



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**



PRISCILLA TORQUATO TAVARES

**CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA
CAJUCULTURA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO EM
PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA**

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N° 12

PRISCILLA TORQUATO TAVARES

**CARACTERIZAÇÕES FÍSICA E QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA
CAJUCULTURA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO EM
PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Prof. Silvia Layara Floriani Andersen, Dr.

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

T231c Tavares, Priscilla Torquato.

Caracterizações física e química de resíduos sólidos da cajucultura e avaliação do potencial energético em processos de conversão térmica / Priscilla Torquato Tavares.- João Pessoa, 2016.

106f. : il.

Orientadora: Silvia Layara Floriani
Andersen Dissertação (Mestrado) -
UFPB/CEAR

1. Energias renováveis. 2. Biomassa. 3. Caju. 4.
Resíduos sólidos - cajucultura. 5. Potencial energético.

UFPB/BC

CDU: 620.91(043)

PRISCILLA TORQUATO TAVARES

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DA
CAJUCULTURA E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ENERGÉTICO EM
PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Materiais Aplicados às Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 4 de novembro de 2016.

Dra. Silvia Layara Floriani Andersen
Orientadora

Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
DEQ/UFPB

Prof. Dr. João Alves de Lima
DEER/CEAR/UFPB

**JOÃO PESSOA - PB
2016**

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, por me amar
incondicionalmente, prover minhas
necessidades, capacitar-me, dar-me
perseverança e me iluminar sempre.

A Silas, pelo cuidado, companheirismo,
paciência, constantes incentivos, crescer junto,
mudar junto, por me amar, dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me acompanhar, me abençoar, me guiar, provendo minhas necessidades, capacitando-me, iluminando-me e me amando incondicionalmente.

À minha orientadora, professora Silvia Layara Floriani Andersen, pela paciência, empenho, dedicação, sensibilidade, compreensão, enfim, por ser mais um anjo de Deus em minha vida. Obrigada por não desistir de mim!

Ao IBAMA, pelo afastamento remunerado para capacitação. Em especial ao servidor e colega, Valério Martins, pelos esclarecimentos, cobrança de documentação, compreensão em todos os momentos, por ouvir alguns desabafos.

A todos os professores do PPGER que passaram por minha vida, pelos ensinamentos, cobranças, apoio e incentivos.

Aos membros das bancas, Genaro Zenaide Clericuzi e João Alves de Lima, pela participação, sugestões e correções.

Aos amigos Tássia Simão Evangelista Pereira, Brenner Lima Gomes e Cintia Maria de Medeiros pela ajuda nos laboratórios, pela companhia, pelo apoio, pelos ombros amigos, por ouvir meus desabafos, pelas trocas de confidências e me incentivarem sempre.

A todos os servidores e estagiários dos Laboratórios de Carvão Ativado (LCA) e de Solidificação Rápida (LSR), do Centro de Tecnologia da UFPB, por me orientarem e ajudarem nas análises, em especial à Joelma Balbino de Brito Alves, Simone Gomes Ferreira e André Rômulo Rozado de Sousa.

Ao Grupo de Energia, Biomassa & Meio Ambiente (EBMA) da UFPA, pela análise elementar realizada.

Ao meu amado esposo, Silas Jurumenha, pelos incentivos constantes, amor, carinho e tempo dedicados, cuidado constante, companheirismo em todos os momentos, amizade, paciência, enfim, pelo amor demonstrado a cada gesto, a cada dia, em cada situação.

Aos meus pais José Torquato de Souza Netto e Eliene Tavares de Alvarenga Torquato pelo amor, carinho, dedicação, cuidado, por demonstrarem o valor da educação e do conhecimento e pelos constantes incentivos.

Às minhas irmãs/companheiras Aline Torquato Tavares e Marta Torquato Tavares, pela amizade, amor, carinho, incentivos.

RESUMO

O aumento da demanda energética e a crescente necessidade de produção sustentável de energia tem mostrado a importância da diversificação das fontes energéticas. A biomassa tem se destacado por suas características econômicas, físicas e químicas, podendo ser considerada como a fonte energética do futuro. Os resíduos agrícolas são uma forma de biomassa apropriada para produção energética. A geração de resíduos proveniente do cultivo e beneficiamento do caju produziu em 2015, no Brasil, entre 1,4 e 1,5 toneladas de casca de castanha de caju (CCC) e entre 4,2 e 5,0 toneladas de resíduo de pseudofruto de caju (BC). Portanto, a utilização de resíduos sólidos da cajucultura para produção de energia, reduziria a problemática da destinação desses resíduos e poderia substituir a lenha para aplicação energética utilizada no próprio beneficiamento ou em outras indústrias. O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de utilização dos resíduos sólidos da cajucultura como fonte alternativa e renovável de energia em processos de conversão termoquímica, por meio das caracterizações física e química (análise imediata, análise elementar, densidade, poder calorífico, microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios X), observando também a probabilidade de fusão das cinzas. O comportamento térmico dos resíduos foi avaliado por meio de análise termogravimétrica. A CCC é mais energética que o BC, pois apesar de possuírem a mesma relação H/C (0,13), a CCC possui menor relação O/C (0,67) que o BC (0,89). Os teores de N e S encontrados foram altos para ambos BC (3,59 and 0,98%, respectivamente) e CCC (0,85% and 0,89 respectivamente), indicando lançamento de poluentes durante a conversão termoquímica que deve ser contida. Verificou-se que os resíduos analisados apresentam potencial para utilização em processos de conversão térmica, devido a alta densidade, elevado percentual de voláteis, baixa temperatura de ignição (BC = 167 °C e CCC = 199 °C). Observou-se também um baixo teor de cinzas (BC = 3,55% e CCC = 2,16%), com probabilidade de baixas temperaturas de fusão destas, devido à elevada concentração de potássio (BC = 61,29 e CCC = 50,57%). O comportamento térmico das amostras mostrou que durante a pirólise, há três picos principais de perda de massa para a casca da castanha

de caju (CCC) (em torno de 240, 300 e 440 °C) e um pico bem definido para o bagaço de caju (BC) (em torno de 300 °C); já durante a combustão, verificaram-se três picos predominantes para a CCC (aproximadamente 240, 450 e 490 °C), o que indica a perda de hemicelulose, celulose e lignina, predominantemente, e dois picos preponderantes para o BC (300 e 500 °C, aproximadamente), correspondendo à perda da hemicelulose e celulose para a oxidação da celulose. Os resíduos sólidos em questão tem potencial para serem usados como fonte alternativa de energia renovável e podem colaborar com a diversificação energética, dando um descarte sustentável aos resíduos da cajucultura.

Palavras-Chave: biomassa, caju, energias renováveis, resíduos sólidos.

ABSTRACT

The exponential increase in energy demand and the growing need for sustainable energy production require diversification of energy sources. Biomass has stood out due to their economic and physicochemical particulars, and may be considered as the energy source of the future. Agricultural waste is a form of biomass suitable for energy production. The cultivation and beneficiation of cashew generated, in 2015, between 1.4 and 1.5 million tons of cashew nut shell (CNS) and between 4.2 and 5.0 million tons of cashew apple bagasse (CAB) (IBGE, 2016). Therefore, the use of these waste for energy purposes would reduce disposal issues of these and could substitute others fuels in industries. The objective of this study is to verify the possibility of using solid waste from cashew culture as an alternative and renewable energy source in thermal conversion processes, characterizing them physically and chemically (immediate analysis, elemental analysis, density measurement, calculation of calorific value, SEM and XRF), and verifying the probability of ash melt. Furthermore, the thermal behavior of the residues was evaluated by thermogravimetric analysis carried out in inert and oxidizing atmosphere in order to analyze the processes of pyrolysis and combustion, respectively. The thermal behavior of waste was evaluated by thermal gravimetric analysis. CNS is more energetic than the CAB, because despite having the same H/C ratio (0.13), CNS has lower O/C ratio (0.67) than CAB (0.89). The N and S found were high for both CAB (3.59 and 0.98%, respectively) and CNS (0.85% and 0.89 respectively), indicating the release of pollutants during thermochemical conversion which must be contained. The CAB and the CNS showed a high density, high volatile matter content and low ignition temperature, 167 °C and 199 °C respectively, as well as low ash content, 3.55 and 2.16% for CAB and CNS, respectively. The pyrolysis curve showed that there were three major peaks for CNS, relating to the degradation of hemicellulose, cellulose and lignin fraction, respectively; while for CAB it was observed the presence of a well defined peak at 300 °C, representing the superposition of simultaneous degradation of lignocellulosic components. During the combustion, there are three peaks for CNS, which indicates loss of hemicellulose, cellulose

and lignin, predominantly, and for CAB there were two predominant peaks, corresponding to the loss of the hemicellulose and cellulose to the oxidation of the cellulose. In conclusion, it was found that the solid wastes in question have potential to be used as an alternative and renewable energy source and may collaborate with energy diversification, giving a sustainable disposal for cashew cultivation residues.

Keywords: biomass, cashew, renewable energy, solid waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da demanda total de energia por fonte, no Brasil, até 2050.	22
Figura 2. Porcentagem de cada fonte renovável no Brasil, dentre as renováveis, em 2013.	23
Figura 3. Estrutura básica de biomassa vegetal.	25
Figura 4. Moléculas dos principais constituintes da biomassa vegetal: a) hemicelulose, b) celulose e c) lignina.	26
Figura 5. Fluxograma simplificado do beneficiamento da castanha de caju.	37
Figura 6. Temperatura mínima recomendada para água de alimentação em gráfico de ponto de orvalho dos óxidos de enxofre.	68
Figura 7. CCC e BC no Diagrama de Van Krevelen.	71
Figura 8. TGA/DTG da CCC em atmosfera inerte.	74
Figura 9. TGA/DTG da CCC em atmosfera oxidante.	78
Figura 10. TGA/DTG do BC em atmosfera inerte.	80
Figura 11. TGA/DTG do BC em atmosfera oxidante.	84
Figura 12. Morfologia: a) de BC, b) de cinzas de BC, c) de CCC e d) de cinzas de CCC.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Poder calorífico dos resíduos das principais culturas produzidas no Brasil.....	31
Tabela 2. Potencial energético dos resíduos gerados na agroindústria das principais culturas brasileiras no ano de 2009, MW.ano-1.....	33
Tabela 3. Maiores produtores mundiais de castanha de caju com casca entre os anos de 2008 e 2012.	34
Tabela 4. Levantamento da produção brasileira de castanha de caju entre 2009 e 2013. ...	35
Tabela 5. Distribuição da produção de pseudofruto de caju em 2013.....	36
Tabela 6. Tipo de resíduos gerados no processo produtivo de castanha de caju e destinação final de uma indústria beneficiadora do estado do Ceará.....	40
Tabela 7. Comparação dos principais processos de conversão termoquímica.....	41
Tabela 8. Reações de gaseificação a 298 K.....	46
Tabela 9. Parâmetros operacionais dos processos de pirólise.....	49
Tabela 10. Distribuição dos produtos de pirólise de madeira (base seca).....	50
Tabela 11. Análise imediata da CCC.....	65
Tabela 12. Análise elementar de BC e CCC.....	67
Tabela 13. Análise elementar, relações oxigênio/carbono, teor de cinzas e poder calorífico superior de biomassas de cinco estudos em comparação aos resultados de BC e CCC.	69
Tabela 14. Comparativo entre a CCC, o BC e outras 11 biomassas de 8 espécies distintas, de sete outros estudos.....	72
Tabela 15. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de CCC em atmosfera inerte.....	74
Tabela 16. Intervalos de degradação dos componentes de diversas biomassas de três estudos distintos e a previsão dos teores degradados para CCC nos mesmos intervalos, em atmosfera inerte.....	75
Tabela 17. Comparativo entre os intervalos de degradação dos componentes de biomassas de cinco estudos e estimativa para CCC em atmosfera inerte.....	76

Tabela 18. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de CCC em atmosfera oxidante.....	78
Tabela 19. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de BC em atmosfera inerte.	80
Tabela 20. Comparativo entre os intervalos de degradação dos componentes de biomassas de cinco estudos e estimativa para BC em atmosfera inerte.....	81
Tabela 21. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de BC em atmosfera oxidante.....	85
Tabela 22. Composição das cinzas de BC e CCC.....	87

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIB – Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa e Energia Renovável

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AnGlc – Anidroglicose

ASTM – American Society for Testing and Materials

BC – Bagaço de caju

CB – Cinzas de biomassas

CCC – Casca de castanha de caju

CF – Carbono fixo

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

CODEVASF – Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EIA – Energy Information Administration

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EUA – Estados Unidos da América

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

FRX – Fluorescência de raios X

HAP – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IEA – International Energy Agency

LabMaQ – Laboratório de Materiais e Química Ambiental

LCA – Laboratório de Carvão Ativado

LCC – Líquido da castanha de caju

LSR – Laboratório de Solidificação Rápida

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MV – Material volátil

PCI – Poder calorífico inferior

PCS – Poder calorífico superior

PIB – Produto Interno Bruto

RCC – Resíduo de carboneto de cálcio

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

TG – Termogravimetria

TGA – Análise termogravimétrica

U – Umidade

UE – União Europeia

Z – Cinzas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVO	20
2.1 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Biomassa	24
3.2 Resíduos sólidos como fonte energética	30
3.3 A cajucultura e seus resíduos	34
3.4 Processos de conversão térmica de biomassa	40
3.4.1 Combustão	41
3.4.2 Gaseificação	45
3.4.3 Pirólise	48
3.5 Caracterizações física e química de biomassas para fins energéticos	52
3.5.1 Análise imediata	53
3.5.2 Análise elementar	54
3.5.3 Densidade aparente	55
3.5.4 Poder calorífico	55
3.5.5 Análise termogravimétrica	57
3.5.6 Fluorescência de raios X	60
3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura	61
4 MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1 Caracterizações física e química dos resíduos sólidos	62
4.1.1 Análise imediata	62
4.1.2 Análise elementar	63
4.1.3 Densidade aparente	63
4.1.4 Cálculo do poder calorífico	63
4.1.5 Análise termogravimétrica	63
4.1.6 Fluorescência de raios X	64
4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65

5.1 Análise imediata	65
5.2 Análise elementar	66
5.3 Densidade aparente	68
5.4 Poder Calorífico Superior	68
5.5 Análise Termogravimétrica	73
5.6 Fluorescência de raios X	86
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	89
6 CONCLUSÕES	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

Com a escassez de petróleo, as instabilidades climáticas, o aumento da demanda e a necessidade de independência em relação aos países detentores das maiores fontes petrolíferas disponíveis, fica clara a necessidade de diversificação das fontes energéticas.

A biomassa, ou componentes orgânicos de origem animal ou vegetal ou ainda os provenientes naturalmente destes, é uma opção de fonte energética renovável, necessitando apenas da luz solar e das condições naturais existentes na Terra para que se renove.

Um dos tipos de biomassa são os resíduos, podendo ser de origem industrial, doméstica ou agrícola. Sua utilização não representa competição com a produção de alimentos ou outros insumos, evita a extração de outros recursos naturais, já que são provenientes de outras atividades econômicas e contribui para a geração de emprego e renda. Por se tratar de resíduos, sua conversão em energia pode resolver a problemática da destinação destes. Além disso, reduz o volume de resíduos a ser aterrado, ou disposto de forma inadequada, reduz as áreas requeridas para a implantação de novos aterros sanitários, reduz a geração de lixiviados, evitando a contaminação de recursos hídricos.

O Brasil está entre os 10 maiores produtores de caju do mundo e a indústria beneficiadora deste fruto gerou, em 2015, entre 1,4 e 1,5 toneladas de cascas de castanha de caju e entre 4,2 e 5,0 toneladas de bagaço de caju (IBGE, 2015).

Portanto, a utilização de resíduos sólidos da cajucultura para produção de energia, reduziria a problemática da destinação desses resíduos e poderia substituir outras fontes na aplicação energética utilizada no próprio beneficiamento ou em outras indústrias, o que demonstra a relevância do desenvolvimento de estudos nesta temática.

Neste trabalho, a denominação caju se refere ao conjunto formado entre o fruto e o pseudofruto: o fruto (proveniente do desenvolvimento do ovário) é a castanha e o pseudofruto, também chamado de pedúnculo, falso fruto, ou ainda, fruto acessório é o tecido vegetal adjacente ao fruto, que possui cor e consistência que se assemelha a um fruto verdadeiro (USAID, 2006). A castanha é formada pela amêndoa e pela casca, esta possui epicarpo, mesocarpo e endocarpo (FERRAZ *et al.*, 2005). Portanto, casca de castanha de caju (CCC) refere-se à casca do fruto verdadeiro e bagaço de caju (BC) refere-se ao bagaço resultante do processamento do pedúnculo ou falso fruto.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é verificar a possibilidade de utilização dos resíduos sólidos da cultura do caju como fonte alternativa e renovável de energia, caracterizando física e quimicamente o bagaço do caju e as cascas de castanhas de caju, avaliando o potencial energético destas biomassas e a possibilidade de utilizar em processos de combustão e pirólise.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar física e quimicamente o bagaço do caju e as cascas de castanhas de caju;
- Avaliar o potencial energético destas biomassas e a possibilidade de utilizar em processos de combustão e pirólise;
- Comparar o potencial energético destas biomassas com os resultados obtidos para outras biomassas comumente utilizadas como fonte de energia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A energia é essencial à existência e transformação de tudo o que se conhece. Todos os tipos de energia conhecidos, química, potencial, mecânica, calor, interna, são provenientes do Sol, a estrela que possibilita a existência de vida na Terra. Para tudo que se deseja realizar é necessária energia, e a busca pela independência energética é uma constante em vários países, pois trata-se de uma questão estratégica, que para ser alcançada necessita de investimentos em diversificação das fontes comerciais disponíveis. De acordo com Goldemberg e Lucon (2011), cada uma das fontes não poderia ultrapassar 15% do fornecimento total da matriz energética de um país.

A crescente demanda energética exige fontes cada vez mais eficientes e limpas. O consumo desenfreado e exclusivo de fontes finitas tornou-se inaceitável porque promove a poluição e, conseqüentemente, a redução da qualidade de vida das populações. As fontes renováveis de energia são aquelas que possuem um ciclo relativamente curto de produção, ao contrário das fontes fossilíferas que levam milhares de anos para se formar. Verifica-se, portanto, a importância das fontes renováveis de energia, pois além de possuírem impactos reduzidos em comparação às demais, suas fontes se renovam a cada dia: radiação solar, força maremotriz, hidráulica e dos ventos, hidrogênio, biomassa, calor proveniente do magma.

A Energy Information Administration (EIA, 2015), mostra o quão crescente foi a demanda por energia no mundo desde 1980 até 2013, por volta de 25% e que ainda há perspectiva de crescimento de 8,9% de 2013 a 2040, de 97,1 para 105,7 quatrilhões de BTU, com a inalterada demanda de petróleo e crescente demanda por gás natural (29%) e energias renováveis (10%). Já de 1971 para 2013, a proporção da oferta de energia primária global mudou significativamente no que se refere ao petróleo (44% para 31%) e nuclear (1% para 5%), de um total que passou de 5.523 Mtep para 13.555 Mtep (crescimento de 145%), para os demais tipos houve pouca alteração: gás natural (16 para 21%), hídrica (permaneceu 2%), biocombustíveis (11 para 10%) e carvão (26 para 29%), influenciado pelo aumento do consumo na China; outras fontes representaram 1% do total em 2013 (IEA, 2015).

Em 2013, 8% da demanda por energia primária global era advinda de energias renováveis, sendo 2,9% representado pela biomassa; prevê-se que esta fonte energética terá

3,1% de crescimento ao ano até 2030, com previsão de consumo de 3,5% em 2040. O crescimento das renováveis será mais significativo no setor de energia elétrica, sendo que a biomassa terá a terceira maior taxa de crescimento entre as renováveis neste setor, $3,1\%.\text{ano}^{-1}$, depois da solar fotovoltaica e geotérmica, com $6,8\%.\text{ano}^{-1}$ e $5,5\%.\text{ano}^{-1}$, respectivamente (EIA, 2015).

De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética do Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2014), estima-se que a demanda brasileira total de energia aumente pouco mais de duas vezes, até 2050, quando comparada ao ano de 2013, passando de 267 para 605 milhões de tep, com destaque para o avanço do gás natural e da eletricidade, havendo, ainda, crescimento significativo na demanda por petróleo (Figura 1).

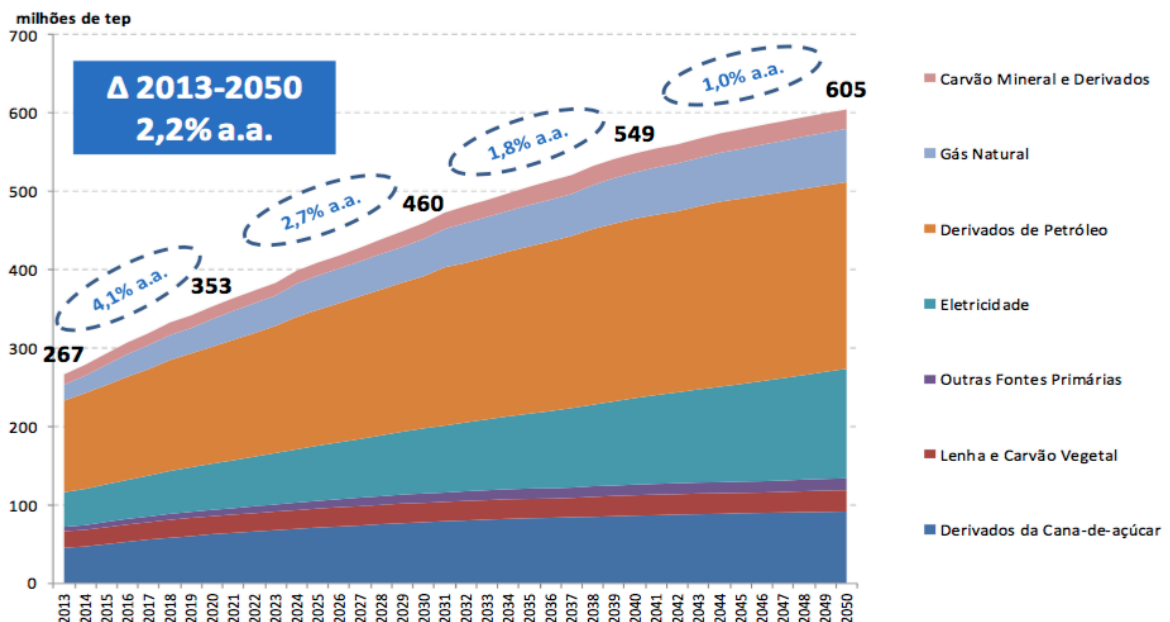


Figura 1. Evolução da demanda total de energia por fonte, no Brasil, até 2050.
Fonte: BRASIL, 2014.

O potencial energético das biomassas no Brasil sairá de 210 milhões de tep em 2013 para entre 450 e 460 milhões de tep em 2050, sendo que a biomassa residual deixará de representar 56% e passará a representar 61% deste potencial (BRASIL, 2014). O Balanço Energético Nacional de 2016 demonstra que em 2015, as renováveis representavam 41,2% da oferta de energia primária no Brasil, com pelo menos 25,1% proveniente de biomassa (BRASIL, 2016).

Dentre as renováveis, a participação da lixívia na oferta de energia interna é a maior, representando 55,7%, em segundo lugar está o biodiesel, com 22,0%, e em terceiro lugar a eólica, com 13,1% (BRASIL, 2016), as duas primeiras fontes tiveram 7 e 16% de crescimento de 2014 para 2015, sendo que outras biomassas tiveram um crescimento de 3% e biogás de 44%. Na Figura 2 é apresentada a porcentagem de cada fonte renovável, dentre as renováveis, em 2013.

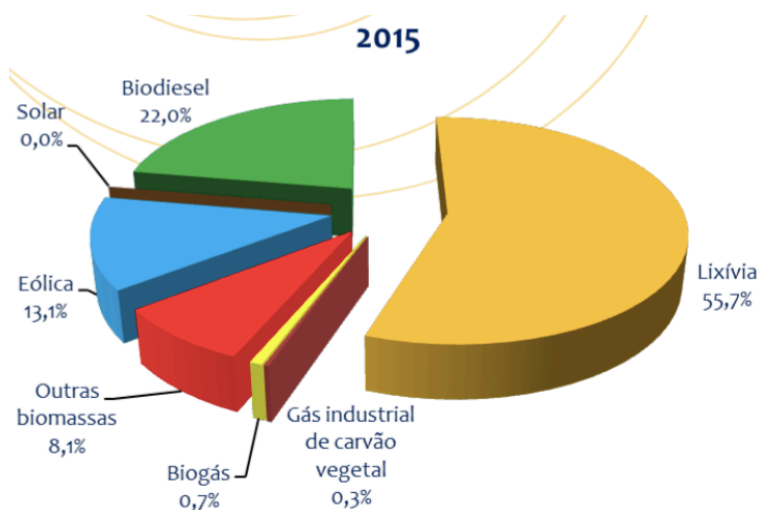


Figura 2. Porcentagem de cada fonte renovável no Brasil, dentre as renováveis, em 2013.
Fonte: BRASIL (2014).

Embora de eficiência reduzida, a utilização da biomassa pode ser feita diretamente em caldeiras, fornos, através da combustão e diversas tecnologias de conversão estão sendo desenvolvidas para aumentar a eficiência e reduzir os impactos ambientais, como gaseificação, pirólise e sistemas em cogeração, o que torna esta fonte ambientalmente favorável, promovendo o desenvolvimento de regiões menos favorecidas economicamente, por meio da criação de empregos e geração de receita, com redução no êxodo rural e dependência externa de energia, em função da sua disponibilidade local, além de reduzir os custos com disposição de resíduos (FLORIANI, 2007).

A perspectiva de aumento de combustão em larga escala de biomassa natural e sua co-combustão com semibiomassas (madeira de demolição e outros resíduos orgânicos industriais, lodo de esgoto, resíduos derivados de combustíveis, resíduos sólidos urbanos, biomassas contaminadas em geral) e combustíveis fósseis sólidos (coque de petróleo,

carvão mineral, turfa) aparentam ser dois dos principais motores para a promoção dos biocombustíveis em vários países em todo o mundo num futuro próximo (VASSILEV *et al.*, 2013). Dois aspectos fundamentais relacionados à utilização da biomassa são a ampliação e melhora dos conhecimentos básicos sobre composição e propriedades e; aplicação deste conhecimento de forma inovadora e sustentável.

Como fonte energética, no Brasil a biomassa é consumida principalmente pelos setores industrial ($16.146 \cdot 10^3$ tep), de transportes ($13.008 \cdot 10^3$ tep) e energético ($12.466 \cdot 10^3$ tep) (BRASIL, 2015). De acordo com o Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2006), o uso industrial de biomassa teve um incremento significativo na primeira metade dos anos 80, quando o uso do óleo combustível foi substituído pelo carvão vegetal e houve a produção de álcool utilizando-se o bagaço de cana.

Em 2010 o agronegócio brasileiro foi responsável por 15,74% do PIB nacional, firmando o país como um dos principais fornecedores de alimentos do mercado internacional, porém, um dos problemas deste setor é a pouca preocupação em relação à geração de resíduos e seu tratamento e destinação finais (CEPEA, 2010 *apud* BRASIL, 2012). Estes resíduos são potencialmente impactantes devido ao grande volume gerado, lenta degradabilidade em certos casos, geração de subprodutos que podem ser tóxicos, cumulativos ou de difícil degradação. O reaproveitamento da biomassa remanescente dos processos empregados na agricultura e agroindústria (como por exemplo na alimentação animal, na adubação e na geração de energia), além de evitar o acúmulo de resíduos, contribui para o controle da poluição e proporciona melhores condições de saúde pública e é fundamental para reduzir a dependência por fertilizantes químicos e viabilizar a sustentabilidade do crescimento da produção agrícola (BRASIL, 2012).

3.1 Biomassa

A biomassa é um complexo heterogêneo de matéria orgânica (ingredientes estruturais e minerais orgânicos) e, em menor grau, matéria inorgânica (VASSILEV *et al.*, 2013). Os principais componentes orgânicos estruturais na biomassa lignocelulósica são a celulose, hemicelulose e lignina (Figura 3); geralmente em proporções de 40, 25 e 20% do peso da biomassa, respectivamente, os outros 15% consistem em ésteres de ácidos graxos, proteínas, óleos terpênicos e alguns compostos inorgânicos (MARTÍNEZ-MERINO *et al.*,

2013). Conforme López-González *et al.* (2013), existem diferenças substanciais no comportamento térmico desses três componentes devido, principalmente, à sua estrutura química diferente.

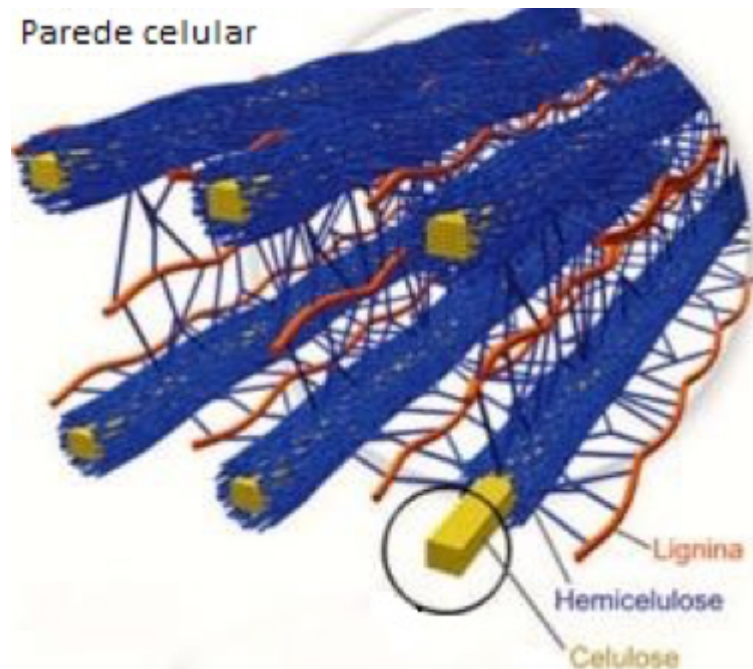


Figura 3. Estrutura básica de biomassa vegetal.
Fonte: Santos *et al.* (2012).

A estrutura básica dos três principais componentes da biomassa vegetal são apresentados na Figura 4.

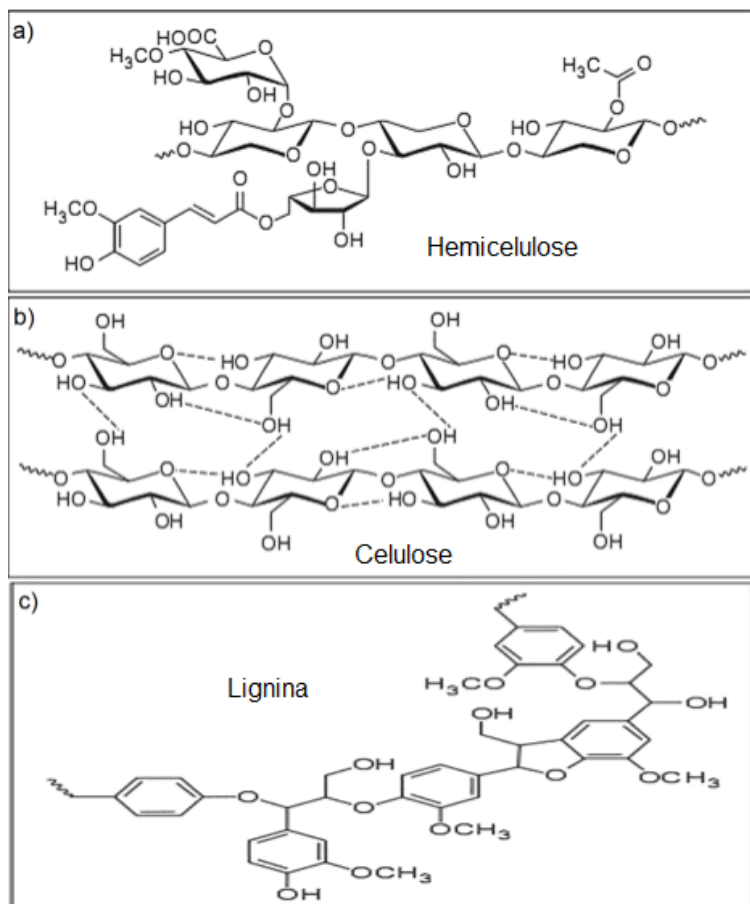


Figura 4. Moléculas dos principais constituintes da biomassa vegetal: a) hemicelulose, b) celulose e c) lignina.

Fonte: Martínez-Merino *et al.* (2013).

Conforme Vassilev *et al.* (2012), a hemicelulose (Figura 4a), comumente descrita como xilano, pentosano ou polyose, é uma mistura complexa de polissacarídeos heterogêneos, de cadeia ramificada, contendo C5 e C6 monossacarídeos mais glucurônico e ácidos galacturônicos; é uma substância macromolecular com diferentes açúcares, possui forma irregular e rachaduras em sua superfície; é um carboidrato de estrutura aleatória e amorfa e altamente ramificada; os cinco diferentes açúcares são covalentemente unidos em longas cadeias; é solúvel em soluções alcalinas. As cascas das árvores possuem maior concentração de hemicelulose em comparação a outras partes.

A celulose (Figura 4b) é formada pela união de moléculas de D-glucopiranosose por meio de ligações β -1,4-glicosídicas. É uma estrutura cristalina formada por ligações de

hidrogênio entre os grupos hidroxila, sendo altamente impermeável à dissolução e hidrólise utilizando reagentes químicos comuns (WHITE *et al.*, 2011).

A lignina (Figura 4c) é uma macromolécula ramificada e amorfa, possui estrutura bastante heterogênea formando uma rede de anéis aromáticos unidos principalmente por ligações alquil-aril-éter; possui como unidades monoétricas precursoras os álcoois trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico (FENGEL e WEGENER, 1989 *apud* ZUNIGA, 2010).

Vassilev *et al.* (2013) citam que a biomassa compreende dois principais grupos: constituintes naturais originados da terra, como vegetais à base de água e produtos derivados da ação da fotossíntese, ou gerados via digestão humana e animal e; produtos técnicos derivados de transformações dos constituintes naturais anteriores. Estes dois grandes grupos podem ainda ser classificados de acordo com sua biodiversidade, fonte/origem.

Devido à sua rápida taxa de crescimento, resistência e possibilidade de produção de combustível de alta qualidade: baixo teor de cinzas, elevado teor calórico e baixo índice de álcalis, a biomassa é uma das fontes de energia do futuro (BADA *et al.*, 2014).

A utilização da biomassa como combustível para geração de eletricidade foi, até os últimos anos, bastante marginalizada e restrita à instalações em pequena escala (MASON *et al.*, 2015). Com as pressões da União Europeia para reduzir a poluição por óxido de nitrogênio e o aumento da política de controle de emissões de gases de efeito estufa, a biomassa tornou-se uma opção de combustível para geração de energia para algumas das maiores plantas produtoras de energia na Europa (UE, 2001 *apud* MASON *et al.*, 2015). Prevê-se que, até 2020 o Reino Unido tenha mais de 30 TWh de energia elétrica devido à queima de 16 milhões de toneladas de biomassa seca (STEPHENSON e MACKAY, 2014).

As florestas pelo mundo produzem anualmente, em toneladas de plantas secas, mais de quatro vezes a demanda energética primária mundial, com 65 bilhões de toneladas de biomassa que representa mais de $1200 \cdot 10^{18}$ J (GARCIA *et al.*, 2012). Alguns exemplos são os mais de 8,6 milhões de hectares de oliveiras, principalmente no mediterrâneo (SPINELLI e PICCHI, 2010), os EUA podem gerar 370 milhões de toneladas de biomassa seca em estufas, de forma sustentável, outras quantidades impressionantes podem ser geradas na Escandinávia, Nova Zelândia, Canadá e América do Sul (ZHU e PAN, 2010).

De acordo com Basu (2010), a agricultura, a indústria madeireira, os resíduos municipais, as culturas energéticas e os resíduos biológicos são as principais fontes geradoras de biomassa, sendo os principais tipos, de acordo com Vassilev *et al.* (2010):

- Biomassa lenhosa: coníferas ou de folhas caducas, angiospermas ou gimnospermas, caule das plantas, galhos, folhas, casca, cavacos, pellets, briquetes, serraria, serragem e outras espécies de madeira.
- Biomassa de espécies herbáceas e agrícolas:
- Gramíneas e flores: painço amarelo, alcachofra, cana, bambu, arundo, alfafa.
- Palhas: cevada, linho, menta, arroz, gergelim, girassol, feijão, milho, aveia, centeio, girassol, trigo.
- Outros resíduos: frutas, conchas, cascas, caroços, grãos, sementes, espigas de milho, bagaços, forragem, polpas.
- Biomassa aquática: algas.
- Biomassa animal: cama de frango, carne de ossos, ossos.
- Biomassa contaminada e biomassa de resíduos industriais: resíduos sólidos urbanos, madeira de demolição, resíduos derivados de combustível, lodo de esgoto, resíduos hospitalares, papéis, aglomerados, caixas de madeira.

As tecnologias de processamento para a transformação da biomassa vegetal em biocombustíveis dependem das características químicas e estruturais inerentes aos materiais lignocelulósicos, assim como: o grau de polimerização, o índice de cristalinidade, área superficial, a composição e disposição da lignina e da hemicelulose (ZUNIGA, 2010).

O grau de polimerização é a medida do tamanho ou extensão da cadeia de celulose, representada pelo número de unidades de anidroglicose (AnGlc) que forma a cadeia de polissacarídeos. Este valor é tanto maior quanto maior o número de ligações H intermoleculares e é inversamente proporcional à solubilidade da celulose: GP entre 2 e 6 são solúveis em água, ao redor de 30 apresentam as propriedades da celulose polimérica (FENGEL e WENEGER, 1989 *apud* ZUNIGA, 2010). Em plantas superiores, o GP da celulose varia de 10.000 a 15.000 unidades de AnGlc, sendo necessários portanto tratamentos alcalinos para que este valor decresça até 1.000-1.300 ou hidrólise ácida para

que o GP chegue a 250-300 unidades de AnGlc (FENGEL e WENEGER, 1989 *apud* ZUNIGA, 2010).

O índice de cristalinidade é a porcentagem de celulose cristalina no material e depende da origem e do processo de obtenção da celulose. Diversos autores têm sugerido que, devido à sua maior área superficial, a celulose amorfa é mais suscetível a processos de conversão, representando um indicador de reatividade (ZUNIGA, 2010).

A área superficial interna da celulose é maior em 1-2 ordens de grandeza que a área externa, assim, reduzindo-se o tamanho da partícula tem-se um incremento na área superficial específica, conseqüentemente a acessibilidade da celulose é aumentada (CHANG e HOLTZAPPLE, 2000).

A presença de lignina e hemicelulose dificulta o processamento da celulose, a lignina funciona como uma barreira física natural. A remoção de hemicelulose incrementa o tamanho dos poros no substrato e, portanto, a acessibilidade para a celulose; o grau de acetilação na hemicelulose é um fator importante pois os radicais acetila são os principais formadores de complexos resistentes constituídos por hemicelulose-lignina (CHANG e HOLTZAPPLE, 2000).

Em estudo da degradação térmica de madeira de faia (*Fagus sylvatica*), utilizando-se de análise de infravermelhos com transformada de Fourier, os autores verificaram que, durante a pirólise desta biomassa, foram liberados gases como H₂O, CO₂ e CO (DING *et al.*, 2016a). Além destes, hidrocarbonetos (banda de absorção forte entre 3100 e 2750 cm⁻¹), principalmente metano, que é atribuído à quebra de metoxi-O-CH₃, composto presente tanto na hemicelulose, quanto na celulose e lignina (LIU *et al.*, 2008). Durante a pirólise da lignina, ocorreu um pico característico de O-CH₃ (3016 cm⁻¹) (LIU *et al.*, 2008). Os autores citam ainda que a banda mais importante durante a pirólise (1900-1600 cm⁻¹) indica a presença de compostos orgânicos do grupo carboxila (C=O), relacionado com várias espécies orgânicas como aldeídos, ésteres e cetonas (YANG, 2016). O formaldeído pode ser produzido pela fragmentação do grupo hidroximetileno (-CH₂OH) em cadeias laterais de fenilpropano (LIU *et al.*, 2008). Já a banda 1400-1300 cm⁻¹ indica a existência de O-H, que corresponde à presença de álcoois e fenóis (LIU *et al.*, 2008), especialmente metanol pelas bandas características 3100-2750 cm⁻¹ e 1200-1000 cm⁻¹. Os compostos de nitrogênio, pelo baixo teor encontrado na biomassa estudada (0,16%), não pôde ser

detectado (ZHU *et al.*, 2008). Portanto, a depender do que se pretende obter com a pirólise, um ou outro composto básico é mais desejado que o outro, podendo os parâmetros serem ajustados conforme a necessidade (SINGH *et al.*, 2016).

Os compostos lignocelulósicos são muito importantes para os processos de conversão bioquímicos (MARTÍN-LARA *et al.*, 2016). Para a obtenção de etanol, por exemplo, é preferível maiores teores de celulose e hemicelulose pois a lignina é menos biodegradável. Já para os processos de conversão termoquímicos é melhor que a biomassa apresente maiores teores de lignina, já que esta representa a maior parte de ligações C=C da biomassa (MCKENDRY *et al.*, 2002).

Além da umidade, os teores de lignina e extrativos (resinas, óleos-resinas, matérias graxas, óleos) influenciam no poder calorífico superior da madeira, portanto, madeiras que apresentam conteúdo de resinas e lignina superiores ostentam, conseqüentemente, maior poder calorífico superior, apresentando melhores resultados durante a combustão (JARA, 1989 *apud* QUIRINO *et al.*, 2005).

Biorrefinarias são vistas como a melhor opção futura para a produção de energia de forma sustentável, porque a biomassa é um recurso muito disperso e a sua disponibilidade muito variada. Vários processos específicos devem ser desenvolvidos em cada região e a implementação destes tem de ser realizada com base na oferta e no cenário de demanda (SINGH *et al.*, 2016).

3.2 Resíduos sólidos como fonte energética

A conversão de resíduos vegetais em energia aumenta o valor da produção agrícola e reduz a necessidade do uso de combustível fóssil. É uma alternativa relativamente econômica para uso em indústrias de pequeno porte e em áreas rurais, especialmente nos países importadores de petróleo (TIPPAYAWONG *et al.*, 2011). O que não significa que são inviáveis para grandes indústrias, um exemplo são as sucroalcooleiras no Brasil com larga utilização do bagaço de cana-de-açúcar em caldeiras.

No Brasil, de acordo com levantamento realizado pelo IPEA (BRASIL, 2012), houve em 2009 uma geração de 291.138.870 toneladas de resíduos sólidos e 604.255.461 m³ de efluentes (vinhaça de cana-de-açúcar) na agroindústria para as principais culturas brasileiras. Estes resíduos poderiam gerar, conforme o mesmo estudo,

356.609 MW/ano de energia. Um ótimo exemplo é a agroindústria da cana-de-açúcar, podendo, todos seus resíduos secos, ter uma potência instalada superior à da usina hidroelétrica de Itaipu (14 mil MW). Porém, para que esta potência fosse aproveitada para geração de energia elétrica e fornecida à rede nacional seriam necessários investimentos em tecnologia e incentivos fiscais para motivar os investimentos da iniciativa privada (BRASIL, 2012).

Uma das principais propriedades investigadas para a utilização de uma biomassa como combustível é o poder calorífico, ou a quantidade de calor que o provável combustível libere através da queima de uma unidade de massa. Na Tabela 1 é apresentado o poder calorífico dos principais resíduos produzidos no Brasil.

Tabela 1. Poder calorífico dos resíduos das principais culturas produzidas no Brasil.

Cultura	Poder calorífico (MJ.kg⁻¹)
Café (casca e resíduos)	15,90 ¹
Cacau (casca e resíduos)	16,32 ¹
Coco-da-baía	19,07 ²
Castanha de caju	19,66 ³
Soja (palha e resíduos)	13,81 ¹
Milho (palha, sabugo e resíduos)	14,94 ¹
Cana-de-açúcar (bagaço e torta de filtro – umidade de 30%)	15,23 ⁵
Feijão (palha e resíduos)	15,48 ¹
Arroz (casca e palha)	13,81 ¹
Trigo (palha e resíduos)	15,69 ¹
Mandioca	13,83 ⁴

Fonte: Modificado de [(¹ ABIB, 2011; Coelho, ² Paletta e Freitas 2000) *apud* CENBIO, 2008]; ³ Aalborg Industries S.A. (s.d.); ⁴ Boog, Bizzo e Valle (s.d.); ⁵ Silva e Moraes (2008)] *apud* BRASIL (2012).

Observa-se que o resíduo da indústria de castanha de caju é o mais energético dentre os resíduos mais produzidos no país, ultrapassando inclusive os resíduos de cana-de-açúcar. Porém, tomando como referência a quantidade produzida em 2009, a casca da castanha de caju e o bagaço de cana-de-açúcar possuem potencial para produzir 8 MW.ano⁻¹ e 1718 MW.ano⁻¹, respectivamente, na região nordeste (BRASIL, 2012).

Outro resíduo que pode ser aproveitado energeticamente é o resíduo urbano, tanto esgoto sanitário quanto resíduos sólidos urbanos (RSU). Em 2015, nos Estados Unidos, 5%

dos combustíveis foram provenientes da biomassa, cerca de 11% destes a partir de resíduos sólidos urbanos (EIA, 2016). Em 2014 do total de RSU gerados no Brasil, 58,4% foram destinados a aterros sanitários, 24,2% aos chamados aterros controlados (forma menos poluente que os lixões) e 17,4% a lixões (ABRELPE, 2015).

A partir dos anos 80 foram implantadas usinas termelétricas alimentadas por resíduos sólidos urbanos em países como Estados Unidos, Japão, Alemanha e China, havendo, hoje nestes países, cerca de 700 usinas deste tipo (SUGIMOTO, 2013). Em muitos casos apresentavam problemas de emissão de poluentes, porém, isto foi resolvido nos últimos anos através de modernas técnicas de combustão associadas a sistemas de filtros capazes de reduzir as emissões de poluentes a níveis tão baixos que dificulta a sua medição (RIBEIRO, 2014). Um dos grandes empecilhos para a proliferação destas usinas é seu custo de manutenção, relacionados principalmente à corrosão causada pelos gases da queima dos resíduos.

Em média, 1,5 toneladas de resíduos de culturas agrícolas são gerados para o processamento de uma tonelada de produto principal, além de resíduos secundários produzidos em agroindústrias de processamento destes produtos (ZAFAR, 2015).

No Brasil, os primeiros relatos sobre a utilização energética de resíduos data das décadas de 1970 e 1980, relativos ao Projeto Biogás, desenvolvidos principalmente nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, que consistia no apoio técnico e na transferência de tecnologia para a construção de biodigestores em pequenas propriedades agrícolas (SEBRAE, 2011).

Com relação aos resíduos das atividades agrossilvopastoris, no Brasil, 100% das necessidades energéticas do setor sucroalcooleiro podem ser atendidas pela queima do bagaço da cana-de-açúcar (MITSUTANI, 2010), o excedente do resíduo é vendido, principalmente para alimentação animal, já a vinhaça é usada como fertilizante orgânico, ou, conforme SEBRAE (2011), na produção de biogás, que pode operar como complemento energético no processo produtivo. Outro exemplo é a utilização do biogás produzido pelos dejetos dos suínos para produção de energia elétrica e aquecimento dos leitões em substituição ao gás natural (SEBRAE, 2011). De acordo com o Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011, a palhada e os ponteiros, maior parte deixado ou queimado no campo, representam 55% da energia acumulada no canavial (30% da biomassa total da

cana), tendo um poder calorífico superior da ordem de 15 GJt⁻¹ (OLIVEIRA e RAMALHO, 2006).

O potencial energético dos resíduos gerados na agroindústria das principais culturas brasileiras no ano de 2009 é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Potencial energético dos resíduos gerados na agroindústria das principais culturas brasileiras no ano de 2009, MW.ano⁻¹.

Grandes Regiões/Culturas	N	NE	SE	S	CO	Brasil
Soja	86	264	243	1100	1729	3422
Milho	60	228	490	887	741	2406
Cana-de-açúcar (bagaço e torta)	50	1718	11257	1368	2072	16464
Feijão	5	35	38	45	21	143
Arroz	13	15	3	127	17	175
Trigo	0	0	10	220	8	238
Café	4	7	81	4	1	97
Cacau	2	4	0	0	0	7
Coco da Baía	6	27	5	0	1	39
Castanha de caju	0	8	0	0	0	8
Total	226	2306	12127	3751	4590	22999

Fonte: Brasil (2012).

Observa-se que, pelo quantitativo de resíduos gerado multiplicado pelo poder calorífico da biomassa respectiva, a cultura com maior potencial energético é a cana-de-açúcar (16.464 MWano⁻¹), seguida pela soja (3.422 MWano⁻¹) e o milho (2.406 MWano⁻¹).

Os resíduos das demais culturas são destinados para insumos para outros produtos (resíduos da banana, laranja e uva), cobertura do solo, adubação, nutrição animal e alguns, como a própria casca da castanha de caju, para a queima nos fornos das indústrias de beneficiamento, porém, em sua grande maioria, sem a preocupação com os gases liberados para a atmosfera, já os resíduos de madeira são queimados a céu aberto ou em locais

inadequados indo parar em margens de rios e lagos e ainda em lixões com resíduos da construção civil, por exemplo (BRASIL, 2012).

3.3 A cajucultura e seus resíduos

Pertencente à família *Anacardiaceae*, o caju é originário da América Tropical e inclui árvores e arbustos tropicais e subtropicais, apresentando como principais produtos economicamente expressivos a amêndoa e o líquido da castanha (LCC) (FAO, 2013). A cultura do caju ocupa uma área aproximada de 3,39 milhões de hectares, entre os paralelos 27° N e 28° S, entre o sudeste da Flórida e a África do Sul (OLIVEIRA, 2008).

Existem dois tipos de cajueiro, classificados em função do porte: comum e anão. O comum, mais cultivado, possui altura variando entre 8 e 15 metros e até 20 metros de envergadura. Algumas plantas produzem menos de 1 kg e outras até próximo a 180 kg de castanha por safra. O porte baixo, inferior a 4 metros, é característico do tipo anão que possui copa homogênea, precocidade etária com o início do florescimento entre 6 e 18 meses. A produtividade que se espera por hectare, para o cajueiro anão precoce sob sequeiro, é de cerca de 1.000 kg de castanha e 10.000 kg de pedúnculo, já sob irrigação, 3.000 kg de castanha e 30.000 kg de pseudofruto (OLIVEIRA, 2008).

A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2013) apresenta o ranking da produção de castanhas de caju com casca (Tabela 3).

Tabela 3. Maiores produtores mundiais de castanha de caju com casca entre os anos de 2008 e 2012.

Ranking/ano	2008	2009	2010	2011	2012
1º lugar	Vietnã	Vietnã	Vietnã	Vietnã	Vietnã
2º lugar	Nigéria	Nigéria	Nigéria	Nigéria	Nigéria
3º lugar	Índia	Índia	Índia	Índia	Índia
4º lugar	Costa do Marfim	Costa do Marfim	Costa do Marfim	Costa do Marfim	Costa do Marfim
Brasil	5º lugar	5º lugar	8º lugar	5º lugar	10º lugar

Fonte: FAO (2013).

Na Tabela 3 é mostrado que Vietnã, Nigéria, Índia e Costa do Marfim lideram o *ranking* mundial de produção de castanha de caju com casca, e o Brasil oscilou entre quinto, oitavo e décimo lugar na produção desta *commoditie*, entre 2008 e 2012.

O levantamento da produção brasileira de castanha de caju para os anos de 2010 a 2014 é mostrado na Tabela 4 (IBGE, 2015).

Tabela 4. Levantamento da produção brasileira de castanha de caju entre 2009 e 2013.

Safra	Área Plantada (ha)	Área Colhida (ha)	Produção Obtida (t)	Rendimento médio obtido (kg/ha)
2010	760110	758988	104342	137
2011	764475	764472	230785	302
2012	765030	750850	80630	107
2013	733911	708808	109679	158
2014	676001	646265	109909	170

Fonte: IBGE (2015).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, nos últimos cinco anos o Brasil produziu em média de 127.069 toneladas de castanha de caju. Num comparativo entre a safra de 2014 às demais, verifica-se que: em 2014 o plantio de caju ocupou uma área menor em relação aos quatro anos anteriores, enquanto a produção foi a segunda maior registrada entre os cinco anos. Os maiores produtores estão no Nordeste: estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, com 47,6%, 28,3% e 11,2%, (IBGE, 2015).

Em 2007 a média brasileira foi de 190 kg de castanha por hectare, devido às secas cíclicas nas principais regiões produtoras, da ocorrência de pragas e doenças em todas as fases do desenvolvimento da cultura e a utilização da forma sexuada de propagação utilizada para a formação dos pomares (OLIVEIRA, 2008).

A Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba (CODEVASF, 2012) cita que a cadeia produtiva do caju gera mais de 300 mil empregos no Nordeste brasileiro.

De acordo com Paiva *et al.* (2006), além de sua importância econômica, o caju é uma das poucas alternativas de geração de renda aos produtores rurais do Nordeste no

período seco do ano, na entressafra de culturas tradicionais, como milho, feijão e algodão, reduzindo assim o êxodo rural.

A produção mundial de pseudofruto de caju entre 2013 e 2014 foi de quase 2,67 milhões de toneladas, em uma área de 5,31 milhões de Hectares (3F e MALI EXIM, 2014). Na Tabela 5 está a distribuição da produção de pseudofruto de caju em 2013.

Tabela 5. Distribuição da produção de pseudofruto de caju em 2013.

País	Produção (milhões de t)	Representatividade (%)
Índia	0,774	43,26
Costa do Marfím	0,480	26,83
Vietnã	0,267	14,92
Indonésia	0,134	7,49
Brasil	0,134	7,49
Tanzânia	0,133	4,98
Outros	0,748	28,01
Total	2,67	100,00

Fonte: 3F e Mali Exim (2014).

Noventa por cento da renda gerada pelo caju é proveniente da indústria brasileira de processamento de castanha de caju. O pedúnculo é utilizado nas indústrias de sucos, geleias, doces, vinho, aguardente, refrigerantes e outros produtos (PAIVA *et al.*, 2006). Cruz *et al.* (2007) apresentam as diversas utilidades do cajueiro: o pseudofruto pode ser consumido *in natura*, como sucos, refrigerantes, bebidas alcoólicas e doces; a castanha – verdadeiro fruto da espécie – possui uma amêndoa oleaginosa que, após o processamento industrial é largamente consumida nos mercados nacional e internacionais; do mesocarpo pode ser extraído o cardol – óleo cáustico e combustível – que pode ser utilizado como imunizantes de madeira e na indústria de aeronaves; do tronco é retirada uma goma empregada na fabricação de cola, produção de chapéus, sorvetes, indústrias de cervejas e carnes e na química fina; do epicarpo da castanha é extraído um líquido (LCC) utilizado na

fabricação de solventes, tintas e indústria bélica; a madeira é utilizada como lenha e as folhas e casca do tronco são usados na homeopatia.

Os produtos derivados do caju apresentam elevada importância alimentar, além de sua importância econômica: 100 mL de suco contém entre 156 e 387 mg de vitamina C, 14,7 mg de cálcio, 32,55 mg de fósforo e 0,575 mg de ferro (EMBRAPA, 2003). Silva *et al.* (2013) cita que o caju é uma excelente fonte de vitamina C, com conteúdo médio de 269 mg por 100 mL de suco, cinco vezes maior que em suco de laranja, além de ser rico em vitamina A e com ação antioxidante comprovada. Apesar disso, em detrimento da castanha, estima-se que 95% da safra de pedúnculo tenha sido desperdiçada, em 1999, devido à impossibilidade de aproveitamento pela indústria de suco (ARARIPE, 2000 *apud* CRUZ *et al.*, 2007).

O beneficiamento da castanha de caju na indústria segue alguns processos, como apresentado no fluxograma da Figura 5.

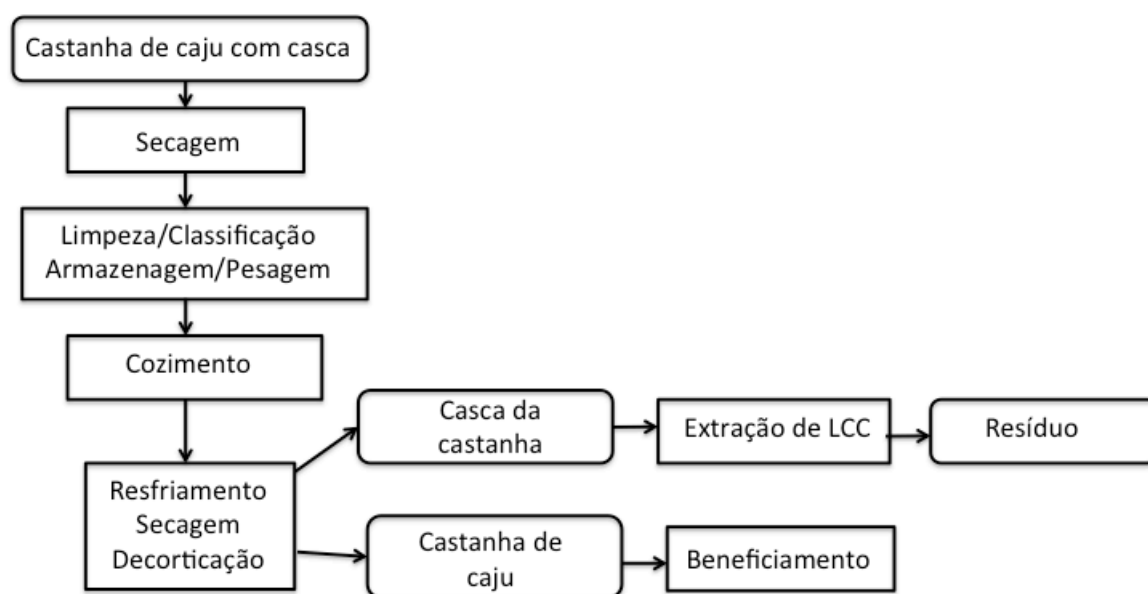


Figura 5. Fluxograma simplificado do beneficiamento da castanha de caju. Fonte: Adaptado de Paiva *et al.* (2000).

Na Figura 5 é apresentado, de forma simplificada, o processamento da castanha de caju: secagem – até obter umidade de 7 a 9%; limpeza; classificação: separação por tamanho; armazenagem (podendo ser armazenadas por mais de um ano); pesagem; cozimento – pode ser realizada em autoclave a 110 °C por 10 minutos ou em caldeirão

aberto (sem pressão) sobre fonte de calor, por aproximadamente 30 minutos: as castanhas ficam isoladas da água, entrando em contato apenas com o vapor desta -; resfriamento e secagem; decorticação; a amêndoa segue para o beneficiamento enquanto da casca é retirado o líquido da castanha de caju (LCC) e descartado o resíduo.

Conforme Das e Ganesh (2004), a casca da castanha de caju possui uma estrutura como favo de mel, contendo o LCC, que representa 15-20% em peso desta casca na África, 25-30% em peso na Índia, sendo produzidos cerca de 50 kt.ano⁻¹ de LCC no mundo. As cascas estudadas por esses pesquisadores possuíam de 30 a 35% de LCC.

No Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas (BRASIL, 2012) é citado que em 1999 o país produziu 80.484 toneladas de resíduos provenientes do processamento de castanha de caju, sendo a região Nordeste responsável por quase 99% deste resíduo.

Muitas tentativas já foram feitas em substituir a lenha utilizada nas indústrias de beneficiamento de castanhas de caju por cascas de castanha de caju, porém, a eficiência da combustão é baixa e causa problemas socioambientais como emissão de gases de efeito estufa, acúmulo de alcatrão e fuligem em residências próximas às fábricas, incomodando a vizinhança (TIPPAYAWONG *et al.*, 2011).

De acordo com Paiva *et al.* (2000), a castanha representa de 28 a 30% do peso do fruto que possui em média 7 gramas e o seu beneficiamento gerou entre 76.936 e 79.134 toneladas de casca de castanha de caju no Brasil em 2014 (IBGE, 2015). O pedúnculo (pseudofruto), que representa 90% em peso do caju, de acordo com Araripe (2000) *apud* Cruz *et al.* (2007), possui 5% de aproveitamento devido à sua alta perecibilidade, já Paiva *et al.* (2000) citam um aproveitamento de 12% e Talasila e Shaik, (2015) citam que entre 10 a 15 toneladas de pseudofruto são obtidos, como subproduto, para cada tonelada de castanha de caju produzida. Sendo assim, em 2015, foram produzidos entre 1,3 e 2,0 milhões de toneladas de resíduo de pseudofruto de caju (IBGE, 2016).

Junto à necessidade de redução dos impactos ambientais, soma-se que o foco da produção energética, baseada em biomassas, deve ser preferencialmente no potencial dos resíduos agrícolas não comestíveis, contaminado de biomassa e resíduos de biomassa industrial, e culturas energéticas de ciclo curto (plantações de grama, florestas e algas), a serem cultivadas apenas em locais de baixa produção, degradados ou terras contaminadas

não aráveis e em águas residuais ou lagoas contaminadas (VASSILEV *et al.*, 2012), para que não haja concorrência entre as produções energética e alimentícia.

Com base no Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais do Estado do Ceará, os resíduos da indústria de beneficiamento da castanha de caju são classificados em casca da castanha de caju (76,16%), borra do líquido da casca da castanha de caju, borra de cozinhadores da castanha de caju e serragem e pó de couro contendo cromo. Os tipos de resíduos gerados no processo produtivo de castanha de caju e destinação final de uma indústria beneficiadora do estado do Ceará são mostrados na Tabela 6 (LIMA *et al.*, 2015).

Tabela 6. Tipo de resíduos gerados no processo produtivo de castanha de caju e destinação final de uma indústria beneficiadora do estado do Ceará.

Etapa de	Resíduos gerados	Destinação dos resíduos
-----------------	-------------------------	--------------------------------

beneficiamento		
Secagem e calibragem	terra, folhas, pedras, ferro, sacos e o “cajuí”.	Folhas, madeira, sacos, ferro entre outras impurezas são vendidas. A terra serve de adubo e aterro no terreno da empresa. E o *cajuí é vendido para um dos fornecedores.
Lavagem/umidificação	Água de lavagem	Estação de tratamento.
Cozimento/centrifugação	LCC	Parte é utilizada no processo de cozimento e outra é vendida.
	Borra do cozinhador	Retira-se o máximo de LCC e o restante é vendido junto com a casca para servir de combustível.
	Borra do LCC	É colocada em uma peneira de decantação para que seja escoado todo o óleo e em seguida toda a terra retirada é colocada em um recipiente.
Decorticagem	Casca	Queima em fornos e caldeira.
Despeliculagem	Película	Queima em fornos e caldeira.

*Cajuí = ou caju do campo, espécie da família das *Anacardiaceae* que produz um pendúnculo menor.

Fonte: Lima *et al.* (2015).

3.4 Processos de conversão térmica de biomassa

Existem diversos processos de conversão térmica de biomassas: combustão, torrefação, pirólise, gaseificação e liquefação. Nestes, vários parâmetros podem ser adotados para a otimização do processo, podendo-se variar: temperatura; taxa de aquecimento; atmosfera; tipo, forma, vazão e sentido de combustíveis; reatores. A gaseificação, a pirólise e a carbonização (ou pirólise lenta) podem ser consideradas variações de um mesmo processo (PÉREZ, 2004). Uma comparação dos principais processos de conversão termoquímica é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação dos principais processos de conversão termoquímica.

Processo	Temperatura (K)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem
Liquefação	523-603	5-20	Essencial	Não requerido
Pirólise	653-803	0,1-0,5	Não requerido	Necessário
Combustão	973-1673	> 0,1	Não requerido	Não essencial, mas pode ajudar.
Gaseificação	773-1573	> 0,1	Não requerido	Necessário

Fonte: Basu (2010).

Há estudos que descrevem de forma pormenorizada a ocorrência e origem das fases de diversas biomassas (VASSILEV *et al.*, 2012 e VASSILEV *et al.*, 2013), no entanto, algumas das questões principais e ainda abertas estão relacionadas com o conhecimento limitado da fase mineral e transformações e interações químicas que ocorrem durante processos de conversão termoquímicos (combustão, pirólise, gaseificação, liquefação) de biomassas (VASSILEV *et al.*, 2014).

3.4.1 Combustão

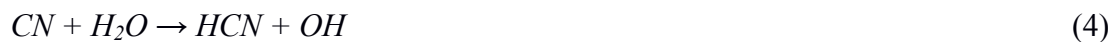
Combustão são reações químicas que ocorrem entre um combustível e o oxigênio, liberando energia. Os três principais elementos que oxidam são o carbono, o hidrogênio e o enxofre (FRANCISCO, 2012), sendo este último fonte de poluição e corrosão. O processo desejado é a combustão completa, onde todo o carbono é transformado em dióxido de carbono, o hidrogênio em água, o enxofre em dióxido de enxofre e assim, sucessivamente, todos os compostos sejam completamente oxidados, caso contrário, componentes energéticos continuarão presos ao combustível, gases poluentes serão formados, o que significa maior consumo de combustível e preocupação com equipamentos de contenção da poluição formada (FLORIANI, 2007).

Combustão é um fenômeno complexo envolvendo transferências de calor e massa em reações químicas com fluxo de fluidos, havendo, na queima de combustíveis, reações

do carbono, hidrogênio e enxofre com o oxigênio, liberando grandes quantidades de energia, podendo ser aproveitada na produção de calor (CONSUEGRA, 2013).

Para a ocorrência da oxidação completa são necessários: temperatura alta suficiente para ignição e continuação da queima do combustível, mistura adequada ar/combustível e tempo de residência suficiente para a ocorrência das reações. O excesso de ar pode reduzir a temperatura e o comprimento das chamas, aumentar as perdas de calor, reduzindo a eficiência do sistema; e ar em quantidade inferior propicia a combustão incompleta, formando gases poluentes com presença de fuligem (FRANCISCO, 2012).

Nas áreas das chamas em que há pouco oxigênio, o NO pode ser formado entre o nitrogênio molecular e radicais do combustível a ser queimado, ocorrendo a combustão incompleta do material, muitas vezes liberando para a atmosfera o nitrogênio reativo (VERGNHANINI FILHO e USHIMA, 1995), como mostram as reações 1-5.



Sendo R = resíduo orgânico

Durante a combustão incompleta, podem ser formados o enxofre elementar ou o sulfeto de hidrogênio, dependendo das condições em que as reações ocorrem (LORA, 2000), como mostram as reações 6-9.



Em temperaturas superiores a 1300 °C o N reage com o O₂ formando o óxido nítrico (NO), conforme a reação (10). Quando liberado para a atmosfera, o óxido nítrico é

resfriado e reage com o nitrogênio molecular formando o óxido nitroso (N₂O), conforme a reação (11), que por sua vez, na troposfera, reage com o ozônio dando origem ao dióxido de nitrogênio (NO₂) e ao nitrato (NO₃), de acordo com a reação (12) (LORA 2000 e RAHMAN *et al.*, 2000).



Apesar de o dióxido de carbono também ser poluente, os compostos contendo nitrogênio e enxofre possuem agravantes, geram outros compostos tóxicos, como os ácidos presentes em chuvas ácidas (ácidos sulfúrico e sulfuroso), além de o nitrogênio reagir com o ozônio na troposfera, quebrando a molécula deste, formando buracos na camada de ozônio, uma barreira de proteção natural contra altas incidências de radiação solar sobre a Terra (LORA 2000 e RAHMAN *et al.*, 2000).

O desempenho dos processos termoquímicos de transformação energética são influenciados pelas propriedades física e químicas dos combustíveis envolvidos, assim como pelos parâmetros do processo: taxa de aquecimento, tamanho de partícula, tempo de residência, temperatura média do reator (GOMÉZ *et al.*, 2003).

Em investigação da propagação da frente de ignição em camadas preenchidas com diferentes madeiras combustíveis (pellets, aparas e serragens), Horttanainen *et al.* (2002) mostraram que quanto maior a densidade e o tamanho das partículas, maior deveriam ser as taxas de fluxo de ar. Além disso, mostraram que a mistura entre partículas de diferentes tamanhos era vantajosa para a combustão. Em estudo sobre o efeito do comprimento da haste do milho (entre 20 e 70 mm) no comportamento da combustão, Li *et al.* (2008) mostraram que a velocidade de propagação da frente de ignição diminuiu com o aumento do comprimento das partículas do combustível. Porteiro *et al.* (2010a, 2010b) estudaram como a velocidade de propagação da frente de ignição foi afetada pela taxa de fluxo de ar em diferentes biomassas combustíveis, variando a composição, forma, densidade, valor de aquecimento e umidade; concluindo que os principais parâmetros que afetam a velocidade

de propagação da frente de ignição foram a taxa de fluxo de ar, o teor de umidade da biomassa, o tamanho das partículas e o poder calorífico.

Em modelagem para determinar os parâmetros que afetam a combustão de resíduos urbanos, Shin e Choi (2000) indicaram que uma baixa taxa de fluxo de ar limita a taxa de combustão, já um fluxo de ar excessivo resulta na extinção da chama. Yang *et al.* (2002), ao desenvolverem um modelo em duas dimensões para simular a incineração dos resíduos sólidos urbanos em uma esteira, verificaram que o efeito de canalização pode aumentar a concentração de hidrocarboneto no gás de combustão devido à mistura insuficiente. Já a modelagem de Kaer (2005) sugeriu que a mistura incompleta dos gases de combustão de resíduos sólidos resultou em ar secundário com alta concentração de monóxido de carbono e carbono não oxidado nas cinzas volantes.

Diversos autores (YANG *et al.*, 2003, HERMANSSON e THUNMAN, 2011, DUFFY e EATON, 2013) observaram que a canalização de ar através de uma camada de combustível num leito fixo resulta na combustão irregular da massa de combustível disposta na grelha. Boriouchkine *et al.* (2014) citam que a dinâmica de combustão depende, em grande parte, da caldeira.

Resíduos florestais agrícolas e resíduos sólidos urbanos podem gerar calor e eletricidade sob condições controladas de combustão, porém existem alguns problemas que impedem a melhor utilização desse processo de conversão energético: baixa eficiência térmica, instabilidade de alimentação de caldeiras e *slagging*. Apesar de ser o processo de conversão térmica mais utilizado no mundo, a combustão é um complexo de reações física e químicas que transformam matéria orgânica e inorgânica, com várias reações entre fases sólidas, gases e líquidos, que ainda não foram completamente descritas pela literatura (VASSILEV *et al.*, 2013). As diversas variáveis do processo de combustão dificultam a obtenção de uma metodologia eficaz que descreva todo o processo de combustão de biomassa que se resume em três fases: evaporação da água, remoção e queima de materiais voláteis e queima de carvão/carbono fixo (FANG *et al.*, 2013).

A eficiência das transformações termoquímicas depende de parâmetros como aeração, presença de oxigênio, tipo de reator utilizado, controle e monitoramento de todo o processo (ZUNIGA, 2010). Em estudo sobre os efeitos dos parâmetros de concepção, na busca por otimização do comportamento dinâmico nos processos termoquímicos de

combustão e gaseificação de resíduos (casca de pinheiro e lodo de esgoto), mostrou-se que uma vez que o processo de combustão evoluiu, houve uma diminuição constante da temperatura máxima e a velocidade da frente de chama, bem como, uma diminuição contínua da relação de equivalência de combustível/ar (PÉREZ *et al.*, 2012). Estes resultados foram devidos ao efeito de arrefecimento por convecção de fase gasosa, que se tornou mais elevada do que a energia libertada pelas reações exotérmicas e também mais elevada do que a transferência de calor por radiação a partir da fase sólida.

3.4.2 Gaseificação

Gaseificação consiste na conversão de biomassas carbonáceas em gases combustíveis, como por exemplo, H_2 , CO , CO_2 e CH_4 , podendo-se utilizar ou não de atmosfera oxidante, a temperaturas mais elevadas que as utilizadas na pirólise. Os produtos da gaseificação, dependendo do seu poder calorífico e de sua composição, podem ser utilizados para geração de calor, vapor, hidrogênio e podem ser utilizados na síntese de diversos compostos químicos: combustível, substituto de gás natural (ZHANG *et al.*, 2010).

Existem quatro etapas para o processo de gaseificação (HUBER *et al.*, 2006):

- Secagem (173-200 °C): gradativamente a umidade é removida;
- Pirólise (200-500 °C): na ausência de oxigênio ocorre a decomposição molecular, produzindo três frações: char, líquida (alcatrão e óleos) e gasosa, esta rica em hidrogênio e monóxido de carbono;
- Oxidação parcial (800-1300 °C): utiliza uma quantidade menor de oxigênio que a combustão, reações predominantemente exotérmicas e produzem energia necessária para realizar a próxima fase;
- Gaseificação ou redução (500-1000 °C): antes desta fase todo o oxigênio já foi consumido, ocorrem reações de redução entre os produtos gasosos (CO_2 e H_2O) e os resíduos sólidos para produção de H_2 e CO .

As reações de gaseificação a 298 K são apresentadas na Tabela 8 (TEGGERS e JUNTGEN, 1984 *apud* CONSUEGRA, 2013).

Tabela 8. Reações de gaseificação a 298 K.

Tipo de reação	Reação	ΔH [kJ/gmol]
Reações heterogêneas gás-sólido		
Heterogênea do vapor d'água	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+119
Boudouard	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	+162
Hidrogenação	$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87
Combustão parcial	$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	-123
Combustão completa	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-406
Reações homogêneas gás-gás		
Homogênea do vapor d'água (conversão de Shift)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-42
Metanação	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-208

Fonte: Teggers e Jüntgen (1984) *apud* Consuegra (2013).

Dentre os reatores existentes estão, gaseificador de leito fixo, gaseificador de fluxo concorrente, gaseificador de leito fluidizado, gaseificador contracorrente, gaseificador de fluxo cruzado (CORTEZ *et al.*, 2008).

Dentre as vantagens da gaseificação estão: menor emissão de gases poluentes, possuir uma ampla versatilidade de produtos obtidos de diversos subprodutos sólidos, não exige controle tão intenso de oxigênio como na combustão, requer uso de equipamentos compactos, conseqüentemente que utilizam menos matéria primas e possui alta eficiência térmica (REZAIYAN, 2005 e MARSH *et al.*, 2007 *apud* ZHANG *et al.*, 2010).

Vários autores estudam os efeitos de diferentes fatores controláveis nos processos de gaseificação e combustão, tais como tipos de combustíveis sólidos, tipos de biomassa e seus teores de umidade, o fluxo de ar, para a determinação da geometria dos gaseificadores a serem utilizados (TINAUT *et al.*, 2008, DASAPPA *et al.*, 1998, TINAUT *et al.*, 2004).

Vários fatores influenciam nas reações de gaseificação e na sua velocidade. Dentre estes fatores estão o tamanho da partícula e a velocidade superficial do ar, geometria do reator, índice de umidade e tipo de biomassa combustível. Em estudo sobre o efeito do tamanho da partícula e a velocidade superficial do ar sobre o processo de gaseificação autotérmica, levando em conta a velocidade de propagação, constatou-se que quanto maior o tamanho das partículas de combustível e menor a velocidade superficial do ar, melhor a

relação combustível/ar e o desempenho do processo, com uma maior produção de gás combustível (DASAPPA *et al.*, 1998).

Na busca por otimização do comportamento dinâmico nos processos termoquímicos de combustão e gaseificação de resíduos (casca de pinheiro e lodo de esgoto), estudo sobre os parâmetros de concepção mostrou que com o aumento do diâmetro do reator a velocidade da frente de chama, a taxa de consumo da biomassa e a razão equivalência ar/combustível aumentaram ligeiramente, enquanto a qualidade do gás produzido tornou-se melhor (poder calorífico superior); o aumento do teor de umidade da biomassa levou à reduções na temperatura máxima do processo, na taxa de consumo de combustível, na relação ar/combustível equivalente e na velocidade da frente de chama; o aumento no tamanho das partículas levou a menores taxas de consumo de biomassa, taxas equivalentes de combustível/ar, temperaturas máximas de processo e, conseqüentemente, menores velocidades da frente de chama; para o processo de gaseificação, a redução da superfície de reação inibiu o transporte de massa e calor (PÉREZ *et al.*, 2012).

A velocidade superficial do ar constitui um parâmetro importante para o controle do processo de gaseificação, variando-se o fluxo de ar controla-se taxas de consumo de biomassa, poder calorífico do gás e a concentração de alcatrão: aumentando-se a velocidade superficial do ar, a razão de equivalência combustível/ar diminuiu significativamente, elevou as taxas de consumo de biomassa, resultando em temperaturas máximas de processo maiores, aumentando a frente de chama, o processo de gaseificação terminou quando a frente da chama atingiu sua velocidade máxima (PÉREZ *et al.*, 2012).

Em exame dos processos de combustão e gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU) em caldeira com grelha que se movia ao longo do forno, em modelo bidimensional, detectaram que a transição de combustão para gaseificação reduziu as emissões de vapores de metais pesados para a atmosfera, prolongando assim a vida útil do equipamento e diminuindo a temperatura da reação (YANG *et al.*, 2006).

Em estudo sobre a utilização dos produtos da gaseificação de cascas de castanha de caju para aquecimento de água em indústria alimentícia, Tippayawong *et al.* (2011) mostraram que o gaseificador funcionou satisfatoriamente com esta matéria prima, podendo fornecer a potência térmica necessária para a fábrica de processamento de alimentos, sendo que uma análise econômica preliminar mostrou que a fábrica poderia

economizar em torno de US\$150 por mês, com o retorno do investimento num período de menos de um ano.

Numa avaliação dos processos de gaseificação e pirólise da casca da castanha de caju em leito fixo, verificou-se que ao alimentar o reator com vapor de água, a degradação da biomassa é maior com menos resíduo carbonoso e maior geração de gases, o processo é um bom meio para geração de gás de síntese, gerando hidrogênio à baixas temperaturas (670-880 °C), porém, para a geração de energia elétrica, o gás gerado sem a injeção de vapor de água possui um maior poder calorífico, portanto, o gás de síntese da casca da castanha de caju poderá ser uma alternativa à queima direta (FIGUEIREDO, 2009).

3.4.3 Pirólise

A pirólise consiste na transformação de uma biomassa sólida, na ausência de agentes oxidantes, em gases (H₂, CO₂, CH₄, hidrocarbonetos), líquido (hidrocarbonetos poliaromáticos, compostos aromáticos oxigenados e água) ou *char*/carvão (SINGH *et al.*, 2016). Geralmente a atmosfera utilizada é hélio ou nitrogênio ou a vácuo ou ainda hidrogênio, sendo, neste caso, chamada de hidropirólise (SINGH *et al.*, 2016). O *char* é um carbonáceo sólido com um elevado teor de carbono fixo (superior a 75%), que pode ser utilizado diretamente como combustível ou briquetes, ou como precursor para a produção de carvão ativado (GONZÁLEZ *et al.*, 2009, SEN e KAR, 2011).

O termo pirólise é utilizado para descrever processos em que são obtidos preferencialmente óleos, líquidos, com composição química específica e atributos físicos (fácil manipulação, armazenamento e transporte) que possibilitem sua utilização como combustíveis, suplementos de combustíveis e também matéria prima para indústria química (SINGH *et al.*, 2016).

Entre 25 e 800 °C, o processo pirolítico de uma biomassa pode ser dividido em quatro fases (CHEN *et al.*, 2014):

- Desidratação – entre 25 e 200 °C;
- Despolimerização, descarbonização e fissuração – entre 200 e 430 °C, em que ocorre a decomposição térmica de proteínas e hidratos de carbono;
- Degradação térmica de lipídeos – entre 430 e 530 °C;

- Lenta perda de material carbonatado – entre 530 e 800 °C, com peso contínuo.

Dependendo das condições de temperatura, propriedades da biomassa, pressão, taxa de aquecimento, atmosfera de gás, tempo de residência, tipo de reator; a produção de um ou outro produto é favorecida em detrimento dos outros (CONSUEGRA, 2013). Zhang *et al.* (2010) concluem que, em geral, desejando-se maior rendimento de *char* deve-se submeter a biomassa a baixas temperaturas (~ 673 K) e taxas de aquecimento; combinando-se temperatura moderada (~ 773 K) e tempo curto a moderado de residência (1 s e 10 a 20 s), obtêm-se maiores quantidades de líquido/alcatrão; quando o produto desejado é o gás: altas temperaturas (~ 1073 K) e longos períodos de residência. Os principais parâmetros operacionais dos diferentes tipos de pirólise estão na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros operacionais dos processos de pirólise.

	Lenta	Rápida	Flash
Temperatura de operação (°C)	300-700	600-1000	800-1000
Taxa de aquecimento (°C.s ⁻¹)	0,1-1	10-200	≥1000
Tempo de residência do sólido (s)	600-6000	0,5-5	< 0,5
Tamanho de partícula (mm)	5-50	< 1	< 0,5

Fonte: Sánchez (2003).

A combinação de baixa temperatura com maiores tempos de residência favorecem a obtenção de carvão/fase sólida, enquanto gases são obtidos com alta temperatura e tempo de residência longo e a fase líquida obtida a temperatura moderada e curto tempo de residência, esta última chamada de pirólise rápida (CHEN *et al.*, 2015). A Tabela 10 mostra os rendimentos dos produtos típicos obtidos por meio de diferentes formas de pirólise em comparação com a Gaseificação.

Tabela 10. Distribuição dos produtos de pirólise de madeira (base seca).

Modo	Temperaturas	Líquido	Carvão	Gás
Rápido	Moderadas (450-550 °C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Intermediário	Baixas (~ 500 °C), tempo de residência moderado (10-20 s)	50%	20%	30%
Lenta (Carbonização)	Baixas (400-450 °C), curtos tempos de residência com partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Altas temperaturas (900 °C), longos tempos de residência.	5%	10%	85%

Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2010).

Na pirólise, em geral, os fornos são classificados pelo tipo de aquecimento (fornos externos ou internos), pela mobilidade (fornos fixos ou portáteis), pela continuidade (fornos contínuos ou por cargas) (CORTEZ *et al.*, 2008). Baseado no reator utilizado, os processos de pirólise são ablativo, de cone rotativo, parafuso, verruma, borbulhante de leito fluidizado circulante, ou leito fluidizado e pirólise de micro-ondas (SINGH *et al.*, 2016).

A pirólise é geralmente descrita como processos em que os produtos preferidos são os óleos pirolíticos, especialmente aqueles com propriedades e composição química desejáveis a matérias-primas na produção de combustíveis líquidos (SINGH *et al.*, 2016). Os combustíveis líquidos pirolíticos, além de terem valores de poder calorífico considerado alto, são mais fáceis de manipular, armazenar e transportar para fins de combustão e podem ser processados para a obtenção de hidrocarbonetos leves para a utilização como combustíveis em veículos (MA *et al.*, 2012 e NAROBÉ *et al.*, 2014).

No entanto, algumas propriedades dos óleos de pirólise dificultam a aplicação destes como combustível, pois são altamente oxigenados, viscosos, corrosivos, relativamente instáveis e quimicamente muito complexos (WILLIAMS E NUGRANAD, 2000 e BERTERO *et al.*, 2012). Limitando, portanto, a substituição direta dos combustíveis derivados de petróleo convencionais pelos bio-óleos, devendo-se investigar e desenvolver óleos provenientes de tratamento catalítico da biomassa para produzir um combustível derivado e com qualidade semelhante ao petróleo refinado (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000).

Muitos estudos tentaram desenvolver métodos para quantificar o comportamento cinético da pirólise do carvão. A forma mais comum é a de desenvolver expressões para a perda de massa de um sólido e, portanto, também para os voláteis, especialmente o alcatrão (KREVELEN *et al.*, 1951, STONE *et al.*, 1954, BADZIOCH *et al.*, 1970, ANTHONY *et al.*, 1976). Outra maneira comum é correlacionar as condições de pirólise com a formação de produtos especiais, como o metano, hidrogênio, frações solúveis ou solventes de compostos (SUN *et al.*, 2011, MACHNIKOWSKI *et al.*, 1997, MACHNIKOWSKI *et al.*, 2001, MIURA *et al.*, 2001). A decomposição térmica da biomassa por meio de pirólise é um conjunto complexo de reações competitivas e simultâneas com a formação de mais de uma centena de produtos intermediários, assim, o exato mecanismo da pirólise continua um mistério até hoje (SINGH *et al.*, 2016).

Se pode distinguir uma sequência de fenômenos nos mecanismos de reações da pirólise a baixa velocidade de aquecimento (SÁNCHEZ, 2003):

- A aproximadamente 160 °C ocorre a eliminação da umidade;
- No intervalo de 200 a 280 °C há a decomposição da maior parte das hemiceluloses e produção de voláteis como CO, CO₂ e vapores condensáveis;
- Entre 280 e 500 °C, a celulose, que já foi parcialmente degradada, é decomposta a uma maior velocidade, com o máximo em torno de 320 °C, resultando principalmente em vapores condensáveis. Neste intervalo de temperatura, a lignina, que perdeu radicais do grupo –OCH₃, começa a emitir grandes quantidades de vapores condensáveis à temperaturas acima de 320 °C.

Em estudo sobre a conversão térmica de casca de castanha de caju, utilizando-se gaseificação e pirólise, Figueiredo (2009) quantificou a produção de resíduo carbonoso, alcatrão, água e gás, variando taxa de aquecimento, temperatura final e agente gaseificante, concluindo que a utilização de vapor d'água propicia a geração de um gás de síntese com grande quantidade de hidrogênio e dióxido de carbono e para a produção de gás combustível com poder calorífico mais alto. Foi utilizada a pirólise com nitrogênio, na ausência de vapor, além disso, a pirólise de casca de castanha de caju apresenta a vantagem de gerar gases e líquidos com baixo ou médio poder calorífico que podem ser utilizados

como combustíveis, enquanto se estes resíduos forem dispostos em aterros sanitários, ocuparão grande volume e sua degradação produz CH_4 , normalmente liberado para a atmosfera, sendo nocivo ao ambiente.

Das e Ganesh (2003) realizaram pirólise, em leito fixo e a vácuo, para a produção de óleo a partir da casca da castanha de caju e estudaram a utilização deste como potencial combustível. Estes pesquisadores verificaram que a proporção óleo/líquido foi constante entre 400 e 550 °C, o óleo apresentou poder calorífico comparável a combustíveis derivados do petróleo, 40 MJ.kg^{-1} , com baixo teor de cinzas (0,01%) e água limitada a 3-3,5% m.m^{-1} .

Já Das e Ganesh (2004) também submetem cascas de castanhas de caju a pirólise, para remoção de óleo combustível, os óleos encontrados foram bastante estáveis, completamente miscíveis em diesel, com alto poder calorífico (40 MJ.kg^{-1}) e apresentaram baixa corrosividade sobre o cobre e aço inoxidável, concluindo que o óleo extraído da casca da castanha de caju é um recurso natural renovável composto por fenóis insaturados em cadeias lineares e ausência marcante de ácido anacárdico (corrosivo), mostrando-se um potencial combustível (composição típica do LCC após descarboxilação do ácido anacárdico por aquecimento: 52% cardanol, 10% cardol e 30% material polimérico).

3.5 Caracterizações física e química de biomassas para fins energéticos

As caracterizações física e química de uma biomassa é útil a fim de analisar o efeito da composição do combustível sobre a qualidade dos produtos obtidos (LAPUERTA, 2008). As análises envolvidas nestas caracterizações determinam o desempenho e a aplicação dos materiais estudados, prováveis tratamentos necessários à otimização de processos, quais reações são mais eficientes, quais reagentes são melhores para a obtenção do produto desejado, configurações a serem utilizadas nos reatores (material a ser utilizado, frequência de manutenção, tempo de residência, temperatura, taxas de aquecimento, pressão, formato, entradas dos reagentes e saídas dos produtos, velocidade da reação), composição dos gases gerados (verificação de toxicidade), necessidade de adição de filtros ou outros equipamentos na configuração do processo (PEREIRA, 2010).

Além disso, verifica quais biomassas possuem maiores quantidades de energia disponíveis e em quais processos essa energia pode ser melhor aproveitada, o quanto de energia será dispensada para a desidratação da biomassa (ALMEIDA, 2008).

As análises abordadas foram: análise imediata, análise elementar, poder calorífico, análise termogravimétrica, fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1 Análise imediata

A análise imediata é a determinação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo. Um teor de umidade alto significa ter uma massa maior de água para ser vaporizada, o que significa maior consumo de energia e redução da temperatura do processo, além de redução da razão de equivalência combustível/ar e da frente de chama (PÉREZ, 2012). Altos teores de umidade, normalmente encontrados em combustíveis de biomassa, podem causar problemas de ignição e de combustão, influenciar o comportamento da pirólise e afetar as propriedades físicas e a qualidade dos produtos (DEMIRBAS, 2004). O teor de umidade nas biomassas devem ser restritos ao intervalo de 10 a 30% em peso para não provocar problemas na combustão (VIRMOND *et al.*, 2012).

O teor de material volátil influencia a temperatura de ignição e a velocidade da reação, maior teor de material volátil significa consumo mais rápido da biomassa nos processos de conversão, já o carbono fixo é consumido mais lentamente (VIRMOND *et al.*, 2012). Além disso, a definição do volume de ar primário e secundário que deverá ser inserido no processo é calculado em função da percentagem de voláteis do combustível a ser utilizado (FRANCISCO, 2012).

O carbono fixo é importante para a estabilidade da queima da biomassa (BORK, 2011). Em geral, os processos de pirólise buscam a liberação do oxigênio e o não consumo de carbono fixo, pois quanto maior o teor de carbono fixo nos produtos gerados, maior o poder calorífico destes (PÉREZ, 2004). O teor de carbono fixo é um parâmetro importante para dimensionar gaseificadores, porque a conversão deste componente em gases determina a velocidade de gaseificação e seu rendimento (BASU, 2010).

A relação entre matéria volátil e carbono fixo é uma indicação da reatividade das biomassas, quanto maior esse valor, mais fácil a ignição (CONSUEGRA, 2013).

O projeto de sistemas de conversão e sua operação depende do teor e composição das cinzas das biomassas a serem utilizadas, devido a possíveis tendências à incrustações pelas temperaturas de fusão das cinzas, por exemplo, a combinação de metais alcalinos e enxofre podem promover escórias e incrustações em sistemas de conversão. Além disso, alguns compostos presentes nas cinzas (como o cloro) podem ser depositados nos reatores, causando corrosão, o que demandaria maior frequência de manutenção das instalações, encarecendo o processo (VIRMOND *et al.*, 2012).

3.5.2 Análise elementar

Os componentes da biomassa são carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e, em menores proporções, elementos como o enxofre (VASSILEV *et al.*, 2010).

A análise elementar é utilizada para a obtenção dos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio. Ela é essencial para entender os balanços de massa e energia, sendo base para análise dos processos de combustão como cálculos dos volumes de ar, gases e entalpia (CORTEZ *et al.*, 2008). Em base úmida, os dados da análise elementar do combustível podem ser utilizados para o cálculo da relação ar/combustível estequiométrica em m³, em condições normais de temperatura e pressão por kg de biomassa, como apresentado na equação 1 (LORA *et al.*, 2008).

$$(R_{A/B})_{est} = 0,0889 \times (C^u + 0,375 \times S^u) + 0,265 \times H^u - 0,0333 \times O^u \quad (1)$$

sendo “ $(R_{A/B})_{est}$ ” a razão ar/combustível estequiométrica e “^u” indicador de base úmida.

Estes teores obtidos na análise elementar também são determinantes para o cálculo do poder calorífico dos combustíveis, porque quanto mais baixos os valores da relação oxigênio/carbono (O/C) e mais altos os resultados para a relação hidrogênio/carbono (H/C), mais altos serão os valores de poder calorífico e, quanto maior ele for, mais energia disponível à conversão o combustível terá (CONSUEGRA, 2013).

A menor proporção de carbono em relação ao oxigênio e ao hidrogênio nas biomassas em relação aos carvões é o que faz com que seu valor energético seja menor,

pois as ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio possuem menor conteúdo energético (MCKENDRY, 2002).

A composição elementar, assim como as características imediatas (voláteis e carbono fixo), do combustível a ser gaseificado tem um efeito considerável sobre a temperatura a ser utilizada no sistema, pois esta deve estar adequada para que o carbono seja transformado por completo e não se acumule nas cinzas, o que seria uma perda de energia no sistema (LORA *et al.*, 2008). Altas temperaturas favorecem a concentração de hidrogênio e monóxido de carbono, em detrimento da concentração de metano (LORA *et al.*, 2008).

Com relação aos teores de nitrogênio, enxofre e cinzas é preferível que cada amostra apresente baixos teores, pois gases contendo óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio são tóxicos, já as cinzas, dependendo de sua composição e temperaturas dos processos a que são submetidas podem causar incrustações e entupimentos nos equipamentos (WANG *et al.*, 2014).

3.5.3 Densidade aparente

A densidade é uma das propriedades da biomassa que determina os custos de armazenamento e transporte (MCKENDRY, 2002 e SAIT *et al.*, 2012). Além disso, a duração da queima do material volátil é maior para as partículas de densidade mais elevada, com igual massa.

3.5.4 Poder calorífico

O poder calorífico é a quantidade de calor despreendido pela combustão completa de uma unidade de volume ou massa de combustível, geralmente expresso em kJ.kg^{-1} . Enquanto o poder calorífico inferior não considera a energia utilizada na evaporação da umidade, o poder calorífico superior o faz (ATKINS e JONES, 2007).

Biomassas com poder calorífico semelhante aos combustíveis fósseis são misturas heterogêneas de complexas matérias orgânicas (componentes estruturais e minerais orgânicos) e, em menor composição, matéria inorgânica (minerais, mineralóides e materiais amorfos), contendo várias fases sólidas e fluidas intimamente associadas a diferentes conteúdos e de diversas origens (VASSILEV *et al.*, 2013).

Pode-se determinar o poder calorífico experimentalmente ou calculando a partir do resultado da análise imediata ou elementar. A primeira forma exige instrumentação especial enquanto a segunda pode ser obtida com relativa facilidade usando equipamentos comuns de laboratório (DEMIRBAS, 1997).

O poder calorífico pode ser determinado teoricamente por meio do modelo teórico de Dulong, no qual o poder calorífico superior (PCS) se baseia na soma dos calores despreendidos pela combustão dos elementos que integram o material (equação 2) e o poder calorífico inferior (PCI) é obtido pela diferença entre o valor do PCS e a energia retida pela água na forma de vapor, conforme equação 3 (CONSUEGRA, 2013).

$$PCS(kcal.kg^{-1}) = 8060.C + 33910\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2222.S + 556.N \quad (2)$$

$$PCI(kJ.kg^{-1}) = 4,187[81.C + 300.H - 26.(O - S) - 6.(U + 9.H)] \quad (3)$$

García *et al.* (2014) apresentam um método em que o poder calorífico superior é calculado com base na análise imediata, como mostra a equação 4 a seguir.

$$PCS = 1,73 . 10^4 - 117,51[Z] + 165,551[CF] - 232,69[U] \quad (4)$$

sendo Z, CF e U, porcentagem em peso, em base seca, de cinzas, carbono fixo e umidade, e o poder calorífico superior (PCS) dado em $kJ.kg^{-1}$.

O poder calorífico (PC) também pode ser calculado com base numa equação empírica (DEMIRBAS, 1997) a partir da análise imediata, no qual a equação é função do teor de carbono fixo (CF) e o teor do material volátil (MV), conforme equação 5.

$$PCS (MJ.kg^{-1}) = 0,312.CF + 0,1534.MV \quad (5)$$

sendo CF e MV os teores de carbono fixo e material volátil respectivamente.

Acikgoz e Kockar (2007) apresentam uma equação para o cálculo do poder calorífico através dos resultados da análise elementar conforme a equação 6.

$$PCS(MJ.kg^{-1}) = 0,3383.C + 1,443.\left(\frac{O}{8}\right) \quad (6)$$

A relação entre o poder calorífico e os teores de C, H, N e O de diversas amostras foi determinada por Demirbas, 1997, que apresentou a equação 7.

$$PCS (MJ kg^{-1}) = (33,5.C + 142,3. H - 15,4.O - 14,5.N) 10^{-2} \quad (7)$$

A equação 7 foi obtida usando os calores liberados na oxidação de carbono e hidrogênio e o calor de redução do oxigênio, assumindo que o efeito do teor de nitrogênio de um combustível em seu poder calorífico é negativo (DEMIRBAS, 1997).

3.5.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em avaliar a variação de massa de um dado material em função da temperatura ou, como uma função do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (SINGH *et al.*, 2016). Para o mesmo ponto de massa residual da amostra é registrada também a função derivada da perda de massa (DTG), na qual são mostradas as mudanças no tempo de reação para os materiais e misturas combustíveis, sendo possível se obter as temperaturas de ignição da matéria volátil e do carbono fixo (BENTO, 2004 e BADA *et al.*, 2014).

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma importante ferramenta para o estudo termogravimétrico, trata-se de uma técnica em que o diferencial de temperatura entre uma substância e um material de referência é medido, enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura, sendo seu principal uso a detecção das temperaturas iniciais dos processos e a caracterização destes em endotérmicos ou exotérmicos, reversível ou irreversível, transição de primeira ou segunda ordem (BORK, 2011). A DTA permite identificar os processos endotérmicos (evaporação ou alteração de fase, por exemplo) e exotérmicos (oxidação ou decomposição) que ocorrem ao se aquecer uma amostra (AYRAULT *et al.*, 2010).

A análise termogravimétrica mostra o consumo de determinada amostra em função do tempo ou temperatura, informação base para o estudo da cinética dessas reações. Vários

estudos analisam os efeitos da temperatura no comportamento térmico da biomassa. Prins *et al.* (2006) declararam que a cinética das reações de torrefação, por exemplo, pode ser descrita em duas fases: a primeira envolve a decomposição da hemicelulose e, a segunda, a decomposição de celulose. Chen e Kuo (2011) investigaram a cinética de torrefação de hemicelulose, celulose e lignina em 220-300 °C e descobriram que a hemicelulose e a celulose foram sensíveis à torrefação à temperaturas superiores a 250 e 275 °C, respectivamente. No que diz respeito à lignina, a sua degradação térmica foi relativamente insensível a torrefação dentro do intervalo de temperaturas investigado.

A estrutura mal definida, diferentes impurezas e propriedades variáveis de celulose, hemicelulose e lignina em variedades de biomassa refletem diretamente em sua conversão termoquímica (VASSILEV *et al.*, 2013). Devido a sua composição variável, a conversão térmica da biomassa inclui uma série de reações químicas competitivas e consecutivas ainda não conhecidas completamente, sendo os parâmetros cinéticos citados pela literatura geralmente baseados em modelos concentrados, que dependem de variáveis experimentais tais como taxa de aquecimento, quantidade e tamanho de partícula inicial do material (ÓRFÃO, 2001). Variáveis estas que podem ser correlacionadas observando-se os resultados das análises elementar, imediata e termogravimétrica.

Materiais lignocelulósicos normalmente apresentam alta reatividade em temperaturas moderadas, uma das razões pelas quais a dinâmica termogravimétrica é frequentemente utilizada em estudos de degradação térmica da biomassa (ÓRFÃO, 2001).

Bilbao *et al.* (1989) e Cordero *et al.* (1989) propõem um método que considera a decomposição dominante de determinado componente em cada faixa de temperatura: a hemicelulose é decomposta predominantemente a baixas temperaturas (< 230 °C); entre 230 e 260 °C a hemicelulose e a celulose são decompostas, com predominância da celulose; no intervalo de 260 a 290 °C há degradação da celulose; a temperaturas mais elevadas as curvas isotérmicas são relativas à decomposição de celulose e lignina, com predominância desta. Órfão *et al.* (1999) citam ainda que a decomposição da lignina pode começar antes dos outros componentes, porém, com reatividade moderada dentro de uma faixa ampla de temperatura.

Analisando o comportamento dos três principais componentes de três biomassas lignocelulósicas (madeira de pinho – *Pinus pinaster* – madeira de eucalipto – *Eucalyptus*

globulus – e cascas de pinus provenientes de resíduos de serragem) submetidas à pirólise, Órfão (2001) desenvolveu uma metodologia simples para determinação da cinética (utilizando análise termogravimétrica) de pirólise sob uma taxa linear de aumento da temperatura de 5 K.min⁻¹, observando que a hemicelulose e a celulose são mais reativas do que a lignina a altas temperaturas, a hemicelulose e a lignina são mais reativas a baixas temperaturas que a celulose, porém com, o aquecimento, as taxas de degradação de lignina aumentam relativamente pouco. Os resultados deste estudo mostraram que a celulose praticamente não reage abaixo de 500 K, alcançando elevada reatividade acima de 600 K, degradando-se completamente em curto período de tempo; situação semelhante ocorre com a hemicelulose, sendo a volatilização completa também observada em temperaturas menores e tempos de duração menores; a lignina foi completamente decomposta após longos períodos de tempo, mesmo em temperaturas elevadas: aproximadamente 2h a 700 K no caso de madeiras e duas vezes mais para a casca de pinheiro; entre 525 ± 575 K, aproximadamente, os três componentes reagem simultaneamente.

Em estudo sobre o comportamento térmico de biomassas, Chouchene *et al.* (2010) concluíram que um aumento na concentração de oxigênio resultou numa temperatura de degradação térmica mais baixa e uma taxa de decomposição mais elevada. O mesmo estudo cita ainda que o início da temperatura de degradação térmica da biomassa em atmosfera oxidante foi inferior e a sua taxa de decomposição foi mais rápida quando comparada com a biomassa em atmosfera de nitrogênio.

Em análise térmica de quatro biomassas (fibra de óleo de palma, fibra de coco, eucalipto, e *japônica tomeria criptogênica*) os resultados sugerem que a reação é controlada pela transferência de calor e massa quando as biomassas são pirolisadas em nitrogênio (CHEN *et al.*, 2013). Na presença de oxigênio, a oxidação de superfície é o mecanismo dominante no pré-tratamento das biomassas. Quando há um aumento da temperatura e aumento na taxa de aquecimento, há um aumento na oxidação superficial e na transferência de calor interno na massa, o que faz com que o rendimento energético dos sólidos diminua significativamente.

O conhecimento detalhado da composição da biomassa e o comportamento das partes minerais e orgânicas durante a combustão tem importância primordial (VASSILEV *et al.*, 2013) e alguns aspectos podem ajudar direta ou indiretamente em:

- Criação de uma nomenclatura e normas uniformes;
- Identificação das substâncias químicas combinadas e associações de fases minerais e suas aplicações para a criação de classificações avançadas e precisas;
- Prognóstico de composição e propriedades, bem como as transformações de fase dos compostos durante a combustão;
- Caracterização de mecanismos de combustão na formação de produtos sólidos.

Fang *et al.* (2013) descrevem bem a reação de combustão em um equipamento de análise termogravimétrica: com a elevação gradual da temperatura do forno, a água da amostra é evaporada, ocorrendo uma redução na massa, posteriormente tende a imutável quando o teor de umidade tende a zero. Em seguida há remoção e queima de matéria volátil, acentuando a curva TG pela aceleração da taxa de perda de massa até um cume a certa temperatura que, em seguida cai, pois a MV foi removida e o carbono fixo ainda não é significativamente queimado: este é o maior cume na TG, pois a biomassa possui maiores teores de MV que de CF. Por último, e menos acelerado, há a perda do carvão (em sua maior parte carbono fixo), completando a combustão da biomassa que não perde mais massa.

3.5.6 Fluorescência de raios X

A Fluorescência de raios X permite conhecer-se os componentes inorgânicos da amostra (teores de Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na), informação fundamental, pois à baixas concentrações eles podem catalisar ou inibir a degradação da matéria orgânica, portanto, determinam o desempenho das biomassas nos processos de conversão térmica de energia (DEGROOT e SHAFIZADEH, 1983 *apud* CONSUEGRA, 2013).

Na fluorescência de raios X ou técnica de emissão atômica, quando um átomo é submetido à irradiação X, um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas no átomo, então, elétrons das camadas mais externas ocupam as vacâncias mais internas, ocorrendo a estabilização. Estas reações ocorrem com liberação da diferença de energia entre os dois níveis de energia, assim, a radiação emitida é característica para cada

elemento presente na amostra, assim, esses comprimentos de onda podem ser diretamente utilizados na determinação qualitativa de um elemento (PORTOLETO, 2007).

Por meio da FRX os elementos componentes da amostra são excitados por uma fonte primária de radiação em comprimentos de onda característicos de cada elemento (Si, Al, Fe, Ca, P, Mg, K, Na). Além disso, define-se a forma de operação dos conversores termoquímicos, pois é possível verificar se as cinzas possuem valor comercial, como por exemplo, sendo utilizadas como aditivo em materiais cerâmicos ou cimento, aproveitamento como adsorvente (FLORIANI, 2007).

Virmond *et al.* (2012) citam que muitos autores (por exemplo, LORENTE e GARCÍA, 2005; PRNOBIS, 2005, 2006; VAMVUKA e ZAGRAFOS, 2003) apresentaram correlações de fusibilidade de cinzas para avaliar a influência de conversão de biomassa em incrustação nas paredes de reatores. A ocorrência da incrustação é dependente da química e composição mineralógica das cinzas, bem como das condições no sistema de conversão (temperatura e velocidade de distribuição, redução ou oxidação de atmosfera e outros). Esses autores consideraram o proposto por Pronobis (2005) como sendo a relação mais compatível com as composições encontradas em biomassas, uma vez que considera a influência de vários constituintes de cinzas, como mostra a equação 8 ou, de forma mais simplificada, como nas equações 9 e 10, que utilizam as percentagens dos constituintes básicos em cinzas (PRNOBIS, 2005).

$$B/A_{(+P)} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (8)$$

onde "B/A_(+P)" é a razão base/ácido do material.

$$Rb = Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O \quad (9)$$

onde "Rb" é o percentual de componentes básicos constituintes das cinzas.

$$R_{(b/a)} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (10)$$

onde "R(b/a)" é a razão simplificada base/ácido do material.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para a visualização da morfologia das amostras e de suas respectivas cinzas. A MEV consiste em emitir raios X característicos de átomos da amostra, selecionando-se o detector em uma energia. A imagem obtida é o resultado da variação espacial da concentração do elemento na região da amostra analisada (CANEVAROLO JÚNIOR, 2007).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos sólidos (biomassas) selecionados para este trabalho foram o bagaço de caju (BC) e cascas de castanha de caju (CCC). O bagaço de caju utilizado foi obtido de uma indústria de sucos localizada no município de João Pessoa-PB. As amostras de cascas de castanha de caju utilizadas foram obtidas em uma indústria de castanha de caju do município de Natal-RN (tendo sido cozidas, secas e decorticadas para a extração da castanha, Figura 5).

A amostra BC foi submetida a uma pré-secagem ao ar livre, para a redução do volume. As amostras de BC e CCC foram secas no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB, em uma estufa com circulação de ar, modelo MA 035, Marconi, a $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas até a estabilização da massa.

As amostras foram moídas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia da UFPB: a amostra de BC foi moída em moinho de facas, modelo SL-31, Solab e; a amostra de CCC foi moída em moinho de bola, modelo SL-36, Solab. Para as análises de caracterizações física e química as amostras foram peneiradas (diâmetro de partícula $< 149\text{ }\mu\text{m}$) para uniformização das partículas.

4.1 Caracterizações física e química dos resíduos sólidos

As caracterizações física e química dos resíduos sólidos se realizou por meio de análises imediata, elementar, termogravimétrica (TGA), densidade aparente, cálculo do poder calorífico e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As cinzas das biomassas foram caracterizadas por meio de MEV e fluorescência de raios X (FRX).

4.1.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada de acordo com as metodologias descritas pelas normas ASTM E1755 e ASTM E872. A umidade (%U) foi analisada utilizando balança de umidade, modelo MF-50, AND. Os teores de cinzas (%Z) e material volátil (%MV) foram obtidos utilizando o forno mufla. O carbono fixo (%CF) dos combustíveis sólidos, em base seca, foi obtido por diferença conforme a equação 11. Os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata e os resultados representam uma média aritmética destas.

$$\%CF = 100\% - (\%MV + \%Z) \quad (11)$$

4.1.2 Análise elementar

Análise elementar foi realizada pelo Grupo de Energia, Biomassa & Meio Ambiente (EBMA) da UFPA, utilizando um analisador elementar modelo 2400 Series II CHNS/O da Perkin Elmer. A análise foi realizada com 1,5 à 3 mg de amostra.

Para a determinação dos teores de C, N, H, S, foi utilizada a metodologia ASTM 3176. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

4.1.3 Densidade aparente

As densidades aparentes das amostras foram medidas utilizando o método da picnometria em água em picnômetro com densidade de 25,8 g.cm⁻³.

4.1.4 Cálculo do poder calorífico

Neste trabalho, os poderes caloríficos das biomassas foram calculados tendo como base os resultados obtidos pelas análises elementar, utilizando-se a metodologia proposta por Dulong, em que o poder calorífico é calculado em função dos teores carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio da amostra, conforme a equação 12.

$$PCS(kcal.kg^{-1}) = 8060.C + 33910\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2222.S + 556.N \quad (12)$$

sendo C, H, O, as concentrações de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

4.1.5 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), do Centro de Tecnologia da UFPB, utilizando o equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a partir de temperatura ambiente até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a um fluxo de ar de $50,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidante (ar sintético). As massas das amostras foram de aproximadamente 10 mg.

4.1.6 Fluorescência de raios X

Para a realização desta análise, devem-se produzir pastilhas rígidas das amostras. Para a obtenção destas, as cinzas de bagaço de caju e de casca da castanha de caju foram prensadas em uma prensa hidráulica Shimadzu. No caso do BC e CCC foi adicionado ácido bórico (H_3BO_3) como aglomerante. Para a retirada de umidade residual, as pastilhas foram secas em estufa por 24 horas.

As pastilhas foram analisadas no difrator de raios X Shimadzu, modelo FRX 1800, pelo método de elementos, com diâmetro de abertura da máscara de 10 mm.

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a visualização da morfologia de superfície das amostras e de suas respectivas cinzas.

As amostras foram difundidas sobre uma fita dupla de carbono sobre um *stub*, e metalizadas com ouro no metalizador EMITECH K550X para então serem submetidas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de modelo LEO 1430.

Neste trabalho, a probabilidade de fusão das cinzas foi determinada pela equação 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise imediata

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise imediata da CCC.

Tabela 11. Análise imediata da CCC.

	BC	CCC
Umidade	69,91 ($\pm 0,73$)	6,16 ($\pm 0,21$)
Material Volátil ^{*a}	74,88 ($\pm 0,57$)	84,08 ($\pm 0,13$)
* Carbono Fixo ^{*a}	21,57	13,76
* Cinzas ^{*a}	3,55	2,16
	($\pm 0,12$)	($\pm 0,07$)
MV/CF	3,47	6,11

*% m.m⁻¹, ^abase seca.

A CCC apresentou teor de umidade de aproximadamente 6,16% e o BC de aproximadamente 69,91%. A baixa umidade encontrada para a CCC é justificada pela secagem pela qual passa a castanha para se extrair a amêndoa e posterior retirada do LCC (esta, quando houver). Este resultado obtido para o BC interfere diretamente em processos termoquímicos como pirólise e combustão, tornando-se um importante parâmetro que deve ser levado em consideração devido à necessidade de uma secagem prévia, logo, necessitando de energia para o processo (GARCÍA *et al.*, 2012).

Biomassas com altos teores de umidade podem ser usadas em fermentação ou outros processos de conversão úmidos ou aquosos, que incluem reações biológicas, já as biomassas secas são mais adequadas a processos termoquímicos como combustão, pirólise, gaseificação (MCKENDRY, 2002) e liquefação hidrotérmica (SINGH *et al.*, 2016). Porém, otimizando-se a digestão anaeróbica do BC, elevando a umidade a mais de 100%, o gás produzido pode ser utilizado para secagem do próprio resíduo antes da utilização deste

na combustão ou pirólise, integrando conversões energéticas biológicas às termoquímicas (RAVEENDRAN *et al.*, 1995 *apud* CORTON *et al.*, 2016).

O alto teor de material volátil para as duas biomassas, 74,88 e 84,08%, para BC e CCC, respectivamente, demonstram a grande quantidade de gases combustíveis que podem ser liberados a partir do aquecimento dessas biomassas quando devidamente secas, além disso, este valor apresenta relação direta à facilidade destas biomassas entrarem em ignição em baixas temperaturas e com estabilidade de chama (GARCÍA *et al.*, 2012), quanto maior o teor de material volátil, maior a velocidade de queima e menor a estabilidade da chama (FLORIANI, 2007). Além disso, quanto maior o teor de material volátil, maior a capacidade de produção de óleo a partir de uma biomassa submetida à pirólise (CORTON *et al.*, 2016).

Os teores de carbono fixo de BC e CCC, 21,57 e 13,76%, respectivamente, indicam uma grande quantidade de *char* (isento de cinzas e umidade), estando relacionado à quantidade de material combustível que pode ser oxidada por processos de combustão ou gaseificação (MCKENDRY, 2002). Quanto menor a composição de cinzas e carbono fixo, maior o teor de material volátil (CORTON *et al.*, 2016), o que é verificado em CCC em comparação ao BC (Tabela 11). Estes autores explicam que o corte das fibras da biomassa pode acarretar redução do CF e aumento do MV, quando dissocia as paredes celulares dos polímeros, o que pode ter ocorrido durante a homogeneização das amostras nos moinhos de bola e facas.

Quanto maior a razão MV/CF maior a facilidade de entrar em ignição das biomassas e, posteriormente, serem gaseificadas (CONSUEGRA, 2013), como observado na Tabela 11, no caso do BC, seu alto teor de CF contribui para uma relação MV/CF próxima à mesma relação para carvões (3,47), o que confirma seu potencial de uso como fonte energética.

Um baixo teor de cinzas é observado para BC (3,55%) e CCC (2,16%). Este resultado é um importante parâmetro para o processo de combustão, pois altos teores de cinzas pode causar problemas de incrustações, entupimentos e corrosão em processos de combustão e pirólise, resultando em aumento dos custos de operação (SAIT *et al.*, 2012). Logo, o baixo teor de cinzas pode demonstrar a boa aplicabilidade dessas biomassas em processos termoquímicos de conversão energética.

5.2 Análise elementar

A Tabela 12 apresenta o resultado da análise elementar das biomassas.

Tabela 12. Análise elementar de BC e CCC.

	BC	CCC
Carbono ^{*a}	47,32	54,60
Hidrogênio ^{*a}	6,02	6,86
Nitrogênio ^{*a}	3,59	0,85
Enxofre ^{*a}	0,98	0,87
Oxigênio ^{*a}	42,09	36,82
O/C	0,89	0,67
H/C	0,13	0,13

*% m.m⁻¹, ^abase seca.

Observa-se que diferentes estudos com a mesma biomassa, casca de castanha de caju, pinus e eucalipto, obtiveram resultados distintos para a composição elementar e de poder calorífico, comprovando que as propriedades de uma biomassa são afetadas pelas condições de plantio, cultivo e colheita, processamento e transporte (SINGH *et al.*, 2016).

Entre as 10 biomassas apresentadas, de seis espécies distintas, a que apresentou menor teor de N foi pinus¹ (0,06%), enquanto a de maior teor foi semente de pêssigo (3,94%). Um baixo teor de N significa menos emissões de óxidos de nitrogênio, tóxicos durante a combustão (CEYLAN e TOPÇU, 2014 e DAMARTZIS *et al.*, 2011).

Com relação ao teor de S, a mesma regra se aplica, quanto menor o teor, melhor, já que nas formas em que se apresenta este elemento, pode causar corrosão do equipamento na presença de SO₃ e emissão poluente (SO_x) (MARTÍN-LARA *et al.*, 2016). Dentre as sete biomassas que tiveram o teor de enxofre informado, a que apresentou melhor resultado foi eucalipto¹ (0,01%), sendo o BC e a CCC as que apresentaram piores resultados (0,98 e 0,89%, respectivamente).

Plotando-se os teores de S das amostras no gráfico de ponto de orvalho de SO₃, verifica-se que se deve garantir no mínimo 104,5 e 99 °C como temperaturas de exaustão nas instalações de conversão termoquímica, para BC e CCC, respectivamente, pois abaixo

desta temperatura, pode ocorrer a formação de H_2SO_4 , grande causador de corrosão (Figura 6).

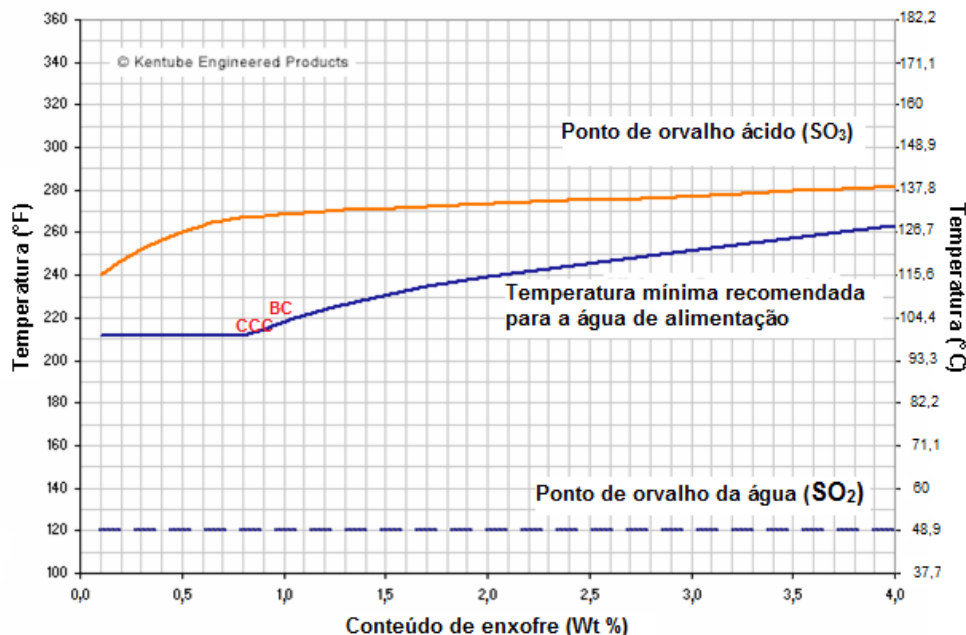


Figura 6. Temperatura mínima recomendada para água de alimentação em gráfico de ponto de orvalho dos óxidos de enxofre.

Fonte: Modificado de Kentube Engineered Products (2007) *apud* Floriani (2007).

5.3 Densidade aparente

As densidades aparentes das amostras foram de $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$ para BC e $1,51 \text{ g.cm}^{-3}$ para CCC. Comparadas às densidades de madeiras de pinus e de eucalipto (MASON *et al.*, 2015), $0,48$ e $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$ (considerados materiais de densidade elevada) verifica-se que BC e CCC possuem alta densidade, o que indica maior duração do processo de combustão para BC e CCC em comparação com a mesma massa de pinus e de eucalipto (MARTÍN-LARA, *et al.*, 2016).

5.4 Poder Calorífico Superior

Os poderes caloríficos superiores, calculado utilizando a equação 12, da CCC e do BC são $21,73$ e $17,22 \text{ MJ.kg}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 13 apresenta a análise elementar, as relações oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono, teor de cinzas e poder calorífico superior (utilizando a equação 12) de biomassas deste e de outros cinco estudos.

Tabela 13. Análise elementar, relações oxigênio/carbono, teor de cinzas e poder calorífico superior de biomassas de cinco estudos em comparação aos resultados de BC e CCC.

Tipo de biomassa	C	H	O	O/C	H/C	N	S	Z	PCS
	(%)	(%)	(%)			(%)	(%)	(%)	MJ.kg⁻¹
Pínus ¹	49,25	5,99	44,36	0,90	0,12	0,06	0,03	0,29	20,02
Pínus ²	47,40	5,30	45,90	0,97	0,11	1,30	-	2,00	18,60
Eucalipto ¹	49,00	5,87	43,97	0,90	0,12	0,30	0,01	0,79	19,42
Eucalipto ²	49,20	5,60	45,10	0,92	0,11	0,10	-	0,90	19,40
Semente de pêssego ³	40,72	6,96	48,07	1,18	0,17	3,94	0,30	0,50	19,59
Casca de amendoim ³	49,35	6,40	42,96	0,87	0,13	1,05	0,24	2,50	20,09
BC ⁴	47,32	6,02	42,09	0,89	0,13	3,59	0,98	3,55	17,22
CCC ⁴	54,60	6,86	36,82	0,67	0,13	0,85	0,87	2,16	21,73
CCC ⁵	58,30	7,00	32,05	0,55	0,12	0,70	0,06	0,90	24,05
CCC ⁶	48,70	6,96	42,96	0,88	0,14	0,36	-	1,00	16,64

Fonte: ¹Adaptado de Jenkins, 1990, *apud* Cortez *et al.* (2008), ²Adaptado de Mason *et al.* (2015), ³Adaptado de García *et al.* (2012): resíduos agroindustriais, ⁴Dados deste estudo, ⁵Adaptado de Tsamba *et al.* (2006), ⁶Adaptado de Das e Ganesh (2003). O PCS não foi apresentado pelos autores, mas calculado de acordo com Dulong (CONSUEGRA, 2013), equação 12.

A diferenciação entre os valores de poder calorífico entre as cascas de castanhas de caju foi baixa (CCC⁴ = 21,73 MJ.kg⁻¹, CCC⁵ = 24,05 MJ.kg⁻¹, CCC⁶ = 16,64 MJ.kg⁻¹): o maior teor de carbono fixo apresentado por casca da castanha de caju apresentada por Das e Ganesh (2003) (19,26%) foi compensado por um maior teor de matéria volátil tanto para a CCC (84,08%), quanto para a casca da castanha de caju apresentada por Tsamba *et al.* (2006) foi de 81,8%.

Altos teores de carbono e baixos teores de oxigênio na biomassa são favoráveis à combustão (SAIT *et al.*, 2012). A maior proporção de carbono (comparando-se aos teores de hidrogênio e oxigênio) aumenta o conteúdo energético de um combustível, pois a energia contida nas ligações C-C é maior que a contida nas ligações C=O e C-H

(MCKENDRY *et al.*, 2002, PIMENIDOU e DUPONT, 2012). Quanto menor a relação O/C, maior a energia contida na biomassa (CONSUEGRA, 2013). Observando Tabela 13, verifica-se que o BC possui relação O/C mais próxima à casca de castanha de caju de Das e Ganesh (2003) e Pínus e Eucalipto de Jenkin (1990), *apud* Cortez *et al.* 2008 (0,89, 0,88, 0,90 e 0,90 respectivamente), sendo a relação O/C de CCC a segunda menor, ficando atrás apenas da casca de castanha de caju de Tsamba *et al.* (2006) (0,55). Portanto, para esta relação (O/C), a ordem crescente de energia das biomassas seria: semente de pêssigo < pínus² < eucalipto² < pínus¹ e eucalipto¹ < BC⁴ < CCC⁶ < casca de amendoim < CCC⁴ < CCC⁵.

Já para a relação H/C para as biomassas da Tabela 13, a semente de pêssigo (GARCÍA *et al.*, 2012) surpreende apresentando o maior valor (0,17) e a pínus e eucalipto² (MASON *et al.*, 2015) com o menor valor (0,11), ficando a CCC⁶ (DAS e GANESH, 2003) em segundo lugar (0,14), apresentando relações mais promissoras à disponibilidade energética, pois quanto maior a relação H/C, mais energia a biomassa terá disponível (CONSUEGRA, 2013). Portanto, para esta relação (H/C), a ordem crescente de energia das biomassas seria: pínus² e eucalipto² < pínus¹, eucalipto¹ e CCC⁵ < BC⁴, CCC⁴ e casca de amendoim < CCC⁶ < semente de pêssigo.

Tsamba *et al.* (2006) apresentaram a relação H/C igual à encontrada pelo estudo de Jenkins (1990) citado por Cortez *et al.* (2008) com pínus e eucalipto (0,12) e, os resultados que versam sobre análise elementar mais promissores à disponibilidade energética no que se refere às relações O/C (0,55) (quanto menor a relação O/C, maior o PCS da biomassa, CONSUEGRA, 2013), o que elevou o PCS da CCC⁵ ao maior encontrado quando comparado às demais biomassas, apesar de apresentar a menor relação H/C encontrada (Tabela 13). Consuegra (2013) explica que, apesar de muitas vezes uma dessas relações não ser favorável, o baixo teor de cinzas favorece um alto PCS, caso da CCC⁵, que apresentou o quarto menor teor de cinzas entre as biomassas (0,9) e, a semente de pêssigo que teve seu PCS reduzido pela maior relação O/C (1,18), apesar de possuir a maior relação H/C (0,17) dentre as biomassas.

Para melhor verificação da energia contida nas biomassas estudadas, na Figura 7 estão plotadas as relações de oxigênio e hidrogênio com o carbono, no Diagrama de Van

Krevelen. Este diagrama indica a relação entre as razões O/C e H/C com o poder calorífico de um combustível.

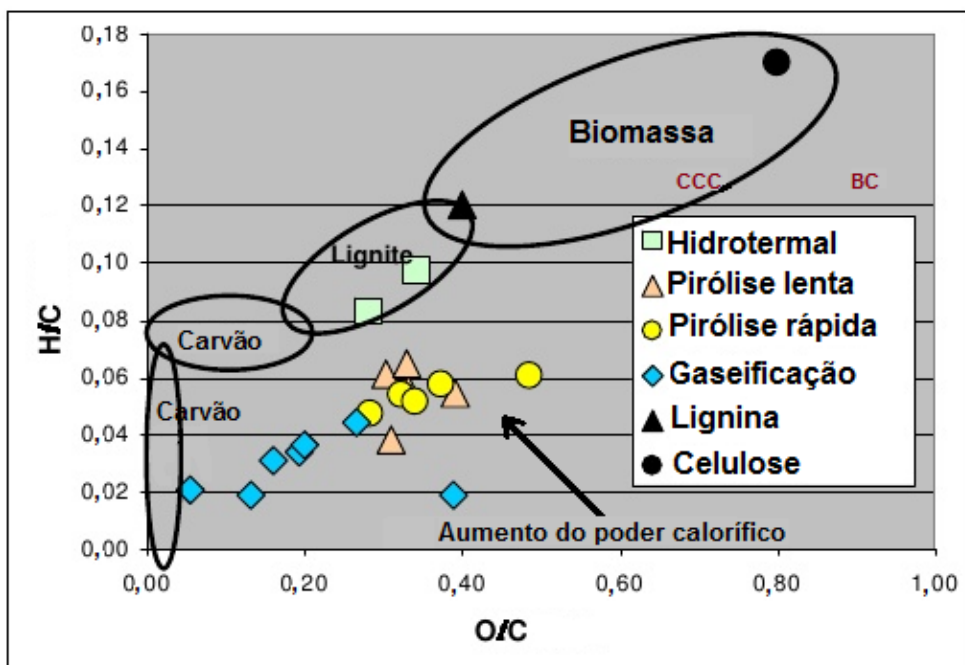


Figura 7. CCC e BC no Diagrama de Van Krevelen.
Fonte: Modificado de Krevelen (1951).

Por possuírem a mesma relação H/C, o que fez com que a CCC tivesse maior poder calorífico em relação ao BC (Figura 7) foi o menor teor de oxigênio (36,82 e 42,09%, respectivamente).

Em estudo sobre a obtenção de hidrogênio por meio da casca de palma, obteve-se um teor de hidrogênio igual a 6,85% da massa total da amostra e considerou-se esta biomassa como uma boa fonte de H₂ (HOSSAIM *et al.*, 2016). Comparando-se as biomassas da Tabela 13, verifica-se que as cascas de castanha de caju são boas fontes de H₂, assim como as sementes de pêssgo. Entre as cascas de castanha de caju, a CCC apresentou menor teor de hidrogênio (6,86%), ficando em terceiro lugar dentre as biomassas e o BC em quinto, com 6,02% de H.

O *biochar* é um material enriquecido com carbono que possui diversas aplicações, dentre elas o aproveitamento energético durante a combustão (HOSSAIN *et al.*, 2016). A CCC e o BC podem ser utilizadas na produção de *biochar* devido a seus altos teores de C, 54,6 e 47,3%, respectivamente.

Os resultados de poder calorífico obtidos a partir da equação 12 demonstram que CCC, quando seca, apresenta um valor de PCS superior aos resultados obtidos por Demirbas (1997), que analisou 13 diferentes biomassas e obteve valores de PCS na faixa de 17,2 à 20,3 MJ.kg⁻¹, calculando, também, pelos resultados apresentados pela análise elementar.

A Tabela 14 apresenta um comparativo entre a composição imediata, relação MV/CF e PCS da CCC, do BC e de outras 11 biomassas de 8 espécies distintas, de sete outros estudos.

Tabela 14. Comparativo entre a análise imediata, relação MV/CF e PCS da CCC, do BC e outras 11 biomassas de 8 espécies distintas, de sete outros estudos.

Estudo	Biomassas	%MV	%CF	MV/CF	%Z	PCS [MJ.kg ⁻¹]
Lira <i>et al.</i> (2014)	Bagaço de caju	85,73	12,34	6,95	1,93	22,38
Este	CCC	84,08	13,76	6,11	2,16	21,73
Chouchene <i>et. al.</i> (2010)	Resíduos sólidos de oliva	66,60	23,85	2,79	2,16	21,40
	Casca de amendoim	81,00	16,50	4,91	2,50	20,08
García <i>et al.</i> (2012)	Carqueja	45,20	50,17	0,90	5,00	18,60
	Bamboo	83,43	13,80	6,05	2,77	18,28
Fang <i>et al.</i> (2013)	Pinus	82,48	13,86	5,95	3,66	18,22
Tsamba <i>et al.</i> (2006)	Casca de castanha de caju	81,80	17,30	4,73	0,90	17,80
Das e Ganesh (2003)	Casca de castanha de caju	69,31	19,26	3,60	1,00	17,60
Este	BC	74,88	21,57	3,47	3,55	17,22
García <i>et al.</i> (2014)	Castanha da Índia	70,00	24,60	2,85	5,40	17,16

Num comparativo entre este e outros sete estudos, entre 11 biomassas de 8 espécies distintas (Tabela 14), verifica-se que o bagaço de caju por Lira *et al.* (2014) apresentou o maior PCS dentre as biomassas estudadas (22,38 MJ.kg⁻¹), apresentando maior teor de MV (85,73%) e maior relação MV/CF (6,95). A CCC apresentou o segundo maior PCS (21,73 MJ.kg⁻¹), com a segunda maior relação MV/CF (6,11) e segundo maior teor de MV (84,08%). Verifica-se que os resíduos sólidos de oliva (CHOUCHENE *et al.*, 2010) é a biomassa de terceiro maior poder calorífico dentre as 11 biomassas em questão, devido ao

seu alto teor de CF (23,85%), quase o dobro do teor de CF encontrado para CCC (13,76%) e bagaço de caju de Lira *et al.* (2014) (12,34%).

Os teores encontrados para bagaço de caju de Lira *et al.* (2014) se assemelham aos teores de MV, CF e PCS encontrados para CCC (84,08%, 13,76% e 21,73 MJ.Kg⁻¹, respectivamente): bagaço de caju (85,73%, 12,34% e 22,38 MJ.Kg⁻¹, respectivamente). Já o BC possui teores bastante distintos dos encontrados por Lira *et al.* (2014) para bagaço de caju: %MV = 74,88 e 85,73, %CF = 21,57 e 12,34, %Z = 3,55 e 1,93, PCS = 17,22 e 22,38 MJ.Kg⁻¹, respectivamente (Tabela 14).

Em relação ao teor de carbono fixo, verifica-se que o BC se mostrou inferior (21,57%) a três biomassas: carqueja (GARCÍA *et al.*, 2012), castanha da índia (GARCÍA *et al.*, 2012) e resíduos sólidos de oliva (CHOUCHENE *et al.*, 2010), sendo estes: 50,17%, 24,60% e 23,85%, respectivamente, o que demonstrou que o que mais contribuiu para o valor de poder calorífico, para essas biomassas foi: para resíduos sólidos de oliva e carqueja, o alto teor de carbono fixo (nesta o %CF foi superior ao %MV, o que não ocorreu em nenhuma das demais); BC e castanha da índia, alto teor de material volátil (Tabela 14).

O teor de matéria volátil encontrado por este estudo para a CCC (84,08%) não apresentou significativa diferença quando comparado à casca da castanha de caju apresentada por Tsamba *et al.* (2006) (81,80%), sendo mais significantes que o %MV para os resultados de PCS dessas biomassas, porém entre estes e a casca da castanha de caju apresentada por Das e Ganesh (2003) (MV = 69,31%), houve uma diferença significativa, o que indica que o maior teor de CF para esta biomassa (19,26%) foi o que a deixou com PCS superior, mas relativamente próximo (17,80 MJ.kg⁻¹), ao da casca da castanha de caju apresentada por Das e Ganesh (2003) (17,60 MJ.kg⁻¹) (Tabela 14).

5.5 Análise Termogravimétrica

Na Figura 8 é apresentado o resultado da análise TGA e DTG para a CCC em atmosfera inerte.

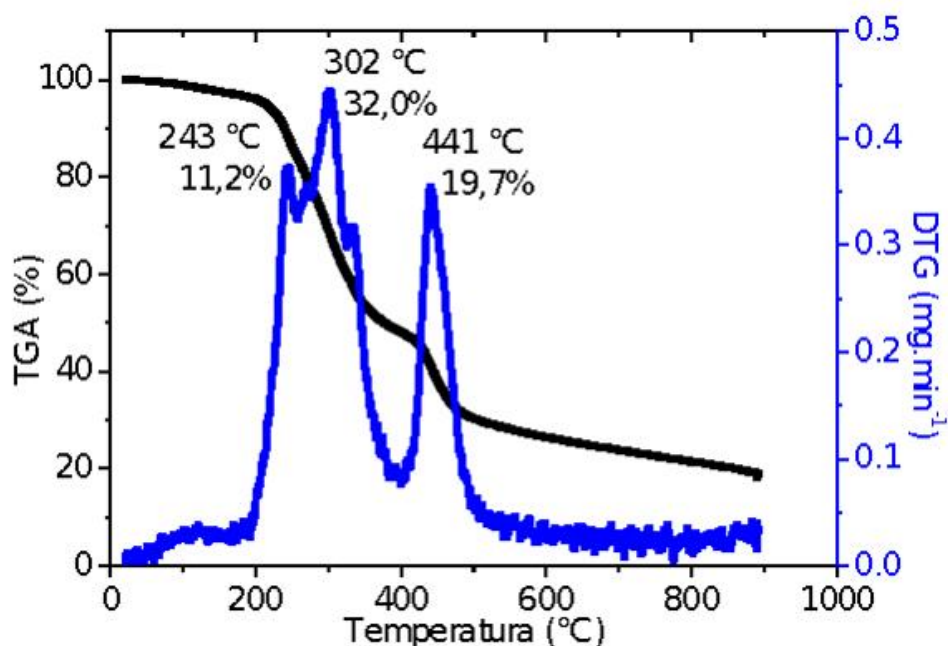


Figura 8. TGA/DTG da CCC em atmosfera inerte.

Na Tabela 15 estão os resultados de temperaturas e perdas de massa para a amostra de CCC em atmosfera inerte.

Tabela 15. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de CCC em atmosfera inerte.

Intervalos de temperatura	Temperatura de pico (°C)	Taxas de perda de massa (mg.min ⁻¹)	Perda de massa (%)	Componente degradado
25 – 212 °C	-	-	4,8	U
212 – 258 °C	243	0,34	11,2	-
258 – 403 °C	302	0,43	32,0	-
403 – 900 °C	441	0,42	19,7	-
212 – 900 °C	-	-	77,7	MV

Na curva de perda de massa (TGA) (Figura 8), em atmosfera inerte, a amostra perdeu 4,8% de umidade residual entre 25 e 212 °C, desta temperatura até 900 °C ocorre perda de 77,7% de material volátil (Tabela 15), neste intervalo de temperatura ocorrem reações de desvolatilização, que talvez seja o grupo mais completo de reações, que consistem em decomposições do sólido, reações entre sólido e gás, reações entre gases, sendo que estes ocupam espaço no interior da camada mais superficial da partícula

(WHITE *et al.*, 2011). Entre 350 a 430 °C inicia-se uma desaceleração de perda de massa que se acentua ainda mais aos 470 °C (TGA), o que Fisher *et al.* (2002), em estudo sobre a degradação de celulose, celulose de *char*, xilano, pectina e pectina de *char*, explicam como sendo processo de aromatização, que ocorre após os 400 °C, em que há baixas perdas de massa. No gráfico DTG verifica-se três picos de perda de massa, o primeiro a 243 °C, o segundo a 302 °C e o terceiro a 441 °C, com taxas de 0,37, 0,44 e 0,35 mg.min⁻¹ e 11,2%, 32,0% e 19,7% em perda de massa, respectivamente.

Na Tabela 16 são apresentas os intervalos de degradação dos componentes de diversas biomassas de três estudos distintos e uma estimativa dos teores degradados para CCC nos mesmos intervalos, em atmosfera inerte.

Tabela 16. Intervalos de degradação dos componentes de diversas biomassas de três estudos distintos e a previsão dos teores degradados para CCC nos mesmos intervalos, em atmosfera inerte.

Intervalos de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Componente degradado	Estudo/ biomassa
225 – 325	100	hemicelulose	Prins <i>et al.</i> , (2006) Chen e Kuo (2011)
225 – 325	6,2 0,3	umidade hemicelulose	CCC
	100 Em menores quantidades	hemicelulose extratos orgânicos lignina	Ding <i>et al.</i> , (2016a)

Verifica-se que até 225 °C a amostra perdeu 6,4% em massa. Vassilev *et al.* (2012), em estudo sobre a composição das fases orgânicas e inorgânicas de diversas biomassas, apresentaram para a casca da castanha de caju, uma composição de 41,3% de celulose, 18,6% de hemicelulose e 40,1% de lignina. De acordo com Prins *et al.* (2006) e Chen e Kuo (2011), a hemicelulose é decomposta entre 225 e 325 °C, portanto, a amostra de CCC perdeu 6,2% em umidade residual e 0,3% de hemicelulose (Tabela 16). Além da hemicelulose, essa região pode apresentar a decomposição de extratos orgânicos (em

menor quantidade) e lignina (Tabela 16), o qual se inicia em baixas temperaturas e decompõe-se lentamente sobre uma ampla faixa de temperatura (DING *et al.*, 2016a).

Na Tabela 17 são apresentas os intervalos de degradação dos componentes de diversas biomassas de cinco estudos distintos e uma estimativa dos teores degradados para CCC nos mesmos intervalos, em atmosfera inerte.

Tabela 17. Comparativo entre os intervalos de degradação dos componentes de biomassas de cinco estudos e estimativa para CCC em atmosfera inerte.

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Componente degradado	Estudo/ biomassa
Ampla (3 ou + picos)	100	lignina	Sing <i>et al.</i> , (2016)
160/170 – 900	100	lignina	Tsamba <i>et al.</i> , (2006)
250 - 500	100	lignina	Prins <i>et al.</i> , (2006) e Chen e Kuo, 2011)
225 – 375	em menores quantidades 7	hemicelulose celulose	CCC
	100 em menores quantidades	hemicelulose extratos orgânicos lignina	Ding <i>et al.</i> , (2016a)

A celulose é decomposta entre 305 e 375 °C (PRINS *et al.*, 2006 e CHEN e KUO, 2011), portanto, entre 305 °C e 325 °C a amostra perdeu 7,0% de massa: entre hemicelulose e em sua maioria celulose (Tabela 17).

A pirólise da lignina ocorre ao longo de uma ampla gama de temperatura em que três ou mais picos podem ser vistos na Curva DTG, indicando a presença de mais de um pseudocomponente (álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool guaiacila) (SINGH *et al.*, 2016). Tsamba *et al.* (2006) enfatizam que a lignina começa a se decompor a baixas temperaturas, em torno de 160 a 170 °C, e continua a ser consumida até 900 °C. A lignina é degradada ao longo de um intervalo mais extenso, 250 a 500 °C (PRINS *et al.*, 2006 e CHEN e KUO, 2011), portanto entre 325 e 375 °C a amostra de CCC perdeu 10,0% em massa, entre celulose e lignina e, acima desta temperatura a amostra perdeu 32,7% em massa de lignina (Tabela 17); restando 17,5% entre lignina (15,3%) e cinzas (2,2%).

Enquanto três picos foram encontrados na DTG para CCC (Figura 8), em estudo da cinética da degradação térmica de cascas de coco e cascas de castanha de caju, Tsamba *et al.* (2006) verificaram que os perfis de pirólise destas biomassas apresentaram dois picos distintos, o primeiro entre 250 e 380 °C e o segundo entre 380 e 450 °C, ao invés de um pico de sobreposição de hemicelulose e celulose encontrado para a madeira. Observando-se a escala utilizada no termograma destes pesquisadores (em que a taxa de perda de massa varia de 0 a 2,5 mg.min⁻¹), verifica-se que os dois primeiros picos encontrados para CCC (Figura 8) foram sobrepostos, sendo os dois picos encontrados para casca de castanha de caju ligeiramente acima de 300 °C e muito próximo aos 400 °C, o que corresponderia aos segundo e terceiro picos da CCC (Figura 8).

Tsamba *et al.* (2006) citam ainda que quase todos os estudos termogravimétricos de biomassa apresentam um ombro à temperaturas mais baixas e um pico bem definido em altas temperaturas, o ombro do lado esquerdo corresponde à decomposição da hemicelulose, o que significa que o primeiro pico encontrado para CCC (Figura 8) é o ombro citado por estes pesquisadores.

Em estudo da degradação térmica de madeira de faia (*Fagus sylvatica*) os autores verificaram que, independentemente da taxa de aquecimento (20, 40 e 60 K.min⁻¹), os locais dos três picos eram basicamente os mesmos, tendo pequena variação para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento, o que indica que a taxa de aquecimento tem pouca influência sobre a composição produzida durante a pirólise (DING *et al.*, 2016b).

A DTG apresenta ainda três temperaturas mínimas (Figura 8), 260, 400 e 780 °C que, de acordo com Ding *et al.* (2016b), correspondem ao final da degradação da hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente.

Na Figura 9 observa-se os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e respectiva derivada (DTG) para a CCC em atmosfera oxidante (O₂).

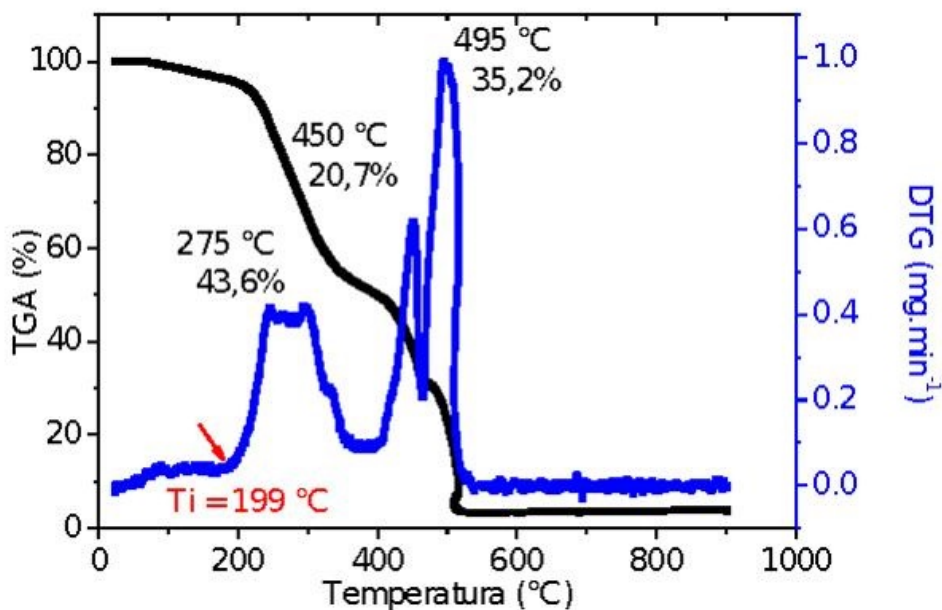


Figura 9. TGA/DTG da CCC em atmosfera oxidante.

Na Tabela 18 estão os resultados de temperaturas e perdas de massa para a amostra de CCC em atmosfera oxidante.

Tabela 18. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de CCC em atmosfera oxidante.

Intervalos de temperatura	Temperatura de pico (°C)	Taxas de perda de massa (mg.min ⁻¹)	Perda de massa (%)	Componente degradado
23 – 214 °C	-	-	8,9	U
247 – 295 °C	275	0,42	43,6	-
295 – 465 °C	450	0,62	20,7	-
465 – 520 °C	495	0,99	35,2	-
214 – 467 °C	-	-	59,0	MV
467 – 900 °C	-	-	15,1	MV
			12,9	CF

Na curva de perda de massa, em atmosfera oxidante, há uma perda de 8,9% de umidade residual entre 23 e 214 °C, desta temperatura até 467 °C ocorre perda de 59% de material volátil (Tabela 18), havendo uma redução na velocidade de perda de massa (o traçado fica menos íngreme) aos 344 °C; de 467 até 900 °C há queima de 15,1% de material volátil e 12,9% de carbono fixo, havendo outra redução na velocidade de perda de massa em aproximadamente 513 °C (Figura 9).

A temperatura de ignição, ou a temperatura correspondente ao ponto em que o perfil de combustão sofre um repentino crescimento, é a característica mais importante obtida através de perfis em atmosfera oxidante (DEMIRBAS, 2005), ou seja, é a temperatura na qual já não existe umidade e começa a queima da amostra.

A combustão em si (28,7% de perda de massa) ocorre na faixa de temperatura entre 465 e 520 °C, com velocidade de decomposição de 0,99 mg.min⁻¹, esta velocidade está pode estar relacionada, conforme Fang *et al.* (2006), à área de contato do gás com a superfície da amostra, que oferece uma rápida oxidação do *char*.

Na curva DTG (Figura 9), observa-se que ocorreu ignição aos 199 °C, temperatura onde inicia-se um aumento da taxa de perda de massa na curva DTG e que coincide com o término da perda de umidade na curva TGA; verifica-se um patamar com perda de massa de 43,6%, que se acentua, entre 247 °C e 295 °C (taxa de 0,42 mg.min⁻¹), e dois picos principais, o primeiro a 450 °C, com uma perda de massa de 20,7% (taxa de 0,62 mg.min⁻¹) e o segundo e mais significativo aos 494 °C, com uma perda de massa de 35,2% (taxa de 0,99 mg.min⁻¹) (Tabela 18). Diferente do ocorrido com o comportamento em atmosfera inerte (Figura 8) houve uma pequena variação na velocidade de perda de massa entre 247 °C e 295 °C sendo de aproximadamente 0,41 mg.min⁻¹ com perda de massa de 20% (Tabela 18).

De acordo com López-González *et al.* (2013), durante a combustão, a lignina é o primeiro componente a decompor-se, seguida pela hemicelulose e a celulose, que, conforme Kai *et al.* (2011), esta sequência é atribuída ao fato de a lignina e a hemicelulose conterem grupos funcionais metoxi, que tendem a quebrar facilmente. No entanto, a lignina apresenta decomposição numa faixa de temperatura bastante longa, sendo o último componente a ser oxidado completamente, o que se justifica, de acordo com Kai *et al.* (2011), pela sua composição polimérica, estrutura tridimensional, composta por fenilpropano acoplado com C-C ou C-O-C, ligações que se rompem a diferentes temperaturas.

O patamar encontrado entre 247 °C e 295 °C, para CCC em atmosfera oxidante (Figura 9) ocorre na decomposição da hemicelulose para madeira de eucalipto, madeira de abeto e casca de pinheiro em estudo realizado por López-González *et al.* (2013), entre aproximadamente 147 °C e 264 °C, o que, conforme Cheng *et al.* (2012), é atribuído

principalmente às ligações C-O-C e algumas repartições de ligações C-H de piranoses. Durante a degradação da celulose, conforme Li (1999), um conjunto complexo de reações ocorrem: desnitrificação e desacetilação, podendo ocorrer rompimentos O-N, C-O, CC e C-H.

Na Figura 10 é apresentado o resultado das análises TGA e DTG para a BC em atmosfera inerte.

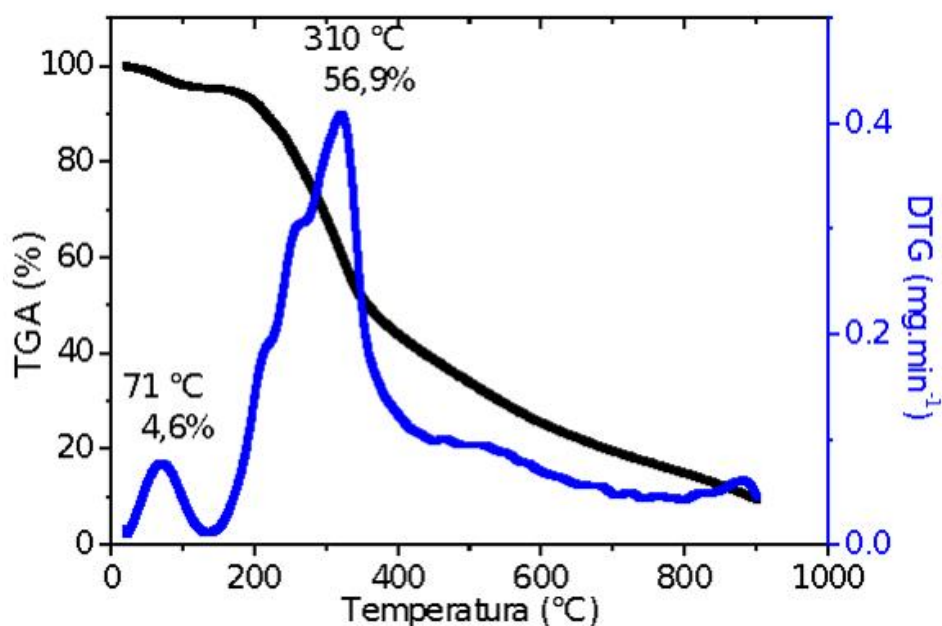


Figura 10. TGA/DTG do BC em atmosfera inerte.

Na Tabela 19 estão os resultados de temperaturas e perdas de massa para a amostra de BC em atmosfera inerte.

Tabela 19. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de BC em atmosfera inerte.

Intervalos de temperatura	Temperatura de pico (°C)	Taxas de perda de massa (mg.min ⁻¹)	Perda de massa (%)	Componente degradado
26 – 178 °C	-	-	7,4	U
22 – 137 °C	71	0,07	4,6	U
137 – 460 °C	310	0,40	56,9	MV
178 – 900 °C	-	-	70,5	MV

Na curva de perda de massa de BC, em atmosfera inerte, a amostra perdeu 7,4% de umidade residual entre 26 e 178 °C, desta temperatura até 900 °C ocorre perda de 70,5% de material volátil (Tabela 19). Através da curva DTG (Figura 10), verificam-se dois picos de perda de massa, o primeiro a 71 °C, com perda de 4,6% em massa de umidade (com 0,07 mg.min⁻¹) (processo de secagem) e o segundo a 310 °C, que consiste na pirólise propriamente dita, com perda de 56,9% em massa de voláteis (com 0,40 mg.min⁻¹) (Tabela 19).

Na Tabela 20 são apresentas os intervalos de degradação dos componentes de diversas biomassas de cinco estudos distintos e uma estimativa dos teores degradados para BC nos mesmos intervalos, em atmosfera inerte.

Tabela 20. Comparativo entre os intervalos de degradação dos componentes de biomassas de cinco estudos e estimativa para BC em atmosfera inerte.

Intervalo de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Componente degradado	Estudo/ biomassa
300 - 400	100 100	celulose hemicelulose	Yang <i>et al.</i> , (2006)
Ampla faixa	100	lignina	Yang <i>et al.</i> , (2006)
200 – 400	100 100	celulose hemicelulose	Tsamba <i>et al.</i> , (2006)
26 – 225	11,6 em maior quantidade	umidade hemicelulose	
305 – 325	7,4 em maior quantidade	hemicelulose celulose	BC
325 – 375	12	celulose lignina	
375 – 900	38	lignina	
Restando 9,3%:			
			5,8%: lignina 3,5%: cinzas

Para o bagaço de caju seco, Lima *et al.* (2012) apresenta 18,31% ($\pm 0,07$) de celulose, 27,18% ($\pm 0,01$) de hemicelulose e 23,91% ($\pm 0,02$) de lignina; já Silva *et al.* (2010) apresentou, para a mesma biomassa: 13% de hemicelulose, 18% de celulose e 27,33% de lignina (Tabela 20). Yang *et al.* (2006) citam que, durante a pirólise, a celulose e a hemicelulose se decompõem em intervalos de temperatura entre 300 e 400 °C, já a lignina é decomposta de forma constante em uma ampla gama de temperaturas (Tabela 20). Tsamba *et al.* (2006) citam que a celulose e a hemicelulose são degradadas no intervalo de 200 a 400 °C, intervalo em que ocorre a maior perda de massa na pirólise. Sendo assim, o BC (Figura 10), até 225 °C a amostra perdeu 11,6% em massa: entre umidade residual e hemicelulose; entre 305 °C e 325 °C a amostra perdeu 7,4% de massa: entre hemicelulose e em sua maioria celulose; entre 325 e 375 °C a amostra perdeu 12,0% em massa, entre celulose e lignina e, acima desta temperatura a amostra perdeu 38,0% em massa de lignina; restando 9,3% entre lignina (5,8%) e cinzas (3,5%) (Tabela 20).

Os dois ombros presentes no pico (à esquerda) evidenciam decomposição de diferentes componentes da biomassa que foram sobrepostos (Figura 10). O primeiro ombro, entre as temperaturas de 140 °C à 225 °C, possui perda de massa de 6,9% e pode estar relacionado ao início do processo de decomposição da hemicelulose e da lignina, juntamente a eliminação de gases referentes à decomposição térmica de extratos orgânicos como, ceras, ácidos carboxílicos, gorduras, etc. que estão presentes em grande quantidade no material (PARPARITA *et al.*, 2014, CELEBI e KARATEPE, 2015). O segundo ombro, com perda de massa de 12,2%, ocorre entre 225 e 275 °C e pode ser relacionado à decomposição térmica, principalmente da hemicelulose, isto pelo fato de a hemicelulose apresentar uma cadeia menor se comparada a lignina, sendo decomposta de forma mais fácil, ou seja, necessita de uma temperatura menor que a celulose (VARHEGYI *et al.*, 1989, YANG *et al.*, 2007 e MOHAN, *et al.*, 2006).

A ausência de um terceiro pico, pode estar relacionada a um baixo teor de lignina (MA *et al.*, 2015, CEYLAN e TOPÇU, 2014 e ASADULLAH *et al.*, 2013) na pirólise de BC (Figura 10), biomassas com teores de lignina elevados apresentam uma degradação térmica mais lenta e os picos de hemicelulose e celulose bem definidos, claramente separados (MARTÍN-LARA *et al.*, 2016).

Verifica-se que, em todos os termogramas em que as amostras foram submetidas a aquecimento à atmosfera inerte (Figuras 8 e 10), as maiores taxas de perda de massa encontram-se entre 300 e 400 °C, que, de acordo com Yang *et al.* (2006), corresponde à volatilização de celulose e hemicelulose; quando aparece um pico posterior a este, significa que ocorreu uma expressiva perda de carbono fixo, que em sua maior parte é formado pela lignina das amostras. Para o BC não há picos expressivos após a faixa de temperatura de degradação da hemicelulose e celulose, ou seja, para a CCC a lignina faz parte de ligações mais fracas do que para o BC (Yang *et al.*, 2006). Observa-se reações endotérmicas, perto de 100 °C, mais acentuadas nos gráficos relativos ao bagaço de caju, ou seja, as amostras de BC adsorveram maior umidade do que as de CCC (Figuras 8 e 10).

Burhenne *et al.* (2013) citam para a madeira três fases de decomposição durante a pirólise: uma referente à hemicelulose, um pico durante a decomposição da celulose e um pico menor durante a volatilização da lignina, porém este mesmo estudo apresentou que a decomposição de três biomassas distintas (palha de trigo, bagaço de palha e madeira de abeto com casca) foi completa aos 557 °C para a biomassa herbácea e 627 °C para a biomassa lenhosa. Já Xin *et al.* (2013), analisando os três componentes principais da biomassa em forma de pó, extraídos da madeira de bétula, citam que o intervalo onde ocorreram as maiores taxas de perda de celulose foi entre 350 e 650 °C; entre 50 e 75% da lignina foi transformada em bio-carvão no intervalo de 750 e 850 °C, confirmando a resistência deste componente à baixas temperaturas.

Conforme Vamvuka *et al.* (2003), a altura do pico na DTG é diretamente proporcional à reatividade, e a temperatura correspondente ao pico inversamente proporcional a este parâmetro. Portanto, a CCC é mais reativa ($T = 302\text{ °C}$) (Figura 8) do que o BC ($T = 310\text{ °C}$) (Figura 10), estando estas mais reativas que as biomassas estudadas por Tsamba *et al.* (2006): casca de castanha de caju ($T = 395\text{ °C}$), casca de coco ($T = 400\text{ °C}$) e pelets de madeira (420 °C), o que se comprova também pelos teores de material volátil encontrados, quanto maior o teor de MV, maior a reatividade (CONSUEGRA, 2013): %MV de CCC é superior à %MV de BC ($84,08 \pm 0,13$ e $74,88 \pm 0,57$, respectivamente).

Estas diferenças entre reatividades distintas de um composto básico (como por exemplo, a celulose) entre biomassas pertencentes à mesma espécie, como por exemplo,

cascas de castanha de caju de Tsamba *et al.* (2006) e de Das e Ganesh (2003), se justificam pelo fato de que as diferentes séries macromoleculares relacionadas aos compostos lignocelulósicos dependem de fatores como o tipo de biomassa, a espécie, as condições geoclimáticas em que são cultivadas, o tipo de colheita e processos de beneficiamento a que foram submetidas, dentre outros fatores (SIDDHARTHA e REED, 1998). Estes autores citam que estes fatores definem o tipo de hemicelulose (*glucomanas, xilanos e arabinogalactanos*) e celulose (α e β -*glucopiranosídeos*), bem como o teor de cinzas que pode desempenhar efeito catalisador na decomposição térmica da biomassa.

Verifica-se uma diferença na degradação da CCC e BC em atmosfera inerte, a CCC possui uma maior região de pirólise, entre 212 a 500 °C, do que o BC, entre 178 e 375 °C (Figuras 8 e 10).

Na Figura 11 são mostrados os resultados da análise termogravimétrica (TGA) e respectiva derivada (DTG) para a BC em atmosfera oxidante (O₂).

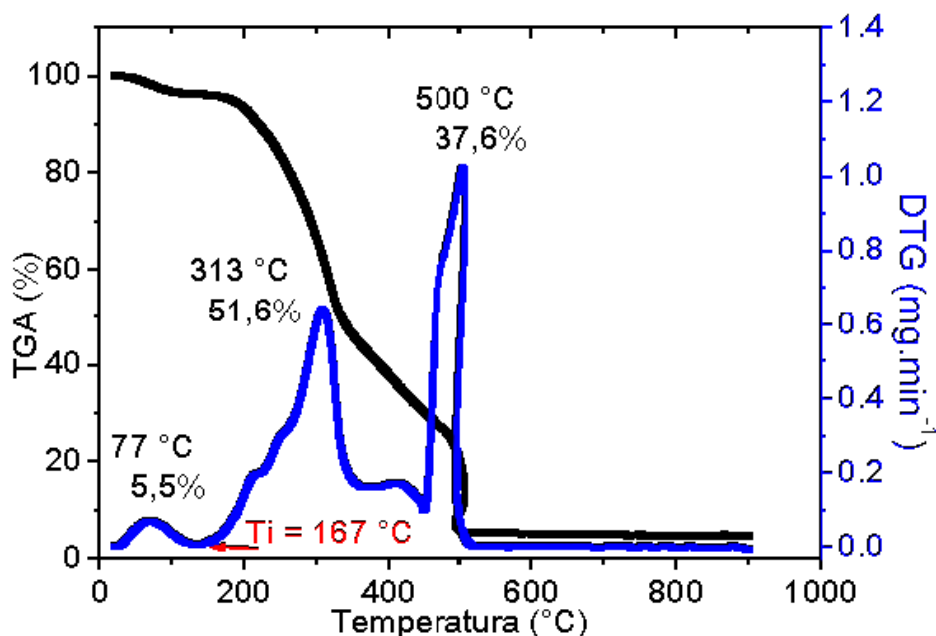


Figura 11. TGA/DTG do BC em atmosfera oxidante.

Na Tabela 21 estão os resultados de temperaturas e perdas de massa para a amostra de BC em atmosfera oxidante.

Tabela 21. Temperaturas e perdas de massa respectivas para a amostra de BC em atmosfera oxidante.

Intervalos de temperatura	Temperatura de pico (°C)	Taxas de perda de massa (mg.min⁻¹)	Perda de massa (%)	Componente degradado
23 – 190 °C	-	-	5,5	U
167 – 450 °C	313	0,65	51,6	hemicelulose celulose
190 – 479 °C	-	-	68,0	MV
450 – 510 °C	500	1,21	37,6	celulose
190 – 900 °C	-	-	-	-

Na curva de perda de massa, em atmosfera oxidante, a amostra perdeu 5,5% de umidade residual, entre 23 e 190 °C, desta temperatura até 479 °C ocorre perda de 68,0% de material volátil (Tabela 21).

Por meio da curva DTG (Figura 11), verifica-se a ocorrência de ignição do BC aos 167 °C, temperatura onde ocorre um aumento da taxa de perda de massa na curva DTG e que coincide com o término da perda de umidade na curva TGA, após a ignição a perda de massa ocorre em velocidade superior (0,65 mg.min⁻¹) (Tabela 21) à degradação ocorrida em temperatura inerte (0,40 mg.min⁻¹) (Tabela 19). Este aumento de velocidade deve ser levado em consideração devido caso haja turbulência gerada pela rápida volatilização do material, assim, durante o desenvolvimento de equipamentos há a necessidade de mais estágio de queima (inserção de oxigênio), para evitar a liberação de gases poluentes como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e gases combustíveis provenientes da oxidação incompleta do material (JENKINS *et al.*, 1998). A aproximadamente 500 °C ocorre um aumento da velocidade de perda de (1,21 mg.min⁻¹) (Tabela 21), podendo, esta velocidade ter sido promovida, conforme Fang *et al.* (2006), pela elevada concentração do gás oxidante sobre a amostra, que resulta em reações na superfície do *char*.

Há dois principais picos de perda de massa (Figura 11), o primeiro e menos significativo a 313 °C, com uma perda de 51,6% em massa (0,65 mg.min⁻¹) e o segundo e mais expressivo aos 500 °C, com uma perda de massa de 37,6% (1,21 mg.min⁻¹) (Tabela 21). O primeiro pico mais expressivo, por possuir ombros, refere-se à perda de hemicelulose e parte da celulose, ocorrendo a queima dos voláteis liberados durante essa devolatilização pelo gás oxidante (BLASI, 1993), já o segundo pico se refere à oxidação da celulose (TSAMBA *et al.*, 2006).

Conforme Lai *et al.* (2012), quanto maior o teor de celulose, mais a fase de devolatilização é deslocada a temperaturas mais baixas, o que significa maior taxa de decomposição. Pelo que se pode observar das Figuras 9 e 11, percebe-se que o BC começa a ser consumido a menores temperaturas, o que pode indicar maiores teores de celulose nesta biomassa em relação à CCC.

Fang *et al.* (2013) citam ainda que há uma relação entre o MV e o CF: a biomassa que possui a maior relação MV/CF é mais facilmente volatilizada na presença de oxigênio, sendo o primeiro pico de temperatura, na TG, o mais baixo. Além disso, o calor liberado pela combustão de MV melhora a condição da reação, pois é mais inflamável. O que se verifica, nas Figuras 9 e 11: CCC é mais facilmente volatilizada do que o BC, pois a temperatura inicial do patamar que aparece antes do primeiro pico, mais expressivo em CCC, é inferior ao primeiro pico expressivo de BC (247 e 313 °C, respectivamente).

Fang *et al.* (2013) citam ainda que a matéria volátil pode volatilizar, inflamar e queimar em menores temperaturas, favorecendo a ignição e a combustão de carvões, ou a parte da biomassa que contém o carbono fixo, que queima em temperaturas mais elevadas. Esta volatilização faz com que a biomassa se expanda volumetricamente, criando e aumentando a área de poros internos e superficiais, o que aumenta o contato do carbono fixo contido na amostra com a atmosfera de oxigênio, o que favorece a combustão do *char*.

Verifica-se que a CCC (Figura 9) é mais fácil de inflamar que o BC (Figura 11), a aproximadamente 200 e 230 °C, respectivamente, devido a possuir o teor mais alto de material volátil.

5.6 Fluorescência de raios X

A Tabela 22 apresenta a composição das cinzas das biomassas.

Tabela 22. Resultado da Fluorescência de raios X das cinzas de BC e CCC.

	BC	CCC
--	----	-----

	BC	CCC
K ₂ O*	61,29	50,57
P ₂ O ₅ *	19,03	15,50
MgO*	5,75	10,29
CaO*	3,81	6,37
SO ₃ *	3,55	2,39
Na ₂ O*	2,00	5,88
SiO ₂ *	1,24	2,39
Cl*	0,78	0,59
Fe ₂ O ₃ *	0,76	2,65
Al ₂ O ₃ *	0,60	1,48
MnO*	0,29	0,71
Rb ₂ O*	0,27	0,30
ZnO*	0,27	0,16
Cr ₂ O ₃ *	0,15	0,24
CuO*	0,13	0,27
SrO*	0,08	0,20
Relação Base/Ácido ^c	50,35	23,58

*% m.m⁻¹.

Os constituintes das cinzas de maior significância, tanto para o bagaço de caju quanto para a casca da castanha de caju são K, P, Ca e Mg (Tabela 22). Quando comparado aos resultados apresentados por Lira *et al.* (2014), para bagaço de caju, verifica-se que o MgO, Na₂O, Al₂O₃ e Rb₂O não foi detectado pelo equipamento em que foi realizada a análise e SiO₂, Cl, Cr₂O₃ e SrO estavam presentes mas abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado, como foram detectados para BC. Já NiO foi detectado (NiO = 0,02%) no trabalho de Lira *et al.* (2014) e não detectado para BC, porém os demais óxidos são os mesmos e, apesar de apresentarem proporções diferentes, aparecem, em ambos os casos, em ordem decrescente: SO₃, Fe₂O₃, MnO e ZnO.

De acordo com Pronobis (2005), índices B/A_(+P) superiores a 0,75 indicam baixas temperaturas de fusão, índices inferiores a este valor, altas temperaturas de fusão e próximos a 0,75, fusão na ordem de 1473 K. As relações base/ácido para BC e CCC são 50,35 e 23,58, respectivamente, ou seja, ambas as biomassas possuem baixas temperaturas de fusão de cinzas.

Abraham *et al.* (2013) citam que a presença de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, assim como de ferro e enxofre indicam tendências à formação de escória e incrustação das

cinzas. O potássio (K) encontrado nas cinzas pode acarretar problemas devido à formação de compostos de menor temperatura de fusão, contribuindo para a deposição de cinzas nas caldeiras e/ou demais reatores de conversão térmica, causando a redução à transferência de massa e conseqüentemente a redução da eficiência do equipamento. Portanto, para a utilização das biomassas estudadas devem-se adotar processos que envolvam temperaturas menores que as utilizadas na combustão ou misturar a outros combustíveis de maior temperatura de fusão de cinzas.

As cinzas do BC e da CCC possuem teor de SiO₂ de 1,24 e 2,39%, respectivamente. Cinzas com teor de SiO₂ inferior a 47% perdem significativamente metais alcalinos nas estruturas de fusão, ocorrendo o inverso (retenção) em cinzas com maiores teores desse composto, devido à propensão a reações entre compostos alcalinos e SiO₂ (THY *et al.*, 1999 *apud* DU *et al.*, 2014). Muitos componentes das cinzas volatilizam, cristalizam, reagem e formam carbonetos e silicatos que, misturados a metais, podem contribuir para a redução da reatividade do *char* (DI BLASI, 2008 e DI BLASI, 2009).

Niu *et al.* (2010), citam que quando a temperatura do forno é aumentada até próximo à temperatura de calcinação, um pouco de cinza, com baixo ponto de fusão, volatiliza resultando em perda de massa. Portanto, também há perda de cinzas durante o aquecimento das amostras nos analisadores termogravimétricos, principalmente pelos altos teores de K₂O encontrados nas cinzas das amostras. Ao estudar a fusão e transformações nas propriedades dos componentes inorgânicos em cinzas de diversas biomassas herbáceas, lenhosas e residuais, Du *et al.* (2014) verificaram que com o aumento da temperatura há volatilização, principalmente de K e de Na na forma de cloretos, sendo que o conteúdo de Mg, Ca, Fe, Al e elementos não metálicos, como S, P e Si têm suas concentrações aumentadas, o que sugerem que possuem ligações mais estáveis, ou seja, quanto maior o teor de álcalis maior a variação do teor de cinzas; outra constatação foi que a maioria das amostras de cinzas de biomassas herbáceas fundem até 815 °C, enquanto as biomassas lenhosas não.

Um pré-tratamento da biomassa, utilizando-se de uma lavagem com água quente. e a remoção desta água por meio de uma prensa de parafuso, resultou em uma redução de K, Mg e Na entre 56 a 82% do original em seis biomassas de resíduos florestais estudadas por Corton *et al.* (2016). Este pré-tratamento também resultou em aumento na densidade a

granel do resíduo (o que otimiza o transporte), um aumento entre 1,7 e 5,9% em C, PCS e PCI, e uma redução entre 8 a 45% das concentrações de N, P, Ca e cinzas, o que pode reduzir a emissão de compostos poluentes durante a combustão.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

O resultado da microscopia eletrônica de varredura de BC, CCC e respectivas cinzas, com diferentes ampliações, encontra-se na Figura 12 (a-d).

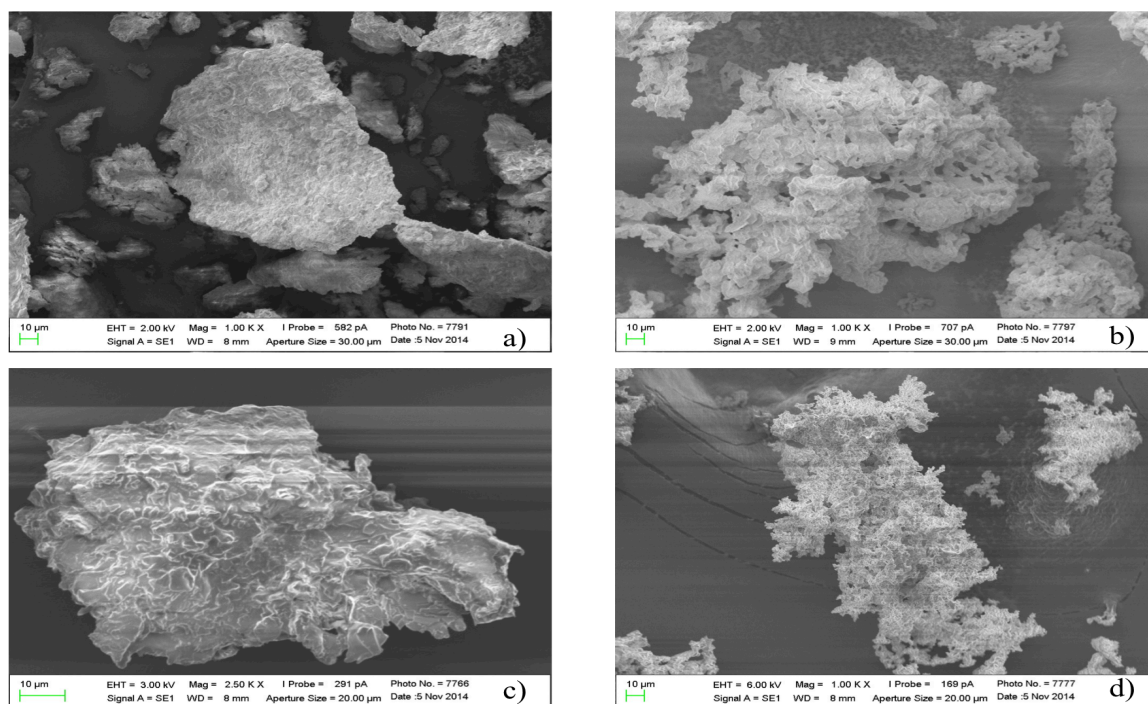


Figura 12. Morfologia: a) de BC, b) de cinzas de BC, c) de CCC e d) de cinzas de CCC.

O bagaço de caju (Figura 12a) é constituído morfologicamente por grãos laminares, irregulares e quase maciços, com poucos espaços vazios, diferente de suas cinzas que apresentam aglomerados porosos (Figura 12b); já a casca de castanha de caju assemelha-se a conglomerados com poucos espaços vazios entre as partículas (Figura 12c), sendo as cinzas aglomerados mais porosos (Figura 12d) que as cinzas de bagaço de caju (Figura 12b).

Vichan e Rachan (2013), em um estudo que investigou a reação de estabilização pozolânica em argila mole, de misturas, em várias proporções, de resíduo de carboneto de cálcio (RCC) e cinzas de biomassa (CB) de casca de arroz (42%), casca (24%), cavacos

(23%) e tábuas de eucalipto (6%), verificaram que o ganho de força na estabilização da argila com RCC foi superior ao da argila misturada a apenas cinzas de biomassa, porém foi inferior à mistura dos componentes na proporção RCC:CB = 60:40, submetido há 14 dias de cura. Portanto, dependendo das características químicas e morfológicas das cinzas, estas podem ser utilizadas para aumentar a resistência de solos a serem utilizados, por exemplo, na aplicação em estradas e aeródromos, por serem bons ligantes e auxiliar na resistência à compressão, misturados ao cimento.

6 CONCLUSÕES

Como as propriedades de uma biomassa são afetadas pelas condições de plantio, cultivo e colheita, processamento e transporte, este estudo traz dados específicos para os resíduos da cajucultura na região nordeste do Brasil.

Os resultados do poder calorífico superior (CCC = 21,73 MJ.kg⁻¹ e BC = 17,22 MJ.kg⁻¹) e densidade aparente (CCC = 1,41 g.cm⁻³, e BC = 1,51 g.cm⁻³) indicam que as biomassas estudadas são passíveis de serem utilizadas em processos de conversão térmica.

A análise imediata também mostrou o potencial do uso energético das biomassas, observando-se, inicialmente, que para aplicação do BC em processos térmicos torna-se necessário um processo preliminar de secagem para eliminação da grande quantidade de umidade presente neste material, ou a utilização deste resíduo em conversões bioquímicas de energia que envolvem meios aquosos, como a fermentação. Já o baixo teor de umidade encontrado na CCC viabiliza sua utilização em processos termoquímicos de conversão energética como pirólise, combustão e gaseificação.

A análise elementar mostrou maiores teores de carbono e de hidrogênio, menores teores de oxigênio e menor relação O/C para CCC (54,60, 6,86, 36,82 e 0,67, respectivamente) do que para BC (47,32, 6,02, 42,09 e 0,89, respectivamente), o que demonstra maior conteúdo energético na CCC comparadas ao BC. Além disso, a CCC mostrou-se menos propensa à produção de gases tóxicos durante processos de conversão termoquímicos, devido aos menores teores de enxofre e nitrogênio encontrados (0,87 e 0,85%, respectivamente) do que para BC (0,98 e 3,59%, respectivamente).

O teor de material volátil (CCC = 84,08% e BC = 74,88%) sugere que a combustão destas biomassas ocorre de forma muito rápida, o que foi comprovado através da TGA, com pontos de ignição a baixas temperaturas, (CCC = 199 °C e BC = 167 °C). Entretanto, as cinzas com altos teores de K (K₂O) em cinzas de BC = 61,29% e em cinzas de CCC = 50,57%) podem representar problemas de incrustações a depender das temperaturas a que forem submetidas as biomassas estudadas.

As análises termogravimétricas mostraram que a perda de umidade e início da degradação e oxidação de ambas as biomassas ocorreram aproximadamente aos 200 °C, sendo que a CCC apresentou três picos bem definidos de degradação de hemicelulose,

celulose e lignina, em ambas as atmosferas, já o BC apresentou um pico de degradação em atmosfera inerte e dois picos em atmosfera oxidante, sendo que, o primeiro pico desta coincidiu com o pico daquela, aos 313 °C. Ambas as biomassas não foram completamente degradadas até 900 °C, tanto em atmosfera inerte quanto em oxidante, havendo um resíduo maior para CCC (17,5% entre lignina e cinzas) em relação ao BC (9,3% entre lignina e cinzas), indicando que as ligações químicas envolvidas na lignina da CCC são mais estáveis do que aquelas presentes no BC.

Pelas probabilidades de fusão das cinzas, calculadas com base na composição destas, principalmente, pelos altos teores de potássio encontrados, verifica-se que, dentre os processos estudados, para ambas as biomassas analisadas, melhor é o aproveitamento energético do bagaço de caju e cascas de castanha de caju através da pirólise, pois envolve temperaturas menores do que as utilizadas para a combustão.

Em suma, verifica-se que o bagaço de caju e a casca da castanha de caju possuem potencial para utilização como fonte alternativa e renovável de energia quando aplicadas em processos de conversão térmica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o poder calorífico real das biomassas e comparar com os resultados obtidos pelos cálculos;
- Analisar a fusibilidade das cinzas;
- Analisar os gases de exaustão nos processos de conversão térmica;
- Submeter o BC e a CCC a pré-tratamentos objetivando a redução dos teores de K, N, Ca e cinzas;
- Implementar metodologia para obtenção da cinética das reações envolvidas na combustão e pirólise do bagaço de caju e casca da castanha de caju.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3F; MALI EXIM. **Cashew handbook 2014: global perspective**. 2014. Disponível em: <<http://www.cashewinfo.com/cashewhandbook2014.pdf>>. Acesso em 16 out 2016.

ABRAHAM, R.; *et al.* Physicochemical characterization and possible applications of the waste biomass ash from oleoresin industries of India. **Fuel**: 109, p. 366–372, 2013.

ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2014**. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2015. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 20 jul 2016.

ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O.M. Flash pyrolysis of linseed (*Linum usitatissimum* L.) for production of liquids fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 78, p. 406-412, 2007.

ALMEIDA, M. B. de. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

ANTHONY, D. B.; *et al.* Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal. **Fuel**: 55, p. 121-128, 1976.

ASADULLAH, M.; *et al.* Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. **Biomass Bioenergy**: 59, p. 316-324, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2007.

AYRAULT, C.; *et al.* Differential thermal analysis, thermal gravimetric analysis, and solid phase micro-extraction gas chromatography analysis of water and fuel absorption in diesel soot. **Journal of Aerosol Science**, 41, p. 237-241, 2010.

BADA, S.O.; *et al.* Investigation of combustion and co-combustion characteristics of raw and thermal treated bamboo with thermal gravimetric analysis. **Revista Thermochemica Acta**, Johannesburg, South Africa: 589, p. 207-214, 2014.

BADZIOCH, S.; HAWKSLEY, P. G. W. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**: 9, p. 521-530, 1970.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory**. Burlington: Academic Press, 2010, 364p.

BENTO S.M. **Estudo cinético de precursores de materiais carbonosos**. São José dos

Campos: ITA, 2004. Dissertação. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2004.

BERTERO, M.; *et al.* Fuels from bio-oils: bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. **Fuel**: 95, p. 263-271, 2012.

BILBAO, R.; *et al.* Thermal decomposition of lignocellulosic materials: influence of the chemical composition. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, Spain: 143, p. 149-159, 1989.

BORK, J. A. **Caracterização e avaliação das emissões do uso de lodo sanitário seco como combustível em combustor ciclônico**. Florianópolis, SC: Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

BORIOUCHKINE, A.; *et al.* A study on the dynamic combustion behavior of a biomass fuel bed. **Fuel**: 135, p. 468–481, 2014.

BURHENNE, L.; *et al.* The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Freiburg, Germany**: 101, p. 177–184, 2013.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, DF, 2006. Disponível em: <
https://ben.epe.gov.br/downloads/BEN2006_Versao_Completa.pdf>. Acesso em: 16 out 2016.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2015.pdf>. Acesso em: 16 out 2016.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <
https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>. Acesso em: 16 out 2016.

BRASIL. **Demanda de energia 2050**. Nota Técnica 13/14. Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2014.

BRASIL. **Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Brasília, DF, 2012.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber, 2007.

CELEBI, M. C.; KARATEPE, N. An investigation of thermal decomposition behavior of hazelnut shells. **International Journal of Green Energy**: 12, p. 93-97, 2015.

CEYLAN, S.; TOPÇU, Y. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**: 156, p. 182-188, 2014.

CHANG, V.S.; HOLTZAPPLE, M. Fundamentals factors affecting biomass reactivity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**: v. 84-86, p. 5-37, 2000.

CHENG, K.; *et al.* A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. **Polymer Degradation and Stability**: 97 (9), p. 1606-1615, 2012.

CHEN, W-H.; *et al.* Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. **Bioresource Technology**. 146, p. 152-160, 2013.

CHEN, W.H.; *et al.* Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. **Bioresource Technology**: 155, p. 245-251, 2014.

CHEN, W-H.; *et al.* Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology**: 184, p. 314-327, mai 2015.

CHEN, W-H.; KUO, P-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. **Energy**, 36, p. 6451-6460, 2011.

CHOUCHENE, A.; *et al.* Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration. **Resources, Conservation and Recycling**, 54: p. 271-277, 2010.

CODEVASF. **Cadeia produtiva do caju gera emprego, renda e ganha atenção especial da Codevasf**. Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba: 29 out 2012. Disponível em: <<http://www.codevasf.gov.br/noticias/2007/cadeia-produtiva-do-caju-gera-emprego-renda-e-ganha-atencao-especial-da-codevasf/>>. Acesso em: 11 mar 2015.

CONSUEGRA, A. D. S. A. **Cinética da gaseificação do bagaço de laranja e serragem de madeira com CO₂**. Florianópolis, SC: UFSC. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CORDERO, T.; *et al.* A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments. **Thermochimica Acta**: 149, p. 225-237, 1989.

CORTEZ, L.A.B.; *et al.* **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008.

CORTON, J. Expanding the biomass resource: sustainable oil production via fast pyrolysis of low input high diversity biomass and the potential integration of thermochemical and biological conversion routes. **Applied Energy**: 177, p. 852-862, 2016.

CRUZ, N. J. T. da; *et al.* Consumo dos principais produtos derivados do caju e potencialidade dos produtos alternativos do caju na cidade de Maceió-AL. **XLV Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural**. Londrina, PR: 2007.

DAMARTZIS, T.; *et al.* Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA), **Bioresource Technology**: 102, p. 6230-6238, 2011.

DAS, P.; GANESH, D. P. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell: a near fuel. **Biomass and Bioenergy**: 25, p.113–7, 2003.

DAS, P.; GANESH, D. P. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell - characterisation and related properties. **Biomass and Bioenergy**: 27,p. 265-275, 2004.

DASAPPA S.; *et al.* Wood–char gasification: experiments and analysis on single particles and packed beds. In: SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, 27, 1998, Bangalore. **Anais...** Bangalore: The Combustion Institute, 1998, p. 1335-1342.

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

DEMIRBAS, A. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 71 (2), p. 803-815, 2004.

DEMIRBAS, A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. **Progress in Energy and Combustion Science**: 31, p. 171-192, 2005.

DI BLASI, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. **Progress in Energy and Combustion Science**: 35, p. 121-140, 2009.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**: 34, p. 47-90, 2008.

DING, Y.; *et al.* Estimation of beech pyrolysis kinetic parameters by shuffled complex evolution. **Bioresource Technology**: 200, p. 658-65, 2016a.

DING, Y.; *et al.* Thermal degradation of beech wood with thermogravimetry/Fourier transform infrared analysis. **Energy Conversion and Management**: 120, p. 370-377, 2016b.

DU, S.; *et al.* Fusion and transformation properties of the inorganic components in biomass ash. **Fuel**: 117, p. 1281–1287, 2014.

DUFFY, N. T. M.; EATON, J. A. Investigation of factors affecting channelling in fixed-bed solid fuel combustion using CFD. **Combustion and Flame**: 160, p. 2204-2220, 2013.

EIA. Annual Energy Outlook 2015 with Projections to 2040. U.S. Energy Information Administration, 2016. Disponível em: <[http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383\(2015\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/aeo/pdf/0383(2015).pdf)>. Acesso em: 16 out 2016.

EIA. **Biomass - renewable energy from plants and animals**. U.S. Energy Information Administration, 2016. Disponível em: <http://www.eia.gov/energyexplained/index.cfm?page=biomass_home>. Acesso em: 10 set 2016.

EMBRAPA. **Cultivo do cajueiro**. Empresa Brasileira de pesquisa Agropecuária, 2003. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Caju/CultivodoCajueiro/>>. Acesso em: 14 ago 2015.

FANG, M. X.; *et al.* Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 77, p. 22-27, 2006.

FANG, X.; *et al.* A weighted average global process model based on two stage kinetic scheme for biomass combustion. **Biomass and Bioenergy**: 48, p. 43-50, 2013.

FAO. **Food and Agricultural commodities production**. Food and Agriculture Organization of the United Nations: 2013. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em: 11 mar 2015.

FERRAZ, A. C. O.; *et al.* **Tecnologia para Decorticação da Castanha de Caju**. Circular Técnica 26. São Carlos, SP: Embrapa, 2005.

FIGUEIREDO, F. A. B. **Pirólise e gaseificação de casca de castanha de caju: avaliação da produção de gás, líquidos e sólidos**. Campinas, SP: UEC. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FISHER, T. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 62, p. 331-349, 2002.

FLORIANI, S. L. **Potencial de resíduos sólidos industriais como fonte de energia e avaliação das emissões gasosas em combustor em escala piloto**. Florianópolis, SC: UFSC, 2007. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

FRANCISCO, R. P. **Estudo termoquímico da queima de combustíveis em caldeiras usando balanços de energia**. São João Del-Rei, MG: Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São João Del-Rei, 2012.

GARCÍA, R.; *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**: 103, p. 249-258, 2012.

GARCÍA, R.; *et al.* Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. **Fuel**: 117, p. 1139-1147, 2014.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energia, desenvolvimento e meio ambiente**. 3. ed. São Paulo, SP: EDUSP, 2011.

GOMÉZ, E. O.; *et al.* Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: **ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL**, 3., 2000, Campinas, 2003. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000002200000200020&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 16 ago 2016.

GONZÁLEZ, J. F.; *et al.* Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 85 134-141, 2009.

HERMANSSON, S.; THUNMAN, H. CFD modelling of bed shrinkage and channelling in fixed-bed combustion. **Combustion and Flame**: 158, p. 988-999, 2011.

HORTTANAINEN, M.; *et al.* Operational limits of ignition front propagation against airflow in packed beds of different wood fuels. **Energy Fuels**: 16, p. 676-686, 2002.

HOSSAIN, M. A.; *et al.* Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process. A review. **International Journal of Hydrogen Energy**: xxx, p. 1-19, 2016.

HUBER, G.; *et al.* Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**: 106 (9), p. 4044-4098, 2006.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil**. 2015. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_\[mensal\]/Fasciculo/lspa_201501.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201501.pdf)>. Acesso em: 11 mar 2015.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2000**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>. Acesso em: 14 jul 2016.

IEA. **World Energy Trends Excerpt from: energy balances of non-oecd countries**. **International Energy Agency**. 2015. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldTrends_NonOECD_countries2015.pdf>. Acesso em: 1º out 2016.

JENKINS, B. M.; *et al.* Combustion properties of biomass. **Fuel Process Technology**: 54, p. 17-46, 1998.

KAER, S. K. Straw combustion on slow moving grates-a comparison of model predictions with experimental data. **Biomass Bioenergy**: 28, p. 307-320, 2005.

KAI, X.; *et al.* The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal. In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON ZHANGJIAJIE, 2., 2011, Hunan, 2011. **Anais...** Digital Manufacturing and Automation (ICDMA), 2011. p. 1274-1278.

KREVELEN, D. W. V.; *et al.* Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds. **Fuel**: 30, p. 253-259, 1951.

LAI, Z. L.; *et al.* Thermogravimetric analyses of combustion of lignocellulosic materials in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres. **Bioresouce Technology**: 107, p. 444-450, 2012.

LAPUERTA, M. Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. **Fuel Processing Technology**: 89, p. 828-837, 2008.

LI, X.G. High-resolution thermogravimetry of cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**: 71 (4), p. 573-578, 1999.

LI, Z.; *et al.* Effect of corn stalk length on combustion characteristics in a fixed bed. **Energy Fuels**: 22, p. 2009-2014, 2008.

LIMA, F. C. dos S.; *et al.* Chemical composition of the cashew apple bagasse and potential use for ethanol production. **Advances in Chemical Engineering and Science**: v. 2, p. 519-523, 2012.

LIMA, S. M.; *et al.* Análise do gerenciamento de resíduos na indústria de beneficiamento de castanha de caju. In: XXXV ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 35, 2015. Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, CE, ENEGEP, 2015.

LIRA, J. O. B.; *et al.* Estudo das características de combustão de resíduos sólidos da região nordeste utilizando análise termogravimétrica. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 2014. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, SC, Centro Sul, 2014.

LIU, Q.; *et al.* Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 82, p. 170-177, 2008.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; *et al.* Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresouce Technology**: 143, p. 562-574, 2013.

LORA, E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. Brasília, DF: ANEEL, 2000.

LORA, E.; *et al.* Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GOMEZ, O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Unicamp, 2008.

MACHNIKOWSKI, J.; *et al.* Characterization of coal-derived pitches as precursors for advanced carbon materials by chromatographic and related techniques. **Journal of Chromatography**: 778, p. 403-413, 1997.

MACHNIKOWSKI, J.; *et al.* Hydrogen-transfer ability of extrographic fractions of coal-tar pitch. **Fuel Processing Technology**: 69, p. 107-126, 2001.

MA, Z.; *et al.* Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGAeFTIR and model-free integral methods. **Energy Conversion and Management**: 89, p. 251-259, 2015.

MA, Z. Q.; *et al.* Design and experimental investigation of a 190 kW(e) biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach. **Energy**: 46, p. 140-147, 2012.

MARTÍN-LARA, M. A.; *et al.* Kinetic study of the pyrolysis of pine cone shell through non-isothermal thermogravimetry: Effect of heavy metals incorporated by biosorption. **Renewable Energy**: 96, p. 613-624, 2016.

MARTÍNEZ-MERINO, V.; *et al.* Chapter 5-Biomass sources for hydrogen production. In: Gandía LM, Arzamendi G, Dieguez PM, editors. **Renewable hydrogen technologies**. Amsterdam: Elsevier; 2013. p. 87-110.

MASON, P. E.; *et al.* Single particle flame-combustion studies on solid biomass fuels. **Fuel**: 151, p.21-30, 2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**: 83 (1), 37-46, 2002.

MITSUTANI, C. **A logística do etanol de cana-de-açúcar no Brasil: condicionantes e perspectivas**. São Paulo: Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2010.

MIURA, K.; *et al.* Analysis of formation rates of sulfur-containing gases during the pyrolysis of various coals. **Energy & Fuels**: 15, p. 629-636, 2001.

MOHAN, D.; *et al.* Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy & Fuels**: 20, p. 848-889, 2006.

NAROBÉ, M.; *et al.* Co-gasification of biomass and plastics: pyrolysis kinetics studies, experiments on 100 kW dual fluidized bed pilot plant and development of thermodynamic equilibrium model and balances. **Bioresource Technology**: 162, p. 21-29, 2014.

NIU, Y.; *et al.* Study on fusion characteristics of biomass ash. **Bioresource Technology**: 101 p. 9373-9381, 2010.

OLIVEIRA, V. H. Cajucultura. **Revista Brasileira de Fruticultura**. Jaboticabal: v. 30, n. 1, 2008.

OLIVEIRA, A. J.; RAMALHO, J. (Org.). **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. Brasília-DF: SEBRAE, 2006.

ÓRFÃO, J. J. M.; *et al.* Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**: 78, p. 349-358, 1999.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochimica Acta**: 380, p. 67-78, 2001.

PAIVA, F.F. de A.; *et al.* **Processamento de castanha de caju**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

PAIVA, F.F. de A.; *et al.* **Aproveitamento Industrial do caju**. Fortaleza: Embrapa-CNPAT/SEBRAE/CE, 2000. 88p. (Embrapa-CNPAT. Documentos, 38).

PARPARITA, E.; *et al.* Pyrolysis behaviors of various biomasses. **Polymer Degradation and Stability**: 100, p. 1-9, 2014.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. Lavras: Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2010.

PÉREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Agrícola, 2004, 189 p.

PÉREZ, J. F.; *et al.* Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study. **Fuel**: 96, p. 487-496, 2012.

PIMENIDOU, P.; DUPONT, V. Characterisation of palm empty fruit bunch (PEFB) and pinewood bio-oils and kinetics of their thermal degradation. **Bioresource Technology**: 109, p. 198-205, 2012.

PORTOLETO, G. G. **Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de**

raios X e quimiometria. Campinas, SP: UNICAMP. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

PORTEIRO, J.; *et al.* Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor. **Fuel**: 89, p. 26-35, 2010a.

PORTEIRO, J.; *et al.* Study of a fixed-bed biomass combustor: influential parameters on ignition front propagation using parametric analysis. **Energy Fuels**: 24, p. 3890-3897, 2010b.

PRINS, M. J.; *et al.* Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 77, p. 28-34, 2006.

PRONOBIS, M. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. **Biomass and Bioenergy**: 28 (4), p. 375-383, 2005.

QUIRINO, W. F.; *et al.* Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**: 89, p. 100-106, 2005.

RAHMAN, A. M, EDWARDS, C. A., AKBAR, S. **Effluent Gases from Coal Combustion – Effect on Environment.** Ohio State State University Monography, USA, 2000.

REZAIYAN J.; CHEREMISINOFF, N.P. **Gasification technologies – a primer for engineers and scientists.** Boca Raton (FL): CRC Press Taylor & Francis Groups; 2005.

RIBEIRO, S. G. **Geração de energia elétrica com resíduos sólidos urbanos – usinas “waste-to-energy” (WTE).** WTERT, 2014. Disponível em: <www.wtert.com.br/home2010/arquivo/publicacoes/usinas_lixo_energia_no_brasill.pdf>. Acesso em: 16 ago 2016.

SÁNCHEZ, C. G. **Apostila do curso de Tecnologia de Gaseificação – IM 338.** Campinas: Universidade de Campinas, UNICAMP, 2003. cap. 5, 16 p.

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.

SAIT, H. H.; *et al.* Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**: 118, p. 382-389, 2012.

SEBRAE. **Uso de resíduos e dejetos como fonte de energia renovável.** 2011? Disponível em: <[www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nfs/1444A5CABEE102E383257428004FDF09/\\$File/NT0003768A.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nfs/1444A5CABEE102E383257428004FDF09/$File/NT0003768A.pdf)> Acesso em: ago 2016.

SEN, N.; KAR, Y. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor. **Biomass Bioenergy**: 35, p. 4297-4304, 2011.

SHIN, D.; CHOI, S. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed. **Combustion and Flame**: 121, p. 167-80, 2000.

SHI, L.; *et al.* Pyrolysis behavior and bonding information of coal – A TGA study. **Fuel Processing Technology**: 108, p. 125–132, 2013.

SIDDHARTHA, G.; REED, T.B. Thermal Data for Natural and Synthetic Fuels. Golden, Colorado: **NREL**, 1998. Marcel Dekker, Inc.0-8247-0070-8.

SILVA, M.; *et al.* **Avaliação preliminar do hidrolisado do bagaço seco do pendúnculo de caju (*Anacardium occidentale, L*) para fins fermentativos**. 2010. Disponível em: <<http://www.aquimbrasil.org/congressos/2010/arquivos/T14.pdf>>. Acesso em 16 out 2016.

SILVA, R. A. da; *et al.* Evaluation of antioxidant and mutagenic activities of honey-sweetened cashew apple nectar. **Food and Chemical Toxicology**: 62, p. 61–67, 2013.

SINGH, R.; *et al.* Thallada Bhaskar Strategies for selection of thermo-chemical processes for the valorisation of biomass. **Renewable Energy**: xxx, p. 1-12, 2016.

SPINELLI, R.; PICCHI, G. Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass. **Bioresource Technology**: 101, p. 730-735, 2010.

STEPHENSON, A. L.; MACKAY, D. J. C. Life cycle impacts of biomass electricity in 2020.

In: **Department of Energy and Climate Change**; 2014.

STONE, H. N.; *et al.* Low temperature carbonization rates in a fluidized bed. **Industrial and Engineering Chemistry**: 46, p. 274-278, 1954.

SUGIMOTO, L. **A usina que faz o lixo desaparecer**. Campinas, SP: UNICAMP, 2013. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/unicamp/ju/552/usina-que-faz-o-lixo-desaparecer>>. Acesso em: 10 set 2016.

SUN, M.; *et al.* GC–MS and TG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar. **Energy & Fuels**: 25, p. 1140-1145, 2011.

TALASIL, U.; SHAIK, K.B. Quality, spoilage and preservation of cashew apple juice: A review. **J. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**: 52(1), p. 54-62, 2015.

TINAUT, F.; *et al.* Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study. **Fuel Process Technology**: 89, p. 1076-1089, 2008.

TINAUT, F.; *et al.* Producción de energía eléctrica de origen renovable en pequeñas-medias potencias mediante gasificación de biomasa. In: CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA, 16, 2004, León, España. **Anais...** León: 2004, p. 25-36.

TIPPAYAWONG, N.; *et al.* Gasification of cashew nut shells for thermal application in local food processing factory. **Energy for Sustainable Development**: 15, p. 69–72, 2011.

TSAMBA, A. J.; *et al.* Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. **Fuel Process Technology**: 87, p. 523-30, 2006.

USAID. **Análise da indústria de castanha de caju: inserção de micro e pequenas empresas no mercado internacional**. Vol. 1. Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional, 2006. Disponível em: <http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnadm250.pdf>. Acesso em: 10 set 2016.

VAMVUKA, D.; *et al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. **Fuel**: 82, p. 1949–1960, 2003.

VARHEGYI, G.; *et al.* Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse. **Energy & Fuels**: p. 329–335, 1989. doi:10.1021/ef00015a012.

VASSILEV, S. V.; *et al.* G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**: 89 (5), p. 913-933, 2010.

VASSILEV, S. V.; *et al.* An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **The Science and Technology of Fuel and Energy**: 94, p. 1-33, 2012.

VASSILEV, S. V.; *et al.* An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter. **The Science and Technology of Fuel and Energy**: 112, p. 391-449, 2013.

VASSILEV, S. V.; *et al.* An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part II. Ash fusion and ash formation mechanisms of biomass types. **Fuel**: 117, p. 152-183, 2014.

VERGNHANINI-FILHO, R., USHIMA, A. H. **Formação de poluentes em processos industriais de combustão**. 1995. (Apostila do Curso de Combustão Industrial, Brasil).

VICHAN, S.; RACHAN, R. Chemical stabilization of soft Bangkok clay using the blend of calcium carbide residue and biomass ash. **Soils and Foundations**: 53, p. 272–281, 2013.

VIRMOND, E.; *et al.* Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. **Waste Management**: 32, p. 1952-1961, 2012.

XIN, S.; *et al.* Assessment of pyrolysis polygeneration of biomass based on major components: Product characterization and elucidation of degradation pathways. **Fuel**: 113, p. 266-273, 2013.

YANG, H.; *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**: 86, p. 1781-1788, 2007.

YANG, J.; *et al.* TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 117, p. 296-309, 2016.

YANG Y. B.; *et al.* Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed. **Waste Manage**: 22, p. 369-80, 2002.

YANG Y. B.; *et al.* Simulation of channel growth in a burning bed of solids. **Chemical Engineering Research and Design**: 81, p. 221-32, 2003.

YANG Y. B.; *et al.* In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. **Energy & Fuels**: 20, p. 388-393, 2006.

WANG, L.; *et al.* Investigation of additives for preventing ash fouling and sintering during barley straw combustion. **Applied Thermal Engineering** 70, p. 1262-1269, 2014.

WHITE, J. E.; *et al.* Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**: 91 (1), p. 1-33, 2011.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**: 25, p. 493-513, 2000.

ZAFAR, S. **Energy Value of Agricultural Wastes**. Bioenergy Consult, 2015. Disponível em: <<http://www.bioenergyconsult.com/agricultural-wastes/>>. Acesso em: 10 set 2016.

ZHANG, L.; *et al.* Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**: 51, p. 969-982, 2010.

ZHU, H.; *et al.* Study on pyrolysis of typical medical waste materials by using TG-FTIR analysis. **Journal of Hazardous Materials**: 153, p. 670-676, 2008.

ZHU, J. Y.; PAN, X. J. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. **Bioresource Technology**: 101, p. 4992-5002, 2010.

ZUNIGA, U. F. R. **Desenvolvimento de um bioprocesso para produção de celulases específicas na cadeia produtiva do etanol de segunda geração**. São Carlos, SP: USP. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2010.