



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

RAUL LIMA PAIXÃO

**BAGANA E TALO DE CARNAÚBA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA
COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS**

**Fortaleza-CE
2019**

RAUL LIMA PAIXÃO

BAGANA E TALO DE CARNAÚBA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA
COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Me-
cânica da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Maria Alexsandra
de Sousa Rios

Fortaleza-CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P172b Paixão, Raul Lima.
Bagaña e talo de carnaúba como matéria-prima para combustíveis sólidos / Raul Lima Paixão. – 2019.
48 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios.

1. Biomassa. 2. Carnaúba. 3. Poder Calorífico. 4. Carbonização Hidrotérmica. 5. Termogravimetria. I. Título.

CDD 620.1

RAUL LIMA PAIXÃO

BAGANA E TALO DE CARNAÚBA COMO MATÉRIA-PRIMA PARA
COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 29/11/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*"Enfrente seus medos, acalme seu ódio, encontre a paz interior, para que você possa
compartilhar com o mundo ao seu redor."
(Imperador Shaohao)*

RESUMO

A necessidade de se encontrar novas fontes de biomassa para gerar energia levou-se a realizar um estudo de alguns dos rejeitos da produção de cera de carnaúba, árvore cujo nome científico é *Copernicia prunifera*, devido à sua disponibilidade na região nordeste do Brasil. Escolheu-se estudar a palha pós-extração da cera, também conhecida na região como bagana, e o talo da carnaúba. Inicialmente, desejou-se verificar as propriedades físico-químicas *in natura* desses materiais, estimando-se então o poder calorífico superior de 17,262 MJ/kg para a bagana e 16,555 MJ/kg para o talo. Verificou-se um aumento para 21,529 MJ/kg ao analisar a bagana com granulometria 250 μm e uma redução da umidade de 11,10 % para 9,55 %. O resultado da análise elementar indicou que a bagana continha 44,43 % de C, 5,34 % de H, 2,25 % de N, 1,81 % de S e 46,17 % de O e, a partir de tais dados, estimou-se o poder calorífico inferior cujo valor foi de 16,24 MJ/kg. Já para o talo, obteve-se 44,03 % de C, 5,14 % de H, 1,35 % de N, 1,87 % de S e 47,61 % de O, estimando então o poder calorífico inferior em 15,83 MJ/kg. Fez-se carbonização em forno mufla, carbonização hidrotérmica e pirólise da bagana a fim de se promover uma densificação do poder calorífico. Para a carbonização em mufla, obteve-se o melhor poder calorífico superior após o tratamento a 300 °C, que foi igual a 20,686 MJ/kg. Pela carbonização hidrotérmica, obteve-se hidrocarvão cujo poder calorífico superior foi de 26,081 MJ/kg e, pela pirólise, obteve-se produtos sólidos cujo poder calorífico superior foi de 21,692 MJ/kg. Através de tais testes, percebeu-se que a carbonização hidrotérmica resultou em um biocombustível sólido de maior poder calorífico dentre os processos usados, necessitando-se então verificar mais detalhadamente as propriedades desse hidrocarvão.

Palavras-chaves: Carnaúba, Poder Calorífico, Carbonização Hidrotérmica, Biomassa, Termogravimetria.

ABSTRACT

The necessity to find new biomass resources to generate power led to study some wastes from carnauba wax production, a plant also known as *Copernicia prunifera*, due to its availability in Brazil's northeast region. The materials used in this study were carnauba straw after wax extraction and carnauba stalk. Initially, it was desired to verify the *in natura* physicochemical properties of each material. Higher heating value was estimated in 17,262 MJ/kg for carnauba straw and 16,555 MJ/kg for carnauba stalk. It was verified an increase to 21,529 MJ/kg when analyzing carnauba straw at 250 μm granulometry and a moisture reduction from 11,10 % to 9,55 %. The elemental analysis result indicated that the carnauba straw had 44,43 % of C, 5,34 % of H, 2,25 % of N, 1,81 % of S and 46,17 % of O and, from these data, lower heating value was estimated in 16,24 MJ/kg. For the carnauba stalk were obtained 44,03 % of C, 5,14 % of H, 1,35 % of N, 1,87 % of S and 47,61 % of O with a 15,83 MJ/kg lower heating value. It was made a carbonization carried out in a muffle furnace, hydrothermal carbonization and pyrolysis of carnauba straw in order to attempt to raise the heating value. For the carbonization, it was obtained the best higher heating value after the treatment at 300 °C, which was equal to 20,686 MJ/kg. By the hydrothermal carbonization, it was possible to obtain hydrochar whose higher heating value was 26,081 MJ/kg and through the pyrolysis process, it was obtained solid products whose higher heating value was 21,692 MJ/kg. Through those tests, it was observed that the hydrothermal carbonization produced a solid biofuel which had the highest calorific value in among the used processes, and it is necessary to check in more detail the properties of this hydrochar.

Keywords: Carnauba, Heating Value, Hydrothermal Carbonization, Biomass.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Consumo mundial de energias renováveis	13
Figura 2 – Carnaúba	14
Figura 3 – Bagana	27
Figura 4 – Peneiras	29
Figura 5 – Palha de Carnaúba após a trituração	29
Figura 6 – Talo de Carnaúba após a trituração	30
Figura 7 – Bomba Calorimétrica	32
Figura 8 – Análise Imediata para a Palha de Carnaúba segundo as normas nacionais	36
Figura 9 – Análise Imediata para a Palha de Carnaúba segundo as normas internacionais	36
Figura 10 – Análise Imediata para a Talo de Carnaúba segundo as normas internacionais	37
Figura 11 – Curva TG da palha de carnaúba	41
Figura 12 – Curva DTG da palha de carnaúba	41
Figura 13 – Curva TG do talo de carnaúba	42
Figura 14 – Curva DTG do talo de carnaúba	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de outros trabalhos	26
Tabela 2 – Normas brasileiras utilizadas	28
Tabela 3 – Normas internacionais utilizadas	28
Tabela 4 – Valores médios das análise de palha à 95 % de confiança segundo as normas nacionais	35
Tabela 5 – Valores médios das análise de palha e talo de carnaúba à 95 % de confiança segundo as normas internacionais	35
Tabela 6 – Teste de Significância para as análises com palha de carnaúba mediante mudança nas normas utilizadas	37
Tabela 7 – Análise Elementar da Palha de carnaúba de outros autores e feita no pre- sente estudo	38
Tabela 8 – Resultados preliminares de densificação de energia da palha de carnaúba	38
Tabela 9 – Propriedades da palha e do talo de carnaúba em base seca calculados utilizando a Equação 9	39
Tabela 10 – Poder Calorífico a partir de correlações	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CC	Conteúdo de Cinzas
CF	Carbono Fixo
MV	Matéria Volátil
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
U	Umidade
TGA	Thermogravimetric Analysis
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada da Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

p	Largura da cauda de uma distribuição t de Student
s_D	Variância combinada
ν	Graus de liberdade
t	t de Student
X	Fração mássica
T	Temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Energias Renováveis	17
3.2	Biomassa	17
3.3	Carnaúba	17
3.4	Propriedades Termoquímicas	18
3.5	Propriedades Físicas	18
3.6	Processos de densificação energética	19
3.7	Estudos semelhantes	19
4	METODOLOGIA	27
4.1	Caracterização	27
4.2	Análise Elementar	31
4.3	Poder Calorífico Superior	31
4.4	Poder Calorífico Inferior	32
4.5	Carbonização	33
4.6	Carbonização Hidrotérmica	33
4.7	Pirólise	33
4.8	Análise dos dados	33
4.9	Análise Termogravimétrica	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	PCS e Análise Imediata	35
5.2	Análise Elementar	38
5.3	Densificação de Energia	38
5.4	Poder Calorífico por correlações	39
5.5	Análise Termogravimétrica	40
6	CONCLUSÃO	43

REFERÊNCIAS	44
------------------------------	----

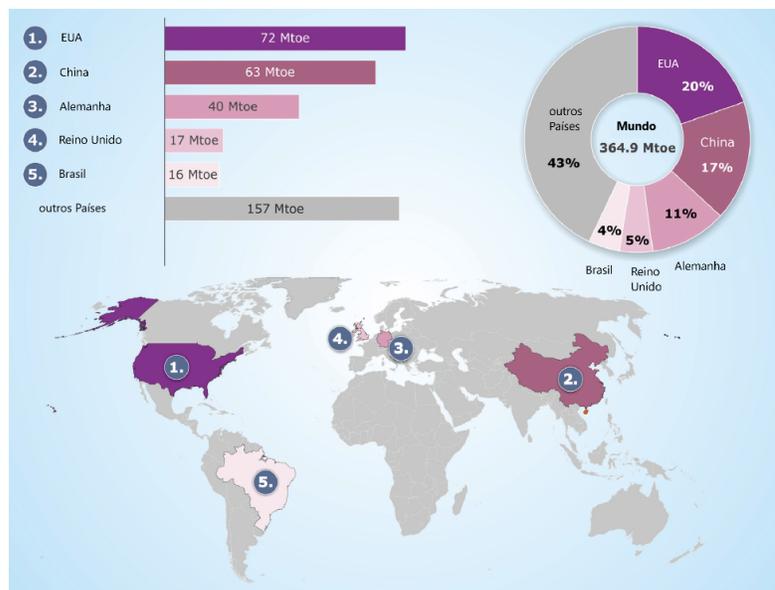
ANEXO 1	48
--------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

O consumo de energia proveniente de combustíveis fósseis no mundo vem crescendo com o passar dos anos. Segundo Quaschnig (2005), consumiu-se aproximadamente 40.000 PJ de energia em 1925 e, em 2002, esse valor cresceu para aproximadamente 340.000 PJ de energia proveniente de combustíveis fósseis (carvão mineral, combustíveis líquidos e gás natural). Caso a taxa de uso de combustíveis fósseis não seja diminuída, as reservas de petróleo serão esgotadas em alguns anos e gás natural em algumas décadas (BGR, 2016). Já as reservas de carvão ainda estarão disponíveis por algumas gerações (BGR, 2016). Entretanto, a utilização de combustíveis fósseis libera dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e isso contribui para o efeito estufa, sendo o CO_2 o gás mais contribuinte para tal efeito (QUASCHNING, 2005).

Fontes renováveis de energia (biomassa, solar, eólica, geotérmica e outras) representaram, em 2015, 14 % do consumo mundial de energia, sendo a biomassa sólida aproximadamente 70 % das fontes renováveis de energia usadas (BGR, 2016). O Brasil representa o 5º maior consumidor de fontes de energias renováveis do mundo, conforme mostra na figura 1.

Figura 1 – Consumo mundial de energias renováveis



Fonte: Adaptada de Energy Study (2016).

No Brasil, em 2016, as fontes de energias renováveis representam 41,5 % da produção de energia primária, sendo a parcela da biomassa igual a 8,2 %. Com o passar dos anos, tanto o uso de fontes de energias renováveis como não-renováveis vem crescendo, porém a parcela percentual de energias não-renováveis aumentou, principalmente as de petróleo e gás natural,

enquanto a parcela de fontes renováveis diminuiu (EPE, 2017).

Com o eventual esgotamento de fontes de energias não-renováveis, é importante para o Brasil encontrar cada vez mais alternativas renováveis e limpas de produção de energia. Biomassas podem ser fontes seguras de energia, pois o uso delas para este fim, quando usada corretamente, ou seja, quando se usa na mesma taxa em que crescem as plantas, não contribui com o aumento de dióxido de carbono na atmosfera, sendo então o uso de biomassa livre de dióxido de carbono durante a produção de energia (QUASCHNING, 2005).

No Brasil, produtos agrícolas da cana-de-açúcar são umas das principais biomassas utilizadas para produção de energia. No nordeste do Brasil, a carnaúba, cujo nome científico é *Copernicia prunifera*, também conhecida como carnaubeira (figura 2), é uma das principais plantas cultivadas e exploradas para extração do pó para produzir cera de carnaúba para exportação. Praticamente toda produção de cera de carnaúba no Brasil acontece nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, sendo o Piauí e o Ceará os maiores produtores (ADECE, 2009). Os rejeitos agrícolas do cultivo da carnaúba são a palha, que é de onde se extrai a cera, também conhecida como bagana, e o talo da folha de carnaúba. Posteriormente à extração, esses rejeitos podem ser utilizados para o artesanato, em cobertura de construções, como ração para animais ou como adubo orgânico. Sendo então uma biomassa abundante na região nordeste do Brasil.

Figura 2 – Carnaúba



Fonte: Autor.

Este trabalho visa estudar o potencial energético dos rejeitos da extração de cera da carnaúba a fim de se verificar sua possível utilidade como biocombustível, visto sua grande

disponibilidade principalmente no nordeste do Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o potencial energético de biomassas provenientes da carnaúba: a bagana e o talo.

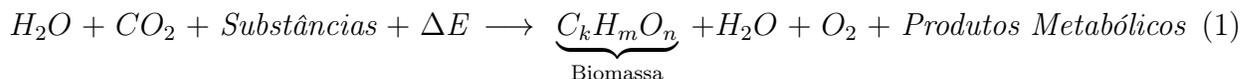
2.2 Específicos

- Verificar as alterações nas análises mediante mudanças nas normas de medição;
- Caracterizar a palha e o talo da carnaúba *in natura*;
- Realizar pirólise na palha de carnaúba;
- Realizar carbonização hidrotérmica na palha de carnaúba;
- Verificar qual o melhor processo de adensamento energético para a palha de carnaúba;
- Testar correlações para estimar as propriedades caloríficas;
- Analisar o comportamento termogravimétrico;
- Verificar qual melhor temperatura para adensamento energético da palha de carnaúba.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Energias Renováveis

Energias Renováveis são aquelas que se renovam naturalmente em um curto período de tempo através de ciclos de conversão da energia solar irradiada no planeta através de processos naturais (PACHECO, 2006). Algumas das energias renováveis são a solar, eólica, biomassa e hídrica. A princípio, todas as essas fontes de energia são provenientes diretamente ou indiretamente do sol. A obtida de forma direta do sol é a energia solar e as outras são obtidas de forma indireta, por exemplo, a energia hídrica provem da energia solar irradiada sobre os oceanos, fazendo com que a água evapore e, parte dessa água condensa na forma de chuva e se acumula em altas altitudes, permitindo então o uso de sistemas hidroelétricos para converter a energia mecânica dessa água em elétrica (QUASCHNING, 2005). Similarmente, para o caso das outras formas de energia, a eólica é resultante do deslocamento de ar ocasionado pela diferença de aquecimento na superfície do planeta devido à incidência não uniforme de energia solar (PACHECO, 2006). E, para o caso da biomassa, esta é sustentada e produzida pelo fornecimento de energia solar para as plantas utilizarem no processo de fotossíntese, segundo a reação química da Equação 1 sugerida por Quaschnig (2005).



As plantas utilizam a parcela luminosa ΔE da energia solar irradiada no planeta para produzir biomassa (QUASCHNING, 2005). Portanto, a energia proveniente da biomassa é resultante da conversão de energia solar em energia química.

3.2 Biomassa

Considera-se biomassa toda matéria orgânica utilizada para se produzir energia. A biomassa é obtida, normalmente, através dos vegetais, tais como madeira, palha, cascas, caules ou óleos. Mas também pode ter origem animal ou de resíduos de processos industriais, urbanos ou agrícolas.

3.3 Carnaúba

Copernicia prunifera é o nome científico da carnaúba. A carnaúba é uma planta comum na região nordeste do Brasil e ela possui uma cera em suas folhas que evita a perda excessiva

de água para o ambiente, sendo isto ideal para ambientes secos, ou seja, o clima da região em que se encontram essas plantas (CARVALHO; GOMES, 2008).

3.4 Propriedades Termoquímicas

Estima-se o valor energético de uma biomassa através do seu poder calorífico, que representa o seu potencial de produção de energia. Não só de biomassas, o poder calorífico é uma importante propriedade para qualquer material que se utiliza como combustível. Poder calorífico representa a máxima quantidade de calor gerado durante a combustão completa do combustível por unidade de massa. O poder calorífico é classificado em dois tipos: poder calorífico superior(PCS) e poder calorífico inferior(PCI). Segundo Bejan (2006), o PCI representa a quantidade de calor liberado por um processo de combustão cujos produtos possuam água em estado de vapor e, quando este vapor de água atinge as condições adotadas de referência de temperatura e pressão de forma a estar no estado líquido, o calor liberado pela condensação da água até atingir as condições de referência somado ao PCI representa o valor do PCS. O PCS pode ser determinado utilizando um calorímetro, que é um dispositivo utilizado para determinar o poder calorífico (ASTM, 2013c). O PCI pode ser determinado em função do PCS e da composição elementar através de correlações (OZYUGURAN; AKTURK; YAMAN, 2018). Já a composição elementar pode ser determinada através de um analisador elementar, que determina os percentuais em massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio (YIN, 2011).

3.5 Propriedades Físicas

Existem diversas outras propriedades que influenciam no comportamento da biomassa como combustível, tais como a porcentagem de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. Tais propriedades podem ser medidas por meio de análise imediata (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). Umidade representa a quantidade de água retida na matéria. Matéria volátil representa os produtos gasosos, com exceção da umidade, que são liberadas sob condições controladas de queima (ASTM, 2013d). As cinzas são os resíduos inorgânicos restantes após o processo de oxidação da biomassa (ASTM, 2013a). Carbono fixo é o restante na biomassa após a liberação do material volátil subtraído de cinzas e umidade (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017). Um maior percentual de umidade e cinzas é indesejado devido a sua influência negativa na combustão.

3.6 Processos de densificação energética

Uma das formas de se elevar o poder calorífico de uma biomassa é submetê-la a um processo de carbonização para obtenção de carvão vegetal. Carbonização é um processo que causa uma desvolatilização da celulose, hemicelulose e lignina presente na biomassa, resultando em um material com maior poder calorífico e menor umidade (WILK et al., 2016).

Pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio (ISLAM; ASIF; HAMEED, 2015). É um processo em altas temperaturas que resulta em produtos sólidos, líquidos e gasosos a partir de alguma biomassa (PARASCANU et al., 2017).

Carbonização hidrotérmica é um tipo de carbonização utilizado para se obter hidrocarvão, é considerada ser uma pirólise úmida que ocorre em temperaturas mais baixas (ISLAM; ASIF; HAMEED, 2015). A carbonização hidrotérmica é um processo que envolve reações em um sistema aquoso, fechado e em temperaturas suaves, até 280 °C (WU et al., 2017). O hidrocarvão produzido pela carbonização hidrotérmica é um material rico em carbono e que pode ser usado como combustível devido ao seu grau de adensamento energético (WILK; MAGDZIARZ, 2017).

3.7 Estudos semelhantes

(MONTERO et al., 2016) caracterizaram a palha de trigo que é rejeito agrícola proveniente da sua região, o México. Maior parte dessa palha de trigo é queimada a céu aberto, causando sérios problemas de poluição. O estudo foi feito através de análise da composição química, determinação de umidade, teor de carbono fixo, voláteis e teor de cinzas, análise elementar e medição do poder calorífico superior. Obtiveram como resultados 57,09 % de celulose, 16,81 % de hemicelulose e 19,10 % de lignina. Os resultados para umidade, carbono fixo, voláteis e cinzas foi de 5,58 %, 14,72 %, 68,23 % e 17,04 % respectivamente. Os valores obtidos para a análise elementar foram de 37,20 %, 5,57 %, 1,14 %, 37,30 % e 0,20 % respectivamente para C, H, N, O e S. Por fim, obtiveram 15,21 MJ/kg como valor para o poder calorífico superior, sendo este maior que duas vezes o de bagaço de cana, resíduo agrícola já utilizado como combustível na região.

(SINGH; MAHANTA; BORA, 2017) caracterizaram cinco tipos de biomassa para verificar a viabilidade como biocombustível. Foi determinado teor de cinzas, massa de voláteis, umidade, teor de carbono fixo, análise composicional, poder calorífico superior a partir de correlações, termogravimetria(TGA), difração de raios-X e análise CHNO. Os teores de cinzas ficaram entre 3,81 % e 8,12 %, massa de voláteis entre 80 % e 84,1 %, umidade entre 8,2 % e 13,9 %, carbono fixo entre 0,36 % e 2,18 %, poder calorífico entre 13,29 MJ/kg e

19,68 MJ/kg, a TGA indicou degradação da biomassa entre 200 °C e 400 °C. Os valores de celulose ficaram entre 24,90 % e 43,17 % e os valores de lignina e hemicelulose ficaram bem baixos comparados aos valores de celulose. Dentre as biomassas analisadas, as porcentagens de carbono variaram entre 41,024 % e 50,035 % as de hidrogênio, entre 5,389 % e 6,723 %, as de nitrogênio, entre 1,138 % e 1,858 % e os de oxigênio, que foram calculados por diferença percentual, variaram entre 40,044 % e 52,095 %. Valores altos de umidade diminuem a eficiência da combustão. O conteúdo de voláteis na biomassa influencia na reatividade do combustível. A quantidade de cinzas residual após a queima representa o conteúdo de material inorgânico da biomassa e influencia na taxa de combustão da matéria. Foi concluído que as biomassas com maiores teores de celulose possuem potencial para serem usadas como biocombustível.

(SASMAL; GOUD; MOHANTY, 2012) caracterizaram algumas biomassas provenientes da Índia. Foram analisadas *Bonbogori*, *Moj* e casca de *Areca nut* para serem usadas como biocombustíveis. Essas plantas são abundantes no nordeste da Índia, uma região cujas condições climáticas favorecem o cultivo dessas plantas e outras. As propriedades obtidas na caracterização foram porcentagem de CHNSO, teor de cinzas, umidade, poder calorífico, teor de alguns polímeros e determinação de extrativos. Os poderes caloríficos obtidos para *Areca nut*, *Bonbogori* e *Moj* foram 17,83 MJ/kg, 21,24 MJ/kg e 20,35 MJ/kg respectivamente. Os percentuais de cinzas, voláteis, carbono fixo e umidade variaram entre 1,29 % e 2,91 %, 75,38 % e 82,4 %, 8,1 % e 17,23 % e entre 5,2 % e 6,6 %, respectivamente. Considera-se importante a determinação do valor de umidade, pois biomassas possuem naturalmente características hidrofílicas e a presença de umidade neste tipo de matéria interfere negativamente em suas propriedades caloríficas, impactando sua performance como biocombustível. Quanto à análise elementar, o percentual de carbono das biomassas ficou entre 41,81 % e 54,95 %, o de hidrogênio entre 6,1 % e 6,24 %, o de nitrogênio entre 0,22 % e 0,61 %, o de oxigênio entre 39,01 % e 51,61 % e o de enxofre entre 0,02 % e 0,08 %. O alto valor de oxigênio obtido na análise elementar resultou, comparativamente, a um maior teor de voláteis e a um menor valor de poder calorífico superior. O baixo valor de enxofre indica que as biomassas são adequadas para serem utilizadas como matéria-prima para gaseificação, pois produziriam baixas quantidades de SO_x e de sulfeto de hidrogênio. Concluiu-se que a biomassa proveniente dessas plantas podem ser uma potencial alternativa às outras biomassas, tais como milho e bagaço de cana, para serem utilizadas como biocombustíveis.

(YANG et al., 2015) analisaram o desempenho de *Agave* e *Opuntia*, que são certos tipos de madeira, como biocombustível. Verificou-se que o valor do poder calorífico superior (PCS) para *Agave* era 17,50 MJ/kg e para *Opuntia* era 16,95 MJ/kg. O PCS obtido para tais biomassas foi comparativamente mais baixo que o encontrado para outras espécies de biomassa equivalente. A parcela mássica de cinzas obtida para *Agave* foi de 6,0 %, enquanto para

Opuntia, foi de 23,7 %. O percentual de cinzas, comparado à biomassas similares, foi mais alto, sendo o de espécies similares até 3 % de cinzas. Tais valores eram indesejados pois um valor percentual mássico alto de cinzas pode levar à problemas de corrosão e deposição de escória durante o processo de queima.

(BALDUINO JUNIOR et al., 2016) caracterizaram colmos de bambu (*Bambusa vulgaris*) provenientes do sul do Brasil, a fim de verificar sua viabilidade como combustíveis para uso doméstico e industrial. Encontraram 19,125 MJ/kg como sendo o valor para o poder calorífico superior (PCS). Pela análise imediata, os autores obtiveram 39 % de conteúdo de umidade, 15,26 % de carbono fixo, 43,25 % de matéria volátil, nesse caso, incluindo o valor de umidade, e 2,49 % de conteúdo de cinzas. Classificaram então o bambu como uma biomassa de rápida combustão devido ao seu alto valor de matéria volátil. Apesar de seu alto valor de umidade, o bambu pode ser considerado como uma potencial biomassa a ser utilizada para queima industrial, devido ao seu alto poder calorífico e baixo conteúdo de cinzas.

(TAVARES; SANTOS, 2013) analisaram as propriedades de palha de carnaúba (*Copernicia prunifera*), palmeira real (*Archontophoenix Alexandrae*), capim elefante (*Pennisetum purpureum*), capim vetiver (*Vetiveria zizanioides*) e aguapé (*Eichhornia crassipes*). Todas essas biomassas foram analisadas na forma *in natura* e na forma de briquetes. Essas biomassas eram oriundas do estado do Rio Grande do Norte na região nordeste do Brasil. Foram feitas análises de composição elementar, imediata, poder calorífico superior (PCS), densidade, lignina, celulose e sílica. Para esses autores, a propriedade mais importante de uma biomassa que será utilizada para produção de energia é o PCS. O PCS encontrado para palha de carnaúba foi de 18,308 MJ/kg, 16,992 MJ/kg para o capim elefante, 15,757 MJ/kg para o capim vertiver, 15,389 MJ/kg para a palmeira real e 11,327 MJ/kg para a aguapé. Os autores recomendam que não se utilize tais biomassas em caldeira pois todas apresentaram elevados teores de cinzas: 9,74 % para a palha de carnaúba, 9,40 % para o capim elefante, 8,76 % para o capim vertiver, 29,67 % para a aguapé e 6,03 % para a palmeira real. Tal recomendação é feita pois um elevado teor de cinzas acarreta na formação de incrustações nas superfícies das caldeiras.

(PARK et al., 2014) realizaram pirólise em palha de arroz e também analisaram as propriedades da palha de arroz *in natura*. A palha de arroz inicialmente tinha um poder calorífico superior (PCS) equivalente à 13,45 MJ/kg e uma quantidade percentual de cinzas de 22,55 MJ/kg. A pirólise foi realizada em temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700 °C. Os maiores valores de PCS, para os resultantes sólidos da biomassa após o processo de pirólise, foram na temperatura de 300 °C, que era de 16,6 MJ/kg. O valor do PCS foi diminuindo ao aumentar a temperatura do processo, chegando a um valor de 13,6 MJ/kg na temperatura de 700 °C. O valor de cinzas aumentou com o aumento da temperatura, indo de 37,40 % em 300 °C até 54,60 % em 700 °C. O valor no aumento percentual de cinzas foi causado principalmente

pela liberação de matéria volátil causada pelo processo de pirólise.

(OZYUGURAN; AKTURK; YAMAN, 2018) estudaram a composição elementar, o PCS e o poder calorífico inferior (PCI) de 39 biomassas, com a finalidade de elaborar equações para estimar o PCI e PCS a partir da composição elementar (percentual de C, H, N, S e O). Foram criadas 48 equações para estimar o PCS e 48 equações para estimar o PCI. A melhor equação para estimar o PCS a partir da composição elementar foi a Equação 2, com esta equação, foi possível obter um coeficiente de determinação de 0,9441. Já para o PCI, a melhor equação, dentre as estimadas, obteve coeficiente de determinação de 0,9582, Equação 3.

$$PCS = -4,9140 + 0,2611N + 0,4114C + 0,6114H + 0,3888S + 0,02097O \quad (2)$$

$$PCI = -5,5232 + 0,2373N + 0,4334C + 0,2360H + 0,3732S + 0,000838O \quad (3)$$

(YIN, 2011) propôs uma equação para estimar o PCS de biomassas a partir da composição imediata delas. Foram utilizados dados de 44 biomassas provenientes de diversos outros estudos de caracterização de biomassa. A partir desses dados, o pesquisador chegou, por regressão linear, a uma equação que permite estimar o PCS de biomassas, baseando-se na composição de matéria volátil e de carbono fixo, ambas em base seca. A correlação encontrada por ele está descrita na Equação 4.

$$PCS = 0,1905VM + 0,2521FC \quad (4)$$

(GILLESPIE et al., 2013) estudaram as propriedades de pellets feitos a partir de alguns tipos de biomassas. Foram utilizados certos tipos de madeira, palha de colza e biomassas residuais de outros processos. Alguns desses pellets foram feitos a partir da combinação de duas biomassas e outros com apenas uma delas. As propriedades analisadas foram poder calorífico superior, conteúdo de umidade, conteúdo de carbono fixo, conteúdo de cinzas e durabilidade mecânica. O conteúdo de umidade das amostras variou entre 6,16 % e 15,27 %, de carbono fixo entre 35,22 % e 55,05 %, de cinzas entre 0,24 % e 6,46 %, enquanto os valores de poder calorífico superior variaram entre 16,12 e 19,38 MJ/kg e de durabilidade mecânica entre 92,6 % e 97,5 %. O teor de cinzas foi a propriedade que mais influenciou no poder calorífico superior dos materiais, seguido do conteúdo de umidade e, em seguida, sendo o menos influente, o conteúdo de carbono fixo. O conteúdo de umidade e de cinzas influenciou negativamente no poder calorífico superior, enquanto o conteúdo de carbono fixo influenciou positivamente. Um alto conteúdo de umidade resulta em uma combustão incompleta da matéria e, conseqüentemente, em um menor poder calorífico e uma maior quantidade de emissões indesejadas. Foi visto que quando o conteúdo de umidade está entre uma certa faixa, as partículas se tornam mais dúcteis, resultando em uma melhor ligação entre elas.

Porém, quando há excesso de umidade, a pressão requerida para o processo de compactação aumenta consideravelmente. Para o conteúdo de umidade, a faixa ideal para a utilização no processo foi entre 6 % e 12 %.

(WILK et al., 2016) realizaram carbonizações utilizando resíduos de madeira como biomassa cujo valor do PCS era 17,6 MJ/kg. As carbonizações foram feitas em 3 diferentes temperaturas, 230 °C, 260 °C e 290 °C, por 0,5 h, 1 h e 1,5 h em cada temperatura. Foi possível obter produtos com PCS de 20,9 MJ/kg à 27,1 MJ/kg. As condições que resultaram produtos com maiores PCS foram nas carbonização à 290 °C por 1 h e 1,5 h, diferindo apenas na perda percentual mássica, 56,8 % e 58,8 % respectivamente, obtendo então carvão vegetal com PCS aproximadamente 54 % maior que o PCS da biomassa *in natura*. As condições que forneceram biocombustível de qualidade razoável foram na carbonização a 260 °C com duração de 1 h, pois os produtos apresentavam perda mássica de apenas 35,9 % e PCS de 22,9 MJ/kg, sendo este aproximadamente 30 % maior que o da biomassa *in natura*. Ficou evidente para os autores que a temperatura influencia significativamente na decomposição de biomassa e que o efeito da temperatura do processo de carbonização é maior que o efeito do tempo, tanto no poder calorífico como na perda de massa.

(CAI et al., 2016) realizaram carbonização hidrotérmica(HTC) em caule de tabaco proveniente de resíduos agrícolas. Em seguida, é analisado os valores de H/C e O/C, pois com a diminuição desses, há um aumento do poder calorífico da biomassa. Analisa-se também as porcentagens de umidade, matéria volátil e cinzas. Também fizeram análise química a partir do diagrama de Van Krevelen, para determinar a ocorrência de desidratação, descarboxilação e/ou desmetilação. Fizeram análise termogravimétrica(TG) para determinar as temperaturas de ignição, de pico, de desvolatilização e temperatura de fim de ignição. Verificaram também a energia de ativação. Por fim, analisaram indiretamente o poder calorífico superior. O processo foi feito em seis temperaturas, sendo cinco delas por 2 horas e uma delas por 1, 2, 4, 8 e 12 horas. A umidade diminuiu gradualmente com o aumento da temperatura, o conteúdo de matéria volátil e teor de cinzas mudaram significativamente com o aumento da temperatura e da duração. O conteúdo de matéria volátil diminuiu bastante ao variar a duração, indicando o aumento da degradação da estrutura da biomassa em altas temperaturas. A razão de O/C diminuiu, porém não muito e a de H/C diminuiu bastante, como consequência disso, o poder calorífico superior aumentou, sendo o maior valor na maior temperatura e duração(260 °C por 12 h) de 27,18 kJ/kg, porém o valor não alterou significativamente em comparação à duração de 8 h. Com isso pode-se verificar, através do diagrama de Van Krevelen, que houve descarboxilação e desidratação, sendo a desmetilação negligível. O rendimento massa-energia variou de 60 % a 80 %. Tanto com o aumento da temperatura e da duração, a massa final resultante diminuía devido à decomposição. Pela análise cinética, verificaram que houve um aumento na energia de ativação nas temperaturas mais baixas de carbonização

e em seguida uma diminuição. O aumento foi causado pela liberação de compostos voláteis reativos durante a HTC, dificultando então início do combustão. A diminuição foi notada nas temperaturas mais altas em que foi realizada a HTC pois a estrutura lignocelulósica já estava bastante degradada e rica em carbono amorfo, que é altamente reativo. Concluíram que o processo de carbonização pode ser utilizado para produzir combustível sólido a partir do talo de tabaco com uma boa densidade energética.

(CHEN et al., 2017) realizaram experimentos de carbonização hidrotérmica(HTC) da casca de melancia para obtenção de hidrocarvão, que é o principal produto obtido em um processo de HTC. Foram feitos seis experimentos em duas temperaturas, 190 °C e 260 °C, cada uma por 1 h, 6 h e 12 h. Para os processos feitos na temperatura de 190 °C, o resultante de produtos sólidos variou de 3,26 % à 4,70 % da quantidade inicial, a medida que se aumentava a duração do processo. Já para a HTC realizada na temperatura de 260 °C, o percentual obtido de produtos sólidos variou bem menos com o aumento da duração, apenas de 2,67 % à 2,80 %. Já a quantidade de cinzas presente após as queima dos produtos sólidos da HTC variou de 4,19 % à 6,24 % para a temperatura de 190 °C e de 6,18 % à 9,71 % para a temperatura de 260 °C. Em ambas as temperaturas, a condição em que se obteve os menores valores de H/C e O/C foi quando o tempo de reação era de 6 h. Quanto às temperaturas, os menores valores de H/C e O/C foram obtidos na HTC na temperatura de 260 °C. Ficou evidente para os pesquisadores que o resultante de produtos sólidos de uma carbonização hidrotérmica é consideravelmente maior que o de uma pirólise.

(WU et al., 2017) fizeram carbonizações hidrotérmicas(HTC) na biomassa proveniente do pinheiro *Loblolly*. O processo foi realizado a uma temperatura de 240 °C por 2 h, 4 h e 6 h. Com a variação do tempo do processo, o percentual mássico resultante do processo variou de 41,93 % à 48,54 %, o teor de cinzas permaneceu quase constante com valor de 0,07 % à 0,08 % e o poder calorífico superior(PCS) variou de 26,52 MJ/kg à 30,58 MJ/kg. Comparado ao PCS da biomassa *in natura*, que era de 20,16 MJ/kg, o PCS atingiu um valor de até aproximadamente 50 % maior no processo com duração de 6 h. A mudança no PCS na condição de 6 h variou bem pouco em relação à condição de 4 h, que era de 29,34 MJ/kg.

(CHEN et al., 2018) fizeram carbonização hidrotérmica(HTC) com rejeitos de batata-doce e verificaram que houve uma melhora considerável em suas propriedades térmicas. Os experimentos foram realizados em sete temperaturas, 180, 200, 220, 240, 260, 280 e 300 °C por 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. A quantidade percentual em relação a massa inicial utilizada decrescia a medida que a temperatura do processo subia, esse percentual variou 63,18 % à 47,95 %. O maior valor de poder calorífico superior(PCS) foi estimado na HTC ocorrida a uma temperatura de 300 °C com tempo de reação de 60 minutos, o PCS estimado foi de 26,93 MJ/kg, sendo o da batata-doce igual a 19,08 MJ/kg. Nessas condições anteriores, os valores de H/C e O/C foram mínimos, sendo estes valores iguais 0,94 e 0,22 respectivamente. Pelo

diagrama de Krevelen, determinou-se que houve descarboxilação e desidratação. Também houve um aumento percentual significativo da quantidade de carbono fixo em relação à batata-doce, que era de 13,53 %, chegando a um valor máximo de 46,78 %. Da análise termogravimétrica, a temperatura de ignição da biomassa carbonizada a 300 °C por 60 minutos, foi de 388,8 °C, sendo o maior valor em relação as outras e a temperatura de esgotamento foi a segunda maior, cujo valor era 544,1 °C. Combustibilidade estimada nessas condições foi de $4,54 \cdot 10^{-7} \cdot C^{-3} \cdot \text{min}^{-2}$. O valor para a energia de ativação encontrado foi de 264,28 MJ/kg.

(MISSAOUI et al., 2017) realizaram carbonização hidrotérmica (HTC) usando bagaço de azeitona proveniente de processos industriais de extração de óleo. A biomassa foi secada ao ar livre, chegando então a um valor de umidade de 7,4 %. O bagaço da azeitona, inicialmente, tinha um valor de poder calorífico superior (PCS) de 22,5 MJ/kg após a secagem. A quantidade de voláteis, carbono fixo e cinzas eram, respectivamente, 74,2 %, 16,1 % e 2,3 %. Foram feitos experimentos entre as temperaturas de 180 °C e 250 °C com o tempo de reação variando de 0 a 120 minutos. Também foram realizados experimentos com diferentes proporções mássicas do solvente, que era água, e da biomassa, variando de 1/10 à 1/2. Os autores perceberam que não houve variação significativa na quantidade de produto sólido da HTC quando a proporção inicial de água e biomassa estava entre 1/6 e 3/10. Foi visto também que a liberação de matéria volátil da biomassa durante o processo, ou seja, a diferença entre o conteúdo de voláteis da biomassa carbonizada e da biomassa inicial, leva a uma menor quantidade de produtos sólidos quanto maior essa diferença. A condição que resultou em maior densificação de energia foi a uma temperatura de 250 °C com duração de 30 minutos, obtendo então um PCS de 27,6 MJ/kg, maior que o do lignito que é de 25,7 MJ/kg, porém com 56 % de percentual final em massa, sendo o menor comparado aos outros experimentos e rendimento energético de 67 %. Já o maior valor de rendimento energético foi obtido nas condições de 215 °C, 30 minutos de tempo de reação e proporção mássica de 1/6. Nessas condições, o rendimento energético obtido foi de 83 % com PCS de 26,8 MJ/kg com percentual final em massa de 69 %. Em todos os processos, obteve-se redução do percentual de H/C e O/C, sendo a reação dominante a de desidratação.

(LIU; HUANG; KONG, 2017) caracterizaram cana chinesa *in natura* e de seu biocarvão após terem feito carbonizações hidrotérmicas (HTC). As carbonizações hidrotérmicas foram feitas em temperaturas variando de 200 °C à 280 °C com durações de 30 à 240 minutos. Foi desejado também verificar a influência da pressão nas HTC. Os experimentos foram realizados com a pressão sendo controlada em um certo valor, através do bombeamento de água, de forma a garantir que a água permaneça sempre na forma aquosa. Também foram feitos HTC sem controlar a pressão, sendo elas então determinadas pelas condições do processo. Nessas condições, a proporção em massa da biomassa e da água foi de 1 para 6,5. As pressões do

processo foram entre 17,6 e 27,2 MPa. A biomassa *in natura* tinha poder calorífico(PCS) igual a 17,1 MJ/kg. O maior PCS foi obtido na temperatura de 280 °C com duração de 60 minutos com valor igual a 28,3 MJ/kg. O maior rendimento mássico foi obtido na temperatura de 200 °C por 2 h e 4 h, a uma pressão de 27,6 MPa. Nessas condições, o PCS obtido foi de 21,8 MJ/kg com rendimento mássico de 66,7 %. O maior rendimento energético foi obtido na temperatura de 230 °C com rendimento mássico de 37,8 % e densidade energética de 23,5 MJ/kg. Das HTC feitas sob pressão controlada, as condições com maior rendimento foram também na temperatura de 230 °C, sendo a melhor no experimento de 2 h e pressão ajustada em 17,2 MPa. Nessas condições, o PCS obtido foi de 26,9 MJ/kg com rendimento mássico de 48,9 %. Os autores perceberam então que maiores valores de pressão e temperatura resultam em maiores valores de PCS, entretanto, a influência da temperatura no PCS é bem maior que a da pressão. Negativamente, a temperatura também influencia no rendimento mássico, quanto maior seu valor, menor o resultante percentual mássico após a HTC.

Tabela 1 – Dados de outros trabalhos

Biomassa	PCS(MJ/kg)	MV(%)	CC(%)	U(%)	CF(%)	Referência
Palha de trigo	14,59	62,65	17,04	5,58	14,72	(MONTERO et al. 2016)
<i>Impereta cylindrica</i>	18,45	84,14	6,95	8,55	0,36	(SINGH; MAHANTA; BORA 2017)
<i>Eragrostis airoides</i>	15,31	86,84	3,66	8,28	1,23	(SINGH; MAHANTA; BORA 2017)
<i>Typha angustifolia</i>	19,69	80,06	3,81	13,95	2,18	(SINGH; MAHANTA; BORA 2017)
<i>Arundinella khasiana</i>	13,29	80,21	8,12	10,37	1,30	(SINGH; MAHANTA; BORA 2017)
<i>Echinochloa stagnina</i>	15,62	83,19	6,13	10,27	0,41	(SINGH; MAHANTA; BORA 2017)
Casca de <i>Areca nut</i>	17,83	82,4	2,91	6,6	8,1	(SASMAL; GOUD; MOHANTY 2012)
<i>Bonbogori</i>	21,24	78,29	1,29	5,2	15,21	(SASMAL; GOUD; MOHANTY 2012)
<i>Moj</i>	20,35	75,38	1,58	5,8	17,23	(SASMAL; GOUD; MOHANTY 2012)
<i>Agave tequilana</i>	17,50	-	6,0	-	-	(YANG et al. 2015)
<i>Opuntia ficus-indica</i>	16,95	-	23,7	-	-	(YANG et al. 2015)
Colmos de bambu	19,125	43,25	2,49	39	15,26	(BALDUINO JUNIOR et al. 2016)
Palha de carnaúba	18,308	79,44	9,74	9,98	0,89	(TAVARES; SANTOS 2013)
Capim elefante	16,992	80,17	9,40	9,73	0,70	(TAVARES; SANTOS 2013)
Capim vertiver	15,757	81,17	8,76	8,89	0,71	(TAVARES; SANTOS 2013)
Palmeira real	15,389	82,65	6,03	11,12	0,21	(TAVARES; SANTOS 2013)
Aguapé	11,327	58,17	29,67	9,48	2,78	(TAVARES; SANTOS 2013)
Palha de arroz	13,45	53,54	22,55	7,30	16,61	(PARK et al. 2014)
Capim-amarelo	16,39	-	3,07	13,83	-	(GILLESPIE et al. 2013)
<i>Miscanthus</i>	19,38	-	1,77	9,02	-	(GILLESPIE et al. 2013)
Tall fescue	16,64	-	4,75	10,91	-	(GILLESPIE et al. 2013)
Palha de colza	16,22	-	6,46	10,49	-	(GILLESPIE et al. 2013)
<i>Dactylis glomerata L.</i>	16,12	-	3,94	15,27	-	(GILLESPIE et al. 2013)
<i>Pinus sylvestris L.</i>	18,92	-	0,98	6,16	-	(GILLESPIE et al. 2013)
<i>Salix vermicularis L.</i>	16,92	-	3,03	12,41	-	(GILLESPIE et al. 2013)
Bagaço de cana-de-açúcar	17,15	-	1,36	45,39	-	(OLIVEIRA 2014)
MÉDIA	16,87	74,47	7,75	10,79	6,12	-

4 METODOLOGIA

As biomassas utilizadas para o estudo foram provenientes de resíduos da carnaúba, planta cujo nome científico é *Copernicia prunifera*. Foram estudados o talo da folha de carnaúba e a sua palha após a extração da cera de carnaúba, Figura 3.

Figura 3 – Bagana



Fonte: Elaborada pelo Autor.

A primeira fase das análises consiste na preparação e padronização das amostras. Ambas as partes da biomassa, talo e palha, foram trituradas separadamente em liquidificador para reduzir o tamanho. Porém, foi necessário triturar o talo antes em um triturador de coco da marca TRAPP TRC40 para reduzir seu tamanho. Em seguida, determinou-se propriedades físico-químicas da biomassa. A biomassa também foi submetida à processos de densificação de energia, com a finalidade de aumentar seu poder de queima como biocombustível.

4.1 Caracterização

Parte do estudo consiste em verificar a existência de mudança nos resultados obtidos para as propriedades físico-químicas da biomassa, variando-se as metodologias de acordo com as normas utilizadas. Foram realizados experimentos utilizando normas brasileiras e internacionais. As normas utilizadas estão apresentadas na Tabela 2 e as normas internacionais estão na Tabela 3. A principal diferença entre ambos os métodos era na recomendação do tamanho da amostra. Nas internacionais, recomendava-se que fosse utilizadas amostras com

tamanhos padronizados por granulometria. Outra diferença notada foi a massa utilizada, nas normas internacionais se a massa requerida em algumas análises era menor. As análises de determinação de conteúdo de cinzas, voláteis, umidade e PCS foram feitas em quadruplicata por biomassa (talo ou bagana) por padrão adotado. Logo, para a palha, foram feitas 32 análises, sendo 16 por padrão, para o talo, foram feitas 16 análises referentes apenas aos padrões sugeridos pelas normas da Tabela 3. Totalizando então 48 análises para a biomassa *in natura*.

Tabela 2 – Normas brasileiras utilizadas

Análise	Norma
Matéria Volátil	NBR 8112 (ABNT, 1986)
Conteúdo de Cinzas	NBR 13999 (ABNT, 2003a)
Umidade	NBR 14929 (ABNT, 2003b)
Carbono Fixo	Obtido por diferença percentual

Tabela 3 – Normas internacionais utilizadas

Análise	Norma
Poder Calorífico Superior	D5865 (ASTM, 2013c)
Matéria Volátil	E872-82 (ASTM, 2013d)
Conteúdo de Cinzas	D1102 (ASTM, 2013a)
Umidade	E1756-08 (ASTM, 2015)
Carbono Fixo	D3172 (ASTM, 2013b)

Após a trituração, a biomassa passou por peneiração manual utilizando peneiras da marca GRANUTEST a fim de separar por tamanho. Devido à necessidade de tamanhos diferentes, as peneiras foram postas umas sobre as outras de acordo com a ordem crescente de sua granulometria conforme mostra na Figura 4. As granulometrias utilizadas foram menores que $250 \mu m$, entre $250 \mu m$ e $425 \mu m$ e entre $425 \mu m$ e $850 \mu m$, onde seus números na escala mesh eram, respectivamente, 60, 40 e 20 para $250 \mu m$, $425 \mu m$ e $850 \mu m$. Nas figuras 5 e 6 estão apresentados, respectivamente, a bagana e o talo da carnaúba após o processo de trituração e peneiração.

Para determinar a umidade da biomassa, utilizou-se uma estufa com a temperatura ajustada em $105 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$ para a retirada de água da biomassa. Inicialmente, realizou-se um teste para encontrar um tempo de estabilização de massa. A biomassa foi colocada na estufa e seu peso foi medido a cada uma hora até que a variação estivesse dentro do intervalo recomendado pela norma adotada, que era de 0,2 mg. Após a determinação desse tempo, o teste foi refeito sem retirar a amostra para pesagem por toda a duração do teste. Para o teste

Figura 4 – Peneiras



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 5 – Palha de Carnaúba após a trituração

(a) Palha de Carnaúba 250 μm

(b) Palha de Carnaúba 425 μm

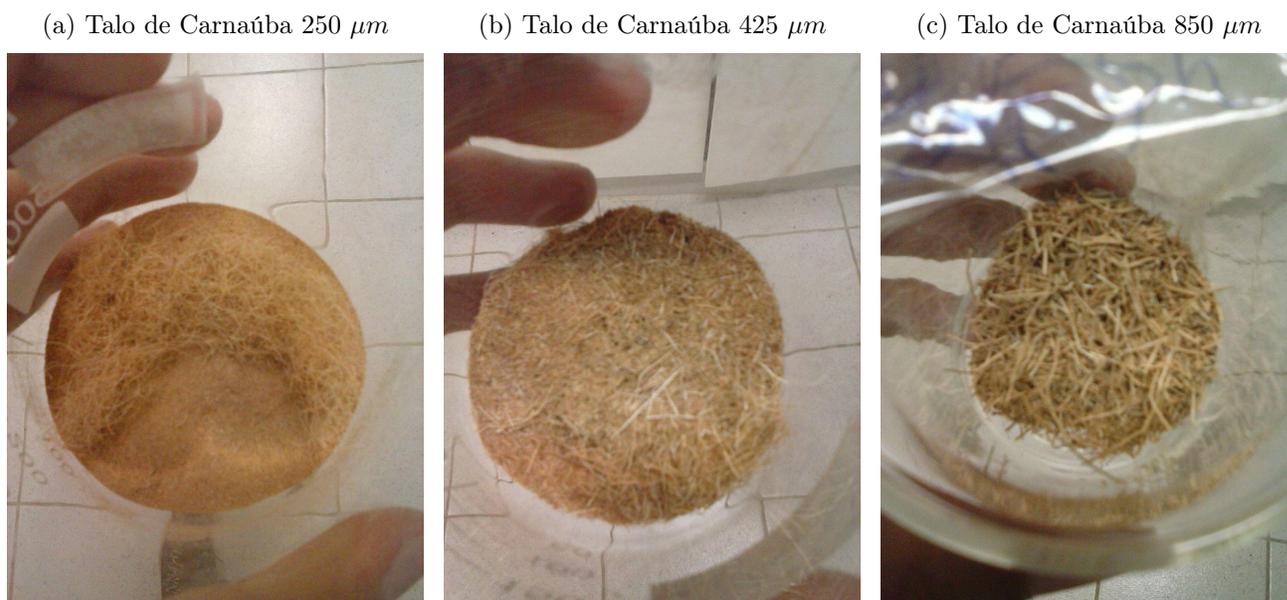
(c) Palha de Carnaúba 850 μm



Fonte: Elaborada pelo Autor.

de umidade, a diferença entre as metodologias utilizadas está na granulometria da amostra, utiliza-se tamanhos menor que 850 μm para a metodologia internacional enquanto se ignora o tamanho para a metodologia brasileira. Utiliza-se também diferentes massas nas análises, 0,5 g seguindo as normas internacionais e 5 g seguindo as normas brasileiras. Em ambas as formas, utilizou-se cadinhos de cerâmica para alocar a amostra para o teste. A equação

Figura 6 – Talo de Carnaúba após a trituração



Fonte: Elaborada pelo Autor.

utilizada para determinar a umidade(U) de ambos os testes foi a Equação [5](#)

$$U(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{A - B}{C}\right) \quad (5)$$

A massa final do cadinho com a amostra

B massa do cadinho vazio

C massa inicial de amostra

A determinação de voláteis utilizando o padrão internacional foi feita com granulometria de até 250 μm , utilizando 1 g de biomassa em cada teste em um cadinho de platina e forno mufla na temperatura de 950 ± 20 °C. Já utilizando a norma brasileira, o teste foi também na mesma temperatura, feito utilizando cadinho de platina e 1 g de biomassa, porém sem a separação da amostra com tamanho menor que 250 μm . Em ambos os métodos, utilizou-se o forno mufla QUIMIS Q318M24. O percentual de matéria volátil(MV) para ambos os procedimentos foi determinado utilizando a Equação [6](#)

$$MV(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{A - B}{C}\right) - U(\%) \quad (6)$$

A massa final do cadinho com a amostra

B massa do cadinho vazio

C massa inicial de amostra

Para a determinação da quantidade de cinzas, usou-se também o forno mufla. Pelo padrão internacional, utilizou-se granulometria menor que $425 \mu m$, temperatura do forno mufla igual a $590 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 2 g de amostra em cadinhos de cerâmica para cada teste. Pelo padrão brasileiro, utilizou-se a biomassa apenas triturada, sem separar por tamanho, temperatura do forno mufla ajustada em $525 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e 5 g de massa de amostra em cada teste. Determinou-se então o percentual de cinzas das amostras utilizando a Equação 7.

$$CC(\%) = 100 \cdot \frac{A - B}{C} \quad (7)$$

A massa final do cadinho com a amostra

B massa do cadinho vazio

C massa inicial de amostra

Em cada um desses testes, antes de ser pesada na etapa final de cada análise, a amostra era sempre resfriada em um recipiente dessecador selado à vácuo com sílica dentro a fim de evitar que a biomassa absorvesse uma quantidade significativa de umidade e alterasse a massa final e o resultado da análise.

Por fim, determinou-se a quantidade de carbono fixo das amostras utilizando suas médias na Equação 8.

$$CF(\%) = 100 - U - MV - CC \quad (8)$$

4.2 Análise Elementar

Foi feita também análise elementar, tanto da palha como do talo da carnaúba, para verificar a composição elementar e testar correlações de determinação de poder calorífico.

Especificamente para a palha de carnaúba, utilizou-se o resultado da análise elementar para a palha de carnaúba para comparar com o resultado de outro estudo, que pode ser visualizado na tabela 7.

4.3 Poder Calorífico Superior

A determinação do PCS foi feita utilizando uma bomba calorimétrica modelo IKA C200 Figura 7, para queimar a amostra sob uma atmosfera rica em oxigênio a 30 bar e pureza 99,8 %. A granulometria utilizada nessa análise foi a de $250 \mu m$. Especificamente para o talo de carnaúba, foi utilizado para a análise dessa matéria granulometria menor que $850 \mu m$, pois o volume da matéria triturada para tamanhos menores que $425 \mu m$ e $250 \mu m$ que preenchia o reator de análise, possuía massa menor que a massa mínima sugerida pelas normas adotadas

para análise de PCS, que era de 0,8 g. Para efeito comparativo, realizou-se o teste também utilizando a biomassa apenas triturada, sem separação por tamanho.

Figura 7 – Bomba Calorimétrica



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Determinou-se também, a partir da composição imediata em base livre de umidade, o PCS das biomassas estudadas utilizando a Equação 4 proposta por Yin (2011). O cálculo dos percentuais de voláteis, cinzas e carbono fixo em base seca pode ser feito utilizando a Equação 9 a partir do seu valor em base úmida e do percentual de umidade.

$$\%_{seca} = \frac{\%}{\left(1 - \frac{U}{100}\right)} \quad (9)$$

Como critério de comparação, utilizou-se PCS de outras biomassas estudadas em outros trabalhos para poder situar o poder como biocombustível do talo e da palha. A Tabela 1 apresenta uma compilação de biomassas vistas em outros estudos para comparar com as propriedades da palha e do talo da carnaúba.

4.4 Poder Calorífico Inferior

Pode-se estimar o PCI através da subtração do calor de vaporização da água produzida na reação de combustão e da umidade da biomassa utilizando a Equação 10 usada por Ozyuguran, Akturk e Yaman (2018).

$$PCI = PCS - \left[\left(\frac{18,015 \cdot H}{2} \right) + U \right] \cdot 5,85 \quad (10)$$

O PCI também foi estimado a partir da substituição do resultado da análise elementar, sendo calculado desta forma apenas em função de tal, pela Equação 3, equação que foi proposta por Ozyuguran, Akturk e Yaman (2018).

4.5 Carbonização

A carbonização foi realizada em forno mufla ajustado para 4 diferentes temperaturas: 250 °C, 300 °C, 350 °C e 400 °C. O forno era ajustado na temperatura desejada e, ao chegar em tal valor, a biomassa era posta dentro do forno por 15 minutos, após esse tempo, a biomassa era retirada e colocada dentro de um dessecador para diminuir a sua temperatura. Foi utilizada para esse processo a palha de carnaúba. Após tal processo, foi determinado o PCS da matéria carbonizada, sendo feita quatro vezes para cada temperatura, totalizando 16 análises.

4.6 Carbonização Hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica foi feita na temperatura de 250 °C, utilizando palha de carnaúba como reagente. Estimou-se então o PCS da matéria carbonizada através de duas análises.

4.7 Pirólise

O processo de pirólise foi realizado utilizando a palha de carnaúba com granulometria menor que 250 μm . A reação de pirólise deu-se sob uma atmosfera de gás nitrogênio por uma duração de 2 h, após a temperatura no reator atingir 700 °C. Em seguida, realizou-se duas análises de calorimetria para determinar o PCS dos produtos.

4.8 Análise dos dados

Com a finalidade de verificar se houve mudança significativa nos resultados do teste ao se alterar alguns parâmetros, realizou-se um teste estatístico de significância de médias. O teste escolhido foi o de t de Student com significância de 95 %. O teste consiste em calcular o valor de p para a diferença entre duas médias, esse valor de p, quando muito pequeno, significa que a diferença entre as médias é bem relevante (PRESS et al., 2007). Para uma significância de 95 %, as médias são consideradas diferentes quando o $p < 0,05$.

Para determinar o valor de p, utilizou-se a fórmula do erro padrão das médias s_D de acordo com a Equação 11.

$$s_D = \sqrt{\frac{\sum_{i \in A} (x_i - \bar{x}_A)^2 + \sum_{i \in B} (x_i - \bar{x}_B)^2}{N_A + N_B - 2} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right)} \quad (11)$$

- s_D Erro Padrão de Médias
- x Variável medida
- \bar{x} Média da variável medida
- A Primeiro conjunto de dados
- B Segundo conjunto de dados
- N Número de medidas

A partir do valor de s_D , calculou-se o valor de t com a Equação [12](#). Com o valor de t , encontrou-se o valor de p utilizando a distribuição t de Student (Anexo 1) bicaudal com ν graus de liberdade determinado pela Equação [13](#). Com o valor de p determinou-se se houve ou não diferença nas medições.

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_D} \quad (12)$$

$$\nu = N_A + N_B - 2 \quad (13)$$

4.9 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi feita para analisar o comportamento das biomassas em estudo ao sofrerem degradação térmica, pois o resultado do tratamento pode ser diferente com a alteração dos parâmetros térmicos utilizado. O teste foi feito sob uma atmosfera de gás nitrogênio fluindo a uma taxa de 100 ml/min. As temperaturas mínima e máxima do teste foram 20 °C e 1000 °C, respectivamente, variando a uma taxa de 20 °C/min. Com esse teste, pode-se obter a massa da amostra em função da temperatura e a sua derivada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PCS e Análise Imediata

Os resultados da análise imediata e PCS para palha de carnaúba seguindo as normas da Tabela 2 estão na Tabela 4 e, graficamente, a Figura 8 mostra os percentuais mássicos. Para análise imediata e PCS da palha e do talo de carnaúba utilizando as normas da Tabela 3, os resultados do estudo estão na Tabela 5 e a análise imediata nas Figuras 9 e 10.

Tabela 4 – Valores médios das análise de palha à 95 % de confiança segundo as normas nacionais

Biomassa	PCS(MJ/kg)	MV(%)	CC(%)	U(%)	CF(%)
Palha de carnaúba	17,262 ± 0,053	64,97 ± 1,65	9,76 ± 1,77	11,10 ± 1,53	14,17

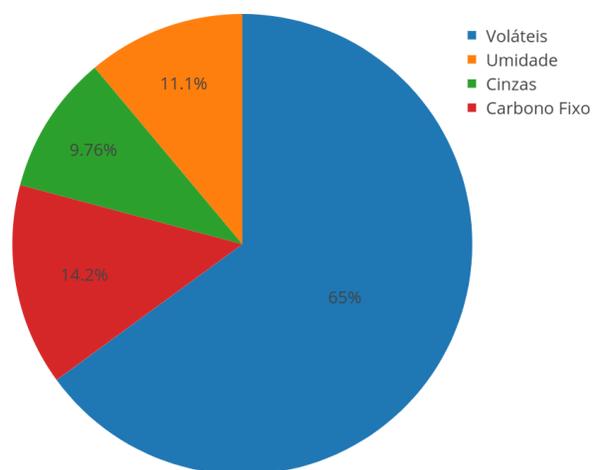
Tabela 5 – Valores médios das análise de palha e talo de carnaúba à 95 % de confiança segundo as normas internacionais

Biomassa	PCS(MJ/kg)	MV(%)	CC(%)	U(%)	CF(%)
Palha de carnaúba	21,529 ± 0,871	71,03 ± 2,57	9,77 ± 3,44	9,55 ± 0,41	9,64
Talo de carnaúba	16,555 ± 0,157	69,96 ± 3,72	5,87 ± 0,19	9,27 ± 0,79	14,89

A palha de carnaúba teve PCS estimado em 17,262 MJ/kg, esse valor foi acima da média dos PCS das biomassas vistas na literatura: 16,87 MJ/kg; conforme mostra na Tabela 1. Já o talo da carnaúba apresentou 16,555 MJ/kg de PCS, esse valor foi ligeiramente mais baixo que a média das biomassas usadas para comparação. Ainda assim, pode-se dizer que a palha e o talo de carnaúba *in natura* tem um bom potencial para serem usados como biocombustível. Também, tanto a palha como o talo da carnaúba apresentaram valores de umidade dentro do intervalo de 6 % à 12 %, faixa sugerida ser ideal por Gillespie et al. (2013) para ser submetida a um processo de compactação para produção de briquetes e pellets. O conteúdo de cinzas encontrado para a palha e para o talo da carnaúba foi de 9,76 % e 5,87 % respectivamente, valores considerados serem altos por Yang et al. (2015) e Tavares e Santos (2013), pois podem gerar problemas indesejados com a queima de biomassas.

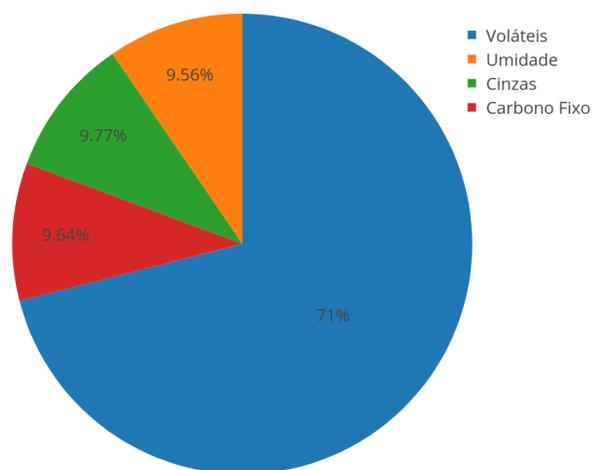
Pelos resultados das análises, percebeu-se que o PCS diminui ao mudar a granulometria da amostra, assim como o valor de umidade e, conseqüentemente, o valor de matéria volátil. A mudança positiva de PCS pode ter sido dada pela diminuição no valor de umidade, já que esta influencia negativamente no PCS, já prevista por Gillespie et al. (2013) e Singh, Mahanta

Figura 8 – Análise Imediata para a Palha de Carnaúba segundo as normas nacionais



Fonte: Elaborada pelo Autor.

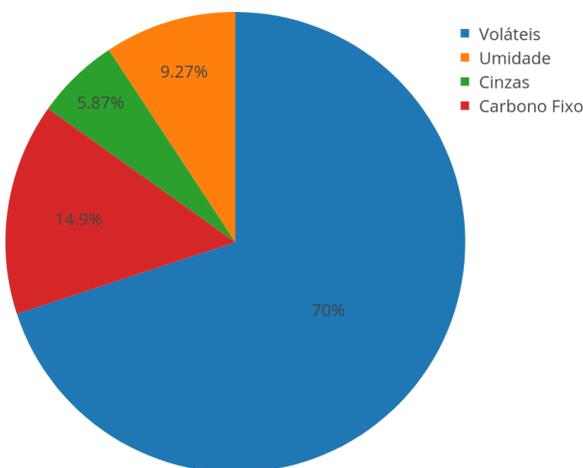
Figura 9 – Análise Imediata para a Palha de Carnaúba segundo as normas internacionais



Fonte: Elaborada pelo Autor.

e Bora (2017), diminuindo a eficiência da combustão. Já para a mudança na umidade, esta ocorreu quando se reduziu o tamanho da partícula de biomassa e, conseqüentemente, ocorreu um aumento da área de contato. Suspeita-se então que o aumento dessa área tenha facilitado a liberação de água na forma de vapor ou que, simplesmente, a umidade da palha de carnaúba não seja uniforme. A não-uniformidade da distribuição de umidade na biomassa deve ser a

Figura 10 – Análise Imediata para a Talo de Carnaúba segundo as normas internacionais



Fonte: Elaborada pelo Autor.

explicação mais provável, pois as biomassas, segundo [Sasmal, Goud e Mohanty \(2012\)](#), de um forma geral, possuem naturalmente características hidrofílicas, ou seja, são mais suscetivas à retenção de água.

Um teste de significância estatística de diferenças de médias foi feito para reforçar que houve mudança em alguns dos resultados das análises ao mudar a granulometria. Os valores de p encontrados para as diferenças das médias das análises da palha de carnaúba estão na Tabela 6. Com esses resultados, é possível afirmar, com confiança de 95 %, que a mudança na granulometria da amostra resultou nas mudanças de algumas propriedades: PCS, matéria volátil e umidade. Estatisticamente, não se percebeu diferença significativa no percentual de cinzas, já que seu valor de p foi maior que 0,05.

Tabela 6 – Teste de Significância para as análises com palha de carnaúba mediante mudança nas normas utilizadas

Análise	p	Resultado
PCS	$4,451 \cdot 10^{-6}$	Houve diferença
MV	$7,391 \cdot 10^{-4}$	Houve diferença
CC	0,994	Não houve diferença
U	0,021	Houve diferença

5.2 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar para a palha e talo de carnaúba estão presentes na Tabela 7. Para a palha de carnaúba, tais resultados diferiram em aproximadamente 4 % no percentual de carbono, aproximadamente 0,3 % no percentual de hidrogênio e 0,5 % no percentual de nitrogênio, comparando com o estudo de Tavares e Santos (2013), cujos resultados também estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Análise Elementar da Palha de carnaúba de outros autores e feita no presente estudo

Biomassa	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)
Palha de carnaúba ¹	40,40	5,61	1,72	-
Palha de carnaúba	44,43	5,34	2,25	1,81
Talo de carnaúba	44,03	5,14	1,35	1,87

¹(TAVARES; SANTOS, 2013)

5.3 Densificação de Energia

Os resultados das análises para determinação de PCS da palha submetida a processos de densificação de energia estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados preliminares de densificação de energia da palha de carnaúba

Processo	PCS(MJ/kg)
Carbonização Hidrotérmica a 250 °C	26,081
Pirólise a 700 °C	21,692

É possível então perceber que a carbonização hidrotérmica a 250 °C foi o processo que resultou maior aumento de PCS, chegando a um valor médio de 26,081 MJ/kg, 51,08 % maior que o da palha de carnaúba antes do processo, que é 17,262 MJ/kg, também já maior que o do lignito, que é 25,7 MJ/kg (Missaoui et al., 2017). Comparativamente, o valor encontrado na análise de PCS foi maior do que os 23,5 MJ/kg encontrado por Liu, Huang e Kong (2017) para a hidrocarbonização de cana chinesa a 230 °C por 2 h, condições próximas à utilizada para a hidrocarbonização da palha de carnaúba, próximo aos 26,52 MJ/kg da hidrocarbonização de pinheiro a 240 °C feita por Wu et al. (2017), próximo aos 26,93 MJ/kg da hidrocarbonização de rejeitos de batata-doce a 300 °C do estudo de Chen et al. (2018), menor que os 27,6 MJ/kg da hidrocarbonização de bagaço de azeitona feita por Missaoui et al. (2017). Pode-se esperar que esse valor energético ainda pode ser aumentado, já que, segundo

Liu, Huang e Kong (2017) a temperatura influencia diretamente no PCS dos produtos, porém reduz a fração de produtos sólidos obtida, fato evidenciado também por Wilk et al. (2016) para carbonizações simples.

Pode-se dizer que, com o objetivo de densificar energia da palha de carnaúba, o processo de carbonização hidrotérmica é o melhor seguido do de pirólise. Além de resultar em uma matéria com maior densidade energética, a carbonização hidrotérmica é melhor que a pirólise quando se deseja também menor perda percentual de matéria sólida, pois, segundo Chen et al. (2017), a carbonização hidrotérmica fornece uma maior quantidade mássica percentual de sólidos que a pirólise.

5.4 Poder Calorífico por correlações

Utilizou-se também correlações para determinar as propriedades caloríficas das matérias estudadas a partir da composição elementar, utilizando as Equações 2 e 3 e a partir da composição imediata em base livre de umidade, utilizando a Equação 4. Os percentuais em base seca das matérias estão apresentados na Tabela 9. Os valores calculados estão na Tabela 10.

Tabela 9 – Propriedades da palha e do talo de carnaúba em base seca calculados utilizando a Equação 9

Biomassa	Voláteis(%)	Cinzas(%)	Carbono Fixo(%)
Palha de Carnaúba	73,02	10,98	15,94
Talo de Carnaúba	77,12	6,47	16,41

Tabela 10 – Poder Calorífico a partir de correlações

Biomassa	PCS(MJ/kg)		PCI(MJ/kg)	
	Eq. 4 Comp. imediata	Eq. 2 Comp. elementar	Eq. 3 Comp. elementar	Eq. 10 PCS
Palha de Carnaúba	17,94	18,89	16,24	13,80
Talo de Carnaúba	18,83	18,42	15,83	13,30

O valor do PCS encontrado a partir da composição imediata foi ligeiramente maior para a palha de carnaúba e aproximadamente 2,3 MJ/kg maior para o talo de carnaúba. Para a determinação a partir da composição elementar, houve uma diferença de aproximadamente 2,6 MJ/kg para a palha e de aproximadamente 2 MJ/kg para o talo de carnaúba. Apesar das diferenças, acredita-se que a determinação do PCS a partir da composição elementar possa ser uma boa forma para se estimar o PCS quando não houver outra alternativa.

5.5 Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica para a palha e o talo de carnaúba estão mostrados nas Fig. 11 e 13 respectivamente. Os pequenos pontos marcados no gráfico representam as temperaturas em que ocorrem as reações de degradação, esses pontos são determinados ao se analisar a curva de derivada de temperatura DTG de cada gráfico. Essas curvas estão representadas nas Fig. 12 e 14 para a palha e para o talo de carnaúba respectivamente.

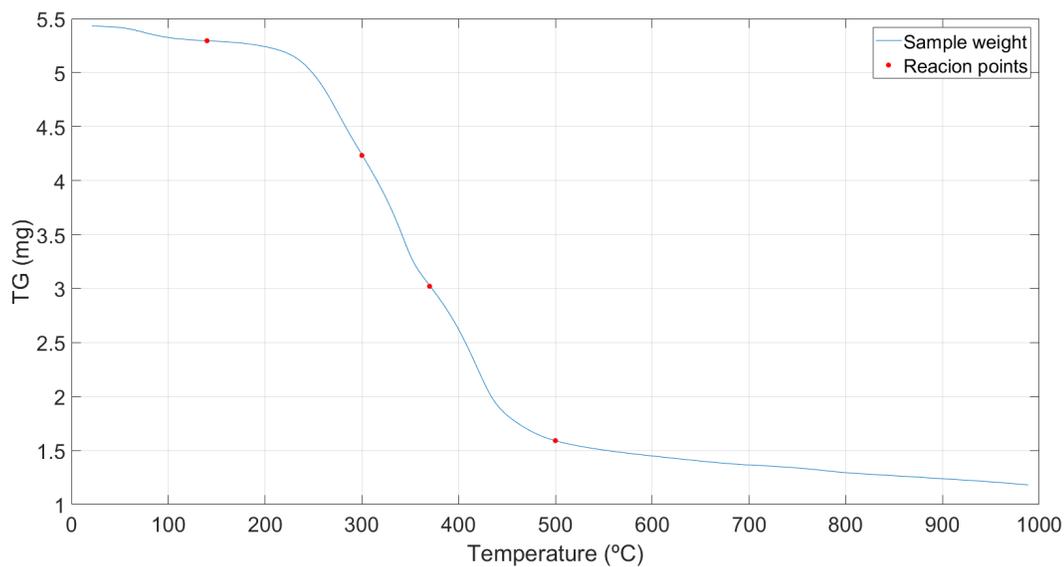
De acordo com Chen et al. (2015), o estágio de pirólise pode ser dividido em 3 zonas, a primeira é onde ocorre a decomposição da hemicelulose, a segunda zona representa a pirólise da celulose e, nessa zona, é onde se tem a maior taxa de redução de massa do processo de pirólise e, por fim, a terceira zona corresponde à degradação da lignina e dura até que a segunda derivada seja constante, na curva DTG isso acontece quando o gráfico fica quase linear. A lignina tem uma zona de reação bem mais ampla que os outros componentes, de acordo com Huang et al. (2016), a zona de degradação da lignina é entre 160 °C e 900 °C, a da hemicelulose ocorre entre 220 °C e 315 °C e a zona de decomposição da celulose é de 315 °C a 400 °C. Portanto, a zona de reação da lignina pode sobrepor as zonas de reação da hemicelulose e da celulose.

Para a curva de DTG da palha de carnaúba, que estão apresentadas na Fig. 12, o estágio de pirólise se inicia em 140 °C, logo depois da perda de massa causada pela evaporação da água, e termina em 500 °C. A curva de DTG da análise do talo da carnaúba mostrada na Fig. 14 mostrou que o estágio de pirólise se iniciou aproximadamente em 160 °C e terminou logo antes de 400 °C. Inicialmente, percebe-se que a curva DTG da palha de carnaúba é mais larga que a do talo da carnaúba. Sanchez-Silva et al. (2012) concluiu que as diferenças observadas no comportamento de materiais lignocelulósicos são devido às variação do conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina das amostras. Portanto, pode-se dizer que a palha de carnaúba tem mais lignina que o talo da carnaúba. Sanchez-Silva et al. (2012) concluiu que as diferenças observadas no comportamento de materiais lignocelulósicos são devido às variação do conteúdo de hemicelulose, celulose e lignina das amostras. Portanto, pode-se dizer que a palha de carnaúba tem mais lignina que o talo da carnaúba. Como a zona de decomposição da hemicelulose e da celulose aparece em temperaturas menores que 400 °C aproximadamente, o terceiro pico presente no estágio de pirólise da curva DTG da palha de carnaúba, Fig. 12, pode estar relacionado à possível grande quantidade de lignina presente na biomassa em estudo.

Pelo gráfico das curvas de DTG das biomassa estudadas, Fig. 12 e Fig. 14, a reação de degradação da celulose pode ter sido iniciada a partir de 300 °C dado que foi percebido um aumento da taxa de decomposição mássica pois, de acordo com Huang et al. (2016), a celulose é degradada entre aproximadamente 315 °C e 400 °C. Como a celulose tem certa influência no potencial calorífico de biomassa (SINGH; MAHANTA; BORA, 2017), pode-se dizer então que, para tratamentos de adensamento calorífico, a região de temperatura onde se resultará em um maior poder calorífico é logo antes de se iniciar a decomposição da celulose

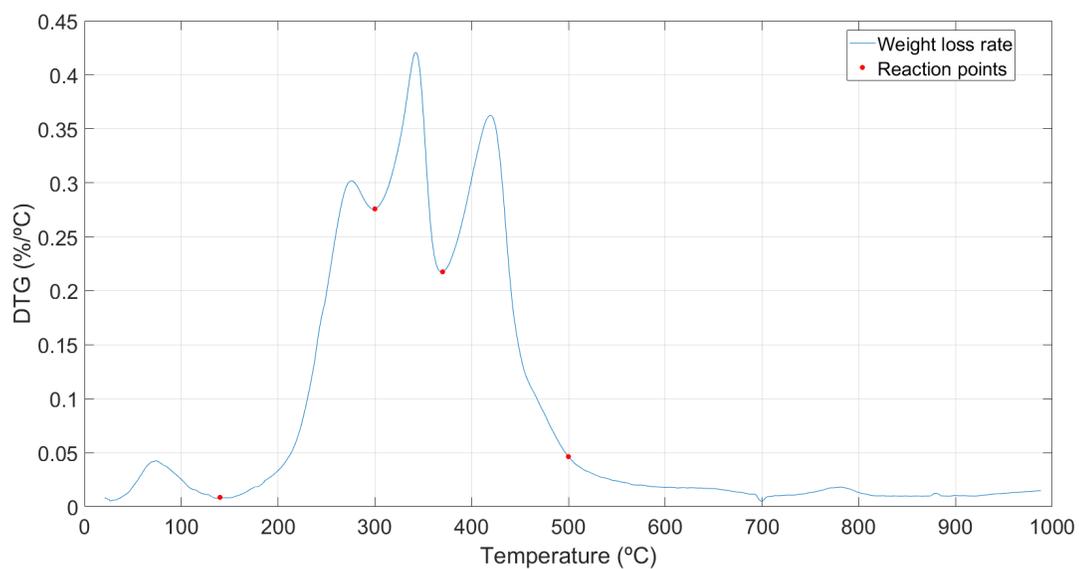
que, para as biomassas em estudo, tal região de decomposição da celulose é a partir de valores de temperatura próximos à 300 °C.

Figura 11 – Curva TG da palha de carnaúba



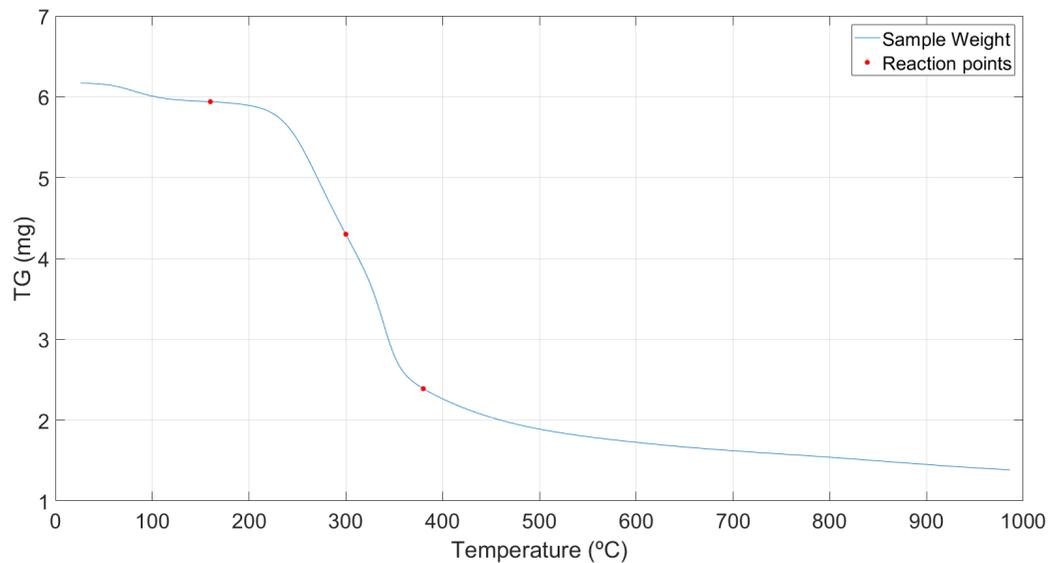
Fonte: Autor.

Figura 12 – Curva DTG da palha de carnaúba



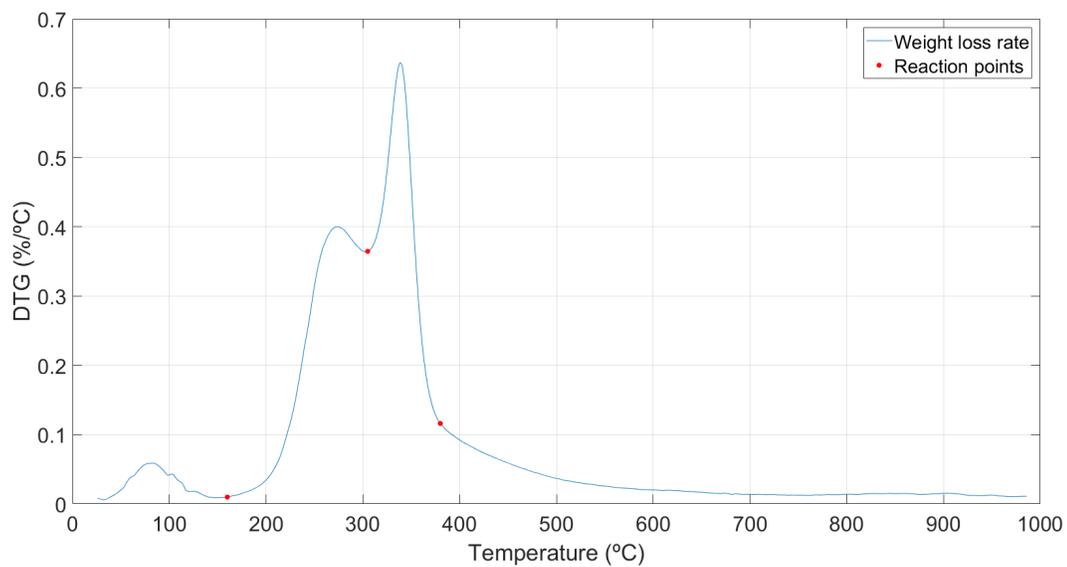
Fonte: Autor.

Figura 13 – Curva TG do talo de carnaúba



Fonte: Autor.

Figura 14 – Curva DTG do talo de carnaúba



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

Foi possível realizar a caracterização da palha e do talo de carnaúba. Determinou-se algumas de suas propriedades como combustível e também algumas de suas propriedades físicas. Dada as propriedades caloríficas da palha e do talo da carnaúba, estas podem ser consideradas como alternativa de biocombustível em aplicações onde a produção de cinzas não seja um problema. O talo apresentou poder calorífico superior de 16,555 MJ/kg. Mensurou-se o poder calorífico superior da palha em 21,529 MJ/kg quando se considerou a granulometria e em 17,262 MJ/kg quando o tamanho da partícula foi ignorado na preparação das amostras.

A mudança no tamanho da partícula da palha de carnaúba resultou em um aumento do poder calorífico superior e em mudanças em algumas de suas propriedades físicas. Portanto, o tamanho da partícula deve ser considerado como um parâmetro sempre que a performance do processo for um fator importante.

Também foi possível analisar o comportamento das biomassas em estudo quando submetidas à decomposição térmica, através da análise termogravimétrica.

Os valores estimados de poder calorífico superior foram próximos aos medidos nas análises. Por causa disso, correlações podem ser utilizadas como uma ferramenta alternativa na determinação do poder calorífico superior quando não se tem uma bomba calorimétrica disponível e precisão não é um fator importante.

A análise termogravimétricas permitiu entender mais sobre o comportamento das biomassas em estudo e, portanto, definir parâmetros iniciais para tratamentos com a finalidade de se obter maior poder calorífico nessas biomassas.

Pela análise termogravimétrica, conclui-se que tratamentos caloríficos como carbonização, pirólise ou carbonização hidrotérmica em tais biomassas, as temperaturas de tratamento onde há maior chance de se obter o maior poder calorífico é em valores próximos a 300 °C.

Portanto, a palha de carnaúba tem potencial para ser utilizada como combustível, tanto *in natura* como adensificada. No caso de se usar palha de carnaúba adensificada termicamente, é importante se atentar ao tratamento térmico e aos parâmetros utilizados, pois pode haver diferentes resultados, desejáveis ou não, com a mudança da metodologia utilizada.

REFERÊNCIAS

- ABNT. *ABNT NBR 8112: Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio*. [S.l.], 1986.
- ABNT. *ABNT NBR 13999: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira - Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C*. [S.l.], 2003.
- ABNT. *ABNT NBR 14929: Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa*. [S.l.], 2003.
- ADECE, C. setorial da carnaúba do C. *A Carnaúba, preservação e sustentabilidade*. 2009. http://www.sfiac.org.br/portaltv2/sites/sindicarnauba/files/Brochura_Carnaúba2.pdf. Acessado: 08/03/2018.
- ASTM. *ASTM D1102-84(2013): Standard Test Method for Ash in Wood*. West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM. *ASTM D3172-13: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*. West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM. *D5865-13: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*. West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM. *E872-82(2013): Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM. *E1756-08(2015): Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass*. West Conshohocken, PA, 2015.
- BALDUINO JUNIOR, A. L. et al. Energetic potential of bamboo culms for industrial and domestic use in Southern Brazil. *Ciência Rural*, scielo, v. 46, p. 1963 – 1968, 11 2016. ISSN 0103-8478. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782016001101963&nrm=iso.
- BEJAN, A. *Advanced Engineering Thermodynamics*. [S.l.]: Wiley, 2006. ISBN 9780471677635.
- BGR. *Energy Study 2016. Reserves, resources and availability of energy resource (20)*. Hannover: [s.n.], 2016. 180 p.
- CAI, J. et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology*, v. 220, n. Supplement C, p. 305 – 311, 2016. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852416312263>.
- CARVALHO, F. P. A. d.; GOMES, J. M. A. Eco-eficiência na produção de cera de Carnaúba no município de Campo Maior, Piauí, 2004. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 46, p. 421 – 453, 06 2008. ISSN 0103-2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032008000200006&nrm=iso.

CHEN, X. et al. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, v. 241, p. 236 – 243, 2017. ISSN 0960-8524.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417304935>.

CHEN, X. et al. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, v. 249, p. 900 – 907, 2018. ISSN 0960-8524.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417319363>.

CHEN, Z. et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, v. 192, p. 441 – 450, 2015. ISSN 0960-8524.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241500735X>.

EPE. *Balanco Energético Nacional 2017: Ano Base 2016*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2017. 292 p.

GILLESPIE, G. D. et al. Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis. *Fuel*, v. 111, n. Supplement C, p. 771 – 777, 2013. ISSN 0016-2361.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623611300402X>.

HUANG, X. et al. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis. *Fuel*, v. 169, p. 93 – 98, 2016. ISSN 0016-2361.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115012648>.

ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis.

Bioresource Technology, v. 179, p. 227 – 233, 2015. ISSN 0960-8524.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414017374>.

LIU, C.; HUANG, X.; KONG, L. *Efficient Low Temperature Hydrothermal Carbonization of Chinese Reed for Biochar with High Energy Density*. MDPI AG, 2017.

Disponível em: <https://doaj.org/article/dc5240a50fe04c2abdd641d9ee4eb8f8>.

MISSAOUI, A. et al. Hydrothermal carbonization of dried olive pomace: Energy potential and process performances. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 128, p. 281 – 290, 2017. ISSN 0165-2370.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237017303893>.

MONTERO, G. et al. Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico. *Energy*, v. 109, n. Supplement C, p. 612 – 619, 2016. ISSN 0360-5442.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544216305631>.

OLIVEIRA, S. F. d. A. Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes indústrias sucroenergéticas. 2014.

OZYUGURAN, A.; AKTURK, A.; YAMAN, S. Optimal use of condensed parameters of ultimate analysis to predict the calorific value of biomass. *Fuel*, v. 214, p. 640 – 646, 2018. ISSN 0016-2361.

Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117313340>.

PACHECO, F. Energias renováveis: breves conceitos. 2006.

PARASCANU, M. et al. Valorization of mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, p. 509 – 522, 2017. ISSN 1364-0321. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211631139X>.

PARK, J. et al. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, v. 155, p. 63 – 70, 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241301924X>.

PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. 3. ed. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2007. ISBN 0521880688, 9780521880688.

QUASCHNING, V. *Understanding Renewable Energy Systems*. [S.l.: s.n.], 2005. v. 67. 291 p. ISBN 9781844071289.

SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 163 – 172, 2012. ISSN 0960-8524. Special Issue: Innovative Researches on Algal Biomass. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412000053>.

SASMAL, S.; GOUD, V. V.; MOHANTY, K. Characterization of biomasses available in the region of north-east india for production of biofuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 45, n. Supplement C, p. 212 – 220, 2012. ISSN 0961-9534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953412002449>.

SINGH, Y. D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*, v. 103, n. Supplement C, p. 490 – 500, 2017. ISSN 0960-1481. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148116310084>.

TAVARES, S.; SANTOS, T. Uso de diferentes fontes de biomassa vegetal para a produção de biocombustíveis sólidos. *HOLoS*, v. 5, n. 0, 2013. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1850>.

WILK, M.; MAGDZIARZ, A. Hydrothermal carbonization, torrefaction and slow pyrolysis of miscanthus giganteus. *Energy*, v. 140, p. 1292 – 1304, 2017. ISSN 0360-5442. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217303894>.

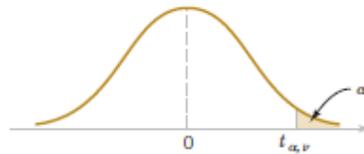
WILK, M. et al. Carbonisation of wood residue into charcoal during low temperature process. *Renewable Energy*, v. 85, p. 507 – 513, 2016. ISSN 0960-1481. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115300951>.

WU, Q. et al. Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresource Technology*, v. 244, p. 78 – 83, 2017. ISSN 0960-8524. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417312543>.

YANG, L. et al. Biomass characterization of agave and opuntia as potential biofuel feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, v. 76, p. 43 – 53, 2015. ISSN 0961-9534. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953415000847>.

YIN, C.-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, v. 90, n. 3, p. 1128 – 1132, 2011. ISSN 0016-2361. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110006460>.

ANEXO 1


TABLE • V Percentage Points $t_{\alpha, v}$ of the t Distribution

α v	.40	.25	.10	.05	.025	.01	.005	.0025	.001	.0005
1	.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	23.326	31.598
3	.277	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	.267	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	.265	.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	.263	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	.261	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	.260	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	.259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	.258	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	.257	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	.257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	.257	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	.257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	.256	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	.256	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	.256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	.256	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	.256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	.256	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	.256	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	.255	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	.254	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	.254	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	.253	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

v = degrees of freedom.

Fonte: Applied Statistics and Probability for Engineers (2014).