para a outra, além da região de corte, local na planta de coleta e citam percentuais entre de 15 a 30%. Silva (2001) faz referência ao diferencial de percentual com base idade da planta utilizada. Alguns fatores influenciam no produto final como a temperatura de compactação, pressão, teor de umidade da biomassa, dimensão das partículas e utilização ou não de aglutinantes (DIAS *et al.*, 2012). Em razão do aumento de temperatura durante a briquetagem, ocorre perda de umidade e materiais voláteis durante esse processo que causa leve mudanças na composição química do briquete (KARUNANITHY *et al.*, 2012). De acordo com a literatura, a lignina tem uma degradação inicial em 160 °C (WASTOWSKI, 2018).

As análises para determinação do teor de holocelulose resultaram valores entre 50,50% (amostra 7) a 64,37% (amostra 5), apresentados na Tabela 7, sendo que a amostra 5 diferiu das demais. Ramos e Paula *et al.* (2011) citaram percentuais de 68,57% para serragem de madeira. O percentual obtido diferiu da literatura, pois tal resultado pode ter se dado pela diferença na composição química da biomassa utilizada e o resíduo estudado passou pelo processo de densificação, o qual tem ação de temperatura o que pode ter degradado parcialmente a holocelulose da amostra em estudo.

Nas análises para o teor de celulose, os resultados encontrados foram de 35,62% (amostra 3) a 40,85% (amostra 7), que diferem entre si, apresentados na Tabela 7. Para Vital, Carneiro e Pereira (2009), o teor de celulose representa de 40 a 45% dos constituintes da madeira. Para Wastowski (2018) esse percentual para madeiras é de 40 a 50%, para *E. grandis* é de 40,2% e para *E. globulus* é de 46,3%. Os resultados estão próximos aos encontrados na literatura, esse percentual um pouco abaixo pode ocorrer pelas diferentes constituições dos resíduos.

Nos resultados das análises para teor de hemicelulose, a amostra 5 (24,44%) apresentou diferença significativa em comparação aos demais, os valores obtidos foram de 10,04% (amostra 8) a 24,44% (amostra 5), visualizados na Tabela 7. Conforme Vital, Carneiro e Pereira (2009), representa 20 a 30% do constituinte da madeira. Para Wastowski (2018), esse percentual para madeiras é de 28%, para *E. grandis* é de 15,7% e para *E. globulus* é de 17,1%. Na produção do briquete a temperatura se eleva e, como a hemicelulose tem uma baixa estabilidade térmica, suas ramificações se degradam e são removidas em baixas temperaturas (DIAS *et al.*, 2012; VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013). As diferenças podem ocorrer em

razão da metodologia empregada e pela composição das partes utilizadas na produção do briquete de feijão guandu.

Existe uma variação muito grande entre os componentes químicos de uma árvore, como idade da planta, espécies, até mesmo entre as mesmas espécies, mas, para fins energéticos, isso permite diferentes composições para uso mais apropriado (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013).

4.2. Avaliação da análise imediata dos briquetes de feijão guandu *in natura*

São apresentados na Tabela 8 os valores médios para os teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas obtidos a partir da análise imediata para as 11 amostras dos briquetes *in natura*.

Tabela 8 – Resultados da análise imediata

Amostra	W ¹ (%)	Desv.	V (%)	Desv.	CF (%)	Desv.	Cz (%)	Desv.
1	8,60	±0,08 bc	79,56	±0,67 c	17,31	±0,62 a	3,13	±0,09 ab
2	8,20	±0,21 ab	79,17	±0,22 abc	17,81	±0,24 ab	3,02	±0,02 a
3	8,08	±0,09 ab	79,03	±0,14 abc	17,83	±0,08 ab	3,14	±0,09 ab
4	7,91	±0,18 a	79,39	±0,16 bc	17,34	±0,18 a	3,27	±0,02 b
5	7,85	±0,42 a	78,78	±0,44 abc	18,00	±0,46 ab	3,22	±0,03 b
6	8,89	±0,19 cd	78,27	±0,08 a	18,61	±0,03 b	3,12	±0,05 ab
7	9,26	±0,07 d	78,47	±0,16 ab	18,41	±0,10 b	3,12	±0,06 ab
8	8,63	±0,02 bc	78,24	±0,15 a	18,73	±0,16 b	3,03	±0,01 a
9	8,34	±0,09 abc	78,29	±0,08 a	18,74	±0,07 b	2,97	±0,04 a
10	8,37	±0,06 abc	78,41	±0,16 ab	18,59	±0,17 b	3,00	±0,02 a
11	8,10	±0,04 ab	79,06	±0,34 abc	17,93	±0,36 ab	3,02	±0,05 a

W¹: teor de umidade; Desv.: desvio padrão; V: teor de materiais voláteis; CF: teor de carbono fixo; Cz: teor de cinzas. Nota: Média seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, com significância de 5% (p<0,05).

Os teores de umidade variaram de 7,85% (amostra 5) a 9,26% (amostra 7), as amostras 4 e 5 diferiram significativamente das amostras 1, 6, 7 e 8, todos representados na Tabela 8. Segundo Oliveira (2016), com base no Comitê Europeu de Normatização para biocombustíveis sólidos (certificação de pellets), o teor de umidade deve ser menor ou igual 10% em consonância com a norma BS EN 14774-1. Para Kleinschmidt (2011), os teores de umidade encontrados para pellets de madeira foram entre 7 a 10%. Karunanithy *et al.* (2012) salientam que para briquetes de feijão guandu esses teores são aproximadamente 9% e para Khardiwar *et al.*

(2013) 9,12%. Dahariya (2013) cita para biomassa de ramos e folhas de feijão guandu os valores de 10 e 9%, respectivamente. Dentro da análise imediata, determinar o teor de umidade é importante pela interferência direta desse parâmetro na autoignição da biomassa, assim como no poder calorífico (OLIVERIA, 2016). Para que haja um melhor ajuste entre as partículas do briquete, é necessário que o teor de umidade fique entre 8 a 15%, pois, acima disto, podem ocorrer fraturas pela expansão dos gases (CARVALHO e BRINCK, 2004). Além do teor de umidade influenciar na durabilidade e armazenagem do briquete (KARUNANITHY *et al.*, 2012). Portanto, os resultados encontrados para as amostras analisadas estão coerentes com os sugeridos na literatura.

Os teores de materiais voláteis variaram de 78,24% (amostra 8) a 79,56% (amostra 1), sendo para a amostra 1 o maior teor de voláteis, diferindo significativamente das amostras 6, 7, 8, 9 e 10 (Tabela 8). Kleinschmidt (2011) sugere para pellets de madeira teores de materiais voláteis entre 70 a 75%. O Anuário Brasileiro das Indústrias de Biomassa e Energias Renováveis (2012/2013) sugere teores para madeiras entre 75 a 85%. Khardiwar *et al.* (2013) identificaram no caso dos briquetes de caule de feijão guandu percentuais para materiais voláteis de 77,07%, para Mythili e Venkatachalam (2013) para briquetes da mesma matéria-prima, isto é, o valor obtido foi de 79,42%. Dahariya (2013) cita para biomassa de ramos e folhas de feijão guandu, os valores de 69% e 65%, respectivamente. Silva *et al.* (2015) evidenciaram que para briquetes de serragem de eucalipto são de 80,54% e para briquetes de serragem de pinus 81,16%. A matéria quando aquecida libera gases voláteis e partículas sólidas carbonosas que formam alcatrão. Os percentuais destes gases são quantificados para obtenção do teor de materiais voláteis das amostras (OLIVEIRA, 2016). Saber acerca desses percentuais indica sobre o potencial de gerar calor e combustibilidade ao resíduo (GONÇALVES; SARTORI; LEÃO, 2009). Sendo assim, dentro dos percentuais esperados para essas biomassas, as médias encontradas ficam congruentes ao citado na literatura.

Quanto aos teores de carbono fixo, variaram de 17,31% (amostra 1) a 18,74% (amostra 9), as amostras 1 e 4 apresentaram diferença significativa das amostras 6, 7, 8, 9 e 10 (Tabela 8). Kleinschmidt (2011) sugere para pellets de madeira teor de carbono fixo entre 20 a 25%. O Anuário Brasileiro das Indústrias de Biomassa e Energias Renováveis (2012/2013) sugere teores de carbono fixo para madeiras entre 15 a 25%. Khardiwar *et al.* (2013) identificaram no caso dos briquetes de caule de

feijão guandu percentuais para carbono fixo de 15,88%, ao passo que Mythili e Venkatachalam (2013) constataram para briquetes da mesma matéria-prima os valores de 10,28%. Dahariya (2013) cita para biomassa de ramos e folhas de feijão guandu os valores de 13,5% e 15,5%, respectivamente. Silva *et al.* (2015) constataram para briquetes de serragem de eucalipto 17,90% e para briquetes de serragem de pinus 18,61%. Em um combustível, o teor de carbono fixo tem uma ampla influência no poder calorífico, pois por meio da sua oxidação ocorre a liberação do conteúdo energético do material (OLIVEIRA, 2016). Quanto maior o percentual de carbono fixo, mais lentamente ocorre a queima do combustível (STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988). Os percentuais obtidos nessa análise diferiram de alguns dos estudos encontrados, e isso pode ter ocorrido pela diferença de matéria-prima para comparação, diferenças na metodologia, pois os resíduos analisados não são da mesma localização geográfica, nem do mesmo solo, isto é, fatores que podem interferir na composição química dos resíduos e, conseqüentemente, nos percentuais obtidos.

Para o teor de cinzas, os valores médios variaram de 2,97% (amostra 9) a 3,27% (amostra 4), as amostras 2, 8, 9, 10 e 11 diferenciaram significativamente das amostras 4 e 5 (Tabela 8). Segundo Oliveira (2016), a partir do Comitê Europeu de Normalização – CEN (2009) para biocombustíveis sólidos (certificação de pellets), o teor de cinzas deve ser igual ou menor que 0,7% de acordo com a norma BS EN 14775. Karunanithy *et al.* (2012) encontraram para briquetes de feijão guandu 4,2% de percentual de cinzas. Khardiwar *et al.* (2013) conseguiram para briquetes de caule de feijão guandu valor de 7,05%, sendo que Mythili e Venkatachalam (2013), no caso da mesma matéria-prima, tem-se o valor de 10,30%. Carvalho, Pereira e Souza (2013) citam as normas europeias para pellets, com teor de cinzas igual ou menor que 0,5% de acordo com a norma DINplus e igual ou menor a 1,5% de acordo com a norma DIN-51731. Dahariya (2013) cita para biomassa de ramos e folhas de feijão guandu os valores de 7,5% e 10,5%, respectivamente. Os resultados encontrados no estudo proposto, quando comparados aos valores para pellets, os percentuais ficam acima do permitido. Tal parâmetro interfere principalmente na operação de limpeza das caldeiras, podendo ter uma ação abrasiva e corrosiva a longo prazo, sendo e os elementos inorgânicos mais encontrados: Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe e Mn (OLIVEIRA, 2016). Quanto mais alto o teor de cinzas, menor é o poder calorífico de um combustível, além da diminuição do tempo de vida útil dos equipamentos pela

ação corrosiva das cinzas (RICHARDSON, 2002). As condições de manejo, plantio, de solo, origem do resíduo podem justificar os diferentes percentuais encontrados para o teor de cinza. Os resultados obtidos nesse estudo, quando comparados a outros estudos de briquete e biomassa de feijão guandu, estão bem abaixo dos encontrados na literatura, o que é um resultado positivo, pois são percentuais menores de cinzas a serem removidos.

4.3 Resultados dos teores de poder calorífico superior dos briquetes *in natura*

Nas análises do poder calorífico superior (PCS), não houve diferença significativa para todas as amostras, os valores médios desse percentual variaram de 18,846 MJ/Kg (amostra 9) a 19,825 MJ/Kg (amostra 10), todos representados na Tabela 9. Segundo Mythili e Venkatachalam (2013), para briquetes de caule de feijão guandu o poder calorífico (PC) é de 19,698 MJ/Kg e para Khardiwar *et al.* (2013) é de 17,184 MJ/Kg. Dahariya (2013) cita para biomassa de ramos e folhas de feijão guandu os valores de 17,075 MJ/Kg e 23,556 MJ/Kg, respectivamente. Silva *et al.* (2015) sugerem para serragem eucalipto 19,179 MJ/Kg e para serragem de pinus 20,315 MJ/Kg. Segundo Fernandez *et al.* (2016) apontam para briquetes de pinus 18,300 MJ/Kg. Conforme Oliveira (2016), para briquetes de resíduos de eucalipto o PC é de 20,084 MJ/Kg e no caso dos briquetes de resíduos de pinus é de 19,246 MJ/Kg com uma umidade a 12%. Os resultados para poder calorífico superior obtidos neste trabalho estão congruentes com os encontrados na literatura, sendo um dado positivo por conta da a eficiência energética do combustível.

Tabela 9 – Resultados para PCS, densidade aparente e energética

Amostra	Poder Calorífico Superior			Densidade	
	MJ/Kg	Desvio		Aparente kg/m ³	Energética MJ/m ³
1	19,506	±0,01	a	1045 h	20377 h
2	19,407	±0,01	a	953 c	18491 d
3	19,297	±0,03	a	1127 j	21743 j
4	19,217	±0,12	a	1001 e	19227 e
5	19,390	±0,00	a	1006 f	19507 f
6	19,447	±0,01	a	868 b	16885 b
7	19,102	±0,17	a	1078 i	20158 g
8	19,282	±0,03	a	1137 k	21921 k
9	18,846	±0,29	a	973 d	18333 c
10	19,825	±0,89	a	832 a	16493 a
11	19,724	±0,09	a	1033 g	20383 i

4.4 Resultados para densidade aparente e energética dos briquetes *in natura*

Para Oliveira (2016), “a densidade aparente refere-se a massa média do sólido granulado por volume, não considerando os espaços vazios entre os grânulos”. A determinação da densidade aparente para os briquetes *in natura* variou de 832 kg/m³ (amostra 10) a 1137 kg/m³ (amostra 8), demonstrados na Tabela 9. De acordo com Dias *et al.* (2012), a densidade aparente de um briquete único tem importância para o controle de qualidade do produto e esses valores variam entre 500 a 1200 kg/m³ para briquetes. No estudo de Yamaji *et al.* (2013), esse valor é de 800 Kg/m³ para briquetes de serragem de eucalipto. Conforme Silva *et al.* (2015), o percentual para serragem de eucalipto foi 120 kg/m³ e para o seu posterior briquete foi de 920 kg/m³, serragem de pinus 180 kg/m³ e seu briquete foi de 1000 kg/m³. Fernandez *et al.* (2016) evidenciaram densidade de 860 kg/m³ para briquetes de pinus. Portanto, os valores obtidos são correspondentes com a faixa de aceite no tocante à densidade aparente para briquetes, citada anteriormente.

A densidade energética para os briquetes de guandu variou de 16493 MJ/m³ (amostra 10) a 21931 MJ/m³ (amostra 8) e houve diferença significativa para todas as amostras (Tabela 9). Protásio *et al.* (2011b) apontaram que para briquete de serragem de eucalipto o valor para densidade energética é de 17430 MJ/m³ e para briquete de resíduos de milho é de 17639 MJ/m³. Araújo (2017) apresentou no seu estudo para

briquete de 85% de pó de serra de eucalipto com 15% de torta de nabo forrageiro valor de 17430 MJ/m³ e para briquete de 85% de pó de serra de eucalipto com 15% de sabugo de milho valor de 18460 MJ/m³. Os valores encontrados para briquete de feijão guandu para densidade energética, em geral, estão acima dos valores encontrados na literatura. Pode ocorrer uma variação das propriedades com base no material usado, visto que características como teor de amido, de lignina e proteína interferem na compactação dos resíduos, podendo ocasionar uma melhor densificação do que quando usados resíduos com um maior teor celulósicos (TUMULURU *et al.*, 2011).

4.5 Resultados das análises dos briquetes de feijão guandu torrificados

A estimativa dos efeitos e das interações entre as variáveis representa a influência destas variáveis do processo na variável de resposta que, para o planejamento desse estudo, estão apresentadas nas tabelas seguintes (Tabelas 11, 14, 15, 17, 19 e 22). Assim, são demonstrados os valores obtidos para o erro puro que foi associado aos experimentos e calculado pelos 3 tratamentos do ponto central, p-valor que demonstra a probabilidade de significância, coeficientes das variáveis no modelo, coeficiente de determinação do modelo (R²). Todos os valores destacados em negrito indicam que o efeito é significativo para o intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05), ou seja, 5% para os resultados significantes.

4.5.1 Caracterização química dos briquetes de feijão guandu torrificados

Na análise do teor de lignina para os briquetes de feijão guandu torrificados, verificou-se um aumento considerável de seus valores em relação ao briquete *in natura*, foram obtidos valores entre 21,26% (amostra 1) a 88,33% (amostra 4), apresentados na Tabela 10. A lignina por ter uma maior resistência a degradação térmica, que se inicia em 160 °C até 450 °C, tem suas reações acontecendo lentamente com tendência a formar o produto sólido, enquanto celulose e hemicelulose se decompõem (MACEDO, 2012). Apenas as partes da lignina, conhecidas como unidades fenilpropano formam fortes ligações entre elas, gerando uma molécula de grande resistência (MAGALHÃES *et al.*, 2018). O aumento do poder

calorífico superior é afetado diretamente pelo aumento do teor de lignina (VITAL; CARNEIRO; PEREIRA, 2013). De acordo com Magalhães *et al.* (2018), o teor de lignina para pellets de pinus torreficado, em uma temperatura de 250 °C, por 30 minutos foi aproximadamente 37% e a 290 °C, por 30 minutos foi de aproximadamente 50%. Estão apresentados na matriz do planejamento com as variáveis nas suas formas codificadas e reais e os percentuais de teor de lignina na Tabela 10.

Tabela 10 – Matriz do planejamento 3² completo e resultados para teor de lignina

Tratamentos	Fatores			Variáveis respostas
	T (°C)	t (h)	tx (°C/min)	Lignina (%)
1	-1 (200)	-1 (1)	-1 (1,5)	21,26
2	1 (300)	-1 (1)	-1 (1,5)	81,99
3	-1 (200)	1 (3)	-1 (1,5)	25,91
4	1 (300)	1 (3)	-1 (1,5)	88,33
5	-1 (200)	-1 (1)	1 (4,5)	19,89
6	1 (300)	-1 (1)	1 (4,5)	81,96
7	-1 (200)	1 (3)	1 (4,5)	23,46
8	1 (300)	1 (3)	1 (4,5)	86,07
9	0 (250)	0 (2)	0 (3)	56,16
10	0 (250)	0 (2)	0 (3)	54,02
11	0 (250)	0 (2)	0 (3)	72,05

T= temperatura; t= tempo; tx= taxa de aquecimento.

A estimativa dos efeitos e das interações entre as variáveis, o p-valor, os coeficientes das variáveis no modelo e os erros, estão apresentadas na Tabela 11. Todos os valores destacados em negrito indicam que o efeito é significativo para o intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05), ou seja, 5% para os resultados significantes.

Tabela 11 – Estimativa dos efeitos para o teor de lignina

Parâmetro	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	55,554	2,969	0,002	55,554	2,969
T	61,957	6,965	0,012	30,978	3,482
t	4,667	6,965	0,571	2,333	3,482
tx	-1,527	6,965	0,846	-0,763	3,482
1*2	0,557	6,965	0,94	0,278	3,482
1*3	0,382	6,965	0,961	0,191	3,482
2*3	-0,827	6,965	0,916	-0,413	3,482
1*2*3	-0,287	6,965	0,970	-0,14	3,482

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; $R^2= 0,962$ %.

Observando a Tabela 11 de efeitos do planejamento, constata-se que apenas o intercepto e a temperatura são significativos para um intervalo de confiança de 95%. O gráfico de Pareto (Figura 23) mostra a influência dos parâmetros sobre a resposta teor de lignina.

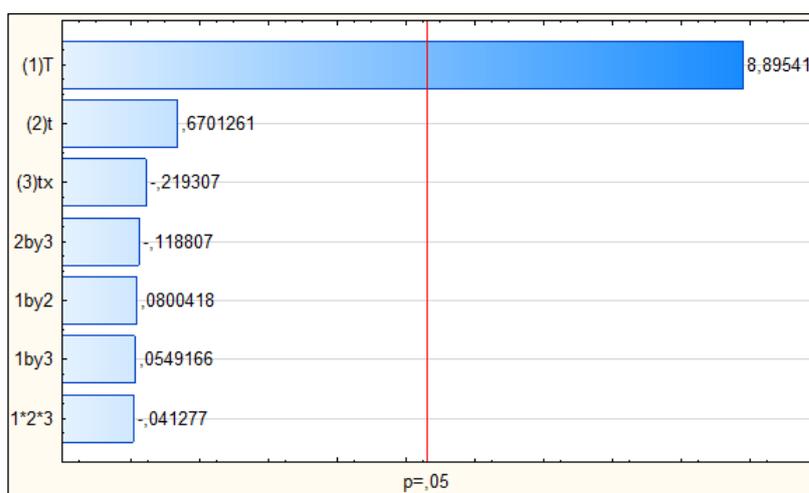


Figura 23 – Gráfico de Pareto para o teor de lignina.

Na Figura 23, é possível verificar que a temperatura é a variável que apresentou influência, pois encontra-se à direita da linha vermelha. Este parâmetro tem influência positiva sobre o teor de lignina indicando que, caso haja um aumento no valor da temperatura, o teor de lignina tende a aumentar. Na Tabela 12, está demonstrada a análise de variância pelo teste F referente ao teor de lignina.

Tabela 12 – Análise de variância do teor de lignina

Fonte de Variação	SQ ¹	GL	MQ	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} / F _{tab}
Regressão	7677,464	1	7677,464	1363,186	5,11	266,768
Resíduos	50,688	9	5,632			
Falta de ajuste	111,060	7	15,866	0,163	19,35	0,008
Erro puro	194,051	2	97,026			
Total	8033,261	10				

SQ¹: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F_{cal}: F calculado; F_{tab}: F tabulado.

Como pode ser observado na Tabela 12, para a regressão o $F_{calc} > F_{tab}$ e possui uma razão F_{calc}/F_{tab} maior que 1. Além disso, a falta de ajuste não é significativa, pois a razão F_{calc}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1. Desta forma, o modelo linear proposto é válido sendo possível escrever o modelo matemático do teor de lignina em função das variáveis significativas. O coeficiente de correlação foi elevado ($R^2 = 0,962$), assim a função que representa o processo é dada pela Equação (12).

$$\text{Teor de lignina (\%)} = 55,55 + 30,98 \times T \quad (12)$$

Na Figura 24 está apresentada a superfície de resposta para o teor de lignina em função da temperatura e do tempo de reação.

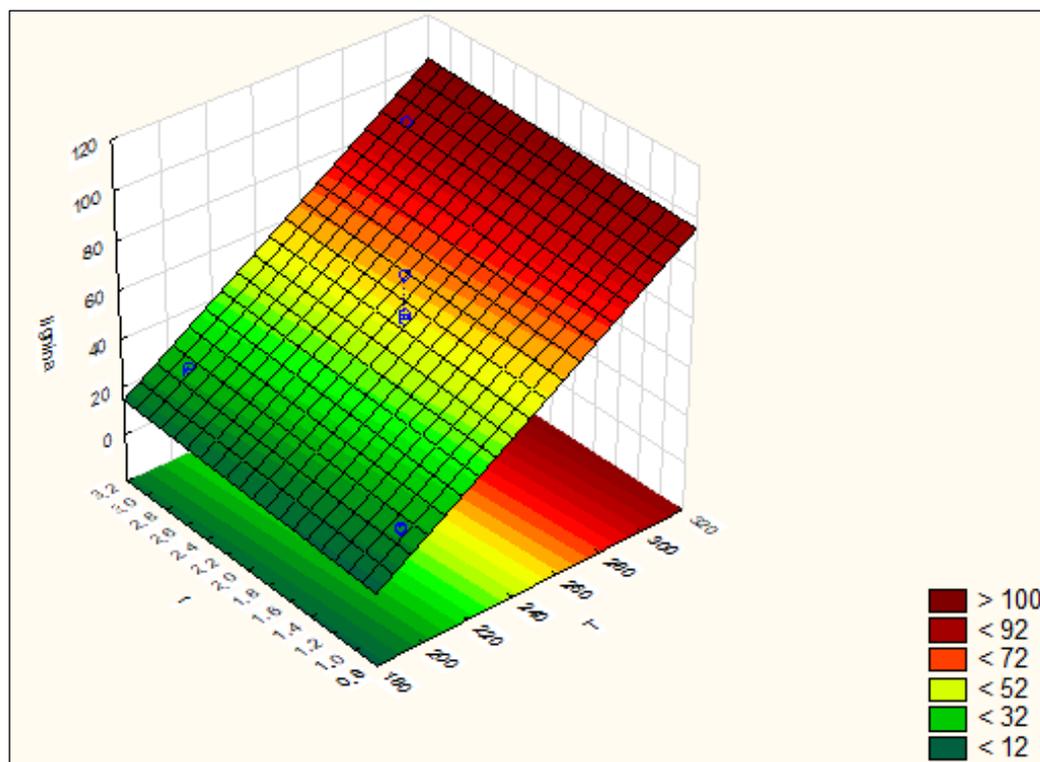


Figura 24 – Superfície de resposta para o teor de lignina.

Para a superfície de resposta (Figura 24), é possível notar que para valores mais elevados de temperatura (T) obtêm-se maiores valores de teor de lignina, enquanto o tempo (t) não afeta significativamente o teor de lignina nesta faixa estudada. Assim, para obter um maior teor de lignina, os tratamentos devem ser conduzidos em torno de 300 °C.

4.5.2 Resultado da análise imediata para as amostras torrificadas

Na Tabela 13, apresenta-se a matriz do planejamento com as variáveis nas suas formas codificadas e reais, bem com os percentuais de teor de umidade, teor de matérias voláteis, teor de carbono fixo e teor de cinzas. Nas análises para determinação do teor de umidade dos briquetes de feijão guandu, para as amostras torrificadas foram obtidos valores entre 0,1% (amostra 8) a 1,8% (amostra 2), demonstrados na Tabela 13. Com isso, houve uma redução em seus valores no tocante às amostras *in natura*, o que era esperado devido ao tratamento térmico aplicado. Conforme Magalhães *et al.* (2018), no tratamento térmico essa redução é uma das principais consequências geradas e traz um equilíbrio higroscópico. Para Peng, Sokhansanj e Lim (2013), resulta na liberação de energia no momento da combustão e no aumento do poder calorífico útil.

Tabela 13 – Matriz do planejamento 3² completo e resultados da análise imediata

Tratamentos	Fatores			Variáveis respostas			
	T ¹ (°C)	t (h)	tx (°C/min)	W (%)	V (%)	CF (%)	Cz (%)
1	-1 (200)	-1 (1)	-1 (1,5)	1,1	77,8	18,9	3,4
2	1 (300)	-1 (1)	-1 (1,5)	1,8	43,2	50,6	6,2
3	-1 (200)	1 (3)	-1 (1,5)	1,2	75,1	21,1	3,8
4	1 (300)	1 (3)	-1 (1,5)	0,4	40,0	53,3	6,7
5	-1 (200)	-1 (1)	1 (4,5)	1,7	78,4	18,2	3,4
6	1 (300)	-1 (1)	1 (4,5)	0,2	42,0	51,7	6,3
7	-1 (200)	1 (3)	1 (4,5)	1,1	77,1	19,5	3,5
8	1 (300)	1 (3)	1 (4,5)	0,1	42,2	51,4	6,5
9	0 (250)	0 (2)	0 (3)	1,4	62,0	33,6	4,3
10	0 (250)	0 (2)	0 (3)	0,8	62,7	32,7	4,7
11	0 (250)	0 (2)	0 (3)	0,5	53,2	41,3	5,3

T¹: temperatura; t: tempo; tx: taxa de aquecimento; W: teor de umidade; V: teor de materiais voláteis; CF: teor de carbono fixo; Cz: teor de cinzas.

De acordo Kleinschmidt (2011), para combustíveis sólidos como pellets de madeira torreficado o teor de umidade está entre 1 a 5%. Protásio *et al.* (2012), encontram teores de umidade de 3%, para briquetes torreficados de resíduos do processamento dos grãos de café utilizando duas taxas de aquecimento (tx: 1,5 e 3,0 °C/min.), tempo de 60 min. e temperatura final de 250 °C. No estudo realizado por Singh, Sarkar e Charkraborty (2019), foi analisado o pêndulo torreficado do feijão guandu utilizando uma taxa de aquecimento (tx: 15 °C/min.), diferentes tempos de residência (t: 15, 30 e 45 min.) e temperaturas (T: 225, 250 e 275 °C), que resultaram em valores entre 1,87 a 2,89%. Os resultados para teor de umidade dos briquetes de feijão guandu torreficados, analisados neste estudo, são inferiores aos vistos na literatura, considerando que as taxas de aquecimentos (tx: 1,5; 3 e 4,5 °C/min), tempos de residência (t: 1, 2 e 3 horas) e temperaturas (T: 200, 250 e 300 °C) utilizados foram superiores, já eram esperados resultados inferiores. Teores estes que, conforme Dias *et al.* (2012), quando abaixo de 5% de umidade, podem gerar perda de material, quebra durante transporte e armazenagem, gerar finos. Por outro lado, para valores acima de 15% podem gerar quebra e degradação biológica. Sendo assim, os resultados para teor de umidade nos briquetes torreficados necessitam de ajustes para novos estudos e sua comercialização. O mesmo autor sugere um ótimo de umidade entre 5 a 10%. Na Tabela 14, está apresentada a estimativa dos efeitos e de interação entre as variáveis para o teor de umidade.

Tabela 14 – Estimativa dos efeitos para o teor de umidade

Parâmetros	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	0,936		0,021	0,936	0,138
T	-0,650		0,183	-0,325	0,162
t	-0,500		0,263	-0,250	0,162
tx	-0,350		0,393	-0,175	0,162
1*2	-0,250		0,521	-0,125	0,162
1*3	-0,600		0,205	-0,300	0,162
2*3	0,150		0,689	0,075	0,162
1*2*3	0,500		0,263	0,250	0,162

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; R²= 0,875.

Observando a estimativa dos efeitos, conforme Tabela 14, para este planejamento verifica-se que, dentre as variáveis estudadas nenhuma figurou como

significativa e nem a interação entre elas a nível de significância de 5% (p -valor $< 0,05$), pois apenas o intercepto foi significativo com p -valor de 0,021. A Figura 25 ilustra os dados do gráfico de Pareto referentes ao teor de umidade, sendo possível observar que nenhuma variável se mostrou significativa.

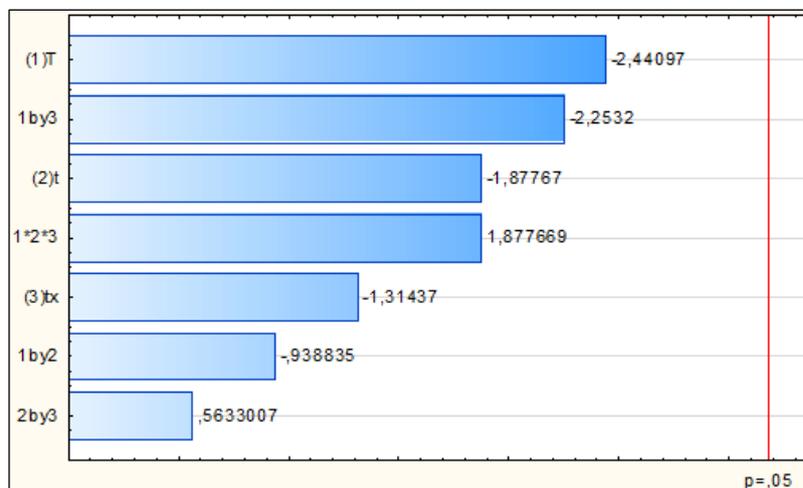


Figura 25 - Gráfico de Pareto para teor de umidade.

Em razão do fato de apenas o intercepto ter figurado como significativo, não foi possível calcular a ANOVA para o teor de umidade e nem gerar uma superfície de resposta.

Nos resultados das análises para determinação do teor de materiais voláteis dos briquetes de feijão guandu torreficados, houve uma redução em seus valores em relação às amostras *in natura*, pois foram encontrados valores entre 40,0% (amostra 4) a 78,4% (amostra 5), representados na Tabela 13. De acordo com Felfli *et al.* (1999), para briquetes de resíduos de madeira, com tempos de residência (t : 0,5 a 1 h) e temperaturas (220, 250 e 270 °C), os valores encontrados foram de 41,0 a 75,2%. Para Kleinschmidt (2011), no caso específico dos pellets de madeira torreficados esses valores são de 55 a 65%. Para Protásio *et al.* (2012), o percentual é de 54% para briquetes torreficados de resíduos do processamento dos grãos de café, nas condições (t_x : 1,5 e 3,0 °C/min.; t : 60 min. e T_{final} : 250 °C). No trabalho de Singh, Sarkar e Chakraborty (2019), para o pêndulo torreficado de feijão guandu, nas condições (t_x : 15 °C/min.; t : 15, 30 e 45 min.; T : 225, 250 e 275 °C), os resultados foram de 47,83 a 78,45%. Sendo assim, os resultados encontrados neste trabalho correspondem aos dos autores citados. Essa redução dos voláteis é benéfica ao combustível sólido pelo proporcional aumento do teor de carbono fixo e consequente

aumento do poder calorífico do material trabalhado. Estão representados os valores estatísticos dos efeitos estimados para o teor de materiais voláteis na Tabela 15.

Tabela 15 – Estimativa dos efeitos para o teor de materiais voláteis

Parâmetro	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	59,427	1,596	0,000	59,427	1,596
T	-35,250	3,743	0,011	-17,625	1,871
t	-1,750	3,743	0,686	-0,875	1,871
tx	0,900	3,743	0,832	0,450	1,871
1*2	0,250	3,743	0,952	0,125	1,871
1*3	-0,400	3,743	0,924	-0,200	1,871
2*3	1,200	3,743	0,778	0,600	1,871
1*2*3	0,500	3,743	0,905	0,250	1,871

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; $R^2= 0,978$.

Com demonstrado na Tabela 15, o intercepto e a variável temperatura foi significativa a nível de 5% (p-valor <0,05) com p-valor de 0,011. O nível de significância desta variável pode ser observado pelo gráfico de Pareto (Figura 26), o qual apresenta a razão entre o valor estimado do efeito e seu erro padrão.

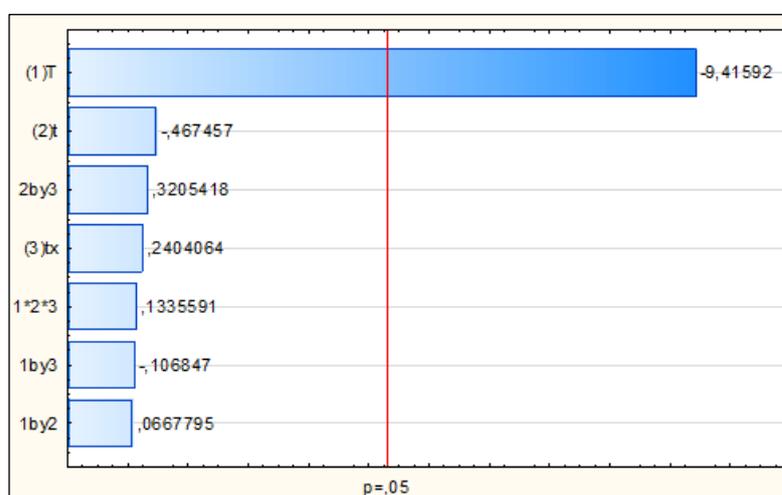


Figura 26 - Gráfico de Pareto para o teor de materiais voláteis.

É possível verificar que a temperatura foi a variável que apresentou influência, pois encontra-se à direita da linha vermelha (Figura 26). Tal parâmetro tem influência positiva sobre o teor de materiais voláteis indicando que, caso haja um aumento no valor da temperatura, o teor de materiais voláteis tende a reduzir, confirmando o menor resultado de percentual de materiais voláteis obtido no tratamento 4 (tx: 1,5; t: 3h e T:

300 °C). A partir da análise de variância, realizando-se o teste F apresentado na Tabela 16 e comparando-se o valor de F calculado com o F tabelado, é possível afirmar se o modelo proposto é válido.

Tabela 16 – Análise de variância para teor de materiais voláteis

Fonte de Variação	SQ ¹	GL	MQ	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} / F _{tab}
Regressão	2.485,125	1	2485,125	1933,1000	5,11	378,3
Resíduos	11,570	9	1,285			
Falta de ajuste	0,067	7	0,009	0,0003	19,35	1,76E-05
Erro puro	56,060	2	28,03			
Total	2552,822	10				

SQ¹: soma quadrática; GL: grau de liberdade; MQ: média quadrática; F_{cal}: F calculado; F_{tab}: F tabelado.

Observa-se, na Tabela 16, que a regressão é significativa, pois F_{cal} é consideravelmente maior que F_{tab}, sendo que a razão do F calculado pelo F tabelado para a regressão apresentou valores estatisticamente significativos para a equação, fato evidenciado pelo valor superior a 1. Não foi observada significância na falta de ajuste para o modelo, pois a razão F_{cal}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1 (Barros Neto; Scarmino; Bruns, 2007). Desta maneira, o modelo linear proposto é válido sendo possível escrever o modelo matemático empírico de teor de materiais voláteis em função das variáveis significativas. O coeficiente de correlação foi elevado ($R^2 = 0,978$), assim a função que representa o processo é dada pela Equação (13).

$$\text{Teor de voláteis (\%)} = 59,42 - 17,62 \times T \quad (13)$$

Na Figura 27, é apresentada a superfície de resposta para o teor de materiais voláteis em função da temperatura e do tempo de reação.

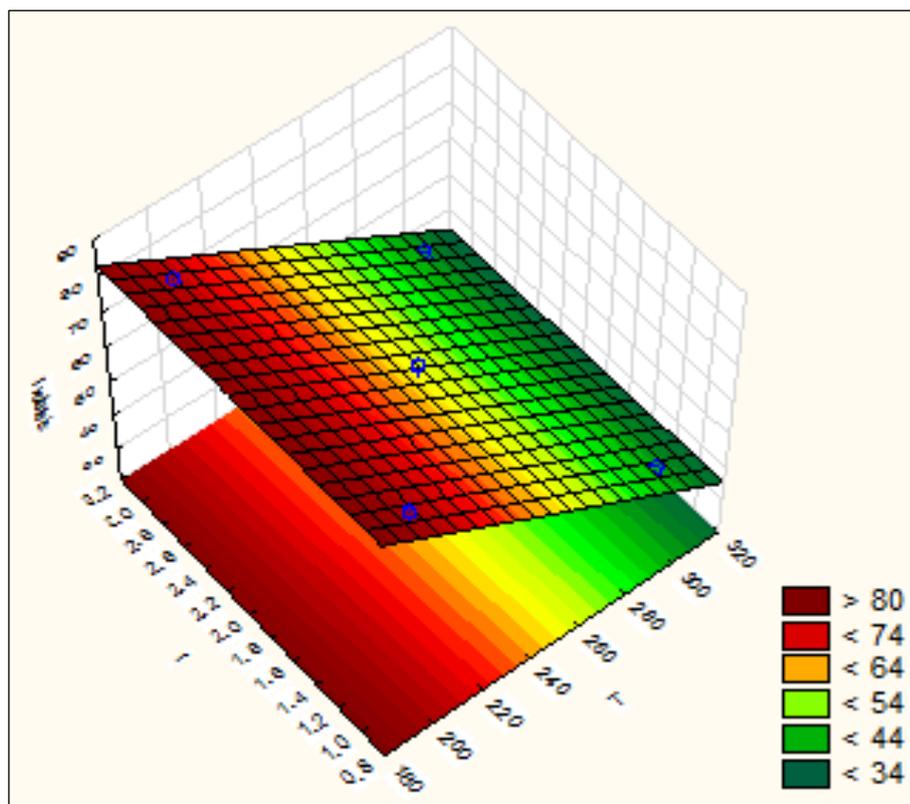


Figura 27 - Superfície de resposta para teor de materiais voláteis.

Para a superfície de resposta (Figura 27), é possível notar que para valores mais baixos de temperatura (T), são obtidos valores de teor de materiais voláteis mais elevados, enquanto o tempo (t) não afeta significativamente o teor de materiais voláteis nesta faixa estudada. Resultado interessante é quando o percentual de teor de materiais voláteis é abaixo, o que conseqüentemente eleva o percentual de teor de carbono fixo e reflete diretamente no aumento do poder calorífico (PENG; SOKHANSANJ; LIM, 2013).

Para os teores de carbono fixo dos briquetes de feijão guandu torrificados, houve um aumento considerável de seus valores em relação aos briquetes *in natura*. Assim, foram obtidos percentuais entre 18,2% (amostra 5) a 53,3% (amostra 4), visualizados na Tabela 13. Conforme Felfli *et al.* (1999), nas condições (t: 0,5 a 1 h; T: 220, 250 e 270 °C) esse valor é de 18,2 a 49,2% para briquetes de resíduos de madeira torrados. Segundo Kleinschmidt (2011), para pellets torrificados esses resultados estão entre 28 a 35%. Para Protásio *et al.* (2012), nas condições (tx: 1,5 e 3,0 °C; t: 60 min. e Tfinal: 250 °C) é de 41% para briquetes torrados de resíduos do processamento dos grãos de café. Singh, Sarkar e Chakraborty (2019), nas condições (tx: 15 °C/min.; t: 15, 30 e 45 min.; T: 225, 250 e 275 °C) obtiveram resultados para o

pêndulo torreficado de feijão guandu de 16,7 a 46,53%. Todas as correlações são de cunho positivo, em relação aos resultados obtidos nesse experimento pelo fato que em todos os casos ocorreu o aumento do teor de carbono fixo após a torrefação. O teor de carbono tem uma tendência a aumentar com a elevação da temperatura e do tempo de torrefação (MAGALHÃES *et al.*, 2018). Pode ser usado como parâmetro na escolha da biomassa a ser utilizada como combustível, pois esse teor elevado contribui positivamente na geração de energia (REIS *et al.*, 2012). Na Tabela 17, estão apresentados os valores estatísticos dos efeitos estimados para o teor de carbono fixo dos briquetes torreficados.

Tabela 17 – Estimativa dos efeitos para o teor de carbono fixo

Parâmetro	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	35,663	1,425	0,001	35,663	1,425
T	32,325	3,342	0,010	16,162	1,671
t	1,475	3,342	0,702	0,737	1,671
tx	-0,775	3,342	0,838	-0,387	1,671
1*2	-0,275	3,342	0,941	-0,137	1,671
1*3	0,375	3,342	0,920	0,187	1,671
2*3	-0,975	3,342	0,797	-0,487	1,671
1*2*3	-0,525	3,342	0,889	-0,262	1,671

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; $R^2= 0,979$.

Observa-se na Tabela 17 acerca dos efeitos do planejamento que apenas o intercepto e a temperatura são significativos para um intervalo de confiança de 95%. O gráfico de Pareto (Figura 28) mostra a influência dos parâmetros sobre a resposta teor de carbono fixo.

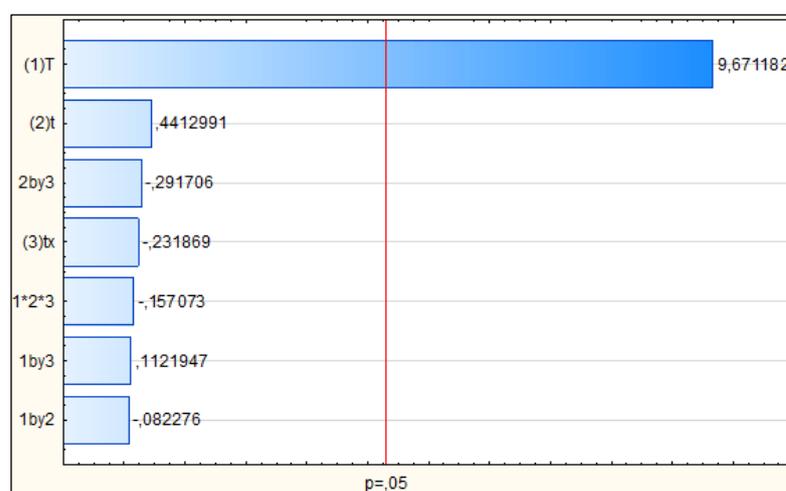


Figura 28 - Gráfico de Pareto para o teor carbono fixo.

Ao analisar o gráfico de Pareto (Figura 28), é possível visualizar que a temperatura é a única variável significativa, pois encontra-se à direita da linha vermelha. Além disso, ela influencia positivamente o processo. A análise de variância pelo teste F referente ao teor de carbono fixo é apresentada na Tabela 18.

Tabela 18 - Análise de variância para teor de carbono fixo.

Fonte de Variação	SQ ¹	GL	MQ	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} / F _{tab}
Regressão	2089,811	1	2089,811	2229,528	5,11	436,306
Resíduos	8,436	9	0,937			
Falta de ajuste	0,170	7	0,024	0,001	19,35	5,617E-05
Erro puro	44,687	2	22,343			
Total	2143,105	10				

SQ¹: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F_{cal}: F calculado; F_{tab}: F tabulado.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 18, para a regressão o $F_{cal} > F_{tab}$ e possui uma razão F_{cal}/F_{tab} maior que 1. Ademais, a falta de ajuste não é significativa, pois a razão F_{cal}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1. Desta maneira, o modelo linear proposto é válido sendo possível escrever o modelo matemático do teor de carbono fixo em função das variáveis significativas. O coeficiente de correlação foi elevado ($R^2 = 0,979$), assim a função que representa o processo é dada pela Equação (14).

$$\text{Teor de carbono fixo (\%)} = 35,66 + 16,16 \times T \quad (14)$$

A superfície de resposta para o teor de carbono fixo, em função da temperatura e do tempo de reação, é demonstrada na Figura 29.

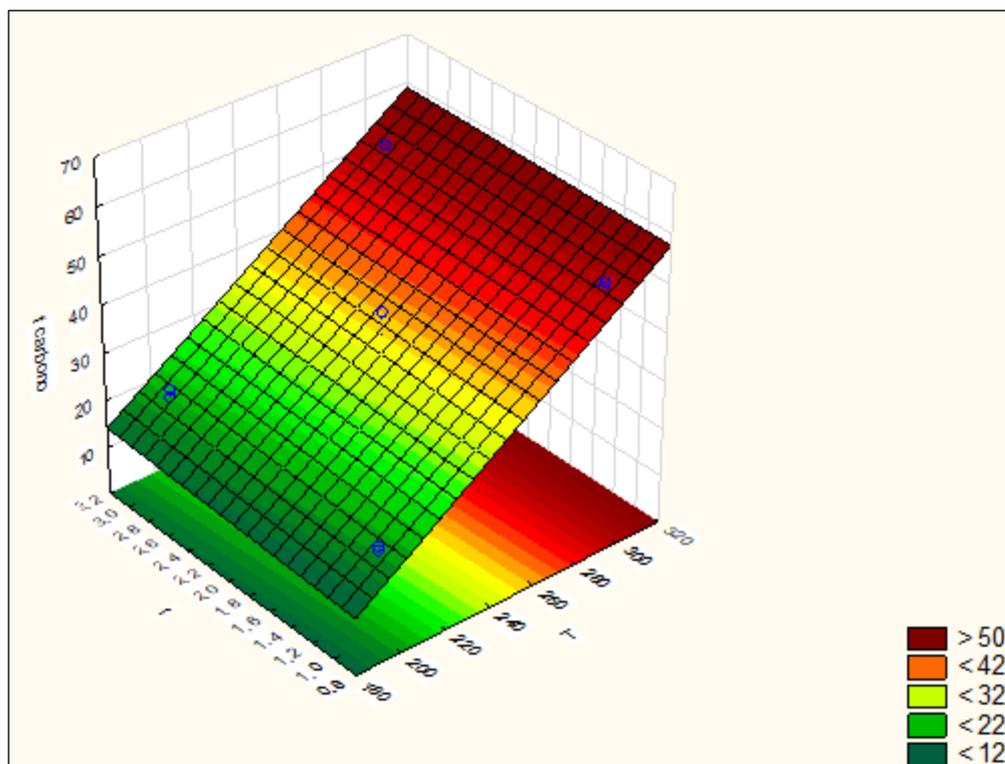


Figura 29 - Superfície de resposta para o teor de carbono fixo.

Para a superfície de resposta apresentada na Figura 29, é possível verificar que para maiores valores de temperatura (T), em torno de 300 °C, obtêm-se valores mais elevados de teor de carbono fixo, enquanto o tempo (t) não afeta significativamente esta variável resposta nesta faixa estudada.

O teor de cinzas dos briquetes de feijão guandu (Tabela 13) apresentou, nas amostras torrificadas, um aumento considerável de seus valores em relação aos briquetes *in natura*, para os quais foram obtidos percentuais entre 3,4% (amostra 1 e 5) a 6,7% (amostra 4), ilustrados na Tabela 13. De acordo com Felfli *et al.* (1999), para briquetes de resíduos de madeira torrificada, nas condições (t: 0,5 a 1 h; T: 220, 250 e 270 °C), esses valores são de 6,4 a 9,8%. Para Protásio *et al.* (2012), é de 5% para briquetes torrificados de resíduos do processamento dos grãos de café, nas condições (tx: 1,5 e 3,0 °C; t: 60 min. e Tfinal: 250 °C). Singh, Sarkar e Chakraborty (2019), obtiveram resultados para o pêndulo torrificado de feijão guandu de 1,96 a 3,77%, nas condições (tx: 15 °C/min.; t: 15, 30 e 45 min.; T: 225, 250 e 275 °C). Neste estudo, até a temperatura de 200 °C, os teores de cinzas não ultrapassaram os 4%. Segundo Mande (2009), é o limite para possível uso do combustível, pois, acima disso, se torna mais crítica a utilização pela ação abrasiva e corrosiva nos equipamentos, tal como Nhuchhen *et al.* (2014) complementam, assim como diminuição do poder

calorífico. A Tabela 19 apresenta os valores estatísticos dos efeitos estimados para o teor de cinzas dos briquetes torreficados.

Tabela 19 – Estimativa dos efeitos para o teor de cinzas

Parâmetro	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	4,918	0,151	0,000	4,918	0,151
T	2,900	0,355	0,014	1,450	0,177
t	0,300	0,355	0,488	0,150	0,177
tx	-0,100	0,355	0,805	-0,050	0,177
1*2	0,0500	0,355	0,901	0,025	0,177
1*3	0,0500	0,355	0,901	0,025	0,177
2*3	-0,1500	0,355	0,714	-0,075	0,177
1*2*3	0,000	0,355	1,000	0,000	0,177

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; $R^2= 0,965$.

Analisando a Tabela 19 de efeitos do planejamento, constata-se que apenas o intercepto e a temperatura são significativos, para um intervalo de confiança de 95%. O gráfico de Pareto (Figura 30) mostra a influência dos parâmetros sobre a resposta do teor de cinzas, pois observa-se que a temperatura apresenta influência negativa, ou seja, com o aumento da temperatura irá haver o aumento do teor de cinzas.

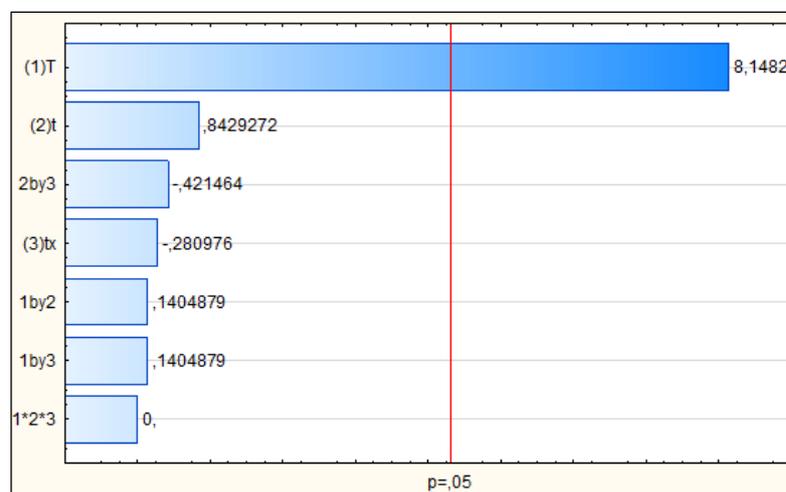


Figura 30 - Gráfico de Pareto para o teor de cinzas.

Na tabela 20, é demonstrada a análise de variância pelo teste F referente ao teor de cinzas dos briquetes torreficados.

Tabela 20 – Análise de variância para teor de cinzas

Fonte de Variação	SQ ¹	GL	MQ	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} / F _{tab}
Regressão	16,820	1	16,820	593,647	5,11	116,1735
Resíduos	0,255	9	0,028			
Falta de ajuste	0,095	7	0,014	0,053	19,35	0,0027
Erro puro	0,507	2	0,253			
Total	17,676	10				

SQ¹: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F_{cal}: F calculado; F_{tab}: F tabulado.

De acordo com a Tabela 20, para a regressão o $F_{calc} > F_{tab}$ possui uma razão F_{calc}/F_{tab} maior que 1. Ademais, a falta de ajuste não é significativa, visto que a razão F_{calc}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1. Desta maneira, o modelo linear proposto é válido sendo possível escrever o modelo matemático do teor de cinzas em função das variáveis significativas. O coeficiente de correlação foi elevado ($R^2 = 0,965$), assim a função que representa o processo é dada pela Equação (15).

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = 4,92 + 1,45 \times T \quad (15)$$

A superfície de resposta para o teor de cinzas, em função da temperatura e do tempo de reação (Figura 31).

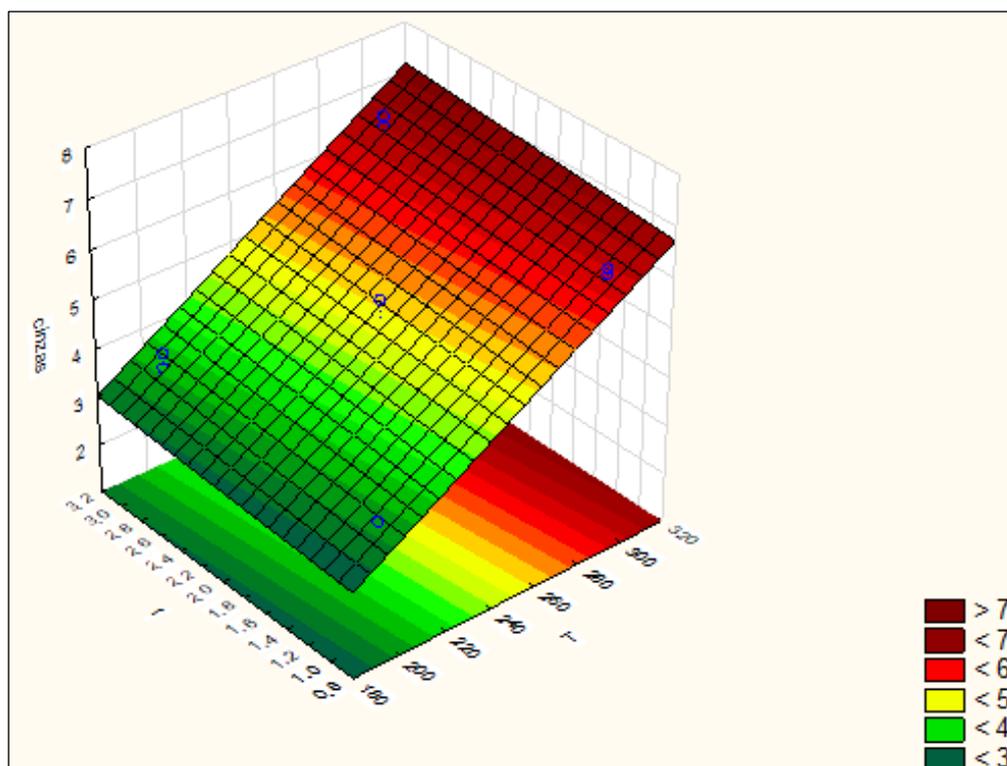


Figura 31 - Superfície de reposta para teor de cinzas.

Observando a superfície de resposta, em destaque na Figura 31, nota-se que em elevadas temperaturas obtém-se maiores teores de cinza, enquanto o tempo (t) não afetou significativamente os teores de cinza nesta faixa estudada. A partir de 250 °C ocorreu uma variação maior dos teores de cinzas. Phanphanich e Mani (2011) salientam que, pelas baixas temperaturas e com a degradação dos compostos orgânicos, essa elevação do percentual é característica na torrefação, por conta da permanência dos compostos inorgânicos na madeira. Com isso, podem se causadas consequências desfavoráveis ao combustível no processo de combustão, além de desgastes, geração de resíduos, entupimentos, entre outros (NHUCHHEN *et al.*, 2014).

4.5.3 Resultado da determinação do poder calorífico superior para as amostras torrificadas

Os resultados para o poder calorífico superior (PCS) dos briquetes de feijão guandu torrificadas apresentaram um aumento dos valores encontrados. No tocante às amostras *in natura*, tiveram valores entre 18,800 MJ/kg (amostra 5) a 28,100 MJ/Kg (amostra 4), ilustrados na Tabela 21. Conforme os resultados de Protásio *et al.* (2015), o PCS para pellets de pinus torrificado (T: 220 °C) é de 21,700 MJ/kg e para (T: 250 °C) 21,800 MJ/kg. Costa *et al.* (2015) apontam que para briquetes de eucalipto torrificado (T: 220°C) o PCS é de 20,300 MJ/kg e para (T: 260 °C) 20,900 MJ/kg. Na Tabela 21, estão em evidência a matriz do planejamento e os resultados para poder calorífico superior (PCS).

Tabela 21 - Matriz do planejamento 3² completo e resultados para PCS

Tratamentos	Fatores			Variáveis respostas
	T ¹ (°C)	t (h)	tx (°C/min)	PCS (MJ/kg)
1	-1 (200)	-1 (1)	-1 (1,5)	19,604
2	1 (300)	-1 (1)	-1 (1,5)	27,806
3	-1 (200)	1 (3)	-1 (1,5)	20,367
4	1 (300)	1 (3)	-1 (1,5)	28,074
5	-1 (200)	-1 (1)	1 (4,5)	18,804
6	1 (300)	-1 (1)	1 (4,5)	27,665
7	-1 (200)	1 (3)	1 (4,5)	20,324
8	1 (300)	1 (3)	1 (4,5)	27,801
9	0 (250)	0 (2)	0 (3)	23,933
10	0 (250)	0 (2)	0 (3)	23,977
11	0 (250)	0 (2)	0 (3)	25,411

T¹: temperatura; t: tempo; tx: taxa de aquecimento; PCS: poder calorífico superior.

Na Tabela 22, estão destacados os valores estatísticos dos efeitos estimados para o teor de poder calorífico superior.

Tabela 22 – Estimativa dos efeitos para o teor de poder calorífico superior

Parâmetro	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente	Erro padrão do coeficiente
Intercepto	23,978	0,253	0,000	23,978	0,253
T	8,061	0,594	0,005	4,030	0,297
t	0,671	0,594	0,375	0,335	0,297
tx	-0,314	0,594	0,649	-0,157	0,297
1*2	-0,469	0,594	0,512	-0,234	0,297
1*3	0,107	0,594	0,873	0,053	0,297
2*3	0,156	0,594	0,817	0,078	0,297
1*2*3	-0,222	0,594	0,744	-0,111	0,297

(1) T= temperatura; (2) t= tempo; (3) tx= taxa de aquecimento; R²= 0,982 %.

Como apresentado na Tabela 22, o intercepto e a variável temperatura foi significativa a nível de 5% (p-valor < 0,05). O nível de significância desta variável pode ser observado pelo gráfico de Pareto (Figura 32).

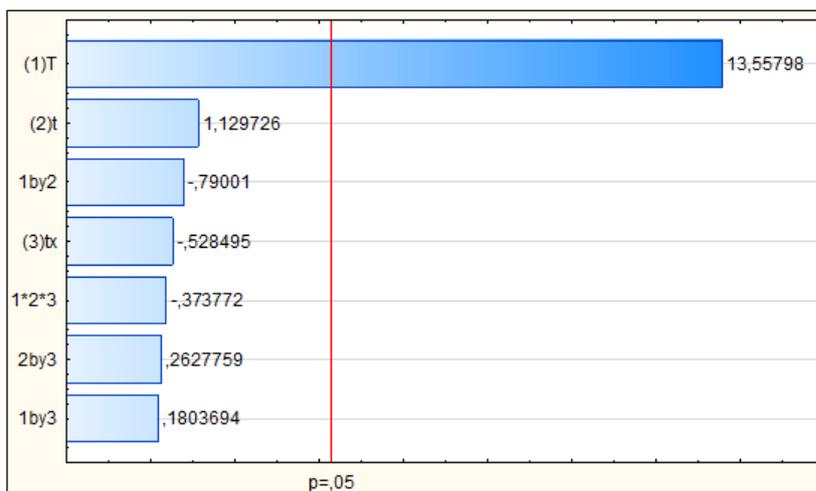


Figura 32 - Gráfico de Pareto para o teor de poder calorífico superior.

Na Figura 32, é possível verificar que a temperatura é a variável que apresentou influência, pois encontra-se à direita da linha vermelha. Este parâmetro tem influência positiva sobre o teor de poder calorífico indicando que, caso haja um aumento no valor da temperatura, ocorre um consequente aumento no teor de poder calorífico superior. Na Tabela 23, está demonstrada a análise de variância pelo teste F referente ao teor de poder calorífico superior.

Tabela 23 – Análise de variância para teor de poder calorífico superior

Fonte de Variação	SQ ¹	GL	MQ	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} / F _{tab}
Regressão	129,984	1	129,984	683,365	5,11	133,730
Resíduos	1,712	9	0,190			
Falta de ajuste	0,879	7	0,126	0,178	19,35	0,009
Erro puro	1,414	2	0,707			
Total	8033,261	10				

SQ¹: Soma Quadrática; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média Quadrática; F_{cal}: F calculado; F_{tab}: F tabulado.

Ao ser verificado na Tabela 23 para a regressão, o F_{calc} > F_{tab} possui uma razão F_{calc}/F_{tab} maior que 1. Além disso, a falta de ajuste não é significativa, pois a razão F_{calc}/F_{tab} para falta de ajuste foi inferior a 1. Desta forma, o modelo linear proposto é válido sendo possível escrever o modelo matemático do teor de poder calorífico superior em função das variáveis significativas. O coeficiente de correlação foi elevado ($R^2 = 0,982$), assim a função que representa o processo é dada pela Equação (16).

$$\text{Poder calorífico superior (\%)} = 23,98 + 4,03 \times T \quad (16)$$

É apresentada na Figura 33 a superfície de resposta para o teor de poder calorífico superior em função da temperatura e do tempo de reação.

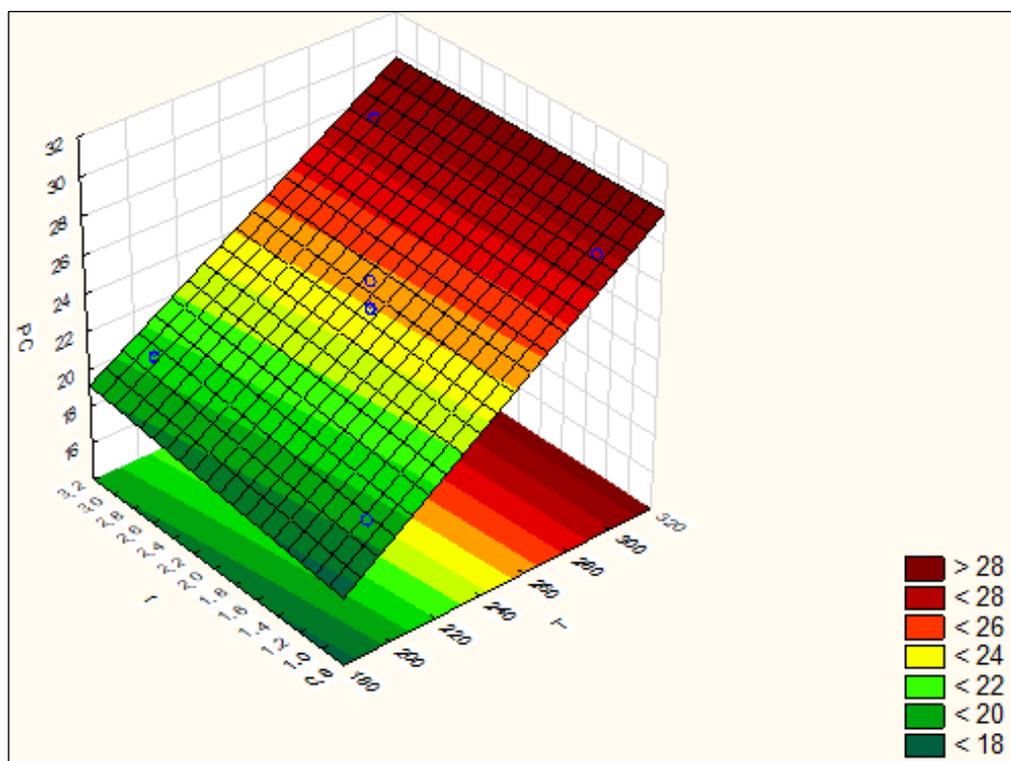


Figura 33 - Superfície de resposta para o teor de poder calorífico superior.

Para a superfície de resposta, apresentada na Figura 33, é possível notar que para valores mais elevados de temperatura (T) são obtidos elevados valores de teor de poder calorífico superior (PCS), enquanto o tempo (t) não afeta significativamente o PCS nesta faixa estudada. Desta forma, para obter um maior teor de poder calorífico, os tratamentos devem ser conduzidos em torno de 300 °C.

Na Tabela 24, estão representados os dados referentes ao briquete de feijão guandu *in natura* e torreficado. O tratamento 6 foi o mais eficiente com temperatura de 300 °C, taxa de aquecimento de 4,5 °C/min. e tempo de residência de 1 hora.

Tabela 24 – Dados do tratamento mais eficaz

Condições	V ¹ (%)	CF (%)	Cz (%)	Lig (%)	PCS (MJ/kg)
In Natura	78,27	18,61	3,12	13,88	19447
Torreficado	42,0	51,7	6,7	81,96	27700

V¹: teor de materiais voláteis; CF: teor de carbono fixo; Cz: teor de cinzas; Lig: lignina, PCS: poder calorífico superior.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a torrefação dos briquetes de feijão guandu gerou alterações favoráveis nas propriedades deste combustível sólido. Nos tratamentos térmicos, com temperaturas a 200 °C os briquetes não sofreram muitas alterações. Nos tratamentos, com temperatura a 300 °C, ocorreu mudanças nas características químicas e energéticas da biomassa. A taxa de aquecimento de 4,5 °C/min. foi o parâmetro que determinou o melhor tempo e tratamento, pois houve uma redução do tempo de residência, desta forma os melhores resultados foram do tratamento 6. A torrefação com essas condições proporcionou uma redução do teor de voláteis em 46,3% e um incremento ao teor de carbono fixo de 177,8%, o qual interferiu diretamente no aumento do poder calorífico superior em 42,5%.

Portanto, o uso do processo de torrefação, se apresenta como um método interessante a ser trabalhado, pelo melhoramento das características do briquete, como equilíbrio higroscópico, estabilidade no armazenamento, aumento da eficiência energética, aproveitamento de diferentes resíduos, isto é, aspectos que abrem espaço para novas culturas, bem com que servem de atrativo para o mercado consumidor.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633/84:** Carvão vegetal – Determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

ACHARYA, B.; DUTTA, A. Characerization of torrefied willow for combustion application. **Journal Biobased Mater Bioenergy**, 6 ed.; v. 7, p. 667-674, dez. 2013.

ACHARYA, B.; DUTTA, A.; MINARETE, J. Review on comparative study or dry and wet torrefaction. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 12, p. 26-37, dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221313881500048X#b0090>>. Acesso em: 23 jul. 2018.

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

AKPINAR, A.; KOMMURCU, M. I.; KANKAL, M.; OZOLÇER I. H.; KAYGUSUZ. Energy situation and renewables in Turkey and environmental effects of energy use. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 8, p.2013-2039, out. 2008.

AMABILE, R. F.; FANCELLI, A. L.; CARVALHO, A. M. de. Comportamento de espécies de adubos verdes em diferentes épocas de semeadura e espaçamentos na região dos cerrados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 1, p. 47-54, jan. 2000.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-3.172-73 até D-3.175-73:** Standard Methods for proximate analysis of coal and coke, 1983.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-293-96:** Test Methods for sieve Analysis of coke, 2010.

ANEEL- Agência Nacional de Energia Elétrica. CD-ROOM- Atlas de energia elétrica do Brasil. 2 ed., 20-?. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/biomassa/5_3.htm>. Acesso em: fev. 2019.

ANUÁRIO BRASILEIRO DAS INDÚSTRIAS DE BIOMASSA E ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Uso energético da biomassa**. 2012/2013. Disponível em:<<http://www.anuarioenergiasrenovaveis.com/>>. Acesso: 27 ago. 2017.

ARAÚJO, A. V. de. **Uso de torta de nabo forrageiro e sabugo de milho com pó de serragem de eucalipto para produção de biocombustíveis sólidos**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, Palotina, PR, 2017. 76 p.

AZEVEDO, C. H. S.; SANTOS, F. G. dos.; ANDRADE, L. V. de O.; SILVA, A. G. da.; SANTO, F. E. V. Influência da temperatura final de carbonização e da taxa de

aquecimento no rendimento gravimétrico e teor de cinzas do carvão de *Eucalyptus 80 urophylla* x *Eucalyptus grandis*. **Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 9, n. 16, p.1279-1287, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Editora da Unicamp, Campina. SP, 3 ed., 2007.

BERGMAN, P. C. A.; BOERSMA, A. R.; ZWART, R. W. R.; KIEL, J. H. A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. Jul 2005. ECN-C—05-013, jul 2005.

BHATTACHARYA, S. C.; SETT, S.; SHRESTHA, R. M. State of the art for biomass densification. **Journal Energy Sources**, New York, v. 11, n. 3, p. 161-182, 1989.

BIOMASSA BR - ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Saiba mais sobre Biomassa a energia do presente brasileiro e mundial**. Ago. 2017. Disponível em: < <http://www.biomassabr.com/bio/biomassabr.asp>>. Acesso em: 23 ago 2017.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 116 p.

BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes dor biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 1 ed., v. 4, p. 1-73, mar. 2000. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032199000076#BIB1>>. Acesso em: 23 jul. 2018.

BRITO, R. F.; STANGERLIN, D. M.; CALEGARI, L.; PARIZ, E.; CALEGARI, C. C. A.; GATTO, D. A. Influência da variação axial, radial e granulométrica da serragem na composição química da madeira de Jurema-Preta. **Revista de Ciência de Madeira**, v. 5, n. 2, p.111-117, nov. 2014.

CALEGARI, A. **Leguminosas para adubação verde de verão no Paraná**. IAPAR: Londrina, circular técnica 80, p. 45-49, 1995. 118 p.

CALPEA. **Wood burning handbook**. N. 0911-019. Sacramento, CA: California Environmental Protection Agency, 2009.

CARDOEN, D.; JOSHI, P.; DIELS, L.; SARMA, P. M.; PANT, D. Agriculture biomass in India: part 1. Estimation and characterization. **Resources, Conservation and recycling**, v. 102, p. 39-48, set. 2015.

CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, B. L. C. Pirólise lenta da madeira para produção de carvão vegetal. In: SANTOS, F; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa/MG: os editores, p. 429-457, 2013.

CARVALHO, E. A.; BRINCK, V. **CETEM: BRIQUETAGEM – Cap. 15. CT2004-190-00 Comunicação Técnica elaborada para a 4a Edição do Livro de Tratamento de**

Minérios.p.613 - p.636. Rio de Janeiro. 2004. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2004-190-00.pdf>>. Acesso em: 15/05/2019.

CARVALHO, W.; CANILHA L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, Lorena, SP, v. 32, n. 8, p. 2191-2195. 2009.

CARVALHO, A. M. M. L.; PEREIRA, B. L. C.; SOUZA, M. M de. Produção de pellets da madeira. In: SANTOS, F; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: os editores, p. 379-400, 2013.

CHAVES A. M. B. *et al.* Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. **Enciclopédia Bioesfera**, Goiânia, v.9, n.17, p.533-542, 2013.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (Org.). **Biomassa para energia**. Campinas/SP: Unicamp, p.15-62, 2008.

COSTA, E. V. S.; ROCHA, M. F. V.; CARNEIRO, A. de C. O.; SILVA, C. M. S.; PEREIRA, B. L. C.; PEREIRA, M. P. de C. F.; SORATTO, D. N.; BIACHE, J. J. **Influência da torrefação nas propriedades dos briquetes produzidos com madeira de *Eucalyptus* sp.** II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, Belo Horizonte, MG, 2015.

COUTO, L.; MÜLLER, M. D. Produção de florestas energéticas. In: SANTOS, F; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: os editores, p. 297-320, 2013.

DAHARIYA. K. K. Estimation of power generation potential of agricultural based biomass spicéis and coal-biomass mixed briquettes. Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Engenharia Mecânica) - Instituto Nacional de Tecnologia Rourkela, Orissa, Índia, 2013.

DAMARIS, A. O. The potencial of pigeonpea (*Cajanus cajan* (L.) Millsp.) in Africa. **Nat. Resour. Forum**, v. 31, n. 4, p. 297-305, 2007.

DERMIBAS, K.; SAHIN-DERMIBAS, A. Compacting biomass for energy densification. **Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects**, Philadelphia, v.31, p.1063-1068, 2009.

DIAS, J. M. C. de S.; SOUZA, D. T. de.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, documentos 13, out. 2012. 130 p.

ERIKSSON, S., PRIOR, M. **The briquetting of agricultural wastes for fuel**. Rome: FAO, 1990. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/T0275E/T0275E00.htm>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Forest products statistics**. Fev. 2017a. Disponível em: <<http://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/>>. Acesso em: 23 ago 2018.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Wood Energy**. Maio 2017b. Disponível em: <<http://www.fao.org/forestry/energy/en/>>. Acesso em: 23 ago 2018.

FELFLI, F. F.; LUENGO, C. A.; BEATÓN, P.; SUÁREZ, A. **Efficiency test for bench unit torrefaction and characterization of torrefied biomass**. 4 Biomass Conference of Americas. California, v. 1, p. 589-92, 1999.

FELFLI, F. F.; MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; FILIPPETTO, D.; LUENGO, C. A.; PIPPO, W. A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. **Biomass and bioenergy**, 1 ed., v.35, p.236-242, jan. 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood-chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1989. 613 p.

FERNANDES, P. I. C. **Estudo da Biomassa Florestal Residual Consumida em Centrais Termoelétricas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia e do Ambiente), Faculdade de Ciências, Departamento de Engenharia Geografia, Geofísica e Energia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015. 76 p.

FERNANDEZ, B. O.; GONÇALVES, B. F.; PEREIRA, A. C. C.; HANSTED, A. A. L. S.; PÁDUA, F. A.; DA RÓZ, A. L.; YAMAJI, F. M. Características mecânicas e energéticas de briquetes produzidos a partir de diferentes tipos de biomassa. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, p. 29-38, nov. 2016.

GANGIL, S. Beneficial transitions in thermogravimetric signals and activation energy levels due to briquetting of raw pigeon pea stalk. **Fuel**, v. 128, n. 15, p. 7-13, jul. 2014.

GONÇALVES, J. E.; SARTORI, M. M. P.; LEÃO, A. L. Energia de briquetes produzidos com rejeitos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e ambiental**. Campinas Grande, v. 13, n.13, p. 657-661, 2009.

GUERINI, V. L. **Cultivar de feijão guandu SILG 2009**. 2016. 1 álbum, 2 fotografias, color, várias dimensões.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 42, p. 712-725, fev. 2015.

KHAN, A. A.; JONG, W. de.; JANSSENS, P. J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n.1, p. 21-50, jan. 2009.

KHARDIWAR, M. S.; DUBEY, A. K.; MAHALLE, D. M.; KUMAR, S. Study on physical and chemical properties of crop residues briquettes for gasification. **International Journal of Renewable Energy Technology Research**. V. 2, n. 11, p. 237-248, nov. 2013.

KARUNANITHY, C; WANG, Y.; MUTHUKUMARAPPAN, K. PUGALENDHI, S. Physiochemical characterization of briquettes made from different feedstocks. **Biotechnology Research International**, v. 2012, jun, 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3390033/>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

KHOURY, C. K.; CASTANEDA-ALVAREZ, N. P.; ACHICANOY, H. R.; SOSA, C. C.; BERNAU, V.; KASSA, M. T.; NORTON, S. L.; MAESEN, L. J. G. V. D.; UPADHYAYA, H. D.; RAMIREZ-VILLEGAS, J.; JARVIS, A.; STRUIK, P. C. Crop wild relatives of pigeonpea [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.]: distributions, ex situ conservation status, and potential genetic resources for abiotic stress tolerance. **Biological Conservation**, v. 184, p. 259-270, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006320715000531#b0380>>. Acesso em: 23 jul. 2018.

KLEINSCHMIDT, C. P. **Overview of international developments in torrefaction**. Central European Biomass Conference, 2011.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Departamento de Engenharias e Tecnologia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 4 ed. (revisada), 2013. 87 p.

LIBRA, J. A; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A. BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M. M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J. EMMERICH, K. H. Hydrothermal carbonization of biomass residuals> a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, 1 ed., v. 2, p. 89-124, 2011.

LOO, S.; KOPPEJAN, J. **The handbook of biomass combustion and co-firing**. London: Earthscan, 2008. 442 p.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. e ANDRADE, R. V. Torrefação de madeira. In: SANTOS, F; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: os editores, p. 401-428, 2013.

MACÊDO, L. A. de. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Departamento de Engenharia Florestal, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2012. 49 p.

MAGALHÃES; M. A. de.; CARNEIRO; A. de C. O.; VITAL; B. R.; SILVA; C. M. S. da.; COSTA; E. V. S.; TRUGILHO; P. F. Chemical properties of pellets of *Pinus* sp. Torried in a screw type reactor. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 48, n.4, p. 493-502, out./dez. 2018.

MALLIKARJUNA, N.; SAXENA, K. B. e JADHAV, D. R. Cajanus. In: KOLE, C. (Ed.) **Wil crop relatives: genomic and breeding resources, legume crops and forages**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 21-33, 2011.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Rev. Bioresource Technology*, 1 ed., v. 83, p. 37-46, maio 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; POTTER, B.; ZIMMERMAN, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, v. 91, n. 1, p. 147-154, 2012.

MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P. Briquetting of agro-residues. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 72, p. 58-61, jan. 2013.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional 2018: ano base 2017 - Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, maio 2018a. 62 p. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>>. Acesso em: 03 jan. 2018.

MME - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional 2018: ano base 2017 - Relatório Final**. Rio de Janeiro: EPE, maio 2018b. 294 p. Disponível em: <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>>. Acesso em: 03 jan. 2018.

MÜLLER, N.; TESSINI, C.; SEGURA, C.; GRANDÓN, H.; BERG, A. Pirólise rápida de madeira para produção de bio-óleo. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: os editores, p. 459-482, 2013.

NACHENIUS, R. W.; RONSEE, F.; VENDERBOSCH, R. H. PRINS, W. Biomass Pyrolysis. *Advances in Chemical Engineering*, v. 42, cap, 2, p. 75-139, 2013.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2 ed., Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 200 p.

NHUCHHEN, D. R.; BASU, P.; ACHARYA, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, v. 2014, p. 56, 2014.

OLIVEIRA, C. M. de. **Livro biomassa bioenergia briquete woodpellets**. Curitiba, PR, 1 ed., 2016.

PAES, J. B.; LIMA, C. R. de.; OLIVEIRA, E. de.; MEDEIROS NETO, P. N. de. Características físico-química, energética e dimensões das fibras de três espécies florestais do semiárido brasileiro. *Floresta e Ambiente*, v. 20, n. 4, p.550-555, ago. 2013.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. de. **Textbook of technology**. 3 ed., New York, McGraw Hill, 1980. 722 p.

PHANPHANICH, M.; MANI, S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1246-1253, 2011.

PENG, J. H.; BI, X. T.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C. J. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. **Fuel**, v. 111, p. 411-421, 2013.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. de C. O.; CARVALHO, A. M. M. L; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. O.; Estudo da degradação térmica da madeira Eucalyptus através da Termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 37, n. 3, p.567-576, 2013.

PROSKURINA, S.; HEINIMÖ, J.; SCHIPFER, F.; VAKKILAINEN, E. Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. **Renewable Energy**, v. 111, p. 265-274, out. 2017.

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

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

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

PROTÁSIO, T. de P.; TRUGILHO, P. F.; SIQUEIRA, H. F. de.; MELO, I. C. N. A. de.; ANDRADE, C. R.; JUNIOR, J. B. G. Caracterização energética de pellets in natura e torrificados produzidos com madeira residual de pinus. **Brasilian Journal of Forestry Research**, v. 35, n. 84, 2015.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. Energy from Biomass: a review of combustion and gasification technologies. **World Bank Technical Papers**, Washington, n.422, 1999.

QUIRINO, W. F. *et al.* Poder Calorífico da Madeira e de Resíduos Lignocelulósicos. **Biomassa & Energia** - LPF/IBAMA v. 1, n. 2, p. 173-182. Brasília, 2004.

RAJKUMAR, D.; VENKATACHALAM, P. Physical properties of agro residual briquetes produced from cotton, soybean and pigeon pea stalks. **International Journal on Power Engineering and Energy**, v. 4, n. 4, out. 2013.

RAMALHO, A. M. C.; SILVA, S. S. F. da.; CÂNDIDO, G. A. Aproveitamento sustentável das potencialidades energéticas do semiárido paraibano. **Polêmica**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 545 - 553, jul. 2013.

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

RAO, M. R.; COLEMAN, S. W.; MAYEUX, H. S. Forage production and nutritive value of selected pigeonpea ecotypes in the southern Great Plains. **Crop Science**, Madison, v. 42, n. 4, p. 1259-1263, 2002.

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

REMANANDAN, P. Pigeonpea: genetic resources. 1990. In: NENE, Y. L.; HALL, S. D., SHEILA V. K. (Ed.) **The pigeonpea**. CAB International, Wallingford, UK, p. 89-115, 1990.

REZA, M. T.; UDDIN, M. H.; LYNAM, J. G.; CORONELLA C. J. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends. **Biomass Bioenergy**, v. 63, p. 229-238, abr. 2014.

REZENDE, M. A.; ESCOBEDO, J. F.; FERRAZ, E. S. B. Retratibilidade volumétrica e densidade aparente da madeira em função da umidade. **Scientia Forestalis**, n. 39, p. 33-40, ago. 1988.

RICHARDSON, J.; BJORHEDEN, R.; HAKKILA, P.; LOWE, A. T.; SMITH, C. T. Bioenergy from sustainable forestry. Guiding principles and practice. **Forestry Sciences**, v. 17, Kluwer Academic Publishers, 2002, 364 p.

SALAME, J. E. F. **Estudo básico para briquetagem do carvão vegetal**. Ouro Preto, Escola de Minas e Metalurgia, s.d., 1992. 19 p.

SÁNCHEZ, C. G. **Tecnologia da gaseificação de biomassa**. Campinas, SP: Editora Átomo, ed. 1, 2010. 430 p.

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

SEIFFERT, N. F.; THIAGO, L. R. L. **Legumineira: cultura forrageira para produção de proteína**. Campo Grande: Embrapa Gado de Corte, circular técnica 13, 1983. 52 p.

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 39-45, 2010.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* HILL ex. MAIDEN, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.** Dissertação (Doutorado em Ciência Florestal), UFPR. Curitiba, 2001.

SILVA, R. L. da. **Produção de forragem do feijão guandu (*Cajanus cajan* (L.) Millsp.) sob diferentes estratégias de plantio e corte.** Dissertação (Mestrado em Zootecnia), Instituto de Zootecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008, 36 p.

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

SILVA, C. M. S. da.; CARNEIRO, A. de C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; ALVES, I. C. N.; MAGALHÃES, M. A. Stability to thermal degradation and chemical composition of woody biomass subjected to the torrefaction process. **Eur J. Wood Prod.**, v. 74, p. 845-850, 2016.

SILVA, S. M. S. da.; CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; FIGUERÓ, C. G.; FIALHO, L. de F.; MAGALHÃES, M. A. de.; CARVALHO, A. G.; CÂNDIDO, W. L. Biomass torrefaction for energy purposes – definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, part. 3, p. 2426-2432, fev. 2018a.

SILVA, J. C. G. da.; ALVES, J. L. F.; GALDINO, W. V. de A.; ANDERSEN, S. L. F.; SENA, R. F. de. Pyrolysis kinetic evaluation by single-step for waste wood from reforestation. **Waste Management**, v. 72, p. 265-273, fev. 2018b.

SINGH, R. K.; SARKAR, A.; CHAKRABORTY, J. P. Effect of torrefaction on the physicochemical properties of pigeon pea stalk (*Cajanus cajan*) and estimation of kinetic parameters. **Renewable Energy**, v. 138, p. 805-819, 2019.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry - Fundamentals and applications.** Academic Press, Inc., 1992. 293 p.

SNIF - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS. **Produção Florestal – Produtos Madeiros.** Out. 2016. Disponível em: <<http://www.florestal.gov.br/snif/produção-florestal/produção>>. Acesso em: 27 ago. 2017.

STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte.** Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo, n, 16, p. 55-59, dez. 1988.

TEIXEIRA, V. L.; CARNEIRO, A. de C. O.; EVARISTO, A. B.; FARIA, B. de F. H. de; DONATO, D. B.; MAGALHÃES, M. A. de. Potencial of macaúba epicarp (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex Martius) for briquettes production. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 48, n.4, p. 563-572, out./dez. 2018.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – **TAPPI T249 cm-00**. In: TAPPI Standard Methods. Atlanta, USA. Tappi Press. Cd-Rom, 2001.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – **TAPPI T222 om-98**. In: TAPPI Standard Methods. Atlanta, USA. Tappi Press. Cd-Rom, 2001.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – **TAPPI T257 om-85**. In: TAPPI Standard Methods. Atlanta, USA. Tappi Press. Cd-Rom, 2001.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANJ, S.; HESS, J. R.; WRIGHT, C. T.; BOARDMAN, R. D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, out. 2011.

TRUBETSKAYA, A.; LEAHY, J. J.; YAZHENSKIKH, E.; MÜLLER, M.; LAYDEN, P.; JOHNSON, R.; STÄHL, K.; MONAGHAN, R. F. D. Characterization of woodstore briquetes from torrefied biomass and coal. **Energy**, v. 171, p. 853-865, mar. 2019.

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

UDDIN, M. N.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Potencial hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: insights into the process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 204-224, nov. 2013.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V.; GONÇALVES, J. C.; COSTA, A. F. Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grão de café (*Coffea arabica*, L) e de madeira (*Cedrelinga catenaeformis*). **Cerne**, Lavras, v. 13, n. 4, p. 416-420, out./dez. 2007.

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

VIEIRA, A. T. de O.; NASCIMENTO, A. M. do.; ANDRADE, A. M. de.; DIAS JÚNIOR, A. F. Physical-mechanical properties of briquetes produced from charcoal fines and waste of *Pinus* spp. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 48, n.4, p. 513-522, out/dez. 2018.

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. de C. O.; PEREIRA, B. L. C. Qualidade da madeira para fins energéticos. In: SANTOS, F; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. de (ed.). **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa, MG: os editores, p. 429-457, 2013.

VELOSO, P. D.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. **Isolamento e análise estrutural das ligninas**. Departamento de Química - UFUB e UFMG, Belo Horizonte/MG. 1992.

WASTOWSKI, A. D. **Química da madeira**. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 1 ed., 2018, 584 p.

WILD, M.; HEKTOR, B.; JÚNIOR, H. Possible effects of torrefaction on biomass trade, **IEA Bioenergy Task**, 2016.

WILLIAMS, A. *et al.* Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.38, n.2, p.113-137, abr. 2012.

YAMAJI, F. M.; VENDRASCO, L.; CHRISOSTOMO, W.; FLORES, W. P. Análise do comportamento higroscópico de briquetes. **Energia na agricultura**. v. 28, n. 1, p. 11 - 15, 2013. Disponível em: <<http://revistas.fca.unesp.br/index.php/energia/article/view/111/0>>. Acesso em: 25 abril de 2019.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, mar. 2004.