

BÁRBARA LUÍSA CORRADI PEREIRA

PROPRIEDADES DE PELLETS: BIOMASSAS, ADITIVOS E TRATAMENTO
TÉRMICO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P436p
2014
Pereira, Bárbara Luísa Corradi, 1987-
Propriedades de *pellets* : biomassas, aditivos e
tratamento térmico / Bárbara Luísa Corradi Pereira. -
Viçosa, MG, 2014.
viii, 64f. : il. ; 29 cm.

Orientador : Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Pellets. 2. Pellets - Tratamento térmico. 3. Biomassa.
4. Energia. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em
Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.98

BÁRBARA LUÍSA CORRADI PEREIRA

PROPRIEDADES DE PELLETS: BIOMASSAS, ADITIVOS E TRATAMENTO
TÉRMICO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

APROVADA: 19 de dezembro de 2014.

Marina Donária Chaves Arantes

Márcio Arêdes Martins

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)

Benedito Rocha Vital
(Coorientador)

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela oportunidade de cursar o doutorado.

À CAPES, pela concessão da bolsa, e ao CNPq, pelo financiamento do projeto.

À Pelletbraz e à Eco-X Pellets pela doação de material para a realização do experimento.

Aos meus orientadores Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital pelos ensinamentos durante o doutorado, pelas experiências trocadas e pela amizade e exemplos de profissionais que levarei por toda minha vida acadêmica, meus sinceros agradecimentos.

Aos meus colaboradores – Welliton, Mateus Magalhães, Matheus Perdigão e Wagner, sem os quais este trabalho não seria possível.

À UFLA, em especial à Isabel e ao professor Paulo Trugilho por toda a cooperação.

Aos professores Márcio Aredes Martins e Marina Donária Chaves Arantes.

A todos do Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/ DEF – UFV) e Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/ DEF – UFV).

Agradeço especialmente ao Aylson (Tito) e ao Bernardo por estarem comigo durante toda esta jornada.

À minha família, por acreditarem em minha competência e esforço.

E a todos que contribuíram para a realização da minha tese de doutorado.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	3
ARTIGO I.....	4
1. INTRODUÇÃO	5
2. MATERIAL E MÉTODOS	6
2.1. Caracterização das Biomassas	7
2.2. Produção dos Pellets	9
2.3. Propriedades dos Pellets.....	10
2.4. Classificação dos Pellets	11
2.5. Equivalência Energética dos Pellets com Outros Combustíveis.....	13
2.6. Análise Estatística	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
3.1. Caracterização das Biomassas	14
3.1.1. Umidade, densidade a granel e poder calorífico superior	14
3.1.2. Constituintes orgânicos e inorgânicos.....	16
3.1.3. Composição elementar	18
3.2. Propriedades dos pellets	20
3.3. Classificação dos Pellets de acordo com as Normas de Qualidade.....	25
3.4. Equivalência energética dos pellets com outros combustíveis.....	28
4. CONCLUSÕES	29
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
ARTIGO II	34
1. INTRODUÇÃO	35
2. MATERIAL E MÉTODOS	36
2.1. Materiais	36
2.2. Produção dos Pellets	37
2.3. Propriedades dos Pellets.....	38
2.4. Classificação dos Pellets de acordo com Normas de Qualidade.....	39
2.5. Análise Estatística	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4. CONCLUSÕES	46
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ARTIGO III.....	49

1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1. Material	51
2.2. Torrefação dos Pellets	51
2.3. Propriedades dos Pellets.....	51
2.4. Análise Estatística	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4. CONCLUSÕES	60
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

RESUMO

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi, D. Sc. Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2014. **Propriedades de pellets: biomassas, aditivos e tratamento térmico.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital.

O desenvolvimento da produção de pellets no Brasil é promissor devido ao crescente consumo mundial de pellets. Contudo, há poucos estudos sobre peletização no país. O Artigo I teve como objetivo avaliar as propriedades da matéria-prima e de pellets produzidos com diferentes biomassas brasileiras. Foram utilizadas biomassas florestais (madeira, casca e ponteira de eucalipto e madeira de Pinus) e agrícolas (resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz). Determinaram-se propriedades físicas, mecânicas e químicas das diferentes biomassas e dos pellets produzidos, os quais foram classificados segundo normas de comercialização europeias. Dentre as biomassas florestais, os pellets de madeira de Pinus destacaram-se em relação aos demais, devido ao maior poder calorífico útil e menor teor de cinzas. Dentre as biomassas agrícolas, o bagaço apresentou as propriedades mais favoráveis para a produção de pellets. O Artigo II objetivou avaliar a influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. A matéria-prima utilizada para produção de pellets foi madeira com casca de um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, além de 10 % de resíduos da colheita do eucalipto. Excluindo-se a testemunha (0% de lignina), adicionaram-se 1, 2, 3, e 5% de lignina kraft, em relação à massa seca da matéria-prima. A adição de lignina kraft em pellets de eucalipto contribuiu para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas, no que se diz respeito à densidade, durabilidade mecânica, teor de finos e dureza. Conclui-se que a adição de lignina para produção de pellets é viável tecnicamente, desde que sejam utilizadas ligninas com menores teores de cinzas e umidade. O Artigo III teve como objetivo avaliar as propriedades de pellets de bagaço de cana-de-açúcar torreficados. As temperaturas utilizadas na torrefação dos pellets foram de 180, 210, 240, 270 e 290°C, por 15 minutos, em atmosfera com quantidade limitada de oxigênio. A torrefação resultou em pellets com menores densidades aparente e a granel, além de menor durabilidade mecânica, menor dureza e maior percentagem de finos, porém os valores médios são compatíveis com as exigências das normas europeias de comercialização. Devido à perda de oxigênio e hidrogênio e aumento no teor de carbono dos pellets torreficados a partir da temperatura de 240 °C, observou-se aumento no poder calorífico

superior. Os maiores valores de densidades energéticas foram observados nos pellets torreficados nas temperaturas de 180, 210 e 270°C, em média, 12,6% maior que a testemunha. Dentre as temperaturas de torrefação avaliadas neste estudo, os pellets torreficados em 270°C foram os que apresentaram o melhor potencial. De modo geral, concluiu-se que a produção de pellets é tecnicamente viável, com diversas biomassas encontradas no Brasil. A adição de lignina kraft e/ou torrefação podem ser alternativas para melhoria das propriedades dos pellets, além da adequação às normas de comercialização europeias.

ABSTRACT

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi, D. Sc. Universidade Federal de Viçosa, December, 2014. **Properties of pellets: biomass, additives and heat treatment.** Advisor: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-Advisors: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Benedito Rocha Vital.

The development of pellets production in Brazil is promising due to the increasing global consumption of pellets. However, there are few studies on pelletizing in the country. Article I aimed to evaluate properties of raw material and pellets produced with different Brazilian biomass. There were used forest biomass (wood, bark and branch of eucalyptus and pine wood) and agricultural biomass (cotton waste, sugar cane bagasse, elephant grass and rice straw). Physical, mechanical and chemical properties of different biomass and pellets were determined. The pellets were classified according to European marketing standards. Among the forest biomass, the pine wood pellets stood out compared to the others due to the higher net calorific value and lower ash content. Among the agricultural biomass, sugar cane bagasse presented the most favorable properties for pellets production. Article II aimed to evaluate the influence of the kraft lignin addition in Eucalyptus pellets properties. The raw material used was wood with bark of a *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* clone, and 10% eucalyptus harvest waste. Besides the control (0% lignin), there were added 1, 2, 3, and 5% kraft lignin on a dry mass of raw material. The addition of kraft lignin contributed to improving the physical and mechanical pellets properties, as regards the bulk density, mechanical durability, hardness and fines content. We conclude that the addition of lignin pellets for production is technically feasible, provided they are used lignins with lower ash content and moisture. Article III aimed to evaluate the properties of torrefied sugar cane bagasse pellets. The temperatures used in the pellets torrefaction were 180, 210, 240, 270 and 290°C for 15 minutes. Torrefaction resulted in pellets with lower density, lower mechanical durability, lower hardness and a higher percentage of fines, but the average values are compatible with the requirements of European marketing standards. Due to loss of oxygen and hydrogen and increase the carbon content of the torrefied pellets, there was an increase in the gross calorific value from the torrefaction temperature of 240°C. Higher energy densities were observed in torrefied pellets at temperatures of 180, 210 and 270°C, on average, 12.6% higher than the control. Among the torrefaction temperatures evaluated in this study, the torrefied pellets in 270°C showed the best potential. In general, it was found that the production of pellets is technically feasible

with biomass found in Brazil. The addition of kraft lignin and / or torrefaction can be alternatives for improving the properties of pellets, as well as compliance to European marketing standards.

INTRODUÇÃO GERAL

A valorização dos recursos energéticos de matriz renovável é um dos principais objetivos da política energética mundial que busca minimizar a dependência dos combustíveis fósseis e diminuir a emissão de gases intensificadores de efeito estufa. Neste sentido, a utilização da biomassa para a produção de calor e energia elétrica é um tema da atualidade e em franco desenvolvimento.

A transformação da biomassa em um recurso de fácil utilização é um fator essencial para sua disseminação como um combustível alternativo. Para tal, é necessário o emprego de tecnologias para transformação das biomassas florestal e agrícola num produto final de fácil manuseio, transporte, armazenamento e utilização, como é o caso dos pellets. Pellets são biocombustíveis sólidos granulados produzidos a partir da densificação de partículas de biomassa, com ou sem aditivos, formato cilíndrico, diâmetro de 6 a 25 mm e comprimento variável (Deutsches Institut Für Normung, 2011a).

A produção e o consumo de pellets está concentrado na América do Norte e Europa. O uso de pellets pelo setor industrial destaca-se em países cuja produção de energia elétrica baseia-se na queima de biomassa, como é o caso da Suécia, Dinamarca, Holanda, Bélgica e Reino Unido (Flach et al., 2013). Ainda segundo este estudo, países como Alemanha, Itália e Áustria, bem como os países da América do Norte, têm suas demandas focadas no aquecimento residencial.

Devido ao crescente consumo de pellets, há perspectivas para o desenvolvimento da produção de pellets em regiões como o Brasil. Isto porque no país há disponibilidade de grandes volumes de resíduos agrícolas e florestais que podem ser a matéria-prima para a peletização. É necessário, também, o fornecimento mais estável e seguro da matéria-prima e, portanto, o interesse em plantios florestais ou agrícolas exclusivamente para produção de pellets é interessante.

Aliada à crescente utilização de pellets, observa-se que as exigências relacionadas à sua qualidade são cada vez maiores, o que tornam importantes os estudos relacionados à otimização do processo de produção e homogeneização da matéria-prima.

Desta forma, visando contribuir com o setor de pellets, este trabalho teve como objetivo geral avaliar diferentes biomassas para produção de pellets bem como avaliar a

adição de lignina kraft e o tratamento térmico como alternativas para melhorar as características dos pellets.

Portanto, a tese foi estruturada em três artigos, conforme apresentados a seguir:

- **Artigo I:** Propriedades da matéria-prima e de pellets produzidos com biomassas florestais e agrícolas brasileiras

- **Artigo II:** Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto”

- **Artigo III:** Propriedades de pellets de bagaço de cana-de-açúcar torreficados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 14588: Terminology, definitions and descriptions. Berlim: CEN, 2011a. 43 p.

FLACH, B.; BENDZ, K.; KRAUTGARTNER, R.; LIEBERZ, S. EU Biofuels Annual 2013. USDA Foreign Agricultural Service, 34 p. 2013.

ARTIGO I

PROPRIEDADES DA MATÉRIA-PRIMA E DE PELLETS PRODUZIDOS COM BIOMASSAS FLORESTAIS E AGRÍCOLAS BRASILEIRAS

RESUMO - No Brasil, tem-se disponível uma grande quantidade de biomassas que podem ser alternativas para produção de pellets, e com esse mercado cada vez mais crescente, a busca por matérias primas com potencial para geração de energia e baixo custo torna-se uma necessidade em atendimento ao setor. Portanto, o objetivo principal deste estudo foi avaliar o potencial de biomassas florestais e agrícolas para produção de pellets. Foram utilizadas as seguintes biomassas florestais (madeira, casca e ponteira de eucalipto e madeira de Pinus) e agrícolas (resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz). Determinaram-se propriedades físicas, mecânicas e químicas das diferentes biomassas e dos pellets produzidos, os quais foram classificados segundo normas de comercialização europeias. Verificou-se que os teores de cinzas de capim-elefante e palha de arroz foram superiores a 10%, com mais de 90% correspondente a sílica. Todos os materiais tinham teores de N superiores a 1,0%; apenas as madeiras de Pinus e eucalipto e resíduos de algodoeiro tinham teores de cloro inferiores a 0,1%. Os pellets de madeira de Pinus e de casca de eucalipto destacaram-se, respectivamente, com maiores valores médios de poder calorífico útil ($16,72 \text{ MJ.kg}^{-1}$) e densidade a granel ($701,57 \text{ kg.m}^{-3}$). A durabilidade mecânica foi superior a 96,5% para todos os tratamentos e a percentagem média de finos igual a 0,14%. Os pellets de Pinus tinham maior equivalência energética em relação a outros combustíveis e pellets de palha de arroz, a menor equivalência. Somente os pellets de bagaço cumpriram todas as especificações das normas consideradas. Dentre as biomassas florestais, os pellets de madeira de Pinus destacaram-se em relação aos demais, devido ao maior poder calorífico útil e menor teor de cinzas. Dentre as biomassas agrícolas, o bagaço destacou-se com as propriedades mais favoráveis para a produção de pellets, enquanto a palha de arroz teve o menor potencial.

Palavras-chave: peletização; biomassas agrícolas e florestais; biocombustíveis sólidos; especificações.

1. INTRODUÇÃO

A biomassa vegetal é uma fonte energética renovável com potencial para suprir parte das necessidades mundiais de energia. Cita-se como fontes de biomassa vegetal, produtos e subprodutos de plantios florestais, resíduos da indústria madeireira, culturas e resíduos de culturas agrícolas, entre outros. Porém, a baixa densidade, elevada umidade e heterogeneidade de tamanho e forma dificultam a manipulação, transporte, armazenamento e utilização da biomassa in natura (Kaliyan; Morey, 2009; Tumuluru et al., 2011; Zamorano et al., 2011). Assim, a transformação de biomassa num recurso de fácil utilização deve ser considerada como fato essencial para a disseminação da biomassa como um combustível viável.

Há grande interesse na densificação da biomassa, destacando-se a produção de pellets que são combustíveis sólidos granulados, produzidos a partir de biomassa triturada, com ou sem a adição de aglutinantes, possuem uma forma cilíndrica e 3,15 a 40 mm de comprimento, segundo a norma DIN EN 14588 (Deutsches Institut Für Normung, 2011a). Além do aumento da densidade a granel, a densificação da biomassa possui várias vantagens como a redução dos custos de transporte e armazenamento, além do tamanho e o formato uniformes facilitarem o manuseio, o transporte e o uso de equipamentos padronizados (Kaliyan; Morey, 2009; Tumuluru et al., 2011).

A União Europeia destaca-se como o maior mercado produtor e consumidor de pellets para aquecimento residencial e produção de energia elétrica. Em 2012, a produção foi de 10 milhões de toneladas, com importações alcançando 4,49 milhões de toneladas (Flach et al., 2013). De acordo com o mesmo estudo, para 2014, foi estimada uma produção de 10,3 milhões de toneladas e importação de 7,0 milhões de toneladas. Diferente do contexto de mercado bem consolidado relatado, os pellets para uso energético são pouco conhecidos e utilizados no Brasil. A produção brasileira de pellets no ano de 2010 foi de 47 mil toneladas, destinada ao mercado externo (Associação Brasileira De Produtores De Florestas Plantadas, 2013).

A madeira é a matéria-prima mais utilizada para a produção de pellets (Gillespie et al., 2013), principalmente por porcentagem e composição das cinzas favoráveis ao uso energético. Contudo, devido à limitada disponibilidade de madeira em algumas regiões e ao seu elevado custo de produção, além da crescente demanda mundial por pellets, matérias-primas alternativas estão sendo pesquisadas com o propósito de avaliar os seus potenciais para produção de pellets (Lehtikangas, 2001; Zamorano et al., 2011; Carroll; Finnan, 2012; Nunes et al., 2013; Palsauskas; Petkevicius, 2013;

Liu et al., 2014). Embora exista a premissa da utilização fácil da biomassa, a produção de pellets demanda matéria-prima com parâmetros pré-estabelecidos tais como baixos teores de cinzas, nitrogênio, enxofre e cloro. O processo de produção de pellets depende basicamente das propriedades físicas e químicas da biomassa e das variáveis do processo, como a pressão e a temperatura alcançada durante a peletização.

Apesar das exigências quanto à matéria-prima, têm-se disponível no Brasil uma grande quantidade de resíduos agrícolas e florestais que podem ser biomassas alternativas para produção de pellets. Além disso, o Brasil possui condições geográficas favoráveis, grande quantidade de terra agriculturável com características adequadas e condições climáticas que possibilitam cultivos de espécies agrícolas e florestais para peletização. Contudo, há poucos estudos referentes à produção de pellets no país (Garcia, 2010; Magalhães, 2013; Souza, 2014).

Portanto, o objetivo geral deste estudo foi avaliar o potencial de biomassas florestais e agrícolas para produção de pellets. Os objetivos específicos deste estudo foram (i) avaliar as propriedades de algumas biomassas agrícolas e florestais disponíveis no Brasil para energia; (ii) produzir e determinar as propriedades dos pellets; (iii) classificá-los conforme normas europeias de comercialização; e (iv) compará-los com outros combustíveis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas sete biomassas e uma amostra comercial de pellets de madeira de eucalipto (Tabela 1), sendo biomassas florestais a madeira, casca e ponteira de eucalipto e madeira de Pinus e agrícolas, os resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz.

Tabela 1 - Informações gerais sobre os diferentes materiais utilizados no estudo

Material	Descrição do material	Procedência
Pellets de Eucalipto	Pellets de madeira de Eucalyptus spp, produzido em escala industrial em peletizadora de matriz vertical e temperatura média de 100°C.	Empresa PelletBraz, Porto Feliz, SP
Madeira de Pinus	Resíduos do processamento da madeira de Pinus spp. – serragem e maravalha	Viçosa, MG
Casca de eucalipto	Casca de Eucalyptus spp.	Viçosa, MG
Ponteira de eucalipto	Material proveniente da copa de Eucalyptus spp. (madeira, folhas, galhos), retirado a 1,0 m acima do diâmetro comercial (6,0 cm)	Suzano Papel e Celulose, Chapadinha, MA
Resíduos de algodoeiro	Resíduos do beneficiamento de algodão herbáceo (<i>Gossypium hirsutum</i> L.)– entrelaçamento das fibras de algodão em mistura com caroços, cascas, folhas e caule	Empresa Torre Garças, Alto Garça, MT
Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço da cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i> L.) da variedade UFV/RIDES A RB867515	Centro de Pesquisa e Experimentação de Cana-de-açúcar do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Ponte Nova, MG
Capim-elefante	Folhas e caules de capim-elefante (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG
Palha de arroz	Casca dos grãos de arroz (<i>Oryza</i> spp.)	Canaã, MG

2.1. Caracterização das Biomassas

A umidade (em base úmida e base seca) foi determinada de acordo com a metodologia descrita na norma DIN EN 14774-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010a), em estufa a 105±2°C.

A determinação da densidade a granel foi realizada conforme a norma DIN EN 15103 (Deutsches Institut Für Normung, 2010c).

As amostras foram moídas, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 cm-85 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1985). Para a composição química estrutural, cinzas, sílica, cloro e poder calorífico superior, foi utilizada a fração serragem que passou pela peneira com malha

de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh. Para a composição química elementar, utilizou-se a fração classificada entre as peneiras de 200 e 270 mesh.

O poder calorífico superior foi obtido de acordo com a norma da DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b). Para tal, utilizou-se uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

Os teores de extrativos foram determinados, em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 cm-97 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1997), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, substituindo-se o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno. Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado (Gomide; Demuner, 1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria (Goldschimid, 1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holoceluloses (somatório dos teores de celulose e hemiceluloses) foi determinado subtraindo-se de 100 o teor de lignina total e o teor de cinzas.

A percentagem de cinzas (fração de minerais do combustível, na forma oxidada) foi determinada de acordo com a norma EN 14775 (Deutsches Institut Für Normung, 2009).

O teor de sílica, material insolúvel em ácido, foi obtido conforme metodologia descrita na norma TAPPI T 244 cm-99 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1999). Os valores encontrados foram utilizados para ajustar os teores de lignina insolúvel, subtraindo-se destes os teores de sílica encontrados para cada material.

A composição elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (Deutsches Institut Für Normung, 2011c). O equipamento utilizado foi Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de enxofre também foi determinado no analisador elementar. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (Deutsches Institut Für Normung, 2011e).

O teor de cloreto (Cl⁻) foi determinado por cromatografia de íons, após tratamento com ácido nítrico, conforme a norma DIN EN ISO 10304-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2007), utilizando-se equipamento Dionex® modelo ICS 3000. O teor de cloro foi calculado conforme a norma DIN EN 15289 (Deutsches Institut Für Normung, 2011d).

2.2. Produção dos Pellets

Após a obtenção dos materiais para peletização, efetuou-se uma pré-secagem em estufa com circulação de ar a 75°C, até umidade base úmida de 20% (umidade base seca = 25%). Em seguida, os materiais foram fragmentados em moinho martelo e classificados em peneira com malha de dois milímetros.

A umidade dos materiais foi ajustada de acordo com as características de cada material e com as propriedades de pellets produzidos em testes preliminares.

Para alimentação da peletizadora, utilizou-se um sistema composto por um motor elétrico, um controlador de velocidade e uma rosca sem fim (Figura 1a). Os pellets foram produzidos em uma prensa peletizadora laboratorial com matriz circular horizontal (Figura 1b) da marca Amandus Kahl, modelo 14-175, com capacidade para produção de 50 kg.h⁻¹. As dimensões dos canais de compressão da matriz eram diâmetro interno de 6,0 mm e o comprimento de 20,0 mm.

Produziram-se aproximadamente 1,5 kg de pellets por lote, sendo 3 lotes por biomassa avaliada. A temperatura de peletização variou de 95 a 100°C e a velocidade de rotação dos roletes foi de 1500 rpm.

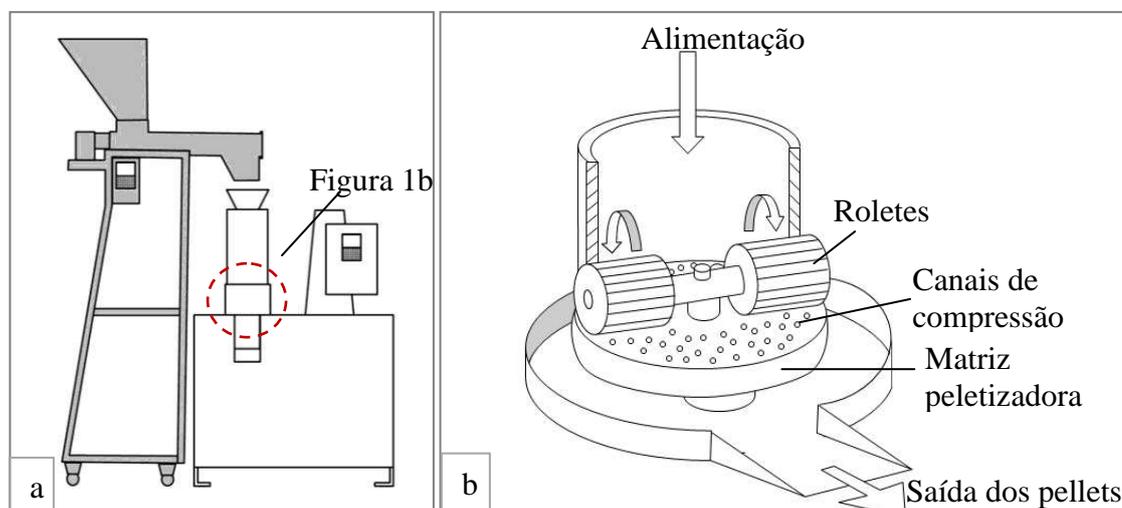


Figura 1 – (a) Sistema de alimentação, em cinza, e peletizadora; (b) Matriz circular horizontal.

2.3. Propriedades dos Pellets

A determinação da umidade base úmida e base seca, além da densidade a granel dos pellets foi realizada de acordo com as mesmas metodologias utilizadas para a caracterização das matérias-primas.

A estimativa do poder calorífico útil (ou líquido) foi realizada utilizando-se a seguinte equação, conforme o Anexo E da norma DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b):

$$PCU_{(pressão\ constante)} = (PCS - 212,2 * H - 0,8 * (O + N)) * (1 - 0,01 * M) - (24,43 * M)$$

Em que:

PCU_(pressão constante): poder calorífico útil em pressão constante, em J.g⁻¹;

PCS: poder calorífico superior, em J.g⁻¹;

H, O, N: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, em porcentagem (%);

M: umidade, base úmida, em porcentagem (%),

Constantes: A energia de vaporização (pressão constante) para a água a 25°C é de 44,01 kJ.mol⁻¹. Isto corresponde a 218,3 J.g⁻¹ para 1% de hidrogênio (m/m) ou 24,43 J.g⁻¹ para 1% de umidade (m/m) na amostra.

A taxa de compactação foi calculada dividindo-se a densidade a granel dos pellets pela densidade a granel do material.

A densidade energética, em GJ.m⁻³, foi obtida pela multiplicação do poder calorífico útil pela densidade a granel do material, conforme sugerido por Obernberger e Thek (2010).

O diâmetro (mm) e comprimento (mm) dos pellets foram obtidos conforme a norma DIN EN 16127 (Deutsches Institut Für Normung, 2012b), com medição realizada em paquímetro digital.

A durabilidade mecânica e a porcentagem de finos (partículas menores que 3,15 mm) foram determinadas utilizando-se o equipamento Ligno-Tester, Holmen® (Figura 2), de acordo com a norma DIN EN 15210-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010d) e instruções do equipamento. Para tanto, amostras de pellets foram ventiladas por meio de um jato de ar que simula a destruição natural dos pellets durante o transporte e manuseio, em uma câmara com formato de pirâmide quadrangular invertida (Figura 2). Para a determinação da porcentagem de finos, o fluxo de ar tinha pressão de 30 mbar e duração de 30 segundos. Posteriormente, as amostras sem finos foram submetidas a

outro fluxo de ar controlado (70 mbar) durante 60 segundos para determinação da durabilidade mecânica.

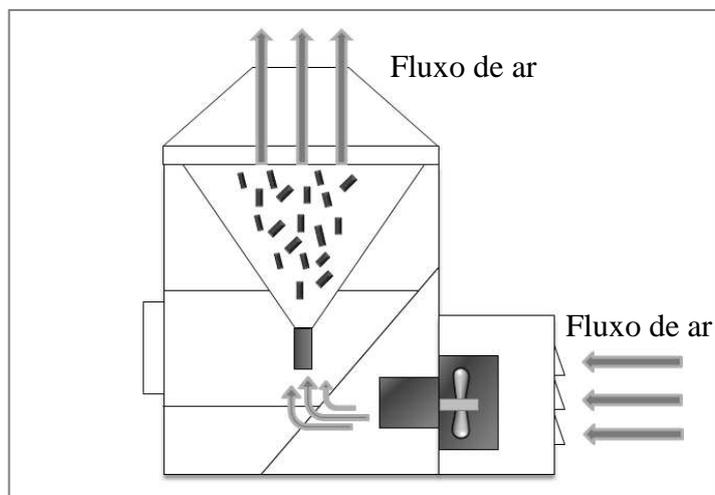


Figura 2 – Equipamento Ligno-Tester, Holmen®

A dureza, em kg, foi determinada pelo ensaio de compressão diametral do pellet em um durômetro manual com escala de 0 a 100 kg, da marca Amandus Kahl. Um pellet, por vez, foi inserido no durômetro e foi aplicada carga crescente, até fratura da amostra. Então, fez-se a leitura da carga máxima, em kg, que um pellet pode suportar antes de romper.

2.4. Classificação dos Pellets

As normas alemãs DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011b) e DIN EN 14961-6 (Deutsches Institut Für Normung, 2012a) abordam a qualidade de pellets de madeira (“wood pellets”) e não-madeireiros (“non-woody pellets”), respectivamente, para uso energético não industrial.

Estas normas foram utilizadas para fins de comparação da qualidade dos pellets produzidos neste trabalho (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2 – Especificações para pellets de madeira

Propriedade (Unidade)	Origem		
	A1	A2	B
	Madeira do tronco; resíduos de madeira sem tratamento químico.	Árvores inteiras sem raízes; madeira do tronco; resíduos de colheita; casca; madeira sem tratamento químico.	Plantios florestais e outras madeiras virgens; resíduos do processamento da madeira; madeira reaproveitada.
Diâmetro (mm)	6 ± 1	6 ± 1;	6 ± 1
Comprimento (mm)	3,15 ≤ Comprimento ≤ 40	3,15 ≤ Comprimento ≤ 40	3,15 ≤ Comprimento ≤ 40
Umidade base úmida (%)	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Umidade base seca (%)	≤ 11,1	≤ 11,1	≤ 11,1
Teor de cinzas (%)	≤ 0,7	≤ 1,5	≤ 3,0
Durabilidade mecânica (%)	≥ 97,5	≥ 97,5	≥ 96,5
Finos (%)	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
Poder Calorífico Útil - PCU (MJ.kg ⁻¹)	16,5 ≤ PCU ≤ 19	16,3 ≤ PCU ≤ 19	16,0 ≤ PCU ≤ 19
Densidade a granel (kg.m ⁻³)	≥ 600	≥ 600	≥ 600
Nitrogênio (%)	≤ 0,3	≤ 0,5	≤ 1,0
Enxofre (%)	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,04
Cloro (%)	< 0,02	< 0,02	< 0,03

Fonte: Adaptado de DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011b).

Os pellets de madeira de eucalipto, resíduos do processamento de madeira de Pinus, casca de eucalipto e ponteira de eucalipto foram considerados pellets de madeira, cujas especificações de qualidade estão na norma DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011b) (Tabela 2). Para verificação da adequação dos índices de qualidade, utilizou-se como comparação a classe A2 para os pellets de madeira de eucalipto, casca de eucalipto e ponteira de eucalipto e classe B para a madeira de Pinus, devido à origem de cada material.

Tabela 3 – Especificações para pellets não-madeireiros

Propriedade (Unidade)	Origem	
	A	B
	Biomassa herbácea; Biomassa de frutas; Mistura de biomassas	Biomassa herbácea; Biomassa de frutas; Mistura de biomassas
Diâmetro (mm)	6 ± 1	6 ± 1
Comprimento (mm)	3,15 ≤ Comprimento ≤ 40	3,15 ≤ Comprimento ≤ 40
Umidade base úmida (%)	≤ 12	≤ 15
Umidade base seca (%)	≤ 13,6	≤ 17,6
Teor de cinzas (%)	≤ 5	≤ 10
Durabilidade mecânica (%)	≥ 97,5	≥ 96,0
Finos (%)	≤ 2	≤ 3
Poder Calorífico Útil – PCU (MJ.kg ⁻¹)	≥ 14,1	≥ 13,2
Densidade a granel (kg.m ⁻³)	≥ 600	≥ 600
Nitrogênio (%)	≤ 1,5	≤ 2,0
Enxofre (%)	≤ 0,20	≤ 0,20
Cloro (%)	< 0,20	< 0,30

Fonte: Adaptado de DIN EN 14961-6 (Deutsches Institut Für Normung, 2012a).

Os materiais utilizados para produção de pellets não-madeireiros foram os resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar, capim-elefante e palha de arroz. A norma DIN EN 14961-6 (Deutsches Institut Für Normung, 2012a) foi utilizada para classificação dos pellets, na classe A ou B (Tabela 3).

2.5. Equivalência Energética dos Pellets com Outros Combustíveis

Para a estimativa da quantidade de cada combustível necessária para liberar a mesma quantidade de energia produzida por uma tonelada de pellets, utilizou-se as equações a seguir e os dados da Tabela 4:

Posteriormente, fez-se a transformação de m³ de combustível para outras unidades de volume, conforme a Secretaria De Saneamento E Energia Do Estado De São Paulo (2010).

Tabela 4 – Propriedades dos combustíveis fósseis e biocombustíveis

Combustível	Densidade (kg.m ⁻³)	PC (MJ.kg ⁻¹)	Densidade energética (GJ.m ⁻³)
Óleo Diesel ^a	851	42,65	36,30
Óleo Combustível (médio) ^a	999	40,00	39,96
Gasolina (médio) ^a	738	44,23	32,64
Gás Natural ^a	0,654	35,84	23,44.10 ⁻³
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) ^a	552	46,20	25,50
Cavacos de eucalipto*	278 ^b	10,60 ^a	29,47
Etanol hidratado ^a	809	24,97	20,20
Biodiesel ^c	880	40,70	35,82

PC = Poder calorífico. * Umidade (base seca) = 30%. ^aDados obtidos do Balanço Energético do Estado de São Paulo 2010: Ano Base 2009 (Secretaria De Saneamento E Energia Do Estado De São Paulo, 2010).

^bDado de Queiroz (2002). ^cDados de (Zuniga et al., 2011).

2.6. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com oito tratamentos (biomassas) e três repetições (lotes de pellets).

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância.

Avaliou-se as relações entre densidade a granel e dureza, densidade a granel e durabilidade mecânica por meio de modelos lineares.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (Statsoft, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Biomassas

3.1.1. Umidade, densidade a granel e poder calorífico superior

A umidade (base úmida) das matérias-primas utilizadas na produção de pellets variou de 6,44 a 16,51% (Tabela 5). Testes preliminares foram realizados para

determinar a umidade da matéria-prima que mais favorecia as propriedades mecânicas dos pellets. Isto porque a resistência mecânica e a durabilidade dos pellets elevam-se com o aumento da umidade da matéria-prima até um valor ideal (Kaliyan; Morey, 2009), o qual variou entre as diferentes biomassas (Tumuluru, 2014).

Tabela 5 – Valores médios de umidade, em base úmida e base seca, densidade a granel e poder calorífico superior das biomassas

Material	Umidade _{bu} (%)	Umidade _{bs} (%)	Densidade a granel (kg.m ⁻³)	PCS (MJ.kg ⁻¹)
Eucalipto	12,00*	13,94*	200,00*	18,28**c ^(0,07)
Madeira de Pinus	12,23 bc ^(0,35)	18,09 bc ^(0,46)	203,75 b ^(2,63)	19,87 a ^(0,15)
Casca de eucalipto	15,32 a ^(0,37)	19,78 a ^(0,51)	91,30 e ^(0,19)	18,24 c ^(0,07)
Ponteira de eucalipto	16,51 a ^(0,59)	13,75 a ^(0,85)	201,81 b ^(0,72)	18,94 b ^(0,01)
Resíduos de algodoeiro	12,09 c ^(0,05)	6,88 c ^(0,06)	179,94 c ^(0,59)	18,56 c ^(0,12)
Bagaço de cana-de-açúcar	6,44 e ^(0,13)	12,02 e ^(0,15)	86,58 e ^(2,75)	18,28 c ^(0,07)
Capim-elefante	12,73 b ^(0,14)	15,45 b ^(0,18)	145,32 d ^(1,28)	17,76 d ^(0,01)
Palha de arroz	13,39 b ^(0,06)	13,94 b ^(0,08)	288,97 a ^(0,05)	16,43 e ^(0,15)

U_{bu} = Umidade, em base úmida. Umidade_{bs} = Umidade, em base seca. PCS = Poder calorífico superior. * Valores médios, fornecidos pela empresa. ** Análise realizada em pellets moídos. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. (...) Desvio Padrão.

Obernberger e Thek (2010) recomendaram que a matéria-prima para a produção de pellets deve ter umidade (base úmida) entre 8,0 e 12,0%. Ainda segundo os autores, quando o teor de umidade está abaixo desse intervalo as elevadas forças de atrito nos canais de compressão dificultam a peletização e acima do intervalo, as dimensões (diâmetro e comprimento) dos pellets não são estáveis. Dentre os materiais avaliados, pode-se considerar que apenas resíduos de algodoeiro, madeira de Pinus e capim-elefante tinham umidade dentro do intervalo proposto por Obernberger e Thek (2010). Contudo, vários estudos sobre peletização de diferentes biomassas utilizaram matéria-prima com umidade (base úmida) variando de 5 a 23% (Mani et al., 2006; Larsson et al., 2008; Nielsen et al., 2009; Serrano et al., 2011), demonstrando que a umidade ideal para produção de pellets é variável, possivelmente devido à composição química do material, temperatura de plasticização da lignina e formato das partículas .

A casca de eucalipto e o bagaço de cana-de-açúcar foram os materiais menos densos, enquanto a palha de arroz foi o mais denso (Tabela 5). Observa-se que a densidade a granel foi inferior a 300 kg.m⁻³ para todos os materiais avaliados. De acordo com Tumuluru et al. (2011), normalmente, a densidade a granel de resíduos agrícolas e gramíneas variam de 80 a 150 kg.m⁻³ e a densidade a granel da madeira, em cavacos ou

serragem, de 150 a 250 kg.m⁻³. Portanto, os valores obtidos são condizentes com os valores encontrados por Tumuluru et al. (2011), com exceção da casca de arroz.

A baixa densidade dos materiais lignocelulósicos é uma das maiores limitações da utilização à sua utilização como fonte energética. Tal fato dificulta o transporte, a estocagem e a alimentação de combustível nos sistemas de queima (Tumuluru et al., 2011). Portanto, para que a disseminação dos materiais lignocelulósicos como combustível seja viável técnica e economicamente, a densificação é necessária.

O poder calorífico superior (PCS) é uma das mais importantes propriedades para caracterizar um material como combustível (Demirbas, 2002; Gillespie et al., 2013). Isto porque esta propriedade é importante para otimizar a quantidade de biomassa na produção de energia, além do dimensionamento de instalações de armazenamento (Gillespie et al., 2013). Ou seja, quanto maior o PCS, menor quantidade de material será necessária para atender uma determinada demanda de energia. Considerando-se tal propriedade, a madeira de Pinus destacou-se em relação aos demais materiais (Tabela 5) e a palha de arroz tinha o menor PCS, devido à natureza química dos extrativos e elevado teor de inorgânicos, respectivamente. A variação dos valores médios de PCS dos materiais lignocelulósicos avaliados foi igual a 17,3%. Baixos teores de cinza, elevados teores de lignina e extrativos estão relacionados, simultaneamente, com o aumento do PCS de combustíveis sólidos lignocelulósicos (Demirbas, 2002).

3.1.2. Constituintes orgânicos e inorgânicos

O teor de lignina (Tabela 6), os materiais lenhosos (madeira de Pinus, madeira de eucalipto e ponteira de eucalipto) destacaram-se em relação aos materiais não lenhosos (casca de eucalipto, resíduos de algodoeiro, bagaço de cana, capim-elefante e palha de arroz). Para a peletização, maiores teores de lignina são desejados. A lignina funciona como agente de ligação natural durante a peletização (Kaliyan; Morey, 2010; Carroll; Finnan, 2012), contribuindo para as propriedades mecânicas. Além disso, maiores teores de lignina contribuem para o aumento do poder calorífico superior do combustível (Demirbas, 2001; Demirbas, 2002).

Tabela 6 – Valores médios de lignina total, extrativos totais, holoceluloses, cinzas e sílica das biomassas

Material	Constituintes orgânicos			Constituintes inorgânicos	
	Extrativos totais (%)	Lignina total (%)	Holoceluloses* (%)	Cinzas (%)	Sílica (%)
Eucalipto**	3,50 d ^(0,02)	29,74 a ^(0,38)	69,14 c ^(0,34)	1,12 e ^(0,03)	0,46 de ^(0,03)
Madeira de Pinus	3,92 d ^(0,04)	30,35 a ^(0,10)	69,42 c ^(0,14)	0,23 f ^(0,04)	0,01 e ^(0,001)
Casca de eucalipto	14,97 b ^(0,12)	23,36 b ^(1,13)	74,24 b ^(1,14)	2,40 d ^(0,01)	0,61 d ^(0,01)
Ponteira de eucalipto	7,71 c ^(0,27)	28,72 a ^(1,12)	70,05 c ^(1,09)	1,23 e ^(0,03)	0,13 de ^(0,01)
Resíduos de algodoeiro	14,66 b ^(0,001)	22,25 b ^(0,20)	71,74 bc ^(0,15)	6,01 c ^(0,05)	0,37 de ^(0,10)
Bagaço de cana-de-açúcar	19,68 a ^(0,12)	20,50 b ^(0,70)	77,74 a ^(0,53)	1,76 de ^(0,17)	1,57 c ^(0,09)
Capim-elefante	15,35 b ^(0,66)	23,22 b ^(0,92)	65,79 d ^(0,96)	10,99 b ^(0,04)	10,14 b ^(0,38)
Palha de arroz	4,38 d ^(0,22)	21,06 b ^(0,54)	60,58 e ^(0,99)	18,36 a ^(0,44)	17,48 a ^(0,08)

*Calculado por diferença, livre de extrativos. ** Análises realizadas nos pellets. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...) Desvio Padrão.

O teor de extrativos do bagaço de cana foi significativamente superior aos demais materiais lignocelulósicos (Tabela 6). O elevado teor de extrativos do bagaço de cana (19,68%) deve-se, principalmente, à fração residual de sacarose e polissacarídeos de baixa massa molar não removidos durante a moagem da cana-de-açúcar. Elevados teores de extrativos foram encontrados também para o capim-elefante, casca de eucalipto e resíduos de algodoeiro. Os menores teores de extrativos foram encontrados nas amostras de madeira de eucalipto e Pinus, correspondendo a aproximadamente 18% do total de extrativos verificados para o bagaço de cana.

O tipo de extrativo pode contribuir para a elevação do poder calorífico superior do material lignocelulósico, o que aconteceu, provavelmente, com a madeira de Pinus. Isto depende da constituição química dos extrativos, especialmente relacionada às menores relações atômicas H/C e O/C (Van Loo; Koppejan, 2008).

As holoceluloses, somatório dos teores de celulose e hemiceluloses, formam o maior percentual da composição química dos materiais lignocelulósicos (Tabela 6), variou de 60,58% (palha de arroz) até 77,74% (bagaço de cana). Como pode ser observado, o teor de holoceluloses foi, em média, 35% maior que o teor de lignina. Apesar do poder calorífico das holoceluloses ser cerca de 25% menor que o poder calorífico da lignina (Demirbas, 2002), por unidade de massa de biomassa, as holoceluloses geram mais energia do que a lignina durante a degradação térmica.

O teor de cinzas da madeira de Pinus foi significativamente inferior aos dos demais materiais, seguido por madeira de eucalipto, ponteira de eucalipto, bagaço de cana e casca de eucalipto, respectivamente, todos inferiores a 3% de cinzas (Tabela 6).

Nota-se que os teores de cinzas (fração de minerais do combustível, na forma oxidada) foram mais elevados tanto para o capim-elefante quanto para a palha de arroz, sendo que para este último material o valor foi mais expressivo, ambos superiores a 10%. Salienta-se que grande parte do percentual de cinzas provém da sílica presente nesses materiais, cujos teores respondem a 92,27 e 95,21% do teor de cinzas para capim-elefante e palha de arroz, respectivamente. Segundo Obernberger e Thek (2010), o teor de cinzas da matéria-prima não influencia o processo de peletização. Contudo se o teor de cinzas for maior do que 10%, irá causar desgaste dos roletes e da matriz de peletização, diminuindo a vida útil do equipamento. Tal fato provavelmente ocorrerá caso a palha de arroz e o capim-elefante sejam utilizados como matéria-prima para produção de pellets.

Teores de cinza acima de 3,0% para madeira e 10% para outras biomassas são indesejáveis em combustíveis lignocelulósicos (Obernberger; Thek, 2010). De acordo com Jenkins et al. (1998), para cada 1% no teor de cinza, há redução de cerca de $0,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ no poder calorífico da biomassa, o que, provavelmente, explica os menores PCSs encontrados para a palha de arroz e capim-elefante. Além disso, as cinzas são resíduos da combustão, assim, quanto maior a porcentagem de cinzas, maior deve ser a frequência de limpeza dos depósitos de cinzas, e dependendo da constituição química das cinzas, pode-se formar incrustações nos equipamentos de combustão (Obernberger; Thek, 2010). Considerando-se, por exemplo, uma caldeira a biomassa com capacidade de $418,7 \text{ MJ.h}^{-1}$, a palha de arroz produzirá $112,3 \text{ kg.dia}^{-1}$ de cinzas, enquanto a madeira de Pinus, $1,2 \text{ kg.dia}^{-1}$.

3.1.3. Composição elementar

Os materiais lenhosos (madeira de Pinus e de eucalipto, ponteira), além de casca e bagaço de cana, destacaram-se em relação aos teores de carbono e hidrogênio (Tabela 7). Os resíduos de algodoeiro apresentaram valores médios intermediários, seguidos por capim elefante e palha de arroz. Este resultado era esperado, como relatado por Obernberger e Thek (2010), os teores de carbono e hidrogênio das biomassas lenhosas tendem a ser mais elevados do que os das biomassas herbáceas.

Tabela 7 – Valores médios de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e cloro das biomassas, em percentagem

Material	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio* (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Cloro (%)
Eucalipto**	47,49 a (0,05)	6,09 a (0,001)	43,79 abc (0,23)	1,51 b (0,21)	0,001 b (0,001)	0,05 ef (0,01)
Madeira de Pinus	46,48 a (0,35)	6,14 a (0,05)	45,74 a (0,34)	1,42 b (0,02)	0,004 b (0,01)	0,02 f (0,002)
Casca de eucalipto	46,35 a (0,30)	6,01 a (0,09)	43,88 abc (0,92)	1,35 b (0,51)	0,011b (0,01)	0,67 b (0,01)
Ponteira de eucalipto	48,00 a (0,24)	6,22 a (0,03)	42,93 bcd (0,31)	1,62 b (0,07)	0,001 b (0,001)	0,24 c (0,02)
Resíduos de algodoeiro	42,96 b (0,70)	5,77 b (0,07)	42,19 cd (0,83)	2,95 a (0,06)	0,120 a (0,04)	0,08 def (0,002)
Bagaço de cana-de-açúcar	46,48 a (0,39)	6,16 a (0,06)	44,44 ab (0,50)	1,16 b (0,23)	0,009 b (0,001)	0,21 cd (0,05)
Capim-elefante	39,48 c (0,36)	5,45 c (0,06)	40,88 d (0,38)	3,10 a (0,09)	0,107 a ^(0,01)	0,91 a (0,08)
Palha de arroz	39,08 c (0,79)	5,26 c (0,05)	35,82 e (0,13)	1,46 b (0,27)	0,021 b (0,004)	0,17 cde (0,04)

*Calculado por diferença.** Análises realizadas nos pellets. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...) Desvio Padrão.

Como o objetivo deste trabalho foi a produção de biocombustíveis sólidos (pellets), maiores teores de C e H são desejáveis, enquanto elevados teores de O são indesejáveis. Isto porque, durante a combustão dos pellets, C e H contribuirão, em maior proporção, na liberação de energia, para formação de CO₂ e H₂O (Oberberger; Thek, 2010). Os resultados encontrados estão de acordo com os encontrados por Carroll e Finnan (2012), Pereira et al. (2013) e Protásio et al. (2013).

Além da capacidade energética dos materiais lignocelulósicos, os aspectos ambiental e tecnológico também devem ser considerados, no que se refere aos teores de N, S e Cl (Tabela 7).

Os teores de N dos resíduos de algodoeiro e do capim-elefante foram significativamente superiores, em relação aos outros materiais. De acordo com Carroll e Finnan (2012), o teor de N de culturas agrícolas tende a ser superior a de biomassas lenhosas, devido às grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados aplicados durante o crescimento das culturas. Todos os materiais avaliados apresentaram teores de N superiores a 1,0% e segundo Oberberger et al. (2006), teores de N superiores a 0,6% causam impactos negativos no ambiente devido, principalmente, à formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) durante a combustão do material.

Valores médios de enxofre superiores a 0,1% estão relacionados à corrosão das fornalhas utilizadas para combustão de biomassa (Oberberger et al., 2006). Dentre os materiais avaliados, apenas resíduos de algodoeiro e o capim elefante apresentaram teor

de S superior a 0,1% (Tabela 7). Ainda de acordo com Obernberger et al. (2006), teores acima de 0,2% estão relacionados à emissões significativas de SO_x. Como nenhuma biomassa avaliada apresentou valores médios de S superiores a 0,2%, as emissões de SO_x serão insignificantes durante a combustão das biomassas avaliadas.

O maior valor médio de cloro (Cl) foi obtido para o capim elefante e os menores valores médios para as madeiras de eucalipto e Pinus. Geralmente, a madeira apresenta menores teores de Cl quando comparadas às outras biomassas (Obernberger et al., 2006). A maior parte do cloro contido na biomassa combustível, é convertido em HCl gasoso, Cl₂ ou cloretos alcalinos como NaCl ou KCl durante a combustão (Carroll; Finnan, 2012). Segundo Obernberger et al. (2006) até 85% do Cl podem ser integrados às cinzas, resíduo da combustão da biomassa, na forma de sais, quando filtros de ar são utilizados.

Os principais problemas do Cl são o efeito corrosivo dos sais de cloreto e HCl em peças de metal das fornalhas e caldeiras e a emissão de HCl, sendo que teores acima de 0,1% causam danos expressivos (Obernberger et al., 2006). Dentre os materiais estudados, apenas madeira de Pinus, a madeira de eucalipto e resíduos de algodoeiro apresentaram teores de cloro que atendem o limite estabelecido pelos autores. Outro problema associado ao Cl e à combustão da biomassa é a formação de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD – polychlorinated-p-dibenzodioxins) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF – polychlorinated-pdibenzofurans), comumente chamadas de dioxinas e furanos. Estes compostos possuem uma toxicidade muito elevada e são substâncias cancerígenas e podem desencadear uma série de distúrbios fisiológicos em pessoas expostas. De acordo com Obernberger et al. (2006) a combustão de biomassas com mais de 0,3% de Cl pode trazer riscos à saúde humana. Dentre as biomassas avaliadas, apenas casca de eucalipto e capim-elefante não atendem ao valor especificado e portanto, não devem ser utilizados para geração de energia.

3.2. Propriedades dos pellets

A densidade a granel variou de 586 a 702 kg.m⁻³ (Tabela 8), sendo que a densidade a granel mais alta, como observado para os pellets de casca de eucalipto, é desejável. Isto porque, quanto maior for a densidade a granel dos pellets mais elevada é sua densidade energética e maior será a massa transportada ou armazenada num container ou silo de volume fixo (Obernberger; Thek, 2010; Carroll; Finnan, 2012). Os valores médios de densidade a granel estão de acordo com a literatura, que relata

valores de 435 a 730 kg.m⁻³ para pellets produzidos a partir de diferentes materiais lignocelulósicos (Filbakk et al., 2011; Theerarattananoon et al., 2011; Carroll; Finnan, 2012).

Vale salientar que houve um incremento de massa por unidade de volume de 2,29 a 7,68 vezes em relação as partículas não compactada, para palha de arroz e casca de eucalipto, respectivamente (Tabela 8). Tal fato viabiliza o transporte a maiores distâncias e otimiza o espaço em locais de armazenamento. Observou-se que, de modo geral, quanto maior a densidade a granel do material, menor foi a taxa de compactação. Tal fato é devido à pressão e temperatura de peletização serem semelhantes para todos os tratamentos, sendo que materiais com maiores densidades a granel necessitariam de maiores pressões porque quanto maior a densidade a granel do material, maior é a resistência à densificação.

Tabela 8 – Densidade a granel, taxa de compactação, umidade, poder calorífico útil e densidade energética dos pellets

Pellets	Densidade a granel (kg.m ⁻³)	Taxa de compactação	U _{bu} (%)	U _{bs} (%)	PCU (MJ.kg ⁻¹)	Densidade energética (GJ.m ⁻³)
Eucalipto	657,25 bc (1,53)	-	6,74 e (0,05)	7,23 e (0,06)	15,64 d (0,01)	10,28 ab (0,03)
Madeira de Pinus	585,78 d (9,36)	2,87	8,63 c (0,08)	9,44 c (0,10)	16,72 a (0,02)	9,79 c (0,24)
Casca de eucalipto	701,57 a (9,41)	7,68	9,88 ab (0,06)	10,96 ab (0,07)	15,02 e (0,01)	10,53 a (0,33)
Ponteira de eucalipto	643,94 bc (4,04)	3,19	9,23 bc (0,64)	10,17 bc (0,78)	15,73 cd (0,13)	10,13 bc (0,15)
Resíduos de algodoeiro	652,19 bc (15,91)	3,62	7,54 d (0,02)	8,15 d (0,02)	15,81 c (0,004)	10,31 ab (0,38)
Bagaço de cana-de-açúcar	635,45 c (0,90)	7,34	3,66 f (0,14)	3,80 f (0,15)	16,23 b (0,03)	10,31 ab (0,37)
Capim-elefante	585,67 d (0,62)	4,03	10,47 a (0,21)	11,70 a (0,27)	14,58 f (0,04)	8,54 e (0,13)
Palha de arroz	662,48 b (8,58)	2,29	9,32 bc (0,09)	10,28 bc (0,11)	13,63 g (0,02)	9,03 d (0,31)

(-) :Valor não informado. U_{bu} = Umidade, em base úmida. U_{bs} = Umidade, em base seca. PCU = Poder calorífico útil. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. (...)Desvio Padrão.

A umidade dos pellets (Tabela 8) em relação à matéria-prima, diminuiu, em média, 34%. Isto porque, devido à temperatura, entre 95 e 100°C, resultante do atrito entre a matéria-prima, os rolos e a matriz, parte da água contida no material foi evaporada. De acordo com Tumuluru et al. (2011), durante o armazenamento e transporte, pellets com umidade em base úmida inferior a 5% podem gerar mais finos, enquanto pellets com umidade em base úmida superior a 20% podem estar sujeitos a

deterioração devido a decomposição microbiana, resultando em significativas perda de massa. Dentre os materiais avaliados, apenas a umidade em base úmida dos pellets de bagaço de cana foi inferior a 5%.

Outro fator a ser considerado é que, quanto maior a umidade dos pellets, maior é a dificuldade de ignição do combustível (Tumuluru et al., 2011), além da relação inversa com o poder calorífico útil (PCU), com pode ser observado na Tabela 8 para capim-elefante, bagaço de cana e casca de eucalipto. Isto acontece porque uma parte do calor que é liberado durante a combustão dos pellets será utilizada para evaporar a água presente.

Observou-se uma variação média de 18,5% no poder calorífico útil (PCU) entre os diferentes pellets, provavelmente devido ao seus teores de umidade e poder calorífico superior. Assim, observa-se que o PCU dos pellets de madeira de Pinus foi maior devido principalmente ao seu elevado PCS (Tabela 5). Já os pellets de palha de arroz, com baixo PCS, devido ao elevado teor de cinzas, apresentou o menor PCU. Para tais materiais, a influência da umidade foi semelhante, pois a umidade dos pellets de madeira de Pinus e palha de arroz não diferiram entre si. Observa-se a influência da umidade no PCU, por exemplo, para os pellets de casca de eucalipto. O PCS desta biomassa (Tabela 5) foi intermediário e a umidade dos pellets (Tabela 8) foi elevada, o que contribuiu para o baixo PCU dos pellets.

A densidade energética (Tabela 8) indica o potencial energético dos pellets, em unidade de energia por volume. Observou-se que a densidade energética dos pellets de casca de eucalipto, resíduos de algodoeiro, madeira de eucalipto foram significativamente superiores, devido, principalmente, às elevadas densidades a granel. A densidade energética dos pellets de bagaço de cana também destacou-se, porém, devido ao elevado PCU. Já os pellets de capim-elefante apresentaram o menor valor médio, devido à baixa densidade a granel e baixo PCU. Obernberger e Thek (2010) citam que a capacidade requerida para transporte e armazenamento é reduzida com o aumento densidade de energia, razão pela elevada densidade energética é de grande importância, sobretudo por razões econômicas. Por exemplo, para o mesmo volume, os pellets de casca de eucalipto geram 19,0% a mais de energia que os pellets de capim-elefante.

As dimensões dos pellets, diâmetro e comprimento, tiveram variação média de 17,0 e 29,0%, respectivamente (Tabela 9). O diâmetro dos pellets é determinado pelo diâmetro dos canais de compressão da matriz peletizadora. Segundo Mahapatra et al. (2010), a variação de diâmetro dos pellets pode ser ocasionada pela migração de vapor

de água do centro para a superfície, o que interrompe as ligações formadas na peletização. Porém, não foi observada relação entre a umidade da matéria-prima ou dos pellets com o diâmetro. Já o comprimento é dado por facas instaladas abaixo da matriz, de modo que o comprimento não ultrapasse um máximo definido pelo ajuste das facas. Assim, é obtido um combustível sólido homogêneo, em relação à forma e tamanho, o que permite a utilização de equipamentos automáticos para combustão (Oberberger; Thek, 2010). De acordo com Liu et al. (2013), o diâmetro e o comprimento dos pellets afetam a combustão, de modo que menores diâmetros permitem uma taxa de combustão mais uniforme e menores comprimentos facilitam a alimentação do sistema de queima. Considerando-se o exposto, destacaram-se os pellets de casca de eucalipto, madeira de Pinus, ponteira de eucalipto e resíduos de algodão.

Tabela 9 – Valores médios das dimensões, durabilidade mecânica e dureza dos pellets

Pellets	Diâmetro (mm)	Comprimento (mm)	Durabilidade mecânica (%)	Dureza (kg)
Eucalipto	6,52 a ^(0,02)	25,87 a ^(0,76)	98,05 bc ^(0,28)	39,67c ^(3,51)
Madeira de Pinus	6,06 d ^(0,07)	18,37 c ^(0,41)	96,62 d ^(0,95)	26,67 d ^(5,77)
Casca de eucalipto	5,03 e ^(0,04)	18,99 bc ^(0,27)	99,45 a ^(0,02)	69,00 a ^(1,00)
Ponteira de eucalipto	6,13 d ^(0,03)	19,70bc ^(0,23)	97,61 bcd ^(0,14)	49,00 b ^(1,00)
Resíduos de algodoeiro	6,02 d ^(0,03)	19,63 bc ^(1,17)	98,54 ab ^(0,05)	41,00 bc ^(2,65)
Bagaço de cana-de-açúcar	6,31 b ^(0,09)	20,10 bc ^(0,87)	98,46 ab ^(0,04)	29,67d ^(1,53)
Capim-elefante	6,33 b ^(0,06)	20,53 b ^(0,25)	96,99 cd ^(0,66)	27,00 d ^(2,65)
Palha de arroz	6,17c ^(0,05)	19,47 bc ^(0,15)	98,19 bc ^(0,08)	45,67 bc ^(2,31)

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

(...) Desvio Padrão.

Como pode ser observado na Tabela 9, a durabilidade mecânica de todos os tratamentos foi superior a 96,5%, destacando-se os pellets de casca de eucalipto, seguido por resíduos de algodoeiro e bagaço de cana. A durabilidade mecânica indica a capacidade dos pellets em suportar a desintegração física, que levam à formação de pó, devido a impactos mecânicos durante o armazenamento e transporte (Tumuluru, 2014). Portanto, pellets com durabilidade mecânica baixa tendem a desintegrarem-se mais rapidamente, o que pode causar problemas nas esteiras transportadoras e na câmara de combustão (Carroll; Finnan, 2012). Kaliyan e Morey (2009) concluíram que o tamanho das partículas, a composição química, principalmente o teor de lignina e umidade da matéria-prima, além da temperatura e pressão de peletização, influenciam na

durabilidade mecânica dos pellets. Neste estudo, porém, não foram observadas tais relações. Vale ressaltar que o efeito da temperatura, da pressão, do tempo de residência e do tamanho das partículas não foram avaliados neste trabalho.

A porcentagem de geração de finos não diferiu significativamente entre os tratamentos. O teor médio de finos foi igual a 0,14% e desvio padrão igual a 0,15. Os finos são definidos como partículas com dimensões inferiores a 3,15 mm geradas na desintegração dos pellets, de acordo com a norma DIN EN 14588 (Deutsches Institut Für Normung, 2011a). Pellets produzidos sob condições que não favorecem a compactação da biomassa, como baixa temperatura de peletização, umidade da matéria-prima inferior à ideal, baixo teor de lignina, baixa velocidade dos roletes ou tamanho insuficiente dos canais de compressão causam a maior geração de finos (Tumuluru et al., 2011).

Ao comparar-se a durabilidade mecânica e a dureza (Tabela 9), observou-se uma relação diretamente proporcional entre as duas propriedades, exceto para os pellets de bagaço de cana e capim elefante. Isto é interessante porque a dureza não é uma propriedade normatizada, contudo, o teste fornece uma medida rápida da resistência mecânica dos pellets e pode auxiliar no ajuste do processo, a fim de melhorar a qualidade do produto final (Zamorano et al., 2011). De acordo com estes autores, a dureza simula a compressão devido ao peso dos próprios pellets durante o armazenamento ou esmagamento em uma rosca transportadora. A dureza dos pellets de casca de eucalipto foi superior aos demais, enquanto os pellets de madeira de Pinus, bagaço de cana e capim-elefante apresentaram os menores valores médios para esta propriedade. Observou-se uma relação diretamente proporcional entre a densidade a granel dos pellets e durabilidade mecânica e dureza (Figura 4).

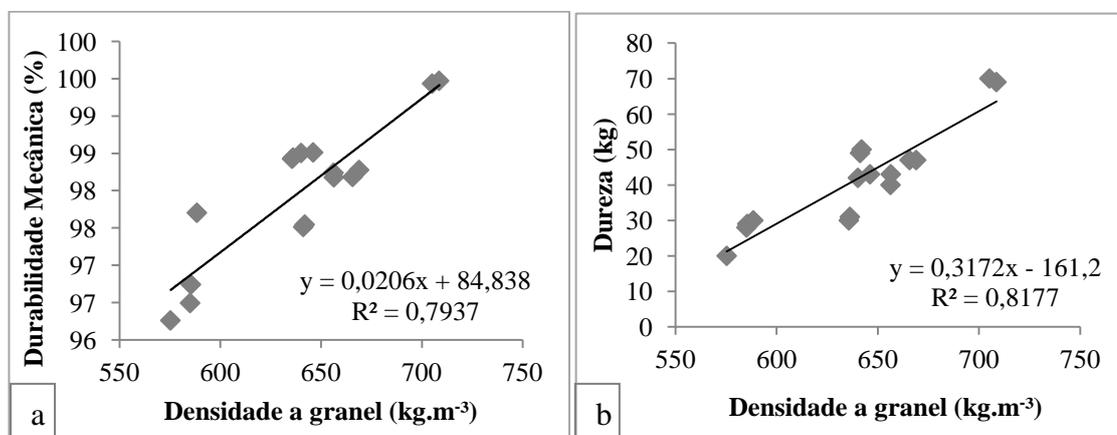


Figura 4 – Relação entre a densidade a granel dos pellets com (a) durabilidade mecânica e (b) dureza dos pellets.

Quanto maior a densidade a granel dos pellets, maior foi a resistência mecânica, representada pela dureza e durabilidade mecânica (Figura 4). Tal fato pode ser explicado devido à resistência mecânica ser relacionada às forças de adesão entre as partículas que constituem os pellets (Zamorano et al., 2011). Quanto maior a compactação do material, maior a área de contato entre as partículas, maior massa por unidade de volume e, em geral, maior a resistência mecânica dos pellets. Tal relação também foi encontrada por Zamorano et al. (2011) ao avaliarem pellets de resíduos agrícolas e florestais.

3.3. Classificação dos Pellets de acordo com as Normas de Qualidade

Na Tabela 10 observa-se um resumo da classificação para os pellets em função das matérias-primas avaliadas neste estudo, de acordo com as especificações normatizadas.

Tabela 10 – Qualidade dos pellets de madeira e não-madeireiros para uso não-residencial, de acordo com as normas consideradas neste estudo

Norma	Classe	Matéria-prima	Propriedades											
			Densidade a granel	Umidade base úmida	Poder Calorífico Útil	Diâmetro	Comprimento	Durabilidade mecânica	Finos	Cinzas	Nitrogênio	Enxofre	Cloro	
Pellets de madeira EN 14961-2 (DIN, 2011)	A1	Eucalipto	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	x
	B	Madeira de Pinus	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	✓
	A2	Casca de eucalipto	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	x	x	✓	x
	A2	Ponteira de eucalipto	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	x
Pellets não-madeireiros EN 14961-6 (DIN, 2012)	A/B	Resíduos de algodoeiro	A	A	A	A	A	A	A	A	B	x	A	A
	A/B	Bagaço de cana-de-açúcar	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	A/B	Capim-elefante	x	A	A	A	A	B	A	x	x	A	A	x
	A/B	Palha de arroz	A	A	A	A	A	A	A	A	x	x	A	A

x: Diretriz não cumprida (para pellets madeira e não-madeireiros); ✓: Diretriz cumprida (para pellets de madeira); A ou B: Classificação quanto à norma EN 14961-2 (DIN, 2011) para pellets não-madeireiros.

Todos os tratamentos atenderam às normas quanto à umidade, comprimento, diâmetro, durabilidade, finos e teor de enxofre.

As normas européias de classificação de pellets DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011b), para pellets de madeira e DIN EN 14961-6 (Deutsches Institut Für Normung, 2012a) para pellets não-madeireiros especificam uma densidade a granel mínima de 600 kg.m^{-3} . Dentre os pellets avaliados, os pellets de capim-elefante e madeira de Pinus não se enquadraram às especificações estabelecidas pelas normas (Tabela 10). Segundo Mani et al. (2006) e Tumuluru et al. (2011), a densidade a granel dos pellets está relacionada com a umidade do material e tamanho das partículas, além da temperatura e pressão do processo. De acordo com estes autores, em geral, quanto menor o tamanho das partículas, menor umidade do material, maiores temperaturas e pressão, maior será a densidades a granel dos pellets. Para que os pellets de capim-elefante e madeira de Pinus atendam às normas quanto à densidade a granel e as outras variáveis citadas devem ser testadas em experimentos futuros.

Todos os tratamentos testados apresentaram teores de umidade inferiores ao limite especificado nas normas consideradas neste estudo. Os pellets de madeira apresentaram umidade inferior ao valor máximo permitido, igual a 10%. Os pellets não-madeireiros foram classificados na “categoria A” quanto à umidade, que foi inferior a 12% para todos os tratamentos.

Em relação ao PCU dos pellets de madeira, somente os de madeira de Pinus atenderam às especificações da norma (classe B). Para pellets madeira de eucalipto, de casca e ponteira de eucalipto, o PCU deveria ser superior a $16,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (classe A2). O PCU é relacionado ao PCS e à composição química elementar, que são características intrínsecas do material, e à umidade, que pode ser modificada (Carroll; Finnan, 2012). Portanto, para que os pellets atendam à norma, deve-se diminuir o teor de umidade da matéria-prima a ser peletizada para que o teor de umidade dos pellets também seja reduzido. Já os pellets não-madeira foram classificados na categoria A, ambos com PCU acima de $14,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

As dimensões (diâmetro e comprimento) de todos os pellets produzidos atenderam as especificações da norma, cujos valores médios devem estar compreendidos entre 5 a 7 mm de diâmetro e comprimento entre 3,15 e 40 mm. A padronização das dimensões dos pellets facilita a escolha e o dimensionamento das instalações de alimentação e das fornalhas (Oberberger; Thek, 2010).

A durabilidade mecânica é o principal parâmetro utilizado para descrever a qualidade física de biocombustíveis sólidos densificados, como os pellets (Carroll;

Finnan, 2012). Em relação a esta propriedade, os pellets de todos os tratamentos atenderam as especificações das normas, maior que 97,5% para madeira, casca e ponteira de eucalipto (classe A2); maior que 96,5% para madeira de Pinus (classe B); maior que 97,5% para resíduos de algodoeiro, bagaço de cana-de-açúcar e palha de arroz (classe A para pellets não-madeireiros) e maior que 96% para capim-elefante (classe B para pellets não-madeira). No caso desta característica não ser atendida, sugere-se intervir na umidade da matéria-prima e também nas condições de peletização, principalmente temperatura, que são fatores primordiais para uma compactação adequada e ligação entre os materiais. Um fator que pode ser considerado o mais importante para a qualidade dos pellets no que diz respeito à durabilidade mecânica é a umidade da matéria prima que foi utilizada para sua fabricação. A umidade das partículas age como um agente ligante entre elas, afetando as características mecânicas como durabilidade e teor de finos (Kaliyan; Morey, 2009).

A quantidade de finos gerados, independente da matéria-prima, também ficou abaixo do máximo permitido pelas normas alemãs que estipulam valores inferiores a 1% para pellets de madeira e 2 e 3% para pellets não-madeireiros, para classificação nas categorias A e B, respectivamente. A presença de finos é indesejável, uma vez que se for acima do valor máximo estipulado, pode causar explosões em silos de armazenamento (Tumuluru et al., 2011), além de riscos à saúde.

De acordo com as normas de qualidade de pellets, teor de cinzas superior ao especificado (Tabelas 2 e 3), é um critério de exclusão de uma matéria-prima para a produção de pellets. Levando-se em consideração o teor de cinzas das biomassas avaliadas, casca de eucalipto, capim-elefante e palha de arroz são inadequadas para produção de pellets. O teor de cinzas refere-se ao material inorgânico presente na biomassa, proveniente de sua constituição química ou devido à contaminações. Neste último caso, pode-se evitar a contaminação para que o teor de cinzas seja reduzido.

Em relação ao nitrogênio, somente o bagaço de cana atendeu às especificações da norma. Para o teor de enxofre, todas as matérias-primas obtiveram teor menor que o máximo permitido. Em relação ao teor de cloro, para as biomassas florestais, apenas a madeira de Pinus está de acordo com a norma, enquanto para as biomassas agrícolas, apenas o capim-elefante apresentou valor maior que o estipulado. Os teores de enxofre, nitrogênio e cloro são intrínsecos ao material. Uma alternativa viável para que as especificações das normas possam ser atendidas seria a utilização de misturas de biomassas como matéria-prima para a produção de pellets. A utilização destas misturas

é uma tendência, principalmente devido ao aumento da demanda de resíduos madeiros em diversos setores e ao mesmo tempo a oferta de outros tipos resíduos.

3.4. Equivalência energética dos pellets com outros combustíveis

As quantidades de diferentes combustíveis equivalente a uma tonelada de pellets estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Equivalência energética entre uma tonelada de pellets das diferentes biomassas e outros combustíveis

Pellets	Diesel (l)	Óleo combustível (l)	Gasolina (l)	GLP (kg)	Gás natural (m ³)	Cavacos (ton)	Etanol (l)	Biodiesel (l)
Eucalipto	430,97	391,47	479,26	338,62	667,39	1,48	774,34	436,69
Pinus	460,56	418,34	512,16	361,86	713,21	1,58	827,50	466,67
Casca de eucalipto	413,71	375,79	460,06	325,05	640,66	1,42	743,33	419,20
Ponteira de eucalipto	433,48	393,75	482,05	340,59	671,28	1,48	778,85	439,23
Resíduos de algodoeiro	435,61	395,68	484,42	342,26	674,57	1,49	782,67	441,39
Bagaço de cana-de-açúcar	447,08	406,10	497,18	351,28	692,34	1,53	803,29	453,02
Capim-elefante	401,60	364,78	446,59	315,54	621,90	1,38	721,56	406,92
Palha de arroz	375,54	341,12	417,62	295,06	581,55	1,29	674,75	380,52

Os pellets de Pinus destacaram-se por sua maior equivalência energética, ou seja, uma tonelada de pellets de Pinus é correspondente a uma maior quantidade de combustíveis, em relação aos outros materiais avaliados (Tabela 11). Por exemplo, a energia gerada por uma tonelada de pellets de Pinus equivale à energia gerada por 460 litros de diesel; 418,34 litros de óleo combustível; 512,16 litros de gasolina; 361,86 kg de GLP; 713,21 m³ de gás natural; 1,58 toneladas de cavacos de madeira de eucalipto; 827,50 litros de etanol hidratado; ou, 466,67 litros de biodiesel. A principal vantagem dos pellets de Pinus em relação às outras biomassas é o elevado poder calorífico, apesar da menor densidade a granel (Tabela 8). Em contrapartida, os pellets de palha de arroz substituem quantidades menores de combustíveis fósseis ou biocombustíveis, como os cavacos, devido ao seu baixo poder calorífico.

A utilização de fontes renováveis de energia, a exemplo dos pellets, ao invés de combustíveis fósseis implica em benefícios ambientais e econômicos. Há redução nas emissões atmosféricas de gases de efeito estufa, visto que os pellets são fonte de energia neutra em CO₂, além da menor emissão de SO_x e NO_x, causadores da chuva ácida e depleção da camada de ozônio (Oberberger et al., 2006). Além disso, a utilização de pellets pode desempenhar um papel importante nas economias nacionais, evitando a importação e dependência de muitos países em combustíveis fósseis, visto que há uma grande diversidade de fontes de biomassa que podem ser utilizadas, a exemplo das biomassa avaliadas no presente estudo.

Comparando-se a energia gerada por pellets e cavacos, observa-se que, em média, a energia gerada por 1 tonelada de pellets equivale à energia de 1,45 toneladas de cavaco de madeira. Esta diferença refere-se, principalmente, à umidade média dos cavacos, normalmente maior que dos pellets, que contribui para a diminuição do poder calorífico útil. Contudo, a maior vantagem dos pellets sobre os cavacos está relacionada à densidade a granel. Observa-se que, em termos de volume, 2,3 m³ de cavacos equivalem a 1m³ de pellets para produção de energia.

4. CONCLUSÕES

- Dentre as biomassa florestais, os pellets de madeira de Pinus destacaram-se em relação aos demais, devido ao maior poder calorífico útil e menor teor de cinzas. Dentre as biomassa agrícolas, o bagaço de cana-de-açúcar possui as propriedades mais favoráveis para a produção de pellets, enquanto a palha de arroz é a menos adequada.
- Apenas os pellets de bagaço de cana adequaram-se à todas as especificações da norma europeia de comercialização. Contudo, não pode-se afirmar que esta biomassa é a melhor dentre as avaliadas, devido ao fato dos padrões estabelecidos pela norma para pellets não-madeireiros ser menos exigente que a norma para pellets de madeira.
- Os pellets de Pinus possuem a maior equivalência energética em relação a outros combustíveis e os pellets de palha de arroz, a menor equivalência.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, A. B. R. A. F. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília, 148 p. 2013.

CARROLL, J. P.; FINNAN, J. Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws. **Biosystems Engineering**, v. 112, n. 2, p. 151-159, 2012.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 2, p. 183-188, 2001.

DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. **Energy, Exploration & Exploitation**, v. 20, n. 1, p. 105-111, 2002.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. **EN ISO 10304-1: Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulphate.** . Berlin: CEN, 2007. 15 p.

_____. **DIN EN 14775: Determination of ash content.** Berlin: CEN, 2009. 12 p.

_____. **DIN EN 14774-1: Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method.** Berlin: CEN, 2010a. 10 p.

_____. **DIN EN 14918: Determination of calorific value.** Berlin: CEN, 2010b. 63 p.

_____. **DIN EN 15103: Determination of bulk density.** Berlin: CEN, 2010c. 14 p.

_____. **DIN EN 15210-1: Solid biofuels – Determination of mechanical durability of pellets and briquettes – Part 1: Pellets.** Berlin: CEN, 2010d. 12 p.

_____. **DIN EN 14588: Terminology, definitions and descriptions.** Berlin: CEN, 2011a. 43 p.

_____. **DIN EN 14961-2: Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 2: Wood pellets for non-industrial use.** Berlin: CEN, 2011b. 15 p.

_____. **DIN EN 15104: Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods.** Berlin: CEN, 2011c. 15 p.

_____. **DIN EN 15289: Determination of total content of sulfur and chlorine** Berlin: CEN, 2011d. 19 p.

_____. **DIN EN 15296: Conversion of analytical results from one basis to another.** Berlin: CEN, 2011e. 15 p.

_____. **DIN EN 14961-6: Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 6: Non-woody pellets for non-industrial use.** Berlin: CEN, 2012a. 16 p.

_____. **DIN EN 16127: Determination of length and diameter of pellets.** Berlin: CEN, 2012b. 11 p.

FILBAKK, T.; JIRJIS, R.; NURMI, J.; HOIBO, O. The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3342-3349, 2011.

FLACH, B.; BENDZ, K.; KRAUTGARTNER, R.; LIEBERZ, S. **EU Biofuels Annual 2013**. USDA Foreign Agricultural Service, 34 p. 2013.

GARCIA, D. P. **Caracterização química, física e térmica de pellets de madeira produzidos no Brasil**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

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

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. e LUDWING, C. H. (Eds.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. 1 ed. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, 1986.

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

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

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1082-1090, 2010.

LARSSON, S. H.; THYREL, M.; GELADI, P.; LESTANDER, T. A. High quality biofuel pellet production from pre-compacted low density raw materials. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 7176-7182, 2008.

LEHTIKANGAS, P. Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 5, p. 351-360, 2001.

LIU, Z. G.; QUEK, A.; BALASUBRAMANIAN, R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. **Applied Energy**, v. 113, p. 1315-1322, 2014.

LIU, Z. J.; LIU, X. E.; FEI, B. H.; JIANG, Z. H.; CAI, Z. Y.; YU, Y. The properties of pellets from mixing bamboo and rice straw. **Renewable Energy**, v. 55, p. 1-5, 2013.

MAGALHÃES, M. A. **Produção e caracterização de pellets de capim-elefante (Pennisetum purpureum Schum)**. 2013. 35 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

MAHAPATRA, A.; HARRIS, D.; DURHAM, D.; LUCAS, S.; TERRILL, T.; KOUAKOU, B.; KANNAN, G. Effects of moisture change on the physical and thermal properties of sericea lespedeza pellets. **International Agricultural Engineering Journal**, v. 19, n. 3, p. 23-29, 2010.

- MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 7, p. 648-654, 2006.
- NIELSEN, N. P. K.; GARDNER, D. J.; POULSEN, T.; FELBY, C. Importance of Temperature, Moisture Content, and Species for the Conversion Process of Wood Residues into Fuel Pellets. **Wood and Fiber Science**, v. 41, n. 4, p. 414-425, 2009.
- NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALAO, J. P. S. Energy recovery from cork industrial waste: Production and characterisation of cork pellets. **Fuel**, v. 113, p. 24-30, 2013.
- OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, 2006.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. **The pellet handbook: The production and thermal utilisation of pellets**. London: Earthscan, 2010. 593 p.
- PALSAUSKAS, M.; PETKEVICIUS, S. A new approach to renewable energy: New mixed biomass pellets. **Journal of Food Agriculture & Environment**, v. 11, n. 2, p. 798-802, 2013.
- PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. **Bioresources**, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.
- PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; GUIMARÃES JUNIOR, M.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M. Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: characterization and comparison with fossil fuels. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1166-1185, 2013.
- QUEIROZ, S. C. S. **Efeito das características anatômicas e químicas na densidade básica da madeira e qualidade da polpa de clones híbridos de Eucalyptus grandis x urophylla**. 2002. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- SECRETARIA DE SANEAMENTO E ENERGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, S. S. E. **Balço Energético do Estado de São Paulo 2010: Ano Base 2009**. São Paulo, Brasil: 220 p. 2010.
- SERRANO, C.; MONEDERO, E.; LAPUERTA, M.; PORTERO, H. Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 699-706, 2011.
- SOUZA, M. M. **Propriedades de briquetes e pellets produzidos com resíduos sólidos urbanos**. 2014. 81 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- STATSOFT, I. N. C. **Statistica data analysis software system version 8.0**. Tulsa, USA 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, T. A. P. P. I. **T 257 cm-85: Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: TAPPI, 1985. 5 p.

_____. **T 204 cm-97: Solvent extractives of wood and pulp**. Atlanta: TAPPI, 1997. 4 p.

_____. **T 244 cm-99: Acid-insoluble ash in wood, pulp, paper, and paperboard**. Atlanta: TAPPI, 1999. 3 p.

THEERARATTANANOON, K.; XU, F.; WILSON, J.; BALLARD, R.; MCKINNEY, L.; STAGGENBORG, S.; VADLANI, P.; PEI, Z. J.; WANG, D. Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 325-332, 2011.

TUMULURU, J. S. Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover. **Biosystems Engineering**, v. 119, p. 44-57, 2014.

TUMULURU, J. S.; WRIGHT, C. T.; HESS, J. R.; KENNEY, K. L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 6, p. 683-707, 2011.

VAN LOO, S.; KOPPEJAN, J. **Handbook of Biomass Combustion and Co-firing**. London, UK: Earthscan, 2008. 442 p.

ZAMORANO, M.; POPOV, V.; RODRÍGUEZ, M. L.; GARCÍA-MARAVÉ, A. A comparative study of quality properties of pelletized agricultural and forestry lopping residues. **Renewable Energy**, v. 36, n. 11, p. 3133-3140, 2011.

ZUNIGA, A. D. G.; M., P. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; TELIS-ROMERO, J. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, p. 55-72, 2011.

ARTIGO II

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT NAS PROPRIEDADES DE PELLETS DE EUCALIPTO

RESUMO - Os pellets vêm se tornando uma importante fonte renovável de energia para utilização industrial e doméstica. O mercado consumidor está cada vez mais exigente quanto à qualidade do produto e esta pode ser melhorada por meio da utilização de diferentes aditivos, como por exemplo a lignina kraft. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos pellets de eucalipto produzidos com adição de diferentes percentagens de lignina kraft. A matéria-prima utilizada para produção de pellets foi madeira com casca de um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com aproximadamente 5 anos de idade, proveniente de plantio comercial, além de 10% de resíduos da colheita do eucalipto (ponteira, folhas e galhos). Excluindo-se a testemunha (0% de lignina), adicionou-se 1, 2, 3, e 5% de lignina kraft, em relação à massa seca da matéria-prima. Os pellets foram produzidos em uma prensa peletizadora laboratorial com matriz circular horizontal. Foram avaliadas as seguintes propriedades dos pellets: teor de umidade, poder calorífico superior e útil, densidade a granel e aparente, densidade energética, teor de cinzas, comprimento e diâmetro, dureza, durabilidade mecânica e teor de finos. A adição de lignina kraft em pellets de eucalipto contribuiu para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas, no que se diz respeito à densidade, durabilidade mecânica, geração de finos e dureza. A adição de lignina ocasionou a elevação dos teores de cinzas e da umidade dos pellets. Conclui-se que a adição de lignina para produção de pellets é viável, desde que sejam utilizadas ligninas com menores teores de cinzas e umidade.

Palavras-chave: aditivo; combustível sólido; resistência mecânica; cinzas.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os pellets vêm se tornando uma importante fonte renovável de energia para utilização industrial e doméstica. Além disso, observa-se que as exigências relacionadas à qualidade dos pellets para a geração de energia são maiores, o que tornam importantes os estudos relacionados à otimização do processo de produção e homogeneização da matéria-prima. A qualidade dos pellets é determinada por alguns índices de qualidade, como a umidade, poder calorífico, densidade a granel, teor de cinzas, durabilidade mecânica e teor de finos (Deutsches Institut Für Normung, 2011).

Em relação à matéria-prima, a constituição química, granulometria e umidade são os principais fatores que afetam a qualidade dos pellets (Carroll; Finnan, 2012; Zafari; Kianmehr, 2012). Sabe-se que a madeira é a matéria-prima mais utilizada para a produção de pellets devido, principalmente, à baixa geração de cinzas e menor corrosão em equipamentos de combustão quando comparadas a biomassas agrícolas (Stelte et al., 2012). Os pellets de madeira são produzidos, geralmente, a partir de resíduos da indústria madeireira, como serragem, maravalhas, aparas, cavacos e resíduos de colheita (Oberberger; Thek, 2010).

O processo de produção de pellets compreende a secagem e moagem da matéria-prima, sua peletização, seguida de resfriamento e peneiramento. Durante a peletização, a matéria-prima é pressionada por roletes, através de canais de compressão cilíndricos e é convertida em um material aglomerado devido ao amolecimento térmico da lignina que promove a aglutinação das partículas (Stelte et al., 2012). Em relação ao processo, pode-se citar como variáveis que interferem na qualidade dos pellets, a utilização ou não de vaporização e pré-aquecimento das partículas e os fatores relacionados à peletizadora, como pressão, velocidade dos roletes, dimensões dos canais de compressão, distância entre os roletes e a matriz de compressão (Lai et al., 2013; Lee et al., 2013; Tumuluru, 2014). Vale ressaltar que o atrito entre a matéria-prima, os roletes e a matriz irão determinar a temperatura a ser alcançada durante a peletização.

Pode-se, também, melhorar a qualidade dos pellets por meio da utilização de aditivos com propriedades adesivas à matéria-prima (Kuokkanen et al., 2011; Berghel et al., 2013; Tarasov et al., 2013; Ahn et al., 2014). Os principais aditivos em pellets são amido, farinha de milho ou batata, além de alguns óleos vegetais (Oberberger; Thek, 2010). Segundo Tarasov et al. (2013), as propriedades físicas, mecânicas e energéticas dos pellets podem ser influenciadas pelos aditivos.

A utilização de lignina kraft como aditivo à matéria-prima para produção de pellets é promissora. Isto porque a lignina é uma macromolécula que faz parte da constituição química da madeira e atua na adesão das partículas para a formação dos pellets. Contudo, há poucos trabalhos relacionados ao tema (Stevens; Gardner, 2010; Berghel et al., 2013). A lignina kraft é obtida do licor negro de fábricas de polpa celulósica pelo processo Kraft, visto que a separação e purificação podem ser feitas por diversos processos industriais. As propriedades da lignina kraft são específicas do processo de extração e irão afetar positiva ou negativamente as propriedades dos pellets (Berghel et al., 2013).

No Brasil destacam-se os plantios de eucalipto, cuja madeira e resíduos da colheita e da transformação primária são potenciais matérias-primas para produção de pellets. Contudo, são escassos os trabalhos que avaliam a qualidade de pellets de eucalipto para a geração de energia, como por exemplo o estudo desenvolvido por Pirraglia et al. (2012) e não há trabalhos sobre pellets de eucalipto provenientes de plantios brasileiros. Além disso, no Brasil, destaca-se a produção de polpa celulósica pelo processo Kraft, onde fábricas otimizadas produzem excedente de energia que é obtida por meio da queima do licor negro. Para aproveitamento do licor negro, além de geração de energia elétrica e vapor, uma das alternativas a serem adotadas é a extração da lignina kraft e sua utilização como aditivo para pellets, dentre outros usos, aplicando-se, portanto, o conceito de biorrefinaria na indústria florestal.

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos pellets de eucalipto produzidos com adição de diferentes percentagens de lignina kraft.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

A matéria-prima utilizada para produção de pellets (Tabela 1) foi madeira com casca de um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com aproximadamente 5 anos de idade, proveniente de plantio comercial de uma empresa florestal, localizado em Nova Era, Minas Gerais. A percentagem de casca era de aproximadamente 10% e o incremento médio anual (com casca) igual a $54,95 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$.

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio, cuja madeira com casca foi transformada em cavacos. Posteriormente, os cavacos foram processados em moinho

martelo e classificados em peneira com malha de dois milímetros. Adicionou-se 10% de resíduos da colheita do eucalipto (ponteira, folhas e galhos), em relação à massa seca de madeira com casca, previamente triturados em moinho martelo e classificados em peneira com malha de dois milímetros. Após a homogeneização do material, efetuou-se secagem em estufa com circulação de ar, a 75 °C. Na Tabela 1 encontra-se a caracterização da matéria-prima utilizada para produção dos pellets.

Tabela 1 – Propriedades da matéria-prima proveniente de eucalipto e da lignina kraft

Propriedade	Unidade	Eucalipto	Lignina kraft
Umidade (base úmida)	%	11,79	14,53
Poder calorífico superior	MJ.kg ⁻¹	19,58	21,67
Densidade a granel	kg.m ⁻³	181,7	616,5
Cinzas	%	1,50	16,32
Lignina total	%	30,80	76,40
Extrativos totais	%	8,31	ND

ND: Não determinado.

A lignina kraft (Tabela 1) foi utilizada como aditivo para a produção de pellets. Excluindo-se a testemunha (0% de lignina), adicionou-se 1, 2, 3, e 5% de lignina kraft, em relação à massa seca da matéria-prima. A lignina kraft, extraída do licor negro pelo processo LignoBoost e é uma amostra comercial adquirida no mercado brasileiro. Este processo, de acordo com Berghel et al. (2013), baseia-se na precipitação da lignina pela redução gradual do pH do licor negro, seguida de filtração, lavagem e desidratação.

2.2. Produção dos Pellets

Os pellets foram produzidos em uma prensa peletizadora laboratorial com matriz circular horizontal da marca AmandusKahl, modelo 14-175 com capacidade para produção de 50 kg.h⁻¹. As dimensões dos canais de compressão da matriz consistiam em diâmetro interno de 6,0mm e o comprimento de 20,0 mm.

Produziram-se aproximadamente 1,5 kg de pellets por lote, sendo 3 lotes por biomassa tratamento (proporção de lignina kraft adicionada). Para alimentação da peletizadora, utilizou-se um sistema composto por um motor elétrico, um controlador de

velocidade e uma rosca sem fim. A temperatura de peletização variou de 95 a 100 °C e a velocidade de rotação dos roletes foi de 1500 rpm.

2.3. Propriedades dos Pellets

O teor de umidade em base úmida dos pellets, após acondicionados por sete dias, foi determinada de acordo com a metodologia descrita na norma DIN EN 14774-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010a), em estufa a $105\pm 2^\circ\text{C}$.

Para determinação do PCS e percentagem de cinzas, as amostras foram transformadas em serragem, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 cm-85 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1985). Para PCS e percentagem de cinzas, foi utilizada a fração serragem que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh.

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido de acordo com a norma da DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b). Para tal, utilizou-se uma bomba calorimétrica adiabática marca IKA® modelo 300. A estimativa do poder calorífico útil (PCU) foi realizada conforme o Anexo E da norma DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b).

A porcentagem de cinzas foi determinada de acordo com a norma DIN EN 14775 (Deutsches Institut Für Normung, 2009).

A determinação da densidade aparente de um pellet foi obtida pelo método pelo método hidrostático, por meio da imersão em mercúrio. Foram avaliados dez pellets por lote.

A determinação da densidade a granel dos pellets foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15103 (Deutsches Institut Für Normung, 2010c).

A densidade energética, em $\text{GJ}\cdot\text{m}^{-3}$, foi obtida pela multiplicação do poder calorífico útil pela densidade a granel do material, conforme sugerido por Obernberger e Thek (2010).

A durabilidade mecânica e a porcentagem de finos (partículas menores que 3,15 mm) foram determinadas utilizando-se o equipamento Ligno-Tester, Holmen®, de acordo com a norma DIN EN 15210-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010d) e instruções do equipamento. As amostras de pellets são ventiladas por meio de um jato de ar que simula a destruição natural dos pellets durante o transporte e manuseio, em uma câmara com formato de pirâmide quadrangular invertida. Para a determinação da

porcentagem de finos, o fluxo de ar tinha pressão de 30mbar e duração de 30 segundos e utilizou-se uma amostra de 0,300 kg de pellets. Posteriormente, as amostras sem finos foram submetidas a outro fluxo de ar controlado (70 mbar) durante 60 segundos para determinação da durabilidade mecânica, utilizando-se 0,100 kg de pellets.

A dureza, em kg, foi determinada pelo ensaio de compressão diametral do pellet em um durômetro manual com escala de 0 a 100 kg, da marca Amandus Kahl. Um pellet, por vez, foi inserido no durômetro e foi aplicada carga crescente, até fratura da amostra. Então, fez-se a leitura da carga máxima, em kg, que um pellet pode suportar antes de rachar. Foi avaliada a dureza de trinta pellets por lote.

O diâmetro (mm) e comprimento (mm) dos pellets foram obtidos conforme a norma DIN EN 16127 (Deutsches Institut Für Normung, 2012), com medição realizada em paquímetro digital.

2.4. Classificação dos Pellets de acordo com Normas de Qualidade

Os pellets de eucalipto foram classificados como pellets de madeira, cujas especificações de qualidade estão na norma DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) (Tabela 2). Esta norma refere-se à da qualidade de pellets de madeira para uso não industrial. A classe A2 foi utilizada para fins de comparação da qualidade dos pellets produzidos neste trabalho, devido à matéria-prima ser madeira, além de casca e resíduos da colheita.

Tabela 2 – Especificações para pellets de madeira

Propriedade	Unidade	Classe: A2*
Diâmetro	mm	6 ± 1
Comprimento	mm	$3,15 \leq \text{Comprimento} \leq 40$
Umidade base úmida	%	≤ 10
Teor de cinzas	%	$\leq 1,5$
Durabilidade mecânica	%	$\geq 97,5$
Finos	%	$\leq 1,0$
Poder Calorífico Útil - PCU	MJ.kg^{-1}	$16,3 \leq \text{PCU} \leq 19$
Densidade a granel	kg.m^{-3}	≥ 600

*Origem da matéria-prima: Árvores inteiras sem raízes, madeira de tronco, resíduos de colheita, casca, madeira sem tratamento químico. Fonte: Adaptado de DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011).

2.5. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (Tabela 3) e três repetições (lotes de pellets), totalizando 15 unidades amostrais.

Tabela 3 – Percentagens de biomassa de eucalipto e lignina kraft utilizadas

Tratamento	Eucalipto (%)	Lignina kraft (%)
I	100	0
II	99	1
III	98	2
IV	97	3
V	95	5

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (Statsoft, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se que o teor de umidade dos pellets (Tabela 4) foi menor do que da matéria-prima (Tabela 1). Tal fato ocorreu porque parte da água contida no material é liberada, na forma de vapor de água, devido à alta temperatura alcançada durante a peletização, entre 95 e 100°C, resultante do atrito entre a matéria-prima, os rolos e a matriz.

Observa-se que quanto maior a percentagem de lignina kraft adicionada, maior foi o teor de umidade dos pellets, devido, provavelmente, ao maior teor de umidade da lignina em relação à matéria-prima. As partículas de eucalipto tinham o teor médio de umidade_{bu} de 11,79% e a lignina kraft, 14,53%.

A variação do teor de umidade dos pellets, considerando-se os produzidos com 0 e 5% de lignina kraft foi, em média, igual a 16,7% (Tabela 4). Berghel et al. (2013) ao avaliarem a qualidade de pellets madeira de abeto (*Picea abies*) com adição de lignina kraft seca (teor de umidade_{bu} menor que 10%) e lignina kraft úmida (teor de umidade_{bu}

entre 30 e 40%) observaram que os pellets com maior teor de umidade eram aqueles com adição de lignina úmida. No presente estudo, o aumento da umidade com o aumento do teor de lignina indica, provavelmente, a contaminação deste aditivo com carboidratos, que são hidrofílicos. Vale ressaltar que todos os tratamentos tiveram umidade inferior a 10%, teor máximo estabelecido pela norma DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011).

Tabela 4 - Valores médios de umidade base úmida, poder calorífico útil e teor de cinzas dos pellets em função do teor de lignina kraft

Lignina kraft (%)	Umidade _{bu} (%)	PCU (MJ.kg ⁻¹)	Cinzas (%)
0	7,05 d ^(0,03)	16,92 a ^(0,01)	1,41 e ^(0,01)
1	7,66 c ^(0,13)	16,91 ab ^(0,03)	1,55* d ^(0,02)
2	7,97 b ^(0,08)	16,86 bc ^(0,02)	1,67* c ^(0,03)
3	8,07 b ^(0,05)	16,80 c ^(0,01)	1,76* b ^(0,04)
5	8,42 a ^(0,07)	16,65 d ^(0,01)	1,98* a ^(0,01)

Umidade_{bu} = Umidade, em base úmida. * Valores superiores ao permitido pela norma DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011). Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

O poder calorífico superior (PCS) dos pellets foi semelhante para todos os tratamentos, $19,76 \text{ MJ.kg}^{-1} \pm 0,09$, não havendo efeito da adição de lignina kraft no PCS dos pellets (Tabela 4). Segundo Demirbas (2002), maiores teores de lignina contribuem com aumento do poder calorífico superior do combustível porque o PCS da lignina é maior que dos outros componentes primários da madeira. Stevens e Gardner (2010) verificaram que a adição de lignina em pó aumentava o poder calorífico dos pellets. Berghel et al. (2013) ao utilizarem lignina kraft com baixo teor de cinzas (0,2 a 1,4%) como aditivo em pellets encontraram PCS da lignina variando de 25 a 27 MJ.kg^{-1} . Porém, a lignina kraft utilizada neste estudo tinha um alto teor de cinzas (16,32%), o qual relaciona-se negativamente com o PCS (Jenkins et al., 1998). Foi observado valor de PCS da lignina kraft próximo ao da matéria-prima proveniente do eucalipto, 19,58 e 21,67 MJ.kg^{-1} , respectivamente. Portanto, o PCS da lignina não foi suficientemente elevado para contribuir para o aumento do PCS dos pellets, visto que a percentagem máxima de lignina adicionada foi 5%.

Apesar da diferença significativa entre os valores de PCU, numericamente esta diferença não é acentuada. Observa-se uma diminuição de 1,6% no PCU, quando compara-se os pellets com adição de 5% de lignina com o tratamento sem adição

(Tabela 4). Os pellets de todos os tratamentos apresentaram valores médios de PCU dentro do intervalo proposto pela norma considerada neste estudo, 16,3 a 19 MJ.kg⁻¹.

Quanto maior a percentagem de lignina kraft adicionada à matéria-prima, maior o teor de cinzas dos pellets (Tabela 4). Isto deve-se à alta concentração de inorgânicos presentes na lignina kraft utilizada neste estudo, 16,32%, visto que a matéria-prima tinha um teor de cinzas igual a 1,50% e não havia nenhuma fonte de contaminação durante a preparação da matéria-prima a ser peletizada. A adição de lignina pode aumentar ou diminuir a qualidade dos pellets (Berghel et al., 2013), o que depende, principalmente, do método utilizado para extraí-la e purificá-la.

Apenas o teor de cinzas dos pellets com 0 e 1% de lignina kraft atenderam à especificação da norma cujo teor máximo de cinza permitido é 1,5%, para a classe A2. Teores de cinza elevados são indesejáveis para pellets por inúmeros fatores, dentre eles, a relação inversamente proporcional ao PCS, além de ser o resíduo da combustão e dependendo da constituição química das cinzas, pode-se formar incrustações nos equipamentos de combustão (Oberberger; Thek, 2010).

A adição de lignina kraft promoveu o aumento da densidade aparente, densidade a granel e densidade energética dos pellets (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores médios de densidade aparente, densidade a granel e densidade energética dos pellets em função do teor de lignina kraft

Lignina kraft (%)	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Densidade a granel (kg.m ⁻³)	Densidade Energética (GJ.m ⁻³)
0	1096,2 b ^(15,35)	601,5 e ^(0,16)	10,18 d ^(0,01)
1	1117,9 ab ^(14,15)	605,3 d ^(1,17)	10,23 c ^(0,03)
2	1118,3 ab ^(10,91)	610,5 c ^(0,57)	10,29 b ^(0,02)
3	1137,3 ab ^(17,85)	627,3 b ^(0,32)	10,52 a ^(0,01)
5	1163,4 a ^(16,50)	631,5 a ^(0,21)	10,54 a ^(0,01)

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

Devido à relação entre as densidades aparente e a granel (Tarasov et al., 2013), esta última também foi influenciada positivamente pela adição de lignina kraft (Tabela 5). Tal fato é devido à densidade a granel ser determinada pela massa de pellets contida em um recipiente com volume fixo. Portanto, quanto maior foi a densidade aparente dos pellets, menor o volume que uma massa de pellets irá ocupar.

Durante a peletização, as partículas rearranjam-se de modo a preencher o canal de compressão e o ar localizado entre elas é removido. Adicionalmente, nas partículas

que estão próximas, há ligações fracas por meio de forças de van der Waals e forças eletrostáticas, que promovem sua união (Stelte et al., 2012). Devido às altas temperaturas alcançadas durante a peletização, em torno de 100°C, a lignina é plasticizada e funciona como agente de ligação entre as partículas (Mani et al., 2006; Kaliyan; Morey, 2010; Carroll; Finnan, 2012). Segundo Narra et al. (2010), a lignina forma uma fina camada sobre as partículas, o que contribui para melhorar a ligação entre elas. Isto porque há interdifusão molecular e entrelaçamento entre cadeias adjacentes, fenômeno descrito como “ponte sólida” por Kaliyan e Morey (2010), ou seja, há formação de uma rede de macromoléculas que se fundem e posteriormente, solidificam-se (Stelte et al., 2012).

Portanto, quanto maior a percentagem de lignina kraft adicionada, mais efetivas foram as ligações entre as partículas, melhorando a densificação do material o que acarretou em maior densidade aparente dos pellets (Tabela 5). Contudo, a densidade aparente dos pellets somente pode atingir um valor máximo que corresponde à densidade da parede celular (Stelte et al., 2011a), cerca de 1500kg.m⁻³. Apesar de não ser normatizada, Tarasov et al. (2013) recomendaram densidade aparente dos pellets entre 1000 e 1400 kg.m⁻³. Verificou-se que as densidades dos pellets avaliados estão dentro do limite sugerido.

De acordo com a norma de classificação, a densidade a granel dos pellets deve ser maior que 600 kg.m⁻³. Os valores médios de densidade a granel de todos os tratamentos, com ou sem adição de lignina kraft, se enquadraram à especificação. Considerando-se o ponto de vista econômico, o aumento da densidade a granel reduz significativamente os custos de armazenamento e transporte, e também aumenta a densidade energética (Narra et al., 2010). Neste aspecto, maiores teores de lignina kraft deveriam ser adicionados à matéria-prima para produção de pellets.

A densidade energética (Tabela 5) depende do PCU e da densidade a granel dos pellets. O PCU diminuiu 1,6%, porém a densidade a granel aumentou cerca de 5,0%, considerando-se a adição de 0 e 5% de lignina kraft. Tal fato ocasionou o aumento da significativo da densidade energética dos pellets até a adição de 3% de lignina kraft. Pellets com maior densidade energética são desejáveis porque liberam, durante a sua queima, maior quantidade de energia por unidade volumétrica, ou seja, a quantidade de energia transportada ou armazenada em um mesmo volume é aumentada quando tem-se pellets com maiores densidades energéticas. Contudo, a densidade energética teve um incremento energético baixo, igual a 0,35 GJ.m⁻³, o que corresponde a um aumento de

3,4% da densidade energética dos pellets com adição de 5% de lignina kraft quando comparados aos pellets sem adição de lignina.

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de durabilidade mecânica, finos e dureza dos pellets com adição de lignina kraft.

Tabela 6 - Valores médios de durabilidade mecânica, percentagem de finos e dureza em função do teor de lignina kraft presente em pellets de eucalipto

Lignina kraft (%)	Durabilidade mecânica (%)	Percentagem de finos (%)	Dureza (kg)
0	93,98* d	0,53 a	33,67 d
1	97,21* c	0,15 b	37,33 cd
2	98,52 b	0,12 bc	41,00 bc
3	99,00 ab	0,12 bc	43,67 b
5	99,18 a	0,10 c	54,33 a

*Valores em não-conformidade com a norma DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011). Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

Os resultados demonstraram que a adição de 1% de lignina foi suficiente para acrescer o valor médio de durabilidade mecânica dos pellets em 3,4%. Já a adição de 5% de lignina promoveu aumento dessa propriedade em 5,5% (Tabela 6). A alta durabilidade mecânica é necessária para que os pellets mantenham sua forma durante o transporte e armazenamento. Isto porque quanto maior a durabilidade mecânica, menor é presença de finos, sendo que grandes quantidades de finos podem causar problemas durante a estocagem e o processo de combustão, além de perigos relacionados com a saúde de operários e riscos de explosão (Filbakk et al., 2011).

A resistência mecânica dos pellets aumentou com a adição de lignina kraft devido à elevação da durabilidade mecânica e a dureza e ao decréscimo da percentagem de geração de finos (Tabela 6). Salienta-se que os mecanismos de ligação entre as partículas em pellets de madeira, são devido, principalmente à lignina, componente químico da madeira que atua como um agente de ligação entre as partículas durante a peletização (Kaliyan; Morey, 2009). Com o aumento da temperatura, a energia das moléculas de lignina aumenta, ligações intermoleculares são enfraquecidas e ocorrem rotações em torno das ligações covalentes, o que torna a lignina flexível, passando do estado vítreo para plástico (Kaliyan; Morey, 2010; Stelte et al., 2011b). A temperatura em que este fenômeno ocorre denomina-se temperatura de transição vítrea e depende da composição da lignina e da presença de um agente plasticizante, como a água, e varia de

50 a 100 °C (Stelte et al., 2011b). A umidade da matéria-prima, as temperaturas elevadas e a pressão no processo de compactação contribuem para o aumento a fluidez da lignina, elevando a área de contato e a possibilidade de interpenetração de moléculas de lignina entre duas partículas (Stelte et al., 2012). Portanto, pressionando-se a madeira acima da temperatura de transição vítrea, as propriedades mecânicas dos pellets são melhoradas. Assim como a lignina presente na madeira (in natura), a lignina kraft também contribuiu para melhorar a aglutinação das partículas que compõe os pellets.

De acordo com a norma de classificação de pellets DIN EN 14961-2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011), a durabilidade mecânica dos pellets, que simula a resistência dos pellets à impactos mecânicos durante o armazenamento e transporte, deve ser maior ou igual a 97,5%. Os pellets produzidos sem adição de lignina kraft não apresentaram conformidade com a norma, com valor médio de 94% para a referida propriedade. Observou-se que a adição de 2% de lignina kraft foi suficiente para aumentar a durabilidade mecânica dos pellets e atender às especificações da norma. Portanto, quando objetiva-se diminuir problemas relacionados à desintegração de pellets, a adição de lignina kraft mostrou-se apropriada (Berghel et al., 2013). Estes autores também encontraram relação entre a adição de lignina kraft e o aumento da durabilidade mecânica dos pellets.

A percentagem de finos, independente do tratamento, ficou abaixo do máximo permitido pela norma alemã que estipula valores inferiores a 1% (Tabela 6). Contudo, observou-se que a adição de lignina kraft proporcionou a diminuição da percentagem de finos gerada. Estes resultados indicam que a adição de lignina kraft proporcionou maior resistência e maior ligação entre as partículas, favorecendo dessa forma as atividades de manuseio, transporte e armazenamento.

Em relação à dureza (Tabela 6), observa-se um aumento com o acréscimo da percentagem de lignina kraft adicionada. De acordo com Zamorano et al. (2011) a resistência à compressão dos pellets está relacionada com as forças de adesão entre as partículas. Então, provavelmente, quanto maior a quantidade de lignina kraft, mais pontos de contato entre as partículas que compõe os pellets, maior a adesão e portanto, maior a dureza.

A adição de lignina kraft não teve nenhum efeito nas dimensões dos pellets. Os valores médios, seguidos pelos desvios padrões, de diâmetro e comprimento dos pellets foram $6,11 \pm 0,06$ e $20,14 \pm 0,86$, respectivamente. Tal fato é devido às dimensões dos pellets serem pré-determinadas. O diâmetro dos pellets é determinado pelo diâmetro dos canais de compressão da matriz peletizadora e o comprimento, por facas que situam-se

abaixo da matriz, de modo que o comprimento não ultrapassa um máximo definido pela altura das facas. De acordo com Narra et al. (2010) as dimensões e forma dos pellets devem ser homogêneas para o melhor funcionamento de fornalhas de pequena escala e equipamentos automáticos de aquecimento. O diâmetro e o comprimento dos pellets estão de acordo com as exigências da norma.

4. CONCLUSÕES

- A adição de lignina kraft em pellets de eucalipto contribui para melhorar as propriedades físicas e mecânicas, no que se diz respeito à densidade, durabilidade mecânica, geração de finos e dureza.
- A classificação de acordo com os padrões da norma adotada neste estudo não foi satisfatória, porque a adição de 1% de lignina não foi suficiente para elevar a durabilidade mecânica ao mínimo exigido e a adição de 2% ou mais elevaram o teor de cinzas acima do máximo permitido.
- A adição de lignina kraft para produção de pellets é viável, desde que sejam utilizadas ligninas mais puras, com menores teores de cinzas e umidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, B. J.; CHANG, H. S.; LEE, S. M.; CHOI, D. H.; CHO, S. T.; HAN, G. S.; YANG, I. Effect of binders on the durability of wood pellets fabricated from *Larix kaemferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. **Renewable Energy**, v. 62, p. 18-23, 2014.

BERGHEL, J.; FRODESON, S.; GRANSTROM, K.; RENSTROM, R.; STAHL, M.; NORDGREN, D.; TOMANI, P. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 64-69, 2013.

CARROLL, J. P.; FINNAN, J. Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws. **Biosystems Engineering**, v. 112, n. 2, p. 151-159, 2012.

DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. **Energy, Exploration & Exploitation**, v. 20, n. 1, p. 105-111, 2002.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. **DIN EN 14775: Determination of ash content**. Berlim: CEN, 2009. 12 p.

_____. **DIN EN 14774-1: Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method**. Berlim: CEN, 2010a. 10 p.

- _____. **DIN EN 14918: Determination of calorific value.** Belim: CEN, 2010b. 63 p.
- _____. **DIN EN 15103: Determination of bulk density.** Berlim: CEN, 2010c. 14 p.
- _____. **DIN EN 15210-1: Solid biofuels – Determination of mechanical durability of pellets and briquettes – Part 1: Pellets.** Berlim: CEN, 2010d. 12 p.
- _____. **DIN EN 14961-2: Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 2: Wood pellets for non-industrial use.** Berlim: CEN, 2011. 15 p.
- _____. **DIN EN 16127: Determination of length and diameter of pellets.** Berlim: CEN, 2012. 11 p.
- FILBAKK, T.; JIRJIS, R.; NURMI, J.; HOIBO, O. The effect of bark content on quality parameters of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) pellets. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3342-3349, 2011.
- JENKINS, B.; BAXTER, L.; MILES JR, T.; MILES, T. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1, p. 17-46, 1998.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337-359, 2009.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1082-1090, 2010.
- KUOKKANEN, M. J.; VILPPO, T.; KUOKKANEN, T.; STOOR, T.; NIINIMÄKI, J. Additives in wood pellet production—a pilot-scale study of binding agent usage. **Bioresources**, v. 6, n. 4, p. 4331-4355, 2011.
- LAI, Z. Y.; CHUA, H. B.; GOH, S. M. Influence of process parameters on the strength of oil palm kernel shell pellets. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1448-1456, 2013.
- LEE, S. M.; AHN, B. J.; CHOI, D. H.; HAN, G. S.; JEONG, H. S.; AHN, S. H.; YANG, I. Effects of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. **Biomass & Bioenergy**, v. 48, p. 1-9, 2013.
- MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 7, p. 648-654, 2006.
- NARRA, S.; TAO, Y.; GLASER, C.; GUSOVIUS, H. J.; AY, P. Increasing the Calorific Value of Rye Straw Pellets with Biogenous and Fossil Fuel Additives. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5228-5234, 2010.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. **The pellet handbook: The production and thermal utilisation of pellets.** London: Earthscan, 2010. 593 p.

PIRRAGLIA, A.; GONZALES, R.; SALONI, D.; WRIGHT, J.; DENIG, J. Fuel properties and suitability of *Eucalyptus benthamii* and *Eucalyptus macarthurii* for torrefied wood and pellets. **Bioresources**, v. 7, n. 1, p. 217-235, 2012.

STATSOFT, I. N. C. **Statistica data analysis software system version 8.0**. Tulsa, USA 2007.

STELTE, W.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; BARSBERG, S.; AHRENFELDT, J.; HENRIKSEN, U. B. Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3285-3290, 2011a.

STELTE, W.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; BARSBERG, S.; AHRENFELDT, J.; HENRIKSEN, U. B. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 910-918, 2011b.

STELTE, W.; SANADI, A. R.; SHANG, L.; HOLM, J. K.; AHRENFELDT, J.; HENRIKSEN, U. B. Recent developments in biomass pelletization - a review. **Bioresources**, v. 7, n. 3, p. 4451-4490, 2012.

STEVENS, J.; GARDNER, D. J. Enhancing the Fuel Value of Wood Pellets with the Addition of Lignin. **Wood and Fiber Science**, v. 42, n. 4, p. 439-443, 2010.

TARASOV, D.; SHAHI, C.; LEITCH, M. Effect of Additives on Wood Pellet Physical and Thermal Characteristics: A Review. **ISRN Forestry**, v. 2013, p. 6, 2013.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, T. A. P. P. **I. T 257 cm-85: Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: TAPPI, 1985. 5 p.

TUMULURU, J. S. Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover. **Biosystems Engineering**, v. 119, p. 44-57, 2014.

ZAFARI, A.; KIANMEHR, M. H. Effect of Raw Material Properties and Die Geometry on the Density of Biomass Pellets from Composted Municipal Solid Waste. **Bioresources**, v. 7, n. 4, p. 4704-4714, 2012.

ZAMORANO, M.; POPOV, V.; RODRÍGUEZ, M. L.; GARCÍA-MARAVÉ, A. A comparative study of quality properties of pelletized agricultural and forestry logging residues. **Renewable Energy**, v. 36, n. 11, p. 3133-3140, 2011.

ARTIGO III

PROPRIEDADES DE PELLETS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR TORRIFICADOS

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da temperatura de torrefação em pellets de bagaço de cana-de-açúcar. As temperaturas utilizadas na torrefação dos pellets foram de 180, 210, 240, 270 e 290°C, por 15 minutos, em atmosfera com quantidade limitada de oxigênio. Avaliaram-se a perda de massa e o rendimento energético da torrefação, propriedades físicas dos pellets (umidade após armazenamento, umidade de equilíbrio higroscópico, densidade aparente, densidade a granel), propriedades mecânicas (durabilidade mecânica, teor de finos e dureza), propriedades químicas (composição elementar e teor de cinzas), poder calorífico superior e útil e densidade energética. Neste estudo, com torrefação a 270°C, obteve-se rendimentos em massa e energia próximos a 77% e 90%, respectivamente. Comparando-se a testemunha e os pellets torreficados a 290°C, quando expostos nas umidades relativas do ar de 90%, houve uma redução na umidade de equilíbrio higroscópico igual a 37,4%, ou seja, de 10,8% para 6,8%. A densidade aparente e a granel diminuíram com o aumento da temperatura de torrefação, o que é uma desvantagem já que a densidade relaciona-se com os custos de armazenamento e o transporte. A torrefação resultou em pellets com menor durabilidade mecânica, menor dureza e maior percentagem de finos. Apesar da diferença significativa entre os resultados, observa-se que a durabilidade mecânica diminuiu de 99,4% para 96,3%, da testemunha para os pellets torreficados em 290°C, enquanto a percentagem de finos ficou abaixo de 0,10%, valores que atendem às normas de comercialização. Devido à perda de oxigênio e hidrogênio, o teor de carbono dos pellets torreficados apresentou um aumento significativo partir da temperatura de torrefação de 240 °C, além do aumento do poder calorífico superior. Os pellets torreficados nas temperaturas de 180, 210 e 270°C apresentaram os maiores valores médios de densidades energéticas, em média, 12,6% maior que a testemunha. Conclui-se que dentre as temperaturas de torrefação avaliadas neste estudo, os pellets torreficados em 270°C foram os que apresentaram o melhor potencial.

Palavras-chave: torrefação; higroscopicidade; poder calorífico.

1. INTRODUÇÃO

A utilização da biomassa vegetal como fonte de energia renovável é promissora nos cenários atual e futuro (Flach et al., 2013) por ser abundante, barata e apresentar vantagens ambientais, tais como a fixação de carbono durante o crescimento vegetal. A peletização reduz os custos de manipulação e transporte da biomassa e a transforma em um combustível sólido de forma e tamanhos padronizados, que pode ser utilizado em caldeiras industriais e residenciais automáticas para geração de calor e energia elétrica (Stelte et al., 2011). Contudo, algumas propriedades de biomassa são inconvenientes, como o elevado teor de oxigênio, baixo poder calorífico superior e natureza hidrofílica (Stelt et al., 2011). Mesmo após a peletização estas características são mantidas, já que não há alterações nas propriedades químicas da biomassa.

A torrefação é uma técnica que pode melhorar as propriedades da biomassa. A torrefação é um tratamento térmico, em temperaturas que normalmente variam de 200 a 300 °C, em ambientes com concentrações mínimas ou até mesmo com ausência de oxigênio (Stelt et al., 2011), sendo que maiores temperaturas de torrefação resultam em maiores perdas de massa e menores rendimentos energéticos. Durante a torrefação, a biomassa perde água e parte de seu conteúdo volátil e torna-se mais escura, hidrofóbica, com menor teor de oxigênio e maior poder calorífico superior, quando comparada à biomassa não torrificada (Li et al., 2012; Larsson et al., 2013; Peng et al., 2013a).

No caso dos pellets torrificados, há duas técnicas para obtê-los: a torrefação seguida pela peletização ou a peletização seguida pela torrefação, sendo que a primeira é mais comum. Estudos anteriores mostraram que a peletização das partículas torrificadas requer um maior consumo de energia quando comparada à peletização de partículas in natura (Stelte et al., 2011; Li et al., 2012; Wang et al., 2013). Vários trabalhos também indicaram que a torrefação das partículas afeta negativamente as propriedades mecânicas dos pellets, o que pode resultar em problemas durante o transporte e o manuseio (Stelte et al., 2011; Peng et al., 2013a; Stelte et al., 2013). No entanto, há carência de estudos sobre as propriedades de pellets torrificados pela segunda técnica, a peletização seguida por torrefação (Shang et al., 2012b; Peng et al., 2015).

Diante do exposto, este trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito da temperatura de torrefação nas propriedades de pellets de bagaço de cana-de-açúcar.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Os pellets de bagaço de cana-de-açúcar foram doados pela empresa Eco X Pellets, localizada em Bandeirantes, PR. Os pellets foram produzidos em peletizadora de matriz vertical, cujas dimensões médias eram de 10,0 mm de diâmetro e comprimento de 50,0 mm. A temperatura de peletização foi próxima de 100°C e a umidade em base úmida da matéria-prima foi de 8 a 12%. A composição química dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar era de 21,01% de lignina, 16,33% de extrativos e 6,5% de cinzas.

2.2. Torrefação dos Pellets

Os pellets foram secos até a umidade de 0%, em estufa com circulação de ar e temperatura de 105±2°C. A torrefação dos pellets foi feita em uma mufla de marca Linn Elektro Therm. Cerca de 0,500 kg de pellets, por vez, foi colocada em uma bandeja metálica e esta foi disposta em uma caixa de aço inoxidável instalada dentro da mufla, com a finalidade de evitar a entrada de oxigênio.

As temperaturas (tratamentos) utilizadas na torrefação dos pellets foram de 180, 210, 240, 270 e 290°C, com três repetições para cada tratamento. A temperatura foi controlada por meio de termopares tipo k inseridos no recipiente de aço inoxidável, conectado a um datalogger. O tempo de torrefação foi de 15 minutos, medidos após atingir a temperatura de torrefação e a taxa de aquecimento foi igual a 6 °C.min⁻¹. Este tempo foi determinado em testes pré-elimin角度res.

A perda de massa de cada tratamento foi obtida dividindo-se a diferença entre a massa final (pellets torreficados) e massa inicial seca (pellets “in natura”) pela massa inicial de pellets, multiplicado por 100. O rendimento em energia de cada tratamento foi obtido dividindo-se o poder calorífico superior (PCS) dos pellets torreficados pelo valor médio do PCS dos pellets “in natura”, multiplicado pelo rendimento em massa.

2.3. Propriedades dos Pellets

A umidade, em base úmida e em base seca, dos pellets foi determinada de acordo com a metodologia descrita na norma DIN EN 14774-1 (Deutsches Institut Für

Normung, 2010a), em estufa a $105\pm 2^{\circ}\text{C}$. Os pellets foram acondicionados em sacos plásticos e a determinação da umidade foi realizada sete dias após a torrefação.

Para a determinação da umidade de equilíbrio higroscópico em base úmida, as amostras foram acondicionadas em uma câmara climática a 20°C de temperatura e 65 % de umidade relativa do ar, até atingir massa constante e posteriormente. O mesmo procedimento foi adotado para as condições de 20°C e 90% de umidade relativa do ar. A umidade de equilíbrio higroscópico em base úmida foi determinada conforme a norma DIN EN 14774-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010a).

A determinação da densidade aparente de um pellet por vez foi obtida pelo método pelo método hidrostático, por meio da imersão em mercúrio. Foram avaliados dez pellets por tratamento.

A determinação da densidade a granel dos pellets foi realizada conforme a norma DIN EN 15103 (Deutsches Institut Für Normung, 2010c).

O diâmetro (mm) e comprimento (mm) dos pellets foram obtidos conforme a norma DIN EN 16127 (Deutsches Institut Für Normung, 2012b), medidos com paquímetro digital.

A durabilidade mecânica e a porcentagem de finos (partículas menores que 3,15 mm) foram determinadas utilizando-se o equipamento Ligno-Tester, Holmen®, de acordo com a norma DIN EN 15210-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010d) e instruções do equipamento. As amostras de pellets foram ventiladas por meio de um jato de ar que simula a destruição natural dos pellets durante o transporte e manuseio, em uma câmara com formato de pirâmide quadrangular invertida. Para a determinação da porcentagem de finos, o fluxo de ar tinha pressão de 30 mbar e duração de 30 segundos. Posteriormente, as amostras sem finos foram submetidas a outro fluxo de ar controlado (70 mbar) durante 60 segundos para determinação da durabilidade mecânica.

A dureza ou resistência à compressão, em kg, foi determinada pelo ensaio de compressão diametral do pellet em um durômetro manual com escala de 0 a 100 kg, da marca Amandus Kahl. Um pellet, por vez, foi inserido no durômetro e foi aplicada carga crescente, até fratura da amostra. Então, fez-se a leitura da carga máxima, em kg, que um pellet pode suportar antes de romper

Para determinação do PCS, porcentagem de cinzas e composição elementar, as amostras foram transformadas em serragem, utilizando-se um moinho de facas, de acordo com a norma TAPPI 257 cm-85 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1985). Para PCS e porcentagens de cinzas foi utilizada a fração serragem que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60

mesh. Para determinar a composição elementar, utilizou-se a fração de granulometria classificada entre as peneiras de 200 e 270 mesh.

O poder calorífico superior (PCS) foi obtido de acordo com a norma da DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b). Para tal, utilizou-se uma bomba calorimétrica adiabática marca IKA® modelo 300.

A estimativa do poder calorífico útil foi realizada utilizando-se a seguinte equação, conforme o Anexo E da norma DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b):

$$PCU_{\text{(pressão constante)}} = (PCS - 212,2 * H - 0,8 * (O + N)) * (1 - 0,01 * M) - (24,43 * M)$$

Onde:

PCU_(pressão constante): poder calorífico útil em pressão constante, em J.g⁻¹;

PCS: poder calorífico superior, em J.g⁻¹;

H, O, N: hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente, em porcentagem (%);

M: umidade, base úmida, após acondicionamento em saco plástico por sete dias, em porcentagem (%);

Constantes: A energia de vaporização (pressão constante) para a água a 25°C é de 44,01 kJ.mol⁻¹. Isto corresponde a 218,3 J.g⁻¹ para 1% de hidrogênio (m/m) ou 24,43 J.g⁻¹ para 1% de umidade (m/m) na amostra.

A densidade energética, em GJ.m⁻³, foi obtida pela multiplicação do poder calorífico útil pela densidade a granel do material.

A composição elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio) foi determinada de acordo com a norma DIN EN 15104 (Deutsches Institut Für Normung, 2011a). O equipamento utilizado foi Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. O teor de enxofre também foi determinado no analisador elementar. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e teor de cinzas decrescido de 100, conforme a norma DIN EN 15296 (Deutsches Institut Für Normung, 2011b).

A porcentagem de cinzas foi determinada de acordo com a norma DIN EN 14775 (Deutsches Institut Für Normung, 2009).

2.4. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (temperaturas de torrefação) e três repetições, totalizando quinze unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância.

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (Statsoft, 2007).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se maiores perdas de massa e menores rendimentos em energia à medida que a temperatura de torrefação aumenta (Tabela 1).

Tabela 1 – Valores médios de perda de massa e rendimento em energia dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação	Perda de massa	Rendimento em Energia
180	2,45 e ^(0,29)	100,00 a ^(0,01)
210	7,21 d ^(0,57)	98,69 a ^(0,61)
240	16,26 c ^(0,09)	92,60 b ^(0,10)
270	22,85 b ^(0,46)	88,59 c ^(0,52)
290	31,16 a ^(0,34)	81,99 d ^(0,40)

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

O aumento da perda de massa com maiores temperaturas de torrefação é devido à degradação térmica dos constituintes químicos do bagaço de cana, principalmente extrativos (sacarose) e hemiceluloses, além de frações de celulose e lignina (Tabela 1). De acordo com Shang et al. (2012a), durante a torrefação, a decomposição térmica das hemiceluloses ocorre de 200 a 300°C, enquanto a degradação da celulose inicia-se em 270°C. As hemiceluloses são menos tolerantes à ação do calor, por causa das ramificações presentes que são facilmente removidas da cadeia principal e degradam-se em compostos voláteis (Yang et al., 2007).

Observa-se que a perda de massa é superior à perda de energia (Tabela 1). Segundo Rodrigues e Rousset (2009), em um processo típico de torrefação, o produto sólido possui 70% da massa inicial e 90% do conteúdo energético. Neste estudo, durante a torrefação a 270°C, obteve-se rendimentos em massa e energia próximos a 77% e 90%, respectivamente. Isto significa que 23% da massa perdida continha apenas 10% da energia da biomassa in natura. Como citado anteriormente, há perda mássica principalmente de hemiceluloses, além da concentração de lignina nos pellets torreficados. Tal fato contribui para o alto rendimento em energia porque as hemiceluloses possuem um baixo poder calorífico superior (PCS), cerca de 13,50 MJ.kg⁻¹ e a lignina, um PCS de aproximadamente 25,00 MJ.kg⁻¹ (Pereira, 2012). A lignina é o componente mais energético da biomassa vegetal devido ao alto nível de aromaticidade, tamanho, arranjo de sua estrutura e elevado teor de carbono (Haykiri-Acma et al., 2010).

Os pellets torreficados nas temperaturas de 180, 210 e 240 °C tinham umidade menor que 0,5% após uma semana de armazenamento em saco plástico (Tabela 2). Já os pellets torreficados nas temperaturas de 270 e 290°C não adsorveram água. Como a torrefação ocorre em temperaturas superiores à da evaporação da água, estes resultados eram esperados. A menor umidade dos pellets torreficados é uma vantagem em relação à testemunha. Isto porque a menor umidade dos pellets torreficados reduz os custos associados ao manuseio e armazenamento, além de prolongar o tempo que os pellets podem ser comercializados (Peng et al., 2013a).

Tabela 2 – Umidade dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar após armazenamento durante sete dias em saco plástico e umidade de equilíbrio higroscópico em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação (°C)	Umidade _{bu} * (%)	Umidade _{bs} (%)	UEH _{bu} (20°C; 65 %UR) (%)	UEH _{bu} (20°C; 90 %UR) (%)
Testemunha	7,00 a ^(0,01)	7,53 a ^(0,01)	6,81 a ^(0,09)	10,84 a ^(0,16)
180	0,34 b ^(0,05)	0,34 b ^(0,05)	5,57 bc ^(0,06)	8,35 b ^(0,29)
210	0,11 c ^(0,01)	0,11 c ^(0,01)	5,56 bc ^(0,14)	7,43 c ^(0,07)
240	0,05 d ^(0,01)	0,05 d ^(0,01)	5,64 b ^(0,07)	7,18 cd ^(0,25)
270	0,00 ^(0,00)	0,00 ^(0,00)	5,17 cd ^(0,32)	7,21 cd ^(0,17)
290	0,00 ^(0,00)	0,00 ^(0,00)	4,96 d ^(0,13)	6,79 d ^(0,18)

Umidade_{bu} = Umidade, em base úmida. Umidade_{bs} = Umidade, em base seca *Após uma semana armazenados em saco plástico. Umidade_{bs} = Umidade, em base seca. UEH_{bu} = Umidade de equilíbrio higroscópico, em base úmida. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

A umidade de equilíbrio higroscópico dos pellets também diminuiu em decorrência da temperatura final em que foram torrificadas (Tabela 2). Comparando-se a testemunha e os pellets torrificadas a 290°C, quando expostos nas umidades relativas do ar de 65% e 90%, houve uma redução na umidade de equilíbrio higroscópico de 27,2% e 37,4%, respectivamente. A degradação térmica dos constituintes químicos da biomassa têm influência direta na redução da higroscopicidade dos pellets. Há remoção de grupos hidroxílicos (-OH) disponíveis para ligações de hidrogênio com moléculas de água e concentração de carbono hidrofóbico (Pimchuai et al., 2010; Phanphanich; Mani, 2011).

A diminuição da higroscopicidade é uma melhoria na qualidade dos pellets, principalmente em relação ao armazenamento. Quando os pellets não torrificadas são armazenados em locais úmidos ao ar livre ou em embalagens inapropriadas, ocorre o inchamento e desintegração devido à sua elevada higroscopicidade. Cabe salientar que a elevada adsorção de água pelos pellets também proporciona um ambiente propício à atividade microbiana durante o armazenamento (Liu et al., 2014). Além disso, a elevada umidade reduz o poder calorífico útil dos pellets.

A densidade dos pellets foi significativamente menor que a testemunha a partir da temperatura de torrefação igual a 210°C (Tabela 3).

Tabela 3 – Densidade e diâmetro dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação (°C)	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Densidade a granel (kg.m ⁻³)	Diâmetro (mm)
Testemunha	1284,9 a ^(21,36)	674,3 a ^(8,84)	9,85 a ^(0,10)
180	1287,5 a ^(20,43)	674,4 a ^(1,32)	9,81 ab ^(0,11)
210	1220,9 b ^(18,19)	654,9 b ^(2,36)	9,70 b ^(0,13)
240	1160,5 c ^(17,13)	598,7 c ^(4,71)	9,55 c ^(0,05)
270	1079,4 d ^(22,73)	598,5 c ^(1,23)	9,31 d ^(0,09)
290	935,2 e ^(93,42)	511,2 d ^(4,19)	9,09 e ^(0,11)

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

Não houve diferença significativa entre as densidades da testemunha e pellets torrificadas em 180°C. Ao comparar-se a testemunha e os pellets torrificadas em 290°C, a densidade aparente diminuiu 27% e a densidade a granel, 24%. A densidade dos pellets diminui com a temperatura de torrefação por causa da perda de massa dos pellets (Tabela 1) ser maior que a contração volumétrica. Observa-se que o diâmetro dos pellets

teve uma redução de cerca de 7% (Tabela 2), quando compara-se a testemunha e os pellets torreficados a 290°C, enquanto o comprimento dos pellets não foi influenciado pela torrefação. O valor médio para comprimento foi 50,99 cm, com desvio padrão igual a 8,15.

A densidade é um importante índice de qualidade dos pellets porque relaciona-se com o armazenamento e o transporte, ou seja, quanto maior a densidade dos pellets, menor o volume ocupado pela mesma quantidade de massa (Oberberger; Thek, 2010). Assim, a testemunha e os pellets torreficados em 180°C apresentaram melhores resultados em relação à densidade.

Observa-se, na Tabela 4, que a torrefação afetou negativamente as propriedades mecânicas dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 4 – Durabilidade mecânica, percentagem de finos e dureza dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação (°C)	Durabilidade mecânica (%)	Finos (%)	Dureza (kg)
Testemunha	99,37 a ^(0,10)	0,03 b ^(0,01)	60,90 a ^(10,81)
180	98,84 b ^(0,14)	0,03 b ^(0,01)	60,20 a ^(8,73)
210	98,79 b ^(0,11)	0,05 ab ^(0,01)	21,83 b ^(0,84)
240	97,61 c ^(0,08)	0,05 ab ^(0,01)	21,91 b ^(0,49)
270	97,23 c ^(0,34)	0,05 ab ^(0,01)	21,82 b ^(0,76)
290	96,32 d ^(0,09)	0,08 b ^(0,02)	21,82 b ^(0,83)

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.^(...)Desvio Padrão.

A torrefação resultou em pellets com menor durabilidade mecânica, menor dureza e maior percentagem de finos. Apesar da diferença significativa entre os resultados, observa-se que a durabilidade mecânica diminuiu 3% em relação à testemunha, quando comparada com os pellets torreficados em 290°C, enquanto a percentagem de finos aumento em 62%, porém o teor de finos ainda é considerado baixo. De acordo com a norma DIN EN 14961-6 (Deutsches Institut Für Normung, 2012a), os pellets de biomassas agrícolas devem ter durabilidade mecânica superior à 96% e teor de finos inferior à 3%, portanto, todos os tratamentos avaliados estão de acordo com os valores de referência.

A temperatura de torrefação de 180°C não teve influência na dureza dos pellets, o que aconteceu a partir de 210°C e permaneceu estável até a torrefação em 290°C. Peng et al. (2015) também observaram a diminuição da dureza com a torrefação dos pellets.

Após a torrefação os pellets tornam-se quebradiços, mais propensos à ruptura e geração de finos durante o manuseio, armazenamento e transporte (Liu et al., 2013; Peng et al., 2015). Segundo Stelte et al. (2011) e Wang et al. (2013), com a degradação térmica dos constituintes químicos da biomassa que ocorre durante a torrefação, as ligações de hidrogênio, são reduzidas, de modo que a resistência mecânica dos pellets torreficados é menor que de pellets não torreficados.

Na Tabela 5 estão os valores médios da composição elementar e teor de cinzas dos pellets.

Tabela 5 – Teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e cinzas dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação (°C)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Cinzas (%)
Testemunha	45,01 d ^(0,29)	5,19 a ^(0,03)	42,36 a ^(0,41)	0,12 a ^(0,07)	6,70 c ^(0,63)
180	46,32 d ^(0,12)	5,10 ab ^(0,14)	42,14 a ^(0,01)	0,04 ab ^(0,01)	6,77 c ^(0,13)
210	46,21 d ^(0,06)	4,91 bc ^(0,01)	41,76 a ^(0,10)	0,02 b ^(0,01)	6,54 c ^(0,69)
240	48,46 c ^(0,22)	4,78 cd ^(0,01)	39,96 b ^(0,14)	0,01 b ^(0,01)	6,13 c ^(0,58)
270	50,94 b ^(0,71)	4,56 d ^(0,04)	35,61 c ^(0,67)	0,01 b ^(0,01)	8,16 b ^(0,41)
290	53,96 a ^(0,58)	4,29 e ^(0,06)	29,41 d ^(0,70)	0,01 b ^(0,01)	11,63 a ^(0,69)

PCS = Poder calorífico superior. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. (...) Desvio Padrão.

Na Tabela 5 observa-se que houveram reduções significativas do teor de oxigênio dos pellets a partir da temperatura de torrefação de 240 °C. A diminuição do teor de oxigênio pode ser explicada pela reação de desidratação que gera vapor d'água como produto, além da eliminação de materiais voláteis na forma de gases, principalmente CO e CO₂ (Park et al., 2013). A percentagem de hidrogênio também diminuiu, juntamente com a perda de compostos voláteis e água. De acordo com Phanphanich e Mani (2011), os menores valores de hidrogênio e oxigênio nos pellets torreficados corrobora para o fato da redução das hidroxilas (-OH) durante a torrefação, diminuindo a higroscopicidade do material torreficado, como apresentado na Tabela 2.

Devido à perda de oxigênio e hidrogênio, o teor de carbono dos pellets torreficados apresentou um aumento significativo partir da temperatura de torrefação de 240 °C, cerca de 7,7% nesta temperatura e de 19,9% na temperatura de 290 °C, em relação aos pellets não torreficados. O efeito das mudanças nas concentrações de carbono, hidrogênio e oxigênio é o aumento do poder calorífico superior. Segundo

Jenkins et al. (1998), o aumento em 1% na concentração de carbono eleva em cerca de 0,39MJ.kg⁻¹ o poder calorífico superior.

O teor de enxofre diminuiu com o aumento da temperatura de torrefação. O valor médio do teor de nitrogênio foi igual a 0,69%, com desvio padrão de 0,07, não sendo observadas diferenças significativas entre os tratamentos.

O aumento do teor de cinzas nos pellets torreficados é devido à perda de massa orgânica durante a torrefação. As cinzas necessitam de maiores temperaturas para serem degradadas, pois se trata da fração inorgânica do material. Tal resultado também foi observado por Shang et al. (2012a) e Ibrahim et al. (2013).

Na Tabela 6 estão os valores médios de poder calorífico superior e útil e densidade energética dos pellets torreficados, além da testemunha.

Tabela 6 – Poder calorífico superior e útil e densidade energética dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar em função da temperatura de torrefação

Temperatura de torrefação (°C)	PCS (MJ.kg ⁻¹)	PCU (MJ.kg ⁻¹)	Densidade energética (GJ.m ⁻³)
Testemunha	17,96 f ^(0,15)	15,48 f ^(0,14)	10,44 c ^(0,14)
180	18,59 e ^(0,16)	17,41 e ^(0,19)	11,74 a ^(0,02)
210	19,11 d ^(0,10)	18,01 d ^(0,10)	11,79 a ^(0,04)
240	19,86 c ^(0,06)	18,81 c ^(0,05)	11,26 b ^(0,09)
270	20,63 b ^(0,05)	19,63 b ^(0,06)	11,75 a ^(0,02)
290	21,39 a ^(0,17)	20,46 a ^(0,15)	10,46 c ^(0,09)

PCS = Poder calorífico superior. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. (....)Desvio Padrão.

O poder calorífico superior (PCS) dos pellets apresentou um aumento diretamente proporcional com a temperatura final de torrefação. Os valores médios obtidos apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, havendo um aumento de cerca de 20% da testemunha para pellets submetidos à torrefação em 290 °C. Com remoção de compostos voláteis ricos em oxigênio durante a torrefação, o teor de carbono aumenta, dando origem a um produto com maior PCS (Peng et al., 2013b). Isto porque quanto maior a temperatura de torrefação, mais expressiva é a redução de holoceluloses, sendo que, normalmente, a maior parte das hemiceluloses e parte da celulose são degradadas termicamente (Chen; Kuo, 2010). Segundo Kim et al. (2012), o maior PCS dos pellets torreficados é devido ao maior teor de lignina porque em sua estrutura, mais de dois terços das unidades de fenilpropano são ligados por ligações éter

e o restante por ligações carbono-carbono. Em termos de valor calorífico, a energia contida em ligações carbono-carbono é maior do que em ligações C-O ou C-H.

Já o aumento do poder calorífico útil (PCU), que expressa as condições reais de uso, foi de 32% ao comparar-se a testemunha com os pellets torreficados em 290 °C. A estimativa do PCU leva em consideração a umidade dos pellets e a torrefação em 210°C ou temperaturas superiores resultaram em pellets com umidade igual a 0% após sete dias armazenados em sacos plásticos. Porém, nestas temperaturas de torrefação o PCU não foi igual ao PCS porque este depende, além do PCS e do teor de umidade dos pellets, dos teores de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Visando à utilização energética dos pellets, é desejável alta densidade energética, ou seja, maior quantidade de energia por unidade de volume. Observa-se que os pellets torreficados nas temperaturas de 180, 210 e 270°C apresentaram os maiores valores médios de densidades energéticas, em média, 12,6% maior que a testemunha. A densidade energética dos pellets torreficados a 290 °C foi significativamente igual à testemunha, em virtude da elevada densidade a granel da testemunha quando comparada à densidade dos pellets torreficados (Tabela 3), mesmo estes apresentando maior poder calorífico útil (Tabela 6). Isto porque a perda de massa ocasionada pela torrefação tem como consequência a diminuição da densidade dos pellets.

É importante considerar que a torrefação requer energia externa. De acordo com Pirraglia et al. (2012), o processo pode ser até 80% auto-sustentável, por meio da recirculação dos gases gerados para produção de calor, enquanto que pelo menos 20% da energia requerida deve ser obtida a partir de uma fonte externa. Portanto, uma análise do balanço de energia para o equipamento utilizado, o torrefador, e os produtos gerados é recomendada. Tal análise demonstraria as vantagens da torrefação, além da sua viabilidade econômica.

4. CONCLUSÕES

- O rendimento em energia dos pellets torreficadas destacou-se em relação à perda de massa indicando que os constituintes menos energéticos são degradados preferencialmente.
- Os pellets torreficados apresentaram menor teor de umidade, menor higroscopicidade, maior teor de carbono e maior poder calorífico, em função da temperatura final de torrefação. Contudo, a densidade dos pellets diminuiu com a temperatura de torrefação.

- A durabilidade mecânica dos pellets diminuiu e a percentagem de finos aumentou com o aumento da temperatura de torrefação, contudo, os valores obtidos ainda são condizentes com as limites da norma europeia de comercialização.
- Em geral, não houveram aumentos expressivos na densidade energética dos pellets porque apesar do poder calorífico aumentar com a temperatura de torrefação, houve redução da densidade a granel dos pellets.
- Dentre as temperaturas de torrefação avaliadas neste estudo, os pellets torrificados em 270°C foram os que apresentaram o melhor conjunto de características.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, W. H.; KUO, P. C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2580-2586, 2010.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. **DIN EN 14775: Determination of ash content**. Berlim: CEN, 2009. 12 p.

_____. **DIN EN 14774-1: Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method**. Berlim: CEN, 2010a. 10 p.

_____. **DIN EN 14918: Determination of calorific value**. Berlim: CEN, 2010b. 63 p.

_____. **DIN EN 15103: Determination of bulk density**. Berlim: CEN, 2010c. 14 p.

_____. **DIN EN 15210-1: Solid biofuels – Determination of mechanical durability of pellets and briquettes – Part 1: Pellets**. Berlim: CEN, 2010d. 12 p.

_____. **DIN EN 15104: Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods**. Berlim: CEN, 2011a. 15 p.

_____. **DIN EN 15296: Conversion of analytical results from one basis to another**. Berlim: CEN, 2011b. 15 p.

_____. **DIN EN 14961-6: Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 6: Non-woody pellets for non-industrial use**. Berlim: CEN, 2012a. 16 p.

_____. **DIN EN 16127: Determination of length and diameter of pellets**. Berlim: CEN, 2012b. 11 p.

FLACH, B.; BENDZ, K.; KRAUTGARTNER, R.; LIEBERZ, S. **EU Biofuels Annual 2013**. USDA Foreign Agricultural Service, 34 p. 2013.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 759-764, 2010.

- IBRAHIM, R. H. H.; DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A. Physicochemical characterisation of torrefied biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 21-30, 2013.
- JENKINS, B.; BAXTER, L.; MILES JR, T.; MILES, T. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1, p. 17-46, 1998.
- KIM, Y. H.; LEE, S. M.; LEE, H. W.; LEE, J. W. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*). **Bioresource Technology**, v. 116, p. 120-125, 2012.
- LARSSON, S. H.; RUDOLFSSON, M.; NORDWAEGER, M.; OLOFSSON, I.; SAMUELSSON, R. Effects of moisture content, torrefaction temperature, and die temperature in pilot scale pelletizing of torrefied Norway spruce. **Applied Energy**, v. 102, p. 827-832, 2013.
- LI, H.; LIU, X. H.; LEGROS, R.; BI, X. T. T.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S. Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets. **Applied Energy**, v. 93, p. 680-685, 2012.
- LIU, Z. G.; QUEK, A.; BALASUBRAMANIAN, R. Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. **Applied Energy**, v. 113, p. 1315-1322, 2014.
- LIU, Z. J.; JIANG, Z. H.; CAI, Z. Y.; FEI, B. H.; YU, Y.; LIU, X. G. Effects of carbonization conditions on properties of bamboo pellets. **Renewable Energy**, v. 51, p. 1-6, 2013.
- OBERNBERGER, I.; THEK, G. **The pellet handbook: The production and thermal utilisation of pellets**. London: Earthscan, 2010. 593 p.
- PARK, J.; MENG, J. J.; LIM, K. H.; ROJAS, O. J.; PARK, S. Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 199-206, 2013.
- PENG, J.; WANG, J.; BI, X. T.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S.; PENG, H.; JIA, D. Effects of thermal treatment on energy density and hardness of torrefied wood pellets. **Fuel Processing Technology**, v. 129, n. 0, p. 168-173, 2015.
- PENG, J. H.; BI, H. T.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S. Study on Density, Hardness, and Moisture Uptake of Torrefied Wood Pellets. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 967-974, 2013a.
- PENG, J. H.; BI, X. T.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C. J. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. **Fuel**, v. 111, p. 411-421, 2013b.
- PEREIRA, B. L. C. **Qualidade da madeira de eucalyptus para a produção de carvão vegetal**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

- PHANPHANICH, M.; MANI, S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 1246-1253, 2011.
- PIMCHUAI, A.; DUTTA, A.; BASU, P. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 4638-4645, 2010.
- PIRRAGLIA, A.; GONZALES, R.; SALONI, D.; WRIGHT, J.; DENIG, J. Fuel properties and suitability of Eucalyptus benthamii and Eucalyptus macarthurii for torrefied wood and pellets. **Bioresources**, v. 7, n. 1, p. 217-235, 2012.
- RODRIGUES, T. O.; ROUSSET, P. L. A. Effects of Torrefaction on Energy Properties of Eucalyptus Grandis Wood. **Cerne**, v. 15, n. 4, p. 446-452, 2009.
- SHANG, L.; AHRENFELDT, J.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; BARSBERG, S.; THOMSEN, T.; STELTE, W.; HENRIKSEN, U. B. Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw. **Biomass & Bioenergy**, v. 40, p. 63-70, 2012a.
- SHANG, L.; NIELSEN, N. P. K.; DAHL, J.; STELTE, W.; AHRENFELDT, J.; HOLM, J. K.; THOMSEN, T.; HENRIKSEN, U. B. Quality effects caused by torrefaction of pellets made from Scots pine. **Fuel Processing Technology**, v. 101, n. 0, p. 23-28, 2012b.
- STATSOFT, I. N. C. **Statistica data analysis software system version 8.0**. Tulsa, USA 2007.
- STELT, M. J. C.; GERHAUSER, H.; KIEL, J. H. A.; PTASINSKI, K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 3748-3762, 2011.
- STELTE, W.; CLEMONS, C.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; AHRENFELDT, J.; SHANG, L.; HENRIKSEN, U. B. Pelletizing properties of torrefied spruce. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 11, p. 4690-4698, 2011.
- STELTE, W.; NIELSEN, N. P. K.; HANSEN, H. O.; DAHL, J.; SHANG, L.; SANADI, A. R. Pelletizing properties of torrefied wheat straw. **Biomass & Bioenergy**, v. 49, p. 214-221, 2013.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, T. A. P. P. **I. T 257 cm-85: Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: TAPPI, 1985. 5 p.
- WANG, C. W.; PENG, J. H.; LI, H.; BI, X. T. T.; LEGROS, R.; LIM, C. J.; SOKHANSANJ, S. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 318-325, 2013.
- YANG, H. P.; YAN, R.; CHEN, H. P.; LEE, D. H.; ZHENG, C. G. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

CONCLUSÕES GERAIS

- Os resultados do Artigo I permitiram concluir que dentre as biomassas florestais, os pellets de madeira de Pinus destacaram-se em relação aos demais, devido ao maior poder calorífico líquido e menor teor de cinzas e dentre as biomassas agrícolas, o bagaço apresentou as propriedades mais favoráveis para a produção de pellets.
- Os resultados do Artigo II permitiram concluir que a adição de lignina para produção de pellets é viável, desde que sejam utilizadas ligninas com menores teores de cinzas e umidade. Isto porque a adição de lignina kraft em pellets de eucalipto contribuiu para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas, no que se diz respeito à densidade, durabilidade mecânica, geração de finos e dureza. Contudo, as propriedades relacionadas à geração de energia, excluindo-se a densidade energética, foram prejudicadas ou seja, a adição de lignina ocasionou a elevação dos teores de cinzas, da umidade dos pellets e diminuição do poder calorífico líquido.
- Os resultados do Artigo III permitiram concluir que os pellets torreficados em 270°C foram os que apresentaram o melhor conjunto de características para produção de energia. O aumento da temperatura de torrefação resultou em pellets com menores densidades aparente e a granel, além de menor durabilidade mecânica, menor dureza e maior percentagem de finos. Porém, devido à perda de oxigênio e hidrogênio e aumento no teor de carbono dos pellets torreficados, observou-se aumento no poder calorífico superior.
- De modo geral, concluiu-se que a produção de pellets é viável com diversas biomassas encontradas no Brasil. A adição de lignina kraft e/ou torrefação dos pellets podem ser alternativas para adequação das propriedades às normas de comercialização europeias, que atualmente é o principal mercado consumidor deste combustível.