

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ENERGÉTICA E DA OBTENÇÃO
DE BRIQUETES DOS RESÍDUOS DA MADEIRA DE CARVALHO E
ERVA-MATE DE UMA INDÚSTRIA DE EXTRATOS E AROMAS**

CRISTIANO SAPELINI

JOINVILLE

2017

CRISTIANO SAPELINI

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ENERGÉTICA E DA OBTENÇÃO
DE BRIQUETES DOS RESÍDUOS DA MADEIRA DE CARVALHO E
ERVA-MATE DE UMA INDÚSTRIA DE EXTRATOS E AROMAS**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Engenharia de
Processos, na Universidade da Região de
Joinville - UNIVILLE.

Orientadora: Prof^a. Dra. Noeli Sellin.

JOINVILLE

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

S241a Sapelini, Cristiano
Avaliação da potencialidade energética e da obtenção de briquetes dos resíduos da madeira de carvalho e erva-mate de uma indústria de extratos e aromas /Cristiano Sapelini; orientadora Dra. Noeli Sellin. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

95 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Biomassa vegetal. 2. Biocombustíveis. 3. Resíduos vegetais - Reaproveitamento. I. Sellin, Noeli (orient.). II. Título.

CDD 662.65

Termo de Aprovação

“Avaliação da Potencialidade Energética e da Obtenção de Briquetes dos Resíduos da Madeira de Carvalho e Erva-Mate de uma Indústria de Extratos e Aromas”

por

Cristiano Sapelini

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profª. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)

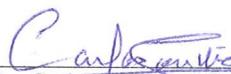


Profª. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profª. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Carlos Alberto Klimeck Gouvêa
(UNISOCIESC)



Profª. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
(UNIVILLE)

Joinville, 10 de outubro de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Estelita de Espindola Sapelini por todo o incentivo e ajuda indireta pela qual foi possível a realização desse sonho e aos meus filhos Cristiano Sapelini Júnior e Júlia Sapelini.

As pessoas e amigos que acreditaram no meu trabalho.

“A pesquisa básica é como atirar uma flecha para o ar e, onde ela cair, pintar um alvo” (Homer Adkins Burton).

AGRADECIMENTOS

Especialmente, à Doutora Noeli Sellin que acompanhou e foi fundamental em toda minha trajetória acadêmica sempre me guiando, incentivando e dando todo suporte necessário, bem como sendo uma pessoa amiga e paciente. Agradeço por acreditar em mim e na elaboração deste trabalho, sempre otimista mesmo frente às mais diversas dificuldades.

Ao Mestre Flávio de Borba Prá, pelo auxílio nos laboratórios e a parceria na realização do meu estágio de docência.

À graduanda Maíra de Oliveira Palm, pelo excelente trabalho nos laboratórios.

À bolsista Maria Clara Vieceli, da UNIVILLE, pelo auxílio nos laboratórios.

À empresa Industrial DUAS RODAS INDUSTRIAL fornecedora dos resíduos para a pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de Mestrado.

À UNIVILLE, ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos, aos meus amigos acadêmicos da turma X pelo conhecimento e amizade adquiridos durante o curso, e aos funcionários que sempre estiveram disponíveis e acessíveis.

A todos as pessoas, amigos e familiares e todos aqueles que, embora não nomeados, fizeram parte desse momento tão importante da minha vida.

A todos, meus sinceros agradecimentos,

Cristiano Sapelini

RESUMO

Resíduos de origem vegetal podem ser aproveitados como biomassa combustível para geração de energia a partir da sua queima direta ou como briquetes e *pellets* a partir de sua compactação. Visando o aproveitamento de resíduos de carvalho (*Quercus*) e erva-mate (*Ilex Paraguaiensis*) gerados num processo industrial de produção de extratos e aromas, neste trabalho, foi avaliada sua potencialidade energética por análises granulométrica, químicas aproximada e elementar, poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), comportamento térmico por análises termogravimétrica (ATG/DTG) e termogravimétrica derivativa (ATD) e densidades aparente e energética. Briquetes dos resíduos foram produzidos em um dispositivo de compactação acoplado a uma máquina universal de ensaios mecânicos e as propriedades viscoelásticas foram avaliadas sob diferentes temperaturas (30, 60, 90 e 120 °C) e pressões (60 e 90 e 120 MPa) de compactação. Os resíduos apresentaram granulometria adequada para a briquetagem, variando de 0,85 a 1,85 mm para o carvalho e de 0,85 a 4,83 mm para o mate. Os altos teores de umidade, de 33,9% e 66,3% para o carvalho e mate, respectivamente, indicam a necessidade de secagem prévia para uso como briquetes. O carvalho apresentou alto teor de materiais voláteis, de 58,5%, e o mate de carbono fixo, de 75,27%. O teor de carbono elementar para o carvalho foi de 46,5% e de hidrogênio de 6,6%, enquanto o mate apresentou carbono de 52,8% e hidrogênio de 6,87%. Foram encontrados baixos teores de cinzas, de 0,31% e 3,1%, para o carvalho e mate, respectivamente. Os teores de enxofre de 0,1% para ambos os resíduos e de nitrogênio de 0,06% para o carvalho e de 2,36% para o mate, contribuirão para emissões reduzidas de óxidos de enxofre e de nitrogênio durante a combustão dos briquetes destes resíduos. Os resíduos secos apresentaram altos valores de poder calorífico, de 17,1 MJ/kg para o carvalho e 20,8 MJ/kg para o mate, além de altos valores de densidade aparente, de 1419,7 a 2334,6 kg/m³, e densidade energética de 24277,6 a 39922,3 MJ/m³, respectivamente. O aumento da temperatura e da pressão de compactação ocasionou diminuição do módulo (resistência) de compactação e aumento do índice de porosidade dos dois resíduos, resultando em briquetes mais densos e de melhor qualidade. O carvalho apresentou melhores propriedades viscoelásticas do que o mate,

porém, este apresentou maior taxa de compactação e menor energia na sua compactação. Comparando com outras biomassas vegetais, os dois resíduos apresentaram potencialidade energética para uso como briquetes para geração de energia.

Palavras-chave: Biomassa; carvalho; mate; compactação; propriedades viscoelásticas.

ABSTRACT

Vegetal waste can be used as biomass fuel for power generation by burning directly or as briquettes and pellets by compaction. Aiming the use of oak (*Quercus*) and yerba mate (*Ilex Paraguaiensis*) wastes from industrial process of extracts and aromas, in this work, the energy potential of these wastes was evaluated by granulometric analysis, proximate and elemental chemical analyses, higher heating value (HHV) and lower heating values (LHV), thermal behavior by thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and derivative thermogravimetric (DTA), and apparent and energy densities. Briquettes from these waste were produced in a compaction device coupled to a universal mechanical testing machine and the viscoelastic properties were evaluated under different compaction temperatures (30, 60, 90 e 120 °C) and pressures (60, 90, 120 MPa). The waste presented adequate granulometry for briquetting ranging from 0.85 up to 1.85 mm for oak and from 0.85 up to 4.83 mm for mate. The high moisture contents, 33.9% and 66.3% for oak and mate, respectively, indicate the need for drying before briquetting. The oak showed high volatile matter content, of 58.5%, and the mate had high fixed carbon, of 75.27%. The elemental carbon content for the oak was 46.5% and hydrogen of 6.6%, while the mate presented carbon of 52.8% and hydrogen of 6.87%. Low ashes contents of 0.31% and 3.1% were found for oak and mate, respectively. Sulfur content of 0.1% for both residues and nitrogen content of 0.06% for oak and 2.36% for mate will contribute to reduced emissions of sulfur and nitrous oxides during the combustion. The dry wastes presented high heating value, of 17.1 MJ/kg for oak and 20.8 MJ/kg for mate, in addition of high apparent density, from 1419.7 up to 2334.6 kg/m³, and energy density from 24277.6 up to 39922.3 MJ/m³, respectively. The increase in compaction temperature and pressure decreased the compaction modulus and increased of the porosity index of the two waste, resulting in brighter briquettes of better quality. The oak had better viscoelastic properties than mate, and mate had higher compression ratio and lower energy in its compaction. Comparing with other biomasses, both waste presented energy potential for use as briquettes for energy generation.

Keywords: Biomass; oak; mate; compression; viscoelastic properties.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 Objetivo Geral	16
1.2 Objetivos Específicos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Indústria de alimentos e bebidas.....	17
2.2 Produção de aromas e extratos	18
2.2.1 Carvalho.....	21
2.2.3 Erva-mate.....	24
2.2.4 Resíduos da indústria de aromas e extratos vegetais.....	26
2.3 Biomassa: produção e disponibilidade no Brasil	28
2.3.1 Resíduos como biomassa combustível	31
2.3.2 Compactação de biomassa.....	33
2.3.3 Fatores que influenciam a compactação de resíduos de biomassa e a qualidade dos briquetes	34
2.3.3.1 Tamanho das partículas	35
2.3.3.2 Teor de umidade	35
2.3.3.3 Materiais voláteis.....	36
2.3.3.4 Frações lignocelulósicas	36
2.3.3.5 Poder calorífico	38
2.3.3.6 Pressão	39
2.3.3.7 Temperatura.....	39
2.3.3.8 Densidade	40
2.3.3.9 Propriedades viscoelásticas	40
2.4 Equipamentos utilizados para produção de briquetes.....	41
2.4.1 Briquetadeira de extrusão por parafuso cilíndrico	41

2.4.2	Briquetadeira de pistão mecânico	42
3.	METODOLOGIA	44
3.1	Obtenção dos resíduos	44
3.2	Caracterização física, química e térmica dos resíduos	45
3.2.1	Análise granulométrica.....	46
3.2.2	Análise química aproximada	46
3.2.3	Análise química elementar	47
3.2.4	Frações lignocelulósicas	48
3.2.5	Poder Calorífico	49
3.2.6	Análises térmicas	49
3.3	Avaliação das propriedades viscoelásticas	50
3.4	Densidades aparente e energética	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Características físicas, químicas e térmicas dos resíduos	57
4.1.1	Granulometria	57
4.1.2	Análise química aproximada	58
4.1.3	Análise química elementar	60
4.1.4	Frações lignocelulósicas	61
4.1.5	Poder Calorífico	62
4.1.6	Comportamento Térmico.....	63
4.2	Densidades Aparente e Energética.....	66
4.3	Compactação e propriedades viscoelásticas	68
	CONCLUSÃO.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado e representativo do processo de produção de extrato vegetal.....	21
Figura 2. (a) Árvore carvalho e (b) detalhe do fruto.....	22
Figura 3. Constituição do tronco em corte do carvalho	23
Figura 4. Ilustração planta da erva-mate (<i>Ilex Paraguariensis</i> St. Hill) destaque a flor e o fruto.	25
Figura 5. Ocupação do solo e distribuição por área no Brasil em 2005.	29
Figura 6. Briquetes produzidos por (a) extrusão e (b) por compactação por pistão.	34
Figura 7. Esquema ilustrativo da estrutura dos materiais lignocelulósicos.....	37
Figura 8. Briquetadeira de extrusão por parafuso, (a) foto e (b) esquema.	41
Figura 9. Briquetadeira de pistão mecânico, (a) foto e (b) esquema.	43
Figura 10. Principais processos aos quais os resíduos foram submetidos antes da obtenção dos seus extratos.....	44
Figura 11. Foto das amostras dos resíduos de (a) carvalho (b) mate.	45
Figura 12. Fluxograma para determinação dos teores de FDA e FDN dos resíduos.....	48
Figura 13. Fluxograma do procedimento de oxidação dos resíduos.	48
Figura 14. Dispositivo de ensaios de compactação mecânica.	50
Figura 15. Cilindro e haste de compactação (a) e sistema de controle de aquecimento (b).	51
Figura 16. Ajuste do modelo matemático ao comportamento da biomassa na matriz de compactação.	55
Figura 17. Exemplo da curva para determinação da energia de compactação [Ec].	55
Figura 18. Análise aproximada dos resíduos carvalho e mate.	58

Figura 19. Análise química elementar dos resíduos carvalho e mate.	60
Figura 20. Curvas de ATG/DTG sob atmosfera oxidante dos resíduos carvalho e mate.	64
Figura 21. Curvas de ATD sob atmosfera oxidante dos resíduos carvalho e mate.	64
Figura 22. Efeito da temperatura na curva de compactação do resíduo carvalho com pressão de 90 MPa e temperaturas de 30 °C e 120 °C.....	74
Figura 23. Efeito da temperatura na curva de compactação do resíduo mate com pressão de 90 MPa e temperaturas de 30 °C e 120 °C.	74
Figura 24. Briquetes produzidos no dispositivo de compactação mecânica: (a) do resíduo carvalho com pressão 90 MPa temperatura 30°C e (b) do resíduo mate com pressão 90 MPa temperatura 30°C.	75
Figura 25. Briquetes de resíduo carvalho (a) e Mate (b) compactados com pressão de 40 Mpa e temperatura de 30°C.	76

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1. Faturamento do setor de alimentos e bebidas no Brasil.....	17
Tabela 2. Análise de compostos de sabor derivados de carvalho.....	24
Tabela 3. Estimativa do conteúdo energético primário agrícola, agroindustrial e da silvicultura da biomassa por resíduo, no Brasil (valores em 10 ⁶ GJ/ano)....	30
Tabela 4. Variáveis do processo de compactação	51
Tabela 5. Tamanho médio de partículas dos resíduos carvalho e mate da indústria de aromas.....	57
Tabela 6. Frações lignocelulósicas dos resíduos de carvalho e mate.....	61
Tabela 7. Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos resíduos carvalho e mate e de outras biomassas descritas em literatura.	62
Tabela 8. Estágios de degradação térmica e respectivas faixas de temperatura obtidos das curvas de ATG e ATD dos resíduos carvalho e mate.	65
Tabela 9. Densidades final e densidade energética sob diferentes	67
Tabela 10. Densidades final e densidade energética sob diferentes temperaturas e pressões do resíduo mate.....	67
Tabela 11. Propriedades viscoelásticas do resíduo carvalho sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.	69
Tabela 12. Propriedades viscoelásticas do resíduo mate sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.	69
Tabela 13. Energia de compactação e taxa de compactação final do resíduo carvalho sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.....	72
Tabela 14. Energia de compactação e taxa de compactação final do resíduo mate sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.	72
Quadro 1. Aplicações de aromas na Indústria de alimentos.....	19
Quadro 2. Principais características dos tipos de extrações a frio e a quente..	20

INTRODUÇÃO

Maximizar o uso de resíduos, principalmente, de biomassas vegetais nos processos industriais tem se tornado muitas vezes tecnicamente viável do ponto de vista energético e ecologicamente correto. Incorporar essa fonte de energia à matriz energética nacional é uma estratégia inteligente que deve ser estudada, pesquisada e difundida, uma vez que o país tem uma forte vocação agroindustrial.

De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL (2017), a biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Da biomassa, é possível se obter energia elétrica e biocombustíveis, tais como o biodiesel e o etanol. Segundo Maia (2013), a biomassa necessária para produção de energia pode ser facilmente obtida a partir da produção agrícola e agroindustrial nacional, que geram uma grande quantidade de resíduos e que muitas vezes são deixados no solo para decomposição natural. Os resíduos agroindustriais são gerados após o processamento e beneficiamento de algumas culturas, enquanto os resíduos agrícolas são os restos de vegetais, que são produzidos no próprio campo no momento da colheita dos produtos.

Em alguns países, com uma consolidada política de gerenciamento de resíduos, exige-se a destinação correta dos resíduos de fim de processo. As agroindústrias, as indústrias alimentícias, as de beneficiamento de madeiras, entre outras, por exemplo, geram quantidade significativa de resíduos que podem ser convertidos em energia para co-geração ou submetidos ao reprocessamento para obtenção de subprodutos, ao invés de serem destinados a aterros industriais. De uma forma geral, os resíduos da agroindústria e agrícolas de processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, madeiras, etc.) e origem animal (laticínios, avicultura de corte, aquicultura, etc.) apresentam em suas composições diferentes constituintes, com muitas oportunidades de agregação de valor.

Os resíduos vegetais, em sua maioria, podem ser aproveitados energeticamente na produção de calor, de vapor ou de eletricidade em grupos geradores, ou termoelétricas. Esses resíduos podem ser aproveitados na forma

sólida, como briquete ou carvão vegetal. Dentre as vantagens da utilização de briquetes, destacam-se: redução do desmatamento, em função da substituição da madeira, geralmente, empregada como combustível; produção de energia mais barata; redução do impacto ambiental causado pela grande quantidade de resíduos e sua destinação, além de permitir a reutilização de sobras de materiais.

Projetos envolvendo o uso de resíduos lignocelulósicos, como os gerados na bananicultura e rizicultura, ou em processos produtivos de indústrias de Joinville/SC e região, vem sendo avaliados pelo grupo de pesquisa *Valorização de Resíduos e Biomassa* da UNIVILLE. Os resultados obtidos até o momento apontam a potencialidade energética desses resíduos para geração de energia e insumos químicos pelos processos de briquetagem, combustão e pirólise (FERNANDES, 2012; MAIA, 2013; KROHL, 2014), para produção de biogás (FEDERIZZI, 2008) e bioetanol de segunda geração (SCHULZ, 2010; HOPFNER, 2015; LIEBL, 2015; SOUZA, 2015; SOUZA, 2016).

Da mesma forma que os resíduos da rizicultura e da bananicultura, outros resíduos lignocelulósicos também podem apresentar significativa potencialidade energética e serem empregados na produção de briquetes para uso como combustível alternativo em fornalhas de caldeiras, fornos de pizzarias, padarias, churrasarias e lareiras. Dentre esses resíduos, encontram-se aqueles gerados por uma indústria de extratos e aromas, localizada no nordeste de Santa Catarina, onde são utilizadas diversas matérias-primas como carvalho tostado, casca de cevada, cacau, guaraná, mate tostado, quassia, catuaba, café, entre outros. Após o processo de extração por meio de solventes específicos, como água e etanol, uma parte dos resíduos gerados é, geralmente, armazenada e submetida ao processo de compostagem e usada como adubo orgânico pela própria empresa no cultivo de diversas culturas, porém, outra parte é encaminhada para aterros industriais.

Dos resíduos citados anteriormente, o carvalho e o mate foram os gerados em maiores quantidades pela empresa em 2015 (início deste estudo), sendo 95 e 105 t/ano, respectivamente. Desta forma, com o intuito de ampliar o aproveitamento e agregar valor a esses dois resíduos, bem como reduzir o impacto ambiental e o desperdício de matérias-primas, este trabalho teve como objetivo avaliar a sua potencialidade como biomassa combustível, na forma de

briquetes, para a geração de energia. Para isto, foram determinadas e avaliadas as propriedades físicas (tamanho de partículas, densidades aparente e energética, poder calorífico), composição química (teores de umidade, sólidos voláteis, carbono fixo e cinzas, teores de carbono, nitrogênio e enxofre elementares, frações lignocelulósicas) e o comportamento térmico sob atmosfera oxidante (perda de massa, eventos térmicos e endotérmicos) dos resíduos. Também foram determinadas as propriedades viscoelásticas dos resíduos sob diferentes condições de temperatura e pressão durante a compactação em dispositivo de compressão mecânica, visando conhecer o comportamento dos mesmos e definir as melhores condições para produção de briquetes em equipamentos industriais (briquetadeiras).

1. OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

- Avaliar a potencialidade energética e a produção de briquetes dos resíduos carvalho e erva mate para uso como biomassa combustível para geração de energia.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a potencialidade energética dos resíduos carvalho e mate, gerados numa indústria de extratos e aromas, a partir da determinação e análise das suas características físicas, químicas e térmicas;
- Realizar a compactação dos resíduos sob diferentes condições operacionais em dispositivo de compressão mecânica, em escala laboratorial;
- Avaliar a influência da temperatura e da pressão nas propriedades viscoelásticas dos resíduos durante a compactação;
- Avaliar a influência das propriedades viscoelásticas nas propriedades e qualidade dos briquetes produzidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria de alimentos e bebidas

O Brasil possui condições naturais e climáticas extremamente favoráveis à agropecuária e outros negócios relacionados à produção de alimentos, sendo um dos líderes mundiais da produção e da exportação de produtos agropecuários (SEBRAE, 2017). Tais fatores tornam o país extremamente propício à agropecuária e outros negócios relacionados a esse tipo de produção, elevando-o à condição de um dos líderes mundiais em relação à produção e à exportação de produtos agropecuários. Ainda segundo dados do SEBRAE (2017), o Brasil é o primeiro produtor e exportador mundial de café, açúcar, álcool e sucos de frutas. Além disso, lidera o ranking das vendas externas de soja, carne bovina e carne de frango.

O Setor de Alimentos e Bebidas contribui continuamente com Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil, gerando muitos empregos e participando ativamente da economia nacional. Mesmo em um cenário de desaceleração econômica, a indústria de alimentos e bebidas apresentaram faturamento líquido crescente de 2010 até 2016, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Faturamento do setor de alimentos e bebidas no Brasil.

Conceito	Indústria de alimentos e bebidas						
	Ano						
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Faturamento líquido (R\$ Bi)	330,6	383,3	431,8	484,7	529,9	562,0	614,3
Participação no PIB (%)	8,5	8,8	9,0	9,1	9,3	9,5	10,1
Participação na indústria de Transformação (%)	19,5	20,1	21,0	20,1	20,9	22,4	25,4

Fonte: ABIA (2017).

Em 2016, os dois setores juntos representaram 10% do total do PIB nacional, com receita superior a R\$ 600 bilhões de reais e ainda corresponderam

a 25% de participação na indústria de transformação, sendo esta maior do que a dos setores de petróleo e biocombustíveis (11%), de químicos (10%), veículos automotores (9%) e metalurgia (6%) (CNI, 2017).

A região Sul do Brasil é a segunda maior em empresas do setor de alimentos e bebidas. O Estado de Santa Catarina, em 2011, apresentava um registro de 5833 empresas de alimentos e bebidas, as quais englobam atividades como: abate e fabricação de produtos de carne; preservação do pescado e fabricação de produtos do pescado; fabricação de conservas de frutas, legumes e outros vegetais; fabricação de óleos e gorduras vegetais e animais; laticínios; moagem, fabricação de produtos amiláceos e de alimentos para animais; fabricação e refino de açúcar; torrefação e moagem de café; fabricação de outros produtos alimentícios; e fabricação de bebidas alcoólicas e não alcoólicas (SEBRAE, 2017). O Estado também apresenta crescimento deste setor, principalmente, nos últimos anos, devido ao aumento do poder de compra da população que, por sua vez, promoveu no setor do varejo, especialmente supermercados, crescimento nas vendas e do consumo de produtos alimentícios.

As indústrias de alimentos e bebidas, cada vez mais, incorporam aditivos em seus produtos, tais como aromas, corantes, conservantes, adoçantes, antioxidantes, emulsionantes, etc. Em meio a uma grande quantidade de opções e novos alimentos e bebidas surgindo no mercado, são as características diferenciais que garantirão a aceitação do produto pelo consumidor. Além da inovação em equipamentos, a indústria alimentícia tem utilizado aditivos visando impedir alterações, manter, conferir ou intensificar seu aroma, cor e sabor e modificar ou manter seu estado físico geral (FIB, 2015). Dentre os aditivos, a classe que apresenta maior representatividade no mercado e o maior número de substâncias é a dos aromas. Globalmente, é conhecido um grande número de ingredientes aromatizantes (ABIFRA, 2010).

2.2 Produção de aromas e extratos

Os aditivos são substâncias que quando adicionadas aos alimentos tem o poder de preservar e também melhorar alguns aspectos do produto ou alimento. Na indústria de alimentos e bebidas, aditivo alimentar é qualquer ingrediente adicionado

intencionalmente sem o propósito de incrementar o valor nutritivo desses produtos e os aromas se enquadram nessa classificação (RODRIGUES *et al.*, 2007). No Quadro 1 estão apresentados alguns setores da indústria de alimentos e as respectivas aplicações dos aromas.

Quadro 1. Aplicações de aromas na Indústria de alimentos.

Segmento	Aplicações
Bebidas	Refrescos, refrigerantes, pós para refrescos e bebidas alcoólicas, chás
Laticínios	Leite, iogurtes líquidos, <i>flans</i> , pudins, queijos
Confeitaria	Doces, balas, bolos, biscoitos, goma de mascar, geléias
Culinária	Sopas, misturas para sopas, caldos, <i>snacks</i> , doces e salgados
Carnes	Embutidos em geral, produtos processados

Fonte: Adaptado de FIB (2015).

Com o desenvolvimento tecnológico na área de alimentos, os aromas assumiram a função de melhorar a qualidade sensorial dos alimentos. Grande parte do sabor de um alimento é diretamente influenciado pelo seu aroma. Em meio a uma grande quantidade de opções e novos alimentos surgindo no mercado, são as características diferenciais que garantirão a aceitação do produto pelo consumidor (FIB, 2015). Segundo Brasil (2007), os aromas são substâncias ou misturas de substâncias com propriedades odoríferas e ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e ou sabor dos alimentos e são classificados em naturais, sintéticos, misturas de aromatizantes, aromatizantes de reação/transformação e aromatizantes de fumaça.

Os aromatizantes naturais são obtidos exclusivamente por métodos físicos, microbiológicos ou enzimáticos, a partir de matérias-primas aromatizantes naturais, de origem animal ou vegetal aceitáveis para consumo humano, que contenham substâncias odoríferas e ou sápidas, seja em seu estado natural ou após um tratamento adequado, como: torrefação, cocção, fermentação, enriquecimento, tratamento enzimático ou outros. Incluem nessa classe os óleos essenciais, extratos, bálsamos, entre outros. Os aromatizantes sintéticos são os compostos quimicamente definidos obtidos por processos químicos e compreendem os aromatizantes idênticos aos naturais e os artificiais (BRASIL, 2007).

Dentre os aromas naturais, os extratos são preparações concentradas de diversas consistências possíveis obtidas a partir de matérias-primas vegetais secas, que passaram ou não por tratamento prévio (inativação enzimática, moagem, etc.) e preparadas por processos envolvendo um solvente. Isso implica basicamente em duas etapas no processo de fabricação: a separação dos compostos específicos de um meio complexo (a droga, ou parte da planta utilizada, como raiz, caule, folha) com a utilização de um solvente; e a concentração, por eliminação mais ou menos completa dos solventes.

Os extratos vegetais podem ser obtidos a partir das combinações usuais de processos de extração, tais como, líquido-sólido, sólido-líquido, gás-líquido, vapor-líquido e sólido-gás (GOMIDE, 1998). No Quadro 2 são apresentados os principais processos de extração de aromas vegetais e suas características.

Quadro 2. Principais características dos tipos de extrações a frio e a quente.

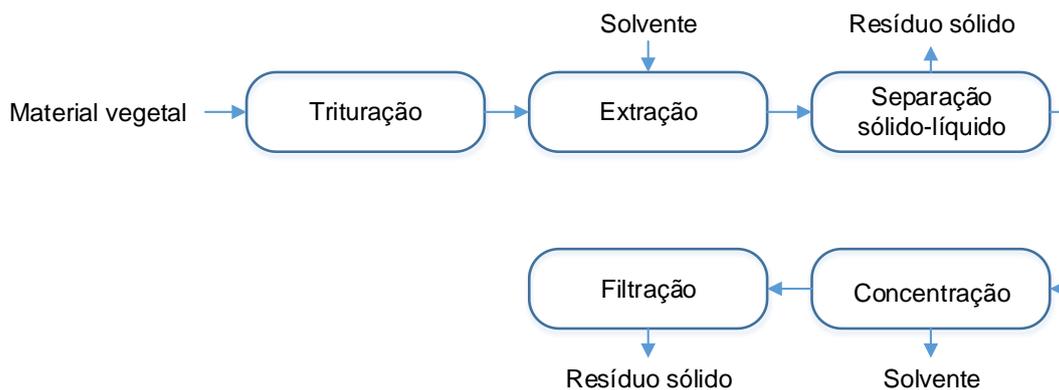
Extração à frio	
Turbolização	Maceração
A extração ocorre junto com a redução do tamanho das partículas do vegetal. Altas forças de cisalhamento causam a rápida dissolução das substâncias presentes no líquido extrator. O tempo de extração é da ordem de minutos com quase esgotamento do extrato.	Realizada em recipiente fechado, sob aquecimento, por longos períodos (horas ou dias), sob agitação e sem renovação de líquido extrator. O vegetal não sofre esgotamento, devido à saturação do líquido extrator ou equilíbrio difusional entre o meio extrator e o interior da célula.
Percolação	
É uma extração exaustiva das substâncias ativas. O material vegetal moído é colocado em um recipiente cônico ou um cilindro (percolador), de vidro ou de metal, através do qual é feito passar o líquido extrator. O produto obtido denomina-se percolado.	
Extração à quente em sistemas abertos e fechados	
Infusão	Decocção
A extração ocorre pela permanência do material vegetal em água fervente, num recipiente fechado. É aplicável a partes vegetais de estrutura mole, que devem ser cortadas ou trituradas, conforme sua natureza, para que possam ser mais facilmente penetradas e extraídas pela água.	O material vegetal é colocado em contato com um solvente (normalmente água) em ebulição. É uma técnica mais restrita, pois muitas substâncias ativas são alternadas pelo aquecimento prolongado e costuma ser empregada em materiais vegetais duros e lenhosos.
Extração sob refluxo	Extração em aparelho de Soxhlet
O material vegetal é submetido à extração com um solvente em ebulição, num aparelho dotado de um recipiente, no qual serão colocados o material vegetal e o solvente, acoplado a um condensador, de forma que o solvente evaporado durante o processo seja recuperado e retorne ao conjunto.	É utilizada para extrair sólidos com solventes voláteis, exigindo o emprego do aparelho de Soxhlet. Em cada ciclo da operação, o material vegetal entra em contato com o solvente renovado, assim, o processamento possibilita uma extração altamente eficiente.

Fonte: Adaptado de Araújo Júnior (2011).

Outros processos mais sofisticados permitem obter extratos qualitativamente superiores. Entre eles pode-se mencionar a ESAM (Extração por Solvente Assistida por Microondas), a extração com CO₂ Supercrítico, o VMHD (Vacuum Microwave Hydro Distillation), e a extração biotecnológica (fermentação e bioconversão) (ADITIVOS e INGREDIENTES, 2012).

Após o processo de extração com solvente, ocorrem as etapas de separação do material vegetal (resíduo sólido) do líquido (solvente mais extrato vegetal), seguido de concentração deste líquido por evaporação para remoção do solvente e filtração para remoção de material sólido residual, conforme demonstradas no fluxograma representativo das etapas do processo de produção de extrato vegetal da Figura 1.

Figura 1. Fluxograma simplificado e representativo do processo de produção de extrato vegetal.



Fonte: Primária, adaptado da empresa de aromas em estudo (2017).

A seguir serão apresentadas informações sobre os dois tipos de matérias-primas vegetais, carvalho e erva-mate, utilizadas para produção de aromas, que são muito empregados pelas indústrias de alimentos e bebidas, e cujos resíduos do processo de extração foram avaliados neste estudo para uso como biomassa combustível.

2.2.1 Carvalho

De acordo com Carvalho *et al.* (2007), “Quercus” era a designação latina usada pelos romanos para os carvalhos. O adjetivo querquosa era utilizado para se referirem a um local com muitos carvalhos. O termo “carvalho” tem origem

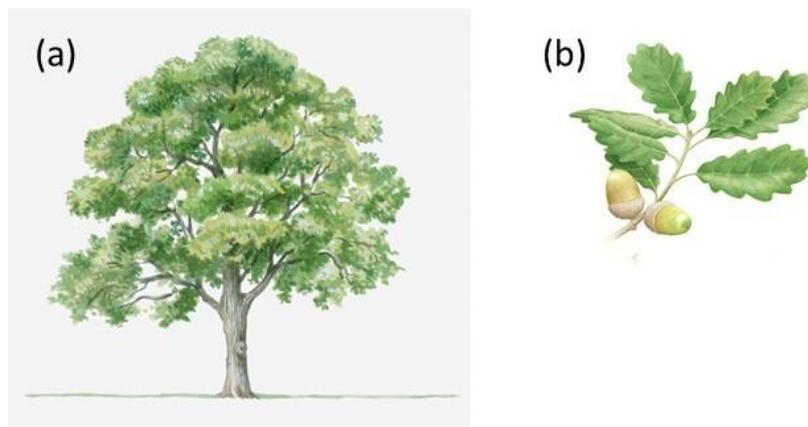
luso-céltica, a partir de “carbálion” e é a designação comum das cerca de mais de seiscentas espécies de árvores do genero *Quercus* da família *Fagaceae*.

O género é nativo do hemisfério norte e inclui tanto espécies caducifólias, que perdem as folhas no outono para evitar transpiração no inverno, como perenes, que mantem as folhas sempre verdes e que se estendem desde latitudes altas até à Ásia tropical e a América do Norte. Em geral, as espécies caducifólias distribuem-se mais para o norte e as de folhas persistentes para o sul. Na América do Norte, entre os maiores produtores estão os EUA e o Canadá e na Europa destacam-se Portugal, Rússia, Hungria, Eslovênia e França.

O carvalho é uma árvore com grandes dimensões, atingindo cerca de 25 a 30 metros de altura. A sua copa é de forma arredondada e um pouco alongada. O tronco tem uma cor acinzentada-escura. Possui uma grande capacidade regenerativa formando grandes manchas de árvores. As folhas inicialmente possuem um tom acinzentado e depois mudam para uma cor verde acinzentada. O fruto que nela regenera é uma bolota com uma forma arredondada e pode ser agrupado ou de forma isolada (CARVALHO, 1997).

Na Figura 2 pode ser visualizada uma imagem representativa da árvore carvalho e o detalhe do fruto.

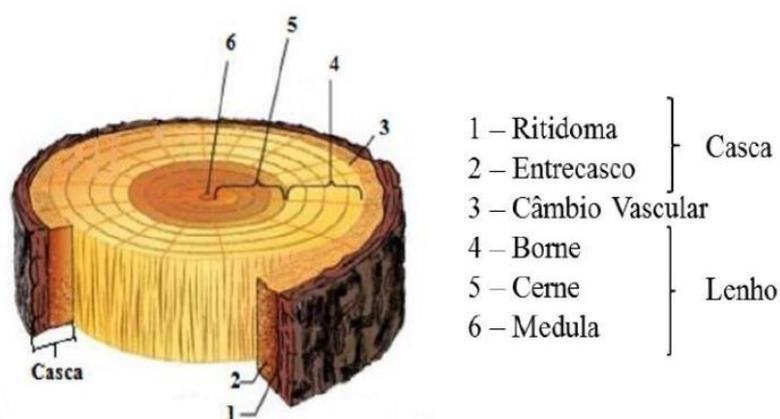
Figura 2. (a) Árvore carvalho e (b) detalhe do fruto.



Fonte: Artwork by Dorling Kindersley (2017).

A transformação da árvore em matéria-prima é feita através da extração do tronco da árvore. Na Figura 3 está representada a constituição do tronco em corte da árvore carvalho.

Figura 3. Constituição do tronco em corte do carvalho



Fonte: Coutinho (1999).

O carvalho produz uma madeira nobre, de grande qualidade, muito valorizada pela sua beleza, boas propriedades mecânicas e durabilidade natural, podendo ter variadas aplicações. Este tipo de madeira destina-se diversos usos como lenha e carvão vegetal, devido ao alto poder calorífico; e em aplicações de maior valor agregado, como em construção, carpintaria, marcenaria; tanoaria e na extração de aromas naturais para alimentos, bebidas, perfumes, etc. (BORGES, 2013).

A composição química da madeira carvalho apresenta diferenças pouco relevantes entre as diferentes espécies. Os constituintes principais são Carbono (49,5%), Oxigênio (43%) Hidrogênio (6%), Nitrogênio (1%) e Enxofre (0,5%). Podem ser encontrados ainda cálcio, potássio e magnésio, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira, porém em pequenas quantidades (SILVA, 2011).

Os compostos aromáticos provenientes da madeira carvalho são resultados, em sua maioria, da degradação da hemicelulose, celulose e lignina. Esses compostos por sua vez podem ser extraídos por processos de extração de aromas (WYLER, 2013). O processo mais comum de extração do aroma de carvalho é o de percolação hidro-etanólica (PALACIOS, 1982). Na Tabela 2 está apresentada uma análise de compostos de sabor derivados de carvalho. Os aromas podem ainda ser divididos em aromas naturais do carvalho e aromas advindos da etapa de tostagem. Nos aromas naturais do carvalho, destacam-se as lactonas, vanilina e eugenol. Dentre os aromas desenvolvidos na tostagem, destacam-se o guaiacol e o furfural. Outros fenóis voláteis como aldeídos e

terpenos, também são formados e contribuem para a complexidade e nuances dos aromas da tostagem (CANAS, 2000).

Tabela 2. Análise de compostos de sabor derivados de carvalho.

Hemicelulose	5-Hidroximetil-furfural (HMF)	
	Furfural	Glucose
	Ácido acético	Arabinose
	Xilose	Rhamnose
Lignina	Vanilina	Ácido vanílico
	Siringaldeído	Sinapaldeído
	Coniferaldeído	Vanilina
Queima da lignina	Fenol	p-cresol
	Guaicol	Eugenol
Taninos	Vescalagina	
	Castalagina	Ácido gálico
	Ácido elágico	
Lipídeos	Cis-oak-lactona	Trans-oak-lactona
Outros	Scopoletina	

Fonte: Wyler (2013).

2.2.3 Erva-mate

Erva-mate, congonha ou simplesmente mate são nomes populares da planta *Ilex paraguariensis* St. Hill, pertencente à família *Aquifoleaceae*. O nome científico foi definido pelo naturalista francês Auguste de Saint-Hilaire, que utilizou como base, exemplares da planta coletados em Curitiba, durante suas viagens pelo sul do Brasil em 1820 (KOOP, 2014; MAZUCHOWSKI, 1991). Na Figura 4 está apresentada uma ilustração da planta erva-mate.

Figura 4. Ilustração planta da erva-mate (*Ilex Paraguariensis* St. Hill) destaque a flor e o fruto.



Fonte: MILAN *et al.* (2017).

A erva-mate se caracteriza por ser uma espécie arbórea que pode atingir aproximadamente 15 metros de altura, porém, para o cultivo são podadas e geralmente não ultrapassam 7 metros de altura para facilitar a coleta das folhas. O caule é um tronco de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 centímetros de diâmetro, podendo chegar aos 50 centímetros. As folhas apresentam-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice, com bordas providas de pequenos dentes, visíveis principalmente da metade do limbo para a extremidade (KOOP, 2014; MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE e FLOSS, 1999).

A erva-mate é uma planta nativa da região subtropical da América do Sul, estando presente no sul do Brasil, norte da Argentina, Paraguai e Uruguai (BASTOS *et al.*, 2007). No Brasil, ela se distribui nos Estados do Mato Grosso do Sul, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (REISSMANN *et al.*, 1999). A erva-mate além de ser largamente consumida na América do Sul, também tem ganhado uma rápida introdução no mercado mundial (HECK e MEJIA, 2007).

O Brasil hoje produz cerca de 860 mil toneladas de erva-mate verde, sendo que Argentina (690 mil toneladas) e Paraguai (85 mil toneladas) também cultivam a planta. Aproximadamente, 80% da produção brasileira de erva-mate destinam-se ao mercado interno, sendo que 96% são consumidas como chimarrão e 4% na forma de chás e outros usos. Por tratar de uma planta cuja

composição química possui compostos de interesse e propriedades benéficas ao organismo, é possível vislumbrar muitas aplicações que podem vir a ampliar o mercado para a erva-mate e também a aumentar o valor agregado do produto (EMBRAPA, 2017).

A composição química da erva-mate pode variar em função de diversos fatores, como o tipo de cultivo, clima, condições agrônômicas, idade da planta, metodologia de análise e processamento industrial (GNOATTO *et al.*, 2007; DA CROCE, 2002), que envolve diferentes etapas que podem modificar sua composição qualitativa e quantitativa e, conseqüentemente, a atividade dos compostos bioativos.

Estudos demonstram que, em relação aos seus constituintes, a erva-mate apresenta composição química complexa, destacando-se compostos como as metilxantinas, saponinas, taninos, vitaminas, componentes minerais, substâncias aromáticas, ácidos graxos, terpenos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, entre outros (ZAMPIER, 2001; CANSIAN, 2003). Os processos de extração dos aromas da erva-mate mais empregados são os de infusão, percolação com solvente, geralmente água, e por hidrodestilação (VALDUGA *et al.*, 2003; MACHADO *et al.*, 2007).

Atualmente, devido aos constituintes químicos das folhas, a erva-mate pode ser empregada em inúmeras aplicações industriais, como produtos de higiene, cosméticos, produtos para tratamento ambiental e em diversos medicamentos. Destaca-se também, sua aplicação como alimento sob a forma de bebidas como o chimarrão, tererê, refrigerantes, chá mate tostado, verde e/ou solúvel (MACCARI e SANTOS, 2000; EMBRAPA, 2017).

2.2.4 Resíduos da indústria de aromas e extratos vegetais

Dentre os principais resíduos gerados no processo pelas indústrias de aromas e extratos vegetais estão os efluentes líquidos (com características biológicas e químicas) oriundos da limpeza dos equipamentos, água condensada do vapor usado no aquecimento de equipamentos, efluente sanitário gerado pelos funcionários, entre outros; e os resíduos sólidos (material vegetal) provenientes das etapas de separação sólido-líquido, após extração dos aromas. Cada um destes resíduos tem uma forma diferente de tratamento e são

necessários atenção e cuidado profissional especializado, pois possuem substâncias poluentes que podem prejudicar o meio ambiente. Os resíduos sólidos de carvalho e erva-mate, por exemplo, estão misturados com certa quantidade do solvente usado em sua extração, como etanol e água, respectivamente (PALM *et al.*, 2017). Geralmente, na indústria de aromas e extratos, os efluentes líquidos são tratados em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e os resíduos sólidos são destinados a aterros industriais ou são empregados em compostagem, como é o caso dos resíduos de erva-mate e carvalho avaliados neste estudo. Porém, neste caso, apenas uma parte dos resíduos gerados é aproveitada.

Um dos grandes desafios das indústrias de aromas e extratos vegetais, assim como de outros setores, é a minimização de resíduos gerados no processo produtivo. Essa postura tem se mostrado bastante eficiente para combater o aumento da degradação do meio ambiente, além de atender às legislações, reduzir gastos e melhorar a imagem pública da empresa. Porém, uma das grandes dificuldades encontradas provém de que o resíduo é lixo, resto de um processo produtivo, e não matéria-prima e energia em potencial para outro tipo de processo (MATOS e SCHALCH, 2000; PAWLOWSKY, 2002).

A minimização dos resíduos sólidos consiste numa estratégia importante no processo de gerenciamento de resíduos de uma empresa, uma vez que se baseia na adoção de técnicas que possibilitam a redução do seu volume e/ou toxicidade. Essas técnicas são vantajosas economicamente, pois oferecem possibilidade de redução dos custos de destinação, além de gerar receitas a partir da comercialização dos produtos decorrentes do tratamento e/ou separação dos resíduos.

As projeções de crescimento populacional e aumento no padrão de consumo de alimentos e bebidas, sobretudo nos países em desenvolvimento, exigem cada vez mais a aplicação de práticas sociais e ambientais na produção de alimentos e bebidas. Por isso, o Brasil, como grande produtor e fornecedor global de alimentos, deve ter um papel central na definição dos rumos do desenvolvimento sustentável. Segundo a Confederação Nacional da Indústria - CNI (2012), a indústria de alimentos e bebidas é o destino de 57% da produção agrícola do país.

2.3 Biomassa: produção e disponibilidade no Brasil

A biomassa pode ser definida como qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica, e de acordo com a sua origem, pode ser: florestal (madeira, principalmente), agrícola (soja, arroz e cana-de-açúcar, entre outras) e rejeitos urbanos e industriais (sólidos ou líquidos) (MAIA, 2013; ANEEL, 2015).

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2015), a biomassa é uma das fontes para produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. É considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis, tanto no mercado internacional quanto no interno. A partir dela, é possível obter energia elétrica e biocombustíveis, como o biodiesel e o etanol, cujo consumo é crescente em substituição a derivados de petróleo como o óleo diesel e a gasolina.

Os maiores fornecedores potenciais de biomassa a partir de resíduos agrícolas e agroindustriais para fins energéticos são os países com agroindústria ativa e grandes dimensões de terras cultivadas ou cultiváveis. Assim, a melhor região do planeta para a produção de biomassa é a faixa tropical e subtropical, entre o Trópico de Câncer e o Trópico de Capricórnio, embora, Estados Unidos e União Européia, ambos no hemisfério norte, são produtores de etanol, principalmente, a partir de milho e beterraba, respectivamente (ANEEL, 2015).

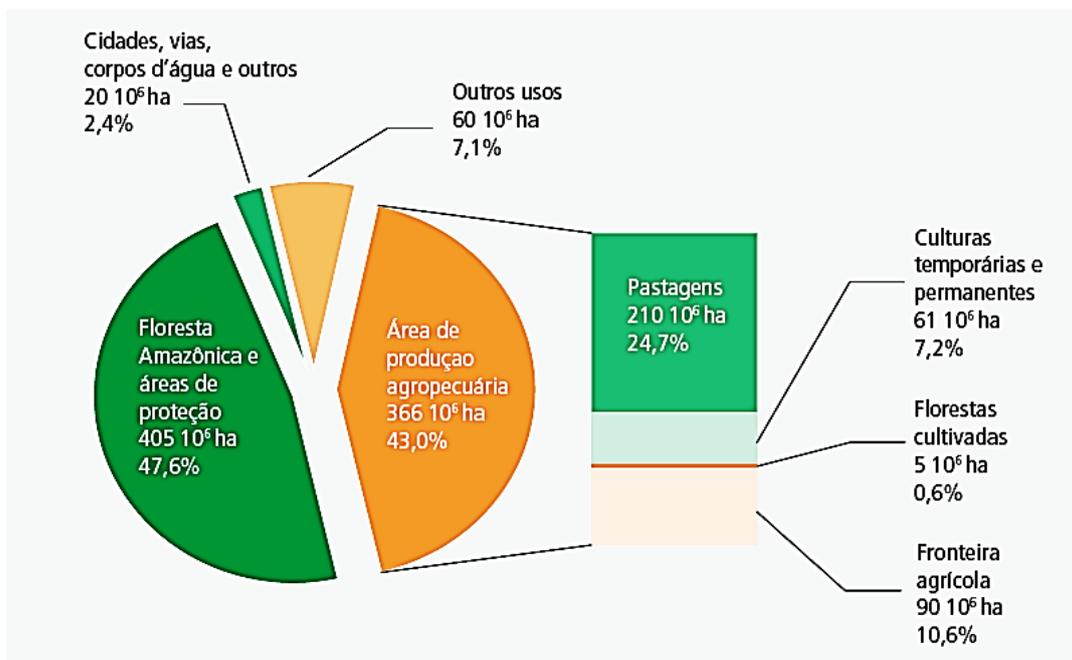
O Brasil é um país que reúne inúmeras vantagens comparativas que o tornam capaz de atuar como líder no mercado mundial de produtos agrícolas, agroindustriais e de silviculturas, em particular aqueles dedicados ao uso como biomassa combustível na produção de energia como, por exemplo, casca de arroz, bagaço e palha de cana-de-açúcar, licor negro e serragem de madeira. Destacam-se as áreas disponíveis para a agricultura com impactos ambientais circunscritos aos socialmente aceitos, a possibilidade de múltiplos cultivos ao longo de um único ano, a intensa radiação solar recebida, além da diversidade de clima, exuberância de biodiversidade e a existência de desenvolvimento científico e tecnológico agrícola específico da zona tropical, associado a uma agroindústria sólida e produtiva (MME, 2016).

Devido às suas dimensões continentais, o Brasil possui uma elevada diversidade de classes de solos e de tipos climáticos que resultam em uma

grande variação no potencial produtivo de suas terras. Esta diversidade, aliada as limitações de uso da terra, como as regiões sensíveis da Floresta Amazônica e outras reservas e áreas de proteção, como o Pantanal, a Mata Atlântica e a declividade do solo, cria a necessidade de sobrepor tais informações georreferenciadas e determinar as regiões que apresentam diferentes potenciais de produtividade e uso para as atividades agropecuárias desenvolvidas no país. Na Figura 5 pode ser verificada a distribuição percentual das áreas ocupadas para produção agropecuária, pela Floresta Amazônica e áreas de proteção, entre outras ocupações do solo no Brasil, em 2005 (SPA/EMBRAPA, 2006).

De acordo com o Banco de Informações de Geração da ANEEL (2015), no Brasil, em 2007, a biomassa apresentou participação de 31,1% na matriz energética e foi a segunda principal fonte de energia, superada apenas por petróleo e derivados. Em 2008, existiam 302 termelétricas movidas à biomassa no país, que correspondiam a um total de 5,7 mil MW (Megawatts) instalados. Do total de usinas relacionadas, 13 eram abastecidas por licor negro (resíduo da celulose) com potência total de 944 MW; 27 por madeira (232 MW); três por biogás (45 MW); quatro por casca de arroz (21 MW) e 252 por bagaço de cana (4 mil MW).

Figura 5. Ocupação do solo e distribuição por área no Brasil em 2005.



Fonte: SPA/EMBRAPA (2006).

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de cogeração (pela qual é possível obter energia térmica e elétrica) dos setores industriais e de serviços. Na Tabela 3 está apresentado o resultado da estimativa do conteúdo energético primário a partir da oferta de resíduos (agrícola, agroindustrial e da silvicultura) para uso como biomassa e fonte de energia primária como combustível na geração de energia elétrica, no Brasil em 2005, 2010 e 2015 e nas projeções para os anos 2020 e 2030.

A biomassa foi o primeiro vetor energético empregado pela humanidade, e ainda continua sendo uma importante fonte energética. Na projeção apresentada na Tabela 3, verifica-se que houve um aumento significativo na oferta de biomassa de 2005 a 2015, que refletiu positivamente no Leilão de Energia de Fontes Alternativas 2015 realizado pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica), que em 27 de abril do mesmo ano contratou energia de 8 usinas geradoras à biomassa.

Tabela 3. Estimativa do conteúdo energético primário agrícola, agroindustrial e da silvicultura da biomassa por resíduo, no Brasil (valores em 10^6 GJ/ano).

	2005	2010	2015	2020	2030
Total	9207	12329	15061	17857	23468
Resíduos agrícolas	7690	10201	12387	14576	19281
Soja	2704	3660	4408	5235	7036
Milho	3109	4442	5379	6389	8586
Arroz palha	910	938	999	1050	1103
Cana-de-açúcar (palha)	966	1161	1602	1902	2556
Resíduos agroindustriais	1275	1545	2069	2457	3289
Cana-de-açúcar (bagaço)	990	1190	1641	1949	2619
Arroz (casca)	38	39	42	44	46
Lixívia ¹	168	216	263	317	426
Madeira ²	78	100	123	147	198
Florestas energéticas	243	282	605	825	897
Madeira excedente ³	243	582	605	825	897

Notas: (1) Licor Negro com concentração entre 75 e 80 % de sólidos secos. (2) Resíduos de madeira da indústria de celulose: lenha, resíduos de madeira e cascas de árvore. (3) Representa a diferença entre a quantificação teórica da produção potencial nas áreas ocupadas pela silvicultura e o consumo de madeira em tora para uso industrial oriundo de florestas plantadas.

Fonte: MME (2016).

Notoriamente, de 2015 a 2030, segundo a estimativa, haverá maior disponibilidade desse conteúdo energético. Ainda que o custo por MW/h de uma usina a biomassa seja 15% mais caro quando comparado a uma eólica, por exemplo, ela se torna interessante pela biodisponibilidade local (EPE, 2016).

Dentre os “Objetivos do Milênio” estabelecidos pela ONU no ano 2000, um deles está relacionado diretamente com o uso energético da biomassa: assegurar o desenvolvimento sustentável. A questão da sustentabilidade da biomassa é, então, de especial importância nos países em desenvolvimento. Em muitos países, a biomassa tradicional é a fonte de energia mais utilizada para cocção e aquecimento de ambientes, principalmente por questões econômicas, porém da maneira como é utilizada causa impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. Existem, entretanto oportunidades para o desenvolvimento e utilização de biomassa moderna, com benefícios em termos de qualidade dos serviços de energia e impactos na saúde humana e no meio ambiente (KAREKEZI *et al.*, 2005). Constata-se, assim, que as energias renováveis e o desenvolvimento sustentável têm sido temas recorrentes e uma preocupação internacional.

2.3.1 Resíduos como biomassa combustível

O modo mais fácil e simples de utilizar o poder calorífico de resíduos de biomassa (florestais, agrícolas e agroindustriais) é a combustão direta. Esta prática apresenta algumas desvantagens, pois os resíduos vegetais possuem normalmente baixa densidade e muitos deles se encontram em forma de pó, provocando emissão de particulados, tornando difícil e caro o manuseio, o transporte, o armazenamento e seu uso como combustível (PRÁ, 2016).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) desenvolve estudos inéditos e de referência internacional para a produção de biocombustível sólido, os chamados briquetes, material utilizado como substituto da lenha em fornos de restaurantes e caldeiras industriais. De acordo com a Embrapa, são produzidos briquetes pela compactação de materiais como casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, serragem e casca de amendoim e palha da carnaúba (EMBRAPA, 2017).

Durante muitos anos, os produtores de arroz não sabiam o que fazer com as palhas e cascas de arroz e acabavam queimando sem controle esse material, causando impactos no meio ambiente e desperdiçando energia. Nos últimos anos, essa palha tem sido usada para gerar energia em usinas no sul do país sendo adicionada ao carvão. Devido à sua rápida combustão e ao grande poder calorífico, a casca de arroz também se tornou uma ótima opção de combustível para as indústrias de cerâmicas. Pelo fato do arroz ser cultivado em várias partes do Brasil, a disponibilidade desse material para geração de biomassa é bastante alta (MAIA 2013).

De acordo com Esteves (2014), num estudo feito sobre utilização de casca de coco verde, o Brasil possui mais de 273 mil hectares cultivados com coqueiros. As cascas, comumente jogadas no lixo, podem passar por trituradores e se transformar em briquetes para substituir a lenha no processo de combustão. No Nordeste, são encontrados os maiores produtores da fruta e a casca do coco possui muitas vantagens, entre elas o alto poder calorífico para geração de energia.

Pesquisas envolvendo resíduos de origem vegetal como os da bananicultura e rizicultura, por exemplo, avaliaram a potencialidade destes como biomassa combustível para geração de energia. Maia (2013) avaliou o aproveitamento de resíduos bananicultura (folha e pseudocaule) e da rizicultura (casca de arroz) na produção de briquetes em prensa hidráulica com pressão de compactação de 18 MPa. Os briquetes apresentaram densidade final variando de 900 a 1000 kg/m³. Maiores resistência à compressão e poder calorífico superior foram observados para os briquetes de casca de arroz, no entanto, apresentaram maior teor de cinza residual e menor liberação de energia durante a combustão. Devido ao alto teor de umidade, houve consumo de energia para prensar e secar o pseudocaule antes da sua briquetagem, porém o briquete do resíduo seco apresentou potencialidade energética semelhante aos demais resíduos. Os briquetes de folhas de bananeira secas apresentaram as melhores características térmicas e físicas, com destaque para o PCS de 17,7 MJ/kg e densidade energética de 17.523 MJ/m³, além de melhor combustibilidade.

Prá (2016) avaliou o aproveitamento de folhas secas de bananeira para produção de briquetes. As propriedades viscoelásticas das folhas sob diferentes temperaturas (30 e 120 °C) e pressões de compactação (20, 40 e 60 MPa) foram avaliadas empregando um dispositivo de compactação acoplado a uma máquina

universal de ensaios mecânicos. Também, foram produzidos briquetes das folhas trituradas com duas faixas de tamanho médio de partículas em extrusora briquetadeira com matriz aquecida com diferentes ângulos. Porém, houve problemas na compactação e alguns briquetes formados na extrusora briquetadeira apresentaram baixa resistência mecânica com produção descontinuada. Em função disto, foi realizada a torrefação da biomassa em diferentes temperaturas (220, 250 e 280 °C) e avaliadas suas características químicas e térmicas e propriedades viscoelásticas. Ficou evidenciado que a torrefação melhorou as propriedades químicas, térmicas e viscoelásticas das folhas. O resíduo torreficado a 220 °C apresentou as melhores propriedades para o processo de compactação, além de um ganho médio de densidade energética de 23,6% e houve aumento de 25,8% no poder calorífico superior das folhas torreficadas, ficando em torno de 19,0 e 20,7 MJ/kg.

2.3.2 Compactação de biomassa

A necessidade de recuperar finos de carvão oriundos do processo de beneficiamento de minérios fez com que surgisse a técnica de aglomeração denominada briquetagem. Em 1848, Easby desenvolveu um processo que possibilitava a formação de aglomerados sólidos de tamanho e forma variados, a partir de frações finas de qualquer tipo de carvão, por meio da pressão exercida sobre esse material (CARVALHO e BRINCK, 2004).

A briquetagem é um processo mecânico no qual se aplica pressão em uma biomassa dispersa em partículas, visando compactá-la em sólidos com geometria definida. Alguns métodos aplicam também aquecimento na matriz de compactação para um melhor adensamento (KALIYAN e MOREY, 2009).

A transformação da biomassa em briquete é feita pelo aumento de sua massa específica aparente, alcançando, em alguns casos, um valor superior de 5 a 10 vezes ao material de origem ao se levar em consideração o poder calorífico obtido após o processo (ESTEVES, 2014). A briquetagem proporciona uma redução na emissão de partículas e melhoria das condições de armazenamento, transporte e alimentação de fornos. Atualmente, existem alguns equipamentos para a briquetagem, entre os mais utilizados são as de extrusão, muito similares às extrusoras utilizadas na indústria de polímeros, e a briquetadeira de pistão, na qual a biomassa é comprimida numa matriz pelo

pistão mecânico ou hidráulico. Na Figura 6 são mostrados exemplos de briquetes produzidos por extrusão (com furo central) e compactação por pistão.

Figura 6. Briquetes produzidos por (a) extrusão e (b) por compactação por pistão.



Fonte: Lippel (2017).

Em geral, o diâmetro dos briquetes para queima em caldeiras, fornos e lareiras varia de 70 mm a 100 mm de diâmetro e comprimento variando de 250 mm a 400 mm. Outras dimensões com diâmetros de 28 mm a 65 mm são usadas em estufa, fogão de alimentação automática, grelha e churrasqueira, (KOMAREK, 2010).

Ao analisar a produção de briquetes para geração de energia, os principais e mais importantes aspectos que devem ser levados em consideração são a disponibilidade dos resíduos, a logística do transporte, suas propriedades químicas e térmicas e o consumo dessa fonte de energia alternativa. A expansão do setor depende basicamente de três fatores: disponibilidade de resíduos, tanto em quantidade como em concentração; usinas bem organizadas e dispo de processos de qualidade; e mercado consumidor para os briquetes (FELFLI *et al.*, 2011).

2.3.3 Fatores que influenciam a compactação de resíduos de biomassa e a qualidade dos briquetes

Existe um grande número de variáveis que afetam a produção e a qualidade dos briquetes a partir de biomassa. Algumas variáveis são referentes à matéria-prima utilizada, como tamanho das partículas, teor de umidade,

materiais voláteis e densidade, e outras referentes ao processo de briquetagem, como temperatura e pressão de compactação (OBERNBERGER e THEK, 2004).

2.3.3.1 Tamanho das partículas

O tamanho e a forma das partículas são de significativa importância para a compactação, pois influenciam na resistência dos briquetes. Resíduos com partículas inferiores a 10 mm podem ser aplicados diretamente no processo de briquetagem. Entretanto, os que apresentam dimensões maiores precisam passar por um processo de redução de tamanho de modo a facilitar a compactação. Quanto menor o tamanho, melhor será a compactação, pois partículas com dimensões pequenas são interessantes pelo fato de abranger uma área maior de superfície e, conseqüentemente, promover uma melhor interação entre elas (GONÇALVES, 2010; GENTIL, 2008; MORAIS; 2007).

Cruz (2008) produziu briquetes a partir da adição de finos de carvão vegetal de paricá (*Schizolobium amazonicum*) aos finos de *Eucalyptus sp.* com diferentes proporções de aglutinantes de amido de milho e silicato de sódio, e para tal utilizou resíduos com duas granulometrias, 35 e 60 Mesh. Segundo o autor, com a mesma proporção de aglutinantes, os maiores percentuais de materiais voláteis desprendidos dos briquetes foram observados naqueles produzidos na granulometria de 60 mesh, ou seja, no resíduo mais fino.

Prá (2016), avaliando as propriedades viscoelásticas das folhas de bananeira torrificadas, compactou dois grupos de biomassas, um com granulometria menor que 1,70 mm e outro com granulometria maior que 3,50 mm. Na compactação foi empregada uma extrusora com matriz aquecida, com ângulo de entrada de 8°. O autor verificou que a biomassa com tamanhos de partículas menores resultou em briquetes de melhor qualidade, como ausência de rachaduras, com melhor resistência mecânica e maior uniformidade.

2.3.3.2 Teor de umidade

Os tipos de umidade existentes em materiais lignocelulósicos, como a madeira, são frequentemente classificados da seguinte forma: água livre ou capilar, localizada nos lumes celulares e nos espaços intercelulares; e água

higroscópica ou de impregnação, que se encontra adsorvida pelas paredes celulares (KOLLMANN *et al.*, 1968). Para que haja uma aglomeração das partículas de biomassa no processo de compactação é imprescindível que a umidade esteja numa faixa entre 8 e 15% (QUIRINO, 2012; SALDARRIAGA, 2015). O excesso de umidade pode provocar explosões, devido à formação de vapor na briquetagem. No entanto, resíduos muito secos dificultam o processo de aglomeração das partículas, formando briquetes quebradiços e com baixa estabilidade dimensional. Segundo Rodrigues (2010), briquetes que apresentam teor de umidade acima de 15% podem ter sua eficiência de queima comprometida, pois parte da energia do processo de combustão será usada para a remoção de água da amostra, diminuindo o rendimento energético global.

2.3.3.3 Materiais voláteis

De acordo com De Sena (2005), para um bom rendimento térmico na combustão, o combustível deve possuir uma elevada quantidade de materiais voláteis. Em biomassas vegetais, os materiais voláteis são constituídos pelas frações lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina) e carbono. Em temperaturas acima de 300 °C, ocorre degradação térmica desses materiais, os quais são convertidos em produtos voláteis, como gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄) e gases condensáveis à temperatura ambiente (compostos orgânicos e água) (DI BLASI, 1993; PRINS *et al.*, 2006; ALMEIDA *et al.*, 2010). Quanto maior os teores de materiais voláteis na biomassa maior será sua reatividade e, conseqüentemente, maior a facilidade de ignição no processo de combustão para geração de energia.

2.3.3.4 Frações lignocelulósicas

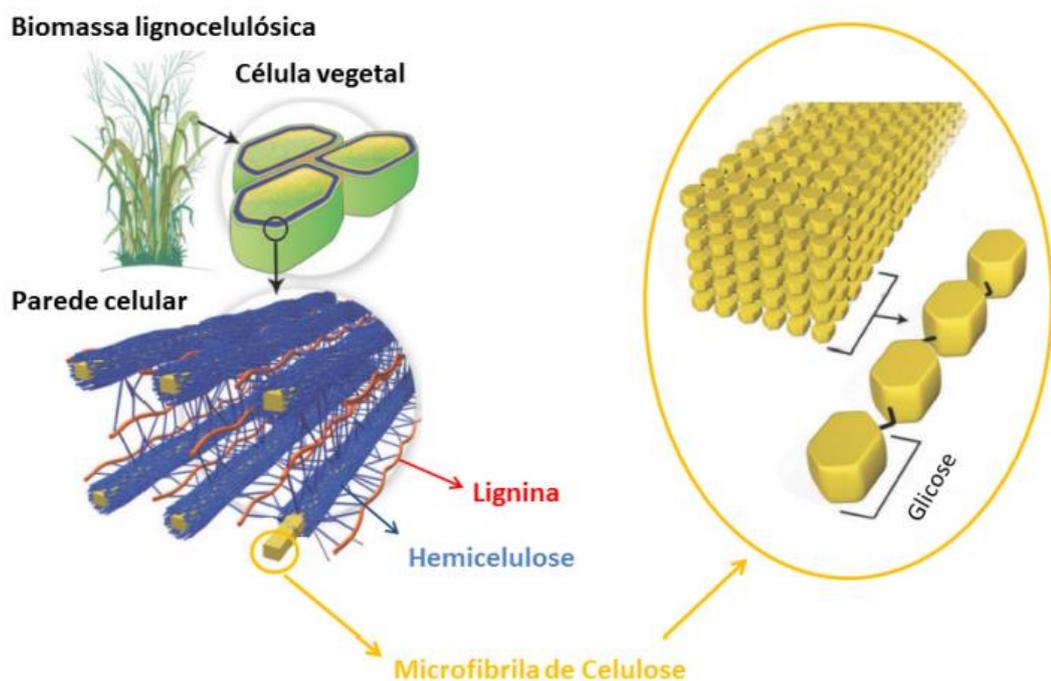
Ao analisar os componentes de biomassas de origem vegetal, os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular são celulose, hemicelulose e lignina.

As proporções e composição química da lignina e hemicelulose diferem em plantas coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira (KLOCK, 2005).

A composição da biomassa lignocelulósica pode variar conforme a espécie vegetal, idade, fase de crescimento entre outras condições (ALVES, 2011; SERAPIGLIA *et al.*, 2015). Segundo Geng *et al.* (2012), biomassa lenhosa (culturas florestais ou podas de árvores frutíferas) apresenta uma estrutura física maior, mais forte e mais densa e com maiores teores de hemicelulose ocasionando menor compactação do que biomassa não lenhosa (palha, capim ou talos), devido as suas propriedades físicas e composições químicas. Componentes minoritários de baixo peso molecular, como extrativos e substâncias minerais, também estão presentes e suas quantidades dependem do tipo de biomassa vegetal.

Na Figura 7 é apresentado um esquema da estrutura de materiais lignocelulósicos

Figura 7. Esquema ilustrativo da estrutura dos materiais lignocelulósicos.



Fonte: Adaptado de Santos (2012).

Segundo Stamm (1964) e Rowell *et al.* (2005), o termo hemicelulose é definido como a substância matriz presente entre as microfibrilas de celulose, referente aos polímeros de polissacarídeos de baixo peso molecular, que estão fortemente associados à celulose da madeira. A quantidade de hemiceluloses

varia entre 20 e 30% em relação à massa seca da madeira. A combinação destas com a celulose são referidas como holocelulose e representam de 65 a 70% da massa seca da madeira. Segundo Passos (2005), a lignina é um polímero tridimensional complexo de unidades de fenilpropano, completamente amorfo, que serve como material incrustante em torno das microfibrilas. Redvet (2007) descreveu a lignina como a substância que confere rigidez à parede celular, por atuar como agente permanente de ligação entre as células, tornando-as capazes de resistir a tensões mecânicas consideráveis.

No caule das árvores, por exemplo, há percentualmente em massa cerca de 40-55% de celulose, 24-40% de hemicelulose e 18-25% de lignina, podendo este último componente chegar a 30% para madeiras mais resistentes (SUN, 2002; SIXTA, 2006). Para as fibras de bananeira, Pereira (2010) encontrou 11,6% de lignina, $35,6 \pm 13,6\%$ de α -celulose e $64,3 \pm 13,6\%$ de hemicelulose e Fernandes (2013) obteve para folhas de bananeira 25,7%, 26,1% e 17,0% para hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

2.3.3.5 Poder calorífico

Existem várias características dos resíduos de biomassa que podem comprometer o poder calorífico, tais como, teor de umidade, composição química elementar, materiais voláteis, cinzas, entre outras. Os valores de poder calorífico determinam a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa da biomassa (resíduos), podendo ser poder calorífico superior (PCS) quando considera o calor de vaporização da água ocorrido durante este processo, ou inferior (PCI) quando este vapor é descontado (MORAN e SHAPIRO, 1995; SONNTAG e BORGNAKKE, 2003).

O PCS é obtido em laboratórios por equipamentos apropriados (calorímetros), sendo a medida da máxima quantidade de energia que um combustível pode liberar, pois o calor latente do vapor d'água não é perdido. O PCI é obtido sem levar em consideração o calor latente do vapor d'água. A água gerada é perdida sob a forma de vapor pelo sistema, levando consigo uma parte da energia liberada pelo material (PIMENTA, 2000; GENTIL, 2008).

Os valores médios de PCS de biomassas vegetais são geralmente entre 15 a 19 MJ/kg para combustíveis comerciais, tais como briquetes, *chips* e *pellets*

de resíduos de madeira, resíduos agrícolas (cultura de grãos) e da indústria de processamento de frutas; de 19 a 22 MJ/kg para resíduos industriais; de 17 a 20 MJ/kg para folhas de árvores e de 29 MJ/kg para carvão vegetal (FERNANDES *et al.*, 2013).

2.3.3.6 Pressão

A pressão de compactação de biomassas influencia na densidade aparente e na densidade energética dos briquetes de forma semelhante, sendo que, quanto maior a pressão aplicada, maiores valores de densidade serão obtidos. Esse resultado pode ser explicado, em virtude de maior pressão na compactação das partículas de biomassa resultar em maior contato entre as partículas, tornando os briquetes resistentes à compressão. A maior resistência à compressão apresenta vantagens como, por exemplo, a redução de danos nos briquetes durante o transporte e armazenagem (FREITAS, 2016).

2.3.3.7 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros responsáveis por influenciar o processo de briquetagem. De acordo com Bhattacharya (1989), a intensidade da força de compressão para a confecção dos briquetes está relacionada diretamente com a temperatura em que eles são compactados. A compactação em condições acima de 100 °C permite o amolecimento da lignina contida nas células da biomassa, a qual age como um aglutinante entre as partículas, dispensando, assim, o uso de ligantes adicionais na biomassa, como é comum nas técnicas de compactação fria de baixa pressão. Além disso, temperaturas elevadas evaporam parte da umidade da biomassa, melhorando o poder calorífico do produto compactado (PRÁ, 2016). As altas temperaturas no processo de compactação resultam em briquetes com maior densidade final e estabilidade dimensional em comparação à temperatura ambiente, e também diminui a pressão de compactação (WONGSIRIAMNUAY e TIPPAYAWONG, 2015; FILIPPETTO, 2008).

2.3.3.8 Densidade

Quando os materiais são compactados aumenta-se a quantidade de energia disponível em relação as suas condições naturais. Segundo Quirino (1991), 1 m³ de briquetes contém pelo menos cinco vezes mais energia que um m³ de resíduos não compactados. Isso, levando-se em consideração a densidade a granel e o poder calorífico médio desses materiais.

Maia (2013) observou que a briquetagem ocasionou aumento na densidade de 21 vezes para folhas de bananeiras secas e de 8,65 vezes para a casca de arroz, quando comparadas com a densidade dessas biomassas na forma de partículas. Alguns processos podem afetar a densidade dos materiais. Prá (2016) verificou que a torrefação de folhas de bananeiras secas aumentou a densidade energética e a densidade aparente dos briquetes à medida que as amostras sofreram aumento na temperatura de torrefação.

2.3.3.9 Propriedades viscoelásticas

Biomassas apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo designados como materiais viscoelásticos (FINDLE, 1989; BARNES *et al.*, 1989). Segundo Faborode e O'Callaghan (1986), o comportamento da compactação de materiais fibrosos é uma relação entre a pressão aplicada na matéria-prima e a taxa de compressão. Durante a compressão, o material passa por uma fase na qual a densidade é denominada densidade crítica (ρ_c), definida como o ponto a partir do qual as forças elásticas começam a ser significativas e o material passa da fase dispersa para a fase densa. A fase dispersa é dominada por forças de inércia das partículas de material separadas por vazios de ar e a fase densa, que ocorre quando o material está se aglomerando, é dominada pelas forças elásticas geradas pelo material sólido. No item Metodologia, do presente trabalho, serão melhor definidas e explicadas as propriedades viscoelásticas avaliadas para os resíduos em estudo.

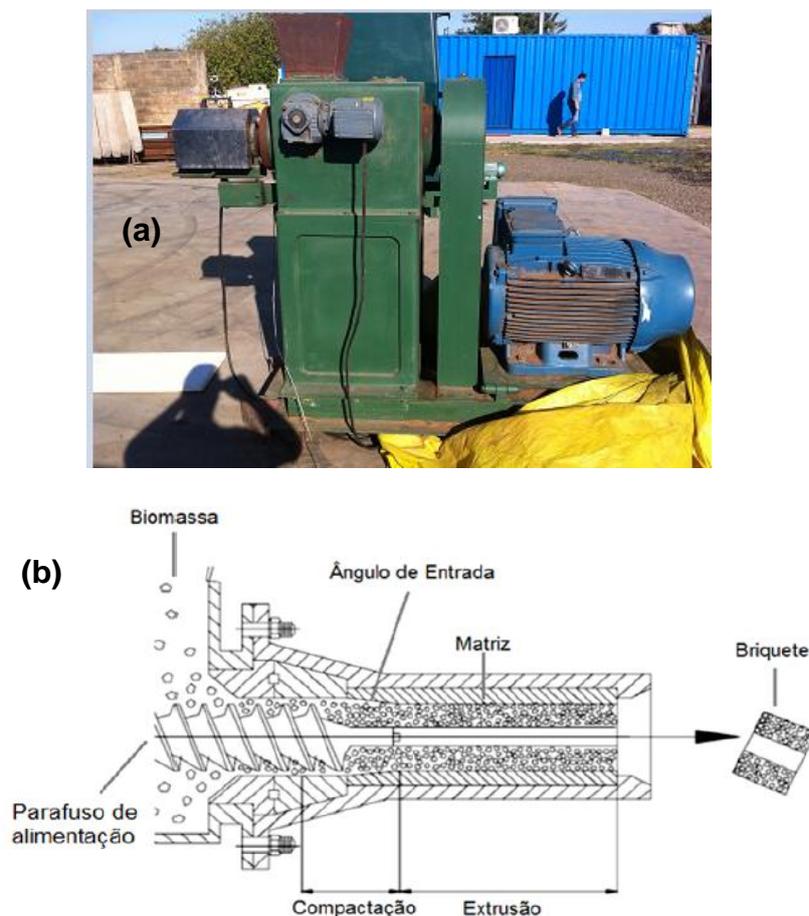
2.4 Equipamentos utilizados para produção de briquetes

Atualmente, existem tecnologias de compactação já consolidadas e a escolha do equipamento depende de alguns fatores da biomassa como tamanho das partículas que serão utilizadas para a produção dos briquetes, da densidade final e tamanho dos briquetes que irão ser produzidos. A seguir são apresentados dois tipos principais de briquetadeiras.

2.4.1 Briquetadeira de extrusão por parafuso cilíndrico

Na Figura 8, são mostradas a foto e um esquema da briquetadeira de extrusão por parafuso cilíndrico, com matriz aquecida.

Figura 8. Briquetadeira de extrusão por parafuso, (a) foto e (b) esquema.



Fonte: Prá (2016) e Lippel (2017).

Essa briquetadeira possui um parafuso que transporta e empurra a matéria-prima contra a matriz, de maneira contínua. A compactação é possível porque o material que se acumula na matriz realiza uma contrapressão que comprime o material e é empurrado pelo parafuso. Este tipo de briquetadeira utiliza aquecimento na matriz para fazer com que se seja criada uma camada de carvão na superfície do briquete, facilitando a fluidez do mesmo no interior da matriz durante a extrusão e melhorando a resistência à umidade. A matriz é geralmente mantida entre 250 e 300°C. O aquecimento da matriz pode ser realizado com uma resistência elétrica em torno da parede externa ou com uma pequena fornalha. Os briquetes saem levemente torrados na superfície e com um furo central de 15-25 mm de diâmetro, devido ao eixo do parafuso (PRÁ, 2015; LIPPEL, 2017).

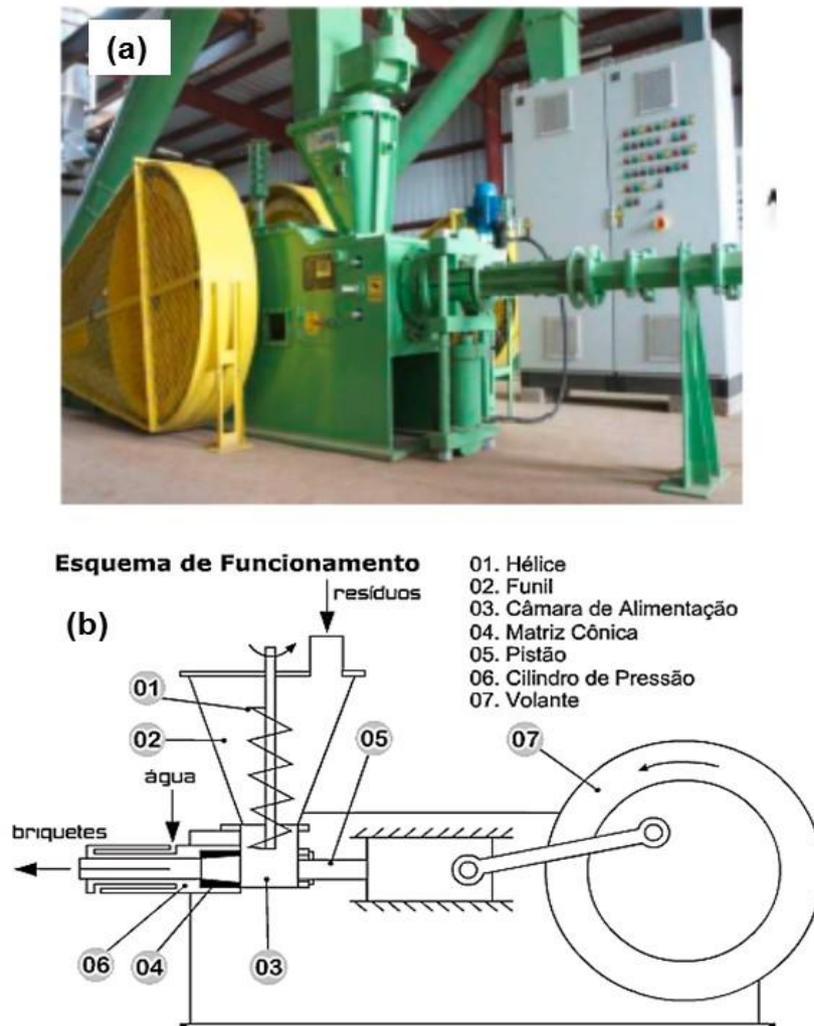
2.4.2 Briquetadeira de pistão mecânico

Prensas de pistão mecânico são normalmente utilizadas para a produção em larga escala, que vão desde 25 a 1800 kg/h e são capazes de produzir briquetes com diâmetros entre 56 e 103 mm, a partir de vários tipos de resíduos (LIPPEL, 2017). Na Figura 9 pode-se observar a foto e um esquema de funcionamento de uma briquetadeira de pistão mecânico.

Esse equipamento é semelhante a uma prensa excêntrica. O resíduo pré-compactado que se encontra na câmara de alimentação (03) é empurrado pelo pistão (05) através de uma matriz cônica (04), em um movimento contínuo de vai e vem. O resíduo que atravessa a matriz cônica, a cada golpe do pistão, gera um aumento de temperatura devido ao atrito criado pela grande pressão. O movimento de vai e vem do pistão é realizado por um sistema biela-manivela, acoplado a um volante (07) com elevada energia cinética, o que proporciona um trabalho contínuo e suave de compactação.

Existem, também, prensas de pistão movidas por sistemas hidráulicos, que em geral encontram aplicações na compactação fria e de baixa pressão, pois não conseguem alcançar as elevadas pressões e temperaturas das prensas de pistão mecânico (PRÁ, 2016).

Figura 9. Briquetadeira de pistão mecânico, (a) foto e (b) esquema.



Fonte: Biomax (2017) e Lippel (2017).

3. METODOLOGIA

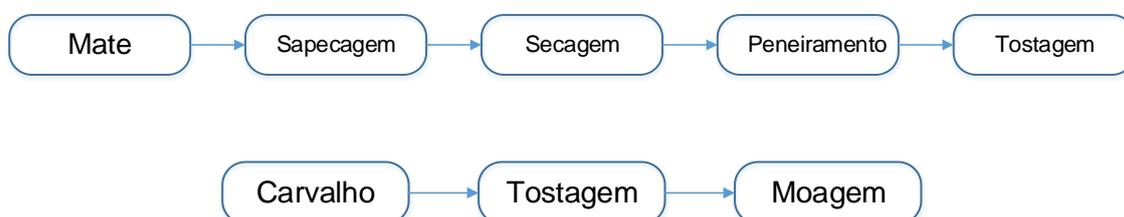
Os procedimentos adotados neste estudo, para atender aos objetivos propostos, foram a obtenção, a preparação, a caracterização física, química e térmica dos resíduos de carvalho e erva-mate, realizados em triplicatas, bem como a determinação e avaliação das propriedades viscoelásticas dos briquetes produzidos em ensaios de compactação num dispositivo cilindro-pistão acoplado a uma máquina universal de ensaios mecânicos.

3.1 Obtenção dos resíduos

Os resíduos de carvalho e erva-mate, provenientes de uma indústria de extratos e aromas, localizada na região norte de Santa Catarina, foram coletados após o processo de obtenção dos seus extratos. Foram escolhidos esses resíduos por serem de origem lignocelulósica e gerados em grande quantidade na empresa. Em 2015, por exemplo, foram geradas em média 95 t de carvalho e 105 t de erva-mate.

Antes do processo de obtenção dos extratos na indústria, a matéria prima foi submetida a diferentes etapas de preparação, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10. Principais processos aos quais os resíduos foram submetidos antes da obtenção dos seus extratos.



No processo de extração de cada matéria-prima (carvalho e mate) foram empregados diferentes solventes. Para o carvalho, foi utilizada uma solução hidroetanólica e o processo de extração foi por percolação, e para a erva-mate, o solvente foi a água e a extração também foi por percolação. Na Figura 11, estão apresentadas fotos dos resíduos *in natura*, obtidos após a extração.

Verifica-se, visualmente, que o carvalho e mate encontram-se na forma de partículas pequenas, finas e soltas, com tamanhos heterogêneos. Os materiais apresentaram ainda, grandes quantidades dos solventes utilizados (etanol e água) e foram notados odores evidentes dos seus aromas em cada um e do solvente etanol no resíduo de carvalho.

Figura 11. Foto das amostras dos resíduos de (a) carvalho (b) mate.



3.2 Caracterização física, química e térmica dos resíduos

As análises empregadas para a caracterização dos resíduos de carvalho e erva-mate, visando avaliar o uso como biomassa combustível para produção de briquetes, estão descritas a seguir.

Para as análises granulométrica, química elementar, térmicas, poder calorífico, densidade aparente e propriedades viscoelásticas, 2 kg de amostra de cada resíduo foram previamente secas, em estufa, sob temperatura controlada de 70 °C, com recirculação de ar, até se obter umidade de 15,7% para o carvalho e 8,16 % para o mate, valores estes adequados para os ensaios de compactação, conforme descrito por Gonçalves (2009) e Quirino (1991), e também observados em ensaios preliminares de compactação. A umidade inicial dos resíduos era de $30,6 \pm 0,01\%$ para o carvalho e de $66,30 \pm 0,01\%$ para o mate.

3.2.1 Análise granulométrica

Na análise granulométrica, foram empregadas peneiras da série Tyler, conforme procedimentos descritos na norma ASTM E828-81 (2004). Para essa análise, foi utilizado agitador de peneiras eletromagnético, durante 15 minutos. As aberturas das peneiras utilizadas variaram de 6 mm a 0,354 mm.

3.2.2 Análise química aproximada

Pela análise química aproximada, foram determinados os teores de umidade (%U), materiais voláteis (%MV), cinzas (%) e carbono fixo (%CF) dos resíduos utilizando o método de termogravimetria (secagem em estufa a vácuo e queima em mufla). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para a determinação de teor de umidade foram seguidos os procedimentos descritos na norma ASTM E871-82 (2013). Foram empregadas $50,00 \pm 0,01$ g de amostra, que foram secas em estufa a 103 ± 1 °C, durante 16 horas.

Para o cálculo da umidade (%U) utilizou-se a Equação 1.

$$\% U = \left(\frac{W_i - W_s}{W_i - W_c} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde W_i representa a massa úmida inicial da amostra com a massa do cadinho (g), W_s é a massa da amostra após a secagem com a massa do cadinho (g) e W_c é a massa do cadinho (g).

Para a determinação de materiais voláteis (%MV), foram empregados os procedimentos estabelecidos na norma ASTM E872-82 (2006). As Equações 2 e 3 foram utilizadas para o cálculo do teor de materiais voláteis, também descritas por García *et al.* (2012).

$$A = \left(\frac{W_i - W_f}{W_i - W_c} \right) \times 100 \quad \text{Eq.2}$$

Onde W_f é a massa da amostra após queima em mufla a 950 °C por 7 minutos, com a massa do cadinho (g). O teor de material volátil foi então determinado pela Equação 3, subtraindo a massa perdida durante a calcinação (Equação 2), pela umidade encontrada na Equação 1.

$$\%MV = A - \%U \quad \text{Eq.3}$$

O teor de cinzas foi obtido a partir da queima em mufla de 0,5 a 1 g de amostra, com aproximação de 0,1 mg, a 575 °C durante 3 horas, conforme procedimentos descritos na norma ASTM 1755-01 (2007) e empregando a Equação 4.

$$\%cinzas = \left(\frac{m_{ash} - m_c}{m_p - m_c} \right) \times 100 \quad \text{Eq.4}$$

Sendo m_{ash} a massa de cinzas residual após a queima, e m_p a massa de amostra seca a 105 °C, antes da queima.

O teor de carbono fixo (%CF) das amostras foi determinado, conforme a Equação 5, por meio dos valores de sólidos voláteis e cinzas, anteriormente determinados pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\%CF = 100 - (\%cinzas + \%SV) \quad \text{Eq.5}$$

3.2.3 Análise química elementar

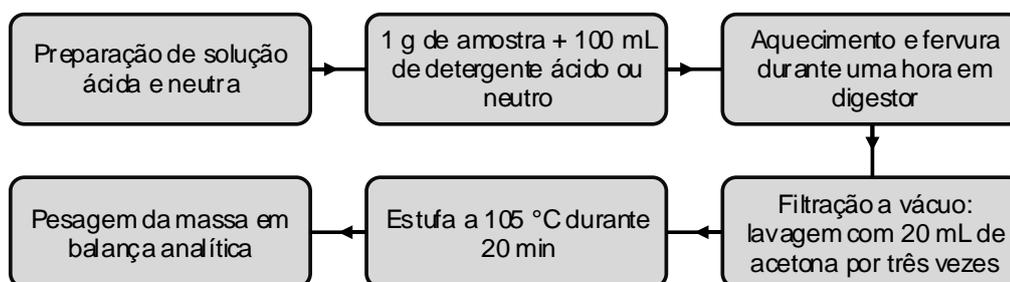
As amostras secas dos resíduos foram enviadas para análise elementar (CNH e S) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo - USP e foram determinados os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H) e nitrogênio (%N) por analisador elementar Perkin-Elmer CHN 2400 e enxofre (%S) em espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP – OES), modelo Spectro Arcos SOP. As análises foram realizadas em triplicatas.

3.2.4 Frações lignocelulósicas

Para esta análise, os resíduos foram caracterizados segundo procedimentos baseados no método de Van Soest e Wine (1968), obtendo teores de hemicelulose, celulose, lignina e cinza residual.

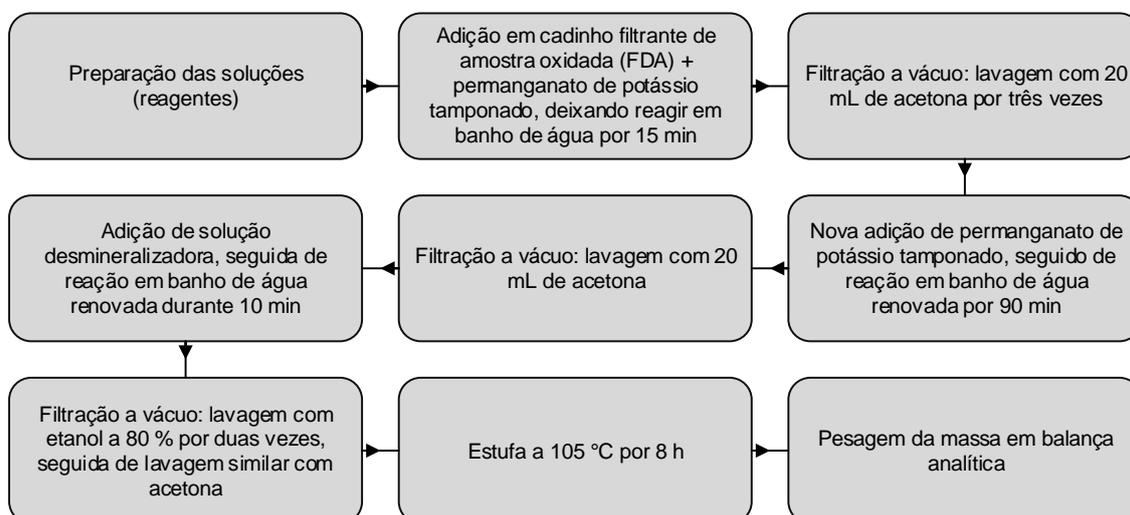
O teor de hemicelulose foi calculado pela diferença entre a fibra detergente ácido (FDA) e a fibra detergente neutro (FDN). Os teores de FDA e FDN foram determinados seguindo os procedimentos apresentados na Figura 12.

Figura 12. Fluxograma para determinação dos teores de FDA e FDN dos resíduos.



O teor de lignina dos resíduos foi calculado pela diferença de massa entre a amostra digerida com detergente ácido (FDA) e a oxidação feita com a solução tamponada de ácido acético e permanganato de potássio. Os procedimentos de oxidação das amostras estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Fluxograma do procedimento de oxidação dos resíduos.



O teor de celulose das amostras foi determinado pela diferença de massa entre o resíduo seco gerado na análise de lignina e o mesmo calcinado em mufla, a 500 °C, durante 2 horas. A cinza residual foi calculada pela diferença entre a massa do cadinho com a biomassa calcinada (para obtenção do teor de celulose) e a massa do cadinho vazio.

3.2.5 Poder Calorífico

Os valores de poder calorífico determinam a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa da biomassa (resíduos), podendo ser Poder Calorífico Superior (PCS), quando considera o calor de vaporização da água ocorrido durante este processo, ou inferior (PCI), quando este vapor é subtraído (GENTIL, 2008).

O poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) dos resíduos foram determinados por bomba calorimétrica, modelo 1241 Parr, seguindo as normas ABNT NBR 8633, no Núcleo de Extensão do Departamento de Química da UFMG. As análises foram realizadas em triplicata.

3.2.6 Análises térmicas

Para o estudo do comportamento térmico dos resíduos foram realizadas Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD).

Simulando o processo de combustão, as análises ATG e ATD foram realizadas sob atmosfera oxidante (ar sintético), na faixa de temperatura ambiente (25 °C) até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de gás de 100 mL/min, em analisador térmico simultâneo, modelo Netzsch STA 449F3, no Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER) da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. As curvas de Termogravimetria Derivada (DTG) dos resíduos foram determinadas pelo cálculo da primeira derivada da ATG.

3.3 Avaliação das propriedades viscoelásticas

Para avaliar as propriedades viscoelásticas dos resíduos de carvalho e mate, as amostras foram submetidas à compactação mecânica em um dispositivo de bancada, projetado e construído especialmente para este estudo, acoplado a uma máquina universal de ensaios mecânico EMIC, conforme mostrado na Figura 14. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do CAMEGI, da Univille.

Figura 14. Dispositivo de ensaios de compactação mecânica.



O dispositivo mecânico consiste de um conjunto cilindro-pistão, composto por uma haste de 200 mm de comprimento e 25 mm de diâmetro com tolerância de 0,05 mm, de aço SAE 8640 e retificado. A haste (pistão) possui em sua extremidade uma rosca M 22 com passo de 2 mm, projetada para ser conectada à máquina universal de ensaios mecânicos EMIC. O cilindro no qual foi depositado o resíduo para compactação (Figura 15a), possui diâmetro interno de 25 mm e diâmetro externo de 40 mm, com altura total de 194 mm. O cilindro é envolto por uma resistência de aquecimento de 850 Watts de potência, do tipo coleira cerâmica, isolada com lã de rocha e coberto com chapa de aço inox.

O sistema de aquecimento apresenta um controlador de temperatura digital e termopar do tipo “J”, a partir do qual são possíveis ajustes de temperaturas de 20 a 300 °C, conforme mostrado na Figura 15b. A máquina universal de ensaios mecânicos de materiais, na qual este dispositivo foi acoplado, é do modelo EMIC DI1000, com célula de pressão TRD28 acoplada a um sistema de aquisição de dados via computador usando o *software* TESC 3.0.

Figura 15. Cilindro e haste de compactação (a) e sistema de controle de aquecimento (b).



Para os ensaios de compactação, foram empregadas pressões de 60, 90 e 120 MPa e temperaturas de 30, 60, 90 e 120 °C. A velocidade de compactação foi de 200 mm/min. Na Tabela 4 estão apresentadas as variáveis independentes e de resposta do processo de compactação. O estudo resultou num total de 12 experimentos, todos em triplicata.

Tabela 4. Variáveis do processo de compactação

Variáveis independentes		Variáveis dependentes ou de resposta	
Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Comportamento do material na compactação	Características do processo
30	60	* Módulo de compactação, k_0 (Mpa)	* Energia de compactação, E_c (J)
	90		
	120		
60	60	* Índice de porosidade, b (Adimensional)	
	90		
	120		
90	60	* Densidade final, ρ (kg/m^3)	* Taxa de compactação, r (Adimensional)
	90		
	120		
120	60	* Densidade crítica, ρ_c (kg/m^3)	
	90		
	120		

A metodologia para o planejamento experimental foi similar à usada por Prá (2016), no estudo de avaliação do aproveitamento de folhas ressecadas de bananeira para produção de briquetes.

Faborode e O'Callaghan (1986) descreveram o comportamento da compactação de materiais fibrosos agrícolas como uma relação entre a pressão aplicada na matéria-prima e a taxa de compressão (razão entre a densidade final e a densidade inicial), sendo expressa conforme a Equação 6.

$$\sigma k = \frac{k_0}{b} [e^{b(r-1)} - 1] \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

σk : pressão de compactação, em MPa;

k_0 : módulo de compactação que representa a resistência que o material oferece à compactação, em MPa;

b : índice de porosidade, que expressa a porosidade ou o relaxamento da acomodação do material antes de iniciada a compressão (Adimensional);

r : taxa de compressão, definida como a razão entre a densidade em determinada fase de compressão pela densidade inicial do material a ser comprimido (Adimensional).

A densidade inicial (ρ_i) é a densidade do material na matriz do dispositivo (densidade de acondicionamento do material), calculada conforme Equação 7:

$$\rho_i = \frac{ma}{vc} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde, ma é a massa da amostra (g) e vc é o volume (mm^3) do cilindro de compactação.

A densidade final (ρ) ou densidade do material compactado foi calculada pela razão entre a massa da amostra (ma) utilizada nos ensaios e o volume do briquete formado (vb), conforme Equação (8), sendo o volume do briquete formado (vb), calculado pela Equação 9:

$$\rho = \frac{ma}{vb} \quad \text{Eq.8}$$

$$vb = Ac * (Al - Df) \quad \text{Eq.9}$$

Onde, A_c é área (mm^2) do cilindro de compactação, Al é a altura (mm) do cilindro de compactação e Df é a deformação do briquete, determinada pelo *software* TESC 3.0.

Segundo Faborode e Ocallaghan (1986), o percentual de vazios na massa de material sem compactar afeta, significativamente, os mecanismos de compactação, pois determina a quantidade do fluxo de ar e de calor durante a compactação. Neste sentido, a porosidade (F_k) pode ser determinada conforme Equação 10, onde ρ_s é a densidade das partículas e ρ_i é a densidade inicial.

$$F_k = \frac{\rho_s - \rho_i}{\rho_s} \quad \text{Eq. 10}$$

Durante a compressão, se considerar a densidade inicial (ρ_i) relacionada com a densidade aparente das partículas (ρ_s), em uma fase posterior durante a compressão, pode-se definir um índice (b'), conforme a Equação 11.

$$b' = \frac{\rho_i}{\rho_s} \quad \text{Eq. 11}$$

Substituindo o índice (b') na Equação 10, obtém-se a Equação 12.

$$F_k = 1 - b' \quad \text{Eq. 12}$$

Durante a compressão, o material passa por uma fase na qual a densidade é denominada densidade crítica (ρ_c), definida pela Equação 13.

$$\rho c = \frac{\rho i}{b} \quad \text{Eq.13}$$

Dessa forma, o índice de porosidade pode ser expresso conforme Equação 14.

$$b = \frac{\rho i}{\rho c} = b' = \frac{\rho i}{\rho s} \quad \text{Eq.14}$$

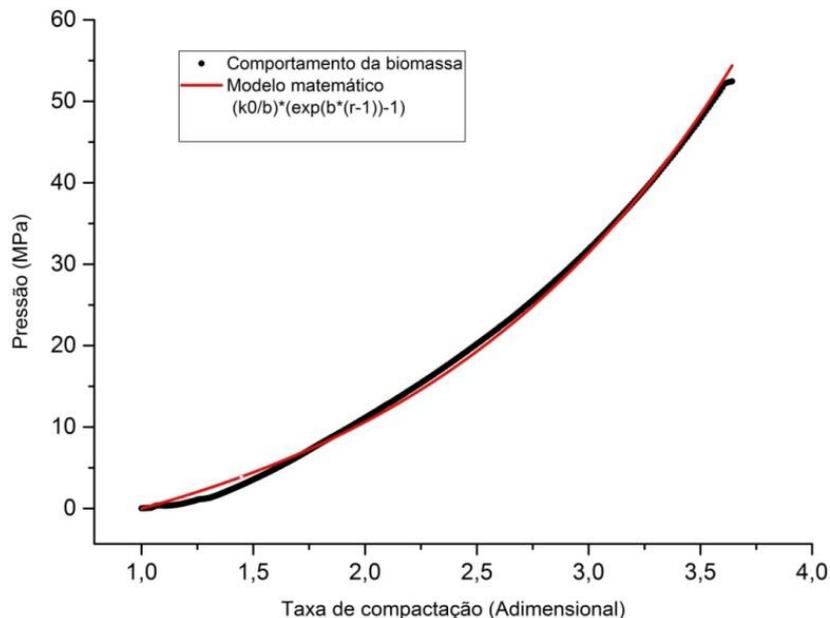
Também, pode ser expresso como uma função (f) da porosidade inicial do material, conforme a Equação 15.

$$b = f(1 - F_k) \quad \text{Eq.15}$$

Esta equação mostra que o índice de porosidade (b) é uma constante que representa o estado de pré-compactação do material. Portanto, é esperado que, quanto maior a densidade inicial (ρi), menor será a porosidade (F_k) e, conseqüentemente, maior o índice de porosidade (b) (FABORODE e OCALLAGHAN, 1986).

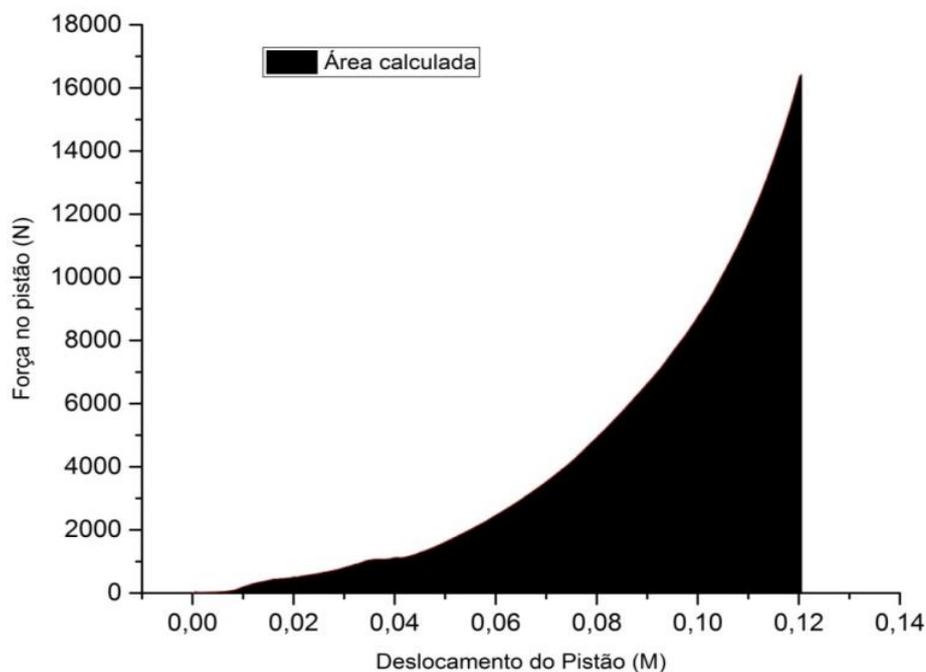
O módulo de compactação (k_0) e o índice de porosidade (b) foram determinados pelo ajuste da Equação 6, utilizando o *software* Origin Pro 2015, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16. Ajuste do modelo matemático ao comportamento da biomassa na matriz de compactação.



A energia de compactação (E_c), expressa em Joule (J), foi calculada pela integral da curva de força versus deslocamento do pistão utilizando o *software* OriginPro 2015, conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17. Exemplo da curva para determinação da energia de compactação [E_c].



3.4 Densidades aparente e energética

Para determinar a densidade aparente (ρ_s) das partículas de resíduos (antes da compactação), foi utilizado o Método da Proveta, segundo o Manual de Métodos de Análise do Solo, da EMBRAPA (1997). Nos ensaios, foram utilizadas provetas de 100 mL calibradas e de massas conhecidas. A quantidade de biomassa utilizada foi o suficiente para completar os 100 mL da proveta, de tal maneira que a biomassa estivesse bem compactada e o nível da amostra nivelado com o traço de aferimento da proveta. A densidade aparente foi calculada pela razão entre a massa da biomassa utilizada e o volume do recipiente, e esta análise foi realizada em triplicata.

A densidade energética dos briquetes foi determinada multiplicando-se a densidade final dos resíduos pelo poder calorífico superior dos mesmos, com resultados expressos em MJ/m³. A densidade final foi obtida para as diferentes condições de temperatura e pressão empregadas nos ensaios de compactação e determinada pela razão entre a massa do resíduo e o volume do cilindro no qual o mesmo era depositado no dispositivo de compactação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físicas, químicas e térmicas dos resíduos

4.1.1 Granulometria

Na Tabela 5, são apresentados os resultados da análise granulométrica dos resíduos de carvalho e mate.

Tabela 5. Tamanho médio de partículas dos resíduos carvalho e mate da indústria de aromas.

Resíduo	Faixa de diâmetro médio das partículas (mm)		
	$p \leq 0,85$	$0,85 < p \leq 1,85$	$1,85 < p \leq 4,83$
Carvalho	83,5%	15,8%	-
Mate	5,36%	75,1%	17,2%

O resíduo de carvalho apresentou 15,8% das partículas com granulometria entre 0,85 e 1,85 mm, e 83,5% das partículas com granulometria menores ou iguais a 0,85 mm. No resíduo de mate, 75,1% das partículas apresentaram granulometria entre 0,85 e 1,85 mm e 17,2% entre 1,85 e 4,83 mm.

Os resíduos apresentaram granulometrias adequadas para o processo de briquetagem, sem necessidade de processos de trituração.

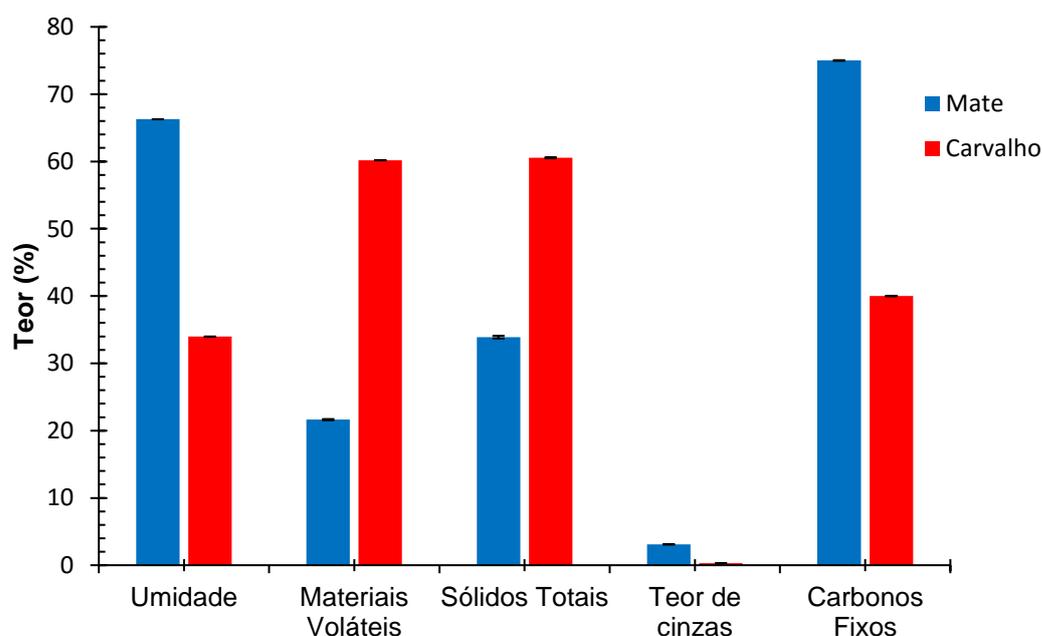
Para o processo de briquetagem, biomassa com diferentes granulometrias facilita o adensamento das partículas proporcionando briquetes com melhores propriedades. Os tamanhos das partículas variam desde menores que 1 mm até 10 mm, dependendo da biomassa e influenciando no tipo e nas configurações das briquetadeiras (GRANADA *et al.*, 2002; GONÇALVES, 2010; OLADEJI, 2010; PAULA *et al.*, 2011). De modo geral, cada biomassa exige uma configuração diferente para a máquina briquetadeira na qual será compactada, devido à variação das suas propriedades físicas e químicas, como tamanho de partículas, densidade, viscoelasticidade, teores de cinzas, materiais voláteis, entre outras. Biomassas com baixa granulometria resultam em briquetes muito

densos, necessitando de pressões de compactação menores na briquetadeira e biomassas com partículas maiores (que 10 mm) apresentam dificuldade de aglomeração, tendo que se empregar matrizes maiores na extrusora da briquetadeira.

4.1.2 Análise química aproximada

Na Figura 18, são apresentados os resultados da análise aproximada (teores de umidade, sólidos totais, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) dos resíduos carvalho e mate na indústria de aromas.

Figura 18. Análise aproximada dos resíduos carvalho e mate.



Observa-se, na Figura 18, que o resíduo de carvalho apresentou teor de umidade de $30,60 \pm 0,01\%$, ressaltando que o solvente usado no processo de extração de aroma foi o etanol. O mate apresentou alto teor de umidade, de $66,30 \pm 0,01\%$, devido ter sido utilizada a água como solvente de extração. O teor de umidade varia muito em função do tipo de biomassa e da sua origem. García *et al.* (2012) encontraram 25,6% de umidade para lascas de madeira e 31,4% para sarmentos de videiras.

O teor de umidade, geralmente, recomendado para a briquetagem de biomassa vegetal encontra-se na faixa de 8 a 12% (GONÇALVES, 2010).

Biomassas muito secas dificultam o processo de aglomeração das partículas durante a briquetagem, enquanto, que maiores teores de umidade geram briquetes de qualidade inferior, uma vez que no processo de combustão, será utilizada parte da energia para a desidratação da amostra, diminuindo o rendimento energético. Resíduos com teor de umidade acima de 15% devem ser previamente secos, desta forma, deve-se considerar o uso de equipamento adicional (secadores) para remoção umidade, demandando maior consumo de energia no processo.

O carvalho apresentou altos teores de materiais voláteis, de $58,5 \pm 0,02\%$ e o mate de $21,6 \pm 0,09\%$. O baixo valor para materiais voláteis do resíduo mate pode ter ocorrido em função da sua composição química e dos processos de preparação, como a torrefação, e de extração empregado, nos quais parte dos materiais podem ter sido volatilizados.

O teor de carbono fixo representa o percentual de massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e umidade. O carvalho apresentou valor de 41,2% e o mate de 75,27%. Quanto maior o teor de materiais voláteis, maior será a reatividade da biomassa e o calor liberado na combustão (MAIA, 2013; SILVEIRA, 2008; FARAGE *et al.*, 2013).

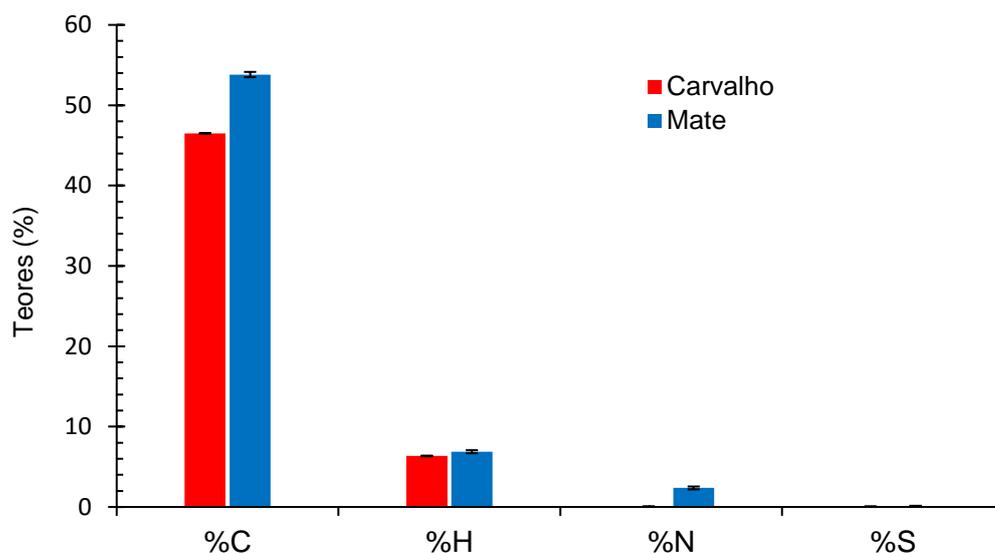
Os teores de cinzas dos resíduos foram baixos, de $0,31 \pm 0,00\%$ para carvalho e $3,1 \pm 0,01\%$ para o mate. Odetoeye *et al.* (2013) e García *et al.* (2012) encontraram teores de cinzas para cascas de cacau de 10,8% e 9,96%, respectivamente. Estes baixos valores são satisfatórios para os processos combustão de briquetes, pois a presença desse material, de baixo poder calorífico, reduz a eficiência energética no processo de combustão (KALEMBKIEWICZ e CHMIELARZ, 2012). Em altas temperaturas, as cinzas acumuladas podem fundir e provocar incrustações e atuar como resistência à transferência de calor nos equipamentos de troca térmica (em caldeiras, por exemplo) (GARCÍA *et al.*, 2015). Porém, segundo Hilsdorf (2004), é importante uma determinada quantidade de cinzas para proteção da grelha de combustão contra a radiação direta.

Os teores determinados pela análise aproximada variam com a composição da biomassa vegetal. Os valores encontrados para os resíduos carvalho e mate foram bastante semelhantes aos apresentados em literatura para outras biomassas vegetais (FERNANDES *et al.*, 2013; GARCÍA *et al.*, 2012; MAIA, 2013; ODETOYE *et al.*, 2013).

4.1.3 Análise química elementar

Na Figura 19, são apresentados os resultados da análise química elementar dos resíduos de carvalho e erva-mate.

Figura 19. Análise química elementar dos resíduos carvalho e mate.



Verifica-se, na Figura 19, que o resíduo carvalho e mate apresentaram teores de carbono de $46,5 \pm 0,02\%$ e $53,3 \pm 0,32\%$, respectivamente. García *et al.* (2012) obtiveram, para carvalho, 46,9%. Segundo Camargo (2006), os teores de carbono estão diretamente relacionados ao potencial combustível da biomassa, ou seja, quanto maior o teor de carbono, maior será seu potencial combustível.

O resíduo carvalho e mate apresentaram teores de hidrogênio próximos a 6,6% e 6,87%, respectivamente. Teores similares foram encontrados por García *et al.* (2015), para *pellets* de madeira, de 6,13 %, e por Sulas *et al.* (2015), para espécies de gramíneas, variando de 5,5 a 6,2%, cultivadas para produção de bioenergia. Segundo Maia (2013), assim como o carbono, o hidrogênio é oxidado durante a combustão, gerando energia na forma de calor e influenciando, diretamente, no poder calorífico do combustível.

Os teores de nitrogênio foram de $0,05 \pm 0,01\%$ para o carvalho e de 2,36% para o mate. O enxofre foi o elemento encontrado em menor concentração,

apresentando teor de $0,10 \pm 0,02\%$ para ambos os resíduos, resultados semelhantes aos encontrados por Odetoje *et al.* (2013) para a planta frutífera *P. polyandra*. Para que ocorra baixa geração de óxidos de enxofre e nitrosos durante o processo de combustão, os teores de enxofre e nitrogênio presentes na biomassa devem ser reduzidos e, quanto mais próximos de zero, para ambos, menor será a geração de gases poluentes (SÄNGER *et al.*, 2001). Logo, os resíduos estudados, por apresentarem valores próximos a zero, as emissões desses gases poluentes durante a queima, na forma de briquetes, serão baixas.

4.1.4 Frações lignocelulósicas

Na Tabela 6, são apresentados os resultados das frações lignocelulósicas dos resíduos de carvalho e mate.

Tabela 6. Frações lignocelulósicas dos resíduos de carvalho e mate.

Biomassa	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Carvalho	21,9	63,1	4,23
Mate	7,14	56,9	13,9

Observa-se, na Tabela 6, que o carvalho e o mate apresentaram teores de celulose de 63,1% e 56,9%, hemicelulose 21,9% e 7,14% e lignina de 4,23% e 13,9%, respectivamente.

O carvalho exibiu maiores frações de celulose e hemicelulose e menor de lignina em relação ao mate. Celulose e hemicelulose possuem menores valores de energia interna devido ao seu maior nível de oxidação, diferente da lignina, que aumenta os teores caloríficos da biomassa (GOMINHO *et al.*, 2012; ODETOYE *et al.*, 2013). O mate apresentou maior poder calorífico que o carvalho, conforme pode ser visualizado na Tabela 7, mostrada a seguir.

Fernandes (2012) encontrou teor de celulose de 44% para pseudocaule de bananeira, enquanto as folhas de bananeira apresentaram apenas 26,1%. Carvalho *et al.* (2015) obtiveram para bagaço de sorgo, 45,2% de holocelulose (combinação de celulose e hemicelulose), 11,3% de lignina. Segundo Santos (2008), os extrativos são substâncias químicas presentes em materiais lignocelulósicos, formados por compostos orgânicos e que podem ser extraídos

usando solventes. Estes extrativos, de modo geral, estão mais presentes em espécies coníferas do que as folhosas, sendo possível que altos teores de extrativos estejam presentes nos resíduos de carvalho. Os teores lignocelulósicos podem, ainda, variar em função da análise empregada para sua determinação (FERNANDES, 2012).

Ambas as biomassas, carvalho e mate, demonstram ser adequadas para o processo de combustão sendo que apresentam valores semelhantes aos de biomassas descritas por outros autores na literatura.

4.1.5 Poder Calorífico

Na Tabela 7, são apresentados os resultados das análises de poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos resíduos de carvalho e erva-mate, bem como valores obtidos em literatura para outras biomassas.

Tabela 7. Poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) dos resíduos carvalho e mate e de outras biomassas descritas em literatura.

Biomassa	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
Carvalho	17,1	16,7
Mate	20,8	19,7
Eucalipto ¹	19,48	-
Folhas de bananeira ²	16,34	14,55
Aparas de carvalho ³	17,18	-
Serragem de eucalipto ³	18,04	-
Casca de coco ³	18,87	-

¹Moraes *et al.* (2015), ²Fernandes *et al.* (2013), ³García *et al.* (2012).

Da Tabela 7, verifica-se que os resíduos de carvalho e mate apresentaram altos valores de poder calorífico superior (PCS), de 17,1 e 20,8 MJ/kg, respectivamente, muito similares aos valores descritos em literatura para biomassas de resíduos agrícolas e agroindustriais e de origem lignocelulósica (MORAES *et al.*, 2015; FERNANDES *et al.*, 2013; GARCÍA *et al.*, 2012), demonstrando que os resíduos deste estudo, em especial o mate, apresentam o poder calorífico superior a de biomassas que já são usualmente empregadas para combustão, como, por exemplo, o eucalipto .

As diferenças observadas entre os resíduos para o PCS e PCI estão relacionadas aos teores determinados na análise elementar e frações lignocelulósicas. Observa-se, ainda, valor semelhante ao do carvalho, de 17,18 MJ/kg, encontrado por Garcia *et al.* (2015), para aparas de carvalho português (*Quercus faginea*).

Segundo García *et al.* (2012), o poder calorífico superior de biomassas vegetais, geralmente, está compreendido entre 15 e 19 MJ/kg para combustíveis comerciais, como *pellets*, briquetes e resíduos de indústria de processamento de frutas; entre 19 e 22 MJ/kg, para resíduos industriais; e entre 17 e 20 MJ/kg para folhas de árvores, sendo este último, muito semelhante ao resíduo de mate que, em quase sua totalidade, consiste-se em folhas trituradas.

4.1.6 Comportamento Térmico

Nas Figuras 20 e 21, estão apresentadas as curvas de ATG/DTG (análise termogravimétrica e termogravimetria derivada) e de ATD (análise térmica diferencial), respectivamente, dos resíduos carvalho e mate e, na Tabela 8, os estágios de degradação térmica obtidos das curvas.

Observa-se das curvas ATG/DTG (Figura 20) e dos valores da Tabela 8, que os dois resíduos apresentaram três estágios de degradação térmica. O primeiro, representado por um evento endotérmico, entre a temperatura ambiente e, aproximadamente, 150 °C, é atribuído, principalmente, à evaporação da água ainda presente nos resíduos.

Nessa região, também ocorre evaporação do etanol residual utilizado como solvente na obtenção dos extratos das amostras de carvalho. Essa perda de massa é pouco significativa, em função das análises térmicas terem sido realizadas com os resíduos previamente secos.

Figura 20. Curvas de ATG/DTG sob atmosfera oxidante dos resíduos carvalho e mate.

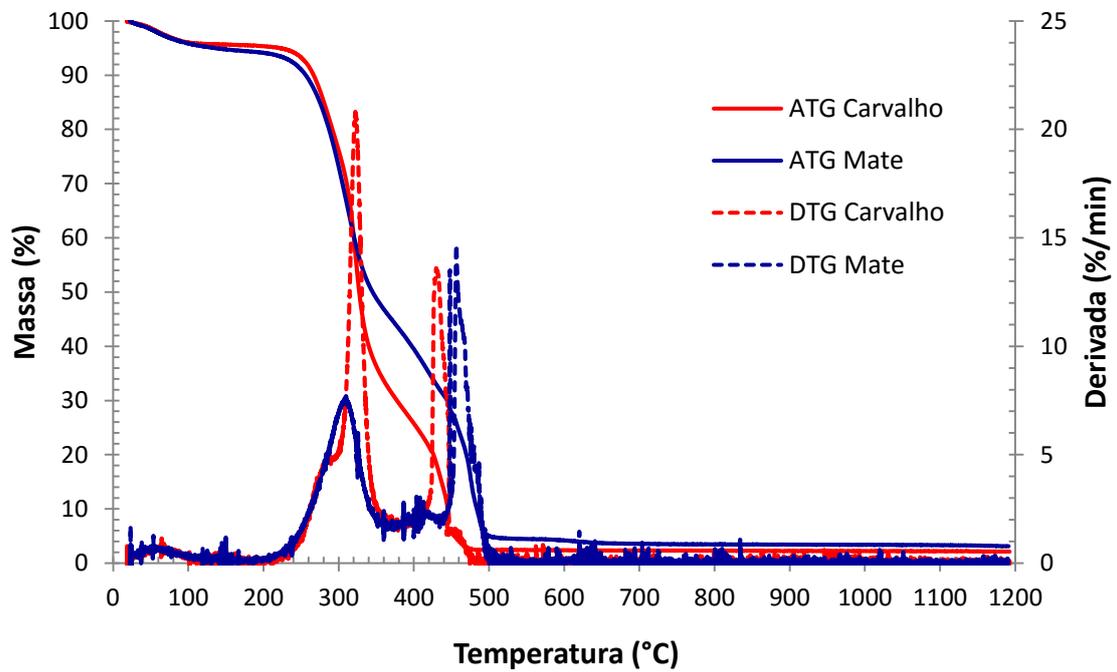


Figura 21. Curvas de ATD sob atmosfera oxidante dos resíduos carvalho e mate.

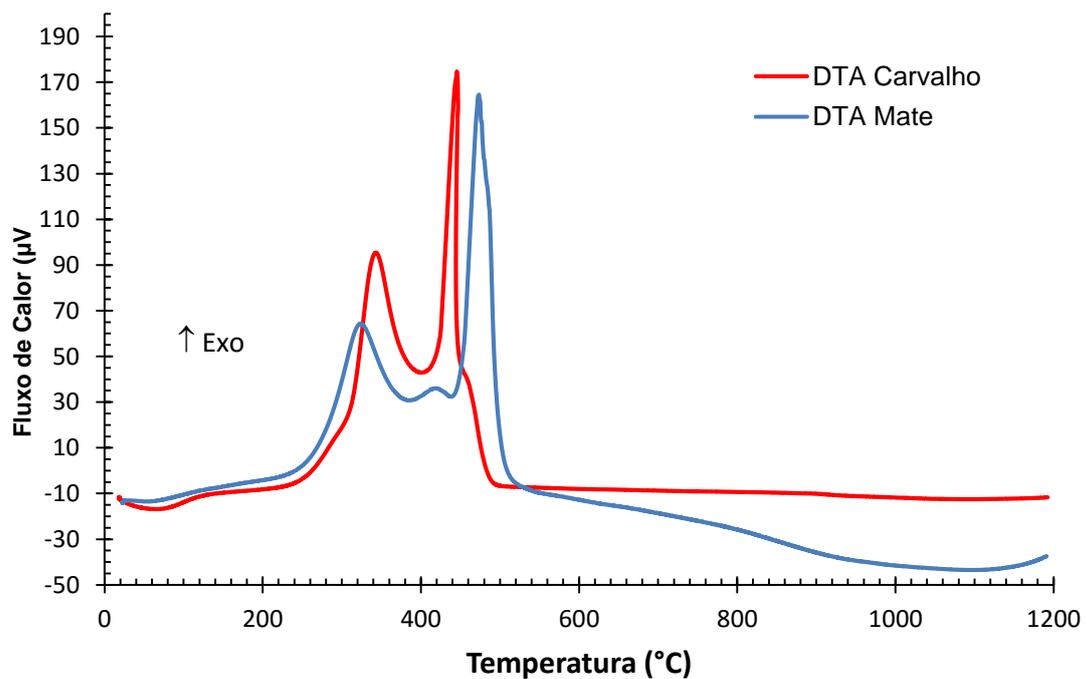


Tabela 8. Estágios de degradação térmica e respectivas faixas de temperatura obtidos das curvas de ATG e ATD dos resíduos carvalho e mate.

Estágio	Faixa de Temperatura (°C)	
	Carvalho	Mate
I	Ambiente - 150	Ambiente - 150
II	200 – 390	200 – 390
III	390 – 485	440 – 540
Máxima perda de massa	324	456

O segundo e terceiro estágios de perda de massa, de 200 a 390 °C para os dois resíduos e de 390 a 485 °C para o carvalho e de 440 a 540 °C para o mate, com picos exotérmicos com diferentes intensidades, correspondem à degradação térmica dos materiais voláteis (hemicelulose, celulose e parte da lignina) presentes na biomassa (MANARA *et al.*, 2014). O resíduo carvalho apresentou menor estabilidade térmica do que o mate, observado pela degradação em menores temperaturas.

A hemicelulose é composta por sacarídeos (xilose, manose, glicose, galactose, etc.) e apresenta estrutura aleatória, amorfa e rica em ramificações, sendo facilmente degradada em temperaturas mais baixas, de 220 a 315 °C. A celulose possui cadeia polimérica de glicose, sem ramificações, com estrutura ordenada (cristalina), resistente e com alta estabilidade térmica, com degradação de 315 a 400 °C (FERNANDES *et al.*, 2013; GREENHALF *et al.*, 2012). A lignina é composta por anéis aromáticos, com várias ramificações; devido às fortes ligações químicas, sua degradação é lenta e ocorre em ampla faixa de temperatura, de 120 até 900 °C (GREENHALF *et al.*, 2012; ODETOYE *et al.*, 2013; PUJOL *et al.*, 2013).

Acima de 500 °C, não foram observados eventos relacionados a perdas de massa, indicando que toda lignina foi degradada em temperaturas menores. Os dois resíduos apresentaram baixos teores de lignina, conforme mostrado anteriormente na Tabela 6. Isto pode ter ocorrido em função dos materiais terem sido submetidos ao processo de tostagem antes da extração dos extratos e,

também, serem aquecidos durante a extração com o solvente, facilitando a liberação de parte da lignina da sua estrutura.

O conteúdo de resíduo, ao final da análise, foi, aproximadamente 2%, corroborando com os resultados da análise aproximada (Figura 18). García *et al.* (2015), em estudos com casca de arroz e lascas de madeira em condições semelhantes de ATG, verificaram que mais de 60% da massa original desse resíduo foram degradadas até, aproximadamente, 500 °C.

Os picos encontrados nas curvas de ATD (Figura 21) são correspondentes àqueles das curvas ATG/DTG (Figura 20), ou seja, à medida que a amostra perde massa, ocorre liberação de energia devido à oxidação dos principais elementos químicos combustíveis (C e H), corroborando com os valores encontrados na análise elementar (Figura 19). O mate apresentou maior pico de liberação de energia em temperatura maior (475 °C) que o carvalho (445 °C), devido à maior presença de lignina, estrutura que apresenta maior estabilidade térmica.

Estes resultados são similares aos reportados em literatura sobre estudos de degradação térmica de biomassas vegetais, a partir dos quais se verifica que os componentes lignocelulósicos têm suas frações degradadas em diferentes regiões, e que a composição química influencia no comportamento térmico das biomassas (ASADIERAGHI e DAUD, 2014; FERNANDES *et al.*, 2013; SALDARRIAGA *et al.*, 2015; ODETOYE *et al.*, 2013).

4.2 Densidades Aparente e Energética

A densidade aparente das partículas do resíduo carvalho sem compactação foi de $281,0 \pm 1,2 \text{ kg/m}^3$ e do resíduo mate de $145,2 \pm 0,2 \text{ kg/m}^3$. Hillig *et al.* (2009) determinaram a densidade média de resíduos de madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus sp.*, *Apuleia leiocarpa* (garapeira) e *Tabebuia cassinoides* (caixeta) e encontraram para a serragem, em geral, com heterogeneidade de materiais (cascas, resíduos de lâminas e madeira), densidade de 223 kg/m^3 , serragem de MDF de 190 kg/m^3 , serragem de aglomerado de 265 kg/m^3 e para serragem de madeira serrada de 216 kg/m^3 .

Verifica-se que o carvalho, por ser de origem lenhosa, apresentou densidade próxima à da serragem de madeiras, enquanto o mate de origem

predominantemente folhosa, apresentou densidade menor. Folhas de bananeira secas e trituradas, por exemplo, apresentam densidade aparente de 60 kg/m³ (PRÁ, 2016).

Nas Tabelas 9 e 10 estão apresentados os resultados de densidades final e energética para os resíduos carvalho e mate, respectivamente, sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.

Tabela 9. Densidades final e densidade energética sob diferentes temperaturas e pressões do resíduo carvalho.

Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Densidade final [kg/m ³]	Densidade energética [MJ/m ³]
30	60	1002,75	17147,08
	90	1199,38	20509,48
	120	1253,44	21433,85
60	60	1050,7	17966,98
	90	1140,71	19506,13
	120	1188,18	20317,8
90	60	1183,44	20236,75
	90	1246,71	21318,75
	120	1262,63	21590,97
120	60	1237,18	21155,75
	90	1419,75	24277,64
	120	1376,2	23533,04

Tabela 10. Densidades final e densidade energética sob diferentes temperaturas e pressões do resíduo mate.

Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Densidade final [kg/m ³]	Densidade energética [MJ/m ³]
30	60	1592,89	33132,11
	90	1803,65	37515,92
	120	1986,56	41320,45
60	60	1647,91	34276,53
	90	1663,66	34604,13
	120	1797,08	37379,26
90	60	1625,27	33805,62
	90	1928,29	40108,43
	120	2028,8	42199,04
120	60	2296,58	47768,86
	90	1983,9	41265,12
	120	1892,51	39364,21

A densidade final do carvalho aumentou, variando de 256,8 a 405,2% e a do mate de 997,0 a 1481,6%, considerando o menor e o maior valor obtido para cada resíduo. As partículas de carvalho foram compactadas até 5 vezes e o mate até 15,8 vezes, que pode ser devido a menor quantidade de hemicelulose do mate.

Maia (2013) encontrou, para pseudocaule de bananeira seco e triturado, densidade aparente de 153 kg/m³ e, para casca de arroz, de 104 kg/m³. Após a briquetagem destes (P = 18 Mpa e sem aquecimento), observou um aumento na densidade final de, aproximadamente, 85% para o pseudocaule de bananeira e 88% para casca de arroz, valores estes inferiores aos do carvalho e mate.

Maiores valores de densidades final e energética para o carvalho foram obtidos para a pressão de 90 MPa e temperatura de 120 °C e, para o mate, sob pressão de 60 Mpa e temperatura de 120 °C, demonstrando que, para o mate, temperatura de 120 °C ocasionou amolecimento da lignina, presente em maior quantidade neste resíduo (Tabela 6), melhorando o adensamento das partículas.

Os valores encontrados para os dois resíduos foram muito maiores (mais que o dobro) do que os obtidos por Prá (2016) para folhas secas de bananeira sem e com torrefação, indicando a boa compactação dos resíduos na forma de briquetes. As folhas de bananeira apresentaram altos teores de fibras e menor densidade aparente das partículas, que contribuíram para a diminuição da densidade final dos briquetes.

Segundo Gominho *et al.* (2012), a densidade do material é um importante parâmetro para verificar a viabilidade da biomassa para geração de energia, pois influencia aspectos econômicos e, também, a qualidade do combustível para ser utilizado como briquete. Ao compactar biomassas de baixa densidade aparente, como o carvalho e o mate, a densidade do briquete aumenta consideravelmente, reduzindo custos com transporte e armazenamento, e aumentando a quantidade de combustível por menor espaço físico, sendo assim, a energia gerada por volume aumenta, tornando a biomassa com maior valor agregado por unidade.

4.3 Compactação e propriedades viscoelásticas

Nas Tabelas 11 e 12, estão apresentadas as propriedades viscoelásticas sob diferentes temperaturas e pressões de compactação dos resíduos carvalho e mate, respectivamente.

Tabela 11. Propriedades viscoelásticas do resíduo carvalho sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.

Parâmetros de compactação		Propriedades viscoelásticas (valores médios) – Carvalho			
Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Módulo de compactação (k_0) [MPa]	Índice de porosidade (b) [Adimensional]	Densidade crítica (ρ_c) [kg/m ³]	Densidade final (ρ) [kg/m ³]
30	60	8,013	0,905	310,52	1002,75
	90	7,872	0,772	363,89	1199,38
	120	8,962	0,774	363,09	1253,44
60	60	6,717	0,880	319,27	1050,70
	90	8,311	0,817	344,05	1140,71
	120	8,651	0,849	331,02	1188,18
90	60	5,711	0,738	380,91	1183,44
	90	5,796	0,823	341,66	1246,71
	120	6,215	0,880	319,23	1262,63
120	60	4,455	0,775	362,65	1237,18
	90	4,256	0,732	383,84	1419,75
	120	4,823	0,836	336,33	1376,20

Tabela 12. Propriedades viscoelásticas do resíduo mate sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.

Parâmetros de compactação		Propriedades viscoelásticas (valores médios) - Mate			
Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Módulo de compactação (k_0) [MPa]	Índice de porosidade (b) [Adimensional]	Densidade crítica (ρ_c) [kg/m ³]	Densidade final (ρ) [kg/m ³]
30	60	0,6462	0,3992	389,95	1592,89
	90	0,6442	0,3708	419,85	1803,65
	120	0,5164	0,3870	402,25	1986,56
60	60	0,2402	0,5028	309,63	1647,91
	90	0,2202	0,5530	281,53	1663,66
	120	0,0974	0,6376	244,18	1797,08
90	60	0,1430	0,5819	267,55	1625,27
	90	0,1743	0,4736	328,69	1928,29
	120	0,0730	0,5725	271,91	2028,80
120	60	0,1027	0,3982	390,92	2296,58
	90	0,0629	0,5614	277,33	1983,90
	120	0,0125	0,8100	192,21	1892,51

Observa-se que o módulo de compactação do resíduo carvalho é maior do que o do mate, ou seja, apresenta mais resistência à compactação. Na compactação dos resíduos, mantendo a pressão constante, à medida que aumenta a temperatura, ocorre diminuição no módulo de compactação para os dois resíduos. Mantendo a temperatura constante, com o aumento da pressão, o módulo de compactação do resíduo carvalho aumentou e do mate diminuiu, o que pode estar relacionado com maior perda de umidade. Por exemplo, na compactação do resíduo carvalho, para pressão de 60 Mpa, com o aumento da temperatura de 30 °C para 120 °C houve diminuição de 44,4% no módulo de compactação para o carvalho e de 84,1% para o mate.

Por outro lado, mantendo a temperatura constante, de 30 °C, o aumento da pressão de 60 para 120 MPa proporcionou para o resíduo carvalho, um aumento no módulo de compactação de 11,8%, enquanto que para o mate, houve diminuição de 20,1%. Com isso, verifica-se que a temperatura ocasionou maior influência no módulo de compactação do que a pressão.

O efeito da temperatura no módulo de compactação do resíduo mate foi mais acentuado, o que pode estar relacionado, conforme descrito anteriormente, ao amolecimento da lignina, ocasionando diminuição nas propriedades elásticas do material, tornando-o mais plástico e melhorando a ligação entre as partículas de biomassa (TUMULURU *et al.*, 2011; KALIYAN e MOREY, 2009). O amolecimento da lignina inicia em temperaturas acima de 120 e 140 °C (WONGSIRIAMNUAY e TIPPAYAWONG, 2015; TUMULURU *et al.*, 2011; e STELTE *et al.*, 2011). Porém, com a influência da pressão na compactação, ela pode sofrer amolecimento em temperaturas mais baixas. O amolecimento da lignina melhora a ligação entre as partículas de biomassa.

A redução no teor de umidade das partículas com o aumento da temperatura no processo de compactação também ocasiona redução no módulo de compactação (NONA *et al.*, 2014).

Mesmo com menor influência, o aumento da pressão também diminuiu o módulo de compactação para o mate; isso se deve, principalmente, pela diminuição da elasticidade do material por efeito mecânico nas fibras da biomassa. Segundo Ndiema *et al.* (2002), com o aumento da pressão, o percentual volumétrico de vazios no material compactado (briquete) diminui. Esse percentual foi maior para o mate em função da sua menor densidade

aparente. O efeito da pressão no módulo de compactação do carvalho foi bem menor do que no do mate.

O índice de porosidade (b) foi maior para o resíduo carvalho, devido este apresentar maior densidade inicial, ou seja, menor porosidade. Com o aumento da pressão e da temperatura de compactação, os valores oscilaram bastante para os dois resíduos, porém, apresentaram uma tendência de aumento. Conforme descrito anteriormente, o índice de porosidade representa o estado de pré-compactação do material, ou ainda, o relaxamento da acomodação do material antes de iniciada a compressão. Desta forma, uma vez que a porosidade diminui à medida que mais material é comprimido, então o índice de porosidade deve aumentar (FABORODE e O'CALLAGHAN, 1986). Ainda, segundo estes autores, na medida em que a pressão e a temperatura aumentam, o índice de porosidade também aumenta. Em estudos de Prá (2016), para partículas de folhas secas de bananeira, com o aumento da pressão e da temperatura na compactação, o índice de porosidade também aumentou.

A densidade crítica dos resíduos carvalho e mate apresentaram bastante oscilação em função do aumento da pressão e da temperatura. Porém, verifica-se que a densidade crítica do resíduo mate sofreu maior influência com o aumento da pressão e da temperatura de compactação do que o carvalho, ocorrendo diminuição do valor. Com exceção da compactação a 30 °C, o carvalho apresentou maior densidade crítica do que o mate para todas as outras condições avaliadas. A densidade crítica está relacionada ao ponto de compactação das partículas a partir do qual as forças elásticas começam a ser significativas e o material passa da fase dispersa para a fase densa (FABORODE e O'CALLAGHAN, 1986). No início do processo de compactação, há espaços vazios suficientes para as partículas do material se moverem, dificultando a aglomeração. No decorrer do processo, como o ar é expulso, as partículas ficam mais próximas e começam a apresentar resistência mais elástica. Este é o ponto em que o briquete começa a ser formado. Quanto maior for este valor, mais rapidamente o briquete será formado e melhor a sua qualidade. A densidade final dos briquetes dos dois resíduos, nas diferentes condições de compactação, já foi discutida anteriormente.

Nas Tabelas 13 e 14 estão apresentados os valores de energia de compactação e taxa de compactação dos resíduos carvalho e mate, respectivamente, sob diferentes temperaturas e pressões.

Tabela 13. Energia de compactação e taxa de compactação final do resíduo carvalho sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.

Temperatura	Pressão	Energia de	Taxa de
		compactação	compactação final
[°C]	[MPa]	(E _c) [J]	(r) [Adimensional]
30	60	838,17	3,57
	90	1073,67	4,27
	120	1360,93	4,46
60	60	766,00	3,74
	90	1084,22	4,06
	120	1303,12	4,23
90	60	735,76	4,21
	90	951,39	4,44
	120	1152,79	4,49
120	60	667,82	4,40
	90	823,41	5,05
	120	1061,01	4,90

Tabela 14. Energia de compactação e taxa de compactação final do resíduo mate sob diferentes temperaturas e pressões de compactação.

Temperatura	Pressão	Energia de	Taxa de
		compactação	Compactação final
[°C]	[MPa]	(E _c) [J]	(r) [Adimensional]
30	60	275,44	10,23
	90	312,67	11,59
	120	356,58	12,76
60	60	214,3	10,58
	90	257,26	10,69
	120	312,15	11,54
90	60	196,45	10,44
	90	225,19	12,39
	120	252,4	13,03
120	60	164,59	14,75
	90	195,71	12,74
	120	225,67	12,16

Verifica-se, das Tabelas 13 e 14, que o resíduo carvalho apresentou energia de compactação superior à do resíduo mate e taxa de compactação inferior. Isto ocorreu devido ao resíduo mate apresentar menor densidade inicial

do que o carvalho, permitindo maior nível de compressão e exigindo menor energia para compactação.

O aumento da pressão de compactação ocasionou aumento na energia e na taxa de compactação para os dois resíduos, enquanto o aumento da temperatura diminuiu a energia de compactação e aumentou a taxa de compactação. A temperatura exerceu maior influência na energia de compactação do que a pressão. A temperatura influencia essencialmente no processo energético da compactação e não no processo físico de aglomeração das partículas da biomassa. O que ocorre na prática, é que temperaturas maiores proporcionam menor resistência do material à compactação, devido ao menor atrito e ao amolecimento da lignina e à melhora na fluidez do material, exigindo menores forças para sua compactação (LARSSON *et al.*, 2013).

A energia de compactação do resíduo de carvalho foi de até 7 vezes maior que a das folhas de bananeiras secas, avaliadas em estudos de Prá (2016), enquanto que a do mate foi 2 vezes maior. As partículas de folhas de bananeira requereram baixa energia para sua compactação (de 138,6 J a 30 °C e 60 Mpa), devido à baixa densidade aparente das partículas. Em estudos realizados pela empresa Ecodevices (2015), a serragem de eucalipto apresentou energia de compactação de 421 J quando compactada a 30 °C e 60 Mpa, valor este maior do que o do resíduo mate, porém menor do que o do carvalho. Verifica-se desses resultados que o tipo de biomassa influencia bastante nas propriedades viscoelásticas.

O estudo das propriedades viscoelásticas, tais como mudanças nas dimensões externas do corpo de prova, interação das partículas durante a compactação entre outros, fornece valiosas informações que permite a compactação em larga escala de resíduos, produzindo briquetes de qualidade com os melhores parâmetros de temperatura e pressão para as características específicas de cada resíduo, com maior economia de energia no aquecimento da matriz e na energia aplicada a compactação.

Nas Figuras 22 e 23, são mostrados os efeitos da temperatura na taxa de compressão dos resíduos carvalho e mate, respectivamente, compactados sob pressão de 90 MPa e em temperaturas de 30 °C e 120 °C.

Figura 22. Efeito da temperatura na curva de compactação do resíduo carvalho com pressão de 90 MPa e temperaturas de 30 °C e 120 °C.

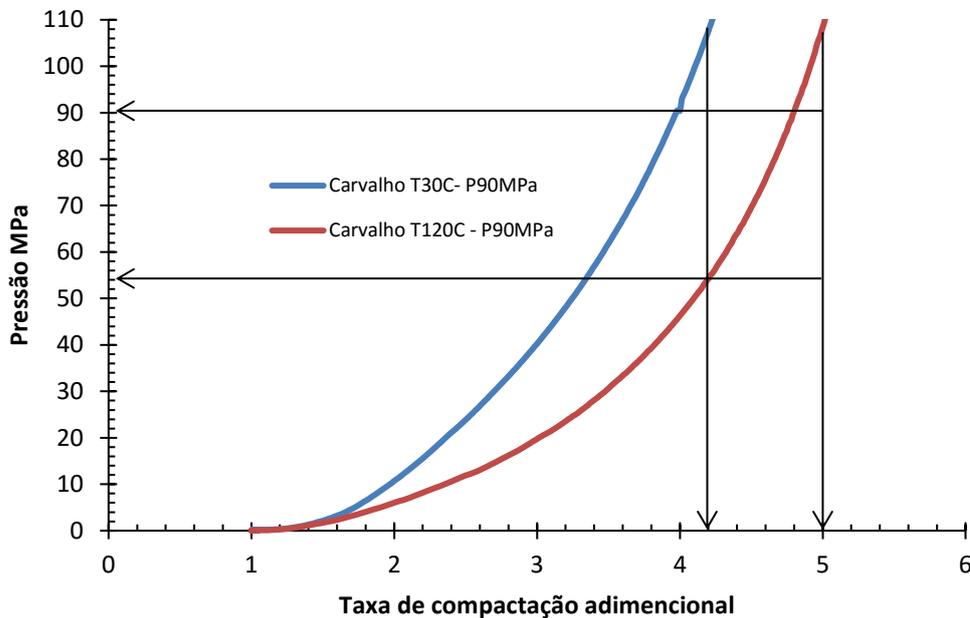
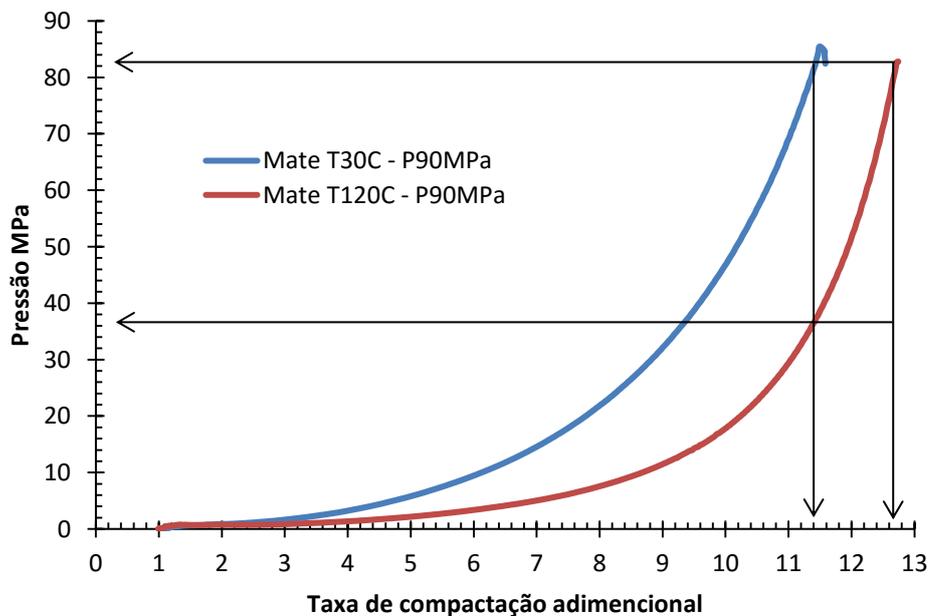


Figura 23. Efeito da temperatura na curva de compactação do resíduo mate com pressão de 90 MPa e temperaturas de 30 °C e 120 °C.

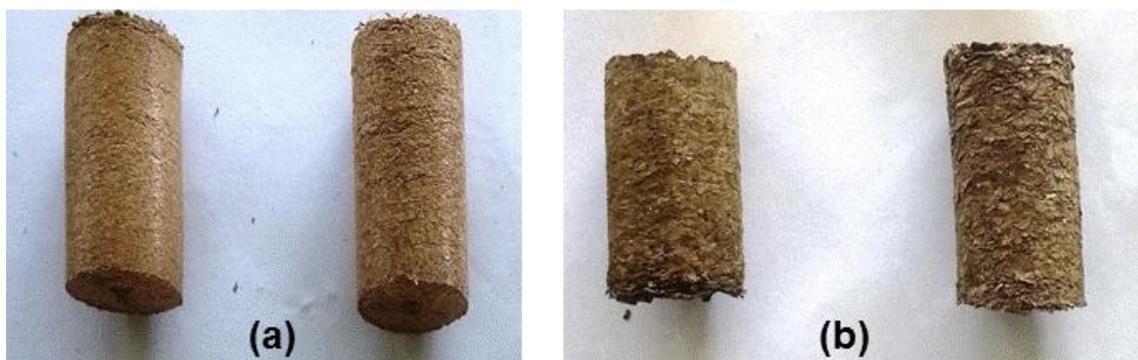


Observa-se, que no início da compactação do resíduo carvalho, Figura 22, a pressão foi igual a zero até atingir a taxa de compressão igual a 1,3

aumentando exponencialmente a partir deste ponto até 4,27 para temperatura de 30°C e até 5,05 para temperatura de 120°C (Tabela 13). Para o resíduo mate, Figura 23, a pressão foi zero até a taxa de 2,5, aumentando exponencialmente partir deste ponto. Porém, com uma taxa de compactação significativamente maior do que do carvalho, de 11,59 e 12,74 (Tabela 14) para as temperaturas de 30°C e 120°C, respectivamente. Verifica-se também, que para uma mesma taxa de compactação, a pressão necessária para compactação a biomassa do resíduo carvalho foi de aproximadamente 60% menor e 44% para o mate quando a matriz foi aquecida de 30°C para 120°C. Esse comportamento foi semelhante ao observado por Stelte *et al.* (2011), na compactação de resíduo de faia a 60 °C e 40 Mpa e por Prá (2016), na compactação folhas de bananeiras torrificadas. Com o aumento da temperatura de 23 °C para 90 °C, a pressão necessária para a compactação diminuiu em 10 MPa.

Na Figura 24 são mostrados briquetes produzidos no dispositivo de compactação mecânica dos resíduos carvalho e mate.

Figura 24. Briquetes produzidos no dispositivo de compactação mecânica: (a) do resíduo carvalho com pressão 90 MPa temperatura 30°C e (b) do resíduo mate com pressão 90 MPa temperatura 30°C.



Verifica-se que os briquetes de carvalho apresentam melhor aspecto visual do que os briquetes de mate. Embora os briquetes de mate tenham apresentado maior densidade final, visualmente, os briquetes de carvalho parecem ter as partículas mais compactadas, devido às mesmas apresentarem menor granulometria do que o mate e também pelo formato das mesmas. Resíduos de madeira, como serragem de eucalipto e pinus, quando compactados sob aquecimento, em extrusoras briquetadeiras, por exemplo,

originam briquetes com partículas bem aglomeradas, apresentando aspecto de madeira sólida.

Nos ensaios de compactação, foram empregadas pressões menores que 60 Mpa, conforme as condições usadas por Prá (2016). Com pressões inferiores a 40 Mpa não foi possível produzir briquetes de boa qualidade, pois não apresentaram estabilidade dimensional, ocorrendo rachaduras em todo seu comprimento, como pode ser observado na Figura 25.

Figura 25. Briquetes de resíduo carvalho (a) e Mate (b) compactados com pressão de 40 Mpa e temperatura de 30°C.



Briquetes com maiores densidades, para fins energéticos, apresentam vantagens como: menor área de estocagem e manuseio, maior rendimento energético, maior rendimento para os processos termoquímicos de transformação, como combustão direta e gaseificação.

Dos ensaios de compactação, fica evidente que cada biomassa apresenta diferentes propriedades viscoelásticas, desta forma, terão comportamentos diferentes nos equipamentos de briquetagem, como extrusoras e prensas hidráulicas e mecânicas, exigindo condições operacionais e matrizes específicas para cada caso.

Com base nos estudos, os resíduos apresentaram boa qualidade se compactados com pressão de 120 Mpa e temperatura de 30 °C. Com esses parâmetros de temperatura e pressão obtêm-se briquetes com uma taxa de compactação de 4,46 para o carvalho e de até 12,76 para o mate, sem a necessidade de aquecimento da matriz.

CONCLUSÃO

Os resíduos carvalho e mate apresentaram granulometrias menores que 4,83 mm, ideais para a compactação. Houve necessidade de secagem dos resíduos, pois os mesmos deixam o processo de extração com elevado teor de umidade, chegando a 66,3% para o mate. O valor de 16% de umidade foi o ideal para a produção de briquetes com madeira de carvalho com qualidade, enquanto para o mate, o valor ideal foi entre 8 a 12% de umidade.

Os resíduos apresentaram elevados teores de materiais voláteis, carbono fixo e carbono elementar, de 58,5%, 41,2% e para o carvalho e 21,6% e 75,27% para o mate, respectivamente, os quais aumentam o poder calorífico do combustível e durante a reação de combustão são oxidados e ocasionam alta liberação de energia.

Os teores de cinzas foram baixos, de 0,31% para o carvalho e 3,1% para o mate reduzindo resíduos no combustor, e também apresentam baixos teores de enxofre e nitrogênio, que garantem baixa emissão de gases poluentes como SO₂, NO_x e N₂O.

Maiores teores de celulose e hemicelulose foram observados para o carvalho. O mate apresentou maior teor de lignina que o carvalho, de 13,9%, que contribui positivamente no processo de aglomeração das partículas durante a compactação.

Os resíduos apresentaram valores de poder calorífico elevados, de 17,1 e 20,98 MJ/kg, para o carvalho e mate, respectivamente, valores estes semelhantes aos de outras biomassas já empregadas como combustível.

Nas análises térmicas, o resíduo mate apresentou maior estabilidade térmica do que o carvalho, devido ao maior teor de lignina. Na degradação térmica, houve maior liberação de energia para o carvalho, mas apresentou menor poder calorífico, em função do menor teor de lignina. Os resíduos foram degradados completamente abaixo de 500 °C.

As partículas de resíduo carvalho apresentaram densidade aparente de 281,0 kg/m³, enquanto o mate apresentou valor menor, de 145,2 kg/m³.

A compactação em dispositivo de compressão mecânica contribuiu para avaliar o comportamento viscoelástico dos dois resíduos sob diferentes condições de temperatura e pressão corroborando para definir as condições a

serem aplicadas nos processos de briquetagem em equipamentos industriais. Entre as combinações de variáveis (temperatura e pressão), observou-se a 30 °C e pressão de 120 MPa, foi possível produzir briquetes do resíduo madeira de carvalho com taxas de compactação apenas 8,9% menor do que com a matriz aquecida a 120 °C, e do resíduo mate com 4,7% maior, demonstrando ser uma vantagem em relação ao gasto energético no aquecimento da matriz, necessário para algumas biomassas.

O aumento na temperatura de compactação ocasionou diminuição no módulo (resistência) de compactação dos dois resíduos, e aumento do índice de porosidade, resultando em briquetes mais densos. Já o aumento na pressão diminuiu o módulo de compactação para o mate e aumentou para o carvalho, mas o efeito ocasionado foi menor do que o da temperatura. Houve uma tendência de aumento na densidade final dos resíduos e, conseqüentemente, na densidade energética, com o aumento da temperatura e da pressão de compactação.

O carvalho apresentou melhores propriedades viscoelásticas do que o mate, porém este apresentou maior taxa de compactação e menor energia para realiza-la. O aumento da temperatura de compactação, por exemplo, de 30 para 120 °C e compressão de 90 Mpa, reduziu, em média, 23,3% e 37,4% a energia necessária para compactação do carvalho e do mate, respectivamente, porém não influenciou o processo físico de aglomeração. O aumento da pressão contribuiu, principalmente, na obtenção de briquetes mais compactos.

Os dois resíduos possuem potencial energético para uso como biomassa combustível na forma de briquetes quando comparados com outras biomassas usualmente empregadas na fabricação de briquetes e *pellets*. O estudo das propriedades viscoelásticas permite direcionar a fabricação de briquetes com melhores propriedades de compactação, visando economia de energia tanto na compactação quanto no aquecimento da matriz de compactação.

O estudo também pode contribuir para a diminuição do impacto ambiental relacionado à disposição dos resíduos em aterros, além de possibilitar à indústria reduzir custos relacionados ao combustível usado, atualmente, nas caldeiras de geração de vapor a partir da sua substituição.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito do tempo na compactação dos resíduos.
- Avaliar a resistência mecânica dos briquetes com variação de umidade dos resíduos.
- Avaliar os gases da queima dos briquetes de madeira de carvalho e mate em combustor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação. Faturamento 2016. Disponível em: <<http://www.abia.org.br/vsn/anexos/faturamento2016.pdf>> Acesso em 13/09/17.

ABIFRA – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins, IOFI - International Organization of the Flavor Industry. Code of Practice, v. 1.2, 2010. Disponível em: <http://www.abifra.org.br/base_iofi.pdf> Acesso em 19/09/2017.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8.633: Determinação do poder calorífico – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2007.

ADITIVOS E INGREDIENTES. Plantas e Extratos Vegetais na Industria Alimentícia, n. 93, Outubro 2012. Disponível em: <http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201604/2016040796980001460664679.pdf>. Acesso em: 06/09/2017.

ALMEIDA, G.; BRITO, J. O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 24, p. 9778-9784, 2010.

ALVES, R. E. Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. 115f.

ANEEL Agencia Nacional de Energia Elétrica. Biomassa, Capítulo 5. 2005. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par2_cap5.pdf Acesso em: 06/05/2017.

ARAUJO JUNIOR, C. A., Desenvolvimento e avaliação de pellets contendo extrato de *Pothomorphe umbellata* (Pariporaba) via Extrusão Esferonização. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011, 121f.

ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A. W. Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions. *Energy Conversion and Management*, v. 82, p. 71-82, 2014.

ASTM - Annual book of ASTM standards: E828-81. Standard Test Method for Designating the Size of RDF-3 From its Sieve Analysis, 2004.

_____. E 871 - 82. Standard Test Method Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2013.

_____. E 872 – 82. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

_____. E 1755-01. Standard Test Method for Ash in Biomass, 2007.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. An Introduction to Rheology. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.

BASTOS, D. H. M.; OLIVEIRA, D. M. de; MATSUMOTO, R. L. T.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L. Yerba mate: Pharmacological properties, research and biotechnology. *Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology*, v. 1, n. 1, p. 37–46, 2007.

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

BIOMAX- Industria de máquinas. Disponível em:

<<http://www.biomaxind.com.br/site/index.php>. Acesso em: 10/05/2017.

BORGES, P. C. B. Caracterização das propriedades físicas e mecânicas da madeira de carvalho e de castanho do nordeste transmontano. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção), Instituto Politécnico de Bragança (IPB) Bragança Paulista, SP, 2013.

BRASIL (2007). Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 2, de 15 de Janeiro de 2007: Regulamento Técnico sobre Aditivos Aromatizantes. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_02_2007_COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f7a09e940b>. Acesso em: 06/09/2017.

CAMARGO, F. L. Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006. 262 f.

CANAS, S. GRAZINA, N. BELCHIOR, P. A. SPRANGER, M. I. R. SOUSA, B. Modelisation Of Heat Treatment Of Portuguese Oak Wood (*Quercus Pyrenaica* L.). Analysis of the behavior of low molecular weight phenolic compounds. *Ciência Técnicas Vitiv.* 15 (2), 75-94, Dois Portos, Portugal, 2000.

CANSIAN, R. Variabilidade genética e de compostos voláteis e semivoláteis em populações nativas de *Ilex paraguariensis* (St Hil.) do Brasil, visando a conservação da espécie. Tese. (Doutorado em Ciências Biológicas) São Carlos, SP, 2003.

CARVALHO, A. Lisboa: Madeiras Portuguesas - Vol. II, 1997.

CARVALHO, E. A. de; BRINCK, V. Briquetagem em Tratamento de Minérios. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. (Eds). Tratamento de Minérios. 4ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004, p.613-635.

CARVALHO, J.; ALVES, P. C.; GROSSO-SILVA, J. M.; DOS SANTOS, T. M. (2007). *Biologia E Ecologia Das Florestas De Carvalho-Negral*. 99-118. In vol. V dea Silva Sande J. Coord. Ed. (2007): *Colecção Árvores 150 e Florestas de Portugal. Os Carvalhais – Um património a conservar*. Jornal Público/ Fundação Luso Americana para o Desenvolvimento/ Liga para a Protecção da Natureza. Lisboa 9 vols.

CARVALHO, W. S.; OLIVEIRA, T. J.; CARDOSO, C. R. Thermogravimetric analysis and analytical pyrolysis of a variety of lignocellulosic sorghum. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 95, p. 337-345, 2015.

CNI - Confederação Nacional da Indústria. disponível em: <http://www.portaldaindustria.com.br/cni/iniciativas/programas/brazil-4-business/2014/09/1,60192/alimentos-e-bebidas.html>. Acesso em 06 Mai 2017.

COUTINHO, J. *Materiais de construção “Madeiras,”* (Apostila). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1999. Disponível em: <http://paginas.fe.up.pt/~jcouti/Madeiras%2099.pdf>. Acesso em: 06 Jun.2017.

CRUZ, F. M. *Propriedades de briquetes fabricados com finos de carvão de Eucalyptus sp. e Schizolobium amazonicum (Paricá)*. (Monografia). Viçosa, MG. UFV. 50 p. 2008.

DA CROCE, D. M. & FLOSS, P. A. *Cultura da erva-mate no estado de Santa Catarina*. Boletim Técnico, Florianópolis, SC, v. 100, p. 15-19, 1999.

DE SENA, R. F; *Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), EQA/UFSC, Florianópolis, SC.

DI BLASI, C. Modeling and simulation of combustion processes of charring and noncharring solid fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 19, p. 71–104, 1993.

ECODEVICES. Disponível em <http://ecodevices.com.br/>. Acesso 05/2017.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Florestas. Disponível em < <http://www.embrapa.br/florestas/transferecia-de-tecnologia/erva-mate/tema>> Acesso em: 08 Jun.2017.

EPE - Empresa de Pesquisas Energéticas. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Acesso em 06 Mai 2017

ESTEVES, M. R. L. Estudo do potencial energético das cascas de coco verde para e aproveitamento a produção de briquete em Maceió. Centro De Tecnologia Pós-Graduação em Engenharia Química, Maceió, AL, 2014.

FABORODE, M. O.; O'CALLAGHAN, J. R. Theoretical analysis of the compression of fibrous agricultural material. Journal of Agricultural Engineering Research, London, v 35, n 3, p. 175-191, 1986.

FARAGE, R. M. P.; REZENDE, A. A. P.; SILVA, C. M.; NUNES, W. G.; CARNEIRO, A. C. O; VIEIRA, A. C. O.; RODRIGUES, C. L. S. Avaliação do potencial de aproveitamento energético dos resíduos de madeira e derivados gerados em fábricas do polo moveleiro de Ubá – MG. Ciência Florestal, v. 23, n. 1, p. 203-212, 2013.

FEDERIZZI, M. Potencialidade do uso de resíduos lignocelulósicos da bananicultura como substrato de fermentação do processo de metanização. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2008.

FELFLI, F.F.; MESA P, JUAN M.; ROCHA, J.D.; FILIPPETTO, D.; LUENGO, C.A.; PIPPO, W. A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, Oxford, v.35, n.1, p. 2011.

FERNANDES, E. R. K. Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2012.

FERNANDES, E. R. K; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy Conversion and Management*. v. 75, p. 603-608, 2013.

FIB - FOOD INGREDIENTS BRASIL. *Aroma*, v. XVII, n. 33, 2015. Disponível em: <<http://revista-fi.com.br/edicoes/33/fib-edicao-33>>. Acesso em: 10 Junho 2017.

FILIPPETTO, D. Briquetagem de resíduos vegetais: viabilidade técnico econômica e potencial de mercado. 2008. Dissertação (Mestrado), Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP,.

FINDLEY, L. J; ONARAN, K. In *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*, Dover Publications, Inc., New York, 1989.

FREITAS, A. J; COSTA, A. C. S; OLIVEIRA, A. C; PEREIRA, B. L. C; ROCHA, M. F. V; CARNEIRO, A. C. O; Efeito da pressão e do tempo de compactação nas propriedades de briquetes de resíduos madeireiros de paricá. *Nativa*, Sinop, v.4, n.6, p.380-385, nov./dez. 2016.

GARCÍA, R.; PIZARRO, C.; ÁLVAREZ, A.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Study of biomass combustion wastes. *Fuel*, v. 148, p. 152-159, 2015.

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

GENG, A.; XIN, F.; IP, J.-Y. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method. *Bioresource Technology*, v. 104, p. 715-721, 2012.

GENTIL, L. V. B. Tecnologia e economia do briquete de madeira. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade de Brasília, Brasília, DF. 2008.

GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). *Quimica Nova*, v. 30, n. 2, p. 304-307, 2007.

GOMIDE, R. Operações Unitárias- Operações de Transferencia de massa. [S.l.]: Reinaldo Gomide, v. IV, 1988.

GOMINHO, J.; LOURENÇO, A.; MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globulis* plantations. *Industrial Crops and Products*, v. 39, p. 12-16, 2012.

GONÇALVES, J. E. Avaliação energética e ambiental de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. Tese (Doutorado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, SP. 2010.

GONÇALVES, J. E; SARTORI, M. M.; LEÃO, A. I; Energia de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis*. 2009. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* Departamento de Ciências Ambientais/UNESP. v.13, n.5, p.657–661, 2009.

GRANADA, E.; LÓPEZ GONZÁLEZ, L. M.; MÍGUEZ, J. L.; MORAN, M. Fuel lignocellulosic briquettes, die design and products study. *Renewable Energy*, v. 27, p. 561-573, 2002.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. de. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 9, p. 138-151, 2007.

HILLIG, E; SCHNEIDER, V. E; PAVONI, E. T; Geração de resíduos de madeira e derivados da indústria moveleira em função das variáveis de produção. *Produção*, São Paulo, v. 19, n. 2, 2009.

HILSDORF, J. W; BARROS, N. D; TASSINARI, C, A; COSTA, A. *Química Tecnológica*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

HOPFNER, S. A; Produção de Etanol por diferentes espécies de micro-organismos a partir de mostos de cascas de banana (frescas ou sacarificadas) com diferentes concentrações de açúcares redutores. (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2015.

KALEMBKIEWICZ, J.; CHMIELARZ, U. Ashes from co-combustion of coal and biomass: New industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 69, p. 109-121, 2012.

KALIYAN, K.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass & Bioenergy*. V. 33, n. 3, p. 337–359. 2009.

KAREKEZI. S; SELL, M; VASEN, N; BEST, G; FISCHER, G; MWAKASONDA , S; YUKO, D; LEOPOLD, J; TOMOWSKI , A; BATES, L; WATSON, H; RICHARDSON, C; Status of Biomass Energy in Developing Countries and Prospects for International Collaboration. In *GFSE-5 Enhancing International Cooperation on Biomass*. Background Paper. Áustria, 2005.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; ERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da madeira*. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86 p.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTE JÚNIOR, W. A. *Principles of wood science and technology: I. solid wood*. New York. Springer-Verlag. 592 p. 1968.

KOMAREK, Briquetting & Compacting Machines. Disponível em: <<http://www.komarek.com/compacting-process.html> Acesso em: 31/10/2016.

KOOP, L. Modelo De Duas Fases, Transiente e Bi-Dimensional Para Simulação Da Secagem De Erva Mate (*Ilex Paraguariensis*) Em Secador Contínuo De Camada Espessa. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

KROHL, D. R. Pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, SC, 2014.

LARSSON, S. H.; RUDOLFSSON, M.; NORDWAEGER, M.; OLOFSSON, I.; SAMUELSSON, R. Effects of moisture content, torrefaction temperature, and die temperature in pilot scale pelletizing of torrefied Norway spruce. *Applied Energy*, v.102, p. 827–832, 2013.

LIEBL, G. F; Influência das condições de secagem e tamanho da partícula sobre a sacarificação do pseudocaule da bananeira. Dissertação Mestrado em Engenharia dos Processos. Joinville: UNIVILLE, 2015.

LIPPEL. Briquetadeira. Disponível em: [http:// www.lippel.com.br/](http://www.lippel.com.br/). Acesso em: 10/10/2016.

MACCARI, A. J., SANTOS, A. P. R. Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate. MCT / CNPq, Toledo – PR, 2000.

MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 513-518, 2007.

MAIA, B. G. O. Valorização de resíduos da bananicultura e da rizicultura na produção de briquetes. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2013.

MANARA, P.; VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S.; VANDERGHEM, C.; RICHEL, A.; ZABANIOTOU, A. Mediterranean agri-food processing wastes pyrolysis after pre-treatment and recovery of precursor materials: a TGA-based kinetic modeling study. *Food Research International*, v. 73, July 2015, p. 44-51, 2014.

MATOS, S. V.; SCHALCH, V. Alternativas de minimização de resíduos da indústria de fundição. In: 27º CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 2000, Porto Alegre. Relação de Trabalhos. Porto Alegre: ABES, CD-ROM. p. 1742-1753. 2000.

MAZUCHOWSKI, J. Z. Manual da Erva-Mate (*Illex paraguariensis* St. Hill.). Curitiba: Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural, 2ª ed., 1991. 104 p.

MILAN, P. SANTOS, L. A planta que fez um estado prosperar. *Jornal Gazeta do Povo*. disponível em <<http://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/especiais/erva-mate/origens.jpp>> Acesso em: 08/06/2017.

MME - Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. Plano Nacional de Energia 2030, 2016.

MORAES, M. D. A.; FREITAS, P. C.; SILVA, M. F.; PEREIRA, I. S.; LIMA, P. A. F.; FORTES, M. M.; SANTOS, D. R. S.; BARBOSA, P. V. G.; YAMAJI, F. M.; JUNIOR, C. R. S. Produção e avaliação de briquetes de resíduos de cigarro e eucalipto. 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2015.

MORAIS, D. M. Briquetes ligno-celulósicos como potencial energético para queima de blocos cerâmicos: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o Distrito Federal. Tese (Doutorado), Universidade de Brasília,

Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, UNB Brasília, DF, 2007.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Ed. John Wiley & Sons, 1995.

NDIEMA, C. K. W.; MANGA, P. N.; RUTTOH, C. R. Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 43, p. 2157-2161, 2002.

NONA, K. D.; LENAERTS, B.; KAYACAN, E.; SAEYS, W. Bulk compression characteristics of straw and hay. *Biosystems engineering*, v. 118, p.194-202, 2014.

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

ODETOYE, T. E.; ONIFADE, K. R.; ABUBAKAR, M. S.; TITILOYE, J. O. Thermochemical characterization of *Paninari polyandra* Bench fruit shell. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 62-66, 2013.

OLADEJI, J. T. Fuel Characterization of briquettes produced from corncob and rice husk resides. *The Pacific Journal of Science and Technology*, v. 11, n. 1, 2010.

PALACIOS, J. I. R. Sistemas Naturales Internacionales, SA, Sinatin, AS., Natural oak aroma for accelerating aging of alcoholic beverages. United States patente US4350708 A. 1982.

PALM, M. O.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering, v. 11, n. 10, p. 959-964, 2017.

PAULA, P. R. A. Destinação sustentável de cascas de coco verde: Obtenção de telhas e chapas de partículas. Tese (Doutorado em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

PAULA, R. L. E.; TRUGILHO, P. F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O.; BALIZA, A., E., R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. Pesquisa Florestal Brasileira, v.31, n.66, p.103-112, Colombo, 2011.

PAWLOWSKY, U. Tecnologia Limpa. Apostila do Curso de Tecnologia Limpa, Curitiba, PPGTA - UFPR, 2002.

PEREIRA, A.L.S. Extração de nanocelulose de fibras vegetais. Monografia. Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2010.

PIMENTA, A. S.; BARCELLOS, D. C. Como produzir carvão para churrasco. Viçosa, MG. 76p. 2000.

PRÁ, F. B. Avaliação do Aproveitamento de Folhas Ressecadas de Bananeira na Produção de Briquetes por Extrusão. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2016.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 77, n. 1, p. 35-40, 2006.

PUJOL, D.; LIU, C.; FIOL, N.; OLIVELLA, M. A.; GOMINHO, J.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. Chemical characterization of diferente granulometric fractions of grape stalks waste. Industrial Crops and Products, v. 50, p. 494-500, 2013.

QUIRINO, W. F. Características de briquetes de carvão vegetal a seu comportamento na combustão. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), ESALQ/USP, Piracicaba, SP, 1991.

QUIRINO, W. F.; PINHA, I. V. O.; MOREIRA, A. C. O.; SOUZA, F. E.; FILHO, M. T. Densitometria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 40, n. 96, p. 525-536, 2012.

REISSMANN, C. B.; RADOMSKI, M. I.; QUADROS, R. M. B. de. Chemical Composition of *Ilex paraguariensis* St. Hil. Under Different Management Conditions in Seven Localities of Paraná State. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 42, n. 2, 1999.

REVISTA ELETRONICA DE VETERINÁRIA - REDVET. Importância das fibras na alimentação de bovinos. *Revista Veterinária*, v. 8, n. 2, Fev. 2007. Disponível em: <<http://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n020207/0207.18.pdf>> Acesso em: 20/07/2016.

RODRIGUES, C. Bioprocessos na Produção de Aditivos Alimentares, 2017. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/openaccess/9788521211150/07.pdf>>. Acesso em: 12/03/2017.

RODRIGUES, V. A. J.C. Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M.A. Cell wall chemistry. In: Rowell, R.M. (ed), *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton: CRC Press, p. 35-72, 2005.

SALDARRIAGA, J. F.; AGUADO, R.; PABLOS, A.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel Processing Technology*, v. 140, p. 744-751, 2015.

SÄNGER, M.; WERTHER, J.; OGADA, J. Nox and N2O emission characteristics from fluidized bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. *Fuel*, v. 80, p. 167-177, 2001.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Quim. Nova*, v. 35, n. 5, p. 1004_1010, 2012.

SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Estudo Setorial da Indústria Catarinense – Alimentos e Bebidas. Disponível em: <[http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/310812d5766b1f5f758393bb0757491f/\\$File/5739.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/310812d5766b1f5f758393bb0757491f/$File/5739.pdf)> Acesso em: 13/09/17.

SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; CORTESE, L. M.; BONOS, S. A.; HOFFMAN, L. Evaluation of the impact of compositional differences in switchgrass genotypes on pyrolysis product yield. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 957-968, 2015.

SCHULZ, M. A. Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2010.

SILVA, J. A. T. “Comportamento Mecânico de Madeira de Carvalho Português,” Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, FEUP. Porto, Portugal, 2011.

SILVEIRA, M. S. Aproveitamento das cascas de coco verde para produção de briquete em Salvador – BA. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2008.

SIXTA, H. *Handbook of Pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. Introdução à Termodinâmica para a Engenharia, Ed. LTC. 2003.

SPAЕ/MAPA, 2006, Açúcar e Álcool no Brasil, Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia - Secretaria de Produção e Agroenergia / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Brasília, DF.

SOUZA, E. L.; Influência do pré-tratamento e da concentração de biomassa sobre a sacarificação do pseudocaule de bananeira e avaliação da destoxificação do caldo hidrolisado sobre a produção de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2016.

SOUZA, P. K.; Simulação do processo de produção de etanol a partir de resíduos da bananicultura. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC, 2015.

STAMM, A. J.; Wood and cellulose science. New York, U.S.A: The Ronald Press Company, 1964.

STELTE, W.; HOLMB, J. K.; SANADIC, A. R.; BARSBERGC, S.; AHRENFELDTA, J.; HENRIKSEN, U. B. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. Fuel, v. 90, p. 3285-3290, 2011.

SULAS, L.; FRANCA, A.; SANNA, F.; RE, G. A.; MELIS, R.; PORQUEDDU, C. Biomass characteristics in Mediterranean populations of *Piptatherum miliaceum* — A native perennial grass species for bioenergy. Industrial Crops and Products, v. 75, Part B, p. 76-84, 2015.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. Bioresource Technoogy, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TUMULURU, J. S.; WRIGHT, T. C.; HESS, J. R.; KENNEY, K. L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 5, p. 683-707, 2011.

VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZE, J. R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, n. 2, p. 184-189, 2003.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R. H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, v. 51, p. 780-785, 1968.

WONGSIRIAMNUAY, T., TIPPAYAWONG, N. Effect of densification parameters on the properties of maize residue pellets. *Biosystems Engineering*, v.139, p. 111-120, 2015.

WYLER, P. Influência da madeira de carvalho na qualidade da cerveja. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba. São Paulo. 2013.

ZAMPIER, A. C. Avaliação de níveis de nutrientes, cafeína, e taninos em erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). Dissertação (Mestrado), UFPR, Curitiba, PR, 2001.

AUTORIZAÇÃO

Nome do autor: Cristiano Sapelini

RG: 3462328

Título da Dissertação:

**AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE ENERGÉTICA E DA OBTENÇÃO DE
BRIQUETES DOS RESÍDUOS DA MADEIRA DE CARVALHO E ERVA-MATE
DE UMA INDÚSTRIA DE EXTRATOS E AROMAS**

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, 08 de novembro de 2017.



Assinatura do aluno